

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26790043

研究課題名(和文) 高品質化に向けた窒化インジウム薄膜成長における気相反応制御

研究課題名(英文) Research for improvement in InN crystalline quality via control of the gas phase reactions

研究代表者

ティユ クァン・トゥ (Thieu Quang, Tu)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30725742

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,600,000円

研究成果の概要(和文)：MOVPE法による結晶成長では原料間の化学反応を利用するため、ある程度の高温が必要である。これは熱耐性が弱いInN材料の高品質化の障壁になる。そこで、十分な活性窒素を供給可能と予想されるジメチルヒドラジン(DMHy)を従来の原料であるアンモニアと併用した。条件の最適化を行ったが、InドロップレットなしのInN薄膜は実現しなかった。寄生反応を抑制するために、III族やN原料のパルス供給も実施した。成長した膜には、電子濃度が 10^{19} cm^{-3} 以上であり、移動度が数百 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度であったため、従来のMOVPE法によるInN結晶と比べ改善が見られなかった。完全に非水素雰囲気での結晶成長が必要と結論付けた。

研究成果の概要(英文)：The MOVPE growth of InN was investigated by using the combination of 2 nitrogen sources, NH_3 and DMHy. DMHy is expected for growth of III-nitrides at low temperatures due to its high thermal decomposition efficiency, therefore would be useful in growth of InN which cannot withstand high temperature. However, the use of DMHy only would lead to a strong parasitic reaction with the precursor of indium, TMIIn. NH_3 which has a supposedly weaker parasitic reaction with TMIIn, was used together with DMHy in a hope that TMIIn will react first with NH_3 (due to the gas flow design) to form an adduct and therefore keep DMHy away from the unexpected reactions in the gas phase. However, this scheme lead only to InN crystals with no superior quality than the ones grown by using NH_3 only (typical electron concentration 10^{19} cm^{-3} , mobility $200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). A large amount of In droplets on the surfaces implied an etching effect possibly due to H_2 which is from the thermal decomposition of DMHy and NH_3 .

研究分野：結晶成長

キーワード：気相反応

1. 研究開始当初の背景

本研究では、高品質薄膜の成長に成功例がない InN の MOVPE 成長に焦点を絞った。InN はワイドギャップの GaN や AlN に対して、赤外域にあるナローギャップをもつ。このナローギャップのため、光ファイバ通信光源など赤外域の発光・受光デバイスへの応用が期待されている。また、電子有効質量が小さく ($< 0.1 m_0$)、電子移動度が高い (室温にて無転位状態での理論予測値: $10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) ために、二次元電子ガスによる HEMT など高速電子デバイスにおいても有望な材料である。その魅力的な特性にもかかわらず、InN は窒化物の中で結晶成長が最も難しいとされており、デバイス応用程度の高品質な結晶が得られていない。まず、InN は GaN と同様融点が高い (~ 1900) ため融液からの成長 (メルト成長) は容易でない。また、成長中の結晶表面における N の平衡蒸気圧が高いため、気相成長でも結晶内の N 空孔の形成や表面上の In ドロップレットの堆積が避けにくい。格子整合な基板結晶が存在しないこともあり、InN 薄膜単結晶を得るためにはやはり MBE や MOVPE など非平衡度が高い成長法が必要になる。現状では MBE 法成長 InN の品質は MOVPE 法を含めほかの方法より優れているものの、この材料をデバイスへ応用するには量産性にすぐれた MOVPE 法でさらなる高品質な InN 結晶の成長技術の確立が必要不可欠である。高品質な InN を得るためには、成長温度と成長表面における N の分圧とのバランスを制御しなければならない。InN は 600 付近で熱解離してしまうため、常圧や減圧の条件下ではそれより低温での成長が必須な条件となる。MBE 法では、窒素を反応性の高いプラズマ状態で供給するから、低温成長でも比較的到高品質な結晶 (最高記録で残留電子濃度が $1.47 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度が $3280 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) が得られている。その一方で、MOVPE 成長においてはアンモニア (NH_3) が N 原料として一般的に用いられる。しかし、アンモニアは熱的に非常に安定であるため、InN の典型的成長温度 ($500 - 600$) では、約 $10^4 - 10^5$ と非常に高い V/III 比が用いられる。それにもかかわらず、MOVPE 成長の InN は比較的到高品質なものでも残留キャリア濃度が 10^{18} cm^{-3} 台前半 (as-grown の場合) か 10^{17} cm^{-3} 後半 (アニーリング処理を施した場合) 程度であり、断然 Mott 転移の臨界濃度 ($2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) より高く、伝導制御の観点ではこれより低減させなければならない。高い残留キャリアの起源は水素などの不純物や異種基板上での成長に起因した高密度の転位の他に、成長過程にて活性窒素が不足するために生じる N 空孔にあると考えた。

