

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656032

研究課題名(和文)ヒドラジンスラスタ技術を転用した窒化物半導体成長のための化学気相成長技術

研究課題名(英文)CVD method diverted from hydrazine thruster technique for the growth of gallium nitride thin film

研究代表者

安井 寛治 (Yasui, Kanji)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：70126481

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：Ruナノドットを担持したZrO<sub>2</sub>粒子及び、多孔性Ir繊維上に担持したRuナノ粒子複合触媒上でのヒドラジンの自己発熱反応により高温の窒素系プリカーサを生成すること。窒素系プリカーサとGa原料(TMGa)ガスとの反応により形成した高エネルギーGaNプリカーサを用いることで窒化物半導体薄膜の低温成長を実現することを目的に研究を行った。結果、Ruナノドットを担持したZrO<sub>2</sub>触媒へのヒドラジンのパルス供給により高エネルギー窒素系プリカーサの生成に成功し、600℃の低温でサファイア基板上にc軸配向したGa<sub>2</sub>N膜の成長に成功した。ただIr繊維上へのRuナノ粒子の担持は成功せず複合触媒の作製は実現出来なかった。

研究成果の概要(英文)：This research was carried out to establish a new CVD method diverted from hydrazine thruster technique. The preparations of zirconia catalyst dispersed with Ru nanoparticles and complex catalyst comprised of porous Ir fibers dispersed with the Ru nanoparticles were tried. Although the preparation of the zirconia catalyst dispersed with Ru nanoparticles was successful, the preparation of the complex catalyst was unsuccessful. By the supply of hydrazine gas with pulse mode to the Ru nanoparticle dispersed zirconia catalyst, stable exothermic reaction took place, and high-temperature nitrogen precursors were generated. GaN epitaxial films were grown on c-plane sapphire substrates at 600 degree C using the high-energy GaN precursors generated by a reaction between the high-temperature nitrogen precursors and trimethylgallium. The GaN film exhibited a sharp bandedge emission at 364 nm, although a broad emission peak was also observed at 600 nm.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：薄膜 触媒反応 窒化物半導体

1. 研究開始当初の背景

現在、窒化ガリウム(GaN)系半導体を用いた青色レーザーダイオード(LED)や白色発光ダイオード(LED)が実用化されている。白色LEDの発光効率は既存の照明光源を凌駕するまでになり照明機器の省エネ化が一気に進もうとしている。ただGaN系半導体薄膜の作製には、MOCVD法が用いられ大量の資源(窒素原料ガス、キャリアガス)や消費電力が必要であり製造過程において省資源、省エネルギー化を進めることが求められる。研究代表者はこれまでメッシュ状加熱金属触媒体を用いたホットワイヤCVD(Cat-CVD)法により水素やアンモニアガスを高効率に分解、炭化ケイ素(SiC)やGaNの低温成長に関する研究を行ってきた。その結果、タングステン(W)メッシュ上で生成した高密度水素ラジカルを用いることでSiC結晶膜の低温成長には成功したものの、WやRuメッシュ上で生成した窒素系ラジカル(NH<sub>x</sub>)のエネルギー状態は低く、GaN結晶の低温成長にはまだ成功出来なかった。その後、Ruナノ粒子触媒上でのヒドラジンの自己発熱反応により高エネルギーの窒素系ラジカルの生成を試み800以上の高エネルギー窒素系ラジカルを生成することに成功し特許申請をした(安井他、「金属窒化物薄膜の製造方法」特願2007-189475、特開2009-49392)。しかし、ニードルバルブによるヒドラジンガス供給では爆発的な反応が生じたりするものの安定な反応が実現出来ず、CVDプロセスに適用出来るような窒素系ラジカルビームを安定に出力することが出来なかった。さらにRuナノ粒子を担持したセラミック触媒表面でのヒドラジン分解反応に関する研究の中でイリジウム(Ir)触媒がより高融点でありRuと共にヒドラジン分解触媒としても有効であることや、Ir-Ir結合を主鎖とする金属錯体の還元熱分解法により比表面積の大きなサブミクロン径の多孔性繊維状Irの作製技術(丸子他、特許第4080257号)があることを見出し、さらに塩化Ru酸塩に含浸することで繊維状Irの表面にRuナノ粒子の表面析出も可能で10-100m<sup>2</sup>/gの比表面積を有するIr・Ru複合触媒も作製出来るのではないかとこの予測を得た。

2. 研究の目的

本研究課題の目的は、比表面積が大きく高温で長寿命の触媒金属ナノ粒子を表面析出させたセラミック触媒と多孔性繊維状イリジウム(Ir)上に担持した触媒を用いて触媒表面でのヒドラジンの自己発熱反応を用いて高エネルギーラジカルビームを安定に生成し、それを反応源に用いた窒化物半導体薄膜の低温成長のためのCVDプロセスを構築することである。本技術を新規照明光源や短波長半導体レーザとして実用化された窒化ガリウム(GaN)を中心とする窒化物半導体製造用CVDプロセスに適

用することで製造プロセスでの省資源、省エネルギー化が大きく進む。本研究課題では、ルテニウム(Ru)ナノ粒子を表面析出させ比表面積を大きくしたジルコニア粒子触媒及び多孔性繊維状Ir上Ruナノ粒子担持複合触媒を作製する。触媒上へヒドラジンガスをミリ秒精度でパルス供給することにより安定な窒素系高エネルギーラジカルビームを形成する。そして金属原料ガスとの気相反応により金属窒化物プリカーサを生成しCVDプロセスに適用する技術を構築する。

3. 研究の方法

本研究計画の2年間で触媒反応を用いた窒化物半導体薄膜の低温エピタキシャル成長技術構築のため以下の実験を行った。

ジルコニア粒子に担持したRuナノ粒子触媒へミリ秒パルス幅でのヒドラジン供給法による高温発熱反応の安定な生成と窒素系高エネルギープリカーサービームの形成条件を確立すると共に、触媒容器温度の測定で触媒反応状態を評価する。

多孔性繊維状Irの作製、更にIr, Ruナノ粒子を表面析出させ比表面積を大きくした多孔性繊維状Ir触媒を作製しヒドラジンガスとの反応性を調べる。

窒素系高エネルギープリカーサービームとガリウム原料(TMGa)ガスとの気相反応によりGaNプリカーサーのビームを形成しサファイア基板にGaN薄膜を堆積させ従来法に比べて低温で窒化物半導体薄膜が成長するCVDプロセスを構築する。

4. 研究成果

(1) 自作の減圧CVD装置を用い装置内部にPtナノ粒子を担持したZr触媒粒子を触媒容器に充填し、触媒容器内へパルスバルブを用いてヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)ガスをミリ秒オーダーでパルスの供給することで、触媒表面で安定に反応させることが出来た。チャンバーのビューイングポートを通して放射温度計を用いて触媒容器の表面温度をモニターしたところ600以上の高温に達していることが

