

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560370

研究課題名(和文)窒化インジウム系半導体のアンモニア分解触媒援用MOCVD法に関する研究

研究課題名(英文)Study on MOCVD growth of InN-based semiconductors using NH<sub>3</sub> decomposition catalysts

## 研究代表者

山本 あき勇 (Yamamoto, Akio)

福井大学・産学官連携本部・客員教授

研究者番号：90210517

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：NH<sub>3</sub>を窒素源とするInNのMOCVD成長では、500 程度の低温で高密度の活性窒素が供給できれば、高品質のInN結晶が得られることが期待される。そのような観点からInNのNH<sub>3</sub>分解触媒援用MOCVD成長の研究を行った。今回、NH<sub>3</sub>分解触媒として日本触媒化成(株)製N134を使用することにより、通常のMOVPE成長での最適成長温度600 よりも150 低い450 でも単結晶InN膜が成長できること、さらに、成長温度500 付近ではマイグレーション効果の著しい増大が生じることを見出した。これらの結果はNH<sub>3</sub>分解触媒援用MOCVD成長法がInN系材料の将来性のある成長方法になることを示している。

研究成果の概要(英文)：In the MOCVD using NH<sub>3</sub> as a nitrogen source, the growth a high quality InN is expected if a high density of active nitrogen species such as NH<sub>2</sub> is supplied at a low growth temperature (500 deg. C or less). In this study, the MOCVD growth of InN using NH<sub>3</sub> decomposition catalyst is investigated. As a NH<sub>3</sub> decomposition catalyst, the N134 ammonia decomposition catalysts produced by JGC Catalysts and Chemicals Ltd, Japan is employed in this study. It is found that single-crystalline InN can be grown even at 450 deg. C, which is much lower than the optimum growth temperature (600 deg. C) in the conventional MOCVD of InN. In addition, it is found that the migration of growing InN on GaN surface is highly enhanced at around 500 deg. C. Films of InGaN with InN content around 30 % is proved to be grown even at 480 deg. C. These results clearly indicate that the catalyst-assisted MOCVD can become a powerful method for film growth of high-quality InN-based materials in the near future.

研究分野：半導体デバイス

キーワード：窒化インジウム アンモニア MOCVD 触媒

## 1. 研究開始当初の背景

申請者は10年以上に渡って窒化インジウム(InN)のMOCVD成長の研究を進めてきた。その過程で、残留キャリア濃度  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、電子移動度  $1100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  というMOCVD成長InNとしては世界最高品質の結晶が実現できることを明らかにした。この技術は、InNの禁止帯幅が従来の約2 eVではなく約0.7 eVであるという発見に大きく貢献した。しかしながら、このようなMOCVD成長InNの特性はデバイス応用の観点からは十分ではなく、また、分子線エピタキシ(MBE)法によるInNに比べてもかなり劣るものである。しかも、上記の特性を有するInN結晶はNH<sub>3</sub>流量20 ℓ/min、NH<sub>3</sub>/トリメチルインジウム(TMI)供給モル比  $10^5$  という大量のNH<sub>3</sub>供給の条件下でのみ実現される。その原因は、600 程度の成長温度ではNH<sub>3</sub>の熱分解率が極めて低いために成長環境での活性窒素不足が生じ、NH<sub>3</sub>/TMI比を  $10^5$  と大きくしても活性窒素不足が十分に解消されないためである。さらに大量のNH<sub>3</sub>供給は基板表面の温度低下をもたらし、成長種の表面マイグレーション能力の低下による成長結晶の結晶粒径の減少という問題を引き起こすことがわかった。更なる問題として、InNの最適成長温度と考えられている600 付近でも成長したInNが熱劣化することがわかっている。このように、最適成長温度600 はNH<sub>3</sub>の熱分解率の向上と成長したInNの熱劣化抑制とのtrade-offの関係で決まっているもので、決して最適成長温度と呼べるものではないことがわかっている。従って、本質的な解決には、600 以下の低温でNH<sub>3</sub>の分解効率を大幅に向上させることができる技術の開発が必須である。

