

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04684

研究課題名(和文) 高電子移動度を有する窒化スカンジウム薄膜へのキャリアドーピングに関する研究

研究課題名(英文) Carrier doping in ScN films with high electron mobility

研究代表者

大垣 武 (Ohgaki, Takeshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点 電気・電子機能分野 電子セラミックスグループ
・主任研究員

研究者番号：80408731

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)： 高い電子移動度を有するScN薄膜のキャリア制御について検討した。MBE法を用いて、ScN薄膜、MgドープScN薄膜をMgO単結晶、サファイア単結晶上に作製し、その構造、電気特性について評価した。サファイア基板に高い結晶性をもったScN薄膜を成長させることに成功したが、それらはすべて、ScNの大きな非化学量論的組成に起因するn型の縮退半導体であった。さらに、プラズマ照射装置を作製し、MBE法で作製したScN薄膜に、窒素プラズマ処理を施した。その結果、薄膜のキャリア濃度の減少と移動度の増加が確認され、窒素プラズマ処理が、ScNのキャリア制御に有効であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)： Carrier doping in ScN films with high electron mobility was investigated. ScN films and Mg-doped ScN films were grown on MgO and sapphire substrates by a MBE method, and their crystallinity and electric properties were examined. Single crystalline films with high crystallinity were successfully obtained on sapphire substrates. All the obtained films were degenerate n-type semiconductor, which was likely owing to nonstoichiometry. The MBE grown ScN films were annealed with nitrogen radical irradiation. Their carrier concentration decreased with increasing the electron mobility. Nitrogen radical irradiation is probably a promising way to obtain carrier-controlled ScN films.

研究分野：結晶成長

キーワード：窒化スカンジウム 薄膜 分子線エピタキシー 電気特性 結晶構造

1. 研究開始当初の背景

窒化ガリウム (GaN) に代表される IIIb 族窒化物の光・電子デバイス研究の進展に伴い、ScN の半導体分野への応用が期待されている。例えば、111 配向 ScN と c 軸配向 GaN の小さな格子不整合を利用したヘテロ構造や、ScN の固溶による IIIb 族窒化物のバンドギャップ制御などが挙げられる。

Sc は、高価な元素ではあるが、地球上に豊富に存在し、資源的に恵まれた材料である。その窒化物である ScN は、岩塩型結晶構造の IIIa 族窒化物であり、非化学量論的組成に起因する欠陥から生成された高濃度キャリアを有する n 型半導体であるとされている (引用文献①)。しかしながら、高純度・高品質単結晶が得られていないことから、その光学特性、電気特性には不明な点が多く、例えば、バンドギャップは 0.9~1.3eV であるとの報告や、2.1~2.4eV であるとの異なる報告がなされている。ScN の特徴的な物性の一つとして、高い電子移動度が挙げられる。ScN はアンドープ結晶でも $10^{20}\sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$ の高いキャリア濃度を有しているが、その高いキャリア濃度にもかかわらず、 $200\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を超える移動度を示す。すなわち、非化学量論的組成に起因する欠陥を制御できれば、ヒ化ガリウム (GaAs) に匹敵する電子移動度を利用した半導体素子を実現する可能性がある (引用文献②)。

しかしながら、合成条件、結晶品質と電気特性の関係、合成後の処理による電気特性の制御など、ScN のキャリア制御に関する報告は少ない。

2. 研究の目的

本課題では、ScN のキャリア制御を目的として、次の 2 つのプロセスを用いて検討を行った。

一つ目は、「MBE 法による高品質薄膜の合成」である。これまでに得られていない高品質な ScN 薄膜を合成し、ScN の合成条件と電気特性・結晶性の関係から、キャリア制御の可能性を検討した。また、アクセプタとして期待される Mg を添加した ScN 薄膜の合成も検討した。二つ目は、「合成した ScN 薄膜へのプラズマ照射」である。合成した ScN 薄膜に窒素プラズマ・水素プラズマ照射を施し、ScN のキャリア制御を試みた。

3. 研究の方法

(1) MBE 法による高品質薄膜の合成

ScN 薄膜は、MBE 法を用いて作製した。Sc は高温型の K-cell から供給し、N は N_2 ガスをラジカルガンにより活性化して供給した。成長用基板には、ScN と同じ結晶構造を有する MgO 単結晶の 110 面、100 面を用いた。MgO は、高品質かつ大口径の良質単結晶を得ることが困難であり、潮解性も示すため、再現性の高い薄膜合成を行うことは難しい。そこで、安価で高品質な大口径基板材料として広く利用されているサファイア単結晶の m 面、

r 面も用いた。本研究では、低温堆積緩衝層プロセスなどは適用せずに、成長温度 $750\sim 900^\circ\text{C}$ で基板上に ScN 薄膜を直接成長させた。また、アクセプタとして期待される Mg を Sc、N と同時に K-cell から供給して、Mg ドープ ScN 薄膜の合成を行った。

