

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760006

研究課題名(和文)窒化インジウムバルク結晶成長に向けた選択的な原料分子種生成メカニズムの解明

研究課題名(英文) Investigation of Preferential Source Generation Mechanism for the Realization of Bulk Crystal Growth of Indium Nitride

研究代表者

富樫 理恵 (Togashi, Rie)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50444112

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：高品質窒化インジウム(InN)バルク結晶を実現するために、(1)従来型ハイドライド気相成長(HVPE)装置を用いた高速InN成長の検討、(2)成長に寄与する原料分子種である三塩化インジウムのみを選択的に生成できる反応条件の熱力学解析による探索、(3)原料生成部を二段構造とした新規HVPE装置の設計・構築、(4)新規HVPE装置を用いた高速InN成長の実施・解析を行った。これより、従来型装置を用いた場合の約1/40倍の塩素供給分圧にて同程度の成長速度を実現した。さらに、原料供給分圧が低く、成長温度が高いにも関わらず成長速度は10 $\mu\text{m/h}$ 以上に達し、In及びN極性InNの高速成長を実現した。

研究成果の概要(英文)：In order to realize high-crystalline quality and thick InN layers, following studies were performed: (1) investigation of the influence of growth rate and grown thickness on InN crystalline quality using a conventional hydride vapor phase epitaxy (HVPE) system, (2) thermodynamic analysis of the In source zone for appreciable generation of InCl_3 , (3) design and development of a new HVPE system with a two-stage source generation for the generation of InCl_3 , and (4) investigation of high-speed InN growth in both In- and N-polarities using the new HVPE system.

The same growth rate of InN grown by new HVPE system was achieved only using around 1/40 times the total Cl_2 input partial pressure of InN grown by conventional HVPE system. Thus, efficiency for the generation of InCl_3 gas was significantly improved compared with conventional HVPE system. In and N polarity InN can be grown at high growth rates at high temperature, owing to the preferential formation of InCl_3 .

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学 工学基礎・応用物性 結晶工学

キーワード：エピタキシャル 結晶成長 窒化インジウム HVPE 熱力学解析

1. 研究開始当初の背景

Ⅲ族窒化物半導体結晶は、深紫外発光材料である窒化アルミニウム (AlN)、近紫外発光材料である窒化ガリウム (GaN)、赤外発光材料であると言われている窒化インジウム (InN) からなる結晶群である。中でも InN 結晶は、0.6-0.8 eV (発光波長 1550-2070 nm) のバンドギャップエネルギーを有し、電子の有効質量が極めて小さいことから、赤外発光・受光素子および高周波電子デバイス作製の結晶として注目されている。

しかし、GaN、AlN では確立済の高品質・高純度バルク結晶の成長技術が InN 結晶については未だ確立していない。現在、InN 結晶成長は分子線エピタキシー (MBE) 法、有機金属気相エピタキシー (MOVPE) 法等で行われているが、InN の結晶成長速度は 1 ミクロン毎時程度が上限であり、薄膜結晶が異種基板上に成長されている。そのため、物性に与える表面、界面の影響が無視できなくなり、物性解明、高品質結晶の成長、デバイス作製に向けて大きな問題になっている。そこで GaN、AlN の高速成長の研究においてこれまで申請者のグループにて培ってきた独自の原料分子種生成制御気相法を InN バルク結晶成長に応用し、そのメカニズムの解明を行うことを目的とした。

ハイドライド気相成長 (HVPE: Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法はⅢ族原子の塩化物、V族原子の水素化物 (ハイドライド) を原料ガスとして用いる。塩化物、水素化物は高い蒸気圧を有することから、原料供給分圧を高く設定可能で、結晶の高速成長が一般に可能である。申請者のグループは原料分子種生成制御気相法を用いた GaN、AlN の HVPE 成長によりバルク結晶成長を実現している。

2. 研究の目的

世界的に例の無い高品質 InN バルク結晶成長を HVPE 法により実現し、InN の物性解明およびデバイス作製に展開するために、これまで申請者のグループにて培ってきた独自の原料分子種生成制御気相法を InN バルク結晶成長に応用し、選択的な原料分子種生成メカニズムを解明することを目的とする。