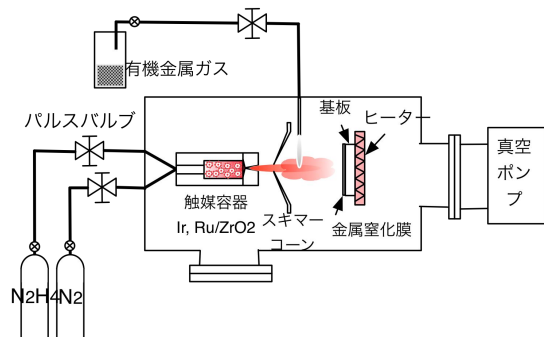


図1 CVD装置の構造

分り触媒表面で高温の自己発熱反応が生じていることが確認出来た。

(2) 上記の触媒表面で生成した高温の窒素系プリカーサをノズルからチャンバー内に噴出し、チャンバー内で Ga 原料であるトリメチルガリウム(TMGa)ガスを同様にパルス供給し気相中で反応させることで、高エネルギーGaN プリカーサを形成、c 面サファイア基板上に供給し GaN 膜成長を行った。得られた膜について X 線回折測定を行った結果、成長に先立ってサファイア基板表面の窒化を行わなかった場合、800 の高温成長でも c 軸配向性を示さず、(0002)面回折に加え(10-10)や(10-11)面回折のピークが見られ配向性を示さない他結晶膜であることが分かった。そこでサファイア基板にヒドラジン分解により生成した高エネルギープリカーサを供給することによる窒化プロセスを行った後、TMGa ガスを供給、同様に GaN 膜の成長を行ったところ 600 という低温で c 軸配向性を示す GaN 膜の成長に成功した。また原子間力顕微鏡による表面モフォロジーの測定では窒化プロセスを行わなかった場合、GaN 膜の平均面粗さは 244nm であったのに対し、窒化プロセスを行った後、600 の低温成長を行った GaN 膜の平均面粗さは 35nm と nm レベルの平坦性は得られなかったものの平均面粗さが大きく改善された。一方、同じ CVD 装置を用いて触媒を用いずアンモニアと TMGa を原料に減圧 MOCVD 法により成長実験を行ったところ 600 では結晶膜の成長を確認出来なかった。このことから触媒反応を用いた本 CVD 法により従来の MOCVD 法よりも低温で GaN 成長が実現出来ることが示唆された。また室温でのフォトルミネッセンス測定を行った結果、600nm 付近に欠陥に由来するブロードな可視発光成分が観測されたものの、同時に 364nm に半値全幅 13nm のシャープなバンド端発光を観測し、光学的にも比較的良好な結晶膜を得ることが出来た(図 2 参照)。

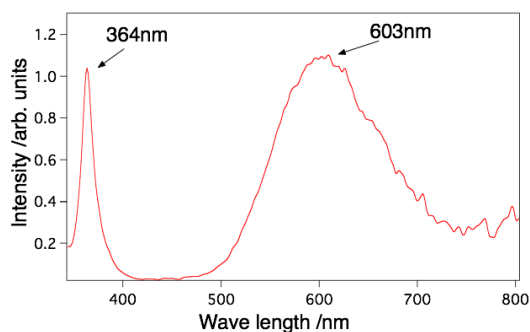


図3 窒化プロセス後600 で成長した GaN 膜の室温フォトルミネッセンススペクトル

(3) 多孔性繊維状 Ir の作製には成功したものの、多孔性繊維状 Ir 表面への Ir 及び Ru ナノ粒子の担持実験を行ない Ir 繊維 Ir 粒子および Ir 繊維 Ru ナノ粒子複合触媒の作製

を試みたが担持には成功せず、ヒドラジンガスとの明確な反応も確認出来なかった。明確な原因は不明であるが酸化物セラミクス表面に比べ Ir 金属繊維表面では Ir 及び Ru ナノ粒子の吸着能が弱いものと推察された。

#### 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)

Kanji Yasui, Yuusuke Teraguchi, Yuta Nakazawa, Yasuaki Komae, Epitaxial growth of gallium nitride thin films by catalytic reaction on Ru Nanoparticles, International Journal of Materials Engineering and Technology, 査読有 Accepted in 3 June 2014, in press.

〔学会発表〕(計 3 件)

Yuta Nakazawa, Tomoya Nishiyama, Masahiro Tanikawa, Kazuyuki Tamura, Kanji Yasui, Growth of gallium nitride thin films using a catalytic reaction on Ru nanoparticles, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Sept. 16-19, 2013, Kyotanabe, Japan.

Yuta Nakazawa, Tomoya Nishiyama, Masahiro Tanikawa, Kazuyuki Tamura, Kanji Yasui, Epitaxial growth of gallium nitride thin films using a catalytic reaction on Ru nanoparticles, The 4<sup>th</sup> International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanomaterials, June 17-20, 2013, Ishikawaongakudou, Japan.

谷川世大、中澤勇太、西山智哉、田村和之、安井寛治、触媒反応生成高エネルギー窒素系プリカーサを用いた GaN 膜の成長、2013 年 電子情報通信学会総合大会、岐阜大学、2013 年 3 月 21 日、C-6-8.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：

種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

安井 寛治 (Yasui Kanji)  
長岡技術科学大学・工学部・教授  
研究者番号：70126481

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし