

論文の内容の要旨

論文題目 有機 N 原料による InN 薄膜の MOVPE 成長

氏 名 ティユ クァン トゥ

InN は III 族窒化物の中で最も電子有効質量が小さく ($\sim 0.1 m_0$)、電子移動度が高い ($\sim 3000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ @RT) ため高速電子デバイスにおいて有望な材料である。また、赤外域にある約 0.63 eV の直接型バンドギャップを持つことから、GaN、AlN などとの混晶 (InGaN、InAlN...) を形成することにより発光波長が赤外域から紫外域までカバーできる発光デバイスなどに応用することが期待されている。

一方、半導体産業では GaAs など化合物半導体を用いたデバイスの作製には量産性にすぐれた有機金属気相成長法 (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy - MOVPE) が使われている。III 族窒化物の MOVPE 成長では一般的にアンモニアが窒素原料として使われているが、その熱分解効率が低いことから、原料の高い V/III 比が必要である。とくに、比較的熱解離温度が低く ($\sim 600^\circ\text{C}$)、窒素飽和蒸気圧が高い InN 成長の場合はアンモニアよりも成長温度付近で十分に熱分解し活性窒素を供給する原料が望ましい。その代替原料としてジメチルヒドラジン ($1,1\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{NNH}_2$, DMHy) などヒドラジン (H_2NNH_2) の誘導体が挙げられる。DMHy の熱分解についてはいくつかの文献があるが、常圧 (1 気圧) の等温反応管では DMHy は H_2 や D_2 、He の雰囲気では 420°C 程度ですでに 50% も分解する。また、減圧 (60 Torr) の縦型反応管では 50% 分解温度が約 500°C である。すなわち、InN の典型的な成長温度 ($500\text{-}600^\circ\text{C}$) なら十分な分解効率が期待できる。しかし、これらの結果から、DMHy の実効的な分解効率は反応管の種類に依存し、また圧力など測定条件によっても変わると考えられる。我々の MOVPE 反応管では局所加熱方式を採用しており、サセプタは RF コイルにより過熱されるが、その表面上の空間ではキャリアガスの冷却効果により温度勾配が生じる。DMHy の熱分解はサセプタの表面上だけではなく気相中でも起こるため、DMHy の実効的な分解効率は等温反応管で調べられた値よりも低くなっていると予想される。

本研究では、まず我々の横型反応管にて DMHy の熱分解効率を調べ、測定条件の分解効率への影響を明らかにし、次に DMHy を用いた InN 薄膜の MOVPE 成長を実現することを目的としている。

1) 原料の熱分解の質量分析

まず、MOVPE 反応管内における DMHy の熱分解について質量分析によりその分解種や分解効率を調べた。DMHy の最終的な分解種は CH_4/NH_2 、 NH_3 、 HCN などであり、この中には窒素を含むものは基板表面の窒化に関与し、活性窒素源のような働きを果たしていると考えられる。分解効率は、キャリアガスの種類など雰囲気条件によって異なる。 H_2 キャリアガスは熱伝導特性が N_2 キャリアよりいいため、サセプタ上の高さ方向の分解率勾配が小さく、ひいては全体の分解効率が上がる。そして、分解率は反応管内圧力には強い依存性を示し、高い圧力ほど高い分解率が得られる。50%分解する温度は減圧の条件でも 400-600°C と比較的低温、800°C 以上になると DMHy は完全分解する。

In の原料である TMIIn の熱分解についても質量分析を行った。MOVPE 反応管内における実効分解率は等温反応管内での値より低いが、InN の典型的な成長温度域 (500-600°C) でも 45-60%程度であり、十分な In 供給量が期待できる。

TMIIn と DMHy を同時に供給したとき、1対1の割合で生成される付加化合物 (アダクト) が検出された。異なった排気時間ではアダクトの残留効果の差異が顕著に現れたことより、アダクトの蒸気圧が低いことが示唆される。このアダクト形成が DMHy を用いた InN の MOVPE 成長を困難にすると考えられる。

2) TMIIn と DMHy を用いた InN の MOVPE 成長

原料の片方を細管により基板直近で供給する方法 (原料分離供給法) を用いたことで、アダクトが形成されるような寄生反応を抑制することができ、DMHy を用いた InN の MOVPE 成長に成功した。InN の MOVPE 成長においては N_2 キャリアガスが適することが分かった。 N_2 100%のキャリアガスを用いたことにより H_2 ガスによる InN のエッチング効果を抑制できたと考えられる。

細管からのガスフローは原料の実効的な供給量に影響を及ぼす。一方の原料 (TMIIn あるいは DMHy) を細管で供給すると、細管から噴出すガスが基板の手前付近で広がり、上流から供給される他方の原料の基板への拡散を妨げる。細管を上流側に引くと、細管で供給される原料の基板への実効供給量がガスフローの広がりにより減っていく。それに対して、他方の原料は細管を引くにつれ、その供給量が増していく。TMIIn を細管で供給する場合、細管がサセプタと最も接近できる位置 (標準位置) が InN 成長に適することがわかった。また、DMHy を細管で供給した場合は、標準位置から上流側に約 8 cm ほど細管を引くと、InN の成長速度が最大になる。

サファイア(0001)基板上への成長では、X 線回折測定の結果から、成長した InN はサファイア基板に対して、 $[1-100]_{\text{InN}}/[11-20]_{\text{sapphire}}$ の方位関係でエピタキシャル成長していることが分かった。また、520-550°C の成長温度、100-200 の V/III 比および 160 Torr 程度の圧力が InN の結晶成長に適する条件だとわかった。しかし、現在の成長条件では InN の成長に伴い In ドロップレットが形成され、InN の成長を阻害してしまうという問題点がある。InN の 3 時間成長では膜厚は 60-100 nm 程度であった。光学の吸収測定より、成長した InN 結晶のエネルギーギャップはおおよそ 0.63-0.74 eV と見積もられた。

また GaN 厚膜を 3 種類作製し、InN 成長の擬似基板に用いた。サファイアを窒化して作製された擬似基板は N 極性となり InN 成長を促進することが分かった。擬似基板上への成長はサファイア基板上の直接成長と比べ In ドロップレットが減少しているが、ウィスカーやこぶ状などの異常成長が見られた。ウィスカー成長は自由な結合手をもつ基板表面の Ga 原子が触媒となるような VLS 成長で説明できる。