

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22228

研究課題名(和文)窒化インジウム系半導体の合成法確立と高性能p/n接合素子への展開

研究課題名(英文)Crystal growth of InN semiconductor for high performance pn junction diodes

研究代表者

松崎 功佑 (Matsuzaki, Kosuke)

東京工業大学・元素戦略研究センター・特任助教

研究者番号：40571500

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：In組成の高いInGaInは、太陽電池の変換効率やLEDの外部量子効率が低いことが知られることから、Inを中心とした高品質な窒化物合成法について検討した。従来の化学反応では難しかった金属原料から直接In窒化物が合成可能な直接窒化法の提案と実証を行った。In金属薄膜をNH₃単体では窒化できない低温領域において、酸素をNH₃に微量添加した直接窒化法ではIn金属の部分窒化すること、また酸化性ガスを酸化力の弱いCO₂に変更したところ、低温領域で単相のInN薄膜の合成が確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Inを含む窒化物半導体はLEDや太陽電池として長く検討されているが、InとNの反応性が著しく低いため、高品質な結晶育成ができない。これまで知られているプラズマや熱分解で活性化される窒素化学種を用いない窒化法として、本提案の合成法をInNの結晶成長に適用することで、ナローギャップのIII-V族窒化物半導体の新領域が開拓される。

研究成果の概要(英文)：We have investigated a high-quality nitride synthesis of InN. We proposed and demonstrated a direct nitriding method that enables the synthesis of nitrides directly from metal precursors, which was difficult with conventional chemical reactions. In the low temperature region where the In metal thin film cannot be nitrided by NH₃, the direct nitriding method adding a small amount of oxygen to NH₃ can convert the In metal to InN partially. In addition, we found pure InN can be obtained using CO₂ with weak oxidizing power and the nitriding temperature was lowered.

研究分野：無機材料

キーワード：窒化物合成 薄膜

1. 研究開始当初の背景

InGaN に代表される窒化物半導体は、組成制御 (バンドギャップ: 0.65 ~ 3.4 eV) の観点より太陽光スペクトル全域をカバーする高性能太陽電池や三原色 (青・緑・赤) LED 発光素子が理論上期待される。また近年では次世代ディスプレイの開発において、応答速度、画質、消費電力に優れる三原色の LED を一体に集積化が可能な InGaN 系のマイクロ LED ディスプレイが注目されている。しかし InGaN の LED の外部量子効率 は青色域のみが高く、In 組成が増す緑色域では極端に低下することが知られ、In リッチの赤~赤外域に至っては結晶成長の問題から p 型化を達成できていない。したがって、In 組成が多い $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 三元混晶の p 型半導体作製は窒化物半導体の残された課題の中で最大の挑戦の 1 つとされ、p/n 型の両伝導極性制御可能な窒化物半導体の合成法確立が課題である。このような背景から、InGaN を中心とした高品質な窒化物合成法の開拓が必要不可欠である。従来の NH_3 窒化による薄膜形成技術だけでは結晶の高品質化 (残留 n 型キャリアの低減かつ p 型ドーピング) を達成できないと考えられるため、新しい窒化物合成技術の導入が望まれていた。これまでに、p 型窒化物半導体の中では最高の正孔移動度を示す窒化銅薄膜の高品質化が可能なアンモニアガスを窒化物表面上で活性化できる合成法を見出してきた。

2. 研究の目的

アンモニアガスと酸化性ガスを組み合わせ、従来の化学反応では難しかった金属原料から直接 InN などの窒化物が合成可能な直接窒化法を提案した。この反応の特徴である表面反応を使った窒素化学種の活性化により、従来の合成温度の低温化により高品質な窒化物半導体結晶を作製する。このことにより、GaN 以外の窒化物では難しかった p 型半導体の結晶成長の問題を克服し、p 型窒化インジウム (InN) の作製に挑戦するための基盤技術の習得を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、窒化インジウム ($\Delta H = -8.4 \text{ kJ/mol}$) と生成エンタルピーがより大きい単純窒化物の中から窒化銅 ($\Delta H = +75 \text{ kJ/mol}$) を選択し、両物質の薄膜と単結晶バルクを作製した。また反応過程の単純な金属前駆体原料を用いて、窒素源の主成分であるアンモニアの合成プロセスの探索を試みた。想定していた窒化反応を図 1 に示す。従来の MOCVD による有機金属の前駆体では、熱分解温度に依存するアンモニアの活性化に対して、本研究の直接窒化法は、低温で熱乖離できる酸化性ガスを用いて、アンモニアの脱水素化 (酸化) を行い、 NH_3 熱分解温度より低温でより活性な窒素化学種の生成を期待した反応である。