2. 研究の目的

そこで本研究では、InN の熱解離を抑えながら、かつ十分な活性窒素を供給することの

重要性に着目し、低温においてアンモニアよりも反応性が高い 1,1 - ジメチルヒドラジン ($(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$; DMHy) をアンモニアと併用する。この原料の 50% 分解温度が ~ 420 であるから InN 成長にて有望である。実際に、DMHy の低温成長への応用性は GaN の場合で実証されている。また、III-V-N 型混晶 (InAsN , GaAsN ...) では DMHy を用いることにより低温成長にて熱力学的に非混和度が高い N を数%まで添加することに成功した例がある。

しかし、InN の成長に関しては、In の原料であるトリメチルインジウム (TMIn) と DMHy を用いた試みがなされているものの、研究代表者の研究以前ではいずれの場合も In ドロップレットのみが堆積しており InN 結晶が得られていない。InN が成長しない主な原因は原料の間の寄生反応にあると考えられる。それらの原料の間にはルイスの酸・塩基反応が起こり、 $(\text{CH}_3)_3\text{In}\cdot\text{NH}_3$ や $(\text{CH}_3)_3\text{In}\cdot\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ のような付加生成物 (アダクト) が生じる。NH₃ の場合はアダクト中の In と N との結合が比較的強いいためそのまま結晶の InN に移行する。一方、DMHy の場合は In:N の結合が弱いため成長時はすぐ解離してしまい、In のみが残ると考える。このような寄生反応を抑制するために、代表者は通常では III 族原料と V 族原料を混合しながら供給する反応管にて、細管を用い TMIn と DMHy の供給を成長部の直近まで分離する方法により、はじめて DMHy を用いた InN の MOVPE 成長を実現した。しかし、In ドロップレットがまだ残っており成長速度が稼げないのが課題であった。そこで、本研究では、NH₃ と DMHy を同時に使用し、気相中寄生反応の完全制御を試み、窒素不足を克服することを目的とした。

3. 研究の方法

代表者は過去に横型の反応管で分離供給法により TMIn と DMHy 間のアダクト形成をある程度抑制することに成功している。しかし、一本の細管で原料を分離するため、ガス流に広がりが生じ、均一な膜厚を得ることが難しいと考えた。また、アダクト形成反応が完全には抑制されておらず、InN 成長を阻害してしまう。そこで、本研究では縦型反応管を使用し、原料ガスを 2 重構造のノズルで供給し、TMIn と DMHy は成長部の直前で合流させた。両方の原料をノズルで供給するため、ガス流の広がりがなく、均一な膜厚の成長を期待した。また、NH₃ は TMIn と共通のラインで供給することで、TMIn を意図的に NH₃ とのアダクトに取り込ませる作戦をとった。したがって、DMHy は TMIn との付加反応に消費されないため、十分な活性窒素を供給し InN からの N 脱離を抑制する見込みであった。本研究では、NH₃ はボンベより供給するに対し、DMHy はバンプにより蒸気の状態で供給するためその分圧に上限がある。この 2 種の N 原料を自

由な分圧比で供給するために、広い範囲で流量を制御できるマスフローコントローラーを導入した。これより、NH₃とDMHyを併用した場合、NH₃の分圧をDMHyと同程度の値まで下げて供給することが可能となった。

4. 研究成果

まず下準備として、NH₃のみを用いInN成長の条件を最適化した。図1に示したように、XRD(X線回折)の結果から、575以上の成長温度ではInドロップレット由来のピークが確認でき、熱分解の顕著な効果が見て取れる。また、V/III比の増加(III原料分圧固定でNH₃増加させる)ではInドロップレットの生成は抑制できない。これは、1個のN原子に対し、NH₃分子からは3個のH原子も供給されるため、NH₃を過剰に供給するとかえって成長の駆動力の増加よりもH₂エッチングの効果が目立つようになると考えられる。

