

論文内容の要旨

論文題目 分子線エピタキシー法による立方晶 InN および
関連混晶薄膜の作製と物性評価に関する研究

氏名 中村 照幸

InN は GaN、AlN と同様、III 族窒化物半導体の一つである。これらの中でも InN は最も小さい電子有効質量 ($0.11m_0$)、大きな電子移動度 ($2700 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)、飽和速度 ($4.2 \times 10^7 \text{ cm/s}$) [1]、1 eV 以下と考えられている最も小さい直接遷移型のバンドギャップを有する[2]ため GHz 帯で動作する高速・高周波デバイス用材料、GaN、AlN との混晶による遠紫外から近赤外まで可視光全域を含む発光・受光素子材料として期待されている。一方、InN はその結晶構造として安定相である六方晶ウルツ鉱型構造 (h-InN) と準安定相である立方晶閃亜鉛鉱型構造(c-InN)をとることが知られている。現在、h-InN に関しては結晶成長から物性に及び議論が活発になされているが、準安定相である c-InN は格子整合する基板が存在しないこと、六方晶相が混在し易いことにより高品質結晶の作製が困難であり、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。本研究では c-In(Ga)N を、最も基本的な成長条件である成長温度および原料供給比を変化させ作製し、構造的・電氣的・光学的特性に与える影響を系統的に評価した。

c-In(Ga)N 成長用基板として GaAs(001)基板およびイットリウム安定化ジルコニア (yttria-stabilized Zirconia YSZ)(001)基板を用いた。まず立方晶構造を有し入手が容易でプロセス技術がよく知られており c-GaN 成長用基板として実績のある GaAs(001)基板[3]上に c-In(Ga)N 成長を試み、成長条件が構造・電気・光学的特性に与える影響を明らかにする。一方 YSZ 基板は GaAs 基板と比較し c-InN との格子定数差が-3.1%程度と小さく(GaAs は-13.4%)、また大気中アニール処理を施すことでステップテラス構造を有する原子レベルで極めて平坦性の高い表面構造が作製可能であり、GaAs 基板を用いた場合より構造特性に優れた c-InN 薄膜の実現が期待できる。

InN および InGaN 薄膜は、III 族原料として金属 In および Ga を用い、V 族原料として RF プラズマ源を用いた原子状窒素を用いる RF-MBE 法により作製した。GaAs(001)基板上 c-In(Ga)N 成長においては GaAs 基板を MBE 成長室チャンバー内にて 610°C 、10 分間の加熱クリーニング、 580°C にて 200nm の GaAs バッファー層を成長した後に InN 成長を行った。一方 YSZ(001)基板上 c-InN 成長においては YSZ 基板を 900°C 、30 分間の加熱クリーニング後、InN 成長を行った。全ての試料作製において c-In(Ga)N の成長時間は 60 分、膜厚は 300nm、RF プラズマ出力は 300W である。

・GaAs 基板上立方晶 InN

図 1 に作製した試料のノマルスキー像を示す。全ての温度領域において低窒素流量側で表面に In ドロップレットが観測できる。図中の点線は In 析出の有無から判断した表面ストイキオメトリ条件を表している。作製した全ての試料の傾向として高温で成長するほどストイキオメトリ条件は高窒素流量側にシフトしている。これは InN 場合、温度上昇に伴う成長最表面からの In 原子の脱離に比べ、窒素原子種の脱離が顕著となることを示している。図 2 に成長終了後の c-InN 表面 AFM 像および InN 成長開始後 45 分経過時点の RHEED 像示す。成長温度は 450°C 、左図は窒素流量が In 過剰、右図は窒素過剰条件にて作製した試料の像である。InN 成長開始直後は全て

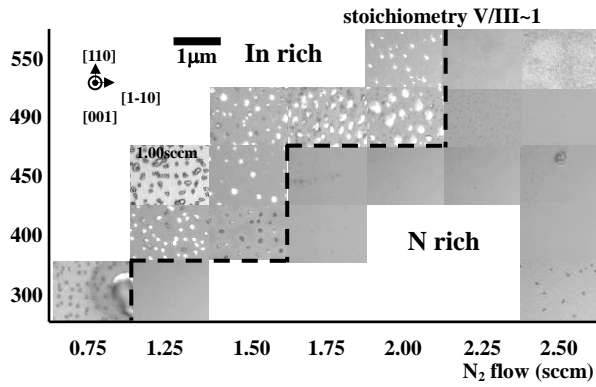


図1 ノマルスキー像

の試料においてスポットパターンを観測した。成長が進むにつれ、窒素過剰条件にて作製した場合の RHEED 像はスポットパターンを維持し、かつスポット間を結ぶ斜めのラインが観測された。これは窒素過剰条件では表面平坦性の低い三次元的な成長形態を取り、かつ六方晶相が派生しやすい {111} 面が形成され易いことを示している。このことは後に示す XRD の結果にも現れている。一方、わずかに In 過剰条件にて作製した場合はストリークパターンを観測した。わずかに In 過剰条件にて作製した場合、平坦性の高い二次元的な成長様式を取っていることがわかる。さらに In 過剰にて作製を行った場合、成長の進行とともに RHEED パターンは消滅した。これは表面の残留 In ドロップにより電子線が散乱されたためであると考えられる。ストリークパターンは In 過剰条件かつ成長温度 450~490°C にて作製した場合にのみ観測できた。

