

平成 21 年 5 月 25 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19560321  
 研究課題名（和文） 電界効果MOCVDによるナイトライド半導体の結晶成長  
 研究課題名（英文） Crystal growth of nitride semiconductors by electric field enhanced MOCVD  
 研究代表者  
 犬島 喬（INUSHIMA TAKASHI）  
 東海大学・工学部・教授  
 研究者番号 20266381

## 研究成果の概要：

ナイトライド半導体 AlN と InN の結晶作成時と降温時に結晶 c-軸方向に高電界を印加して結晶の分極方向を制御することを試みた。MOCVD 装置内に設置した石英製インナー管の基板上部 3 ミリの位置に上部 Mo 電極を配し、結晶を成長させる Mo サセプタを下部電極としてこの両電極間に 1kV/cm の電界を印加した。AlN では明確な電界効果が観測され、電界の方向にそろった単一ドメイン構造結晶を得たが、InN については明確な効果は観測されなかった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学

キーワード：電気・電子材料

## 1. 研究開始当初の背景

ナイトライド半導体 InN は青色発光素子の重要な構成要素であるが、その電子構造は未解決のままである。InN の禁止帯幅は 1972 年に 1.9 eV と報告され、30 年間信じられてきた。1995 年に報告者が原子層エピタキシー法により作成した InN の禁止帯幅はやはり 1.9 eV であった。その後ロシア・ヨッフエ研究所との共同研究で InN のフォノン構造を初めて明らかにすることが出来た (Solid State Commun. 110, 491 (1999), Appl. Phys. Lett. 75, 3297 (1999))。しかしその過程で、InN を MBE 成長法を用いて作製するとフォノン構造は不変のまま、金属光沢を持つようになり、

禁止帯幅は 1.1 eV 以下になることが分かってきた。このような InN は 3.5 K で抵抗の異常を示し、1.5 K で異方性の強い第 2 種の超伝導体となることを 2000 年に報告した (J. Crystal Growth 227-228, 481 (2001))。現在その禁止帯幅として申請者が MBE 成長フリースタンディング InN を用いて報告した 0.64 eV が定着している (Phys. Rev. B68, 235204 (2003))。

InN の超伝導特性に関しては我々のみが興味を持ち、研究を行ってきた。幸いこれまで 3 度 (6 年間) 科学研究費を得て、数多くの極低温での磁気抵抗効果の測定を行うことが出来た。2008 年には日本やヨーロッ

パ・アメリカのInN研究グループから各研究グループの最低電子濃度の試料の提供を受けて、グルノーブル強磁場研究センター(GHMF)でマイスナー効果による超伝導特性の確認実験を行った。結論として、超伝導転移をするInNは半導体としての等方的フェルミ球を持つが、臨界磁場以下で第2種の超伝導体になることを再確認した。またInNは電子濃度 $10^{17}$ - $10^{20}$ cm<sup>-3</sup>の範囲でしか超伝導を示さないことも判明した。超伝導を示さないInNの電子構造には、普通のフェルミ球のほかに強い異方性を持つ金属バンドが存在することが、シュブニコフ・ドーハース振動測定から明確になった。

これらの実験結果に基づき、2009年開催のE-MRS 秋の国際会議で、InNの超伝導は2次最近接にある金属In原子間の相互作用が強く、窒素原子の位置が不安定性になっていることに原因がある、とする超伝導発現のメカニズムについて提案を行う。

## 2. 研究の目的

InNはMBE成長やMOCVD成長時に低温InNやGaInをバッファ層として基板との間に挿入して結晶成長を行なっているが、現在においても残留電子濃度が高く、現在まで半導体特性をもつ結晶が得られていない。この原因としてN原子位置がc-軸方向にIn面を上下することにより、極性が定まっていない可能性があった。この問題を解決する新しい結晶成長法、あるいはInNの分極を制御する方法が望まれていた。