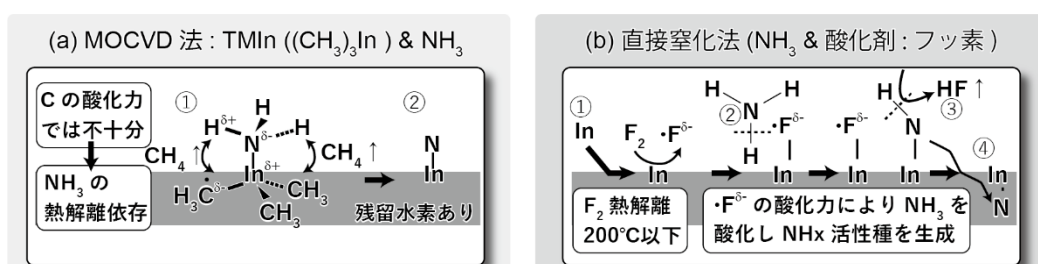


図 1 (a)従来の NH_3 -MOCVD 法と (b)本提案の直接窒化法の比較。直接窒化法ではアンモニアガスを酸化性ガスで脱水素化し、低温でアンモニアを活性化し、金属前駆体から直接窒化物を合成する反応。

4. 研究成果

(1) 金属前駆体薄膜を用いた直接窒化反応による窒化物薄膜形成

はじめに、p/n 型制御可能な窒化銅半導体を NH_3/O_2 混合ガスを用いて、銅金属薄膜から直接窒化させ、n 型伝導を示す銅窒化物半導体の多結晶薄膜を作製した。電子濃度は 10^{16} cm^{-3} まで抑制され、移動度は $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上と高いことから多結晶でも良質な薄膜が得られることが分かった。またフッ素などのアクセプターを導入することで p 型半導体の作製を確認した。したがって、純金属を原料とした本直接窒化法を用いて高移動度の窒化物半導体の作製が可能となった。

次に本窒化法を InN 薄膜合成に適応した (図 2)。In 金属薄膜を $450\text{--}650^\circ\text{C}$ 、高純度な NH_3 ガス気流中で処理しても未反応であった。次に酸化性気体の酸素を採用した NH_3 の酸化 (脱水素化) 反応を利用した N-H 結合の解離、活性窒素種の生成を試みた。アンモニアに酸素 200ppm の混合ガスを用いて、 450°C で In 金属が部分窒化し、InN の合成温度 600°C より低温化できることがわかった。さらに高温の 500°C 以上では、酸素濃度を制御することで部分窒化は可能であるが、酸

素がより活性化してしまい、酸化物が容易に生成されることがわかった。そこで酸化性ガスを酸化力の弱い CO_2 に変更したところ、 500°C 以上の低温領域でほぼ単相の InN 薄膜の合成が確認できた。 In 相は僅かに検出されるが、表面の窒化反応であるため、金属前駆体の膜厚、アンモニアの圧力などの条件の最適化で制御できると考えられる。したがってアンモニアが活性となる 600°C 以上でも、必ずしも In 金属単体では反応しないこと、アンモニアに酸化性ガスの O_2 や CO_2 を添加することで、従来不可能だった金属から直接窒化物を 450°C 以上の低温領域から合成することに成功した。したがって、提案の窒化法はより低温で NH_3 を活性化できるため、高品質な InN 結晶育成に有用な合成法であることが示唆された。

