

令和 3 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04933

研究課題名(和文)窒化物半導体エピタキシャル膜の極性選択機構

研究課題名(英文)Polarity selection mechanism of III-nitride semiconductor epitaxial films

研究代表者

花田 貴 (Hanada, Takashi)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：80211481

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：Gaの最内殻電子を励起する吸収端エネルギーを持つX線による回折強度測定により、GaNの極性方向を同定した。次に、結晶表面に垂直なロッドに沿ったX線散乱強度測定により、GaNと格子整合性の良いエピタキシャル成長基板となるScAlMgO4劈開面の表面構造解析を行った。還元雰囲気ではScAlMgO4表面の酸素欠損があり、これに基づいてGa極性面が成長する機構を提案した。最後に、N極性面の窒化物半導体成長モデルを提案した。実験の成長温度、ガス流量の条件に基づいて熱・統計力学的に見積もられた現実的なパラメータを用いた計算が可能になり、測定された成長速度を再現することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ウルツ鉱型結晶構造を持つ窒化物半導体は陰イオンとなる窒素層と陽イオンとなるIII族層が交互に積層しており、陰・陽イオンの局所的な重心の微妙なずれにより積層方向に内部電界が生じる。結晶の表裏が反転したGa極性面とN極性面では、この内部電界の向きが逆転するため、それに応じてデバイス構造を最適化する自由度ができる。従来平坦な成長表面が得やすいGa極性面が用いられてきたが、N極性面成長の改善により、第5世代移動通信に利用できる高電子移動度トランジスタでN極性がGa極性を凌ぐ特性を持つことが報告されている。本研究では極性の判定法、極性選択機構の解明、N極性成長の平坦性の改善などにつながる成果を得た。

研究成果の概要(英文)：The polarity of GaN crystal has been identified by X-ray diffraction using X-ray with an energy slightly higher than the absorption edge at which the most inner-shell electrons of Ga are excited. Next, by using the crystal-truncation-rod X-ray scattering measurements, the surface atomic structure of the cleavage surface of ScAlMgO₄, which can be a lattice matching growth substrate of GaN, was analyzed. It was found that there is oxygen deficiency on the ScAlMgO₄ cleavage surface under a reducing atmosphere. The Ga polarity selection mechanism on this substrate was proposed based on this result. Lastly, a growth model of N-polar group-III nitrides was proposed based on thermodynamics and statistical physics. The measured growth rates of an NTT group were reproduced by this model using realistic parameters, which depend on the experimental growth temperature and the flow rates of the source and carrier gases.

研究分野：表面界面

キーワード：窒化物半導体 極性 エピタキシャル成長 表面構造

1. 研究開始当初の背景

白色や青色 LED に利用されている窒化物半導体はウルツ鉱型結晶構造をもつ。この構造には自発分極と、歪に誘起された圧電分極による極性がある。III 族極性(0001)面と N 極性(000-1)面では、表面垂直方向の分極電場が反転しているため、用いる成長面に応じてデバイス構造を変化させることができる。デバイス作製に用いられる有機金属気相成長法(MOVPE)で、サファイア(Al₂O₃) c 面基板上的 GaN 薄膜の極性を選択する方法は、すでに知られている。水素雰囲気などで 1000°C 程度の高温で清浄化したサファイア上に、500°C 程度の低温で低温バッファ層として知られる GaN 層を成長した後、1000°C 程度の通常の成長温度で GaN を成長させると Ga 極性面となる。高温で清浄化したサファイア表面を NH₃ 雰囲気中で窒化処理し、さらにその後成長した低温バッファ層を高温アニールすると N 極性面となる。ScAlMgO₄(SCAM)は c 面での劈開性があり、広いテラス面積をもつ劈開面を表面研磨なしで得ることができ基板作製が容易である。GaN 厚膜成長後に ScAlMgO₄ 基板を劈開により剥離することも可能であり、基板の再利用も期待される。さらに c 面内の格子定数が 3.25Å であり、3.189Å の GaN との格子整合性が良い。ScAlMgO₄ 劈開面は表面エネルギーが低く化学的に安定な表面であり GaN との濡れ性が悪く、GaN の連続膜を成長するために、大気中で劈開した ScAlMgO₄ を水素雰囲気中で高温清浄化したのち低温 GaN 層を成長する方法を採用している。この場合、GaN 薄膜は Ga 極性面となる[1]。また、近年 N 極性面を用いたデバイスが作製され、GaN チャネル層の下に AlN 障壁層がある N 極性高電子移動度トランジスタ(HEMT)で Ga 極性 HEMT を上回る電力密度と効率が報告されており、N 極性面成長への関心が高まっている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、窒化物半導体エピタキシャル薄膜の極性が、基板からの成長初期のどの段階で、どのように決定されるのかを明らかにすることと、近年実用化されつつある N 極性窒化物半導体の成長を定量的に再現できる熱力学的成長モデルを構築することである。

