

Title	窒化物半導体結晶の作製と評価に関する研究
Author(s)	岡本, 光央
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3184394">https://doi.org/10.11501/3184394</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

窒化物半導体結晶の  
作製と評価に関する研究

2001年1月

岡本光央

# 内容梗概

本論文は、著者が大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻において実施した、窒化物結晶の作製と評価に関する研究成果をまとめたもので、以下の7章より構成される。

## 第1章 序論

本章では、まずワイドバンドギャップ半導体であるⅢ-V族窒化物を紹介し、その魅力的な応用について述べる。その後、Ⅲ-V族窒化物材料それぞれにおける現在の問題点を提示することによって、低抵抗 AlN の必要性、さらにⅢ-V族窒化物作製に共通の問題であるバルク窒化物結晶の必要性を示し、本研究の目的を説明する。

## 第2章 レーザーアブレーション法による窒化アルミニウム薄膜の作製

本章では、AlN の物理・化学的性質について言及した後、作製に用いるレーザーアブレーション法の歴史・原理・特徴について述べる。また、本研究で用いた成膜装置と成膜パラメータについて言及する。

## 第3章 AlN 薄膜品質の成長条件依存性

本章では、成膜条件が作製された AlN 薄膜にどのような影響を及ぼすかを調べた結果について述べる。また、最適な条件で作製した AlN 薄膜を、結晶性、光学特性などの観点から評価し、高い品質を有していることを示す。

## 第4章 ドーピングによる電気伝導性 AlN の作製

本章では、低抵抗 AlN 薄膜作製を2ビームレーザーアブレーション法によるドーピングを用いて行った結果について述べる。いくつかの不純物をドーピングした結果、炭素と酸素を同時にドーピングすることが有効であることを示し、その原因を考察する。

## 第5章 Na 添加によるバルク窒化ガリウムの作製

本章では、非常に困難であると言われているバルク窒化ガリウム (GaN) 結晶の作製を、Na を添加するという最近報告された新しい方法によって行い、結晶の大型化を目指した結果について述べる。

## 第6章 バルク窒化硼素およびバルク窒化アルミニウムの作製

本章では、バルク GaN 結晶作製方法として報告された Na 添加による方法を、窒化硼素 (BN) および窒化アルミニウム (AlN) の作製に適用した結果について述べる。

## 第7章 結論

本章では、研究全体の総括を行い結論とする。

# 目次

第 1 章	序論.....	1
1.1	本研究の背景と目的.....	1
1.2	本論文の構成.....	2
	参考文献.....	4
第 2 章	レーザーアブレーション法による窒化アルミニウム薄膜の作製.....	5
2.1	緒言.....	5
2.2	窒化アルミニウムの物理・化学的性質.....	6
2.3	レーザーアブレーション法.....	7
2.3.1	歴史.....	7
2.3.2	原理.....	8
2.3.3	特徴.....	9
2.3.4	成膜条件.....	11
2.4	結言.....	14
	参考文献.....	14
第 3 章	AlN 薄膜品質の成長条件依存性.....	17
3.1	緒言.....	17
3.2	基板材料の影響.....	17
3.3	基板温度の影響.....	20
3.4	照射レーザーの影響.....	22
3.5	成長雰囲気の影響.....	24
3.5.1	雰囲気圧による AlN 薄膜の構造変化.....	24
3.5.2	AlN 連続膜の雰囲気圧依存性.....	27
3.6	最適条件で作製した AlN 薄膜の品質評価.....	29
3.6.1	結晶性.....	29
3.6.2	光学特性.....	33
3.7	結言.....	36
	参考文献.....	37
第 4 章	ドーピングによる電気伝導性 AlN 薄膜の作製.....	38
4.1	緒言.....	38
4.2	2 ビーム同時レーザーアブレーション装置.....	39
4.3	炭素および酸素不純物.....	42

4.3.1	不純物ドーブ $AlN$ 薄膜の膜特性.....	42
4.3.2	ドーピングによる電気特性変化.....	43
4.3.3	考察.....	50
4.4	シリコンおよびマグネシウム不純物.....	55
4.5	結言.....	56
	参考文献.....	57
第5章	Na 添加によるバルク窒化ガリウムの作製.....	58
5.1	緒言.....	58
5.2	Ga と $N_2$ との反応による GaN 生成.....	60
5.3	アジ化ナトリウムを用いた自然核生成による育成.....	63
5.3.1	育成方法.....	63
5.3.2	典型的な育成結果.....	64
5.3.3	育成温度依存性.....	67
5.3.4	育成圧力依存性.....	68
5.3.5	まとめ.....	69
5.4	基板導入による核発生制御.....	69
5.4.1	はじめに.....	69
5.4.2	$AlN$ 薄膜上への成長.....	71
5.4.3	GaN 薄膜への成長.....	75
5.4.4	まとめ.....	75
5.5	圧力制御 Na 添加法によるバルク窒化ガリウムの作製.....	76
5.5.1	はじめに.....	76
5.5.2	育成結果.....	76
5.5.3	まとめと今後.....	78
5.6	結言.....	78
	参考文献.....	78
第6章	バルク窒化硼素およびバルク窒化アルミニウムの作製.....	80
6.1	緒言.....	80
6.2	Na 添加法による窒化硼素の作製.....	80
6.2.1	$BN$ の諸特性とその応用.....	80
6.2.2	バルク $BN$ 作製の現状.....	81
6.2.3	Na 添加によって得られる $BN$ 結晶.....	82
6.2.4	秤量比依存性.....	85
6.2.5	育成温度依存性.....	86
6.2.6	育成圧力依存性.....	87
6.2.7	まとめ.....	88

6.3	Na 添加法による窒化アルミニウムの作製.....	88
6.3.1	バルク AlN 作製の現状.....	88
6.3.2	育成結果.....	88
6.4	結言.....	90
	参考文献.....	90
第7章	結論.....	91
付録	.....	95
A.1	X線回折による結晶性の評価.....	95
A.1.1	X線回折の基本原理.....	95
A.1.2	粉末X線回折法の原理.....	96
A.1.3	ロックンクカーブ測定 of 原理.....	97
A.1.4	逆格子空間強度マッピング.....	99
A.1.5	非対称回折.....	100
A.1.6	$\phi$ スキャン測定.....	101
A.2	X線光電子分光法.....	102
謝辞	.....	105
研究業績	.....	106

# 第1章

## 序論

### 1.1 本研究の背景と目的

近年、窒化硼素 (BN)、窒化アルミニウム (AlN)、窒化ガリウム (GaN) および、窒化インジウム (InN) からなる III-V 族窒化物半導体は、その優れた特性により、次世代電子デバイスを実現させるための半導体材料として非常に注目されている[1-3]。特に、c-BN (BN はいくつかの結晶構造を持つが、特に半導体材料として注目されるのは立方晶構造を持つ BN (cubic-BN) である。詳しくは第6章を参照)、AlN、GaN のバンドギャップはそれぞれ、6.4 eV、6.2 eV、3.4 eV と大きな値を持ち、ワイドバンドギャップ材料としての様々な応用が考えられている。表 1-1 に代表的なワイドバンドギャップ半導体の物性を示す[1]。c-BN および AlN は、超ワイドバンドギャップと呼べるような、非常に大きな禁止帯幅を持つため、紫外域光デバイスや高温動作デバイス、そして負の電子親和力[4]による電子放出素子としての応用が期待されている。GaN は青色発光素子材料として、極めて精力的な研究がなされており[3,5]、実際に青色発光ダイオード (LED) [6]や紫外レーザーダイオード (LD) などが実現されている[7]。また、高周波デバイスへの応用も注目され始めている[8]。

しかし実際には、それぞれの材料は大きな問題をかかえている。AlN に関しては、AlN の電子素子への研究はほとんど進んでいないのが現状である。その最大の原因は、ドーピングによる電気伝導性制御ができず、低抵抗 AlN が得られていないということである[9]。そこで、本研究では非平衡なドーピングが可能であるレーザーアブレーション法を用いて、低抵抗 AlN を作製することをひとつの目標とした。

GaN に関しては、ミスマッチの大きい基板上に、エピタキシャル成長させる際に生じる高密度の転移が、青色レーザーや高周波デバイスの特性や寿命の低下をもたらし、大きな問題となっている。最適基板がないために高品質薄膜が得られにくいのは、III-V 族窒化物共通の問題である。これは、バルク結晶作製が困難であるためホモエピタキシャル基板が得られないことが原因である[10-12]。そこでもう一つの目標として、最近報告された Na 添加による方法を用い、バルク GaN 単結晶育成を行った。この方法は、通常数万気圧、1500°C 程度の条件が必要なバルク GaN 合成の

条件を大幅に緩和するという方法である[13]。この方法を用いて、バルク GaN ホモエピタキシャル基板を得ることを目指し、結晶の大型化を試みた。さらに、この方法をバルク BN およびバルク AlN 作製にも適用した。

以上のように、本研究では低抵抗 AlN 薄膜の作製とバルク窒化物単結晶作製という二種類のアプローチによって、窒化物半導体分野にブレークスルーをもたらすことを目標としている。

表 1-1 各種ワイドギャップ半導体の物性表

	c-BN	AlN	GaN	Diamond	4H-SiC
結晶構造	ジnkブレ ド型 (準安定相)	ウルツ鋳型 (安定相)	ウルツ鋳型 (安定相)	ダイヤモンド 型 (準安定相)	ウルツ鋳型 (ポリタイプ)
格子常数 (Å)	3.6155	a = 3.110 c = 4.9798	a = 3.160 c = 5.125	3.567	a = 3.076 c = 10.046
熱膨張係数 ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	~ 1	a 軸 : 4.15 c 軸 : 5.27	a 軸 : 5.59 c 軸 : 7.75	2.3	
禁止帯幅 (eV)	14.5 (dir.) 6.4 (ind.)	6.28 (@ 5K) 6.2 (@ RT)	3.503 (@ 1.6 K) 3.44 (@ RT)	7.4 (dir.) 5.4 (ind.)	3.25 (indir.)
熱伝導率 (W/cm $\cdot$ K)	~ 1	2.5	1.3	5.0 (300 K) 3.1 (370 K)	4.9
融点 (K)	>2973	3487	2791		2850

## 1.2 本論文の構成

前節で述べたように、本論文は大きく分けて、レーザーアブレーション法による低抵抗 AlN 薄膜作製と、バルク窒化物結晶作製の二つのセクションに分けることができる。

### 【レーザーアブレーション法による AlN 薄膜作製】

第2章では、AlN の物性を示し、レーザーアブレーション法の歴史、原理、特徴を述べる。その後、AlN 薄膜作製を行う方法としてレーザーアブレーション法を採用した意義について説明する。さらに、本研究で使用した装置についても述べる。

第3章では、ドーピングを行う前に、電子素子として用いられるような高品質な AlN 薄膜が必要であるとの観点から、作製された AlN 薄膜の成膜条件依存性を調べ、高品質 AlN 薄膜の作製を行った結果を述べる。その過程において、高い雰囲気窒素ガス圧で作製すると、ナノ結晶 AlN 薄膜を作製できることが分かったので、その結果も示す。

第4章では、不純物ドーピング AlN 薄膜を作製し、AlN の低抵抗化を行った。ここでは、炭素・酸素を同時にドーピングすることによって抵抗を下げることに成功した結果について述べる。



## 【バルク窒化物結晶の作製】

第5章では、最近発見された新しい作製技術である、Naを用いた方法により、バルク GaN 結晶作製を行った。様々な育成条件で GaN を作製することにより、GaN 生成メカニズムの解明を試みるとともに、結晶サイズの大型化を図った。その方法として、核発生位置の制御と圧力制御を行った結果について述べる。

第6章では、前章で行った Na を用いた GaN 作製方法を、その他の窒化物 (BN および AlN) に適用した結果について述べる。BN、AlN 作製に Na を用いるという報告は本研究が初めてである。

第7章では、研究全体の総括を行い、結論とする。

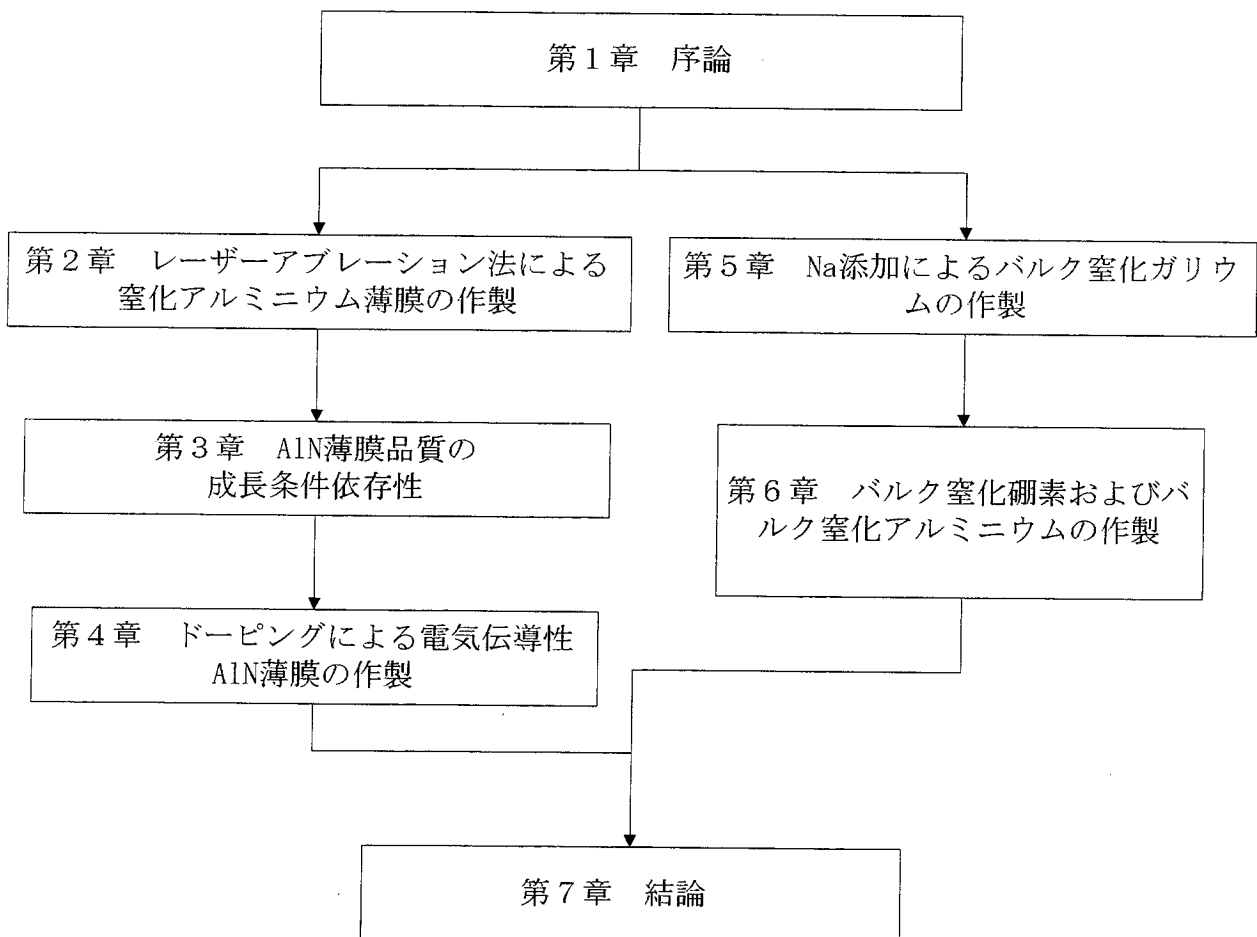


図 1-1 本論文の構成図

## 参考文献

- [1] 平木昭夫「高輝度青色発光のための電子材料技術」(サイエンスフォーラム、1991)
- [2] J. H. Edger, *Properties of Group III Nitrides* (INSPECT, London, 1994)
- [3] S. Strite and H. Morkoç, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10** (1992) 1237.
- [4] M. C. Benjamin, C. Wang, R. F. Davis and R. J. Nemaneci, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 3288.
- [5] 赤崎勇「青色発光デバイスの魅力」(工業調査会、1997)
- [6] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1687.
- [7] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsusita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L1568.
- [8] 吉田清輝、*応用物理* **68** (1999) 787.
- [9] A. Fara, F. Bernardini and V. Fiorentini, *J. Appl. Phys.* **85** (1998) 2001.
- [10] J. Karpinski and S. Porowski, *J. Cryst. Growth* **66** (1984) 11.
- [11] I. Grzegory, J. Jun, M. Boćkowski, St. Krukowski, M. Wroblewski, B. Łucznik and S. Porowski, *J. Phys. Chem. Solids* **56** (1995) 639.
- [12] 酒井士郎、*応用物理* **67** (1998) 1276.
- [13] H. Yamane, M. Shimada, S. J. Clarke and F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **9** (1997) 413.

## 第2章

### レーザーアブレーション法による

### 窒化アルミニウム薄膜の作製

#### 2.1 緒言

窒化アルミニウム (AlN) の粉末合成は古くからよく研究されており、数多くの報告がされてきた。その合成法は、アルミナ還元窒化法、金属アルミニウム直接窒化法などがある[1]。そのような粉末を用いた AlN セラミックスは、高熱伝導・絶縁材料としての用途開発を基軸とした様々な研究開発がなされてきた。その結果、コンピュータ用部品、パワー素子用ヒートシンク、半導体製造装置用部品を中心とした実用化が進んでいる[2]。

一方、AlN は非常に広いバンドギャップ ( $E_g = 6.2 \text{ eV}$ ) を持つ III-V 族窒化物半導体としての側面も持っている。ワイドバンドギャップ材料研究は、現在まで主にダイヤモンドと c-BN に関して積極的に行われてきた。しかし、それらの材料は克服し難い問題点を抱えており、現時点ではデバイスとしての実用化段階までは至っていない。その問題点とは、ダイヤモンドに関しては、p 型化はボロンドープにより容易に達成されるが、n 型化は現在までの多くの研究者の努力にもかかわらず十分な成果が得られておらず、非常に困難だということである。c-BN は  $6.5 \text{ eV}$  の広いバンドギャップを持つ立方晶構造が準安定相であるため、薄膜結晶の作製が極めて難しいという点である。また、この 2 つの材料はバンド構造が間接遷移型であるため、光デバイスとしては本来不向きである。窒化アルミニウム (AlN) はこれらの問題点を克服できる可能性があると考えられている。第一に、 $6.2 \text{ eV}$  という広いバンドギャップを持つウルツ鉱型構造が安定相であるため成膜が比較的容易であり、第二に 1960-1970 年代の古い報告ではあるが、p 型化と n 型化の両方の可能性を示唆する報告がなされている[3-6]。しかも直接遷移型のバンドギャップを有するため光デバイスへの応用に適している。対応する光の波長は  $200 \text{ nm}$  であり、深紫外域での LED、LD、光センサーなどを実現できる可能性を有する。また、その広いバンドギャップにより、電子親和力が負、あるいは小さな値を持つため、電子放出素子としての応用が期待できる[7]。さらに、熱や放射線により励起されて雑音となるキャリアが少なく、破壊電界も高いと予想されるため、高温

動作デバイス、耐放射線デバイス、大電力高周波電子デバイスなどへの応用も有望である[8]。

AlN を半導体材料として利用する場合、セラミックスではなく、単結晶 AlN が必要であるが、AlN は窒素平衡蒸気圧が非常に高く、バルク単結晶育成は極めて困難である。そこで、異種基板上に薄膜の形態で作製される。本研究では、AlN の半導体材料としての応用を目指し、レーザーアブレーション法を用いて作製を行った。本章では、AlN の特性と、レーザーアブレーション法について述べ、AlN をレーザーアブレーション法で作製する意義を示す。

## 2.2 窒化アルミニウムの物理・化学的性質

安定相の窒化アルミニウム (AlN) は六方晶系のウルツ鉱型の結晶構造を持つ。構造多形は存在しないとされているが、閃亜鉛鉱型の結晶構造が準安定相として出現すると報告されている[9-11]。ウルツ鉱型の結晶構造は図 2-1 のようであり[12]、Al と N がそれぞれ六方最密構造に近い配列を構成し、各原子が4つの異種原子と正四面体結合をするように、Al と N の配列が相互に重なった形をしている。六方晶であるため2つの格子定数を持ち、 $a = 3.112 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.982 \text{ \AA}$ である。また、X線を用いた測定により Al-N の結合性が調べられ、イオン結合と共有結合のほぼ中間の結合性を持つことが報告されている[13]。バンド構造は図 2-2 のようであり[12]、直接遷移型で6.2 eV (室温) という広いバンドギャップを有する。

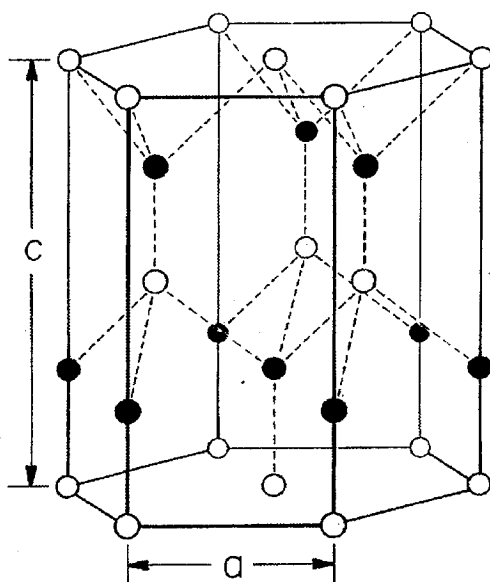


図 2-1 ウルツ鉱型結晶構造 (白丸、黒丸はそれぞれ Al、N 原子を表す)

