

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月5日現在

機関番号：13801
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23760636
 研究課題名（和文） 三族窒化物微細単結晶をテンプレートとした無極性面量子井戸構造の創製
 研究課題名（英文） Formation of non-polar quantum well using group-III nitrides fine single crystals as template
 研究代表者
 坂元 尚紀 (SAKAMOTO NAONORI)
 静岡大学・工学研究科・助教
 研究者番号：80451996

研究成果の概要（和文）：

シングルパス供給法ならびにダブルパス供給法により AlInN エピタキシャル成長を試みた。シングルパス法ではエピタキシャル成長が困難になってしまうものの、柱状 InN の成長ならびに Al の固溶が示唆された。ダブルパス供給法では成膜条件の大幅な変化などのために基板上に薄膜が生成されなかったが、原料混合比の制御と反応温度の制御により InN を 0～15% の範囲で固溶させた AlInN 薄膜の作製に成功した。

研究成果の概要（英文）：

AlInN epitaxial growth was demonstrated by a Single-pass process or a Double-pass process. By the single-pass process, pillar structure InN crystals with Al contained were obtained although the crystals randomly grew (no epitaxial relationship between the crystals and substrate). The result indicated that InN should be grown prior to the AlInN layer growth. By the double-pass process, no film formation occurred by this process. Therefore the Al-In ratios were controlled by the weight ratios of AlI₃ and InCl₃ sources. Al-In ratios of the obtained AlInN film were controlled within 0 to 15 % of In in the AlInN films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：力学・電子・電磁・光・熱物性・III 族窒化物

1. 研究開始当初の背景

III 族窒化物材料である AlN および InN は、それぞれが赤外光 (InN:0.7eV) から紫外光 (AlN:6.3eV) に亘る幅広いバンドギャップを有している。これらの結晶はいずれもウルツ鉱型構造を有しており格子定数も近い値をとるために混晶化(固溶体化)による連続的なバンドギャップ制御が可能であり、III 族窒化物系材料は紫外光～赤外光領域での光学応用を目指し、幅広い組成域でのバンドギャップエンジニアリング(組成によるバンドギャップ制御)が盛んに研究されている。

これまでに報告のある光学材料としての窒化

物結晶の多くは基板上に成長したヘテロエピタキシャル積層膜(例えば AlGa_{0.5}N/InGa_{0.5}N/AlGa_{0.5}N など)の量子井戸構造を形成し、発光層としている。近年の報告によると、これらの量子井戸構造の発光効率を決める重要な因子の一つは結晶面であり、一般に無極性面(m 面:{1010})や半極性面(r 面{1102})のように極性の低い結晶面は c 面等の極性の高い結晶面に比べ、内部電界の低減、表面電荷蓄積層の削減などの効果により原理的に高い発光効率を示すと言われていた。このため近年ではバッファ層を工夫することにより m 面や r 面配向を持つ薄膜成長技術が注目を集めている。しかしながら多くの場合 III

族窒化物材料は a 面あるいは c 面方向への成長が起りやすいため、m 面や r 面を優先的に配向させることは技術的に困難である場合が多い。

一方、本研究提案者は基板上にピラー状等の薄膜形状以外の形状持つ InN 結晶成長に関する研究を行ってきた。これまでに、大気圧ハライド CVD 法 (CVD 法の一つで、ハロゲン化物を原料とし、大気圧下で結晶成長させる。以下 APHCVD 法と略す。) によりサファイア基板上にピラー状構造 InN 単結晶を成長させられることを見出している。作製された InN ピラーは基板に対し垂直方向へ成長する独立した単結晶 InN から構成されており、基板の面内方向には六枚の m 面によって囲まれている。InN ピラーは時間とともに m 面方向にも成長するため、InN の成長過程で In 原料に Al 原料を混合して供給することにより、m 面上への AlInN/InN/AlInN 量子井戸構造を構築できる可能性が高いと考えられる。