作製した薄膜の結晶構造、表面構造は、RHEED、XRD、AFM、TEM を用いて評価した。電気特性は Hall 効果測定により評価し、光学特性は、分光光度計を用いて透過・吸収スペクトルを測定した。

(2) ScN 薄膜へのプラズマ照射

MBE 法で成長させた ScN 薄膜に窒素プラズマ・水素プラズマ照射処理を施すために、プラズマ照射装置を作製した。真空チャンバーに、窒素ガス・水素ガスを導入するガスライン、RF プラズマ生成装置、基板加熱機構を設置した。生成するプラズマの状態は、プラズマの発光スペクトルから評価した。

このプラズマ照射装置を用いて、MBE 法で合成した ScN 薄膜に、窒素プラズマ処理、水素プラズマ処理を施し、その電気特性の変化を評価した。

4. 研究成果

(1) MBE 法による高品質薄膜の合成

MgO(110)基板、サファイア m 面基板に作製した ScN 薄膜は、110 配向した単結晶 ScN 薄膜であった。サファイア m 面上に作製した ScN 薄膜は、MgO(110)基板上の薄膜に比べ、(220)ロックンクカーブ半値幅が小さく、Hall 効果測定から求めた移動度も高い値を示すことを明らかにした。また、サファイア m 面を用いることによる結晶性、移動度の向上は、成長温度が高くなるに従い顕著に表れた。サファイア m 面基板に作製した ScN 薄膜のキャリア濃度と移動度の Sc フラックス依存性を図 1 に示す。キャリア濃度は、Sc フラックスの増加に従い、 $10^{19}\text{cm}^{-3}\sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$ まで変化した。そのため、ScN の高いキャリア濃度は、その非化学量論的組成に依存していると考えられた。

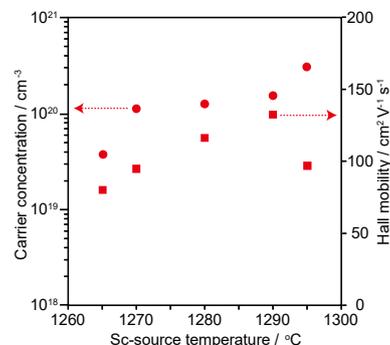


図 1 110 配向 ScN 薄膜のキャリア濃度と移動度の Sc フラックス依存性

MgO(100)基板、サファイア r 面基板上に作製した ScN 薄膜は、100 配向した単結晶 ScN 薄膜であった。ScN とサファイアのエピタキ

シャル関係は、(100)ScN // (1-102) α -Al₂O₃, [001]ScN // [1-120] α -Al₂O₃であった。図2に、N-rich 合成条件、Sc-rich 合成条件で作製したScN 薄膜の断面 TEM 像を示す。高分解能像からは、ScN 薄膜の[100]がサファイア[-1101]に数度チルトして成長していることが確認された。薄膜の成長方向と ScN 薄膜の[100]のなす角は1-2°であり、この角度は成長温度が高くなるに従い大きくなった。また、薄膜の結晶性は成長温度が高くなるに従い向上し、本課題において、最も結晶性の高い薄膜が得られた。

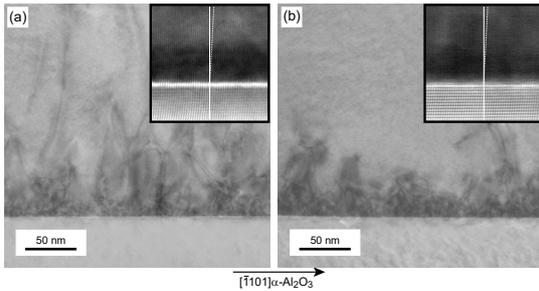


図2 N-rich 合成条件(a)、Sc-rich 合成条件(b)で作製した ScN 薄膜の TEM 像

異なる結晶構造、大きな格子不整合を有するにもかかわらず、サファイア r 面上に高品質 ScN 薄膜が得られたことから、そのヘテロ成長について、詳細な分析を行った。その結果、サファイア基板の積層方向の原子配列を原因とする ScN のチルト成長によって、大きな格子不整合による転位発生が抑制されていることを明らかにした (図3)。