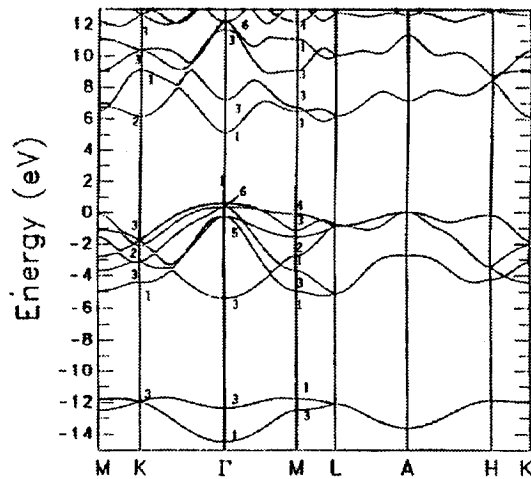


図 2-2 ウルツ鉱型 AlN のバンド構造

## 2.3 レーザーアブレーション法

### 2.3.1 歴史

レーザーと物質の相互作用は、1960年に Maiman がルビーレーザーの発振に成功して以来、物理学、化学、電気・電子工学、材料科学、医学等の幅広い分野で盛んに研究が行われている。その中でもレーザーアブレーション (laser ablation) と呼ばれる薄膜作製方法は近年非常に注目を集めている。その歴史はレーザーが登場した直後に始まる。1960年代はレーザーアブレーションの黎明期とされている。当初からレーザーによるアニーリング効果は知られていたが、真空チャンバー内で薄膜を作製する際、材料を蒸発させるエネルギー源としてレーザーを用いる初の試みは、1965年に Smith と Turner によって行われた[14]。彼らは、ルビーレーザーを用いて半導体を初め、誘電体、カルコゲナイド、有機金属化合物の薄膜を作製している。その後、炭酸ガス (CO<sub>2</sub>) レーザーや Nd: ガラスレーザーにより成膜が行われたが[15,16]、パワーが弱い、短波長レーザーが実現化されていない等の問題点があり、得られる薄膜の膜質にも限界があった。この後、約20年間は系統的な研究は行われず、技術革新も遅々として進まなかった。しかし、その間一度だけブレイクスルーがあった。レーザーにおける Q スイッチ機構の開発である。これによりレーザーの短パルス化、高パワー化が可能となり、膜質の向上が図られた。2回目のブレイクスルーは1987年に行われた Dijkkamp による酸化物超伝導体薄膜の合成である[17]。それ以来、レーザーアブレーション法で得られた薄膜の特性が優れていること、また成膜制御が容易であること等から、この成膜方法は急速に注目を浴びるようになった。多くのグループによって、この方法が高機能性材料の薄膜作製に本格的に利用されるようになり、現在では、最も良く利用される成膜方法の1つである。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (YBCO) [18-20]、PbTiO<sub>3</sub>[21]、ZnO[22,23]等の酸化物材料、ダイヤモンド状カーボン (DLC) [24]を初めフラーレン (C<sub>60</sub>) [25]、窒化炭素 (β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) [26,27]等のカーボン系

材料、そして窒化ガリウム (GaN) [28,29]、窒化アルミニウム (AlN) [30-33]、窒化ホウ素 (BN) [34-35]等のIII-V族窒化物の作製が行われている。

### 2.3.2 原理

本節では、レーザーアブレーション法の原理を示す[36-38]。レーザーアブレーションとはレーザー光を無機・有機物、あるいは金属といった固体の表面に照射するとき発生する、プラズマ発光と衝撃波を伴った固体表面の爆発的な剥離のことをいう。このターゲットから発生するプラズマをプルーム (plume)と呼ぶ。プラズマプルーム発生のメカニズムは次のように説明されている。固体表面にレーザー光を照射すると急速な加熱や光解離反応により、表面で蒸発が起こる。光イオン化された蒸気は続いて到達するレーザー光を吸収し、低密度ではあるがプラズマと呼べる状態になる。このようにして発生した低密度のプラズマプルームが後から到達してくるレーザー光を更に吸収しプラズマ密度が増大する。この吸収の主要なメカニズムは次のようなものである。レーザー光 (電磁波) によって揺り動かされているプラズマ中の自由電子の並進運動エネルギーが、イオンとの衝突によって散乱され、熱エネルギーへと変換されていく。つまり誘導電流には抵抗があり、レーザー光はジュール加熱によりエネルギーを失っていき、プラズマによってレーザー光が吸収される。このプラズマとレーザー光の相互作用は逆制動放射と呼ばれ、その吸収係数  $a_p$  は次式で表される (p.118 in [37])。

$$a_p = 3.69 \times 10^8 \left( \frac{Z^3 n_i^2}{T^{0.5} v^3} \right) \left[ 1 - \exp\left( \frac{-hv}{kT} \right) \right] \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (2.1)$$

Z: 平均電荷数       $n_i$ : イオン密度      T: プラズマ温度      h: プランク定数  
k: ボルツマン定数      v: レーザー光の周波数

この逆制動放射と呼ばれるプロセスを経て、プラズマがレーザー光により加熱、励起され、より高密度のプラズマプルームが生成される。プラズマプルームの密度 (イオン密度) が高くなると、式(2.1)から明らかなように、レーザー光の吸収係数が増大し、更に効率よく高密度のプラズマプルームが生成される。このような正帰還の過程を経て、クヌッセン層 (Knudsen layer) と呼ばれる非常に高温、高密度なプラズマプルームがターゲット表面から数 100  $\mu\text{m}$  の部分に形成される。プラズマプルームはターゲット表面に平行な方向よりも垂直方向に強い温度、圧力勾配を持つので、垂直方向へ爆発的に進行する。その様子の概念図を図 2-3 に、実際に本研究で行ったレーザーアブレーションの様子を図 2-4 に示す。プラズマプルーム中には多種多様な活性励起種 (基底、励起状態の原子、分子、イオン、クラスター) が含まれており、途中で雰囲気ガスと衝突や反応を繰り返しながらターゲットに対向して設置された基板上に到達し結晶化する。

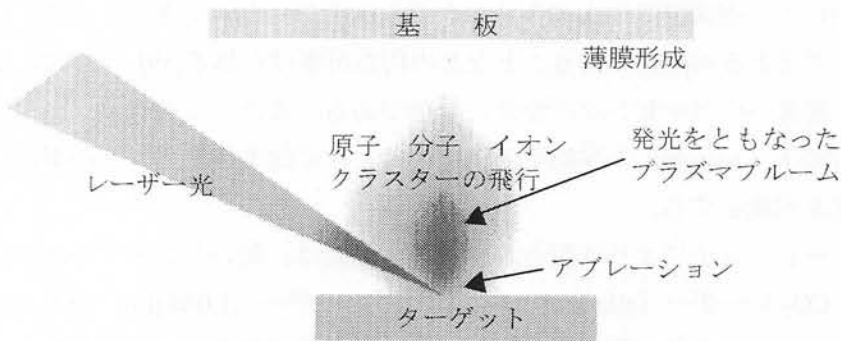


図 2-3 レーザーアブレーション概念図

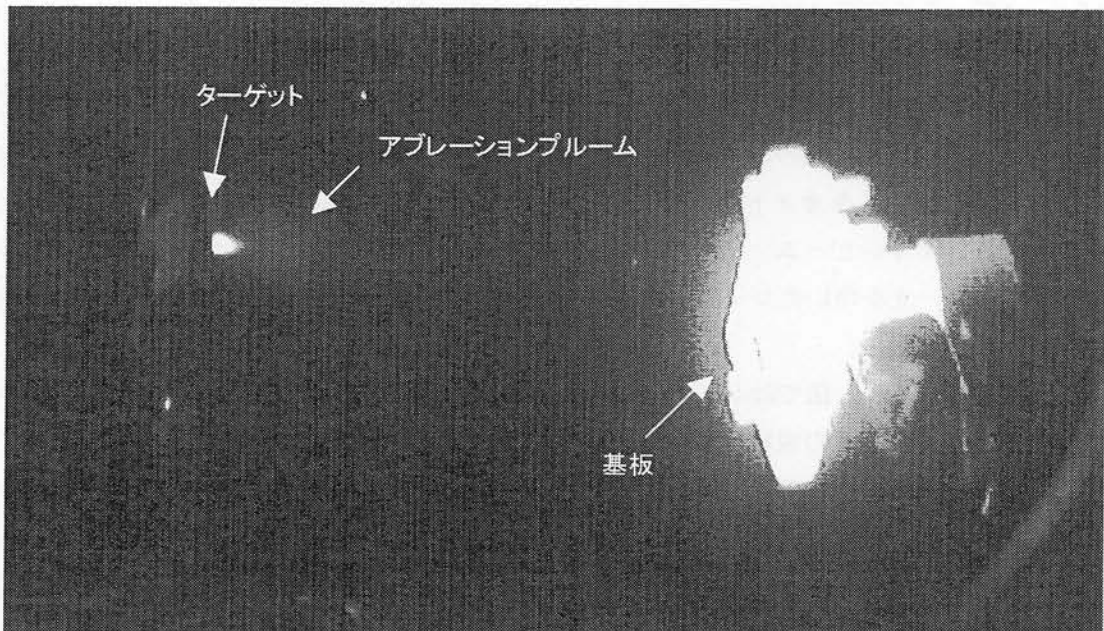


図 2-4 実際のアブレーションの様子

### 2.3.3 特徴

本節では、レーザーアブレーション法の特徴を示し[36-38]、AIN 薄膜作製において有利な点を明らかにする。

前述のように、レーザーアブレーションで形成されたプラズマブルームは多種多様な活性励起種を含み、それらは使用するレーザー光のパラメーターにも依存するが $\sim 10$  から $\sim 100$  eV という高い運動エネルギーを持つ。そのため、非常に非平衡な成膜方法となり、化学気相堆積法 (CVD)

やスパッタリング法では作製が不可能であった準安定材料を作製できるポテンシャルを持つ。特にドーピングにおいて、固溶限界以上に不純物を混入させることができることや、準安定準位に不純物をドーピングできる可能性があることなどの利点が挙げられる[39]。これは AlN のようなワイドギャップ半導体へのドーピングに非常に有効である。また、この余剰エネルギーによって基板表面での吸着原子 (adatom) の移動や化学反応は大きく促進される。この事実は薄膜の結晶性向上や低温成長を可能とする。

レーザーアブレーション法により作製された薄膜の膜質は、用いたレーザー光の波長に強く依存する。例えば、CO<sub>2</sub> レーザー (10.6 μm) や Nd:YAG レーザー (1.064 μm) のような赤外レーザー光によるアブレーションでは、熱的なプロセスを経て蒸発が起こる。そのため、多元素材料をターゲットとして使用した場合、ある温度における各元素の平衡蒸気圧の違いから、作製された薄膜と固体ターゲットとの間で不都合な組成ずれが生じる。AlN の場合では、窒素の平衡蒸気圧が非常に高いので窒素の組成比が下がってしまうという問題が生じる。しかし、光源として Nd:YAG レーザーの4倍波 (266 nm) やエキシマレーザーのようなパルス紫外レーザー光を用いると状況は著しく改善される。パルス紫外レーザー光は高エネルギー、高パワーであるため、多光子吸収を経た光解離反応による蒸発が支配的となる。このような過程で生成されたプルームは、一般にターゲットと組成ずれのないコングルーエント (congruent) な蒸気である。したがって、作製された薄膜はストイキオメトリック (stoichiometric) なものとなる。コングルーエントなアブレーションは、イオンビーム、電子ビーム、抵抗加熱を用いた蒸着法では達成できないため、パルス紫外レーザー光を用いたレーザーアブレーションは AlN のような多元素材料薄膜の作製に非常に強力な方法である。

レーザーアブレーション法ではレーザー光の波長や強度、基板温度、広い範囲の雰囲気ガス種、雰囲気ガス圧、成長速度等の成膜パラメーターを独立に選択できるので、作製する薄膜の特性を細かく制御することが可能である。さらに固体ターゲットさえ交換すれば種類の異なる材料の作製が可能となるため、超格子構造の作製が可能である。またプリカーサー (precursor) の供給源としてガスではなく固体ターゲットを使用するため、一台の成膜装置で広範囲な種類の材料を研究することが可能となる。

以上のような優れた特長があるにもかかわらず、レーザーアブレーション法は現時点でも産業化の段階までは至っていない。その理由としては成膜コストが高いこと、大面積化が困難なことなどが挙げられる。さらに、アブレーションの際に放出されるパーティキュレイト (particulate) と呼ばれる直径~0.1 から~10 μm の粒子が成長中の薄膜に混入し、表面のモフォロジー (morphology) や膜質を劣化させるという点が、大きな障害として挙げられる。パーティキュレイトの問題を解決するための方法がいくつか報告されているが[40-43]、現在のところ決定的な方法は見出されていない。レーザーアブレーション法が産業的薄膜作製方法としてブレイクスルーするためには、この問題の解決が必要不可欠である。



### 2.3.4 成膜条件

装置の概略を図 2-5 に外観を図 2-6 に示す。以下に成膜条件についての簡単な解説を加えておく。

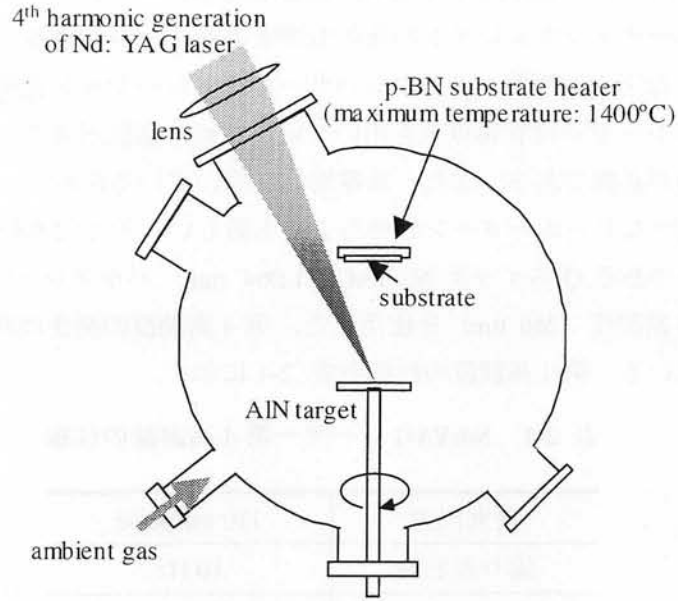


図 2-5 レーザーアブレーション成膜装置概略図

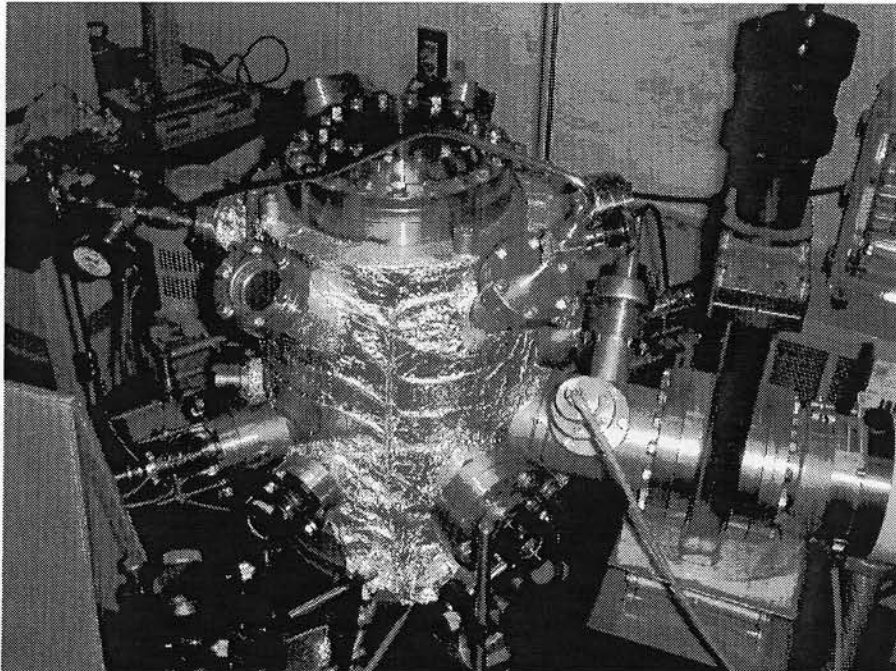


図 2-6 レーザーアブレーション装置の外観

(1) レーザー

レーザーアブレーション法において、レーザーの波長は作製される薄膜の品質に大きな影響を及ぼす。既に述べたように、レーザー波長が短いほど、アブレーションにおける光化学的な反応が大きくなるので、膜組成のターゲットからのずれが低減され、より品質の高い薄膜が得られる。また、ターゲットのレーザー光に対する吸収係数も増加し、レーザーエネルギーの変換が効率よく行われるため、パーティキュレイトの発生も押さえることができる。そのような観点から、ArF (波長 193 nm) などの紫外線エキシマレーザーがアブレーション光源に用いられることが多い。しかし、エキシマレーザーは有毒ガスを用いているために装置が大型になってしまううえに、メンテナンスに労力が必要である。また、放電励起を用いているために、レーザー出力を長期間安定させることや均一なビームパターンを得ることも難しい。そこで本研究では光源として、全固体紫外線レーザーである Q スイッチ Nd:YAG (1.064 μm) パルスレーザー (Spectra-Physics 社製 GCR-190) の第 4 高調波 (266 nm) を使用した。第 4 高調波の発生は非線形光学結晶 KD\*P を 2 個用いて行なっている。第 4 高調波の仕様を表 2-1 に示す。

表 2-1 Nd:YAG レーザー第 4 高調波の仕様

最大出力	110 mJ/pulse
繰り返し数	10 Hz
パルス幅	4 ~ 5 ns
ビーム径	6 mm
ビーム発散角	0.5 mrad

(2) ターゲット

高純度の窒化アルミニウム粉末を焼結したものをターゲットとして使用した。窒化アルミニウム焼結体の作製には、一般的に焼結助剤としてイットリア ( $Y_2O_3$ ) が用いられる。我々のグループの今までの研究により、イットリアが膜質に悪影響を及ぼす事が分かっているので[46,47]、特別にイットリアを用いずに焼結されたもの (トクヤマ製、シェイパル基板) を使用した。焼結体の組成を表 2-2 に示す。

また、ターゲットの緻密度はパーティキュレイト発生に関係することが知られている (p.188 in [37])。ターゲットの緻密度が減少するとグレインの間に隙間が発生するが、そのような隙間では熱伝導が減少する。そのため、レーザー照射部での熔融・蒸発が均一に行われず、パーティキュレイトが発生してしまうと考えられている。本研究で用いた AlN ターゲットの密度は  $3.25 \text{ g/cm}^3$  であり、ほぼ 100% の極めて高い緻密度を持っている。

表 2-2 ターゲット組成

Al	49.5 at.%
N	49.1 at.%
O	1.1 at.%
Y	90 ppm

さらに、同一箇所を連続的にアブレーションすると、ターゲット表面があれてパーティッキュレイト発生の原因となる。この場合、パーティッキュレイト放出量 $\Phi$ はアブレーション回数  $N$  に対して次式のように増加することが報告されている[44]。

$$\Phi = \Phi_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{N}{\tau}\right) \right\} \quad (2.2)$$

( $\Phi_0$ ,  $\tau$ : レーザーエネルギー密度などの条件で決まる定数)

また、表面のあれによって成長速度も大きく減少してしまう[45]。そこで、プラズマプルーム強度を一定に保ち、かつパーティッキュレイトの発生を抑制するために、モーターによるターゲット回転機構を備え付けた。回転数は 60 rpm とした。不純物の混入を防ぐために、固体ターゲットの設置には真空用カーボンテープ等を用いず、機械的な固定のみで行った。

### (3) 基板

窒化物はバルク結晶が得られ難いため、異種基板上に成長させざるを得ない。AlN と近い物性を持つ GaN 薄膜作製ではサファイア基板を用いることが多い。本研究でも主にサファイア基板を用いる。また、基板の加熱はアドバンストセラミックス社の PG ヒーターで行った。このヒーターは、グラファイトの抵抗加熱によるヒーターで、最高 1400°C までの加熱が可能である。基板ホルダーは高温になるため、材質としてモリブデンを用い、さらに断熱のために支柱はアルミナ棒を用いた。温度測定にはパイロメータを使用した。

### (4) レーザー入射窓

入射窓の材質としては、266 nm の光を良く透過する合成石英を用いた。特に、同じ材質の合成石英板をレーザー入射窓の真空側に貼り付けた。これは、成膜時にやむをえず汚れてしまう窓のクリーニングを簡便にするためである。

### (5) 成膜雰囲気

真空排気は、ターボ分子ポンプと油回転ポンプにより行なった。到達真空度は  $10^{-8}$  Torr 前半台であった。成膜は、窒素ガス雰囲気下で行った。ガス圧は、 $10^{-7} \sim 10^{-1}$  Torr の範囲で行った。

(6) 成膜手順

基板をアセトン中で超音波洗浄した後、乾燥圧縮ガスを吹き付けてダストを除去し、真空装置内へ導入した。チャンバーは毎回ベーキングを行った。基板の吸着ガスが放出するために、まず基板を 300°C に加熱した。その状態で  $10^{-8}$  Torr 台に達するまで真空引きを行った。その後に、窒素ガスを  $4.0 \times 10^{-2}$  Torr まで導入し、窒素雰囲気下で基板温度を 1000°C に上昇させ、20 分間高温での基板ベーキングを行った。以上の前処理を行った後に、成膜基板温度・成膜雰囲気に移し、成膜を行った。図 2-7 に成膜プロセスを示す。

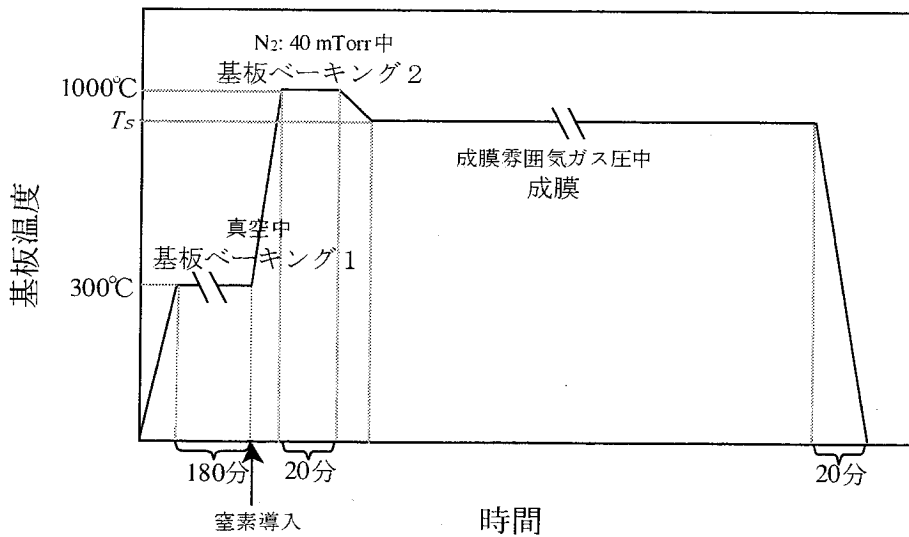


図 2-7 成膜プロセス

2.4 結言

本章では、AIN の物理的・化学的物性を示し、AIN を作製する意義を説明した。さらに、レーザーアブレーション法について詳細に説明した。まず、レーザーアブレーション法が発展してきた歴史、現在多種多様な材料に応用されていることについて触れ、成膜の原理・メカニズム、この成膜方法の特徴を示した。そうすることによって、AIN 薄膜の作製方法としてレーザーアブレーション法を用いた利点を説明した。また、AIN 薄膜作製に関する研究を開始するにあたり、実際に用いた成膜装置を紹介し、特徴と成膜条件について述べた。

参考文献

- [1] 平井ら、日本金属学会会報 **29** (1990) 534.
- [2] 谷口人文、FC report **15** (1997) 226.