2. 研究の目的

本研究提案では、図 1 の InN ピラーの m 面をテンプレートとして、その上に AlInN/InN/AlInN 量子井戸構造を形成し、m 面上でのフォトルミネッセンス (PL) 発光を実現することを目的としている (図 2)。柱状 InN の m 面に量子井戸構造を構築することは、薄膜形状の m 面への量子井戸構造構築に対して以下の 2 つの利点が挙げられる。

特殊なパツファ層等を使用することなく、容易に m 面を形成出来ること。

基板の単位面積あたりに存在する m 面の面積は六角柱の側面の面積に等しいため、薄膜に比べ m 面の面積が圧倒的に広くなり、発光強度が増大すると期待されること。(100 μm^2 あたり 4 本のピラー密度で約 200% の強度)

m 面方向量子井戸構造を形成する場合、純粋な InN と純粋な AlN の積層では結晶構造の類似性はあるものの、結晶格子定数の違いにより成長が阻害され、m 面以外の場所における新たな核生成・成長などが起こる可能性が高くなる。従って本研究提案では、まずテンプレートの InN に近い In-rich 組成を持つ AlInN 組成で量子井戸構造を形成し、次第に Al-rich 組成へと変化させていくこととする。発光波長域狭い量子井戸構造を構築するためには結晶中の組成分布は狭い方が良いため、原料供給を厳密に制御した成長を行うことが肝要となる。

研究期間内に、以下の点を明らかにすることを目的とした。すなわち、1. InN ピラーの m 面上への AlInN ヘテロエピタキシャル成長が可能であるか。2. InN ピラーの m 面上に AlInN/InN/AlInN 量子井戸構造の形成が可能であるか。3. 形成された量子井戸構造による PL 発光が起こるか。に主眼を置き

ながら研究を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、AlN, InN 原料供給を同一の経路で行う「I. シングルパス供給」を平成 23 年度、2 つの異なる経路で行う「II. ダブルパス供給」を同 24 年度に行った。研究を効率的に行うために、まず経路が短く条件が単純で制御しやすいシングルパス供給法によりピラー状 InN の m 面上への AlInN エピタキシャル成長を行い成長条件を確定させ、その後マルチパス法により厳密な組成制御を行い、AlInN/InN/AlInN 量子井戸構造を形成することを試みた。評価手法としては FE-SEM、薄膜 XRD、断面 TEM 観察、UV-Vis 透過率測定、ICP 組成分析、PL 発光分析等を行うこととした。

シングルパス供給法は従来のピラー状 InN 成長の条件に極めて近い手法である。原料加熱部を同一反応管内に 2 か所設け、窒素を流したガラス管中で AlI_3 と InCl_3 をそれぞれ異なる加熱部 A (約 190°C)、B (約 400°C) で加熱・気化させてサファイア基板上に原料を供給する (InN ピラー成長の場合は InCl_3 原料のみ)。成膜部では NH_3 を上方から流して基板上 (加熱部 C) で原料の窒化反応を起こす。反応管からの排気はアンモニアを取り除くために希硫酸中でバブリングを行った後、実験室内のドラフトへ排気する。反応雰囲気中に水蒸気や酸素が混入しないよう、反応開始前に原料部を加熱しながら窒素ガスフローおよび水素ガスフローを行い、管内・原料表面の清浄化を行う。原料供給量の制御は各原料の蒸気圧曲線から見積もられた値を元に加熱部の温度で制御する。初めは InCl_3 のみを加熱して InN を成長させ、ピラー状 InN の成長後に少しずつ AlI_3 を原料ガスに混合していく。成長条件は柱状 InN の成長条件と同じ条件とする。基板には a 面サファイア基板を用いる。これまでの研究からいずれの基板上でもピラー状 InN の成長が確認されている。

シングルパスでは加熱部 A, B の温度のみで供給量を制御しているため厳密な原料供給量の制御は困難であるが、経路が短く条件が柱状 InN の成長条件に近いことから、まずこの手法でエピタキシャル成長条件の最適化すなわち AlI_3 供給のタイミングや組成制御可能な組成域の見積もりを行うこととした。

InN の m 面上への量子井戸構造構築にあたって、原料供給方法が鍵となることが予想されるため、マスフローコントローラーを用いた厳密な原料供給量制御により AlInN の組成制御や AlInN/InN/AlInN 量子井戸構造の構築を行うこととした。マルチパス供給法では、原料加熱部 A, B を反応管と独立させる。この方法により原料加熱部の温度を独立に変

化させることができ、Al、Inの原料供給量を個別に制御することが可能となる。さらに精密に原料供給量を制御するために、原料ガス流量をマスフローコントローラーで制御する。窒素ガス流量、基板加熱部Cの温度、基板位置はシングルパス供給法で行った条件と同一とする。まずInCl₃のみを供給して柱状InNを成長させ、その後加熱部A、Bの温度とガス流量制御してAlInN/InN/AlInN量子井戸構造の形成を行う。反応管内・原料表面の清浄化はシングルパス供給と同様に行うこととした。

4. 研究成果

平成23年度においては、シングルパス供給法によりAlI₃、InCl₃原料を供給することによってAlInNエピタキシャル成長を試みた。結果として、エピタキシャル成長が困難となってしまうものの、柱状InNの成長が確認され、さらにAlが固溶していることがXRDおよびSEM-EDSによる解析から示唆された。この結果から、柱状AlInNをエピタキシャル成長をさせるためには、初めにInCl₃原料のみを供給することでInNのみを基板上に成長させ、その後原料供給量を制御しながら一定のAlI₃原料を供給する必要があることが分かる。このことは基板上における結晶核の発生が後の柱状InNの結晶成長に極めて大きい影響を及ぼしていることを意味している。サファイア基板上へのInNのエピタキシャル成長のメカニズムについてはいくつかの報告があるが、本研究のように単結晶InNが成長する例は極めてまれであり、この成長様式を理解する指針を示している結果であると考えられ、意義深い結果が得られたと考えている。平成24年度に行うAlI₃原料を精密に導入することによって結晶成長メカニズムに関する理解はさらに深まることが予想され、学術的にも価値のある意義深い研究が行えるものと期待された。

平成24年度においては、AlI₃およびInCl₃原料を供給するダブルパス供給法のための装置設計及び装置作製を行いAlInN薄膜の成長を試みたが、この方法では全く基板上に薄膜が生成されないことが分かった。この原因としては従来法との原料・キャリアガス・反応ガスの流れの変化による成膜条件の大幅な変化などが挙げられると考えられる。成膜条件として基板加熱温度・基板位置・キャリアガスや反応ガスの流量比等、考え得る限りのパラメータを振ることにより成膜条件の探索を行ったが、基板上には粒子が生成されるのみで薄膜上の結晶成長を促す条件を見出すことは出来なかった。そこで計画を変更し、AlInN薄膜を合成するために従来のInNおよびAlN薄膜成長を行っていた条件に装置を復元した。単純なシングルパス法に戻すの

ではなく、AlCl₃とInCl₃の原料を混合した原料を用意し、混合比の制御と反応温度の制御によりAlInNの組成制御を行った(図1)。得られた薄膜の組成分析・XRD・紫外可視透過率によるバンドギャップ測定から、AlNにInNを0~15%の範囲で固溶させたAlInN薄膜を作製できることを見出した(図2)。残念ながら研究期間内にはここまでの成果しか得られていないが、AlInN薄膜を形成する条件を見出したことは、InN柱状結晶上へのAlInNの積層の可能性を示した重要な知見が得られたものと考えられる。また、ダブルパス法によるAlInNでは粉末状の結晶成長が起きたことは、気相中での均一核生成が起きていることを意味しており、この問題を解決するためには従来のホットウォール型ではなくコールドウォール型の反応装置とすることが有効であると期待される。このような問

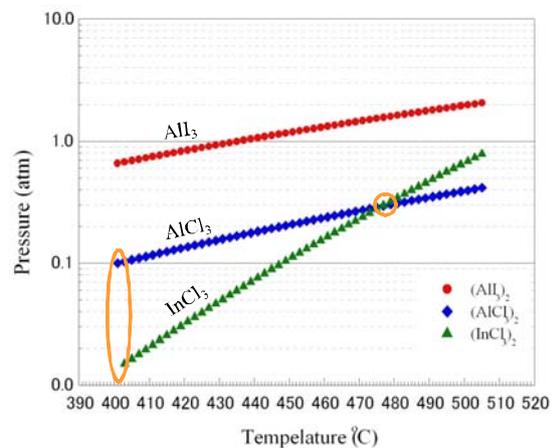


図1. AlI₃、AlCl₃、InCl₃各原料の蒸気圧曲線。400°C (Al-rich) および480°C (Al-In等量) で原料供給する条件により AlInNの成膜を行った。

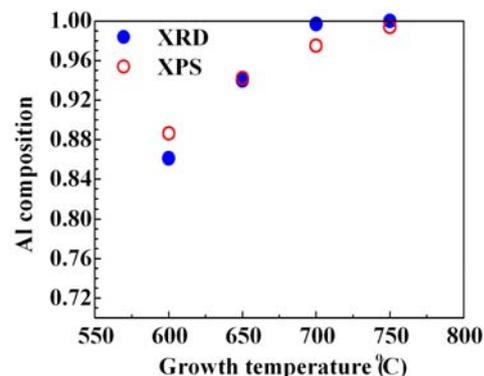


図2. AlCl₃、InCl₃混合原料を用いて作製したAlInNの組成と成長温度の関係。成長温度を変化させることにより薄膜の組成制御出来ることが明らかとなった。

題点とその対応策が見出されたことは本研究が将来的に発展していくために重要な知見が得られたものと考えている。

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)

〔学会発表〕(計5件)

①坂元 尚紀・村瀬 智宏・小金 達也・脇谷 尚樹・鈴木 久男、「APHCVD 法により作製された柱状 InN 結晶の結晶成長と配向性評価」、公益社団法人日本セラミックス協会 第26回秋季シンポジウム、2013年9月4日(水)～6日(金)、会場：信州大学(長野キャンパス)

②坂元尚紀・村瀬智宏・杉浦永・脇谷尚樹・鈴木久男、「APHCVD 法により作製された柱状 InN 結晶の成長メカニズムにおよぼす単結晶基板の影響」、公益社団法人日本セラミックス協会第2回関東支部若手研究発表交流会、2012年10月13日(土)、早稲田大学(西早稲田キャンパス)

③廣瀬将成・坂元尚紀・脇谷尚樹・鈴木久男、「大気圧ハライド CVD 法による AlInN の作製」、公益社団法人日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム、2012年9月19日(水)～21日(金) 会場：名古屋大学(東山キャンパス)

④小金 達也・杉浦 永・坂元 尚紀・脇谷 尚樹・符 徳勝・鈴木 久男、「大気圧ハライド CVD 法で作製したフラワー状窒化インジウムの成長メカニズム」、第28回日本セラミックス協会 関東支部研究発表会、2012年8月8日(木)～9日(金)、静岡大学浜松キャンパス

⑤M. Hirose, N. Sakamoto, N. Wakiya, and H. Suzuki, “Morphological control of aluminum nitride by atmospheric pressure halide chemical vapor deposition”, Joint Conference of 5th International Conference on Science and Technology for Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials, 2011.6.22～24, Mielparque yokohama

6. 研究組織

(1)研究代表者

坂元 尚紀 (SAKAMOTO NAONORI)

静岡大学・工学研究科・助教

研究者番号：80451996

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし