N極性 InAlN 混晶半導体の減圧および加圧有機金属気相成長と高効率光・電子素子応用

窪谷茂幸、岩渕拓也、矢原弘崇、谷川智之、花田貴、片山竜二、松岡隆志 東北大学金属材料研究所電子材料物性学研究部門

1. 概要

InAlN 混晶半導体を用いた光・電子素子の作製に向けて、N 極性 InAlN 薄膜の成長と、 ScAlMgO₄ (SCAM)基板を用いた III 族極性 InAlN 薄膜の成長を、有機金属気相成長法によ り試みた。N 極性 InAlN 薄膜成長においては、In と Al の原料供給比を制御することで、 サファイア基板上の N 極性 GaN 薄膜上に、InN モル分率 35%までの N 極性 InAlN 薄膜を 実現した。SCAM 基板上の InAlN 薄膜成長においては、c 面劈開 SCAM 基板上に作製し た III 族極性 GaN 薄膜上に、GaN と格子整合する InN モル分率 17%の InAlN 薄膜を得た。 また、SCAM 基板上への結晶成長中に、基板から Mg と Sc が気相と界面を経由し GaN 薄 膜中に混入することを明らかにし、基板の裏面と側面を被覆する SiO₂保護膜や低温 AIN 層を導入することで不純物の混入を抑制した。

2. 前書き

GaN と InN の混晶半導体である InGaN のバンドギャップエネルギーは、InN モル分率 を変化させることによって図 1 のように紫外から近赤外領域まで変化するため、低 InN モル分率の InGaN と GaN の量子井戸を発光層とする青色~緑色 LED が開発され、現在 市販されている。一方、AIN と InN の混晶半導体である InAIN は、AIN のバンドギャッ プエネルギーが深紫外に対応するため、InN モル分率を制御することでより広い波長範囲 をカバーできる利点がある。また、InAIN は InN モル分率 17%において GaN と格子整合 し、大きな自発分極をもつ。このことを利用して高電子移動度トランジスタ(HEMT)の研 究開発が進められている。しかし、有機金属気相成長(MOVPE)法による高 InN モル分率 の InAIN 薄膜成長に関する研究はこれまでに試みられているがその報告例[1]は少ない。 この理由は、終端物質である InN の窒素の平衡蒸気圧が GaN や AIN に比べ数桁高く InN 自体の結晶成長が難しいことと、AIN と InN の最適な結晶成長温度が数百度異なること、





および、AIN と InN との格子定数差が大きいため混和しにくい[2]ためである。

GaN、AIN、InN等の III 族窒化物半導体の安定な結晶構造はウルツ鉱構造であるため、 図 2 のように c 軸方向において III 族極性と N 極性の上下反転した 2 種類の極性を有して いる。InGaN の MOVPE 成長の研究では、III 族極性に比べ N 極性では In 取り込み効率が 高いこと[3]が報告されている。また、当研究部門では N 極性 InGaN/GaN 量子井戸を活性 層に用いて青から赤までの LED の作製を報告している[4]。この In の取り込み効率の増 加は、N 極性を用いることで N の脱離を抑制したためだと考えられる。また、終端物質 である InN の結晶成長を N 極性において加圧 MOVPE 装置を用いることで実現している [5]。よって、InAIN 成長においても、N 極性を用いることによって高 InN モル分率の薄 膜の成長を期待できる。しかし、N 極性 InAIN 薄膜の報告例は、GaN 薄膜への格子整合 組成付近の数十 nm の薄膜[6]などに限られ少なく、高 InN モル分率の InAIN 薄膜の研究 は途上である。N 極性の高 InN モル分率 InAIN 薄膜の成長条件を明らかにすることは、 窒化物半導体のデバイス応用において、大きな意味を有すると考えられる。

また、GaN の成長に通常用いられているサファイアよりも、GaN との格子不整合率が 約一桁小さい ScAlMgO₄(SCAM)に着目した。SCAM のバルク成長にはチョクラルスキー 法を用いることができることから、大型の基板を得ることができる。これらの利点から、 SCAM 基板上の GaN 薄膜の結晶成長は、分子線エピタキシー法[7]や MOVPE 法[8-11]を 用いて試みられている。SCAM 基板と GaN のエピタキシャル成長膜との配向関係は、 GaN[0001] // SCAM[0001]、GaN[1010] // SCAM[1010]であることが明らかになっている[8]。 最近では、LED も作製されている[12]。SCAM 基板を用いて作製した高品質 GaN 薄膜上 において、その GaN に格子整合する InAlN 薄膜を成長できれば、その薄膜は高品質であ ることが期待できる。その結果、InAlN を用いた高性能デバイスの実現も期待できる。し かし、SCAM 基板上への GaN 薄膜の成長時には SCAM 基板の構成物質である Mg 等が GaN 薄膜中に混入することをこれまでに実験的に把握している。そのため、デバイス作 製用の基板として用いるためには不純物混入の抑制が必須であると考えている。

これらを踏まえて、本研究では、InAlN 薄膜を用いた光・電子デバイス作製のための要素技術の開発を目的とし、N 極性 InAlN 薄膜の成長条件の探索、SCAM 基板を用いて作製した GaN 薄膜上への InAlN 薄膜の成長の試み、および、SCAM 基板の構成物質が GaN 薄膜中に混入する経路の特定と混入抑制方法の探索を行った。

3. 本論

3.1 結晶成長方法

本研究では、50 Torr~2400 Torrの圧力範囲で成長が可能である減圧・加圧 MOVPE 装置を用いて GaN 薄膜および InAlN 薄膜の結晶成長を行った。V 族原料としてアンモニア (NH₃)を用い、III 族の有機金属原料としてトリメチルガリウム(TMGa)、トリエチルガリウム(TEGa)、トリメチルインジウム(TMIn)、および、トリメチルアルミニウム(TMAI)を用いた。Ga 原料として 2 種類の原料を用いているが、N 極性の低温 GaN 緩衝層と量子井戸の InGaN 層の成長時にのみ TEGa を用いた。また、Si と Mg のドーピング用原料として、ガス原料であるテトラメチルシラン(TMSi)と有機金属原料であるビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム(BIS(MeCP₂)Mg)を用いた。

3.2 InAlN 薄膜の結晶成長

(1) N 極性 InAlN 薄膜

N極性 InAlN 薄膜の結晶成長条件の探索を行った。m軸を回転中心として(0001)面から 0.8°傾斜した微傾斜サファイア基板上に N極性 GaN 薄膜を結晶成長し、その薄膜上に InAlN 薄膜の結晶成長を試みた。N極性 GaN 薄膜の成長手順は、(a)1090°C でのサファイ ア基板の水素クリーニング (b) 1090°C での NH₃ 雰囲気中における窒化処理、(c) 590°C で の低温 GaN 緩衝層の成長、(d) 1080°C での窒素雰囲気中における熱処理、(e) 1080°C での 膜厚 1.4 µm の GaN 層の成長である。低温 GaN 緩衝層と、高温での GaN 層の成長時には 水素・窒素混合キャリアガスを用いた。

この N 極性 GaN 薄膜の成長後、キャリアガスを窒素ガスに全置換し、成長圧力 100 Torr および成長温度 700°C において、InAlN 薄膜を膜厚 0.3 µm 成長した。成長においては、 全 III 族原料に対する TMIn の供給量比である TMIn/III 比、つまり、TMIn/(TMIn+TMAI) 比を 0.31 から 0.59 の範囲で変化させ、TMIn/III 比と組成の関係を調べた。TMAI と NH₃ のアダクト形成を抑制するために 100 Torr の減圧環境下で結晶成長を行った。

