

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01827

研究課題名（和文）窒化物半導体・超伝導体融合素子作製のための基盤技術構築

研究課題名（英文）Development of Fundamental Technologies for Fabricating Nitride Semiconductor and Superconductor Hybrid Devices

研究代表者

小林 篤（Kobayashi, Atsushi）

東京理科大学・先進工学部マテリアル創成工学科・准教授

研究者番号：20470114

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、窒化物半導体と窒化物超伝導体をエピタキシャル接合させる技術を開発した。特に、スパッタ法で作製した窒化物超伝導体と半導体界面の構造特性を中心に、ヘテロ接合の物性を制御することに成功した。今回確立された結晶成長技術は、超伝導体/半導体ヘテロ接合を活用した新規量子デバイスの開発に資するものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

窒化物半導体を基板とする薄膜成長法を採用することで、これまでに明らかにされてこなかったNbN薄膜の結晶構造と電気的特性を詳細に理解することができた。今回の研究成果は、窒化物半導体とNbN超伝導体薄膜を均質な状態でエピタキシャルに融合できる可能性を示すものであり、次世代超伝導・半導体融合デバイスの開発に向けた基盤技術となる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a technology for epitaxial integration of nitride semiconductors and nitride superconductors. We focused on the structural characteristics of the interface between the nitride superconductor and semiconductor fabricated using the sputtering method, and successfully controlled the properties of the heterojunction. The epitaxial growth technology established in this study contributes to the development of novel quantum devices utilizing superconductor/semiconductor heterojunctions.

研究分野：結晶工学

キーワード：窒化物半導体 窒化物超伝導体

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

窒化物半導体は、バンドギャップが波長換算で近赤外から UVC 領域をカバーし、また、化合物半導体の中でも電子速度が速いといった特徴がある。すでに青色/紫外線 LED・レーザ、高移動度トランジスタ、電力制御用パワーデバイスとして社会実装され、窒化物半導体のデバイス技術は成熟している。最近、同じ窒化物である窒化ニオブ(NbN)が、超伝導ナノワイヤ単一光子検出器(SNSPD)用材料として注目されるようになってきた。興味深いことに、NbN と窒化物半導体は結晶の原子間距離が近く、格子整合性が高い(AIN と NbN で 0.2%)。もしも、NbN 超伝導体と窒化物半導体をエピタキシャル成長によって単結晶接合ができれば、既存技術の延長線上にはない新構造超伝導量子コンピュータ、オンチップ単一光子受発光素子、マヨラナ粒子トランジスタなど新機能量子デバイスが実現する可能性がある。これまでに研究代表者らは、量産性に優れたスパッタエピタキシー法によって、窒化物半導体デバイスを作製してきた。研究代表者はこのスパッタエピタキシー法で AIN 上に NbN のコヒーレント成長ができることを報告した。この NbN/AIN ヘテロ構造は、転位やボイドなどのマクロな結晶欠陥が少なく、窒化物量子デバイスのプラットフォームとして利用できる。初期の研究では、研究代表者およびコーネル大学のグループが、AIN や GaN 上に高品質な NbN 超伝導体を成長させることを示したが、不純物や化学量論比の制御技術は確立されていなかった。そのため、これらの要素が超伝導状態における特性に与える影響を評価する必要があった。窒化物薄膜材料を量子デバイスとして活用するためには、超伝導体と半導体の純度を高め、欠陥の少ない高品質なヘテロ接合を実現することが重要である。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、窒化物薄膜のエピタキシャル成長技術を基盤に、超伝導体と半導体界面の物性を理解し制御することを目指した。欠陥密度の低い窒化物超伝導体と窒化物半導体を高品質にエピタキシャル接合し、その結晶性を精密に評価した上で、界面におけるキャリアの挙動を明らかにすることに注力した。特に、NbN と AIN を用いた高品質なエピタキシャル接合技術の確立を本研究の主題とした。これらの知見は、超伝導体/半導体界面を活用した量子デバイスの基盤技術となると考えられる。