- [3] R. F. Rutz, Appl. Phys. Lett. **28** (1976) 379.
- [4] T. L. Chu, D.W. Ing and A. J. Noreika, Solid State Commun. **5** (1967) 851.
- [5] L. Edwards, K. Kawabe, G. Stevens and R. H. Tredgold, Solid State Commun. **3** (1965) 99.
- [6] G. A. Cox, D. O. Cummins, K. Kawabe and R. H. Tredgold, J. Phys. Chem. Solids **28** (1966) 543.
- [7] M. C. Benjamin, C. Wang, R. F. Davis and R. J. Nemanechi, Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 3288.
- [8] T. P. Chow and R. Tyagi, IEEE Trans. Electron Devices **41** (1994) 1481.
- [9] H. A. Wriedt, Bull. Alloy. Phase. Diagrams **7** (1986) 329.
- [10] W-T. Lin, L-C. Meng, G-J Chen and H-S. Liu, Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 2066.
- [11] S. Okubo, N. Shibata, T. Saito and Y. Ikuhara, J. Crystal Growth, **189/190** (1998) 452.
- [12] J. H. Edger, *Properties of Group III Nitrides* (INSPECT, London, 1994)
- [13] E. Gabe, Y. Le Page and S. L. Mair, Phys. Rev. **B24** (1981) 5634.
- [14] H. M. Smith and A. F. Turner, Appl. Opt. **4** (1965) 147.
- [15] G. Hass and J. B. Ramsey, Appl. Opt. **8** (1969) 1115.
- [16] C. Cali, A. Daneu, A. Orioli and S. Riva-Sanseverino, Appl. Opt. **15** (1976) 1327.
- [17] D. Dijkkamp et al. Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 619.
- [18] J. P. Zheng, Q. Y. Ying, S. Witanachchi, Z. Q. Huang, D. T. Show and H. S. Kwok, Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 954.
- [19] L. Lynds, B. R. Weinberger, D. M. Potrepka and G. G. Peterson and M. P. Lindsay, Physica C **159** (1989) 61.
- [20] G. Koren, A. Gupta, R. J. Baseman, M. I. Lutwyche and R. B. Laibowitz, Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 2450.
- [21] R. J. Kennedy, Thin Solid Films **214** (1992) 223.
- [22] S. L. King, J. G. E. Gardeniers and I. W. Boyd, Appl. Surf. Sci. **96** (1996) 811.
- [23] M. Joseph, H. Tabata and T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L166.
- [24] A. Rengan and J. Narayan, *Laser Ablation of Electronic Materials* (Elsevier, North Holland, 1992)
- [25] R. F. Curl and R. E. Smalley, Sci. Am. October (1991) 54.
- [26] C. Nitu, Y. Z. Lu and C. M. Lieber, Science **261** (1993) 334.
- [27] X. A. Zhao, C. W. Ong, Y. C. Tsang, Y. W. Wong, P. W. Chan and C. L. Choy, Appl. Phys. Lett. **65** (1995) 2652.
- [28] T. F. Huang, E. Tuncel, J. S. Teo and J. S. Harris Jr., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **421** (1996) .
- [29] R. D. Vispute, V. Talyansky, R. P. Sharma, S. Choopun, M. Downes, T. Venkatesan, K. A. Jones, A. A. Iliadis, M. A. Khan and J. W. Yang, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 102.
- [30] R. D. Vispute, J. Narayan, H. Wu and K. Jagannadham, J. Appl. Phys. **77** (1995) 4724.
- [31] R. D. Vispute, H. Wu and J. Narayan, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 1549.
- [32] T. Huang and J. S. Harris Jr., Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 1158.
- [33] Y. F. Lu, Z. M. Ren, T. C. Chong, B. A. Cheong, S. K. Chow and J. P. Wang, J. Appl. Phys. **87** (2000) 1540.

- [34] G. L. Doll, J. A. Sell, C. A. Taylor II and R. Clarke, *Phys. Rev.* **B43** (1991) 6816.
- [35] Y. K. Yap, T. Aoyama, S. Kida, Y. Mori and T. Sasaki, *Diamond and Related Mater.* **8** (1999) 382.
- [36] J. T. Cheng and H. Sankur, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **15** (1988) 63.
- [37] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, (John Wiley & Sons, New York, 1994).
- [38] 電気学会編「レーザーアブレーションとその応用」(コロナ社、1999)
- [39] R. K. Singh and J. Narayan, *Phys. Rev.* **B41** (1990) 8843.
- [40] B. Holzapfel, B. Ras, L. Schultz, P. Bauer and G. Saemann-Ischenko, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 3178.
- [41] E. van de Riet, C. J. C. Nillesen and J. Dieleman, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 2008.
- [42] Y. Watanabe, M. Tanamura, S. Matsumoto and Y. Seki, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) L417.
- [43] H. L. Spindler, R. M. Gilgenbach and J. S. Lash, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 3245.
- [44] W. K. A. Kumuduni, Y. Nakata, Y. Sasaki, T. Okada, M. Maeda, T. Kisu, M. Takeo and K. A. Enpuku, *Z. Phys.* **B64** (1986) 189.
- [45] S. R. Foltyn, R. E. Muenchausen, R. C. Estler, E. Peterson, W. B. Hutchinson, K. C. Ott, N. S. Nogar, K. M. Hubbard, R. C. Dyer and K. D. Wu, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **191** (1990) 205.
- [46] 小川哲也「レーザーアブレーション法による窒化アルミニウム薄膜作製に関する研究」(大阪大学大学院工学研究科博士論文、1997)
- [47] T. Ogawa, M. Okamoto, Y. K. Yap, Y. Mori, A. Hatta, T. Ito and T. Sasaki, *Diamond Relat. Mater.* **6** (1997) 1015.

## 第3章

# AIN 薄膜品質の成長条件依存性

### 3.1 緒言

AIN の電子素子応用を考えた場合、まずアンドープの状態の高い結晶性を持った AIN 薄膜が必要である。本章では、成膜条件がどのような影響を与えるかを調べ、最適な条件で作製することにより高品質な AIN 薄膜作製を試みた結果について述べる。レーザーアブレーション法の場合、膜質への影響が大きいと考えられるパラメーターは、成膜温度、照射されるレーザーの強度、成膜雰囲気の一つである[1,2]。さらに、ヘテロエピタキシャル成長の場合は、基板の選択も大きなパラメーターとなる。これらの成膜条件の影響について調べた。また、最適な条件で作製した AIN 薄膜の特性を評価した結果についても述べる。

結晶性の評価は、主に X 線回折を用いた。X 線回折による結晶性評価については、付録 A-1 に詳しく説明している。

### 3.2 基板材料の影響

AIN のような窒化物系薄膜の結晶成長は、ヘテロエピタキシャルで行われることが一般的である。これは窒化物の単結晶育成が難しく、これまでに大型のバルク結晶が得られていないことに依る。ヘテロエピタキシャル成長において、基板結晶に求められる項目は主に次の 3 点が考えられる[3]。

- ◆ 上に成長する薄膜とのマッチング

エピ結晶の品質は、基板の(i)格子定数、(ii)熱膨張係数、(iii)結晶構造と面方位、の影響を強く反映したものとなる。

- ◆ 成長雰囲気での安定性

結晶の持つ熱的・化学的性質により決定される成長条件下での安定性は必須の条件である。成長時に基板が分解してしまう、あるいは表面が変質してしまうようでは基板として用い

ることは出来ない。AlN 薄膜成長の場合、基板温度は 1000°C 程度の高温が適しているため、高温下での安定性が要求される。

◆ 入手しやすさ (価格)

工業化を考えると、この用件も重要である。融点、蒸気圧、状態図の形状などの性質で決まるバルク結晶育成の難しさとウエハー切り出しや研磨などの加工性が価格に影響を与える。

以上の項目を検討して、AlN 薄膜作製用基板として有望であると考えられる結晶を表 3-1 に挙げる。

表 3-1 AlN と各種基板との整合

	熱膨張係数 ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	格子不整 (%)	入手しやすさ
AlN a 軸	4.2	—	—
LiAlO <sub>2</sub> a 軸	7.1	0.7	×
$\alpha$ -SiC	4.3	1.0	△
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.4	14	○
Si (111)	3.8	18.9	◎

本研究では主に  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) を基板として用いている。この基板は GaN 成長用基板として成功を収めており ([4,5]他多数)、比較的入手しやすく、AlN とのマッチングも良い。本節では、Si(111) 基板を用いた場合と比較して、基板の効果について述べる。表 3-2 に評価に用いた AlN 薄膜の作製条件を示す。

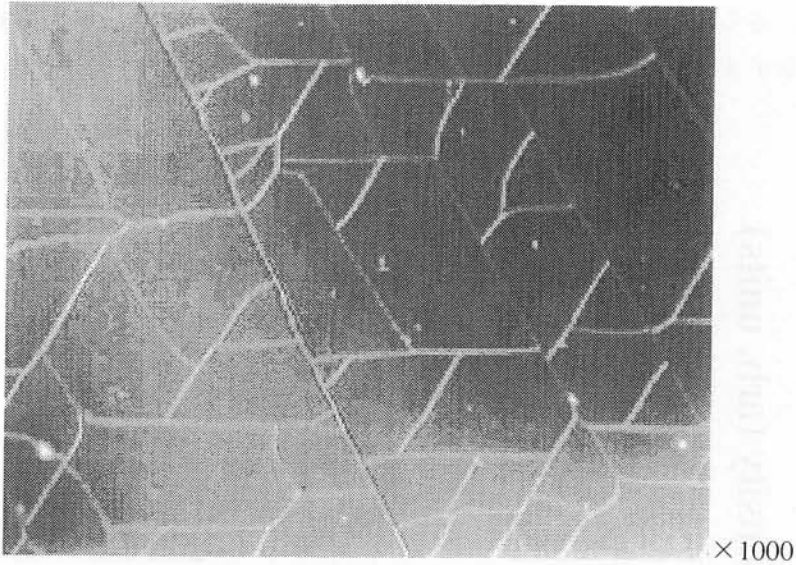
表 3-2 基板の影響を調べるための成膜条件

レーザー強度	1 J/cm <sup>2</sup>
基板の種類	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) と Si (111) を比較
成長温度	1000°C
成長雰囲気	窒素ガス : $4.0 \times 10^{-4}$ Torr
成長時間	2 時間 (膜厚 : 200 nm)

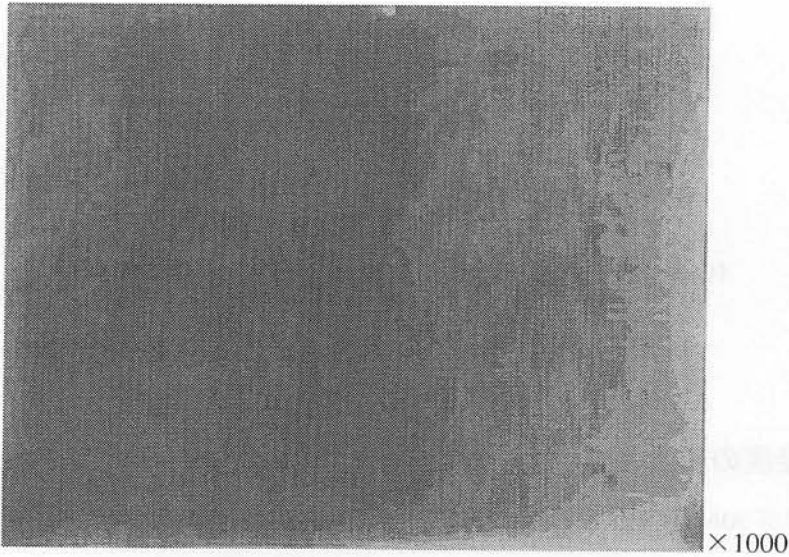
異なる基板で成長させた AlN 薄膜の偏光顕微鏡写真を図 3-1 に示す。図より、Si(111) 基板を用いた場合の AlN 薄膜には多数のクラックが入っていることが分かった。クラックは AlN 薄膜の a 軸に沿った方向に走っていると考えられる。このクラックの原因は、格子不整が大きいうえに、



Si 基板の熱膨張係数が AlN 薄膜よりも小さく、冷却の際、AlN 薄膜に強い引っ張り応力が働いたためであると推定される。一方、サファイア基板上的 AlN 薄膜は大変平滑な膜であった。



(a) Si(111)基板上に成長した AlN 薄膜



(b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板上に成長した AlN 薄膜

図 3-1 異なる基板上に成長した AlN 薄膜の偏光顕微鏡写真

図 3-2 に AlN (0002)面の X線回折ロックアップカーブによる結晶性の評価を示す。Si 基板に対して、サファイア基板を用いた場合、AlN 薄膜の結晶性がめざましく向上していることが分かる。これはサファイア基板の方が Si 基板よりも格子不整が小さいためと考えられる。

以上のように、サファイア基板を用いることによって、シリコン基板を用いた場合に比べてかなり結晶性が向上することが分かった。しかし、サファイア基板も最適な基板であるとは言い難い。基板としては、膜と同種材料であることが理想的である。同種基板上にホモエピタキシャルで成長させると、さらなる結晶性の向上を望めるであろう。本論文第5章及び第6章では、窒化物ホモエピタキシャル基板を得るべく、バルク窒化物結晶の作製を試みている。

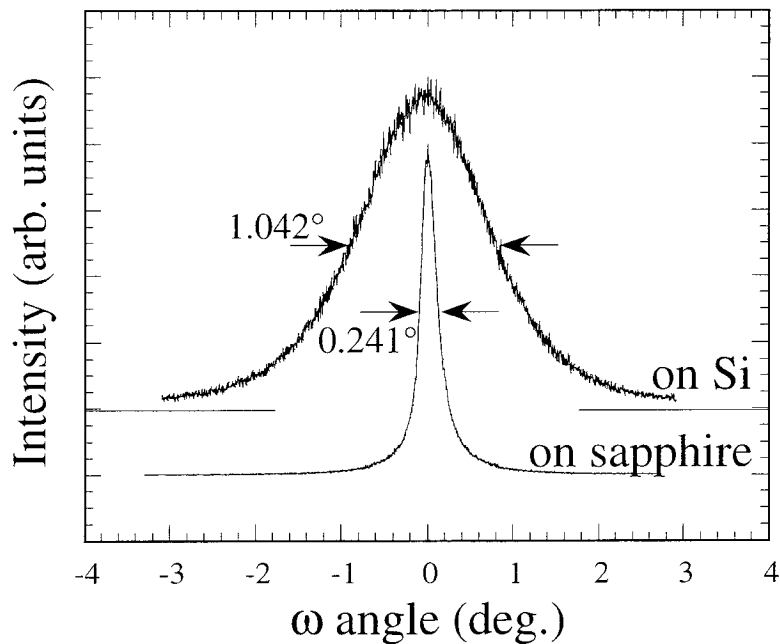


図 3-2 X線ロックンングカーブの基板依存性  
(CuKα による AlN (0002)回折ピークを使用、膜厚 200 nm)

### 3.3 基板温度の影響

次に、基板温度が AlN 薄膜の結晶性に与える効果を調べた。表 3-3 に AlN 薄膜の作製条件を示す。

表 3-3 基板温度の影響を調べるための成膜条件

レーザー強度	1 J/cm <sup>2</sup>
基板の種類	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)
成長温度	600°C、800°C、1000°C、1200°C、1400°C
成長雰囲気	窒素ガス : 9.0 × 10 <sup>-5</sup> Torr
成長時間	2 時間 (膜厚 : 200 nm)

図 3-3 に、様々な基板温度で成膜した AlN 薄膜の  $2\theta/\theta$ モード X 線回折測定の結果を示す。それぞれの膜は c 軸配向を示しているが、低温成膜領域では低角度側へのシフトが見られる。また、半値幅も広がっていることから、低温では AlN の結晶性が劣化していると考えられる。

また、結晶性は悪いものの、他の成膜方法[15-19]と比べて極めて低温といえる 350°C においても X 線回折のピークが得られている。アブレーションによる飛行粒子が大きなエネルギーを持っており、そのエネルギーが結晶成長に作用しているためと考えられる。

さらに、図 3-4 に基板温度に対する X 線回折ロックアップカーブの半値幅を示す。1000°C までは基板温度が高くなるにつれて半値幅が狭く、つまり結晶性が向上している。1000°C から、本実験装置での限界である 1400°C まではほとんど同じ高い結晶性を示した。以上のことから、成膜温度は 1000°C 以上が適していることがわかった。基板温度が飛来粒子の表面拡散 (migration) を促進するためであると考えられる。

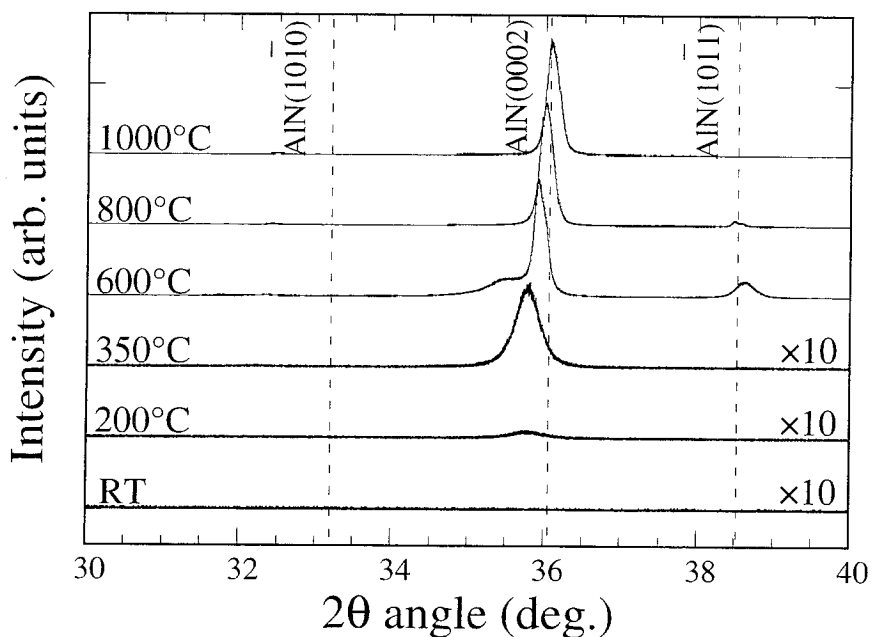


図 3-3  $2\theta/\theta$ モード X 線回折パターンの成膜温度依存性  
(CuK $\alpha$  を使用、膜厚 200 nm)

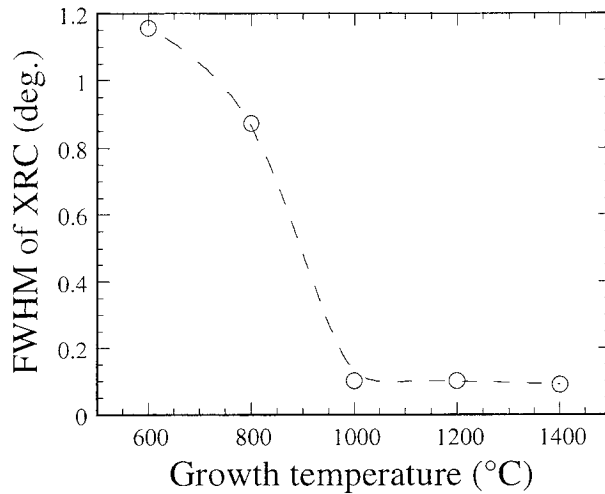


図 3-4 X線回折ロックンクカーブ半値幅の温度依存性  
(CuK $\alpha$  による AlN (0002)回折ピークを使用、膜厚 200 nm)

### 3.4 照射レーザーの影響

レーザーアブレーション法において、レーザー強度が得られる薄膜に大きな影響を与えることは容易に想像できることである。そこで、表 3-4 に示すように  $1 \text{ J/cm}^2$  と  $10 \text{ J/cm}^2$  の二つのエネルギー密度について、レーザー強度が AlN 薄膜の結晶性に与える影響を調べた。本研究で用いた AlN ターゲットがアブレーションされるエネルギー密度しきい値は、 $0.5 \text{ J/cm}^2$  程度である。ここで注意しなければならないのは、レーザー条件を変えると成長速度が変化することである。レーザーの強度を変えるには、レーザーの出力を上げる方法と、レンズの焦点を変える方法の二通りある。レーザーの出力を下げてもエネルギー密度を低下させると、単純に成長速度は低下する。しかし、レンズの焦点をずらし、レーザーの照射面積を大きくしてエネルギー密度を小さくすると、アブレーションルームの広がり狭くなるために、むしろ成長速度は増加することがある。ここでは、レーザー出力を 1 パルスあたり 20 mJ 一定とし、レンズの焦点を変えることによってレーザー強度を変化させた。従って、 $1 \text{ J/cm}^2$  の条件の方がルームの広がり小さくなるので、 $10 \text{ J/cm}^2$  で作製するよりも成長速度は速くなる。そこで、成膜時間を変えることによって、ともに膜厚が 200 nm となるようにした。

表 3-4 レーザー強度の影響を調べるための成膜条件

レーザー強度	1 J/cm <sup>2</sup> 、10 J/cm <sup>2</sup>
基板の種類	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)
成長温度	1000°C
成長雰囲気	窒素ガス：9.0×10 <sup>-5</sup> Torr
成長時間	1 J/cm <sup>2</sup> ：2時間、10 J/cm <sup>2</sup> ：5時間 (ともに膜厚：200 nm)

作製された AlN 薄膜の(0002)面を用いた X 線回折ロックンングカーブ測定の結果を図 3-5 に示す。図より、10 J/cm<sup>2</sup> で作製された AlN 薄膜は、1 J/cm<sup>2</sup> で作製された薄膜よりも結晶性が大きく劣化していることがわかった。

第2章で述べたように、アブレーションプラズマ中には多種多様な活性励起種が含まれている。レーザー光と固体表面表層との相互作用は様々な物性によって異なってくるが、特にレーザー光強度によって生成する化学種は大きく支配される。光が弱いときはアブレーションが起こらず、あるしきい値を越えると固体を構成する原子や分子が放出され始め、アブレーションが始まる。さらに強度を増すと、クラスターや大きな粒子までもが放出される[1,2,6,7]。今回の結果は、レーザーが強すぎるために発生したクラスターや大きな粒子が膜形成に悪影響を及ぼしたと考えられる。さらに、プラズマ中の飛行粒子のエネルギーが大きすぎるために、堆積した膜にダメージを与えたと考えることもできる。そこで、SEM で表面モフォロジーの観察を行ったが、SEM で観察した限りでは有意な違いは見られなかった。SEM では観察できないような、非常に微視的な変化が生じたと考えられる。

以上より、AlN 薄膜作製においては、少しレンズ焦点をずらして 1 J/cm<sup>2</sup> 程度で作製することが、高い結晶性を持った薄膜を得るという面でも、成長速度の面でも適していることがわかった。

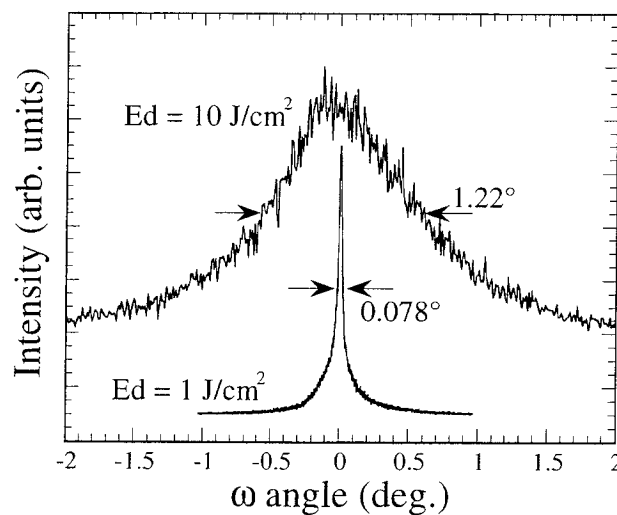


図 3-5 X 線ロックンングカーブのレーザー強度依存性 (CuKα による AlN (0002)回折ピークを使用、膜厚 200 nm)

### 3.5 成長雰囲気の影響

レーザーアブレーション法では、成膜プロセスにおいて雰囲気ガスを原理的に必要としていない。そのため、雰囲気の種類・ガス圧ともに任意に選択できる。このことはレーザーアブレーション法における大きな特徴となっている。

ここでは、雰囲気として導入している窒素ガス圧を、高真空 ( $10^{-6}$  Torr) から 4.0 Torr までの範囲で大きく振り、その影響を調べた結果を述べる。主な成膜条件は、表 3-5 の通りである。

表 3-5 雰囲気気圧による影響を調べるための成膜条件

レーザー強度	1 J/cm <sup>2</sup>
基板の種類	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)
成長温度	1000°C
成長雰囲気	窒素ガス : $4.0 \times 10^{-1}$ Torr ~ $1.0 \times 10^{-6}$ Torr
成長時間	2 時間 (膜厚 : 200 nm)

#### 3.5.1 雰囲気気圧による AlN 薄膜の構造変化

図 3-6 に様々な雰囲気気圧で作製した AlN 薄膜の X 線回折測定 ( $2\theta/\theta$ モード) を、図 3-7 に SEM 観察の結果を示す。この結果より、作製された AlN 薄膜の品質は、雰囲気気圧によって大きく変化することがわかる。

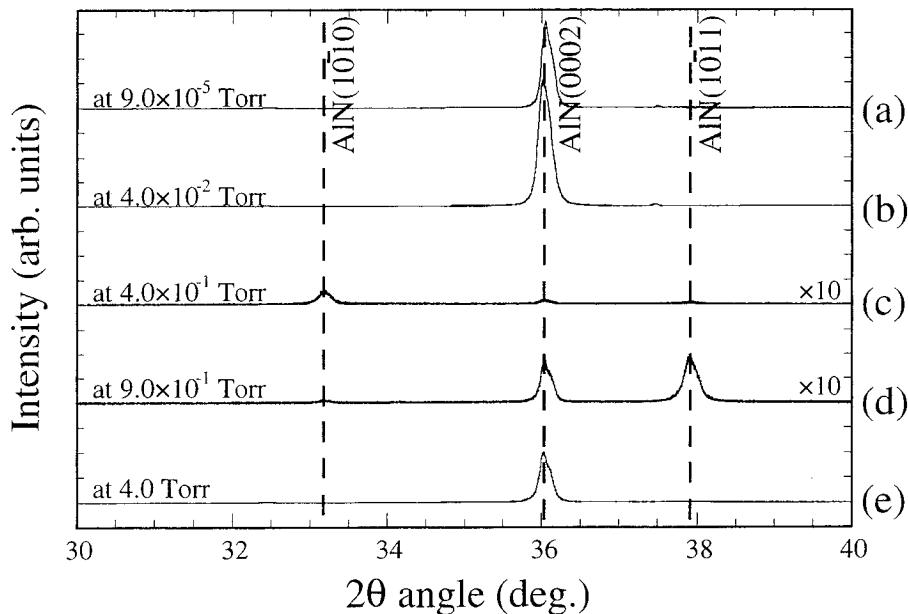


図 3-6 様々な N<sub>2</sub> ガス圧下で作製した AlN 薄膜の  $2\theta/\theta$  スキャンモード X 線回折測定 (CuK $\alpha$  を使用、膜厚 200 nm。Ka<sub>1</sub> による主ピークの肩に Ka<sub>2</sub> による副ピークが現れている)

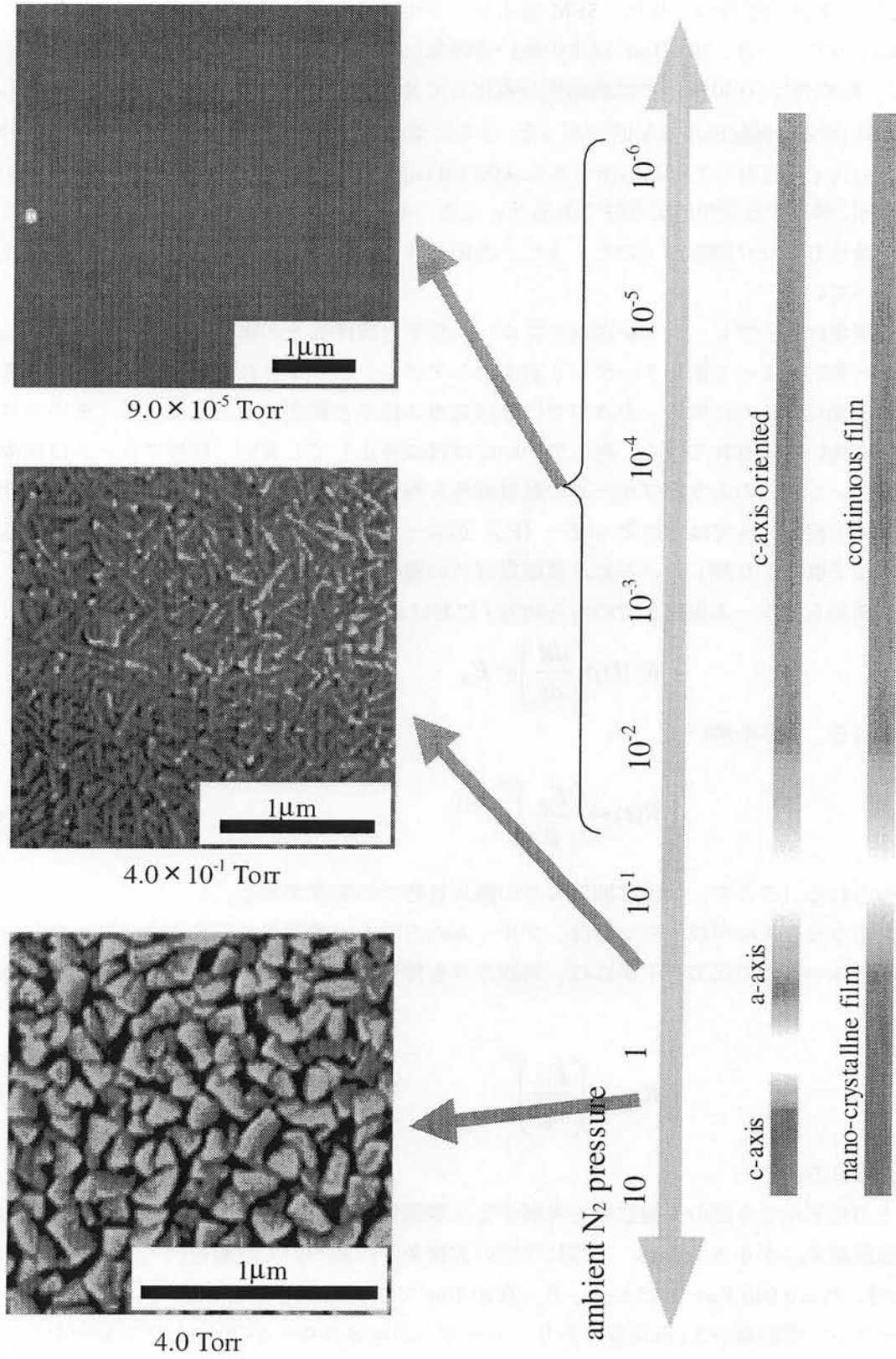


図 3-7 様々な N<sub>2</sub> ガス圧下で作製した AlN 薄膜の SEM 写真

$10^{-2}$  Torr 程度までの低い雰囲気気圧では、作製された AlN 薄膜は AlN(0002)面からの回折しか観察できず、c 軸配向を持つ。また、SEM 像より、平坦な連続膜の表面モフォロジーを持っていることがわかった。一方、 $10^{-1}$  Torr 以上の高い雰囲気気圧では、数百ナノからなるグレイン構造が観察できた。配向性は、0.40 Torr では結晶性が劣化して X 線回折ピークがかなり低下しているものの、AlN(10 $\bar{1}$ 0)面の a 軸配向が支配的であった。さらに雰囲気気圧を上昇させて 0.90 Torr では、AlN(0002)面とともに c 軸に対して斜めの面である AlN(10 $\bar{1}$ 1)面のピークが見られた。従って、a 軸配向から c 軸配向に移行する途中の配向性であるといえる。4.0 Torr になると、再度 c 軸配向性に戻り、さらに結晶性もかなり回復していた。また、表面モフォロジーはグレイン構造がかなり発達した形態となっていた。

この現象は、アブレーションされたブルーム粒子と雰囲気との衝突によるものと考えられる。レーザー照射によって固体ターゲット表面からアブレーションされた原子とイオンは、真空中では等速で飛行するのに対し、ガス中では雰囲気ガス粒子と衝突することによってそのエネルギーを急速に失い減速されていく。そしてついにはほぼ停止してしまい、以後ブルームは拡散により広がっていく。このようなブルームの進展特性を表すのにブラスト波モデルが使われる[7,8]。

ブラスト波モデルでは、エネルギー ( $E_0$ ) がレーザー照射により瞬間的に一点で放出され、最終的に粒子群により押しのけられた雰囲気ガスの運動エネルギーに転換されると考える。ターゲット表面からブルーム先端までのある時刻  $t$  における距離を  $R(t)$  とすると、上の関係は

$$R^3(t)\rho\left(\frac{dR}{dt}\right)\propto E_0$$

と表される。これを解いて

$$R(t)\propto\left(\frac{E_0}{\rho}\right)^{1/5}t^{2/5}\quad (3.1)$$

が求められる。ここで、 $\rho$  は雰囲気ガスの静止状態での密度である。

このようなモデルが成り立つのは、ブルーム内の圧力が雰囲気の初期圧力より十分高い場合である。ブルーム内の圧力が下がれば、周囲ガスを押せなくなって進展しなくなる。最大進展距離は、

$$R_{\max}\leq\left(\frac{E_0}{P_0}\right)^{1/3}\quad (3.2)$$

で与えられる。

以上のモデルで今回の実験結果を考察する。雰囲気ガス圧 ( $P_0$ ) が高くなると、式(3.2)より最大進展距離  $R_{\max}$  が小さくなる。実際に今回の実験条件に基づいて数値を代入してみると、 $E_0 = 20$  mJ の時、 $P_0 = 0.040$  Torr で 15.5 cm、 $P_0 = 0.40$  Torr で 7.2 cm、 $P_0 = 4.0$  Torr で 3.3 cm となる。基板-ターゲット間距離が 5 cm 程度であり、レーザーのエネルギーが 100%はアブレーションに変換されないことを考えると、0.40 Torr 程度の雰囲気ガス圧によって基板に到達するブルームはエネルギーを失うと考えられる。そのような条件ではブルームのエネルギーが結晶成長に作用せず、



十分な表面拡散エネルギーが得られないため、飛来した原子・分子は到達点近傍にしか拡散できなくなる。次々に飛来する原子は、その上に積み重なって成長する。その結果、成長様式がグレイン構造をとるようなものに変化したと考えられる。さらに、そのような成長様式では、薄膜成長初期に基板上に形成される AlN の結晶核の表面エネルギーも変化し、結晶核が伸びる方向も変化する可能性がある。結晶核は始めランダムに発生するが、最終的には基板に対して垂直に伸びる結晶核のみが生き残ることになる。結晶核の成長速度が最も速い面が c 面から a 面に変化することによって、配向方向が変わったものと推論される。

さらに雰囲気圧を上昇させるとブルーム内の放出粒子同士の反応が重要になり、クラスタリング反応と凝縮により微粉末が生成すると言われている。この微粉末生成を積極的に利用したのが、C<sub>60</sub> フラーレン作製[9]やカーボンナノチューブ作製[10]、ポーラスシリコンの作製[11]などである。4.0 Torr の雰囲気ガス圧では、このような微粉末形成がブルーム中で行われていると考えられる。実際に、基板温度を室温として成膜した場合、0.40 Torr では密着アモルファス膜が得られるのに対し、4.0 Torr では密着性の失われた AlN 微粉末が基板に付着するようになる。以上の事実より、基板温度 1000°C、雰囲気圧 4.0 Torr の条件での AlN ナノ結晶薄膜の形成を次のように考察する。まずアブレーション粒子と雰囲気ガスとの衝突により発生した微粉末状の AlN が基板に飛来する。基板に付着した AlN 微粉末は基板温度により再結晶化される。4.0 Torr の雰囲気中では、このような固相エピタキシーに近いような成長様式により、c 軸配向性を持ち、基板に密着した AlN ナノ結晶薄膜が得られたと推論する。

以上より、雰囲気窒素圧を変える事によって、c 軸あるいは a 軸配向性を持ったナノ結晶 AlN 薄膜を得ることが出来ることがわかった。このようなナノ結晶 AlN は、その表面の凹凸により電界集中の効果が望めるので、フィールドエミッション[12]による電子放出素子への応用が考えられる。また、ナノ結晶を量子ドットとして電子素子へ応用することなども考えられる。

### 3.5.2 AlN 連続膜の雰囲気圧依存性

次に、低雰囲気圧で作製した c 軸配向性 AlN 連続膜についてより詳細に調べた結果を述べる。図 3-8 に AlN (0002)面の X 線回折ロックアップカーブの半値幅変化を示す。図より、 $2\theta/\theta$  スキャンモードではわからなかったが、窒素圧が増加するに従って結晶性が劣化していることがわかる。さらに、図 3-9 に示した原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) 像を見ても、窒素ガス圧が増加するにつれて表面モフォロジーが低下していることがわかる。これは、既に述べたように、ブルーム粒子が雰囲気と衝突することによってそのエネルギーを失い、基板表面での表面拡散が低下したことが原因だと考えられる。また、 $1.0 \times 10^{-6}$  Torr で作製した AlN 薄膜の表面荒さの RMS (Root Mean Square) は 1.8 nm 程度であり、ナノオーダーの平坦さを持っていた。さらに、窒素雰囲気による AlN 組成比への影響を、XPS 測定により調べた結果を図 3-10 に示す。XPS 測定は、Ar イオンスパッタリングを用いて表面層を除去した後に行っている (詳しくは付録 A.2 を参照)。図より窒素圧の上昇と共に [N]/[Al] 比が増加していることが明らかになった。窒素雰囲気ガ

スとプルームが衝突する際、放出粒子は窒素雰囲気と反応して窒化されることが知られている [1.7]。そのため、窒素雰囲気ガス圧の上昇に従い AlN 薄膜の [N]/[Al] 比が増加したと考えられる。

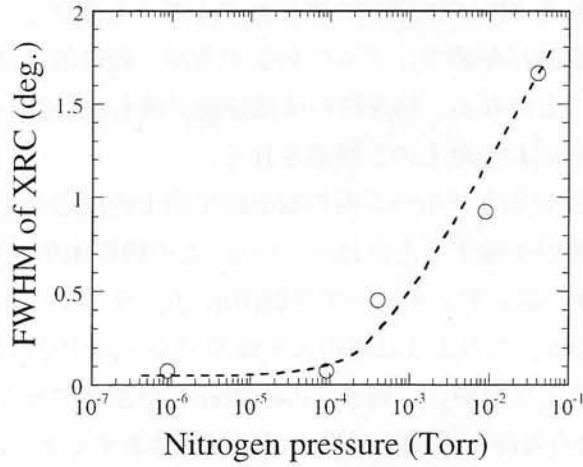


図 3-8 X線回折ロックンングカーブ半値幅の雰囲気窒素圧力依存性  
(CuK $\alpha$  による AlN (0002) 回折ピークを使用、膜厚 200 nm)

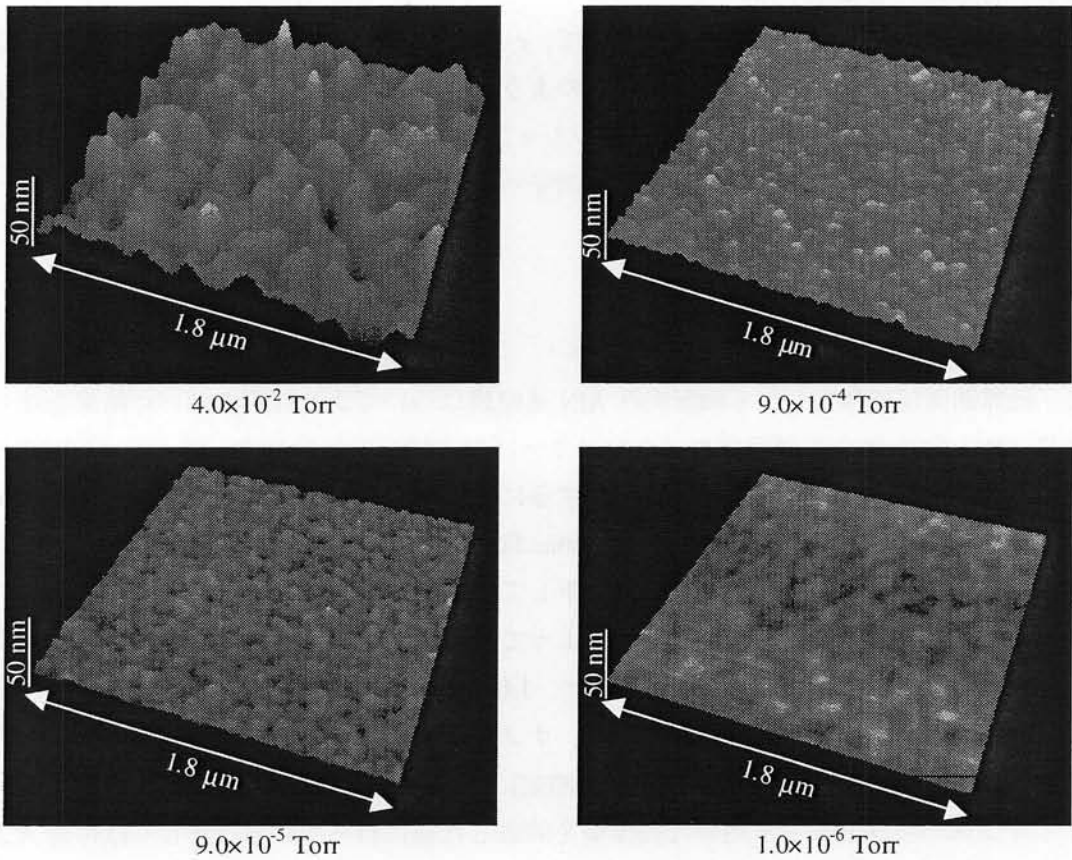


図 3-9 AFM 像を用いた雰囲気窒素圧力による表面モフォロジー変化観測

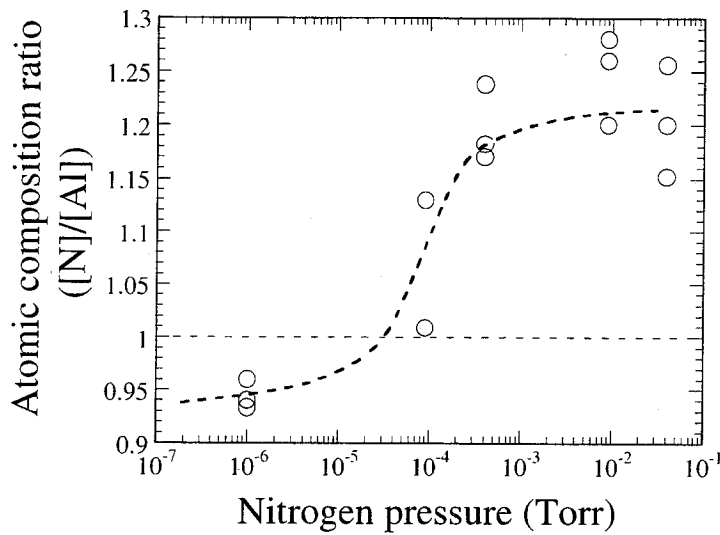


図 3-10 XPS で測定した組成比の雰囲気窒素圧力依存性

### 3.6 最適条件で作製した AlN 薄膜の品質評価

前節までの実験により、高結晶性を持った連続膜を作製するための最適条件は表 3-6 に示すような条件であることが分かった。本節では、この最適条件で作製された AlN 薄膜の結晶性および光学特性を評価することにより、その品質を調べた結果を述べる。