TMIn/III 比 0.31 と 0.59 において成長した試料の高分解能 X 線回折(XRD) 2θ-ω 測定結 果を図 3(a)と(b)にそれぞれ示した。2θ が 34.6°付近の回折ピークは GaN (0002)面からの回 折であり、35.4°または 34.0°付近に観察された回折ピークは InAlN (0002)面からの回折で ある。TMIn/III 比の増加にともない、InAlN (0002)面からの回折ピークは GaN (0002)を挟 んでその高角側から低角側へとシフトした。この結果から、TMIn/III 比を増加すること により N 極性 InAlN 薄膜の InN モル分率は増加することが分かる。(1015)面付近の XRD 逆格子空間マッピング測定を行い、InAlN 薄膜の 至みを考慮して InN モル分率を見積もっ た結果、TMIn/III 比 0.31 と 0.59 の InAlN 薄膜の InN モル分率はそれぞれ 13%と 35%であ った。

(2) SCAM 基板上の III 族極性 InAlN 薄膜

SCAM 基板上の GaN 薄膜上に InAlN 薄膜の成長を試みた。チョクラルスキー法で作製 したブールから切り出した SCAM ブロックを、メスを用いて c 面において劈開し、SCAM







図 4. InAlN/GaN/SCAM (0001)の XRD 2θ-ω プロファイル

基板を作製した。作製した基板を MOVPE 炉内に搬入し、1080°C で水素クリーニングを 行った後、580°C において低温 GaN 緩衝層を成長し、成長温度 1080°C および成長圧力 300 Torr において水素・窒素混合キャリアガスを用いて GaN 薄膜を 1.4 μm 成長した。こ の方法を用いて成長した SCAM 基板上の GaN 薄膜の極性については、KOH 水溶液を用 いた極性判定や異常散乱 X線回折測定によって、III 族極性であることを確認している[9]。 この SCAM 基板に成長した III 族極性 GaN 薄膜上に、成長圧力 100 Torr、成長温度 750°C において InAIN 薄膜を 0.3 μm 成長した。InAIN 薄膜成長用のキャリアガスとして、窒素 ガスを用いた。

作製した InAlN 薄膜の XRD 2 θ - ω 測定結果を図 4 に示した。2 θ が 32.0°、34.6°、35.1° 付近に観察された回折ピークは、それぞれ SCAM (0009)面、GaN (0002)面、InAlN(0002) 面からの回折ピークである。また、(10 $\overline{1}$ 5)面付近の XRD 逆格子空間マッピング測定を行 い、歪みを考慮して InAlN 薄膜の InN モル分率を見積もった結果、17%であることがわ かった。よって、SCAM 基板上においても GaN 薄膜を介し、InAlN 薄膜を成長できるこ とが分かった。

3.3 SCAM 基板上 GaN 薄膜への不純物混入の抑制および LED の試作

MOVPE 法を用いて SCAM 基板上に GaN 薄膜や LED 構造を結晶成長した際に、SCAM 基板の構成物質である Sc や Mg が GaN 層へ混入していることが分かった。本研究ではこの不純物の混入経路を特定し、混入抑制を試みた。

不純物の混入経路は、偏析や拡散等の SCAM 基板と GaN 層の界面を経由した経路と、 結晶成長中に SCAM 基板の裏面や側面が成長雰囲気ガスと反応して分解し気相を経由し て GaN 層に混入する経路の2種類が考えられる。p型 GaN 層上の実験において Mg の偏 析の抑制に低温 AIN 層(LT-AIN)が有効であること[13]がこれまでに報告されているため 界面経由の混入抑制層として LT-AIN 層を用いた。一方、気相経由の混入を抑制するため に基板の裏面と側面の保護膜として SiO2 膜を用いることとした。よって、図 5(a)に示し た界面経由と気相経由の混入抑制構造を導入した試料 A と、図 5(b)に示した参照用の試 料 B を作製し、それぞれの不純物濃度を二次イオン質量分析法(SIMS)から求めた。



