

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：33803

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560014

研究課題名(和文) プラズマ密度制御による窒化物半導体の液相成長

研究課題名(英文) Liquid phase growth of nitride semiconductors by using plasma mixture of nitrogen and hydrogen

研究代表者

小澤 哲夫 (Ozawa, Tesuo)

静岡理科大学・理工学部・教授

研究者番号：90247578

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：窒素 水素混合プラズマを用いたGaN窒化物半導体とInGaN混晶バルク液相成長を確立するため、(1)水素 窒素混合プラズマ密度を制御することでGa融液に照射することで形成されるGa-NH_x中間体の効率的な生成条件の解明、(2) Ga-NH_x中間体の拡散および対流輸送を考慮した熱流体数値解析による自然対流の攪拌効果の解明、(3) AlN/Al₂O₃基板をプラズマ照射により作成しGaN結晶成長に成功した。さらに、窒素 水素混合プラズマを用いた液相成長技術の応用として(4) Ga-In溶液から三元混晶InGaNのバルク成長実験による混晶成長も可能となった。

研究成果の概要(英文)：GaN single crystals of wurtzite structure were grown on the AlN/Al₂O₃ substrate by reacting gallium metal with atomic nitrogen-hydrogen in a microwave plasma. AlN/Al₂O₃ substrates were prepared by nitriding (0001) sapphire substrates with atomic nitrogen in a microwave plasma. GaN layer of about 10 μm was grown on AlN/Al₂O₃ substrate with a growth rate of 2.5 μm/h. It was found that the layer was nearly oriented to (0001)GaN//(0001) sapphire by X-ray diffraction (XRD) measurement. PL spectrum showed a strong band edge emission at 3.3 eV at room temperature without a yellow emission due to deep level. A full-width at half-maximum was approximately 230 meV. These properties suggest high crystalline GaN was grown on the AlN/Al₂O₃ substrate by solution growth under nitrogen and hydrogen plasma mixture. In_xGa_{1-x}N(x<0.15) single crystals were also grown by our methods.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：窒化物 液相成長 プラズマ バルク成長 混晶 半導体

1. 研究開始当初の背景

窒化物半導体のバルク結晶成長法には、III族と窒素を直接合成する高温高压融液成長法があるが2000以上、数万気圧の条件が必要である。また、フラックス法は、窒素雰囲気中で金属Naもしくはアジ化ナトリウム(NaN_3)を1000、数十気圧の条件でアジ化ナトリウムを媒介として金属Gaと窒素を反応させGaNを結晶成長させる。アンモニウム法は、数十気圧の超臨界アンモニアを600でGaと反応させGaNを成長させる方法である。上述の育成方法では、高温もしくは高压が不可欠であり安全性に十分注意する必要がある。しかし、窒素プラズマ合成法は、数百度、1気圧以下の低温低圧でGaと窒素プラズマを反応させGaNを合成できるしかし、GaNは核形成密度が非常に高くGa融液表面で結合の強いGa-N結合が生じ基板上へは微結晶のみが堆積する。上述の問題を解決するため、窒素プラズマの代わりに水素窒素混合プラズマをGa融液表面に照射すると、Ga-NH_x中間体が生成され融液表面での核生成密度が低下し基板上へGa-NH_xが拡散で輸送されGaNの層状の厚膜が成長する。結果として水素窒素混合ガス比の水素割合を増加するとともに半透明なGaNバルク結晶が基板上へ育成することができた。(小澤：特願2008-223767)また、PL測定から結晶性も他の液相成長法と同等の品質であった。しかし、成長速度は非常に遅く、アンモニウム法やアルカリ金属フラックス法に比べて1/10程度である。成長速度向上のためには、(1)水素窒素混合プラズマ密度の最適化、(2)Ga-NH_x中間体の対流輸送の促進が必要である。

現状の本研究における窒素プラズマ液相成長法では坩堝上部から照射されるマイクロ波プラズマにより上部のみが加熱されるため、自然対流の攪拌効果はなく、Ga-NH_x中間体輸送は拡散のみで行われている。さらに、窒素の供給源である窒素プラズマ密度は流量のみで制御されている。そこで、坩堝側面と底に多段式のマイクロセラミックヒーターを用いて中間体の輸送を対流により促進させ、かつ移動式リングミュアプローブで混合プラズマ密度を測定し、マイクロ波パワーと原料ガス流量の制御を行うことにより、GaN成長速度を増加させることが可能となる。

2. 研究の目的

(1)水素窒素混合プラズマ密度制御によるGa-NH_x中間体の効率的な生成機構の解明、(2)Ga-NH_x中間体の対流輸送機構の開発によるGaN成長速度の高速化と高品質化、(3)In_xGa_{1-x}N三元混晶バルク成長への応用を行った。