図 3 に成長温度 450°C、各窒素流量で成長した試料の XRD 2θ/ω スキャンの結果を示す。何れの試料においても c-InN(002) 回折からのピークが観測でき c-InN が成長していることがわかる。また窒素流量の減少とともに c-InN(002) 回折からのピーク強度は増大、1.0 sccm で成長した試料では減少に転じている。XRD 2θ/ω スキャンより成長温度 400~550°C にて c-InN の成長を確認した。また成長温度 300°C にて作製した試料では c-InN からの回折ピークは確認できなかった。成長温度 300°C においては c-InN 成長開始直後から RHEED パターンはハローパターンを示しておりアモルファスの InN が成長したと考えられる。

続いて六方晶相の混入形態に関して、図 4 に典型的な c-InN の X 線逆格子空間マッピング測定の結果を示す。GaAs(002) 回折及び c-InN(002) 回折からのピークのほか、 $\omega = \pm 7^\circ$ において h-InN(10-11) 回折ピークを観測した。また h-InN(10-11) 面からのピークは、X 線を $1\langle 110 \rangle$ 方向より $\langle 1-10 \rangle$ 方向から入射した場合により顕著に現れた。これは RF-MBE 法による立方晶 GaN と同様、立方晶 (111) 面は六方晶 (0002) 面と格子間隔は異なるが同じ原子配列であるため六方晶相が派生し易く、さらに本研究で用いた成長条件においては (111) A 面より (111) B 面から混入し易

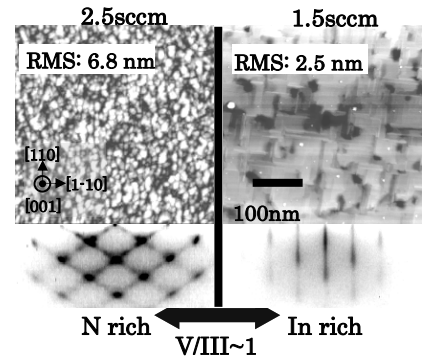


図2 AFM 像、RHEED パターン (T_g=450°C)

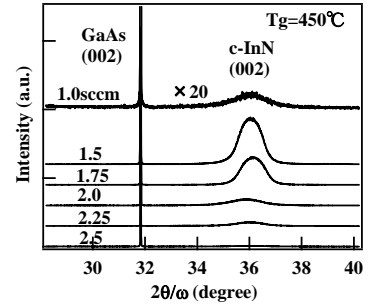


図3 XRD 2θ/ω スキャン

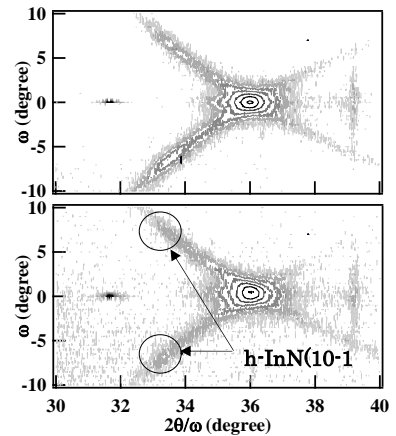


図4 XRD マッピング測定 (上) $\langle 110 \rangle$, (下) $\langle 1-10 \rangle$ 入射

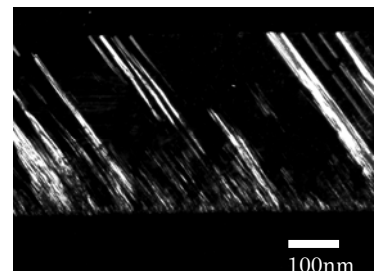


図5 c-InN/GaAs 界面の暗視野像

いことを示している。

図 5 に c-InN/GaAs 界面を含む TEM による暗視野像を示す。明部が h-InN を表しており c-InN 膜中の c-InN/GaAs 界面付近に無数のマイクロファセットとしての混入が顕著であるほか一部表面まで h-InN の混入が確認でき膜厚方向にも混在率にばらつきがあることが確認できる。