### 3. 研究の方法

本研究では、窒化物半導体である AIN 上に、NbN 超伝導体をスパッタリング法でエピタキシャル成長させ、薄膜や界面の構造特性と電気特性の評価を行った。まず、AIN/サファイア基板を 1700°C でアニール処理し、800°C から 1220°C の温度範囲で NbN 薄膜をスパッタリング法により成長させた。成長した NbN 薄膜の結晶性と表面モフォロジーを X 線回折(XRD)、電子後方散乱回折(EBSD)、原子間力顕微鏡(AFM)などを用いて評価した。特に、アニールによる AIN 表面の平坦化が、NbN の高品質なエピタキシャル成長にどのように寄与するかを重点的に評価した。さらに、AIN/NbN/AIN ヘテロ構造の作製を行い、構造特性の評価を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) NbN 超伝導薄膜のグレインサイズ巨大化プロセスの開発

まず、アニール前後の AIN 基板の結晶性を X 線回折(XRD)のロックンギングカーブ(XRC)で評価した。1700°C でアニールした AIN 基板の 0002XRC の半値全幅(FWHM)が 95 から 102 arcsec に増加した一方で、10-12XRC の FWHM は 289 から 240 arcsec に減少した。これは、アニールによって、刃状成分を含む転位密度が低減したことを示している。

図 1 に、高温アニール処理を施した AIN の表面 AMF 像を示す。未処理の AIN 表面は原子ステップから構成されるマウンド状の形状であった。この形状は 1200°C でアニール処理を行ってもほとんど変わらなかった(図 1(a))。しかし、1600°C および 1700°C でアニール処理を行った後には、表面形状が変化し、原子レベルで平坦な広いテラスが露出した。1700°C でアニール処理した AIN 表面のテラスは、1600°C でアニール処理されたものよりもさ広くなった(図 1(c,d))。

図 2 に、未処理の AIN および 1200°C、1600°C、1700°C でアニール処理した AIN 上に成長した NbN の表面 AFM 像を示す。NbN の表面は三角形の結晶粒で観察された。未処理の AIN や 1200°C、1600°C でアニール処理した AIN 上に成長した NbN には、明瞭な双晶境界が観察された。一方、1700°C でアニール処理した AIN 上に成長した NbN には、観察された範囲内では双晶境界は存在しなかった。このことから、高温アニール処理により AIN 表面の原子ステップ密度が減少し、そのことによって NbN の双晶境界の形成が抑制されたと考えられる。

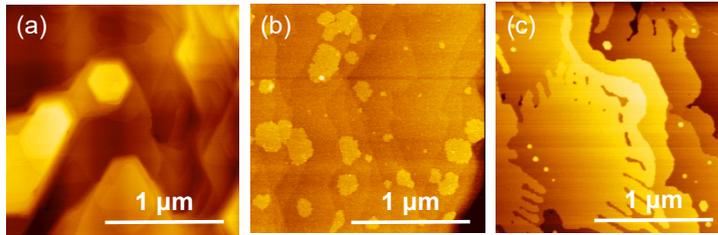


図 1 (a)1200°C、(b)1600°C、(c)1700°Cでアニール処理した AlN の AFM 像

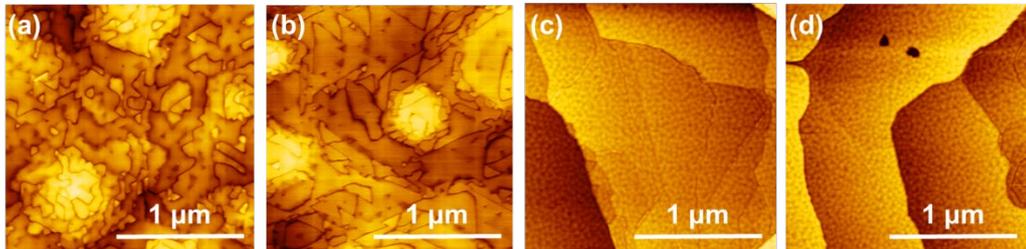


図 2 (a)未処理、(b)1200°C、(c)1600°C、(d)1700°Cでアニール処理した AlN 上に成長した NbN の AFM 像

AlN 上に成長した NbN の結晶方位を電子後方散乱回折 (EBSD) で評価した。図 3(a)に、未処理の AlN 上に成長した NbN の EBSD 方位マップと  $\langle 111 \rangle$  極点図を示す。図 3(b)は、1700°C でアニール処理された AlN 上に成長した NbN の方位マップと  $\langle 111 \rangle$  極点図である。極点図は、方位マップ内の  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  の範囲から取得されたものである。図 3(a)の極点図は 6 回対称となっており、NbN の双晶が成長していることが分かる。これに対し、図 3(b)の極点図は 3 回対称性となっており、注目した領域では双晶がなく、単結晶の NbN が成長していることがわかる。

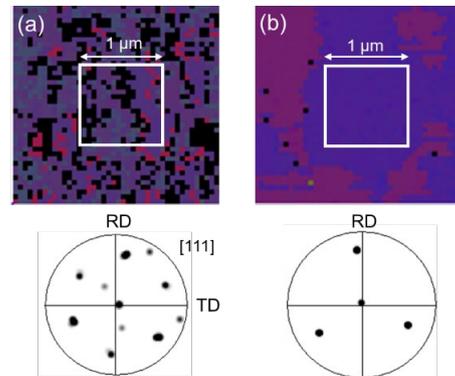


図 3 NbN の EBSD 測定結果 (a)未処理 AlN、(b)1700°C アニール AlN 上

## (2) NbN 超伝導薄膜の物性制御

次に、本研究では、窒化物超伝導体 NbN の結晶構造の制御を行った。基板温度  $800^\circ\text{C}$  では AlN 上に  $\delta\text{-NbN}(111)$  がエピタキシャル成長したが、成長温度の上昇に伴い、結晶構造が  $\epsilon$  型 (六方晶)、 $\gamma$  型 (正方晶) と変化することが明らかになった。さらに、 $1220^\circ\text{C}$  では六方晶  $\beta$  型がエピタキシャル成長することも明らかになった (図 4)。 $1220^\circ\text{C}$  で作製した NbN の逆格子マップ測定を行ったところ、 $\beta\text{-NbN}$  の a 軸長が AlN の a 軸長に一致しており、 $\beta\text{-NbN}$  がコヒーレント成長していた (図 5)。HAADF-STEM 観察では、 $\beta\text{-NbN}$  の c 面の積層順序が AlN と一致しており、急峻な超伝導・半導体界面が形成されていることが分かった (図 6)。

作製した試料の抵抗率測定を行った結果を図 7 に示す。 $800^\circ\text{C}$  で成長した  $\delta\text{-NbN}$  の抵抗率は低温において増加し、残留抵抗率比 (RRR) が 1 以下であったのに対し、 $1050^\circ\text{C}$  および  $1100^\circ\text{C}$  で成長した  $\gamma\text{-NbN}$ 、 $1220^\circ\text{C}$  で成長した  $\beta\text{-NbN}$  は、RRR が 1 を超え、温度低下とともに抵抗率が減少することが示された。特に、 $\beta\text{-NbN}$  の RRR は 2.9 と、他の結晶相に比べて高い値を示した。また、 $\beta\text{-NbN}$  薄膜の超伝導転移温度 ( $T_c$ ) は  $0.5\text{K}$  であった。