そこで、申請者らは、燃料電池用水素発生器において白金(Pt)などの白金族金属がNH<sub>3</sub>分解用触媒として使用されていることに注目し、Pt線やIr線をMOCVD用反応管のNH<sub>3</sub>導入管内に装填し、InNならびにGaNの成長における効果を調べた。その結果、InNに関しては、従来法に比べて、NH<sub>3</sub>供給量が約1/2、成長温度が50 低い条件で、残留キャリア濃度  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、電子移動度  $1350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、X線ロックアップ半値幅500 arcsec という優れた結果を得た。さらに、GaNの低温(～600 )成長においては、通常の触媒なしでの成長に比べ、マイグレーション効果の促進による結晶性向上と成長結晶への炭素(C)汚染の大幅(約2桁)低減の効果があることを見出した。

上記のように、PtやIrなどの白金族触媒の採用によって成長結晶の品質向上は確認できたが、InNやGaNの成長挙動が大幅に変化するということは観察されなかった。その主な原因としては、触媒として線状金属を用

いたため、分解反応を起こさせるための十分な表面積が確保できなかったためであると考えられる。

## 2. 研究の目的

そこで、本研究では白金族金属に代って表面積が大きくできるセラミック製のペレット状NH<sub>3</sub>分解触媒を探索し、そのような触媒の採用が窒化物半導体のMOCVD成長挙動にどのような影響をもたらすのかを明らかにすることを目的とした。

具体的には以下の3項目を明らかにすることとした。

- (1) NH<sub>3</sub>の分解温度、分解種に関する検討：NH<sub>3</sub>分解触媒用MOCVD技術の基本情報となるであろうNH<sub>3</sub>の分解開始温度、分解速度、ならびに分解種に関する知見を得る。
- (2) 新規NH<sub>3</sub>分解触媒の探索と新規反応管の開発：大きな表面積を有し、かつ、InNの成長に害をもたらさない触媒を探索するとともに、そのような触媒が収容できる反応管を開発する。
- (3) 新規NH<sub>3</sub>分解触媒を用いたInNの成長挙動の解明。

## 3. 研究の方法

- (1) NH<sub>3</sub>の分解温度、分解種に関する検討：触媒としては従来のPt触媒を用い、触媒槽を通過したガスを四重極質量分析計を用いて分析した。
- (2) 新規NH<sub>3</sub>分解触媒の探索と新規反応管の開発：市販品を中心にペレット状NH<sub>3</sub>分解触媒を探索するとともに、それらを容易に収容でき、かつ、各種の加熱テストや成長実験ができる反応管構造を開発した。
- (3) 新規NH<sub>3</sub>分解触媒を用いたInNの成長挙動の解明：(2)の検討で得たNH<sub>3</sub>分解触媒と反応管構造を用いてInNの成長挙動を調べた。

## 4. 研究成果

- (1) 四重極質量分析装置を用いたNH<sub>3</sub>分解温度、分解種に関する検討

図1に示すような四重極質量分析計(Q-MS)とNH<sub>3</sub>分解炉を組み合わせた分析装置を作製し、触媒槽を通ったNH<sub>3</sub>ガスの分析を行った。図2に、検出された各種エレメントの触媒温度依存性を示す。この結果からわかるように、InN等の合成反応に関与すると考えられているNH<sub>2</sub>、NH、Nは触媒温度が室温から1000 までほとんど一定であった。NH<sub>2</sub>などの活性種が触媒温度に依存せず室温から生成されているとは考え難い。従って、検出されたNH<sub>2</sub>等がQ-MS内で生成されていることを示していると考えるのが妥当であろう。一方、この結果からNH<sub>2</sub>などの活性種が形成されていないと断定することはできない。なぜならば、

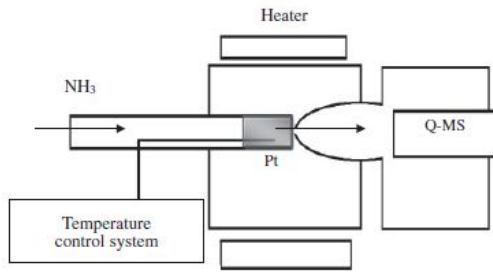


図 1. NH<sub>3</sub>分解種分析システムの概要

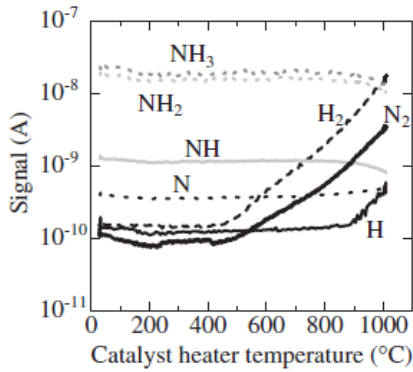


図 2. 検出された各種元素の触媒温度依存性

触媒温度 400 以上で N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>が急激に増加しており、これらは NH<sub>3</sub>の分解によって生成されたものであるからである。すなわち、NH<sub>3</sub>の分解過程で NH<sub>2</sub>等の活性種は生成されているが Q-MS に届くまでの間に消滅したと考えるのが妥当である。