また結晶品質評価として図 6 に成長温度 450°C にて作製した試料の c-InN(002)回折の X 線ロッキングカーブ半値幅 ($\Delta\omega$) および 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。窒素流量の減少とともに $\Delta\omega$ は減少し、一方で立方晶相純度に関して、N 過剰条件である 2.25 sccm 以上では 10 %程度であるのに対し In 過剰条件となる 2.0 sccm 以下では 80 %程度と結晶品質の顕著な向上が確認できた。低窒素流量側での RHEED パターンの変化も含めたこの結晶品質の向上は、窒素過剰条件では成長最表面における窒素ポンドが In の表面マイグレーションを阻害するが、わずかに In 過剰条件下では In 原子が N ポンドを被うことで In 自身の表面マイグレーションを促進し結晶品質の向上を促したものと考えられる。さらに In の過剰供給を行うと(1.75 sccm の場合)、In ドロップが形成され InN の成長を妨げるためであると考えられる。

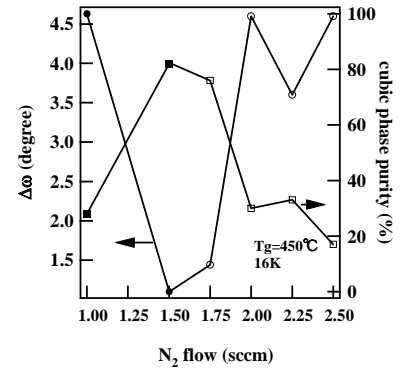


図 6 $\Delta\omega$ および立方晶相純度の窒素流量依存性($T_g=450^\circ\text{C}$)

・GaAs 基板上立方晶 InGaN

図 7 に X 線回折 $2\theta/\omega$ スキャンの結果を示す。 r の増大とともに c-InGaN(002)回折ピークが $2\theta = 36.0^\circ$ から高角度側へシフトする様子が確認できる。 $2\theta/\omega$ スキャンより算出した Ga 混晶組成比は最大で 29.5%であった。c-InGaN 薄膜中の六方晶相の混在率を算出するため $2\theta/\omega$, ω マッピング測定を行った。特に $r=0.27$ において $\omega \sim 7^\circ$ 付近に h-InN(10-11) 回折ピークは観測されず、 $\omega \sim 15^\circ$ 付近に双晶 InGaN(111)面からの回折ピークが確認できる。

図 8 に c-InN および c-In_{1-x}Ga_xN ($x = 0.09$)、成長温度 470°C の低温フォトルミネッセンス測定の結果を示す(強度較正は行ってない)。 x の増大とともにピークエネルギーがエネルギー差 300meV を保ったまま高エネルギー側にシフトしていることが確認

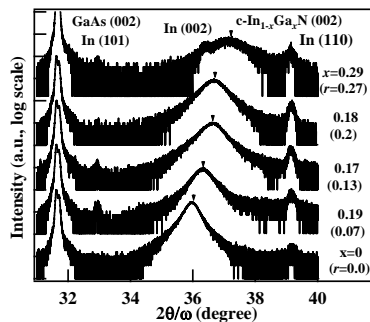


図 7 XRD $2\theta/\omega$ スキャン

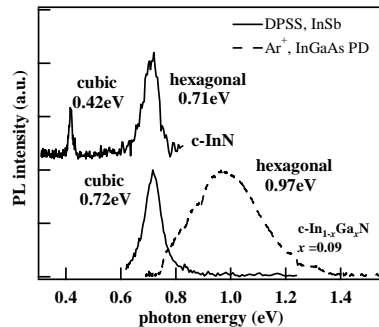


図 8 低温 PL 測定

できる。この結果より c-In(Ga)N のバンドギャップは h-In(Ga)N と比較し、同一混晶組成比においておよそ 300meV 小さいことを示している。

・as received YSZ 基板上立方晶 InN 成長

$2\theta/\omega$ スキャンから全ての試料において c-InN(002)のピークを確認し、YSZ 基板上 c-InN に成功したことを確認した。図 9 に c-InN(002)回折ピークの $\Delta\omega$ および立方晶相純度の成長条件依存性を示す。いずれの値も窒素流量の減少とともに減少していることがわかる。GaAs 基板上 c-InN で最も半値幅の小さい試料(490°C、1.5sccm)と比較していずれの値も約 50%減少している。最も小さな $\Delta 2\theta$ と $\Delta\omega$ の値はそれぞれ 0.15° 、 0.38° (490°C、1.5sccm)であった。この結晶品質の劇的な向上は GaAs 基板と比較して小さい、c-InN と YSZ の格子不整合度に依存すると考えられる。