申請者らはこれまでに、熱力学解析により水素の存在しない系で三塩化インジウム (InCl₃) ガスを用いれば InN の高速成長が可能であることを示した。さらにこの知見に基づき、水素原子を含む塩化水素 (HCl) ガスに代わって塩素 (Cl₂) ガスと金属インジウム (In) を反応させ生成した InCl₃ ガスとアンモニア (NH₃) ガス間の反応により、単結晶 InN 成長に成功したことを報告した。しかしながら、この反応では、主たる生成分子は InN 成長反応に寄与しない一塩化インジウム (InCl) ガスであり、InN 結晶の高速・厚膜成長の実現には至っていない。そこで、原料分子種の生成制御法をさらに拡張し、InCl ガスを再度 Cl₂ ガスと気相中で反応させることで InCl₃ 分子

を選択的に生成する検討を行い、そのメカニズムの解明を行う。本研究期間で以下の課題に取り組み、高品質 InN バルク結晶成長に向け、選択的な原料分子種生成メカニズムを明らかにすることを目的とした。

- (i) 熱力学解析による原料分子種生成メカニズム、反応条件の検討 (理論的検討)
- (ii) 熱力学解析結果に基づいた InN の新しい HVPE 成長装置の設計・構築
- (iii) InN の成長実験の実施、及び解析による原料分子種生成メカニズムの検討 (実験的検討)

3. 研究の方法

新規 HVPE 装置の設計・構築の前段階として、未検討であった高品質 InN 結晶の高速・厚膜 HVPE 成長に向けた成長速度及び膜厚の影響について明らかにするため、既存の装置を用い、Cl₂ 供給分圧の変化により InN 成長速度を変化させ、それが InN 成長に与える影響について検討を行った。

次に、金属 In と Cl₂ ガスとの反応による InCl ガスの生成、および InCl ガスと追加供給した Cl₂ ガスとの反応による InCl₃ ガスの選択的生成の熱力学解析を実施して原料部の反応メカニズム、反応条件を明らかにすると共に、計算結果に基づいた原料分子種生成制御機構を有する HVPE 装置を設計・構築した。さらに、構築した装置を用い、InN の成長実験、及び解析を行い、原料分子種生成メカニズムの解明を行った。

原料分子種生成制御機構を有する新規 InN の HVPE 装置では、原料ガスとして Cl₂、NH₃、原料ガスの希釈および輸送用ガスとして窒素 (N₂) の不活性ガスを用いる。反応管は 3 室からなる石英製の一体型反応管で、それぞれのゾーンを電気炉により別々の温度に制御する。InN の成長に至るまでの反応の流れは以下の通りである。

- (1) 原料部 1 に In 金属を設置し、キャリアガスと共に Cl₂ ガスを供給し、InCl 分子を選択的に生成する。
- (2) 原料部 1 で生成した InCl 分子を原料部 2 へ輸送し、ここで InCl 分子と同じ物質量の Cl₂ ガスを再度供給し、InCl ガスと Cl₂ ガスの気相反応によりすべての InCl 分子を InCl₃ 分子に変換する。原料部 2 は気相-気相反応場であることから、ガスの滞在時間等を考慮した反応管構造選択が重要になるものと考えられる。
- (3) 原料部 2 で選択的に生成した InCl₃ 分子を混合部へと輸送し、NH₃ ガスと混合させる。
- (4) 初期基板を設置した成長部にて、InCl₃ と NH₃ の反応により InN を初期基板上に成長させる。

4. 研究成果

- (1) 従来型 HVPE 装置を用いた高速 InN 成長の検討

これまで高品質 InN 結晶の高速・厚膜

HVPE 成長に向けた、成長速度及び膜厚の影響については未検討であったため、既存の装置を用い、MBE 法で成長した InN/sapphire(0001)テンプレートを用い、Cl₂ 供給分圧の変化による InN 成長速度の影響について検討を行った。既存の装置では、原料部にて金属 In と Cl₂ ガスとの反応により一段階で InCl₃ ガスを生成し、成長部にて生成した InCl₃ ガスと NH₃ ガス間の反応により InN 成長を行う。