表 3-6 高品質 AlN 薄膜を作製するための最適条件

レーザー強度	1 J/cm <sup>2</sup>
基板の種類	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)
成長温度	1000℃以上
成長雰囲気	窒素ガス：9.0 × 10 <sup>-5</sup> Torr
成長時間	2 時間 (膜厚：200 nm)

#### 3.6.1 結晶性

最適条件で作製した AlN 薄膜の結晶性を X 線回折で調べた。図 3-11 に 2θ/θ スキャンモードでの X 線回折測定の結果を示す。基板からのピーク以外には、AlN の c 面からの回折ピークしか観測されないことから、基板に対して垂直な方向には c 軸に高く配向していることがわかる。さらに、φ スキャンモードでの X 線回折測定を行った結果を図 3-12 に示す。図より、AlN の 6 回対称性に起因する 6 本の回折ピークが 60° の間隔で対称に観測されていることにより、面内にも配向していることがわかる。その配向方向は、菱面体構造 (3 回対称性) を持つサファイア基板から

のピークと比較すると  $30^\circ$  回転した関係を持っている。以上より、基板に対して垂直方向にも面内方向にも配向していることから、AlN 薄膜はサファイア基板に対してエピタキシャル成長していることが示された。その配向関係は、

成長方向 :  $\text{AlN}(0001) \parallel \text{sapphire}(0001)$

面内方向 :  $\text{AlN}[01\bar{1}0] \parallel \text{sapphire}[\bar{1}2\bar{1}0]$

$\text{AlN}[\bar{1}2\bar{1}0] \parallel \text{sapphire}[\bar{1}100]$

であった。

サファイア基板上に成膜された AlN 薄膜が、基板に対して面内に  $30^\circ$  回転した配向性を持ってエピタキシャル成長するという現象は過去の報告と一致する[13]。図 3-13 に結晶格子の関係を示す。この配向関係では、サファイアの酸素原子と AlN の Al 原子が結合している。

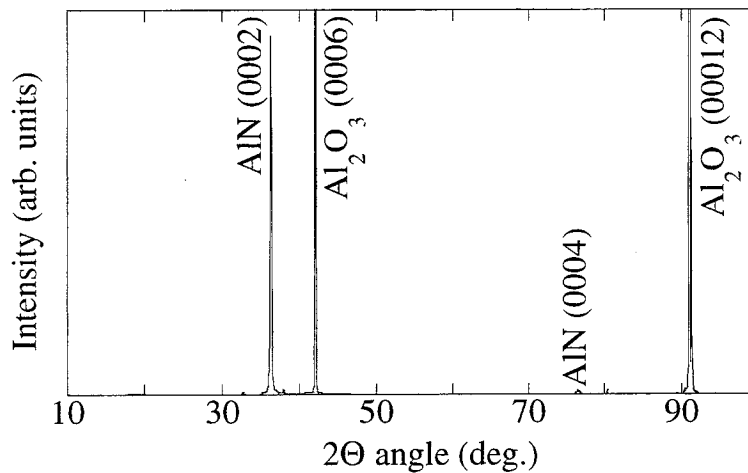


図 3-11 最適条件で作製した AlN 薄膜の  $2\theta/\theta$  スキャンモード X 線回折測定

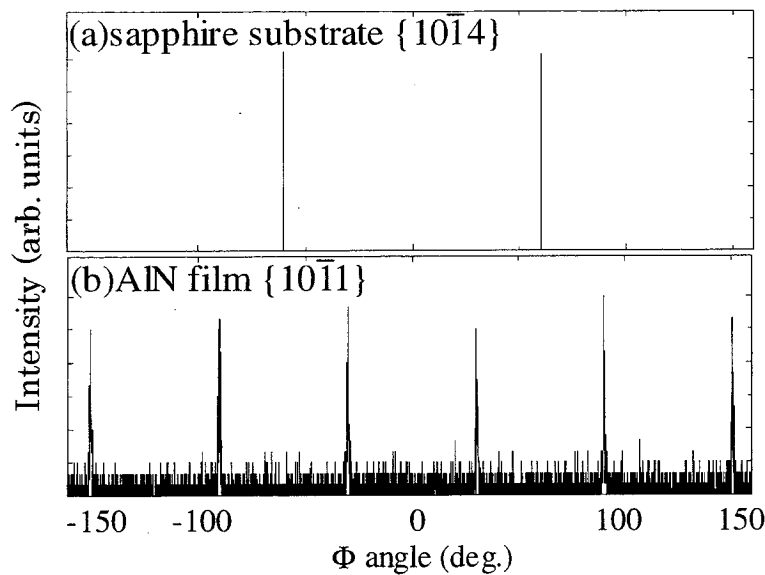


図 3-12 最適条件で作製した AlN 薄膜の  $\phi$  スキャンモード X 線回折測定

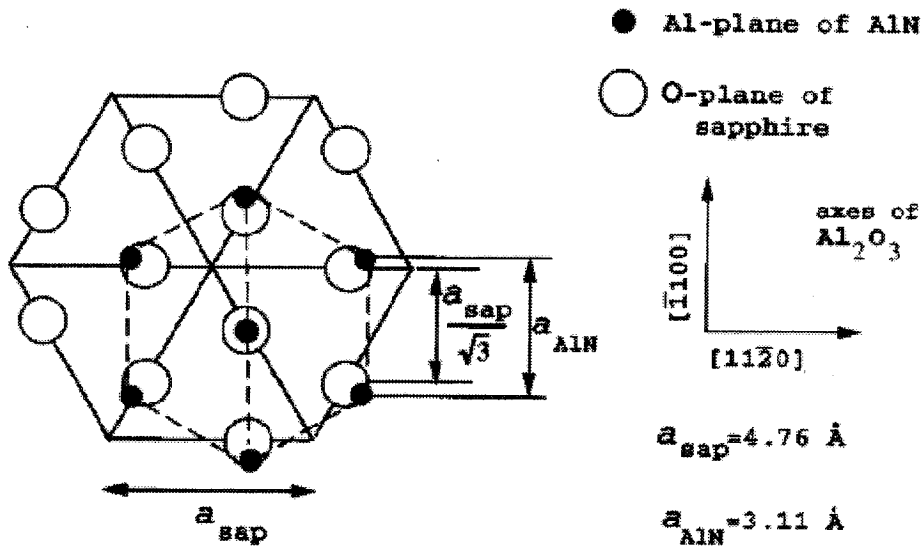


図 3-13 サファイア(0001)面上に成長した AlN(0001)面の原子配列の模式図

最適条件で作製された AlN 薄膜の、AlN (0002)面における X 線回折ロックアップ測定の結果を図 3-14 に示す。プロファイルは若干テイルをひいているが、これは後述するように、AlN がモザイク構造を有していることが原因であると考えられる。半値幅は  $0.078^\circ$  (281 秒)であった。この数値は、今までに報告されてきた AlN 薄膜の中でもトップクラスの高い結晶性を持っている [15-19]。また、LED 等の電子素子として既に応用が進められている GaN と同程度の数値である ([20]およびその参考文献を参照)。

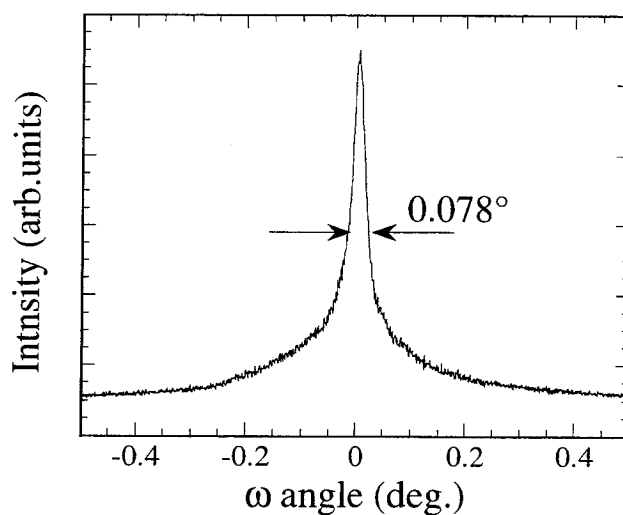


図 3-14 最適条件で作製した AlN 薄膜の X 線ロックアップ

図 3-15 に AlN (0002)逆格子空間強度マップを示す。上下方向の強度分布は、試料の反射曲線の裾と試料表面が鏡面であるためによる CRT 散乱によるものと考えられる。そうすると図より、 $2\theta/\omega$  方向に比較して $\omega$ 方向に、若干逆格子点の広がりが大きいことがわかる。つまり、格子面間隔のばらつきよりも、配向方向のばらつきの方が大きいということである。これはミスマッチの大きいヘテロエピタキシャル膜に共通の傾向であり、サファイア基板上に成長した GaN 結晶と同じように、結晶が若干のモザイク構造を持っていることを示している[16,21-23]。

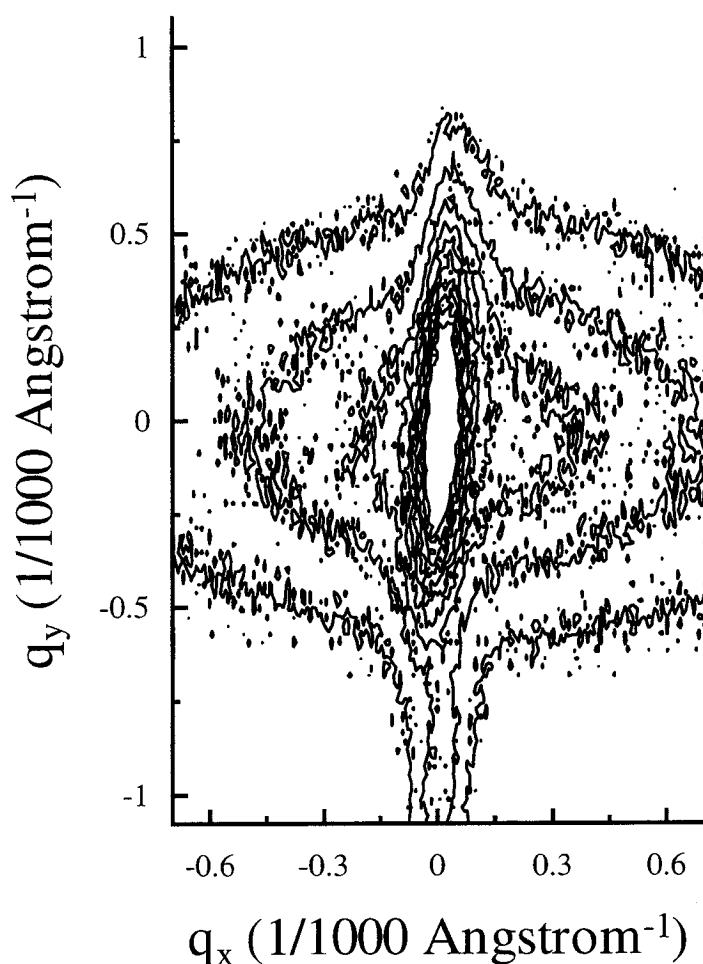


図 3-15 最適条件で作製した AlN 薄膜の AlN (0002)逆格子空間強度マップ

3.6.2 光学特性

図 3-16 に、最適条件で作製した AlN 薄膜の室温での透過率測定の結果を示す。図より、200 nm まで高い透過率を持つことがわかる。また、明瞭な干渉フリッジが観測できることは、表面が平坦であることを示している。この透過率から次式に従って吸収係数  $\alpha$  が算出される。

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \ln \frac{I}{I_0} \quad (3.3)$$

AlN のような直接遷移型バンドギャップを持つ材料の吸収係数は、式(3.4)のような波長依存性を持つことが知られている[24]。

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.4)$$

従って、直接遷移型の材料は、吸収係数  $\alpha^2$  が光子エネルギー  $h\nu$  に対して線形に変化する。図 3-17 に示した吸収係数  $\alpha^2$  の波長エネルギー依存性は式(3.4)によく一致していることがわかる。また、 $\alpha = 0$  のポイントを外挿する事によってバンドギャップ  $E_g$  を求めたところ 6.05 eV となり、文献で報告されている室温でのバンドギャップ  $E_g = 6.2$  eV に近い値が得られた[25-27]。

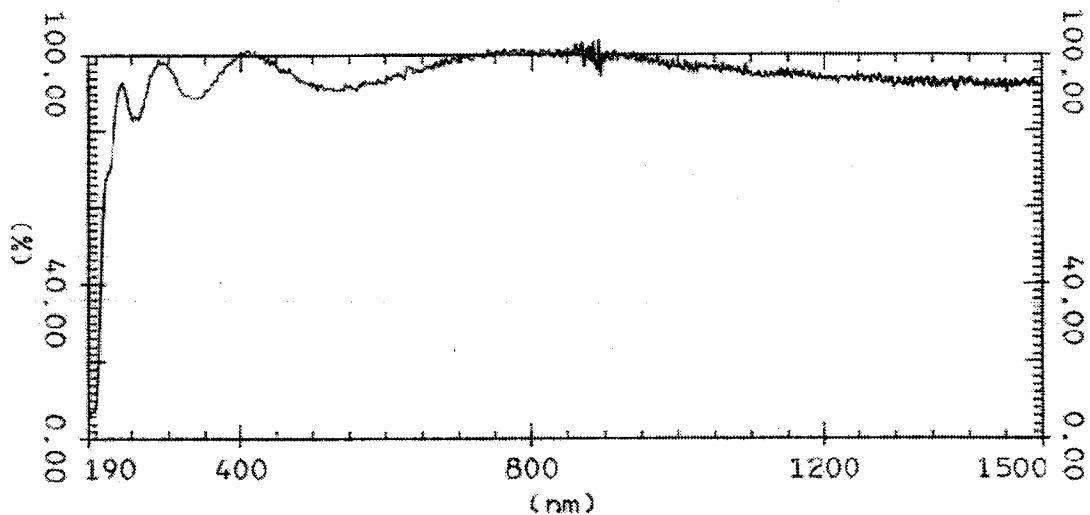


図 3-16 最適条件で作製した AlN 薄膜の透過率測定結果  
(サファイア基板上、膜厚：200 nm)

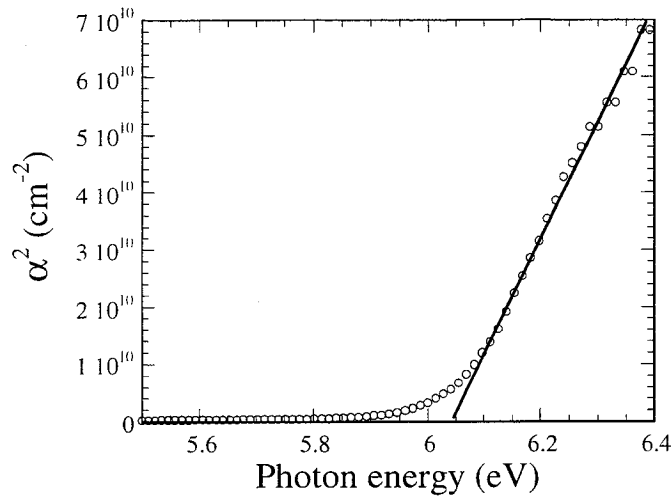


図 3-17 吸収係数の二乗 ( $\alpha^2$ ) の光子エネルギー依存性

また、透過率の干渉フリンジから屈折率を導出できる。膜厚  $d$ 、波長  $\lambda$  における屈折率  $n(\lambda)$  からなる薄膜中を進行する光波は、 $2n(\lambda)d = N\lambda$  なる光路差によって干渉を生じる ( $N$  は整数)。波長による屈折率変化がほとんどないと考えると、透過率スペクトルの隣り合う 2 つの極大値をとる波長を  $\lambda_1, \lambda_2$  ( $\lambda_1 > \lambda_2$ ) とし、次式から屈折率を導出できる。

$$\begin{cases} 2nd = N\lambda_1 & \Rightarrow 2nd \frac{1}{\lambda_1} = N \\ 2nd = (N+1)\lambda_2 & \Rightarrow 2nd \frac{1}{\lambda_2} = N+1 \end{cases} \quad \therefore n = \frac{1}{2d} \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)^{-1} \quad (3.5)$$

屈折率を求めるために、膜厚の大きな AlN 薄膜 ( $d = 1.50 \mu\text{m}$ ) を作製し、 $1/\lambda$  に対する透過率スペクトルを測定した結果を図 3-18 に示す。図より、干渉フリンジが等間隔に生じていることから、式(3.5)が成立していることがわかる。図 3-18 から導出した屈折率は、 $n = 2.2$  であり、過去の文献値  $n = 2.1 \sim 2.2$  にほぼ一致した[25-27]。



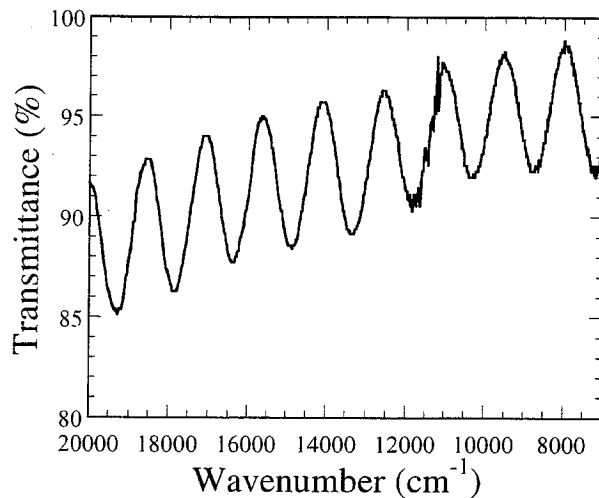


図 3-18 AlN 厚膜の透過率干渉FRINGE

さらに、室温でのカソードルミネッセンス (CL) による発光特性を調べた結果を図 3-19 に示す。発光ピークは 390 nm 付近と低いエネルギー帯に現れており、バンド端からの発光である 200 nm 付近からの発光は見られなかった。このように深い準位からの発光のみが観測されるのは、AlN によく見られる現象であり、その原因は酸素不純物に起因すると考えるのが主流である。Pastrnak らは、深い準位からのブロードな発光を、ドナーとして振る舞う置換酸素不純物と、アクセプタとして振る舞うアルミニウム空孔との間の様々な遷移に帰結している (p.208 in [25])。AlN の構成元素である Al は非常に酸化されやすいため、酸素の混入していない AlN 結晶を作製するのは非常に困難である。本研究においては、ターゲットに用いている AlN 焼結体に含まれている酸素、あるいは成膜チャンバー中の残留酸素によって、膜中に酸素が混入したと考えられる。

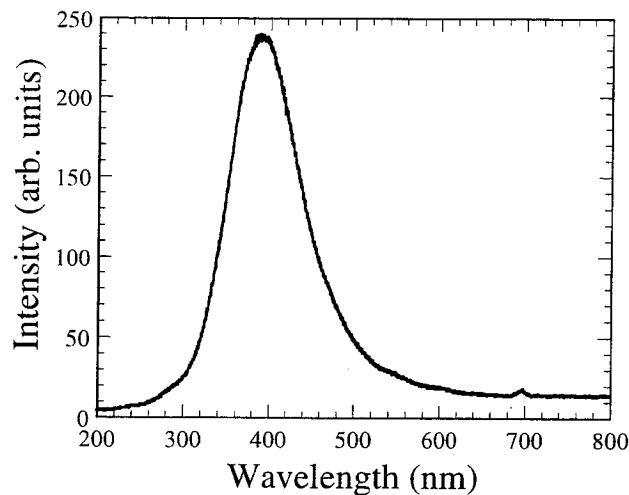


図 3-19 AlN 薄膜のカソードルミネッセンススペクトル  
(加速電圧：3 kV、試料膜厚：200 nm)

## 3.7 結言

本章では、レーザーアブレーション法によって作製される AlN 薄膜が成膜条件にどのような影響を受けるかを調べた結果を述べた。本章で得られた知見を以下にまとめる。

- ◆ Si(111)と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)を基板として AlN 薄膜を作製した結果、Si 基板上に作製した薄膜には多数のクラックが生じた。結晶性においても、サファイア基板を用いた AlN 薄膜が優れていた。サファイア基板の方が、格子ミスマッチが小さいためであると考えられる。
- ◆ 室温から 1400°Cに至るまでの範囲で成膜温度を変化させ、その影響を調べた結果、1000°Cまでは成膜温度が高いほど結晶性が向上した。1000°C以上で結晶性はほぼ一定となったので、AlN 薄膜作製においては、1000°C以上が必要であることが明らかになった。
- ◆ レーザー強度の影響を調べた結果、10 J/cm<sup>2</sup>よりも 1 J/cm<sup>2</sup>程度で作製する方が、結晶性の高い AlN 薄膜が得られた。また、レンズ焦点からターゲット位置を少しずらし、プルームの広がりを抑えることによって、成長速度も速くすることができた。
- ◆ 作製された AlN 薄膜は、雰囲気窒素ガス圧によって大きく影響を受けた。10<sup>-6</sup>~10<sup>-2</sup> Torr の範囲では、c 軸配向した連続膜が得られた。10<sup>-1</sup> Torr 以上からはグレイン構造を持ったナノ結晶 AlN 薄膜が得られ、さらに配向性も変化した。4.0×10<sup>-1</sup> Torr では、a 軸配向性が支配的であり、窒素圧が増えると c 軸配向性が回復し始め、4.0 Torr で、c 軸配向したナノ結晶 AlN 薄膜となった。
- ◆ 10<sup>-2</sup> 以下の低ガス圧条件においても、AlN 薄膜は窒素圧力による影響を受けた。この領域では、ガス圧が高くなるほど結晶性が劣化し、表面モフォロジーも低下した。ガス圧が高くなるとプルームと雰囲気窒素ガスとの衝突が増加し、飛行粒子のエネルギーが低下する。それに伴い、基板表面での表面拡散エネルギーが低下するために、グレイン構造化が進むことが原因であると考えられる。プルームと雰囲気窒素ガスとの衝突は膜組成にも影響を及ぼし、ガス圧が高いほど膜中の窒素組成比が増加した。
- ◆ 最適な条件で作製した AlN 薄膜についてその品質を評価した結果、サファイア基板上にエピタキシャル成長しており、その配向関係は、