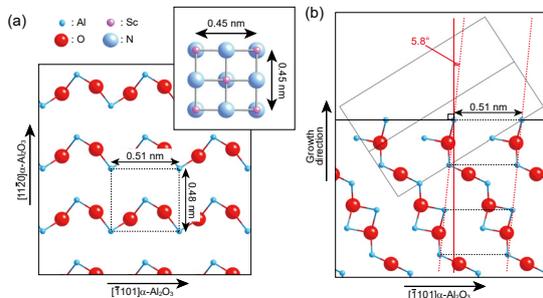


図3 サファイア r 面単結晶の表面(a)と断面(b)の原子配列

Hall 効果測定から求めた移動度は、成長温度の高い薄膜ほど大きな値を示した。図2に示したように、N-rich 合成条件と Sc-rich 合成条件では、Sc-rich 合成条件で作製した薄膜の方が高結晶性の薄膜が成長したが、移動度は、その境界付近の合成条件で最大値を示した。一方、キャリア濃度は、Sc 供給量が増加するに従い増加し、その値は $10^{19}\text{cm}^{-3}\sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$ であり、結晶性が向上しても、キャリア濃度の減少は確認されなかった。そのため、ScN の N 空孔や格子間 Sc がドナーとして機能すること、そのキャリア散乱によって移動度が変化することが明らかになった。

これらの高品質 ScN 薄膜の合成条件に基づき、Mg ドープ ScN 薄膜の合成を試みた。

しかしながら、アクセプタとして期待される Mg の添加による顕著なキャリア濃度の減少は確認されなかった。これは、高結晶性 ScN 薄膜を得るための高温成長条件では、供給した Mg が再蒸発してしまい、ScN 薄膜中に十分な量の Mg が添加できなかったためであると考えられた。

(2) ScN 薄膜へのプラズマ照射

MBE 法で合成した ScN 薄膜に、窒素プラズマ処理、水素プラズマ処理を施すため、プラズマ照射装置を作製した。安定したプラズマ状態での照射処理を行うために、プラズマの生成条件の探索を実施した。窒素プラズマは、高 RF 出力、低ガス流量で安定であったが、水素プラズマは、低 RF 出力、高ガス流量において安定したプラズマ状態を維持できることを明らかにした。図4に、プラズマ照射装置により生成した窒素プラズマ、水素プラズマの発光スペクトルを示す。それぞれの発光スペクトルには、原子状の活性種による強い発光ピークが確認された。これにより、プラズマによる試料への損傷が少ないプラズマ照射が可能となった。

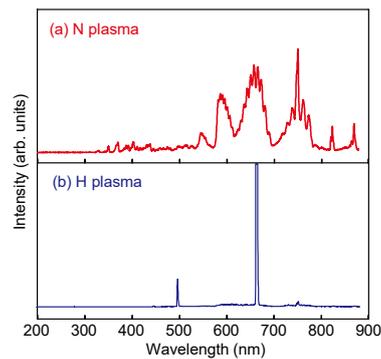


図4 プラズマ照射装置から生成された窒素プラズマ(a)と水素プラズマ(b)の発光スペクトル

このプラズマ照射装置を用いて、MBE 法で合成した ScN 薄膜に、窒素プラズマ照射処理、水素プラズマ照射処理、超高真空中の熱処理を行った。窒素プラズマでは、照射時間が長くなるに従い、ScN 薄膜のキャリア濃度が減少し、移動度が向上した。これは、非化学量論的組成に起因するドナーの減少によるものと考えられ、ScN の活性窒素雰囲気中での加熱処理によって、キャリア濃度の制御が可能であることが明らかとなった。一方、水素プラズマ、超高真空熱処理では、キャリア濃度の増加、移動度の低下が確認され、この変化は、水素プラズマ照射処理において顕著にみられた。これは、イオン化したドナーが増加しているためであると考えられ、ScN 中の水素がドナーとして機能することを示唆する結果となった。

<引用文献>

- ① T. Ohgaki et al., J. Appl. Phys., 114, 2013,

093704

- ② J.P. Dismukes et al., J. Cryst Growth, 13, 1974, 365-370

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- ① Takeshi Ohgaki, Isao Sakaguchi, Naoki Ohashi, Hajime Haneda, Heteroepitaxial growth and electric properties of (110)-oriented scandium nitride films, Journal of Crystal Growth, 査読有, 476, 2017, 12-16,
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.08.002

〔学会発表〕(計6件)

- ① 大垣 武、サファイア r 面上に作製した ScN 薄膜の構造と電子移動度、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年
② Takeshi Ohgaki, Molecular beam epitaxy growth of (100)-oriented ScN films, 2017 E-MRS Fall Meeting, 2017
③ Takeshi Ohgaki, Isao Sakaguchi, Naoki Ohashi, Hajime Haneda, Heteroepitaxial growth and electric properties (110)-oriented ScN films, STAC-10, 2017
④ Takeshi Ohgaki, MBE Growth of Scandium Nitride Films on M-face Sapphire Substrates, 10th Asian Meeting on Electroceramics, 2016
⑤ 大垣 武、サファイア r 面基板上への ScN 薄膜のヘテロエピタキシャル成長、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年
⑥ 大垣 武、(100)配向 ScN 薄膜の光・電気特性、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年

6. 研究組織

(1)研究代表者

大垣 武 (OHGAKI, Takeshi)

物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・
電気・電子機能分野・電子セラミックスグループ・主任研究員

研究者番号：8 0 4 0 8 7 3 1