ナイトライド半導体AlN, GaN, InNはウルツ鉱構造を持つため、c-軸方向に自発分極を持つ。今までの実験結果を総合するとAlNやInNでは結晶内部ではこの極性が定まっていない可能性がある。このため結晶成長時に高電界をc-軸方向に印加して、分極の方向を固定することを試みる。特にAlNは大きな自発分極をもち、この効果を検証するには最適の物質であり、また縮退状態の結晶しか得られていないInNの半導体化が可能であるかの実験を行うことが最短である。以上の理解に基づき、電界効果MOCVD法によるAlNとInNの結晶成長を実施する。

## 3. 研究の方法

(1) 電界効果MOCVDを可能とする装置の作成：ナイトライド半導体の結晶構造の分極反転を制御するには、作成時と降温時に高電界を印加して分極方向を揃える必要がある。これまで我々はAlN, GaN, InNをMOCVDにより作成してきたが、今回本装置を改造し、結晶成長方向に高電界を印加する機構を作成する。我々の装置は横型であり、基板は焼結体BNの抵抗加熱によりMoサセプタを介して設定温度に保持される。今回の実験にはMOCVD装置に適合した石英製インナー管を作

成し、基板上部3ミリの位置に上部Mo電極、下部電極として結晶成長させるMoサセプタを絶縁性のものに変える。この両電極間に350Vの直流電圧を印加することで1kV/cmの電界を印加し、ナイトライド半導体の分極の固定を試みる。このためCVD装置本体に電流導入端子を取り付ける改造を行う。

## (2) 電界効果MOCVDによる半導体AlNとInNの作成：

①AlNの結晶成長：分極反転に伴う結晶構造の劣化はSiC上へテロエピAlNのMIS構造で問題になっている。これからのワイドバンドギャップ半導体SiCのゲート絶縁膜として、SiCと格子整合するAlNは理想的な素材と思われていたが、実際はその絶縁耐圧が低く、1MV/cmを得るのがやっとである。これはAlNにマイクロ逆ドメイン構造が発生しやすく、均一な絶縁耐性が得られないためである。今回この電界効果MOCVDにより単一ドメインのAlNの作成を試みる。この効果はAl/AlN/SiC等のMIS構造を作成し、絶縁耐性を測定することで確認する。

②InNの結晶成長：高品位のInNは窒素極性を持つとの報告が多いが、サファイア上MOCVD成長InNは本質的に極性が安定しない可能性がある。今回の研究では、InNの分極方向を一方向に揃えるためc-軸方向に電界を印加して結晶成長を行う。評価はX線回折や、光学測定、超伝導特性により実施する。

## 4. 研究成果

### (1) 電界効果MOCVD装置の作成

本研究室の装置は横型であり、基板は焼結体BNの抵抗加熱ヒーターによりモリブデンサセプタを介して設定温度に保持される。高電界が印加できる構造にするため、新たに合成石英製のインナー管を作成し、原料ガスの流れる空間を3mm程度に狭め、その上下にアンモニア耐性を持つMo電極を設置した。インナー管の上部に取り外し可能な石英製窓を取り付け、電極を固定する枠とした。この枠を基板上部3ミリの位置に配置し、厚み50μ厚の上部Mo電極を設置した。Moサセプタのヒーターに接する部分を絶縁性のものに変え、サセプタ本体を下部電極とした。この両電極間に350Vの直流電圧を印加し、1kV/cmの電界を印加出来る構造とした。AlNの作成には20Torrの反応ガス圧を用いるため、強電解によるプラズマが発生しやすく、結晶成長を阻害する。このため成長プロセスにおいて反応圧力を連続とし、極力圧力の変動を抑えた。上記実験を可能とする電流導入端子をCVD装置本体に取り付ける改造を行った。MOCVDによる結晶成長はガス流のラインを乱さないことが基本である。このため両電極と電流導入端子との結線を幅2mm、50μm