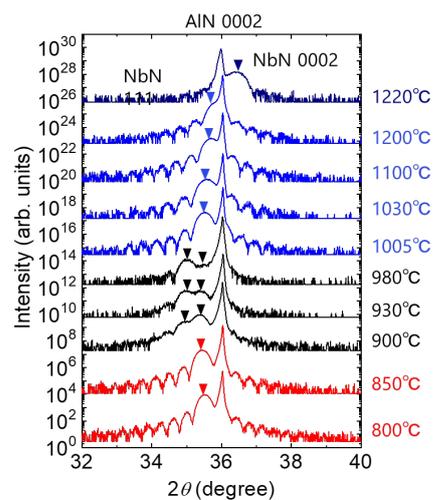


図 4 様々な基板温度で作製した NbN 薄膜の XRD パターン

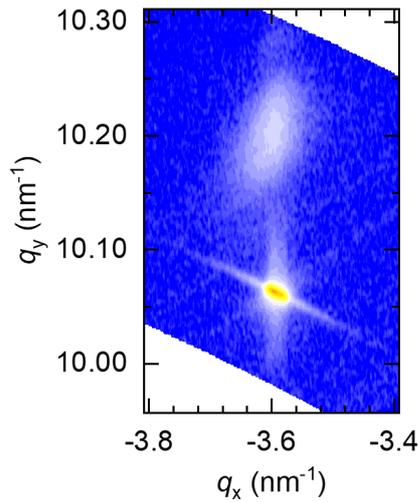


図5 AlN上に1220°Cでエピタキシャル成長させたNbN(10-15)の逆格子マップ

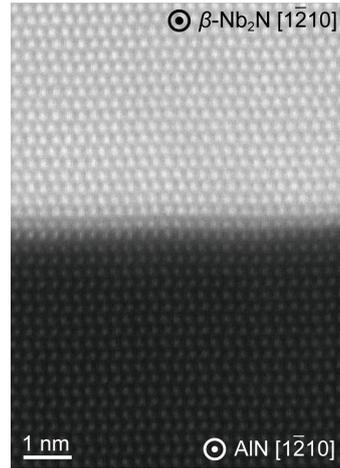


図6  $\beta$ -NbN/AlN界面のHAADF-STEM像

### (3) NbNを用いたAlN極性反転構造の作製

窒化物半導体ヘテロ接合の特性は、薄膜の化学組成のみならず成長方向の極性を変えることによっても制御できる。例えば、無極性面や半極性面の利用によるInGaN量子井戸における発光効率の向上や、N極性GaN HEMTによる2次元電子ガスチャネルへの接触抵抗の低減などが極性制御の効果として挙げられる。しかしながら、現状では、MOCVDやHVPEで作製されるサファイア上c面AlNテンプレートはAl極性であり、高品質N極性AlNを再現性良く作製する技術は限られている。本研究課題では、中心対称性を持つNbNを利用したAlNの極性制御にも取り組んだ。

AlN/サファイアテンプレート基板の上にコヒーレント成長させたNbN上に成長させ、構造評価を行った。NbNに成長させたAlNはストリーキーなRHEEDパターンを示し、ステップアンドテラス構造の表面を有していた。作製したAlN/NbN/AlNをKOHでエッチングしたところ、上層のAlNはN極性に特徴的なピラミッド状のモフォロジーに変化した。また、完全にAlNが除去されている部分ではNbNが表面に露出していた。HAADF-STEM観察からも、NbN上にはN極性AlNが成長していることを確認した(図9)。これらの結果は、極薄膜NbNを用いることで、Al極性AlNの極性をN極性に反転できることを示している。

本研究を通じてNbN薄膜の結晶構造と電気的特性を詳細に理解することができた。これらの研究成果は、窒化物半導体とNbN超伝導体薄膜をエピタキシャルに融合できる可能性を示すものであり、次世代超伝導・半導体融合デバイスの開発に向けた基盤技術となる。