図 5. 試料構造

図 6. SIMS 測定結果

試料 A の作製方法は以下の通りである。初めに、RF マグネトロンスパッタリング法を 用いて、*c* 面劈開 SCAM 基板の裏面および側面に約 1 μm の SiO₂保護膜を成膜した。有機 洗浄を行い MOVPE 炉において水素クリーニングを行った後、低温 GaN 緩衝層を介して、 1070°C において GaN 薄膜を 1.8 μm 成長した。その後、600°C において LT-AIN 層を約 15 nm 成長した後、再び 1070°C において GaN 薄膜を 0.6 μm 成長し、最上層に 1.8 μm の Si 添加 GaN 層を成長した。また、参照用の試料 B は、試料 A から SiO₂保護層、LT-AIN 層、 LT-AIN 層後の 0.6 μm の GaN 層を除き、他は試料 A と同一条件で結晶成長を行い作製し た。

それぞれの試料の Sc と Mg の SIMS の深さ方向プロファイルを図 6 に示す。深さとし て、GaN のスパッタリング速度により換算した値を用いた。試料 A と試料 B では膜厚が 異なるため試料 A の GaN/SCAM 界面の位置に合わせてプロットした。LT-AIN 層の下層 の GaN 層(位置(i))と上層の GaN 層(位置(ii))における不純物濃度の比較を行い、SiO₂保護 膜と LT-AIN 層の効果を調べた。位置(i)における試料 A と試料 B の Mg と Sc の濃度を比 較すると、試料 A においては、両不純物の濃度はともに低い値を示した。つまり、SCAM 基板裏面・側面の SiO₂保護膜の導入により気相を経由した Mg と Sc の GaN 薄膜中への 混入が抑制されたと考えられる。

試料 A の位置(i)と位置(ii)における Mg と Sc の濃度を比較すると、Mg 濃度は変わらないが、Sc 濃度は位置(ii)において検出限界以下まで低下している。つまり、LT-AIN 層による Mg の混入抑制の効果を確認することはできないが、界面を経由した Sc の GaN 薄膜中への混入抑制には効果があると考えられる。

以上のことから、MOVPE 法を用いた SCAM 基板上 GaN 薄膜の成長において、基板由 来の不純物の混入経路は界面と気相経由の両方であるが、SiO₂保護膜は Mg と Sc の気相 経由の混入抑制に対し、LT-AIN 層は Sc の界面経由の混入抑制に対し効果があることを 明らかにした。

最後に、不純物混入抑制構造を導入し、SCAM 基板上に LED を試作した結果について 述べる。裏面と側面を SiO₂保護膜で被覆した劈開 SCAM 基板を用いて、LT-AIN 層を挿 入し作製した Si 添加 n型 GaN 層(試料構造 A)上に、InGaN 層と GaN 層からなる 5 周期の 多重量子井戸(MQWs)構造を成長した。続いて Mg を添加した p型 GaN 層を 0.2 µm 成長 し、最後に Mg を高濃度に添加した p型 GaN 層を 0.02 µm 成長した。MQWs の InGaN の 膜厚と組成および GaN の膜厚を XRD 測定から見積もった結果、2 nm の In0.18Ga0.82N 層と 8 nm の GaN 層であることが分かった。p型 GaN の活性化アニール後、フォトリソグラフ ィーと電子ビーム蒸着を用いて、p型電極(Ni/Au)と n型電極(Ti/Al/Ti/Au)を形成した。作 製した LED に電流注入を行い、波長 407 nm のエレクトロルミネッセンスを得た。この ことは、基板由来の不純物の混入を抑制して、SCAM 基板上への窒化物半導体デバイス の作製が可能であることを意味する。