3. 研究の方法

当研究では上述のコンセプトに基づき、窒素水素混合プラズマによるGaN液相成長技術を向上させるために以下に示す内容で研究を行った。

(1)水素窒素混合プラズマ密度の最適化とGa-NH_x中間体生成の効率化

Ga-NH_x中間体生成過程の効率化を行うために、プラズマ密度をマイクロ波パワーと窒素水素混合ガス比を制御して、Ga-NH_x中間体の生成過程を成長融液中のN濃度の分析、GaN成長結晶の評価から最適条件を見出す。

(2)成長速度の向上と高品質GaN単結晶成長

Ga-NH_x中間体の輸送促進による成長速度の向上には、Ga-NH_x中間体の拡散および対流輸送を考慮した熱流体数値解析を行い自然対流の攪拌条件を明らかにする。さらに数値解析結果を基にヒーターの温度バランスを構築し、Ga-NH_x中間体の対流輸送により数百μm/h程度までの成長速度を実現する。

(3)三元混晶InGa_xAlGa_{1-x}Nへの結晶成長技術の開発

(1)、(2)の研究結果を基に坩堝内の融液をGa-In溶液として三元混晶InGa_xのバルク成長を試みる。特に、混晶比制御を融液組成比、窒素水素混合ガス比、坩堝温度分布、プラズマ密度の最適化により実現する。

4. 研究成果

(1)水素窒素混合プラズマ密度の制御によるGaN液相成長におけるGa-NH_x中間体の効率的な生成条件の解明

プラズマ溶液成長装置内の坩堝上部に配置させたリングミュアプローブにより水素窒素混合プラズマ密度を測定し、マイクロ波パワーとガス量比により制御を行い、成長融液内N濃度分布の結果から混合プラズマ密度との相関関係を見出し、Ga-NH_x中間体の生成条件の最適化を行うことができた。

(2)熱流体数値解析による自然対流の攪拌効果の解明

数値解析には、三次元総合熱流体解析を用いて、ヒーターの配置、設定温度、坩堝形状の最適化から自然対流の攪拌制御を行い、原料輸送に関する最大成長速度の見通しを立てた。自然対流による攪拌効果の最適化を行うことにより、Ga-NH_x中間体の拡散方程式、熱伝導方程式、流体運動方程式を連結して非定常解析を行い、温度分布、Ga-NH_x中間体濃度、基板方向へのフラックス速度から最大成長速度の条件を見出した。

(3)Ga-NH_x中間体の対流輸送機構によるGaN成長速度の高速化と高品質化

高品質化を図るため、図1に示すようにサファイア基板の表面をAlN反幕層に転換すれば、成長層との格子不整合率が軽減

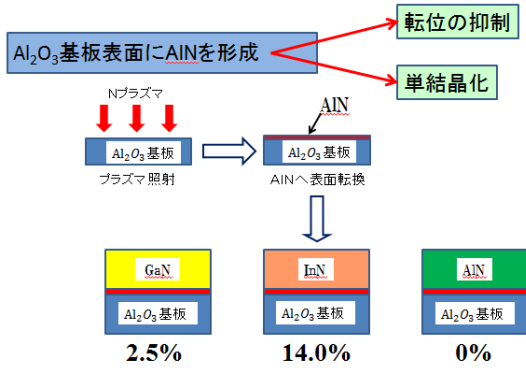


図1 AlN 転換層の利点

され、高品質化が促進できる。サファイア基板表面にNプラズマを照射した。

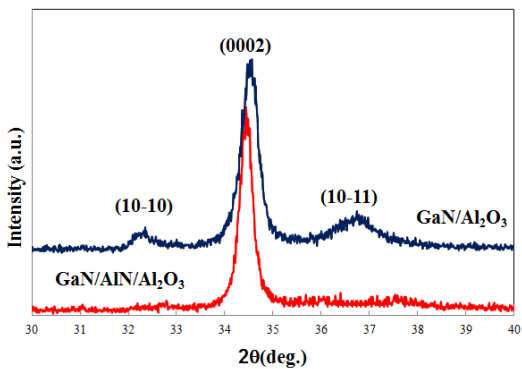


図2 サファイア基板とAlN転換層上に育成したGaNのX線回折

図2はサファイア基板とAlN転換層上に育成したGaNのX線回折の結果である。AlN転換層の使用により、基板結晶を受け継いだ面方位のみが観測され、AlN単結晶を育成させることに成功したことがわかる。