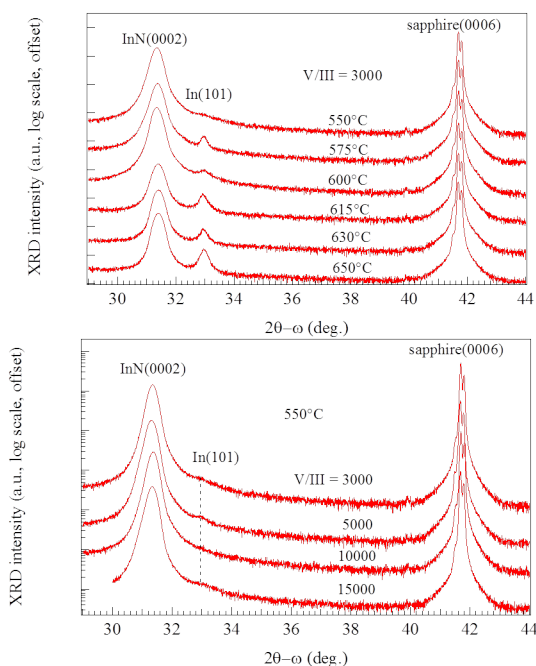


図1. NH₃のみを用いた場合の代表的なXRDプロファイル。上は成長温度依存性、下は原料のV/III供給比依存性を示している。

本課題研究の目標は電気伝導度の改善のため、図2にNH₃を用いた場合の移動度およびキャリア濃度を示した。図では窒化の条件、ここではキャリアガスの違いおよび窒化時間による効果も比較している。窒化温度(実際は1000)によっては最適な窒化時間があるようであり、それはおそらく完全な窒化層ができる時間である。これを超えると、窒化した表面が荒れてしまい、上のエピ層の欠陥導入のきっかけを作ると考えられる。H₂を用いた場合はN₂より若干の改善が見えたが、残留キャリアまだ10²⁰cm⁻³台であり、移動度も300cm²/V.sを超えない程度であった。

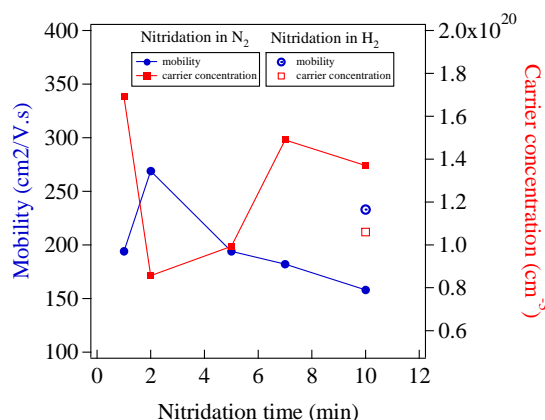


図2. InN薄膜(300-500nm)の電気特性

次は、MOVPE成長したInNにおいて、高品質化を目指してNH₃とDMHyを併用した。NH₃のみを用いた実験と比べ、DMHyと併用した場合は成長表面にInドロップレットの増加が確認されている(図3)。成長速度(膜厚)も減少し、DMHyを多く使用した場合は成長もドロップレットに阻害され、完全な膜が得られなかった。これは、DMHyの熱分解で生成されるH₂によるInNのエッチング効果のためだと推測している。また、DMHyとTMInは二重ノズルを用いることで成長部の直前までそれぞれの供給が分離されているが、寄生反応の影響は完全に無視できない。寄生反応を抑制するために、III族原料のパルス供給を試したが、Inドロップレットは依然として大量に生成され、改善効果は見られなかった。

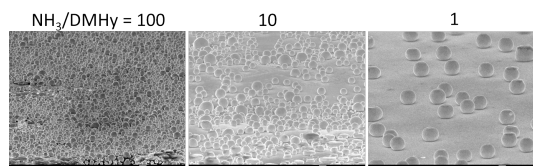


図3. NH₃とDMHyを同時に使用した場合の表面状態(鳥瞰図)。球状なものはInドロップレット。

本研究の趣旨からずれた内容ではあるが、DMHyによるサファイア基板の表面窒化の結果について紹介する。DMHyの窒素源としての応用性を調べるため、DMHyによるサファイア表面の窒化実験を行った。図4にサファイア表面を高温でDMHyにさらした結果を示す。H₂キャリアガスを用いた場合、試料の透明度はサファイア基板とほぼ変わらない。一方で、N₂を用いた場合は表面が黒色を帯びている。この表面をラマン散乱で評価した結果、炭素のsp²結合に由来したD-bandやG-bandが観測された。これだけではグラフェンが生成されたとは断言できないが炭素がsp²結合しながら表面に堆積しているといえる。グラフェンのCVDでは炭素源としてメタンやアルコールが使われているが、DMHy分子にはメチル基2個あり、800以上で完全分解す