4. 結び

本研究では、InAlN を用いた光・電子デバイスを作製するための要素技術の研究を行った。得られた結果を下記に示す。

- サファイア基板上に作製したN極性GaN薄膜上にInAlN薄膜のMOVPE成長を試み、 TMIn/III 比の増加に伴い InAlN 薄膜中の InN モル分率が増加することを確認した。 TMIn/III 比を制御することで InN モル分率 35%までのN 極性 InAlN 薄膜を得た。
- (2) c 面劈開 SCAM 基板上に作製した III 族極性 GaN 薄膜上に InAlN 薄膜の結晶成長を試み、GaN に格子整合する InN モル分率 17%の III 族極性 InAlN 薄膜の成長を確認した。

(3) MOVPE 成長中に SCAM 基板構成物質の Mg と Sc が GaN 薄膜中に混入する経路は、 気相と界面の2経路であることを明らかにした。SCAM 基板の裏面および側面を SiO2 保護膜で被覆することにより Mg と Sc の気相経由の混入を抑制でき、また、LT-AIN 薄膜を挿入することで Sc の界面経由の混入を抑制できることを明らかにした。最後 に、SiO2保護膜と LT-AIN 層を用いて SCAM 基板上に作製した LED からエレクトロ ルミネッセンスを得た。

以上の得られた結果を発展させることによって、InAlN 薄膜や SCAM 基板を用いた高 効率な光デバイスや電子デバイスの開発を期待できる。

5. 参考文献

- Y. Houchin, A. Hashimoto, and A. Yamamoto,
 "Atomospheric-pressure MOVPE growth of In-rich InAlN", phys. stat. sol. (c) 5, 1571 (2008).
- [2] T. Matsuoka, "Calculation of unstable mixing region in wurtzite In_{1-x-y}Ga_xAl_yN", Appl. Phys. Lett. **71**, 105 (1997).
- [3] S. Keller, N. A. Fichtenbaum, M. Furukawa, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, "Growth and characterization of N-polar InGaN/GaN multiquantum wells", Appl. Phys. Lett. 90, 191908 (2007).
- [4] K. Shojiki, T. Tanikawa, J. –H. Choi, S. Kuboya, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Red to blue wavelength emission of N-polar (000-1) InGaN light-emitting diodes grown by metalorganic vapor phase epitaxy", Appl. Phys. Express 8, 061005 (2015).
- [5] T. Kimura, K. Prasertsuk, Y. Zhang, Y. Liu, T. Hanada, R. Katayama, T. Matsuoka, "Phase diagram on phase purity of InN grown pressurized-reactor MOVPE", phys. stat. sol. (c) 9, 654 (2012).
- [6] D. F. Brown, S. Keller, T. E. Mates, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, "Growth and characterization of In-polar and N-polar InAlN by metal organic chemical vapor deposition", J. Appl. Phys. 107, 033509 (2010).
- [7] E. S. Hellman, C. D. Brandle, L. F. Schneemeyer, D. Wiesmann, I. Brener, T.Siegrist, G. W. Berkstresser, D. N. E. Buchanan, and E. H. Hartford Jr.,
 "ScAlMgO₄ : An oxide substrate for GaN epitaxy", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **395**, 51 (1995).
- [8] 岩渕拓也, 窪谷茂幸, 谷川智之, 花田貴, 片山竜二, 湊明朗, 福田承生, 松岡隆志,
 "ScAlMgO4 基板上における GaN の MOVPE 成長",
 第 61 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 18a-E13-8 (2014).
- [9] 花田貴, 岩渕拓也, 窪谷茂幸, 谷川智之, 片山竜二, 湊明朗, 福田承生, 稲葉克彦, 松岡隆志, "c 面 ScAlMgO4 基板上に MOVPE 成長した GaN の異常分散 X 線回折による 極性判定", 第 61 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 18a-E13-9 (2014).
- [10] T. Iwabuchi, S. Kuboya, T. Tanikawa, K. Shojiki, R. Katayama, T. Hanada, A. Minato,
 T. Fukuda, and T. Matsuoka, "MOVPE growth of GaN on ScAlMgO₄ substrates",
 Abstract in International Workshop on Nitride Semiconductor (IWN) 2014, ThGO4 (2014).
- [11] T. Ozaki, Y. Takagi, J. Nishinaka, M. Funato, and Y. Kawakami,
 "Metalorganic vapor phase epitaxy of GaN and lattice-matched InGaN on ScAlMgO₄ (0001) substrates", Appl. Phys. Express 7, 091001 (2014).