3. 研究の方法

(1) X 線 Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱実験は SPring8, BL13XU の 6 軸 X 線回折計に搭載された真空チャンバーを用いて行った。ScAlMgO₄ を大気中で劈開した直後に真空中に導入し、約 600°C で加熱清浄化した。X 線波長 1 Å で (*hk*) = (01)、(10)、(11) ロッドの強度測定を行った。
 (2) N 極性面の成長モデルでは NTT グループの実験[2, 3]によるステップフロー様式の成長速度を Burton-Cabrera-Frank (BCF) モデルのパラメータを熱・統計力学的に評価して再現することを試みた。

4. 研究成果

(1) ウルツ鉱型 GaN の X 線回折強度を通常の X 線エネルギーで測定した場合は、原子形状因子の虚数部がごく小さいため Ga 極性面と N 極性面を区別することができない。しかし、Ga K 吸収端(10.37 KeV)を超えた付近では、Ga 原子形状因子の虚部が大きくなり極性判定が可能となる。図 1 に ScAlMgO₄(0001) 基板上に成長した GaN からの *hk(-h-k)l*=10(-1)5、10(-1)6、10(-1)7、11(-2)6 非対称反射(N 極性面では *l* の符号が反転する)の測定回折強度 *I* を (a) Ga 極性面と (b) N 極性面に対する回折強度の計算値で割った値の X 線エネルギー依存性を示す。Ga K 吸収端以上で、Ga 極性面での計算値(正の *I* で計算)を用いた場合は、4 つの反射について入射 X 線強度のエネルギー依存性を示すほぼ同一形状の曲線が得られるが、N 極性面での計算値(負の *I* で計算)を用いた場合は *l* の値によって異なる曲線となり、測定結果が N 極性面を仮定した計算と整合しないことを示している。従って、この ScAlMgO₄(0001) 基板上に成長した GaN は Ga 極性面であることが分かる。同様に、Al₂O₃ および窒化 Al₂O₃ 基板上に成長した GaN の極性がそれぞれ Ga 極性、N 極性であることも確認できた。GaK 吸収端より高エネルギー側でも X 線の GaN への進入距離が 9 μm あるのに対し、GaN 薄膜の厚さが 2 μm 以下であるため、斜め入射の往復による減衰を考慮しても、膜全体の情報を積算しており、いずれの試料も界面付近から同じ極性で成長していると結論できる。膜厚の影響を補正し、正確な極性判定を行うために、強度計算に基づいた解析が有効であることが分かった。

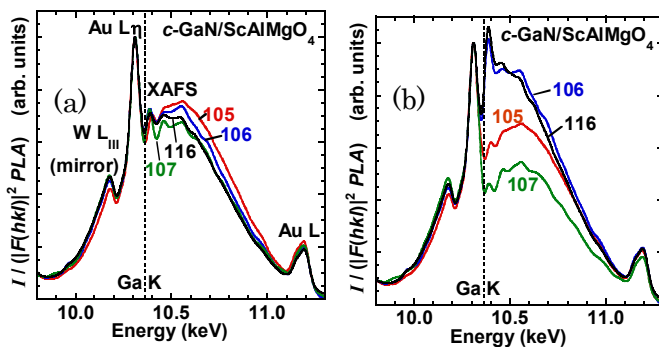


図 1 (a) Ga 極性面と (b) N 極性面を仮定した計算値で規格化された回折強度測定曲線

(2) X線CTR散乱により、ScAlMgO₄劈開面の構造解析を行った[4]。図2(a)にScAlMgO₄の原子構造を示す。Sc層間がc軸方向の1/3周期に相当する。Al/MgはAlとMgが1対1の存在比であることを示す。図2(b), (c)に(hk) = (01)および(11)ロッドのCTR散乱の測定と計算の比較を示す。横軸は表面垂直な(0001)軸方向の逆格子の指数*l*である。加熱清浄化前の測定結果(×)は、清浄化後の測定結果(+)とほぼ同一の*l*に深いディップを持つが、大気中で吸着した炭化水素などの影響を受けている。計算は図2(a)に示した6種の終端面で行った。[Sc]_{1/2}劈開モデルでは、Scは上下の表面に1対1の比率で収容されるとした。6種の終端面のうち、[Al/Mg-0]₁劈開モデルで計算した強度曲線(青破線)だけが、測定結果にみられる特徴的なディップを再現できることが分かり、劈開面はAl/Mg-0 1層終端となっていることを確認できた。青実線は、この表面の原子占有率、原子変位、振動振幅について最適化したものである。これにより、表面酸素原子が約0.02 Å真空側に変位、表面Al/Mg原子が約0.02 Åバルク側に変位、表面Al/Mg原子の振動振幅はバルクの1.5倍程度、加熱清浄化で表面酸素原子が10~20%程度脱離という結果を得た。GaN成長では濡れ性を改善するための水素処理により、ScAlMgO₄劈開表面の酸素欠損導入が促進されるはずである。GaNのN極性面は表面再構成のない理想表面ではNのダングリングボンドが満たされない状態になる。この場合の極性選択機構としては、ScAlMgO₄表面に電子のドナーとなる酸素欠損があると電子過剰となり、対向するGaNの底面がN極性面となって過剰電子を吸収することで界面が安定になるため、GaN表面はGa極性面として成長する[1]と考えられる。反対にGa極性GaN表面に酸素プラズマを照射して表面にβ-Ga₂O₃(001)層を形成した場合、その上には0極性面のZnOがエピタキシャル成長する[5]。酸素プラズマ処理によりβ-Ga₂O₃(001)表面に化学量論組成以上の酸素原子があり電子のアクセプタとなっていれば、Ga₂O₃層に対向するZnOの底面がZn極性面となって電子を供給することで界面が安定となり、0極性ZnOが成長すると考えられる。現在、β-Ga₂O₃表面の原子構造決定のための表面回折実験の解析を行っている。

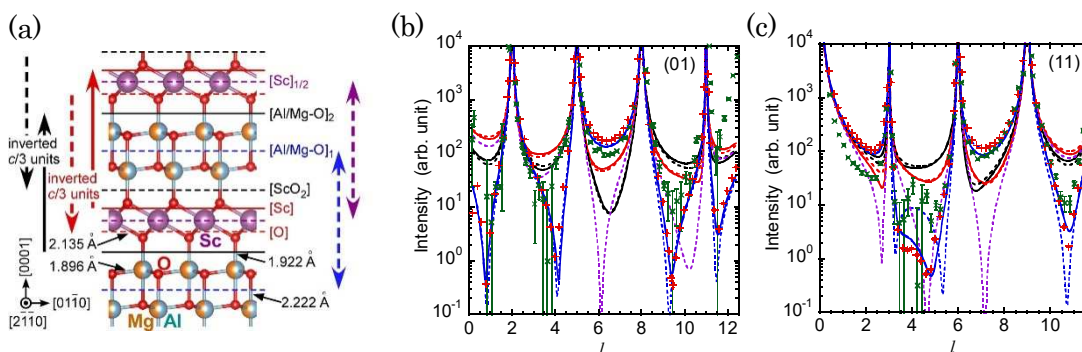


図2 (a) ScAlMgO₄の原子構造、 (b) (01)と(c) (11)ロッドのCTR散乱の測定と計算の比較

(3) N極性面の成長モデルでは表面N原子へのH吸着との競合による極小さいGaアドアトムの被覆率をLangmuirの等温吸着により見積もった。さらに、瀧瀬らの熱力学解析[6]に倣ったギブスエネルギーのつり合いに、GaとNの取り込み速度のつり合いを連立させることで、ステップ端でのGaアドアトムの平衡被覆率とNH₃の平衡圧力の2つを求めることができた。これにより、実験の成長温度、ガス流量の条件に基づいて見積もられた現実的なパラメータを用いた計算が可能になり、測定された成長速度を再現することができた[7]。図3に螺旋成長による測定成長速度(■) [2]、0.3°オフ微傾斜GaN基板上の測定成長速度(●) [3]のGa原料(TMG)フローレート依存性と成長条件に対応したパラメータで計算された螺旋成長速度(青線)と0.1°、0.3°、0.5°、1.0°オフ微傾斜GaN基板上の成長速度(他の実線)を示す。多くの実験で報告されているように、TMGフローレートが小さく過飽和度が低い場合は、微傾斜角が小さくても微傾斜面上の成長速度が螺旋成長より速くなり螺旋成長に伴った六角ヒロックの形成が抑制されるが、TMGフローレートの増加に従い平坦性を保つために大きな傾斜角が必要なことが分かる。

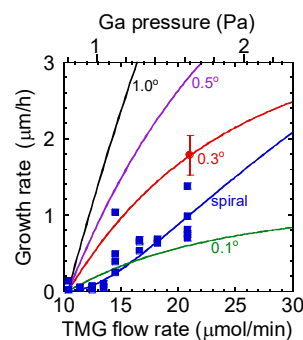


図3 N極性面GaN成長速度の実験値(■、●)と計算値(実線)の比較

<引用文献>

[1] T. Iwabuchi, S. Kuboya, T. Tanikawa, T. Hanada, R. Katayama, T. Fukuda, and T. Matsuoka, Phys. Status Solidi A **214**, 1600754 (2017).
 [2] C.-H. Lin, T. Akasaka, and H. Yamamoto, Appl. Phys. Express **6**, 035503 (2013).
 [3] C.-H. Lin, T. Akasaka, and H. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 04EJ01 (2016).
 [4] T. Hanada, H. Tajiri, O. Sakata, T. Fukuda, and T. Matsuoka, J. Appl. Phys. **123**, 205305 (2018).
 [5] S. K. Hong, T. Hanada, H. J. Ko, Y. F. Chen, T. Yao, D. Imai, K. Araki, M. Shinohara, K. Saitoh, and M. Terauchi, Phys. Rev. B **65**, 115331 (2002).
 [6] A. Koukitu, N. Takahashi, T. Taki, and H. Seki, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L673 (1996); **36**, L750 (1997).
 [7] T. Hanada, Phys. Rev. Materials **3**, 103404 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Hanada Takashi	4. 巻 3
2. 論文標題 Thermodynamic model for metalorganic vapor-phase epitaxy of N-polar group-III nitrides in step-flow growth mode: Hydrogen, competitive adsorption, and configuration entropy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 103404 1~16
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.3.103404	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 -

1. 著者名 Hanada Takashi, Tajiri Hiroo, Sakata Osami, Fukuda Tsuguo, Matsuoka Takashi	4. 巻 123
2. 論文標題 Characterization of the ScAlMgO4 cleaving layer by X-ray crystal truncation rod scattering	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 205305 1~8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5031024	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 -

1. 著者名 花田 貴, 吉野 将生, 山路 晃広, 黒澤 俊介, 鎌田 圭, 大橋 雄二, 佐藤 浩樹, 豊田 智史, 横田 有為, 吉川 彰	4. 巻 48
2. 論文標題 N極性Ga _N 有機金属気相成長のステップフロー成長モデル	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本結晶成長学会誌	6. 最初と最後の頁 48-1-03 1~12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.19009/jjacg.48-1-03	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1件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 花田 貴, 吉野 将生, 山路 晃広, 黒澤 俊介, 鎌田 圭, 大橋 雄二, 佐藤 浩樹, 豊田 智史, 横田 有為, 吉川 彰
2. 発表標題 微傾斜面または螺旋転位にともなうステップフロー型N極性Ga _N 有機金属気相成長モデル
3. 学会等名 第49回結晶成長国内会議（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔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
---------	---------