成長方向 : AlN(0001) || sapphire(0001)

面内方向 : AlN[01 $\bar{1}$ 0] || sapphire[ $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0]

AlN[ $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0] || sapphire[ $\bar{1}$ 100]

であった。また、AlN (0002)回折ピークの X線回折ロックングカーブ半値幅は 0.078° (281 秒) と高い結晶性を持っていることが示された。さらに、2次元逆格子空間強度マッピングを測定することにより、ミスマッチが大きいエピタキシャル成長において一般的に出現する、モザイク構造を有していることを明らかにした。

- ◆ 最適な条件で作製した AlN 薄膜は、紫外領域まで高い透過率を維持していた。吸収係数プロットから導出したバンドギャップは 6.05 eV と、文献値の 6.2 eV にほぼ一致した。さらに、干渉フリッジから屈折率を算出した結果、 $n = 2.2$  であり、文献値の  $n = 2.1 \sim 2.2$  に一致した。

## 参考文献

- [1] D. B. Chrisey and G. K Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (John Wiley & Sons, New York, 1994).
- [2] J. T. Cheung and H. Sankur, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **12** (1988) 63.
- [3] 倉又朗人、掘野和彦、堂免恵、棚橋俊之、*応用物理* **65** (1996) 936.
- [4] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 353.
- [5] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1705.
- [6] 川合知二、田畑仁、柴田佳彦、*応用物理* **62** (1993) 1244.
- [7] 電気学会編、*レーザーアブレーションとその応用*、(コロナ社、1999) 102.
- [8] Ya B. Zel'dovich and Yu. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamic Phenomena*, **1** (Academic Press, 1966) 94.
- [9] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O. Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 163.
- [10] S. Iijima, *Nature* **358** (1992) 220.
- [11] E. Werwa, A. A. Seraphin, L. A. Chiu, C. Zhou, and K. D. Kolenbrander, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1821.
- [12] 伊藤順司、*応用物理*、**62** (1993) 1216.
- [13] K. Dovidenko, S. Oktyabrsky J. Narayan and M. Razeghi, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 2439.
- [14] W. Zhang, Y. Someno, M. Sasaki and T. Hirai, *J. Cryst. Growth* **130** (1993) 308.
- [15] M. Asif Khan, J. N. Kuznia, R. A. Skogman, D. T. Olson, M. Mac Millan and W. J. Choyke, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 2539.
- [16] K. S. Stevens, A. Ohtani, M. Kinniburgh and R. Beresford, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 321.
- [17] R. D. Vispute, H. Wu and J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 1549.
- [18] P. Kung, A. Saxler, X. Zhang, D. Walker, T. C. Wang, I. Ferguson, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 2958.
- [19] J. Chaudhuri, R. Thokala, J. H. Edgar and B. S. Sywe, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 6263.
- [20] R. D. Vispute, V. Talyansky, R. P. Sharma, S. Choopun, M. Downes and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 102.
- [21] N. Itoh and K. Okamoto, *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 1486.
- [22] B. D. Cullity、*X線回折要論*、(アグネ、1983) 94.
- [23] V. Srikant, J. S. Speck and D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 4286.
- [24] 浜口智尋「電子物性入門」(丸善、1979)
- [25] J. H. Edgar, *Properties of Group III Nitrides* (INSPEC, London, 1994)
- [26] S. Strite and H. Morko, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10** (1992) 1237.
- [27] 平木昭夫「高輝度青色発光のための電子材料技術」(サイエンスフォーラム、1991)

## 第4章

# ドーピングによる電気伝導性 AlN 薄膜の作製

### 4.1 緒言

同じⅢ-V族窒化物に属し、AlN と近い特性を持つ GaN は p 型、n 型の電気伝導性制御が可能であり、電子素子として応用が進められている。その類推から、AlN も電気伝導性制御が可能ではないかと期待されてきた。しかし、現在のところ、十分な品質を持った p 型あるいは n 型の低抵抗 AlN 薄膜が得られたという報告はなされていない。AlN と GaN の混晶である  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  についても調べられているが、Al 組成が増えると急激に抵抗が増加し、絶縁体となってしまうことが報告されている[1-5]。電気伝導性制御できないことが、AlN の電子素子応用を妨げている最大の障害となっていると考えられる。

AlN へ実際にドーピングを行ったという研究は、AlN 研究の黎明期にわずかではあるが報告されている。吉田らは、反応性真空蒸着により、Mn、Nb、Mg、Zn、Cu をドーピングした AlN 薄膜を作製し、カソードルミネッセンスによる発光を測定している[6]。Chu らは Hg、Se をドーピングしている[7]。Gorbatov らはパーセントレベルの Si を多結晶 AlN にドーピングしている[8]。最近では、Ronning らが、イオン注入技術による In、Na、Li ドーピングと、アニールによる再結晶化について報告している[9]。しかし、これらの試みによって低抵抗な AlN 薄膜は得られていない。昇華法により作製されたバルク AlN 単結晶において、唯一 AlN の抵抗が下がったという報告が、Tredgold らのグループによりなされている[10,11]。彼らは、AlN 結晶の低抵抗化を、酸素・炭素不純物により発生する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の存在に帰結している。そのような結晶は青く着色しており、電気伝導性は p 型を示し、抵抗率は  $10^3 \sim 10^5 \text{ } \Omega\text{cm}$ 、移動度は  $14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。今のところ、このバルク AlN 単結晶に関する報告が AlN の移動度を測定した唯一の報告であり、AlN 薄膜で低抵抗化に成功し移動度を測定した報告はない。

AlN のドーピングが困難である原因については、(i)ドーパントの固溶限界が低い、(ii)ドーパントの活性化エネルギーが大きい、(iii)欠陥との補償効果、等が考えられる。これらは全て AlN のバンドギャップが大きく、結晶の結合エネルギーが大きいことから由来していると考えられる。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  のドーピングについて、第一原理による理論計算の結果がいくつか報告されている

[12,13]。その報告によると、as-grown の GaN がしばしば低抵抗な n 型電気伝導を持って得られるのは、窒素欠陥よりもむしろ意図しない酸素不純物が原因であると提案している。そして、AlGaIn の Al 組成が増加すると、格子定数の低下に伴って DX 遷移と呼ばれる格子緩和が生じ、酸素ドナー準位は深い準位に落ち込む。そのため、AlN 組成の高い AlGaIn は as-grown の状態では絶縁体で得られることを報告している。また、GaN へのドーピングでは有効であった Be、Mg、Si、C ドーパントについて調べ、それぞれが深い不純物準位を作るために不活性となること、さらに、窒素欠陥はドナー・アクセプター両方を補償するため、Al リッチな AlN は常に絶縁体となることを予言している。

本章では、レーザーアブレーション法によって不純物ドーパ AlN 薄膜を作製し、低抵抗 AlN 薄膜の作製を試みた結果を述べる。レーザーアブレーション法を用いた AlN へのドーピングは、本研究が初めてである。第2章で述べたように、レーザーアブレーション法は極めて非平衡な成膜方法である。そのため、(i)ドーパントの固溶限界を超えたドーピングが可能、(ii)熱平衡状態では格子緩和等により深い準位に入る不純物でも、準安定な準位にドーピングすることにより活性化できる可能性がある等の効果が望める。

III-V 族窒化物の不純物としては、II 族元素、IV 族元素、VI 族元素が考えられる。II 族元素は III 族サイトに置換してアクセプタに、VI 族元素は V 族元素に置換してドナーとなる。IV 族元素は両性不純物であり、III 族サイトに置換するとドナーに、V 族サイトに置換するとアクセプタとなる。IV 族不純物がどちらのサイトに置換するかは、原子の大きさや結合エネルギー、作製条件などによって決まる。本研究では、C、O、Mg、Si によるドーピングを行った結果を示す。これらの不純物は、GaN において一般的に用いられているドーパント元素である。

## 4.2 2 ビーム同時レーザーアブレーション装置

不純物ドーパ AlN の作製は、2 ビーム同時レーザーアブレーションによって行った。この方法は、レーザーをハーフミラーで分割し、ドーパント材料をアブレーションさせるためのレーザーとして新たに導入する。そうすることによって、AlN とドーパント材料を同時にアブレーションさせて不純物ドーパ AlN 薄膜を作製するという方法である。装置図の概略図を図 4-1 に、実際に成膜を行っている様子を図 4-2 に示す。

この方法の利点としては、

- (i) 種々の不純物を、容易に導入可能
- (ii) 主材料である AlN のアブレーションとドーパント材料のアブレーションが完全に独立に行われるために、様々な条件でのドーピングが可能、
- (iii) アブレーション法の特徴である非平衡性を十分に利用できる

などが挙げられる。一方、問題としては、

- (i) ドーパントの量を細かく制御することが困難
- (ii) ドーパント濃度に、基板上での空間的な分布が発生する

などが挙げられる。この2ビーム同時レーザーアブレーションによる AlN へのドーピングは他に例がなく、本研究が初めてである。

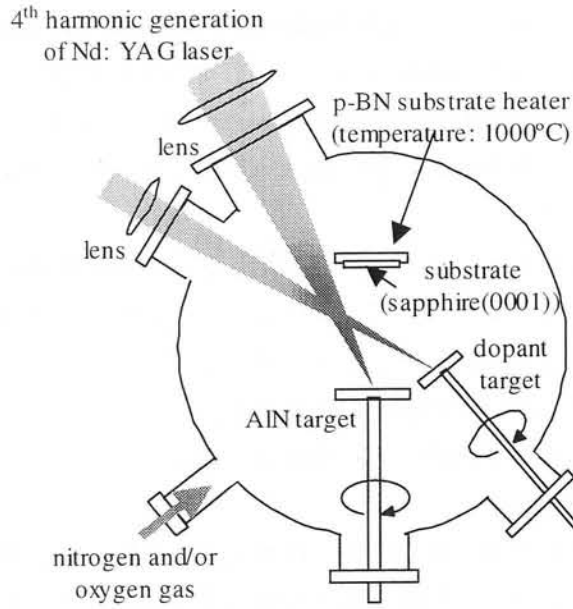


図 4-1 2ビーム同時レーザーアブレーション装置図



図 4-2 2ビーム同時レーザーアブレーション法による成膜の様子

## 第4章 ドーピングによる電気伝導性 AlN 薄膜の作製

この新たに導入したドーパントターゲットによって、炭素 (C)、シリコン (Si)、マグネシウム (Mg) のドーピングを行った。さらに、酸素 (O) ドーピングは AlN が非常に酸化しやすいということを利用して、雰囲気中に酸素を混入させることによって行った。炭素をメタンガス (CH<sub>4</sub>) や炭酸ガス (CO<sub>2</sub>) によって混入させることも試みたが、メタンガスでは十分な量のドーピングは行えず、炭酸ガス中で成膜すると強く酸化されてしまい、ほとんど Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> になってしまう。従って、気相からのドーピングは酸素不純物でのみ行った。

2ビーム同時レーザーアブレーションによる不純物ドーパ AlN 薄膜の作製における、成膜条件を表 4-1 に示す。レーザー強度、基板温度、雰囲気窒素圧等は、第3章で得た最適条件を用いている。ドーパント濃度は、レーザー強度と基板ターゲット間距離によって制御した。

表 4-1 不純物ドーパ AlN 薄膜の作製条件

レーザー強度	AlN ターゲット側 : 1 J/cm <sup>2</sup> ドーパントターゲット側 : 0.2~1 J/cm <sup>2</sup>
ターゲット材料	AlN: 助剤無添加 AlN 焼結体 C: グラファイト Si: シリコン焼結体 Mg: 純マグネシウムチップ
基板の種類	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)
成長温度	1000°C
成長雰囲気	窒素ガス : 9.0 × 10 <sup>-5</sup> Torr 酸素ガス : 1.0 × 10 <sup>-7</sup> Torr
成長時間	2 時間 (膜厚 : 200 nm)

### 4.3 炭素および酸素不純物

本節では、まず始めに炭素と酸素を不純物として採用し、ドーブした AlN 薄膜について述べる。アンドープの AlN、炭素単独ドーブ、酸素単独ドーブ、そして炭素と酸素を同時にドーブした AlN を作製した。XPS で測定した不純物濃度を表 4-2 に示す。

表 4-2 炭素・酸素ドーブ AlN の不純物濃度

サンプル名	炭素	酸素
(a) アンドープ AlN	~ 1 at. %	~ 1 at. %
(b) 炭素ドーブ AlN (sample C1)	4 at. %	~ 1 at. %
(c) 炭素ドーブ AlN (sample C2)	15 at. %	~ 1 at. %
(d) 酸素ドーブ AlN (sample O1)	~ 1 at. %	10 at. %
(e) 酸素ドーブ AlN (sample O2)	~ 1 at. %	30 at. %
(f) 炭素+酸素ドーブ AlN (sample CO1)	1.9 at. %	10 at. %
(g) 炭素+酸素ドーブ AlN (sample CO2)	3.0 at. %	10 at. %
(h) 炭素+酸素ドーブ AlN (sample CO3)	3.3 at. %	10 at. %

#### 4.3.1 不純物ドーブ AlN 薄膜の膜特性

まず、不純物ドーブ AlN 薄膜の膜特性として、表面モフォロジーと結晶性を調べた。図 4-3 に SEM 像を示す。ここでは、(h) sample CO3 についてのみ示しているが、その他の膜でも図 4-3 と同様の平坦な SEM 像が得られた。今回のドーピングでは、%オーダーと非常に高濃度の不純物が混入しているので、表面モフォロジーが変化することが予想されたが、SEM 観察ではそのような変化は見られなかった。

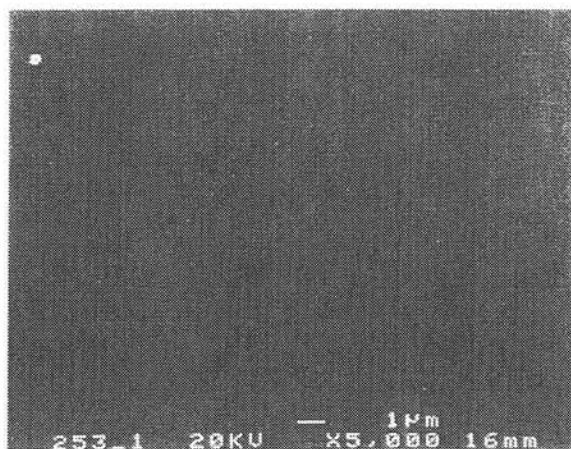


図 4-3 (h) AlN:C+O の SEM 像



次に、結晶学的な性質を調べるために、 $2\theta/\theta$  スキャンモード X 線回折測定を行った。図 4-4 に示すように、全ての薄膜は c 軸配向していると考えられるが、不純物ドーピングによって回折ピークの位置の移動と、広帯化が見られる。SEM では観察できなかったが、不純物による結晶構造の変化と結晶性の劣化が生じていると考えられる。

炭素単独ドーピング AlN 薄膜は、低角度側へシフトしていることから、c 軸方向の格子面間隔が広がっているということがわかる。また、酸素単独ドーピング AlN 薄膜は高角度側へとシフトしていることから、c 軸方向の格子面間隔が狭くなっていることがわかる。炭素・酸素同時ドーピング AlN において、低炭素濃度の薄膜ではほとんどピーク位置のシフトは見られなかった。しかし、炭素濃度を増加させると低角度側に新たなピークが現れ、さらに炭素濃度を増加させると低角度側のピークが支配的となった。

以上のように、今回の不純物ドーピング AlN 薄膜は、%オーダーの非常に高濃度のドーピングを行っているため、SEM での表面モフォロジー観察では現れない程度の結晶性変化が生じている。

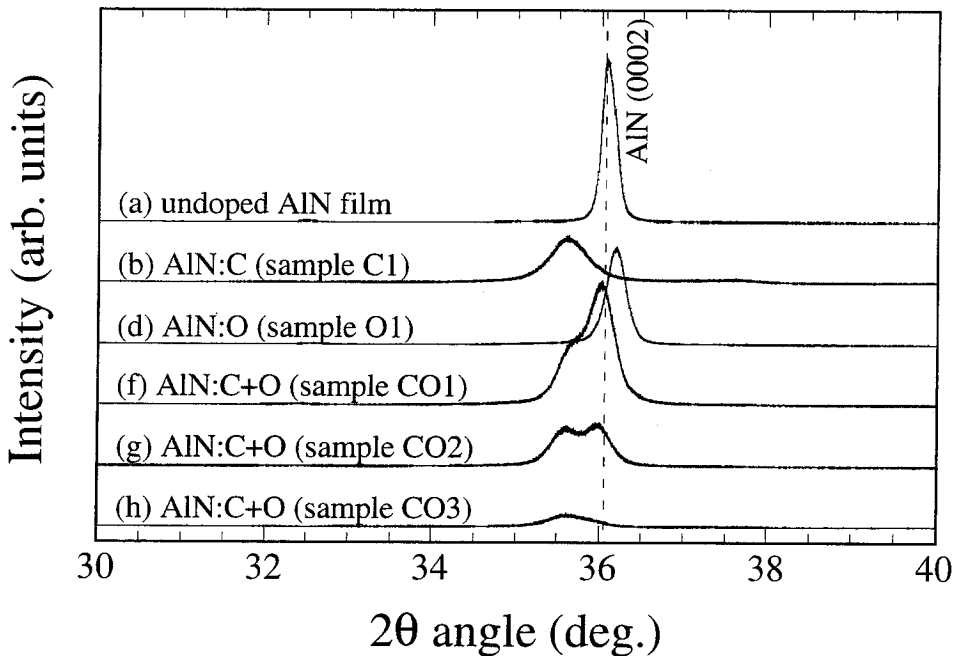


図 4-4 不純物ドーピング AlN の  $2\theta/\theta$  スキャンモード X 線回折プロファイル (CuK $\alpha$ 線使用、膜厚 : 200 nm)

#### 4.3.2 ドーピングによる電気特性変化

それぞれの電気伝導性を調べるために、電流電圧特性 (I-V 特性) を測定した。AlN の電極についての研究は、低抵抗 AlN が得られないということもあり、ほとんど行われていない。唯一、4.1 節で紹介した、昇華法で作製された p 型バルク AlN 結晶について、In、Ni、Au 電極を用いた電流

電圧特性が調べてられている[11]。その結果、Au を 160°Cで熱処理した電極が、最も接触抵抗が小さくなったと報告されている。本研究では電極として、スパッタ法により蒸着した Au を用いた。熱処理等を行っていない。電極は直径 1 mm 程度、間隔 5 mm 程度とし、基板に平行な方向の電流電圧特性を測定した。電極材料と熱処理については、今後の検討課題として残されている。

まず、アンドープ AlN についての結果を図 4-5 に示す。非常に抵抗が高く、絶縁体として振舞うことがわかる

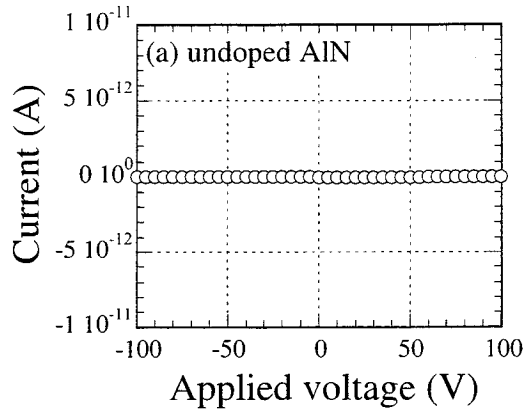


図 4-5 アンドープ AlN 薄膜の I-V 特性

次に、炭素単独ドーピングした AlN 薄膜の I-V 特性を図 4-6 に示す。(b) sample C1 の低い炭素濃度では、アンドープの時と同様にまったく電気伝導性が見られなかった。さらに炭素濃度を増加させていき、(c) sample C2 の炭素濃度 15 at.%に達すると電気伝導が見られるようになる。しかし、ここまで炭素濃度を増加させると AlN 薄膜に着色が見られるようになる。図 4-7 に炭素ドーピング AlN 薄膜の透過率測定の結果を示す。15 at.%ではバンドギャップがほとんど消失してしまっている。

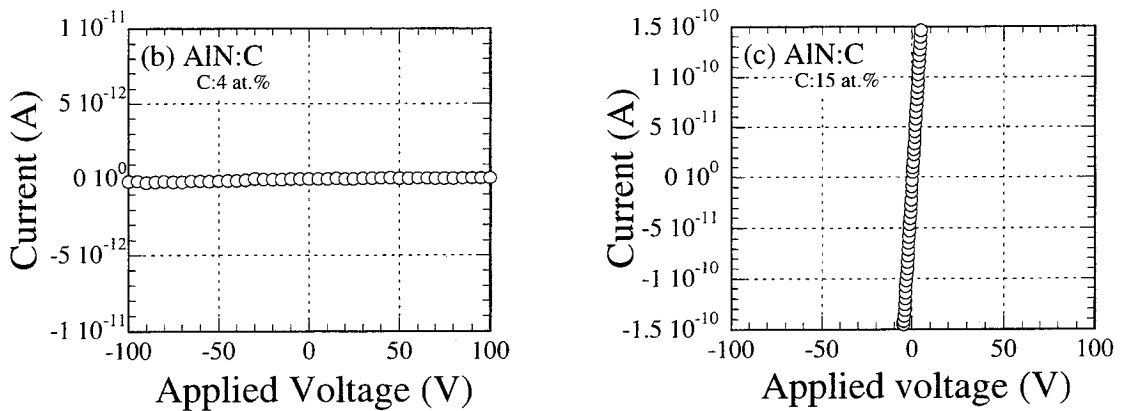


図 4-6 炭素ドーピング AlN 薄膜の I-V 特性

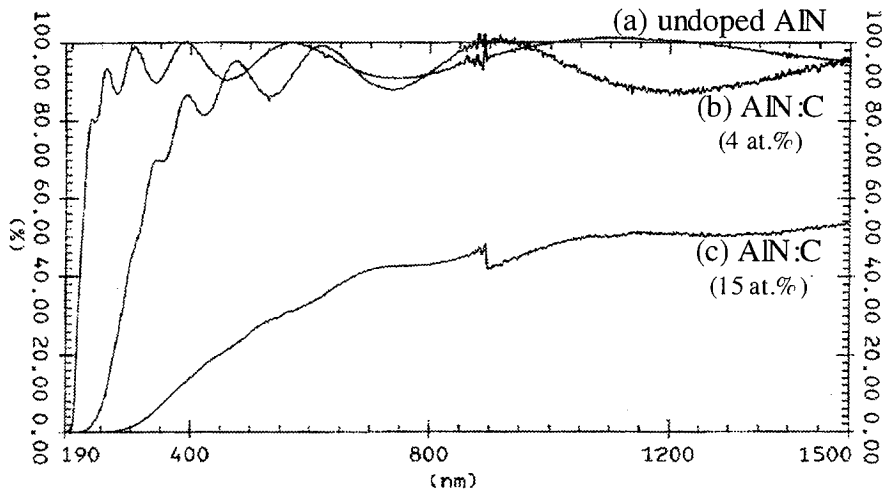


図 4-7 炭素ドーパ AlN 薄膜の透過率スペクトル

次に、酸素単独ドーパ AlN 薄膜の I-V 特性を図 4-8 に示す。(d) sample O1 および(e) sample O2 ともに電気伝導性は見られなかった。酸素ドーパを 30 at.%程度まで行っても、肉眼による観察では着色は観察されなかった。しかし、透過率を測定したところ(図 4-9)、吸収端が長波長側へシフトしていることが分かった。

以上のように、AlN に炭素・酸素をそれぞれ 5 at.%、10 at.%ドーパしても電気特性は変化しなかった。このドーパント濃度は従来のドーピングと比較して非常に高濃度である。にもかかわらず電気伝導性がまったく変化しないということは、AlN が極めて電気伝導性制御の困難な材料であるということを示している。

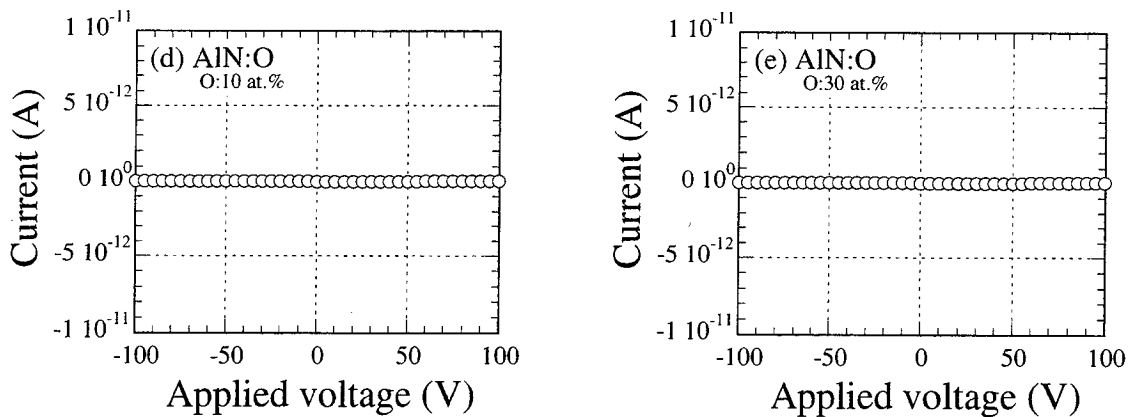


図 4-8 酸素ドーパ AlN 薄膜の I-V 特性

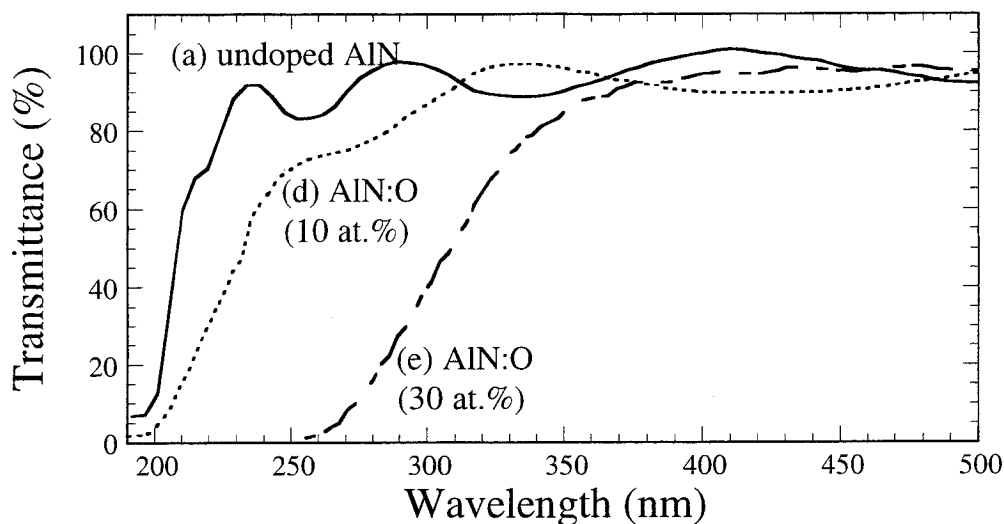


図 4-9 酸素ドーパ AlN の透過率スペクトル

次に、炭素と酸素を同時ドーピングした AlN 薄膜の I-V 特性を図 4-10 に示す。炭素濃度が低い(f) sample CO1 は絶縁体の特性を示した。しかし、炭素濃度が高い(g) sample CO2 および(h) sample CO3 は、オーミックな電気伝導特性を示した。また、炭素濃度が高い(h) sample CO3 の方が(g) sample CO2 よりも、抵抗が低いことがわかった。また、van der pauw 法による測定により、室温での抵抗率は(h) sample CO3 で  $10^5 \Omega\text{cm}$ 、(g) sample CO2 で  $10^8 \Omega\text{cm}$  であることが明らかになった。

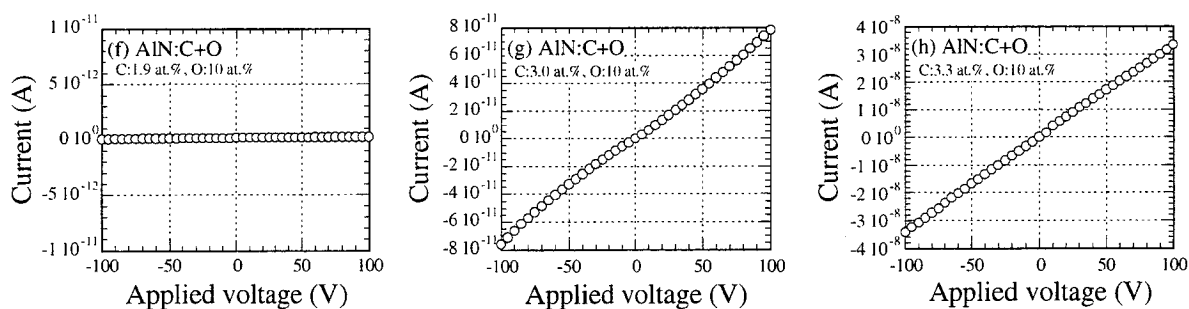


図 4-10 炭素・酸素同時ドーピング AlN 薄膜の I-V 特性

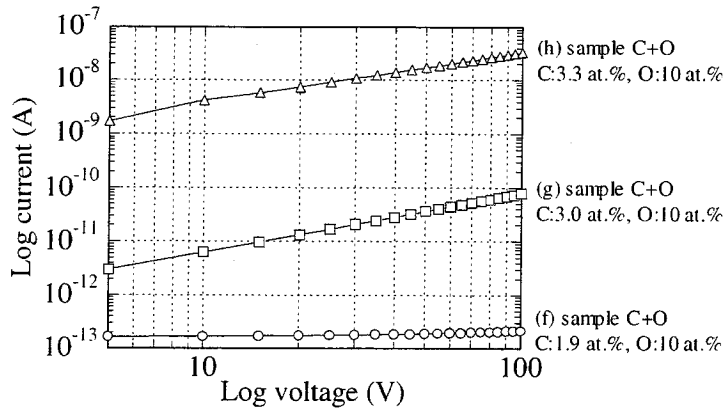


図 4-11 炭素・酸素同時ドーパ AlN 薄膜の Log I - Log V 特性

さらに、炭素・酸素同時ドーパ AlN 薄膜の電気伝導について詳しく調べた。抵抗率の温度依存性を測定した結果を図 4-12(a)に示す。測定は van der pauw法を用い、印加電圧は 1 V 程度で行った。この測定領域では電流電圧特性はオーミックを示している。図より、抵抗率は高温ほど低くなることから、半導体としての電気伝導を持っていることが示された。半導体において、伝導帯（または価電子帯）に熱的に励起された電子（または正孔）によって行われるバンド伝導では、抵抗率の温度依存性は次式に従う。

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.3)$$

$E_a$ は活性化エネルギーである。図 4-12(a)の log 抵抗率- $1000/T$  曲線に式(4.3)を当てはめると、高温側ではほぼ一致するが、低温側で逸脱することがわかった。高温側での傾きから活性化エネルギーを導出すると、その値は  $E_a = 282\text{meV}$  であった。

AlN は非常にバンドギャップの大きな材料なので、不純物による局在準位間をキャリアが移動するホッピング伝導について考慮しなければならない。隣接した局在準位へキャリアが励起され、ホッピングにより電気伝導が生じた場合、抵抗率の温度依存性は次式に従う。

$$\rho = \rho_1 \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

この抵抗率温度依存性は、式(4.3)と同じ関係で表されるため、今回の実験事実からだけでは、バンド伝導か、隣接ホッピングによる伝導であるのかの判別はできない。

次に、広範囲ホッピング (variable range hopping) と呼ばれる、離れた局在準位への励起について考える。広範囲ホッピングによる抵抗率の温度依存性は次式のように、 $T^{-1/4}$  に対して指数関数的に変化する[15]-[17]。

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (4.5)$$

そこで、低温領域での抵抗率- $T^{-1/4}$  曲線を図 4-12(b)に示す。図より、式(4.5)に一致することがわかり、低温では広範囲ホッピング伝導が支配的であることが示された。従って、AlN:C+O における電気伝導にホッピング伝導が関与していることが明らかになった。

さらに、van der pauw 法によるホール測定を用いて、伝導タイプの判定を試みたが、信頼性のある正確な測定が行えなかった。サンプルが高抵抗であることと、移動度が小さいこと、さらには不純物濃度が均一ではないことが原因であると考えられる。

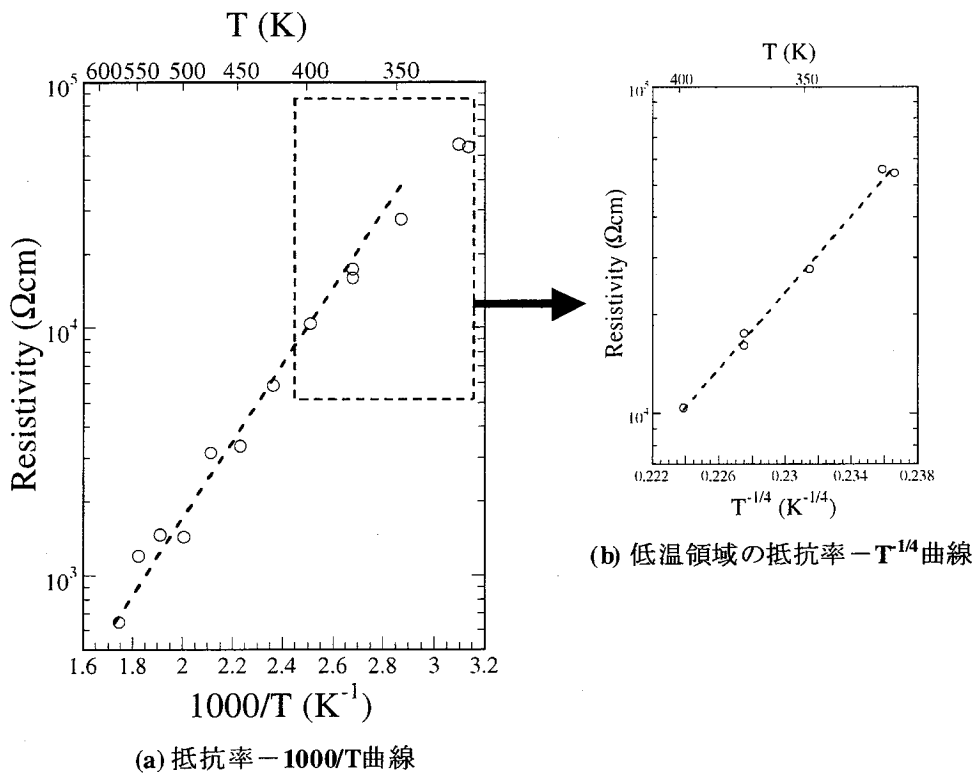


図 4-12 抵抗率の温度依存性

次に、光学特性について調べた。透過率を測定した結果を図 4-13 に示す。炭素・酸素同時ドーピング AlN 薄膜は、若干の透過率の劣化は見られるものの、紫外領域まで透明であった。X線回折測定で示唆されたように、パーセントオーダーまで不純物が混入した試料は結晶性が劣化している。そのような試料は、アモルファス成分を含むと考えられる。結晶がアモルファス化すると、バンドがぼやけて広がり、結晶ではギャップであったエネルギー領域にまでバンドのすそが広がる。言い換えると、伝導帯あるいは価電子帯近傍のギャップ中にいくつもの準位が形成される。そのようなアモルファス半導体の吸収スペクトルでは、バンド間遷移による吸収の他に、アーバック

すそ (Urbach tail) と呼ばれるすそ吸収が観測される[15,16]。すそ吸収は次式に従う。

$$\alpha \propto \exp\left\{\frac{\gamma(E_0 - h\nu)}{kT^*}\right\} \quad (4.1)$$

そこで、図 4-14(a)に sample CO3 の透過率スペクトルから求めた  $(\log \alpha) - (h\nu)$  プロットを示す。線形に変化している部分が見られ、大きなすそ吸収があることがわかった。また、アモルファス半導体のバンド間遷移は、その乱雑さのために、k 選択則が緩和され、バンド間遷移確率のエネルギー依存性が無視できるようになる。従って、次式で表される[15,16]。

$$\alpha(\nu) = B \frac{(h\nu - E_0)^2}{h\nu} \quad (4.2)$$

結晶の場合のバンド間遷移を表す式(3.4)と、アモルファス半導体の場合の式(4.2)を比較すると、すそ吸収が大きいため判定は困難であったが、むしろ式(4.2)に従った。そこで、図 4-14(b)の  $(\alpha \times h\nu)^{1/2} - (h\nu)$  プロットより、光学ギャップ  $E_0$  を求めると 4.1 eV 程度であり、アンドープの AlN 結晶薄膜での値 (6.05 eV) よりも小さくなっていった。このバンドギャップ変化は、アモルファス化によるバンドのぼけのためであると考えられる。

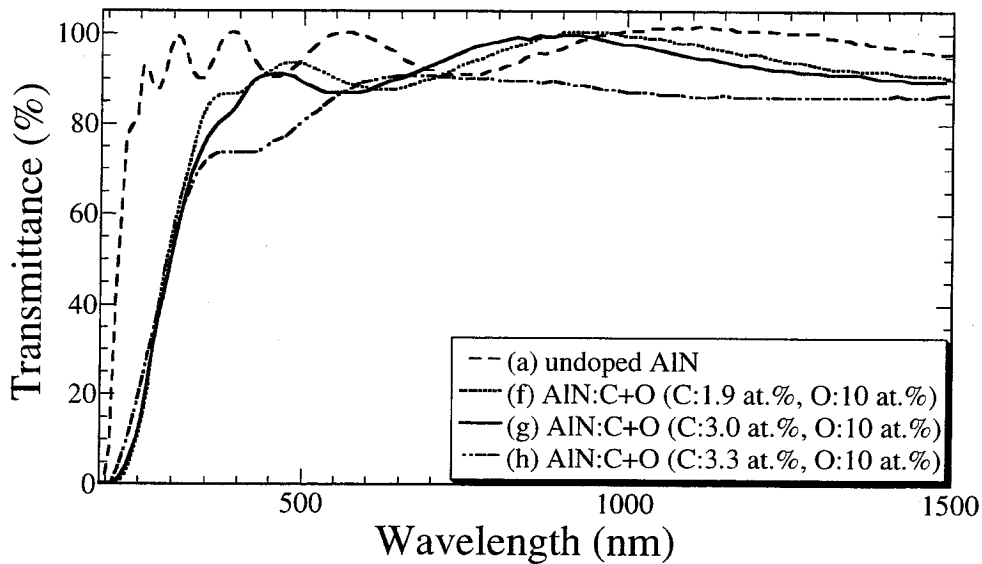


図 4-13 炭素・酸素同時ドーパ AlN 薄膜の透過率スペクトル

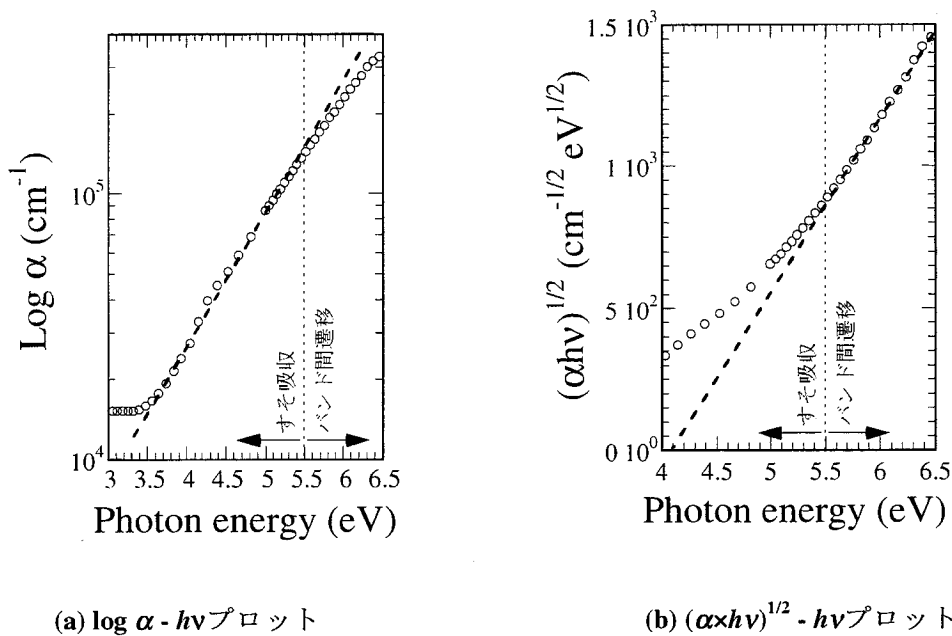


図 4-14 吸収スペクトル

### 4.3.3 考察

以上より、炭素・酸素同時ドーピングによって、紫外域まで透明な電気伝導性 AlN 薄膜が作製されたことがわかった。3.6.2 節の CL スペクトルで見たように、酸素不純物を全く含まない AlN を作製するのは非常に困難であることから、酸素を活性な不純物として活用できるのは大きな意味がある。ここでは、炭素・酸素同時ドーピングによる電気伝導性の由来について考察する。

まず、結晶構造の観点で考察する。図 4-4 の X 線回折測定において、炭素・酸素同時ドーピング AlN では、低炭素濃度の薄膜と高炭素濃度の薄膜の X 線回折ピーク位置が変化していた。図 4-10 より、炭素濃度の高い AlN:C+O 薄膜で低抵抗化が達成されていることから、このピークシフトに関連する結晶構造変化が電気伝導性に関連していると推察される。ここで注目すべきは、ピークが連続的に低角度側へ動いていくのではないことである。電気伝導のない構造と電気伝導のある構造がそれぞれ存在していると考えられる。また、ピークの広帯化より、かなりの結晶性の劣化が生じており、その事実が電気伝導に関与している可能性も高い。しかしながら、ピークの位置と形状だけを見ると、炭素濃度の高い AlN:C+O と AlN:C は同様なピークであるが、AlN:C では電気伝導は見られない。従って、単に結晶構造変化のみ、あるいは結晶性の劣化のみが関連しているのではなく、炭素と酸素の相互作用も影響していると考えるのが妥当であると考えられる。

この結晶構造変化をさらに詳細に調べるために、非対称 X 線回折により、c 面間隔以外の構造も調べた。非対称 X 線回折測定については付録 A.1.5 に記している。その結果を表 4-3 に示す。AlN:O は、c 軸のみ縮んでおり、a 軸はむしろ広がっていることがわかる。一方、AlN:C+O は、a 軸・c 軸ともに広がっている。この現象について以下のように考察する。AlN 中の酸素不純物につ



いて、DX 遷移と呼ばれる格子緩和が報告されている[14]。N サイトに置換した O は、その電気陰性度の高さにより、負にイオン化すると考えられる。そのような O は、プラスにイオン化している Al 原子をひきつける。AlN のようなウルツ鉱構造では、c 軸方向での第3近接原子が 3.1 Å と、かなり近い位置にある。そのため、c 軸方向では O と Al のクーロン引力により、引き寄せられた場所が安定となる。一方、a 軸方向では、第3近接原子が 5.98 Å と遠くなり、クーロン引力による移動は生じない。そのため、c 軸方向にのみ縮むという異方性が現れたと考えられる。以上のような結晶構造の変化を DX 遷移と呼ぶ。概念図を図 4-15 に示す。理論計算によると、このような遷移が生じた場合、O からのキャリアは強く局在化してしまい電氣的に不活性となる。この AlN:O にさらに炭素を混入させると、a 軸・c 軸ともに広がっていることより、DX 遷移は生じなくなっているようである。酸素が不純物として混入し、さらに DX 遷移が生じないということが電気伝導を与える要因である可能性がある。

表 4-3 非対称X線回折より求めた AlN の結晶軸長

	a 軸長 [Å]	c 軸長 [Å]	(10 $\bar{1}$ 3)面間隔 $d_{(10\bar{1}3)}$ [Å]
AlN	3.1115	4.9798	1.4133
AlN:O	3.1121 ( $\Delta a = +0.0021$ )	4.9775 ( $\Delta c = -0.0023$ )	1.41291 ( $\Delta c = -0.00039$ )
AlN:C+O	3.1225 ( $\Delta a = +0.0125$ )	5.0004 ( $\Delta c = +0.0206$ )	1.41891 ( $\Delta c = +0.00561$ )