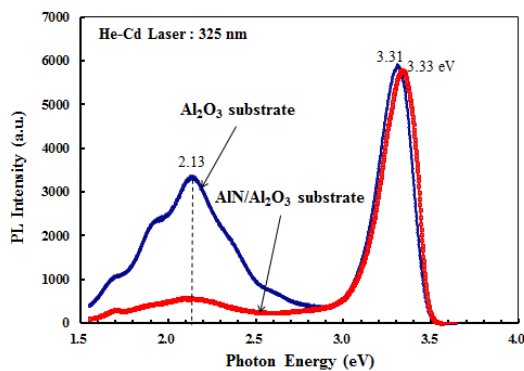


図3 PLによるスペクトル分布

図3にPLによる発光スペクトル分布を示す。サファイア基板上へのGaN成長層は、2.13eV付近に欠陥順位の発光（イエローバンド）が存在するが、サファイアをAlNに転換した基板を使用することにより、イエローバンドの発光を軽減でき、高品質化が促進された。

(4) In_xGa_{1-x}N 三元混晶バルク成長
サファイアをAlNに転換した基板を使用することにより、図4に示すXRDパターンのようにInGaNの単層成長に成功した。

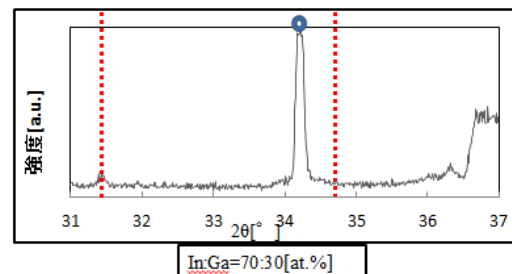
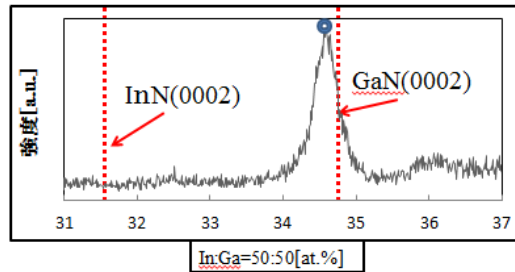


図4 In_xGa_{1-x}N 混晶のXRD

図5には圧力変化による単相育成状況を示す。塗りつぶしは単相成長、色貫は多相成長を示している。Nプラズマ圧力500Pa以上では単層の混晶が育成可能であることが分かった。

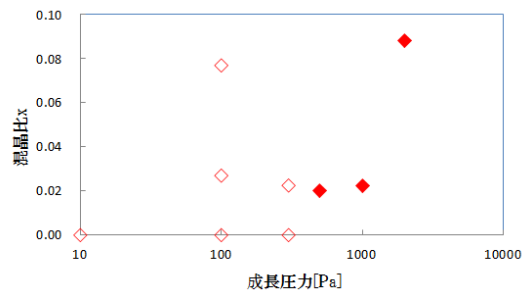


図5 圧力変化による単相育成状況

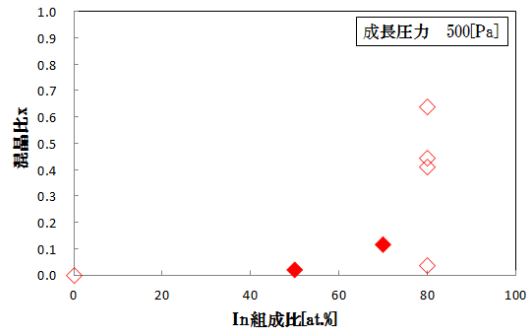


図6 圧力変化による単相育成状況

しかし、図6に示すようなIn-Ga溶液組成比の変化による単相育成状況では、In成分の増加により、低融点成分のInNが増加し、かつNプラズマにより低温成長であるた

め、ミシビリティーギャップの影響を受け、多相組成の混晶が析出した。しかし、サファイアを AlN に転換した基板を使用することにより、In 組成比 20at.%までの単結晶を育成することができた。

5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕(計3件)

1) T. Ozawa, N. Harada, M. Dohi, and Y. Hayakawa: “GaN single crystals by solution growth under atomic nitrogen and hydrogen plasma mixture”, 3rd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (2011, March 6-9, Nagoya, Japan), P1-033B

2) Minoru Dohi, Ryo Koizumi, Tetsuo Ozawa: “Al-doped ZnO electrode formation for dye sensitized solar cell by gas evaporation method”, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, University of Warsaw Warsaw (Poland) 11th – 16th August, 2013

3) Tetsuo Ozawa, Kiyohiko Katsumata, Minoru Dohi, and Yasuhiro Hayakawa: “AlN single crystal growth on sapphire substrate under atomic nitrogen plasma”, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, University of Warsaw Warsaw (Poland) 11th – 16th August, 2013

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

小澤 哲夫 (OZAWA Tetsuo)
静岡理科大学・理工学部・教授
研究者番号：90247578

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし