

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25790050

研究課題名(和文)新規ワイドギャップ半導体ScNのハライド気相成長法による高品質結晶成長

研究課題名(英文)Halide Vapor Phase Epitaxy of high-quality ScN

研究代表者

大島 祐一(Oshima, Yuichi)

独立行政法人物質・材料研究機構・光・電子材料ユニット・主任研究員

研究者番号：70623528

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ハライド気相成長法により、新規な窒化物半導体であるScNの結晶成長を検討した。独自開発による高耐食性反応炉により、不純物密度を劇的に低減した(従来比1/100-1/1000)。またサファイアM面およびR面基板上で単結晶成長に成功した。それらの結晶性が膜厚とともに向上することを見出し、報告されている中で最高の結晶品質を達成した。従来大きな問題であった不純物および残留キャリア濃度も1/100程度に低減することができた。

研究成果の概要(英文)：The heteroepitaxy of high-quality ScN layers was demonstrated by halide vapor phase epitaxy (HVPE). Single crystalline specular ScN(100) and ScN(110) films were successfully obtained on r- and m-plane sapphire substrates, respectively. Their crystal quality markedly improved with increasing the film thickness, achieving the most high-quality ScN films ever reported. Impurity concentrations of H, C, O, Si, and Cl were investigated by secondary ion mass spectrometry, and it was found that the impurity concentrations were dramatically decreased in comparison with that of HVPE-grown ScN films ever reported, which was probably thanks to the originally designed corrosion-resistant HVPE reactor. Hall measurements revealed that the residual free electron concentrations were remarkably decreased to be  $1e18$ - $1e20$  cm<sup>3</sup>, including the lowest value ever reported.

研究分野：窒化物、酸化物半導体のハライド気相成長法による結晶成長

キーワード：窒化物半導体 熱電変換 磁性半導体 太陽電池

### 1. 研究開始当初の背景

ScN は、1eV 前後の間接バンドギャップと 2.1 eV の直接バンドギャップを有する窒化物半導体である。GaAs を超える非常に大きなキャリア移動度が期待できること、窒化物としては飛び抜けた圧電効果や熱電効果を示すことなどから、様々な環境・エネルギー応用や多機能デバイスが期待できる魅力的な材料である。しかし、従来の ScN 膜の品質は非常に低く、不純物濃度も極めて高かった。また、ScN のドーピング制御は実現しておらず、残留キャリア濃度は  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上と強い n 型を示しており、半導体材料の要である電気特性の制御は全く目処が立っていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、ScN の高速・高品質成長の指針を確立し、ScN 中の結晶欠陥や不純物を低減することで電気特性制御の大きな障害となっている残留キャリア濃度を低減し、デバイス応用への道を拓くことである。

### 3. 研究の方法

本研究では、ScN 膜の成長方法として、GaN などの III-V 族化合物半導体の高速・高品質な製膜法として実績のあるハライド気相成長法(HVPE 法)を用いた。本法では、塩化スカンジウムとアンモニアとの化学反応により ScN を成長させる。しかし、Sc やその塩化物は極めて腐食性が強く、過去に試みられた ScN の HVPE 成長では、反応炉構成部材の腐食により不純物汚染が著しかった。そこで、本研究ではそれらの原料に腐食されない材料を探索の上で反応炉を設計・製作した。また、やむを得ず耐腐食材料が使えない部分では水冷化やガスパージによる保護を行い、腐食を防ぐ工夫を盛り込んだ。本研究で用いた HVPE 炉の概略図を図 1 に示す。

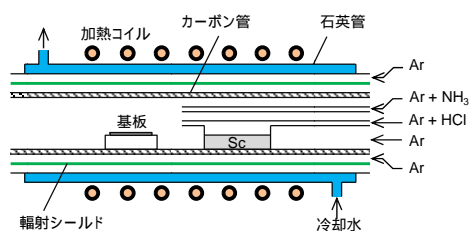


図 1

また、一般に薄膜結晶の成長においては基板材料の選定は結晶品質を大きく左右する重要なファクターである。特に、ScN はヘテロエピタキシーで製膜せざるを得ないため、基板の選択は重要である。しかし、ScN の HVPE においてどのような基板が適切であるかは必ずしも十分な探索がなされていなかった。そこで、様々な基板上に ScN の成長を試み、単結晶膜の実現可能性や結晶性の観点から探索を行った。

さらに、HVPE は高速成長に有利な手法といわれるが、ScN に関しては殆ど検討が進んでいない状況であった。そのひとつの原因としては、塩化スカンジウムとアンモニアとの反応性が非常に高く、基板にたどり着く前に気相反応を起こしてしまうことが考えられる。この観点から成長条件やガスの流し方を工夫し、高速成長の可能性を模索した。

育成した ScN の各種特性を評価した。評価手法としては X 線回折、電子顕微鏡、光透過率測定、SIMS 分析、ホール測定等を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) 成長装置の改善

本研究では腐食性の強い Sc およびその塩化物を原料として用いる。そこで、特に腐食対策に配慮した HVPE 炉を用いた。しかし実際に結晶育成を行うと、想定外の部材の腐食が起こった。また、原料同士の気相反応により基板上で結晶成長が起こらなかったり、原料ノズルへのデポ堆積により成長の再現性が悪い等の不具合があった。そこで使用部材やフローチャネル構造をさらに見直し、これらの問題を解決し、成長実験を安定的に行えるようにすることに成功した。

#### (2) 成長用基板の探索

サファイア(c, a, m, r 面)、MgO、YSZ、GaN、AlN を ScN の成長用基板として試み、サファイア m, r 面上でそれぞれ ScN(110)、ScN(100)の単結晶膜を成長することができた。それぞれの膜の X 線極点図を図 2(a),(b) に示す。なお、サファイア c, a 面と AlN では複数の結晶配向が混在した ScN 膜が得られた。また、MgO、YSZ、GaN では基板の腐食に起因すると考えられる膜剥離が著しく、評価を行うことができなかった。

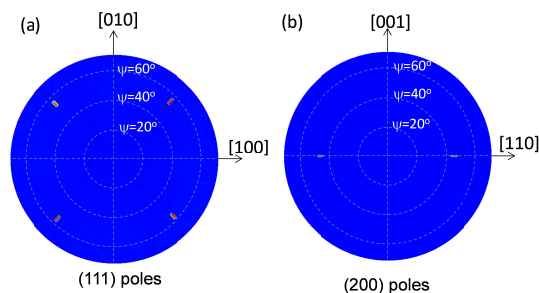


図 2

#### (3) 成長条件の最適化

原料分圧、成長温度、リアクタ内のガスフローパターンを調節し、成長速度  $5 \mu\text{m/h}$  を達成した。これは、これまで報告された ScN 単結晶膜の成長速度としては最も速い。成長速度の原料分圧依存性を図 3(a)(b) に示す。高原料分圧における成長速度の低下は原料ガス同士の気相反応に起因すると考えられる。減圧成長などを行えば、さらに大きな成長速度が得られる可能性がある。

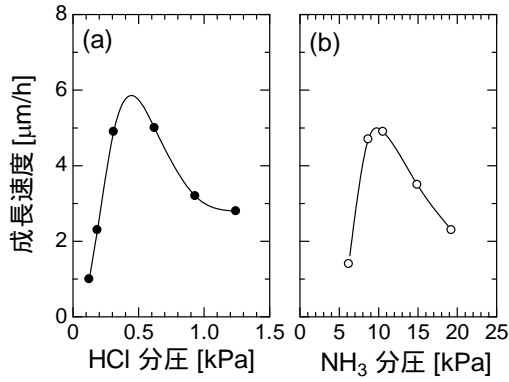


図 3

#### (4) 育成結晶の評価

育成した ScN 膜に関し、各種特性の評価を行った。表面はいずれも鏡面を呈した。ScN(100)膜および ScN(110)膜の X 線ロックアップカーブの膜厚依存性を図 4(a)(b)にそれぞれ示す。結晶性は膜厚の増大とともに劇的に改善し、厚さ約 40  $\mu\text{m}$  の ScN(110)膜で X 線ロックアップカーブ半値幅は 100 秒を下回った。これは報告されている中でもっとも狭い値であり、本研究により従来に比べて圧倒的に高品質な単結晶膜が実現したことを示している。