図 1 に InN テンプレートおよび Cl₂ 供給分圧を変化させ成長させた InN 層の鳥瞰 SEM 像を示す。Cl₂ 供給分圧の増加により、InN 成長速度が増加し、高い Cl₂ 供給分圧 (1.9×10^{-2} atm) 時では、 $3.37 \mu\text{m}$ の膜厚を得ることができた。これは、InN 成長が物質輸送律速に従っていることを示している。さらに、X 線回折 $2\theta-\omega$ および、 ϕ スキャン測定から InN 単結晶成長は維持できており、成長速度が大きい場合でも単結晶 InN 膜の成長が可能であることが明らかとなった。X 線回折ロッキングカーブ半値幅から転位密度を見積もるとトータルの転位密度は、高 Cl₂ 供給分圧になるにつれて減少し、Cl₂ 供給分圧 1.9×10^{-2} atm において $9 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であった。以上より、InCl₃ ガスを高濃度供給することが可能となれば、高品質、高速厚膜 InN 成長が実現できることを見出した。

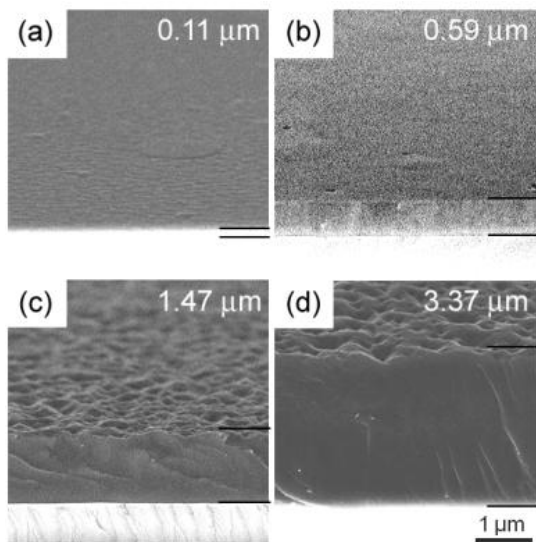


図 1 InN テンプレート(a), 及び様々な Cl₂ 供給分圧において成長した InN HVPE 層の鳥瞰 SEM 像: (b) 3.0×10^{-3} , (c) 9.0×10^{-3} , (d) 1.9×10^{-2} atm.

(2) 熱力学解析結果に基づいた、原料生成部を二段構造とした新規 HVPE 装置の設計・構築

申請者のグループにより、原料部にて金属 In と Cl₂ ガスとの反応により InCl₃ ガスを生成し、成長部にて生成した InCl₃ ガスと NH₃ ガス間の反応により InN 成長を行う、従来型の前駆体一段階生成 HVPE の原料部の熱力学解析が行われている。これより温度によらず

InCl₃ ガスよりも InN 成長に寄与しない InCl ガスの生成割合が高く、InCl を InCl₃ に転換する機構が必要であることが明らかにされた。一方、原料部の一段目で金属 In と Cl₂ ガスの反応により InCl ガスを生成し、原料部の二段目で InCl ガスと追加供給した Cl₂ ガスとの反応により InCl₃ ガスを生成し、成長部にて生成した InCl₃ ガスと NH₃ ガス間の反応により InN 成長を行う、新規前駆体二段階生成 HVPE の原料部の熱力学解析が実施された。