図 9 に XRD マッピング測定より算出した立方晶相純度の成長条件依存性を示す。最も立方晶

相純度の高い試料で 17%(490°C、1.75sccm)であった。

・ステップテラス構造を有する YSZ 基板上立方晶 InN 成長

YSZ 基板を用いる事で $\Delta 2\theta$ 及び $\Delta\omega$ の値は劇的に減少した一方、六方晶相混在率は GaAs 基板上的ものと比較して高い。六方晶相は c-InN(111)ファセット、特に基板とエピタキシャル膜との界面付近に支配的に混入することが GaAs 基板上 c-InN の TEM 観察よりわかっている。このため六方晶相混在率を低減させるためには c-InN 成長前の基板表面の平坦性を高くすること及び成長中の表面平坦性を高く保つ必要がある。そこで YSZ 基板を大気中でアニール処理を施し、ステップテラス構造を有する YSZ 基板上に c-InN 成長を行うことで六方晶混在率の低減を試みた。YSZ 基板(1350°C、2h 大気中アニール)上に先と同様の手順で c-InN の成長を試みた(450°C、1.5sccm)。XRD による同様の構造解析の結果、 $\Delta\omega$ の値はステップテラス構造の有無にほとんど影響を受けなかった一方、六方晶混在率は同一成長条件の未アニール処理 YSZ 基板上の 30%から 6.7%へと激減した(図 9)。GaAs 基板上 c-InN 成長において h-InN は主に InN/GaAs 界面付近の c-InN 膜中にマイクロファセットとして形成されることが先の TEM 観察よりわかっている。c-InN 成長直前の GaAs バッファー層の表面平坦性は極めて高いためこれらのマイクロファセットの原因は GaAs と c-InN の大きな格子定数差によるミスフィット転位に起因すると考えられる。一方、YSZ と c-InN の格子定数差は GaAs のそれと比較して小さいため、格子定数差によるマイクロファセット発生は抑制されると考えられる。しかし as received の YSZ 基板はその表面に無数の残存している研磨傷がマイクロファセット形成の原因であると考えられ、このためアニール処理を施しステップテラス構造を有する YSZ 基板ではこの研磨傷が消滅したため界面付近のマイクロファセットの形成が抑制、半値幅・六方晶混在率の小さな c-InN の成長が実現できたと考える。

・ステップテラス構造を有する YSZ(001)微傾斜基板上 c-InN 成長

ステップテラス構造を有する超平坦化 YSZ 基板が c-InN の構造特性($\Delta\omega$ 、立方晶相純度)を向上させることがわかった。さらに YSZ 基板表面のステップ密度の変化が構造特性に与える影響を調べるため YSZ(001)微傾斜基板(<001>方向から<110>方向へ 1° off)を用いて c-InN 成長を行う。

表 1 に積分強度比より算出した六方晶混在率の面方位依存性を示す。just 基板に関しては何れの面からも 3~6%とばらつきのある混在率であることと比較して、<110>off 基板では(111)面からの混入が顕著となること、他の面からの混在率が減少していることがわかる。just、off 基板の違いで明らかに六方晶混入形態が just、off 基板で変化しており、off 基板の使用により六方晶相混入方位の制御や相純度が向上すること明らかである。

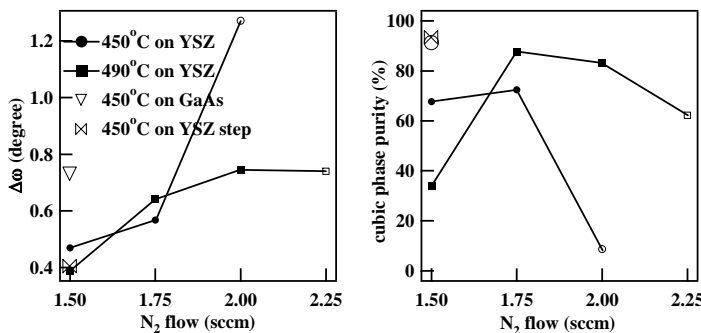


図 9 (左) $\Delta\omega$ 、(右)立方晶相純度の成長条件・基板依存性

表 1 六方晶混在率の基板・面方位依存性

(hkl)	HPI(%)	
	just	<110>1° off
(111)	3.2	7.2
(-1-11)	3.9	1.6
(1-11)	2.3	1.7
(-111)	6.9	1.2
total	16.3	11.7

[1] S. K. O'Leary *et al.*, J. Appl. Phys. **83**, 826 (1998).

[2] V. Y. Davydov *et al.*, phys. stat. sol. (b) **230**, R4 (2002).

[3] H. Yang, O. Brandt, B. Jenichen, J. Muellhaeuser, K.H.Ploog, J. Appl. Phys. **82** (1997) 1918.