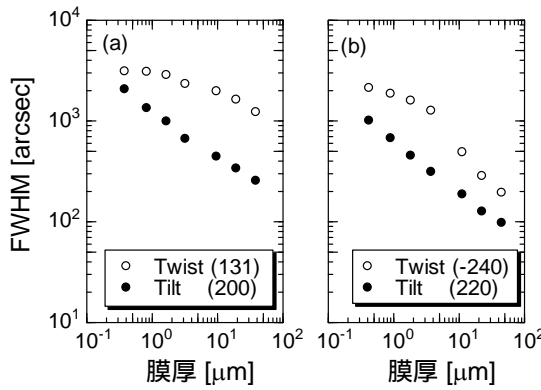


図 4

また、SIMS による不純物分析の結果を図 5 に示す。不純物濃度は従来報告値より 2 桁改善し、高純度結晶が育成できたことがわかった。これは、新規に構築した HVPE 炉が従来のものに比べて非常に耐食性が高いことを示している。また、透過反射スペクトルの解析から、直接バンドギャップの位置は約 2.06 eV (602 nm)であった(図 6)。この値は過去の報告値の中でも非常に小さく、低残留酸素濃度を裏付けている。

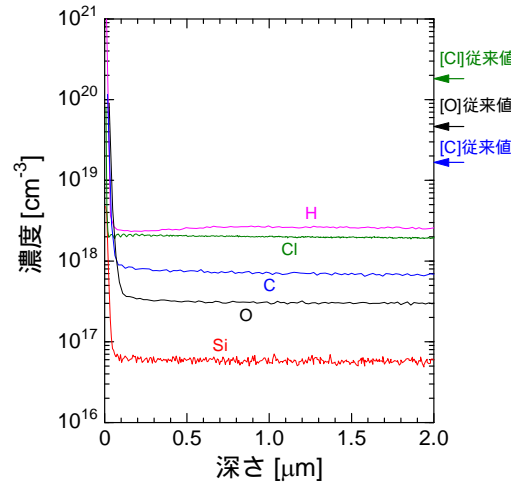


図 5

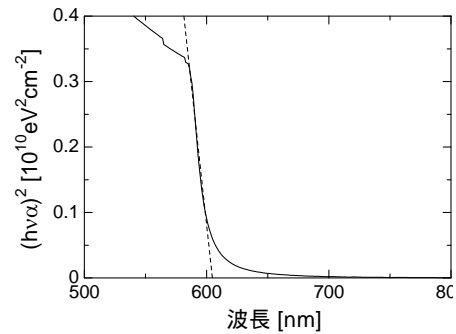


図 6

図 7 には室温における電子移動度と残留キャリア濃度との関係を示す。残留キャリア濃度も従来報告値より大幅に改善し、それに伴ってキャリア移動度も増大したことがわかる。キャリア移動度は高品質 GaN と同程度であった。

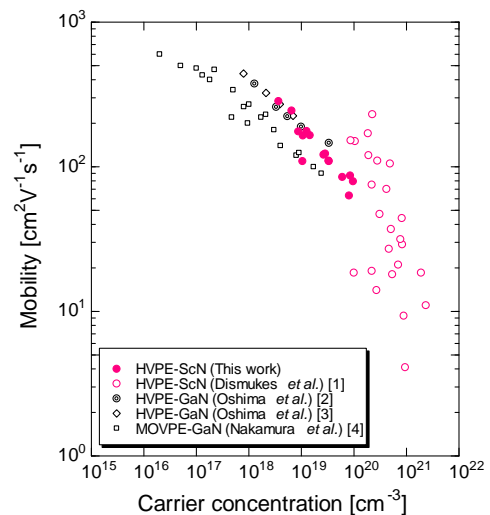


図 7

### (5) 残留キャリアの起源

改良した HVPE 装置により ScN の高品質単結晶膜の成長が可能になった。それらの残留キャリア濃度は、従来の報告に比べて 2 桁程度と大きく減少していた。また、不純物濃度も 2-3 桁の減少が見られた。しかしながら、残留キャリア濃度と減少した不純物濃度とは相関がみられず、残留キャリア濃度の起源は未だ不明のままである。そこで、残留キャリアの起源に関する知見を得るために、キャリア濃度の温度依存性を室温から液体窒素温度まで調査した。すると、キャリア濃度は最初は温度低下に伴って減少するが、やがて一定となり、試料によってはその後逆に若干の増大を示した(図 8)。同様の現象は基板界面付近に高キャリア濃度の縮退層を有する GaN や ZnO でも報告されている。今回の場合も、膜厚が大きいほどキャリア濃度が小さく測定される傾向も併せて考えると、そのような界面縮退層の存在が示唆される。界面縮退層の影響を見積り、ScN 膜本体の特性を抽出するには、さらに液体ヘリウム温度までキャリア濃度の温度依存性を測定することが有効であり、現在検討中である。なお、液体窒素温度において最大  $3000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度の移動度が得られた(図 9)。