厚のテーパー状導線で行った。

## (2) 電界効果MOCVD成長InN

InNは1972年に作成されてより、報告されているものはすべて縮退状態で、未だ半導体（フェルミ準位が禁止帯の中に存在する）結晶は作られたことが無い。今まで報告のInNはN極性で、In極性は結晶性が劣るとされていた。その極性はAlNやGaNで通常認識されているGaやAl極性の方が結晶性に優れる、との認識と逆である。2006年になって初めて良好な結晶性を持つIn極性InNが報告されたが、依然として縮退状態にある。今回電界効果MOCVDの手法を用いて、半導体InNの作成を試みた。今回の実験では、電界の印加方向は結晶c軸方向である。この印加電界方向によりN極性とIn極性を選択し、X線回折やラマン散乱測定により結晶性の電界強度依存性を評価し、超伝導特性の電界効果を評価した。

InNは第一原理計算によりu値が0.377で、自発分極はN原子からIn原子の方向で、その大きさは $P_s=3.2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と見積られる。従って電界を基板から対抗電極方向に印加した場合、結晶成長は安定し、逆方向では結晶成長は阻害されると予測される。実際結晶c軸の長さを印加電界の関数として評価すると、この電界の効果が観測された。TEM観測による結晶成長表面にもこの電界効果が観測された。しかし超伝導特性は変わらず、いずれも縮退状態のInNであった。これらの結果は第2回3族ナイトライド結晶成長国際集会（2008年、静岡）にて報告し、且つ論文として発表した。

今回明瞭な電界効果が観測されなかった理由として、InNが結晶成長時においても導電性があり、成長時や降温時における電界効果が期待したほど得られなかった可能性がある。

## (3) 電界効果MOCVDによるAlNの作成

AlNの第一原理計算によればu値=0.382であり、自発分極は窒素原子からAl原子の方向に $P_s=8.0\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、且つ禁止帯幅が6.0eVあるため、高い絶縁性を持つ。しかしMOCVD成長温度は1150°Cの高温のため成長速度が遅く、かつ反応圧力が20Torrと低いため、電界印加によるプラズマ放電を起こし易い。一旦放電が始まると、電界は印加されず、表面に貫通孔が発生する。このため結晶成長時と降温時を通して反応圧力を一定に保つ必要があった。そのため、反応ガスの停止後も窒素ガスを同量供給するメカニズムを開発し、1 $\mu\text{m}$ を越える膜厚の成長を可能とした。

得られた結晶は明確な電界印加方向に依存した成長速度を示した。逆ドメインの観測

は強アルカリである50%KOH液によるエッチング速度依存性と表面の走査電子顕微鏡観測で行なった。その結果、結晶成長の明確な電界効果依存性を得ることが出来た。すなわち基板処理をしないで、且つ電界を印加しない場合は結晶表面には無数の乱雑なピットが発生するが、基板から対抗電極方向に電界を印加した時、成長速度の速い、Al極性の六角形ピラミッド状結晶が成長し、逆方向では成長速度の遅い平板状の窒素極性の六角形の明確な単ドメイン構造となった。この実験結果を2009年春の応用物理学会（筑波）で報告した。今後論文として公表する。

## (4) 今回の研究から派生した半導体結晶の新しい評価方法

今回の方法により作成した結晶の結晶性を評価する方法として、遠赤外分光によるフォノンポラリトンの寿命を評価する方法が有効であることを見出した。ナイトライド半導体はc面に垂直に入射する光に対し、面内振動の光学フォノンが1個応答する。このフォノンの寿命は音響フォノン分枝への散乱や不純物、欠陥を介しての減衰によって決定される。フォノンの減衰係数の温度依存性を測定することが出来れば、結晶の欠陥や不純物に起因する項を分離することが出来、大面積での精密な結晶性の評価に利用できる。この測定には強力な遠赤外光が必要であり、分子科学研究所のUVSORが発生する遠赤外光を用いて評価を行った。この方法により、超伝導を示すInNの結晶性が、多くのIII-V族結晶と同程度か、より優れていることを明らかにすることが出来た。