以上示したように、NH<sub>2</sub>等の活性種の生成を Q-MS 分析により直接的に捉えることは出来なかったが、H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>の発生確認により NH<sub>3</sub>分解が触媒温度 400 以上で急激に起こることを確認することができた。

(2)ペレット状 NH<sub>3</sub>分解触媒を用いた InN の成長

市販品を中心にペレット状 NH<sub>3</sub>分解触媒を探索するとともに、それらを容易に収容でき、かつ、各種の加熱テストや成長実験ができる反応管構造を開発した。図 3 にその概略図を示す。NH<sub>3</sub>分解触媒として、種々の市販品を検討した結果、日本触媒化成(株)製 N134 を用いることとした。また、このようなペレット状 NH<sub>3</sub>分解触媒が内蔵できる石英反応管を開発し、図 3 に示すように、TMI 等の有機金属は横方向に導入し、一方、NH<sub>3</sub>は触媒槽を経て上方から吹き出す構造にした。これによって、有機金属と活性窒素との基板到達前反応を抑制できた。

図 4 に、成長ガス圧 76Torr、NH<sub>3</sub>流量 10 ℓ/min、NH<sub>3</sub>/トリメチルインジウム(TMI)供給モル比 1.5x10<sup>4</sup>で GaN/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上に 500 および 600 で成長させた InN 膜の X 線 2 / 回折図形を示す。この結果からわかる

ように、基板温度 600 では InN がほとんど成長していないが、基板温度を 500 まで低下させると InN の成長量は 2 桁以上増加する。そこで、基板温度を 450 ~ 600 の範囲に変化させ成長させた InN の X 線回折強度の変化を調べた。結果を図 5 に示す。ここでは、InN 回折強度を下地の GaN 回折強度で規格化して、金属 In の回折強度とともに示した。従って

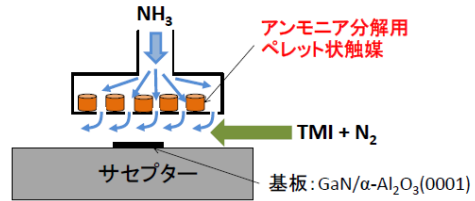


図 3. ペレット状 NH<sub>3</sub>分解触媒を内蔵した反応管の概略

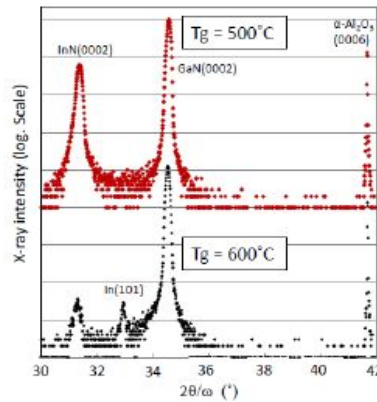


図 4. GaN/ α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上に 500 および 600 で成長させた InN 膜の X 線 2 / 回折図形

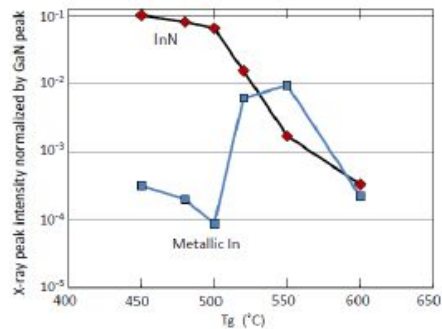


図 5. GaN/ α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上に 450 ~ 600 で成長させた InN 膜の X 線回折強度(下地 GaN のピーク強度で規格化)

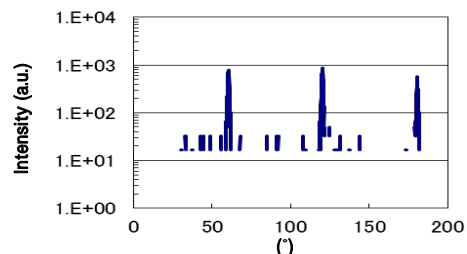


図 6. 450 成長 InN 膜の(10-11)面の スキャン結果

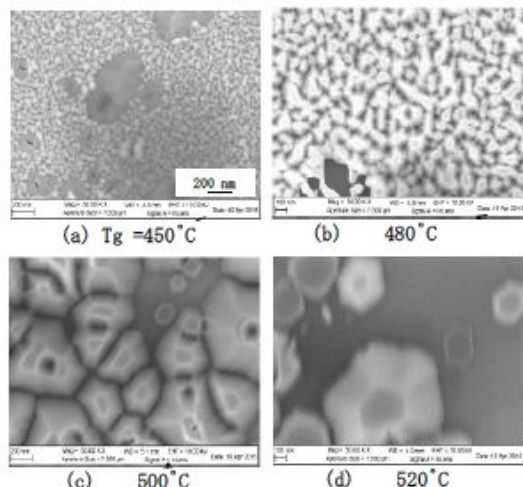


図7. GaN/  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  基板上に 450 ~ 520 で成長させた InN 膜の表面モフォロジー

縦軸は InN の成長量 (速度) に対応する。この結果から、InN の成長量は基板温度の低下とともに増大し、今回の検討の範囲では 450 で最大値を示した。この結果からは 450 以下でも InN の成長が可能であることが十分予想される。このように、 $\text{NH}_3$  分解触媒の採用によって、通常の MOCVD 成長での最適温度 600 に比べ 150 も低い温度でも InN が成長できることがわかった。このことから、ペレット状触媒によって  $\text{NH}_3$  が効果的に分解されていると考えることができる。また、通常の MOCVD 成長では、成長温度を 550 程度に下げた場合、六方晶 InN に立方晶 InN が混入して成長することが知られているが、今回の場合、図 6 の X 線回折 スキャンの結果が示すように、基板温度 450 でも立方晶の混在はみられないことがわかった。

図 7 は GaN/  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  基板上に 450 ~ 520 の基板温度で成長させた InN 膜の表面モフォロジーである。この結果から成長温度 500 付近から InN 結晶粒の粒サイズが急激に大きくなっていることがわかる。この結果は、図 5 において InN の成長速度が急激に低下した現象と対応しており、基板表面での InN のマイグレーションが急激に増大した結果であると考えられる。すなわち、マイグレーションが増大した結果、InN の基板表面への付着効率が低下したものと考えられる。このようなマイグレーションの増大は欠陥の少ない結晶を成長させるうえでは重要な要素であり、特に、500 という低温でそれが実現されていることは、本技術が熱的安定性に乏しい InN 系化合物半導体の結晶成長技術として将来性が高いことを示している。

以上示したように、ペレット状  $\text{NH}_3$  分解触媒を用いた InN 成長において、従来とは大きく異なる成長挙動を確認するとともに、従来技術よりも 100 低い 500 程度の低温でマ

イグレーションの大幅増大が実現されることを見出した。これらのことから、本技術が熱的安定性に乏しい InN 系化合物半導体の結晶成長技術として有望であることがわかった。

残された課題として、

- (a)  $\text{NH}_3$  分解活性種の寿命測定 (推定)
  - (b) マイグレーションの大幅増大の原因解明、
  - (c) 成長膜の電氣的・光学的特性の測定とそれらの成長条件依存性、
  - (d) GaN、InGaN 等の他材料への適用性、
- を明らかにすることが必要である。これらを明らかにすることによって、本技術の実用的な有用性が明らかになるものと考えられる。

#### < 引用文献 >

- A. Yamamoto et al., Phys. Stat. Sol. (c), **3**, 2006, 1527-1530.
- V. Yu. Davydov et al., Phys. Stat. Sol. (b), **230**, 2002, R4-R6.
- A. Yamamoto et al., J. Cryst. Growth, **311**, 2009, 4636-4640.
- K. Sasamoto et al., J. Cryst. Growth, **314**, 2011, 62-65.
- K. Sasamoto et al., Phys. Stat. Sol. (c), **8**, 2011, 2092-2094.