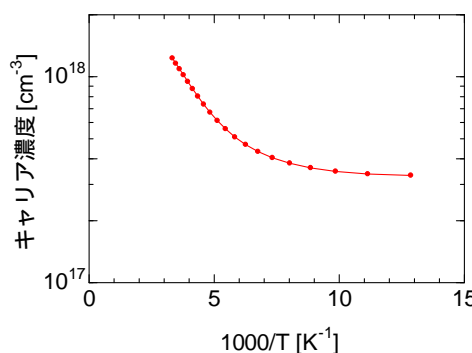


図 8

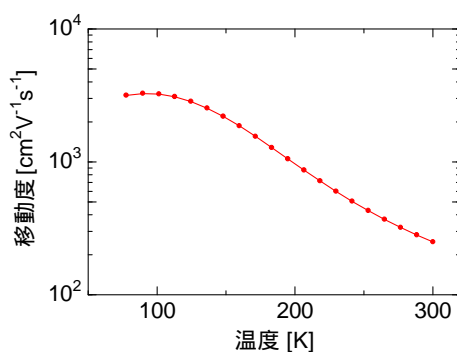


図 9

### (6) 熱電特性評価

ScN は、 $ZT = 0.3$  (800K) という、遷移金属窒化物としては非常に大きな性能指数が報告されており、熱電変換材料としても期待できる。そこで、得られた ScN 膜の熱電特性を評価した。その結果、室温において約  $200 \mu\text{V/K}$  と比較的大きなゼーベック係数を示すことがわかった。具体的な性能指数の測定は今後の課題である。

### (7) 光触媒機能の検証

ScN は約  $2.1 \text{ eV}$  の光学バンドギャップを有し、光触媒として機能する可能性がある。そこで、本研究による高品質 ScN 薄膜をメチレンブルー水溶液に浸漬し、太陽光照射下で退色の様子を調べた。その結果、ScN 薄膜を浸漬した溶液は、溶液だけの参照試料と比べて明らかに退色が早く、光触媒としての機能を有する可能性が示唆された。

### (参考文献)

- [1] J.P. Dismukes *et al.*, *J. Cryst. Growth* **13/14**, 365 (1972)
- [2] Y. Oshima *et al.*, *Phys. Status Solidi C* **4**, 2215 (2007)
- [3] Y. Oshima *et al.*, *J. Cryst. Growth* **312**, 3569 (2010)
- [4] S. Nakamura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1258 (1992)

### 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)

Yuichi Oshima, Encarnación G. Villora, and Kiyoshi Shimamura, Hydride Vapor Phase Epitaxy and characterization of High-Quality ScN epilayers, *Journal of Applied Physics*, 査読有り, Vol.115, (2014), 153508-1~8, DOI: 10.1063/1.4871656

〔学会発表〕(計 3 件)

大島 祐一, ガルシア ビジョラ、島村清史, ハイドライド気相成長法による窒化スカンジウム膜の成長と評価, 2014 年電気化学会秋季大会, 2014/9/28, 北海道大学高等教育推進機構, 札幌市

大島 祐一, ガルシア ビジョラ、島村清史, Hydride Vapor Phase Epitaxy and characterization of High-Quality ScN, *International Workshop on Nitride semiconductors 2014*, 2014/8/25, Wrocław Centennial Hall, Wrocław, Poland

大島 祐一, ガルシア ビジョラ、島村清史, HVPE 法による ScN の成長と評価, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会,

2014/3/18, 青山学院大学相模原キャン  
パス(神奈川県相模原市)

〔図書〕: 該当なし  
〔産業財産権〕: 該当なし  
〔その他〕: 該当なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

大島 祐一 (OSHIMA Yuichi)

独立行政法人 物質・材料研究機構 光・電  
子材料ユニット 主任研究員

研究者番号: 70623528

(2)研究分担者: 該当なし

(3)連携研究者: 該当なし

以下余白