- [12] T. Ozaki, M. Funato, and Y. Kawakami, "InGaN-based visible light-emitting diodes on ScAlMgO₄ (0001) substrates", Appl. Phys. Express 8, 062101 (2015).
- [13] K. Tomita, K. Itoh, O. Ishiguro, T. Kachi, and N. Sawaki, "Reduction of Mg segregation in a metalorganic vapor phase epitaxial grown GaN layer by a low-temperature AlN interlayer", J. Appl. Phys. 104, 014906 (2008).
- 6. 発表論文
- [1] 岩渕拓也, 窪谷茂幸, 矢原弘崇, 谷川智之, 花田貴, 片山竜二, 福田承生, 松岡隆志,
 "MOVPE 成長した ScAlMgO4 基板上 GaN の構造特性",
 第7回窒化物半導体結晶成長講演会講演予稿集, Th-11 (2015).
- S. Kuboya, T. Iwabuchi, H. Yahara, K. Shojiki, T. Tanikawa, T. Hanada, R. Katayama, T. Fukuda, and T. Matsuoka, "Structural and optical properties of GaN films grown on cleaved ScAlMgO₄ substrate by MOVPE", Abstract in RIEC-RLE Meeting on Research Collaboration in Photonics (2015).
- [3] 矢原弘崇, 岩渕拓也, 窪谷茂幸, 谷川智之, 花田貴, 片山竜二, 福田承生, 松岡隆志, "ScAlMgO4 基板上 Si ドープ GaN の電気伝導特性評価", 応用物理学会東北支部第 70 回学術講演会講演予稿集, 3P22 (2015).
- [4] 矢原弘崇, 岩渕拓也, 窪谷茂幸, 谷川智之, 花田貴, 片山竜二, 福田承生, 松岡隆志, "ScAlMgO4 基板上への GaN 薄膜成長における不純物混入の抑制", 第 63 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 21a-H121-10 (2016).
- [5] S. Kuboya, H. Yahara, T. Iwabuchi, T. Tanikawa, T. Hanada, R. Katayama, T. Fukuda, and T. Matsuoka, "Paths of impurity incorporation in GaN films grown on ScAlMgO₄ substrates by MOVPE", Abstract in Summit of Materials Science (SMS) 2016, Y10 (2016).

MOVPE growth of N-polar InAlN films and its device applications

Shigeyuki Kuboya, Takuya Iwabuchi, Hirotaka Yahara, Tomoyuki Tanikawa, Takashi Hanada, Ryuji Katayama, and Takashi Matsuoka Physics of Electronic Materials, Institute for Materials Research, Tohoku University

For the fabrication of optical and electronic devices by utilizing InAlN alloy semiconductors, the growth conditions of N-polar InAlN films on sapphire substrates and group-III-polar InAlN films on ScAlMgO₄ (SCAM) substrates were investigated by metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE). The N-polar InAlN films with InN molar fractions of 13 and 35% were grown on the N-polar GaN templates on sapphire substrates by controlling the TMIn/(TMIn+TMAl) supply ratio in the vapor phase. The group-III-polar InAlN film with an InN molar fraction of 17%, which is lattice-matched to GaN, was grown on a *c*-plane cleaved SCAM substrate via a GaN film. It was also found that Mg and Sc atoms originated from SCAM substrates were incorporated into GaN films as impurities via the vapor phase and the interface between GaN and SCAM during the MOVPE growth. The suppression of impurities incorporations into GaN was also performed by using the SiO₂-coated SCAM substrate except for the growth surface and by inserting a low-temperature-grown AlN layer between GaN and its upper layer.