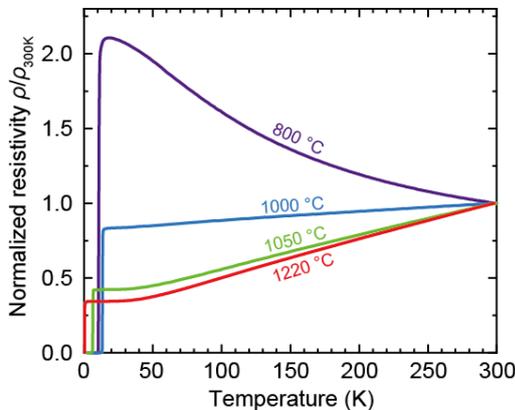


図7 AlN上にエピタキシャル成長させたNbN薄膜の抵抗率

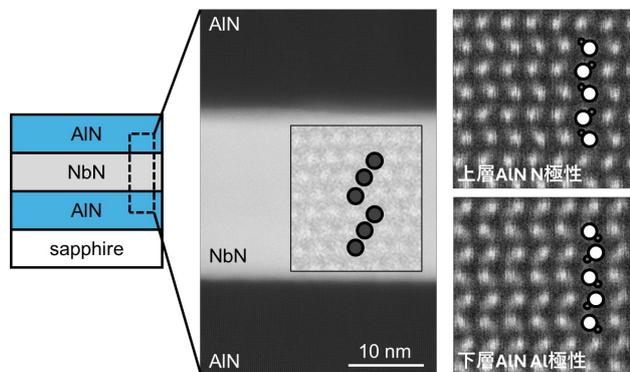


図8 エピタキシャルAlN/NbN/AlNヘテロ構造の断面HAADF-STEM像

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

|  |                                 |
|--|---------------------------------|
| 1. 著者名<br>A. Kobayashi, S. Kihira, T. Akiyama, T. Kawamura, T. Maeda, K. Ueno, H. Fujioka  | 4. 巻<br>5                       |
| 2. 論文標題<br>Epitaxial Junction of Inversion Symmetry Breaking AlN and Centrosymmetric NbN: A Polarity Control of Wide-Bandgap AlN | 5. 発行年<br>2023年                 |
| 3. 雑誌名<br>ACS Applied Electronic Materials   | 6. 最初と最後の頁<br>240-246           |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1021/acsaem.2c01288  | 査読の有無<br>有                      |
| オープンアクセス<br>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<br>-                       |
| 1. 著者名<br>A. Kobayashi, S. Kihira, T. Takeda, M. Kobayashi, T. Harada, K. Ueno, H. Fujioka                                       | 4. 巻<br>9                       |
| 2. 論文標題<br>Crystal Phase Controlled Epitaxial Growth of Nb <sub>x</sub> Superconductors on Wide Bandgap AlN Semiconductors       | 5. 発行年<br>2022年                 |
| 3. 雑誌名<br>Advanced Materials Interfaces  | 6. 最初と最後の頁<br>2201244 ~ 2201244 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1002/admi.202201244  | 査読の有無<br>有                      |
| オープンアクセス<br>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<br>-                       |
| 1. 著者名<br>Atsushi Kobayashi, Kohei Ueno, Hiroshi Fujioka   | 4. 巻<br>-                       |
| 2. 論文標題<br>Epitaxial growth of superconducting NbN on wide-bandgap AlN   | 5. 発行年<br>2023年                 |
| 3. 雑誌名<br>JSAP Review  | 6. 最初と最後の頁<br>220408            |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.11470/jsaprev.220408   | 査読の有無<br>有                      |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている（また、その予定である）  | 国際共著<br>-                       |
| 1. 著者名<br>A. Kobayashi, K. Ueno, H. Fujioka  | 4. 巻<br>572                     |
| 2. 論文標題<br>Ultrathin rock-salt type NbN films grown on atomically flat AlN/sapphire substrates                                   | 5. 発行年<br>2021年                 |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Crystal Growth  | 6. 最初と最後の頁<br>126269 ~ 126269   |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1016/j.jcrysgro.2021.126269  | 査読の有無<br>有                      |
| オープンアクセス<br>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<br>-                       |

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>S. Kihira, A. Kobayashi, K. Ueno, H. Fujioka                   | 4. 巻<br>22                |
| 2. 論文標題<br>Reduction of Twin Boundary in NbN Films Grown on Annealed AlN | 5. 発行年<br>2022年           |
| 3. 雑誌名<br>Crystal Growth & Design  | 6. 最初と最後の頁<br>1720 ~ 1723 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.cgd.1c01287                      | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>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<br>-                 |

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>A. Kobayashi, Y. Honda, T. Maeda, T. Okuda, K. Ueno, H. Fujioka                                  | 4. 巻<br>17                    |
| 2. 論文標題<br>Structural characterization of epitaxial ScAlN films grown on GaN by low-temperature sputtering | 5. 発行年<br>2023年               |
| 3. 雑誌名<br>Applied Physics Express  | 6. 最初と最後の頁<br>011002 ~ 011002 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.35848/1882-0786/ad120b  | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>-                     |

[学会発表] 計10件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 3件)

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>小林篤, 上野耕平, 藤岡洋                                   |
| 2. 発表標題<br>NbN/AlNヘテロ構造の作製とAlN極性反転技術への応用                    |
| 3. 学会等名<br>日本学術振興会 第R032産業イノベーションのための結晶成長委員会 第10回研究会 (招待講演) |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Atsushi Kobayashi, Shunya Kihira, Kohei Ueno, Hiroshi Fujioka  |
| 2. 発表標題<br>Epitaxial growth of NbN superconductors on lattice-matched AlN wide-bandgap semiconductors (Invited Paper) |
| 3. 学会等名<br>SPIE Photonics West 2023 - Gallium Nitride Materials and Devices XVIII (招待講演) (国際学会)                       |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>小林 篤, 紀平 俊矢, 武田 崇仁, 小林 正起, 秋山 亨, 河村 貴宏, 原田 尚之, 上野 耕平, 藤岡 洋 |
| 2. 発表標題<br>AlNに格子整合する六方晶Nb <sub>2</sub> N超伝導体のエピタキシャル成長               |
| 3. 学会等名<br>第83回応用物理学会秋季学術講演会  |
| 4. 発表年<br>2022年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>紀平俊矢, 小林篤, 上野耕平, 藤岡洋              |
| 2. 発表標題<br>NbNを利用したAl極性AlN上へのN極性AlNエピタキシャル成長 |
| 3. 学会等名<br>第69回応用物理学会春季学術講演会                 |
| 4. 発表年<br>2022年                              |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Atsushi Kobayashi, Shunya Kihira, Kohei Ueno, Hiroshi Fujioka |
| 2. 発表標題<br>Epitaxial integration of NbN superconductors with AlN         |
| 3. 学会等名<br>IWSingularity 2022 (招待講演) (国際学会)                              |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|                                     |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>趙康, 紀平俊矢, 小林篤, 上野耕平, 藤岡洋 |
| 2. 発表標題<br>格子整合AlN上へのNbN低温エピタキシャル成長 |
| 3. 学会等名<br>第13回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会    |
| 4. 発表年<br>2021年                     |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>紀平俊矢, 前田亮太, 小林篤, 上野耕平, 藤岡洋    |
| 2. 発表標題<br>表面平坦化処理を施したAlN上へのNbNエピタキシャル成長 |
| 3. 学会等名<br>第82回 応用物理学会 秋季学術講演会           |
| 4. 発表年<br>2021年                          |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>小林篤                          |
| 2. 発表標題<br>窒化物半導体と超伝導体の融合をめざして          |
| 3. 学会等名<br>応用物理学会中国四国支部・若手半導体研究会 (招待講演) |
| 4. 発表年<br>2021年                         |

|                                       |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>小林篤                        |
| 2. 発表標題<br>窒化物半導体・超伝導体・強誘電体のエピタキシャル融合 |
| 3. 学会等名<br>第4回半導体ナノフォトニクス研究会 (招待講演)   |
| 4. 発表年<br>2023年                       |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Atsushi Kobayashi, Shunya Kihira, Takahito Takeda, Masaki Kobayashi, Takuya Maeda, Takayuki Harada, Toru Akiyama, Takahiro Kawamura, Kohei Ueno, Hiroshi Fujioka |
| 2. 発表標題<br>Sputtering Epitaxial Integration of AlN and NbN for Polarity Control and Crystal Phase Manipulation  |
| 3. 学会等名<br>14th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-14) (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2023年   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(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 |
|---------|---------|
|---------|---------|