これより、InCl₃ と NH₃ 間の高い反応の平衡定数から高速成長が期待される InCl₃ ガスが選択的に得られ、原料部の主生成物となることがわかった。

これらの結果に基づき、図 2 に示す二段階で原料を供給し、InCl₃ を主生成物として生成する新たな HVPE 装置の設計、および構築を行った。

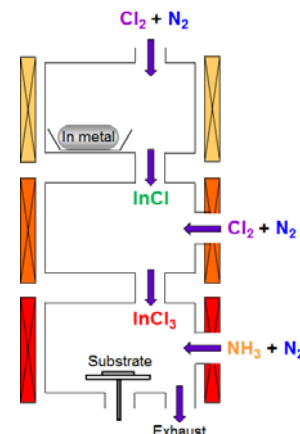


図 2 原料生成部を二段構造とした新規 HVPE 装置の概略図

(3) 新規 HVPE 装置を用いた高速 InN 成長の実施・解析

新規 HVPE 装置を用い In 及び N 極性の InN 層の高速 HVPE 成長を検討した。

750°C に保持した原料部一段目で金属 In と Cl₂ ガスを反応させ、InCl を生成させた。次いで、650°C に保持した原料部二段目において、InCl ガスを別ラインから供給した Cl₂ ガスと反応させて InCl₃ ガスを生成させ、成長部において InCl₃ ガスと NH₃ ガス間の反応により InN を成長させた。成長は N₂ 雰囲気下で NH₃ 供給分圧 0.1 atm、全 Cl₂ 供給分圧は $1.5 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-3}$ atm の範囲で変化させ、400~750°C の温度域で行った。なお、原料部一段目で生成した InCl 分子を原料部二段目へ輸送し、ここで InCl 分子と同じ物質量の Cl₂ ガスを再度供給し、InCl ガスと Cl₂ ガスの気相-気相反応によりすべての InCl 分子を InCl₃ 分子に変換することが重要である。過剰な Cl₂ 供給は成長部に Cl₂ を供給し InN 成長を阻害し、InN はコラム状に成長する。一方、Cl₂ 供給が不十分な場合には InCl が残り InN の成長効率が低下することが明らかとなった。In 及び N 極性 InN の成長基板にはそれぞれ Ga 極性 GaN/(0001)sapphire MOVPE テンプレート、及び窒化(0001)sapphire 基板を用いた。

図 3 に、新規および従来型の HVPE 成長装置を用いて成長した InN の成長速度の Cl₂ 供給分圧依存性を示す。これより、従来型 HVPE

装置を用いた場合の約 1/40 倍の Cl_2 供給分圧にて同程度の成長速度を実現した。すなわち、 InCl_3 ガス生成効率が飛躍的に向上した。

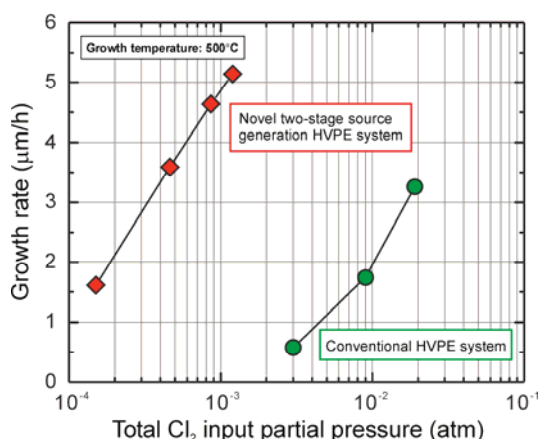


図 3 新規前駆体二段階生成 HVPE 装置、及び従来型 HVPE 装置を用いて成長した InN 層の成長速度の Cl_2 供給分圧依存性

次に、成長速度の成長温度依存性について検討した結果を図 4 示す。両極性共に成長温度の上昇に伴って成長速度が増加し 10 $\mu\text{m/h}$ 以上に達した。In 極性では 600°C、N 極性では 650°C で成長速度が最大となった。一方、これより高い温度域では温度上昇に伴って成長速度が減少したことから、In 極性は 600°C、N 極性では 650°C を超えると InN の分解が起こることが分かった。これは極性によって InN の熱的安定性が変化することを示しており、また以前の研究における InN の分解の結果と傾向が一致している。

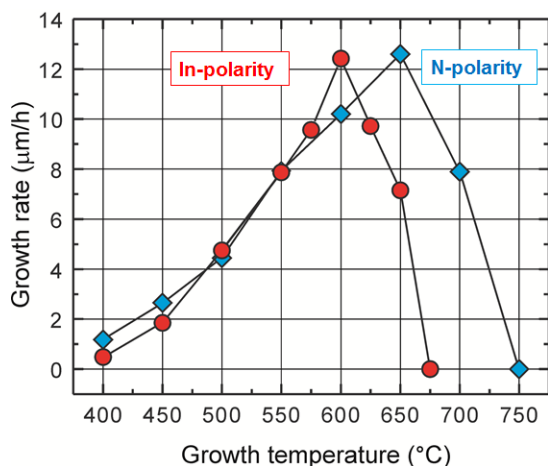


図 4 In 及び N 極性 InN の成長速度の成長温度依存性

これらの結果より、原料供給分圧が低く、成長温度が高いにも関わらず成長速度は 10 $\mu\text{m/h}$ 以上に達し、結晶性を維持したまま In 及び N 極性 InN の高速成長を実現した。

本研究機関を通して、これまで申請者のグループにて培ってきた独自の原料分子種生成制御気相法を InN バルク結晶成長に応用し、金属 In と Cl_2 ガスとの反応による InCl ガスの