この方法の利点は用いる波長が長いこと、今までラマン散乱やX線等での、極限られた領域での結晶性評価を、数10 $\mu\text{m}$ の範囲を準静的に且つ均質に見ることが出来る点である。またラマン散乱は仮想的な励起準位を介しての減衰係数を計測するが、フォノンポラリトンはマクロな光学定数を観測しており、より結晶の静的な乱れを反映していると言える。実際InNやボロンドープダイヤモンドでこのことを検証し、論文として発表した。

## (5) 今後の展望

今回の新しい結晶成長法は今後自発分極をもつ結晶の成長に利用されると期待する。

本研究は平成14年度～15年度に実施の「超伝導特性と半導体特性を併せ持つInNのナノ構造特性の研究」と、平成17年度～18年度に実施の「InNの電子構造と電子輸送特性の解明」を引き継いで実施した。今回の研究によって得られた研究成果は発表論文として記載の論文のほかに現在準備中の論文が2編ある。

これまで極低温（ $\sim 0.5\text{K}$ ）で測定したInN試料

は 180 個以上になる。InNの超伝導には最適の電子濃度があり、低濃度限界は  $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  のモット転移濃度であり、高濃度限界は  $\sim 5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  の超伝導・金属転移である。この 2 つの電子濃度領域内の電子濃度を持つ InN は超伝導を示す。このような InN 独特の電子構造に依存した超伝導特性、あるいは電子構造は、InN の本質的結晶構造に基づくものであることが、今回の研究により明らかにすることが出来た。

今回の結論はこのナイトライド半導体を重要な構成要素とする真空紫外 AlN-LED や青色発光素子 InGaN 系 LED や LD の結晶構造の安定化の議論に利用されることを期待する。

今回の InN に見られる残留電子として、半導体の電子構造を説明する平均場近似には現れない、伝導に寄与する d 電子の存在が疑われる。このような電子が存在すると、今後 ITO などに代わる透明導電膜の開発や薄膜トランジスタの開発の際の新しい発想を提供するものと期待する。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

(1) T. Imushima, K. Fukui, H. Lu and W. J. Schaff, Phonon polariton of InN observed by infrared synchrotron radiation, (査読有り) Applied Physics Letters 92, 171905 (2008).

(2) T. Inushima, R. F. Mamin and H. Shiomi, Impurity band structure of boron-doped homoepitaxial diamond, (査読あり) Phys. Rev. B79, 045210 (2009).

(3) Yuichi Ota, Ramkrishna Biswas, Masaaki Higo and Takashi Inushima, Crystal growth of InN by MOCVD with electric field along the c-axis (査読あり) J. Crystal Growth 311, 2806 (2009).

(4) T. Inushima, Y. Ota, T. Yamagawa and K. Fukui Phonon-polariton of Superconducting InN observed by Far-infrared Synchrotron Radiation (査読無し) UVSOR activity report 2007 page92  
物質・材料機構 分子研究所

[学会発表] (計 3 件)

(1) Yuichi Ota, Ramkrishna Biswas, Masaaki Higo and Takashi Inushima, Crystal growth of InN by MOCVD under strong electric field along c-axis, 2nd International Symposium on growth of III-nitrides (Japan Association for Crystal Growth Cooperation) 2008 年 7 月

(2) 太田優一, 犬島 喬, 電界効果 MOCVD による AlN の合成と評価  
第 56 回応用物理連合講演会 (筑波 2009、3 月)

(3) 大塚恭弘, 太田優一, 犬島 喬, 柳川徹、福井一俊, フォノンポラリトンによる GaN と InN の結晶性比較  
第 56 回応用物理学会 (筑波、2009、3 月)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

犬島 喬 (INUSHIMA TAKASHI)  
東海大学・工学部・教授  
研究者番号 20266381

##### (2) 研究分担者

無し

##### (3) 連携研究者

無し