るので、この結果と照らし合わせると DMHy もグラフェン等低次元炭素材料系の炭素源として十分期待できる。

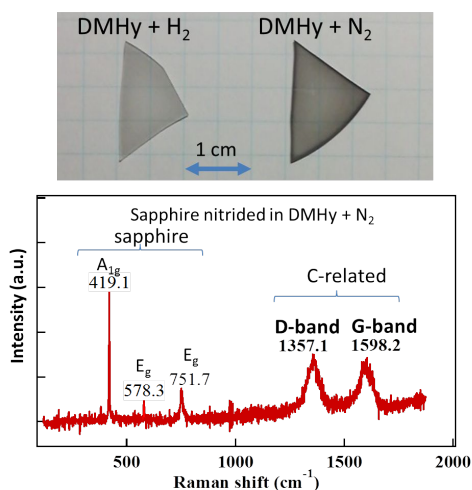


図4. DMHy によって窒化(炭化)されたサファイアの表面およびラマン散乱の結果

最後にまとめると、DMHy と NH₃ を併用した InN の MOVPE 成長実験において条件の最適化を行ったが、In ドロップレットなしの InN 薄膜は実現しなかった。寄生反応を抑制するために、III 族原料のパルス供給も実施した。成長した膜には、電子濃度が 10¹⁹ cm⁻³ 以上であり、移動度が数百 cm²/V.s 程度であったため、従来の MOVPE 法による InN 結晶と比べ改善が見られなかった。MOVPE 法で高品質な InN を実現させるためには完全に非水素雰囲気での結晶成長が必要と結論付けた。

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 7 件)

(1) S. Tojo, R. Yamamoto, R. Tanaka, Q.T.Thieu, R. Togashi, T. Nagashima, T. Kinoshita, R. Dalmau, R. Schlessler, H. Murakami, R. Collazo, A. Koukitu, B. Monemar, Z. Sitar, Y. Kumagai, "Influence of high-temperature processing on the surface properties of bulk AlN substrates", *Journal of Crystal Growth* **446**, 33-38 (2016), 査読有.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.04.030>

(2) M. Higashiwaki, K. Konishi, K. Sasaki, K. Goto, K. Nomura, Q. T. Thieu, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai, B. Monemar, A. Koukitu, A. Kuramata, and S. Yamakoshi "Temperature-dependent current-voltage characteristics of Pt/Ga₂O₃ Schottky barrier diodes fabricated on n-Ga₂O₃ drift layers grown by halide vapor phase epitaxy", *Applied*

Physics Letters **108** 133503-1-5 (2016), 査読有

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4945267>

(3) M. Schubert, R. Korlacki, S. Knight, T. Hofmann, S. Schoche, V. Darakchieva, E. Janzen, B. Monemar, D. Gogova, Q.T. Thieu, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai, K. Goto, A. Kuramata, S. Yamakoshi, and M. Higashiwaki, "Anisotropy, phonon modes, and free charge carrier parameters in monoclinic beta-gallium oxide single crystals", *Physical Review B* **93** 125209 - 1~18 (2016), 査読有.

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.125209>

(4) Takahide Hirasaki, Tomoyasu Hasegawa, Misaki Meguro, Quang Tu Thieu, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Bo Monemar and Akinori Koukitu, "Investigation of NH₃ input partial pressure for N-polarity InGa_N growth on GaN substrates by tri-halide vapor phase epitaxy", *Japanese Journal of Applied Physics (Jpn. J. Appl. Phys.)* **55**, 05FA01-1-4 (2016), 査読有.

<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.55.05FA01>

(5) R. Togashi, Q. T. Thieu, H. Murakami, Y. Kumagai, Y. Ishitani, B. Monemar and A. Koukitu, "High rate InN growth by two-step precursor generation hydride vapor phase epitaxy", *Journal of Crystal Growth (J. Cryst. Growth)* **422**, 15~19 (2015), 査読有.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.04.019>

(6) H. Murakami, K. Nomura, K. Goto, K. Sasaki, K. Kawara, Q. T. Thieu, R. Togashi, Y. Kumagai, M. Higashiwaki, A. Kuramata, S. Yamakoshi, B. Monemar and A. Koukitu, "Homoepitaxial growth of β-Ga₂O₃ layers by halide vapor phase epitaxy" *Applied Physics Express (APEX)* **8**, 015503-1~4 (2015), 査読有.

<http://dx.doi.org/10.7567/APEX.8.015503>

(7) R. Togashi, K. Nomura, C. Eguchi, T. Fukizawa, K. Goto, Q. T. Thieu, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Kuramata, S. Yamakoshi, B. Monemar and A. Koukitu, "Thermal stability of β-Ga₂O₃ in mixed flows of H₂ and N₂" *Japanese Journal of Applied Physics (Jpn. J. Appl. Phys.)* **54**, 041102-1-6 (2015), 査読有.

<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.041102>

2

[学会発表](計 11 件)

(1) T. Hirasaki, T. Hasegawa, M. Meguro, Q. T. Thieu, H. Murakami, Y. Kumagai, B. Monemar, A. Koukitu, "Influence of NH₃

input partial pressure on N-polarity InGaN growth by tri-halide vapor phase epitaxy ”, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides, 2015/11/10、アクトシティ (静岡県浜松市)

(2) R. Togashi, K. Nomura, C. Eguchi, Y. Kisanuki, K. Goto, Q. T. Thieu, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Kuramata, S. Yamakoshi, B. Monemar, A. Koukitu, “Comparative study on thermal stability of group-III oxides ”, The 1st International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials, 2015/11/04, 桂キャンパス (京都市西京区京都大学)

(3) K. Goto, K. Nomura, H. Murakami, Q. T. Thieu, R. Togashi, Y. Kumagai, A. Kuramata, B. Monemar, A. Koukitu, S. Yamakoshi, “Si-doping of β -Ga₂O₃ in Halide Vapor Phase Epitaxy and its electrical properties ”, The 1st International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials, 2015/11/05, 桂キャンパス (京都市西京区京都大学)

(4) M. Schubert, R. Korlacki, S. Schoeche, V. Darakchieva, B. Monemar, K. Goto, K. Nomura, H. Murakami, Q. T. Thieu, R. Togashi, Y. Kumagai, A. Kuramata, M. Higashiwaki, A. Koukitu, S. Yamakoshi, E. Janzen, D. Gogova, M. Schmidbauer, Z. Galazka, “Anisotropy, phonon modes and band-to-band transitions in single-crystal monoclinic β -Ga₂O₃ determined by THz to VUV Generalized Ellipsometry ”, The 1st International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials, 2015/11/04, 桂キャンパス (京都市西京区京都大学)

(5) K. Konishi, K. Sasaki, K. Goto, K. Nomura, Q. T. Thieu, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai, B. Monemar, A. Koukitu, A. Kuramata, S. Yamakoshi, M. Higashiwaki, “Temperature-dependent device characteristics of HVPE-grown Ga₂O₃ Schottky barrier diodes ”, The 1st International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials, 2015/11/05, 桂キャンパス (京都市西京区京都大学)

(6) N. T. Son, K. Goto, K. Nomura, H. Murakami, Q. T. Thieu, R. Togashi, Y. Kumagai, A. Kuramata, M. Higashiwaki, A. Koukitu, S. Yamakoshi, B. Monemar, E. Janzen, “EPR studies of defects in β -Ga₂O₃ ”, The 1st International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials, 2015/11/05, 桂キャンパス (京都市西京区京都大学)

(7) I. G. Ivanov, K. Goto, K. Nomura, H. Murakami, Q. T. Thieu, R. Togashi, Y. Kumagai, A. Kuramata, M. Higashiwaki, A. Koukitu, S. Yamakoshi, E. Janzen, B.

Monemar, “Optical properties of doped and intrinsic β -Ga₂O₃ ”, The 1st International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials, 2015/11/06, 桂キャンパス (京都市西京区京都大学)

(8) 野村一城、後藤健、佐々木公平、河原克明、ティユクアントウ、富樫理恵、村上尚、熊谷義直、東脇正高、倉又朗人、山腰茂伸、Bo Monemar、纈纈明伯、「HVPE 法による(001)面 β -Ga₂O₃ 上ホモエピタキシャル成長」、応用物理学会、2015年3月13日、東海大学湘南キャンパス (神奈川県平塚市)

(9) 熊谷義直、富樫理恵、ティユクアントウ、村上尚、Bo Monemar、纈纈明伯、「III-Cl・III-Cl₃ 混在ハライド気相成長による III 族窒化物特異構造の形成」、応用物理学会、2015年3月14日、東海大学湘南キャンパス (神奈川県平塚市)

(10) Y. Kisanuki, C. Eguchi, K. Nomura, K. Goto, Q. T. Thieu, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Kuramata, B. Monemar, A. Koukitu, “Thermal stability of group-III oxides in flow of H₂ and N₂ ”, Conference on LED and Its Industrial Applications '15, 2015/04/23, Pacifico Yokohama (神奈川県横浜市)

(11) M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Kamimura, M. H. Wong, K. Goto, K. Nomura, Q. T. Thieu, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai, B. Monemar, A. Koukitu, A. Kuramata, S. Yamakoshi, “Progress in research and development on Gallium Oxide Power Devices ”, 42nd International Symposium on Compound Semiconductors, 2015/06/28, University of California Santa Barbara (アメリカ)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

ティユクアントウ (THIEU QUANG TU)
東京農工大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号 : 30725742