生成、および InCl ガスと追加供給した Cl_2 ガスとの反応による InCl_3 ガスの選択的生成の熱力学解析を実施して原料部の反応メカニズム、反応条件を明らかにすると共に、計算結果に基づいた原料分子種生成制御機構を有する HVPE 装置を設計・構築した。さらに、構築した装置を用い、InN の成長実験、及び解析を行い、10 $\mu\text{m/h}$ 以上という世界に類をみない高速 InN HVPE 成長を実現した。得られた知見をもとに、今後は高品質バルク InN 結晶の実現が期待される。

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 1 件)

- ① Rie Togashi, Sho Yamamoto, K. Fredrik Karlsson, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Per-Olof Holtz, and Akinori Koukitu, "Effect of High NH_3 Input Partial Pressure on Hydride Vapor Phase Epitaxy of InN Using Nitrided (0001) Sapphire Substrates", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 52, 2013, pp. 08JD05-1-4.

査読有

<http://jjap.jsap.jp/cgi-bin/getarticle?magazine=JJAP&volume=52&page=08JD05>

[学会発表] (計 24 件)

- ① Rie Togashi, Naoto Fujita, Ryota Imai, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, and Akinori Koukitu, "High-Speed InN Growth Using a Novel Two-Stage Source Generation Hydride Vapor Phase Epitaxy System", 8th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors (IWBNS-VIII), Kloster Seeon, Seeon, Germany, October 3, 2013.
- ② Naoto Fujita, Ryota Imai, Rie Togashi, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, and Akinori Koukitu, "Demonstration of high-speed growth of InN by HVPE with a two-step precursor generation scheme", 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Doshisha University, Kyoto, Japan, September 17, 2013, 17p-M6-3.
- ③ Naoto Fujita, Ryota Imai, Rie Togashi, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai and Akinori Koukitu, "Temperature Dependence of InN Growth by a Novel HVPE System with Two-Step Generation of InCl_3 ", 10th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-10), Gaylord National Resort & Convention Center, Washington, D.C., U.S.A., August 26, 2013, A1.05.
- ④ Rie Togashi, Naoto Fujita, Ryota Imai, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai and Akinori Koukitu, "Comparative Study on High-Speed InN Growth in Both In- and

- N-Polarities Using a Two-Stage Source Generation Hydride Vapor Phase Epitaxy System”, 10th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-10), Gaylord National Resort & Convention Center, Washington, D.C., U.S.A., August 26, 2013, A1.04.
- ⑤ Rie Togashi, Naoto Fujita, Ryota Imai, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, and Akinori Koukitu, “High-Speed Growth of In- and N-polarity InN Using a Two-Stage Source Generation Hydride Vapor Phase Epitaxy System”, Conference on LED and its industrial application '13 (LEDIA '13), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, April 24, 2013, LEDp3-15.
- ⑥ Rie Togashi, Ryota Imai, Sho Yamamoto, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, and Akinori Koukitu, “High-Speed Growth of InN Using a Two-Stage Source Generation HVPE System”, Intensive Discussion on Growth of Nitride Semiconductors, Tohoku University, Sendai, Japan, October 22, 2012.
- ⑦ Ryota Imai, Sho Yamamoto, Rie Togashi, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Tomohiro Yamaguchi, Tsutomu Araki, Yasushi Nanishi, and Akinori Koukitu, “HVPE growth of InN on InN/sapphire (0001) templates prepared by MBE”, International Workshop on Nitride Semiconductors 2012 (IWN2012), Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, October 16, 2012, TuP-GR-60.
- ⑧ Rie Togashi, Sho Yamamoto, Fredrik Karlsson, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Per-Olof Holtz, and Akinori Koukitu, “Effect of high NH₃ input partial pressure on hydride vapor phase epitaxy of InN using nitrided (0001) sapphire substrates”, International Workshop on Nitride Semiconductors 2012 (IWN2012), Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, October 16, 2012, TuP-GR-55.
- ⑨ 山本翔, 東川義弘, 富樫理恵, 村上尚, 熊谷義直, 山口智弘, 荒木努, 名西やすし, 瀬瀬明伯, “InN/sapphire(0001)MBE テンプレート上への InN HVPE における成長速度の影響”, 第 72 回応用物理学会 学術講演会, 山形大学小白川キャンパス, 2011 年 8 月 30 日, 30a-ZE-12.

[その他]

ホームページ等

所属研究室 H P の成果発信欄
(<http://www.tuat.ac.jp/~kumagai/>)

6. 研究組織

(1)研究代表者

富樫 理恵 (Togashi, Rie)