#### 5 . 主な発表論文等

[ 雑誌論文 ] ( 計 10 件 )

- 1) A. Yamamoto, T. Md. Hasan, K. Kodama, N. Shigekawa, M. Kuzuhara, " Thick (~1 $\mu\text{m}$ ) p-type  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x \sim 0.36$ ) grown by MOVPE at a low temperature (~570 $^\circ\text{C}$ ) ", Phys. Stat. Sol. (b), 査読有, **252**, 2015, 909-912.
- 2) A. Yamamoto, T. Md Hasan, K. Kodama, N. Shigekawa, M. Kuzuhara, J. Cryst. Growth, 査読有, **419**, 2015, 64-68.
- 3) A. Yamamoto, Md. Tanvir Hasan, A. Mihara, N. Narita, N. Shigekawa, M. Kuzuhara, " Phase separation of thick (>1  $\mu\text{m}$ )  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x \sim 0.3$ ) grown on  $\text{AlN}/\text{Si}(111)$ : Simultaneous emergence of metallic In-Ga and GaN-rich InGaN ", Appl. Phys. Express, 査読有, **7**, 2014, 035502.
- 4) K. Sugita, D. Hironaga, A. Mihara, A. Hashimoto, A. Yamamoto, " Catalyst Temperature Dependence of  $\text{NH}_3$  Decomposition for InN Grown by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy ", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, **52**, 2013, 08JD04.
- 5) A. Yamamoto, A. Mihara, Y. Zheng, and N. Shigekawa, " A Comparative Study on Metalorganic Vapor Phase Epitaxial InGaN with Intermediate In Compositions Grown on GaN/Sapphire Template and  $\text{AlN}/\text{Si}(111)$  Substrate ", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, **52**, 2013, 08JB19.

- 6) A. Yamamoto, A. Mihara, D. Hironaga, K. Sugita, A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, N. Shigekawa, N. Watanabe, Phys. Stat. Sol. (c), 査読有, **10**, 2013, 437-440.
- 7) Md. R. Islam, Md. R. Kaysir, Md. J. Islam, A. Hashimoto, A. Yamamoto, "MOVPE Growth of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x\sim 0.4$ ) and Fabrication of Homo-junction Solar Cells", J. Mater. Sci. Technol., 査読有, **29**, 2013, 128-136.
- 8) A. Yamamoto, A. Mihara, N. Shigekawa, and N. Narita, "Marked suppression of In incorporation in heavily Si-doped  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x\sim 0.3$ ) grown on GaN/ $-\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  template", Appl. Phys. Lett. 査読有, **103**, 2013, 082113.
- 9) A. Yamamoto, D. Hironaga, A. Mihara, Y. Muramatsu, K. Sugita, A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, N. Shigekawa, and N. Watanabe, "MOVPE growth of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x\sim 0.5$ ) on Si(111) substrates with a pn junction on the surface", Phys. Stat. Sol. (c), 査読有, **10**, 2013, 437-440.
- 10) K. Sugita, T. Hotta, D. Hironaga, A. Mihara, A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto, "Highly enhanced migration in Pt-catalyst-assisted MOVPE InN by controlling the catalyst temperature", Phys. Stat. Sol. (c), 査読有, **9**, 2012, 697-699.

〔学会発表〕(計 4 件)

- 1) 山本暁勇, 児玉和樹, 野村裕之, 葛原正明, "アンモニア分解触媒援用 MOVPE 法による InN の低温成長", 第 7 回 窒化物半導体結晶成長講演会(プレ ISGN-6), 2015 年 5 月 7 日, 東北大学(宮城県仙台市)
- 2) A. Yamamoto, K. Sugita, "Growth of InN by the conventional, ArF excimer laser-assisted, and Pt catalyst-assisted MOCVD methods", Intensive Discussion on Growth of Nitride Semiconductors, Oct.22, 2012, 東北大学(宮城県仙台市).
- 3) K. Sugita, D. Hironaga, A. Mihara, A. Hashimoto, A. Yamamoto, "Catalyst temperature ( $\text{RT}\sim 1000^\circ\text{C}$ ) dependence of  $\text{NH}_3$  decomposition for MOVPE growth of InN" 2012 International Workshop on Nitride Semiconductors, Oct.18, 2012, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市).
- 4) A. Mihara, Y.D. Zheng, D. Hironaga, A. Hashimoto, N. Shigekawa, A. Yamamoto, "A comparative study on MOVPE InGaN with intermediate In compositions grown on GaN/sapphire template and AlN/Si(111) substrate", 2012 International Workshop on Nitride Semiconductors, Oct.16,2012, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)  
取得状況(計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山本あき勇(Akio Yamamoto)  
福井大学・産学官連携本部・客員教授  
研究者番号: 90210517