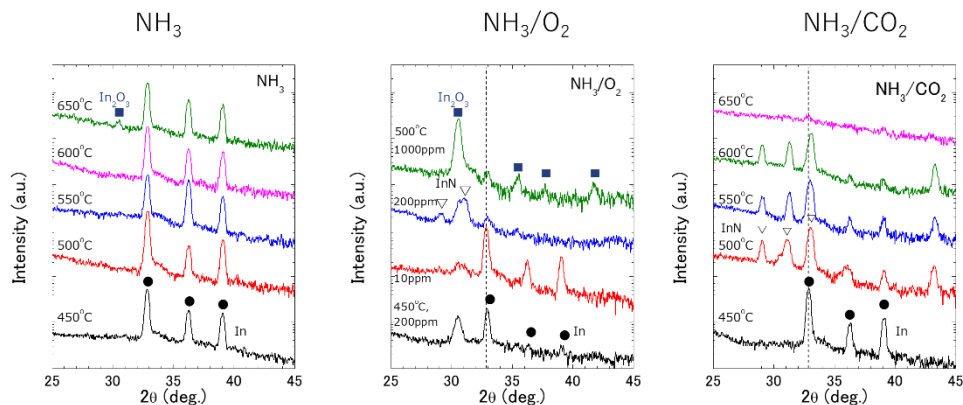


図2 In 金属前駆体を直接窒化反応で処理した薄膜の XRD パターン。 NH_3 、 NH_3/O_2 、 NH_3/CO_2 の混合ガス気流中で処理した。

(2) アモノサーマル法による単結晶窒化物合成

InN 薄膜合成において、アンモニアと酸化性ガスを用いた直接窒化法の有用性が示された。しかし表面反応であるため条件によっては部分窒化しか達成できなかったため、より高压の NH_3 を導入する必要がある。そこで、超臨界 NH_3 を溶媒として用いた結晶成長法であり、ソルボサーマル法の一つであるアモノサーマル法に着目した。

直接窒化法を用いた InN 単結晶バルクの作製を試みるため、アンモニア分圧が上げられる高压密閉容器に原料を投入する必要がある。そこで液体アンモニアに加え、酸化性粉末原料を加えたアモノサーマル法の合成法を検討した。これまで窒化物合成について実績のある窒化銅単結晶の育成について試みた (図 3)。酸化性原料として昇温途中で熱分解により酸素を発生する硝酸アンモニウム、 Cu 粉末を原料とした。 NH_3 、 Cu 、 O (NH_4NO_3) の混合比を制御したところ、 $10\ \mu\text{m}$ 程度の Cu_3N の単結晶が合成できることが分かった。また酸素不足では未反応の Cu 原料、また酸素過剰では副生成物の水と Cu_3N が反応し $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が生成された。したがって、閉じた反応系では、適切な酸化性原料の制御により、単結晶を含むバルクの合成の可能性が示された。また InN などの III-V 族半導体の育成に、酸化性原料を用いたアモノサーマル法を使った薄膜、単結晶バルクなどの合成への応用が期待される。

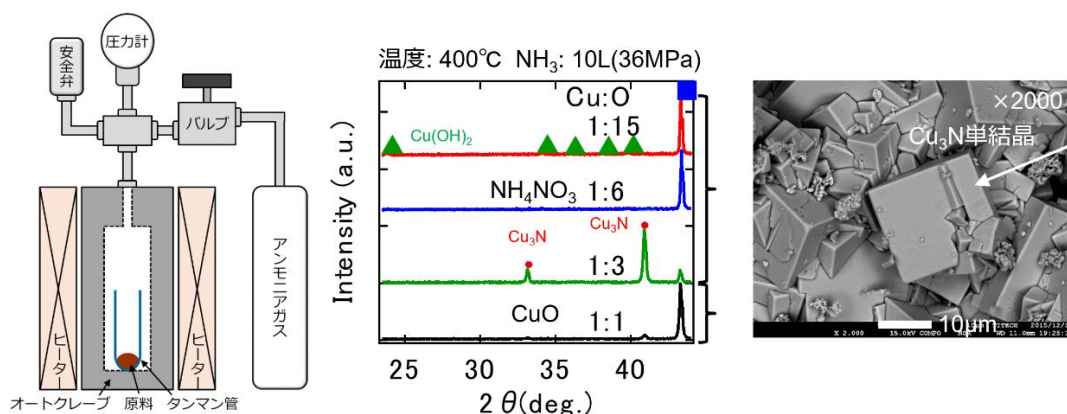


図3 直接窒化法を用いた窒化物単結晶の合成。銅粉末、酸化性ガスを発生する NH_4NO_3 、超臨界 NH_3 を原料とした単結晶窒化銅の合成。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Matsuzaki Kosuke, Katase Takayoshi, Kamiya Toshio, Hosono Hideo	4. 巻 11
2. 論文標題 Symmetric Ambipolar Thin-Film Transistors and High-Gain CMOS-like Inverters Using Environmentally Friendly Copper Nitride	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 35132 ~ 35137
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsami.9b12068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------