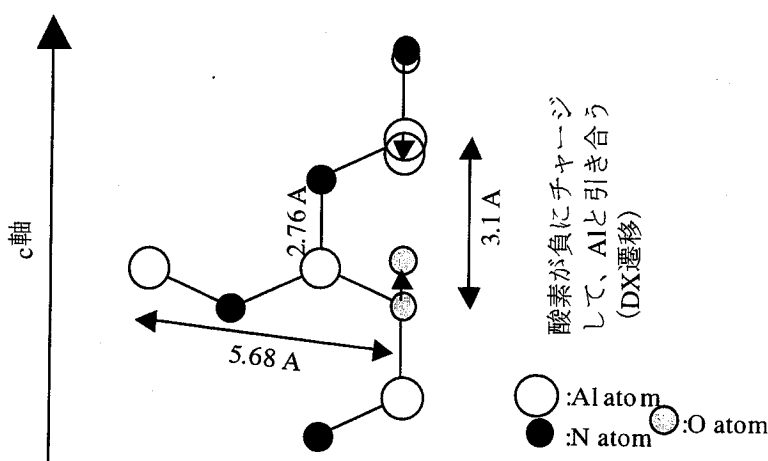


図 4-15 DX 遷移概念図

さらに、不純物の結合状態を X 線光電子分光法 (XPS) によって調べた結果を図 4-16 に示す。測定は、表面層を Ar イオンによりスパッタした後に行っている。励起 X 線源は MgK $\alpha$  を用いている。XPS 測定の原理や測定における注意点などは付録 A-2 に記す。Al (2p)、N (1s)、O (1s) それぞれにおけるピークの文献値は Kovacich らの報告している値を用いた[18]。Al (2p) ピークを見ると、

アンドープ AlN は文献値の Al-N 結合のピーク位置と良く一致しているが、O 濃度が増加していくと高結合エネルギー側へシフトしていくことがわかる。また、O (1s)ピークは逆に、N 濃度が減少し、Al との結合が増えると低結合エネルギー側へシフトしていく。この結果は Kovacich らの報告結果と一致している。N (1s)ピークを見ると、N-Al 結合の文献値に良く一致し、N は全て Al と結合していることがわかる。C (1s)ピークでは、いくつかのピークが観察できるが、それぞれのピークの同定は完全にはできなかった。しかし、Al と結合すれば低結合エネルギー側へ、N や O と結合すれば高結合エネルギー側へ動くことが予想されるので、281 eV 付近に現れているピークは C-Al 結合によるピークであると考えられる。そのように考えると、AlN:C の C は様々な結合状態が入り混じっているのに対し、AlN:C+O の C は Al と結合している可能性がある。さらに、C が AlN の結晶格子に置換していると考え、C は N サイトに置換していることになる。この結果は、C の電気陰性度や原子半径の考察からも妥当な結果である。この C の結合様式が、電気伝導に影響している可能性がある。ただし、C が AlN 結晶格子に置換して混入しているのかどうかは、現在ははっきりとはわかっていない。

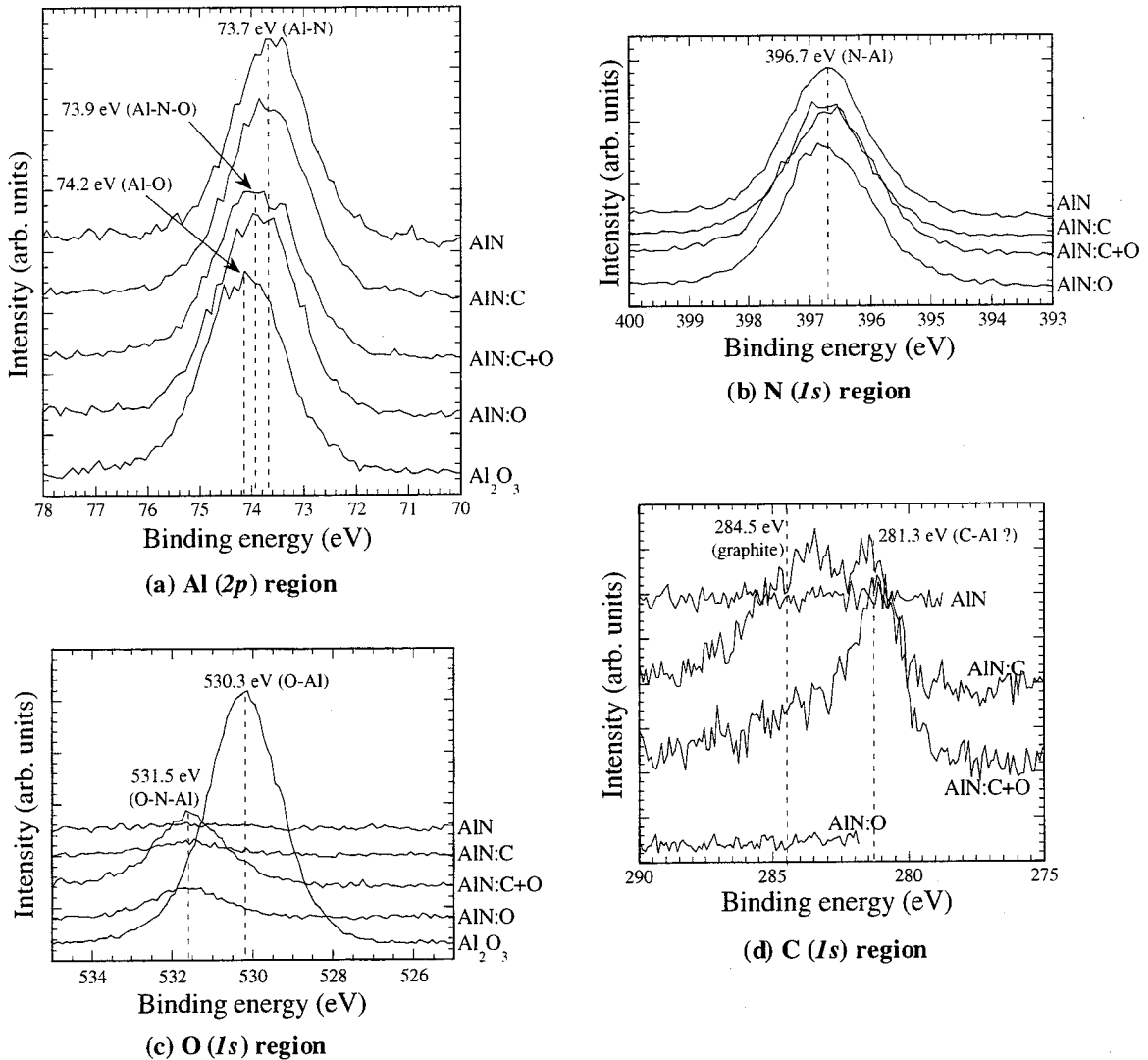


図 4-16 不純物ドーピング AlN の XPS スペクトル

以上をまとめると、AlN:C+O の電気伝導は、結晶構造変化（格子間隔の変化、結晶性の劣化（アモルファス成分の混入））、炭素の結合状態などに関係しており、さらに炭素と酸素の相互作用が大きな役割を果たしていると考えられるが、詳細は不明である。バルク AlN 単結晶では、 $\text{Al}_2\text{OC}$  の混入が電気抵抗を下げるという報告があるが[10,11]、その物理現象は不明なままである。また、C と O のコドーピングに関する報告もなされている[19]。その報告では、第一原理による理論計算を用いて、AlN への C・O コドーピングによって AlN の低抵抗化が可能であることを提案している。コドーピングとは、ドナー不純物とアクセプタ不純物をそれぞれ 1:2 あるいは 2:1 の割合で混入させることにより、p 型あるいは n 型化を行うという方法である。そのようなドーピングを行うと、ドナーとアクセプタによる複合体（complex）が形成され、不純物準位がシャロー化し、さらに固溶濃度が増加するなどの計算結果が得られている。AlN の場合は、C アクセプタと O ドナーを 2:1 で混入すれば、図 4-17 に示すような C-Al-O-Al-C という複合体を形成し、p 型低抵抗 AlN を作製できると予言している。本研究では、C:O = 1:2 に近く、O-Al-C-Al-O という複合体が形成されて n 型低抵抗 AlN が実現されたと考えることができる。しかし、C 濃度・O 濃度ともに非常に高濃度であるので、単純にコドーピングに帰結することは難しい。また、3.6.1 節で述べたように、AlN はモザイク構造をとっているので、ドーパントが結晶粒界に偏析し、その粒界をチャンネルとして電気伝導が生じている可能性もある。

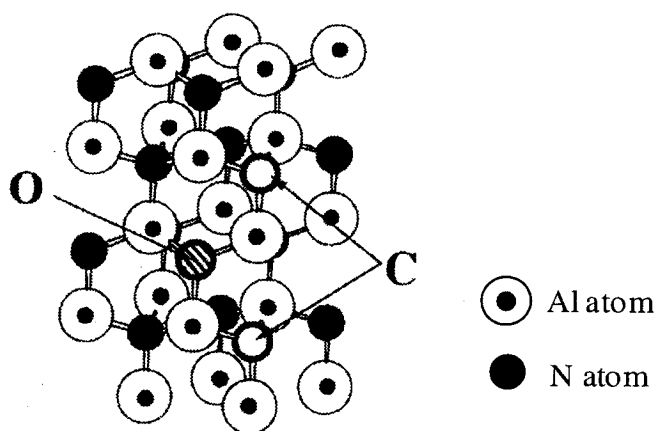


図 4-17 2C+O コドーピングが達成された AlN の結晶構造

ここまでの議論では、AlN:C+O はかなり結晶性が劣化しており、その結晶性の乱れた成分のみが電気伝導に関与している可能性がある。そこで最後に、成膜温度を上げることにより、結晶性を向上させることを試みた結果について示す。成膜条件は基板温度を  $1000^{\circ}\text{C}$  から  $1200^{\circ}\text{C}$  に上昇させること以外、AlN:C+O と同じ条件で行った。混入した不純物の量を XPS で測定した結果、炭素 3.6 at.%、酸素 10 at.%であった。得られた薄膜を SEM により観察したところ、表面は平坦であり、

多結晶化やラフニングなどは観察できなかった。X線回折測定の結果を図 4-18 に示す。1200°Cで作製された AlN:C+O 薄膜のX線回折ピーク強度は、1000°Cの場合よりも、著しく増大している。また、ピーク位置はほとんど変化していない。それぞれの膜厚が同じ 200 nmであることを考えると、1200°Cに成膜温度を上げることによって、結晶構造は変化させずに結晶性を向上させることができたといえる。また、吸収係数曲線を図 4-19 に示す。依然アーバックすそ吸収が見られるが、吸収端付近では式(4.1)の $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 依存性よりもむしろ式(3.4)の $\alpha^2$ 依存性に従い、 $\alpha^2-h\nu$ プロットより求めた光学ギャップは 5.9 eV と、1000°Cで成膜した時よりもバンドギャップが大きくなっていた。これは、結晶性の向上に伴いアモルファス成分が低減されたために、バンドのぼけが解消されたのが原因であると考えられる。以上の結果から、高結晶性を持った薄膜を得るために必要な温度が、アンドープ AlN と AlN:C+O とで異なると考えられる。また、van der pauw法により抵抗率を測定したところ、室温で約  $10^3 \Omega\text{cm}$  であった。1000°Cで作製した薄膜と比較すると、抵抗率がかなり減少している。さらに詳細な電気特性評価を行い、その原因を調べる必要があるが、結晶性の劣化（アモルファス成分）が必ずしも電気伝導に寄与しているわけではないと考えることができる。さらに条件を最適化することによって、より低抵抗な AlN:C+O を作製できる可能性がある。電気伝導性 AlN:C+O についての研究はその端緒についたところであり、まだ不明な点が多く残されている。さらなる研究が必要である。

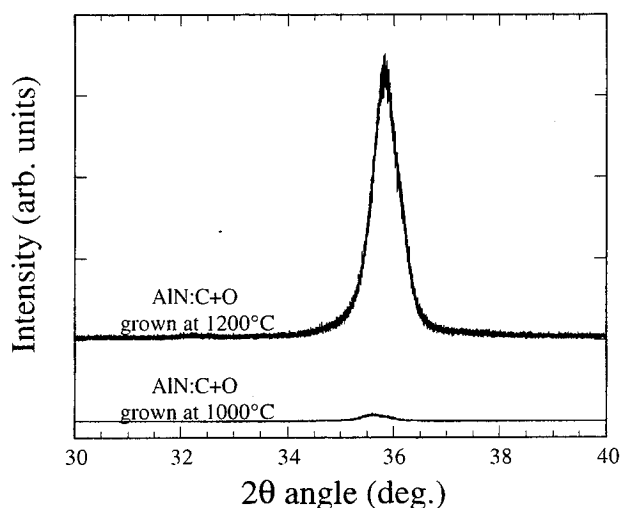


図 4-18 1200°Cで作製した AlN:C+O のX線回折測定 (CuK $\alpha$ 線使用、膜厚：200 nm)

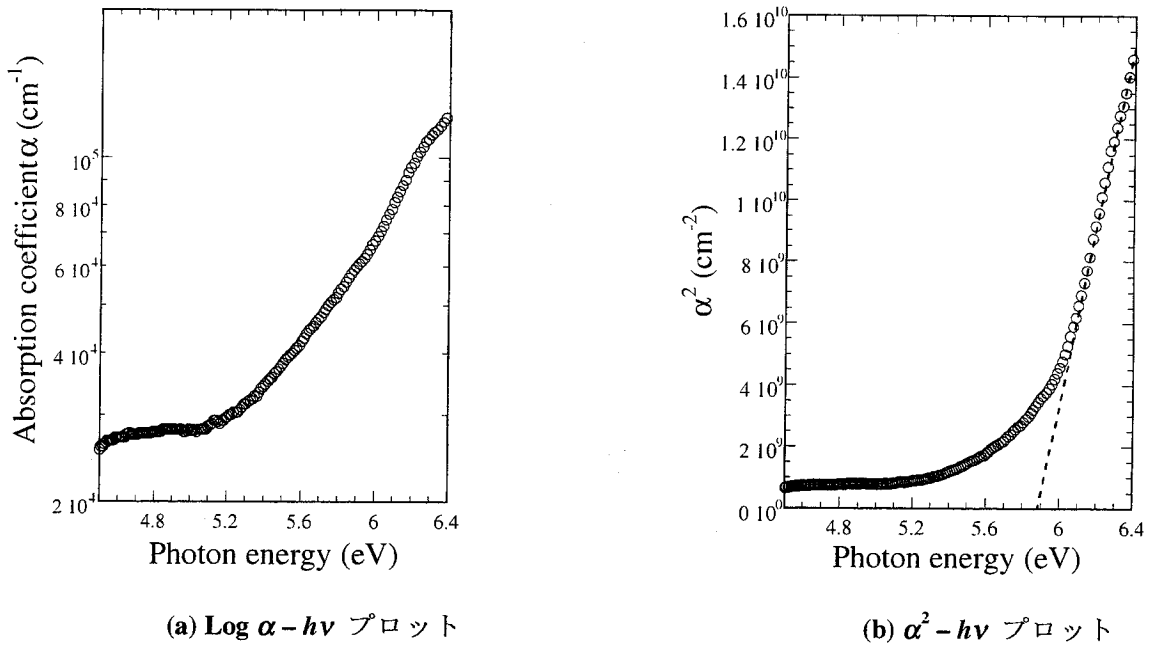


図 4-19 1200°Cで作製した AlN:C+O の吸収係数 $\alpha$ の光子エネルギー依存性

#### 4.4 シリコンおよびマグネシウム不純物

前節までは、炭素と酸素を不純物として採用した結果について述べた。本節では、それ以外の不純物について調べた結果を述べる。不純物としては、GaN において成功を収めているマグネシウムとシリコンを調べた。その他の不純物についても将来的には調査する必要がある。

Si および Mg をドーパントターゲットとして導入し、2ビームアブレーション法によりドーピングを行った。種々のレーザー条件で不純物ドーパ AlN を作製した結果、極端にドーパントターゲット用レーザーの強度を上げて成膜を行っても Si、Mg のドーパント濃度はパーセントオーダーには至らなかった。Si、Mg は C、O と比較して極めて混入しにくいといえることがわかった。しかし、 $2\theta/\theta$  スキャンモード X線回折測定を行ったところ、図 4-20 に示すようにピークシフトが観察された。1%以下の不純物により格子が歪んだためであると考えられる。それぞれの不純物ドーパ AlN 薄膜について、I-V 特性評価を行ったが、どのサンプルも電気伝導は認められなかった。さらに、Si+O および Mg+O による同時ドーピングを試みたが、やはり電気伝導が生じるサンプルは得られなかった。

AlN:Si、AlN:Mg、AlN:Si+O、AlN:Mg+O では電気伝導が生じなかった。現在のところ、低抵抗化が達成できたのは AlN:C+O のみである。

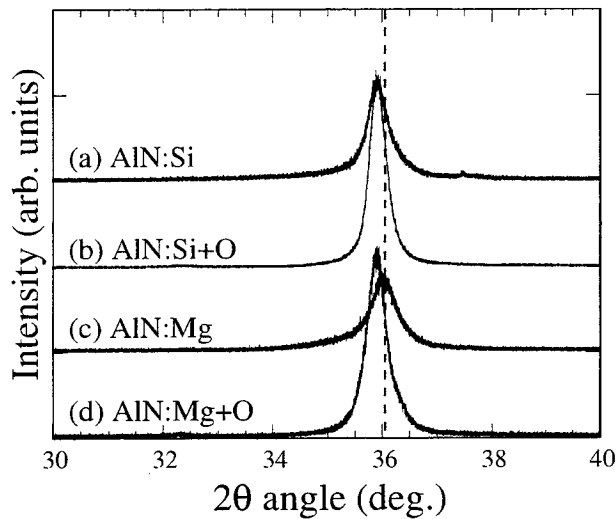


図 4-20 Si または Mg 不純物による結晶構造変化 (CuK $\alpha$ 線使用、膜厚 : 200 nm)

#### 4.5 結言

本章では、2ビームアブレーション法によって AlN に不純物をドーピングし、低抵抗 AlN 薄膜の作製を試みた結果、以下の知見を得た。

- ◆ C、O を単独で AlN にドーピングしても、電気伝導性はほとんど変わらなかった。しかし、C と O を同時にドーピングすることによって AlN 薄膜に電気伝導性を持たせることに成功した。現在のところ AlN:C+O の室温での抵抗率は最低  $10^5 \Omega\text{cm}$  程度であった。正確なホール測定が行えず、電気伝導タイプは不明なままである。
- ◆ 抵抗率の温度特性を測定し、AlN:C+O が半導体的な電気伝導を持っていることを確認した。また、その温度依存性より、ホッピング伝導の存在が示された。
- ◆ 吸収スペクトルにより導出した AlN:C+O の光学ギャップは 4.1 eV であった。また、吸収係数プロットにすそ吸収が見られたことから、結晶性の劣化にともなうアモルファス成分の混入が生じていることがわかった。
- ◆ 不純物をドーピングした AlN は結晶構造が変化していることが明らかになった。特に、AlN:C+O では、電気伝導がなかったサンプルでは結晶構造が変化していないのに対し、電気伝導性を持つサンプルは c 軸が伸びる方向に結晶構造が変化していた。また、不純物ドーピングによって結晶性の劣化が生じていることも示された。格子間隔の変化と結晶性の劣化が電気伝導に寄与していると考えられる。しかしながら、C 単独ドーピングでも同じような結晶構造変化が生じているにもかかわらず、電気伝導が得られないことから、C と O の相互作用が電気伝導に影響していると考えられる。
- ◆ XPS によって結合状態を調べた結果、AlN:C における C はさまざまな結合が混じっているの

に対し、AlN:C+O における C は主に Al と結合している可能性が示された。この C の結合様式が電気伝導性に寄与している可能性がある。

- ◆ 成膜温度を 1000°C から 1200°C に上げるにより、電気伝導性を持たせたまま AlN:C+O の結晶性を向上させることが出来た。その抵抗率は室温で  $10^3 \Omega\text{cm}$  程度に下がっており、バンドギャップも 5.9 eV に増大していた。
- ◆ Si および Mg 不純物について調べた結果、Si、Mg は非常に AlN に混入しにくいことがわかった。そして、AlN:Si および AlN:Mg、AlN:Si+O、AlN:Mg+O 全てにおいて低抵抗化は達成できなかった。

## 参考文献

- [1] S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda, J. Appl. Phys. **53** (1982) 6844
- [2] M. A. Khan, R. A. Skogman, R. G. Schulze and M. Gershenson, Appl. Phys. Lett. **43** (1983) 492.
- [3] H. G. Lee, M. Gershenson and B. L. Goldenberg, J. Electron. Mater. **20** (1991) 621.
- [4] M. D. Bremser, W. G. Perry, T. Zheleva, N. V. Edwards, O. H. Nam, N. Parikh, D. E. Aspnes and R. F. Davis, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **1** (1996) 8.
- [5] T. Huang and J. S. Harris Jr., Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 1158.
- [6] S. Yoshida, S. Misawa and S. Gonda, Thin Solid Films **58** (1979) 55.
- [7] T. L. Chu, D. W. Ing and A. J. Noreika, Solid State Electron. **10** (1967) 1023.
- [8] J. H. Edgar, Ch 3.2 in *Properties of group III nitrides*, edited by (Inspect, London, 1994) 111.
- [9] C. Ronning, M. Dalmer, M. Ujrmacher, M. Restle, U. Vetter, L. Ziegeler, T. Gehrke, K. J arrendahl, R. F. Davis and ISOLDE Collaboration, J. Appl. Phys. **87** (2000) 2149.
- [10] G. A. Cox, D. O. Cummins, K. Kawabe and R. H. Tredgold, J. Phys. Chem. Solids **28** (1967) 542.
- [11] J. Edwards, K. Kawabe, G. Stevens and R. H. Tredgold, Solid State Commun. **3** (1965) 99.
- [12] C. Stampfl and C. G. Walle, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 459.
- [13] A. Fara, F. Bernardini and V. Fiorentini, J. Appl. Phys. **85** (1998) 2001.
- [14] C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **57** (1997) R2033.
- [15] 菊池誠、田中一宜「アモルファス半導体の基礎」(オーム社、1982)
- [16] 清水立生「アモルファス半導体」(培風館、1994)
- [17] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions* (Taylor & Francis LTD, London, 1974)
- [18] J. A. Kovacich, J. Kasperkiewicz, D. Lichtman and C. R. Aita, J. Appl. Phys. **55** (1984) 2935.
- [19] T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, Physica B **273-274** (1999) 113.

## 第5章

# Na 添加によるバルク窒化ガリウムの作製

### 5.1 緒言

III-V 族窒化物半導体は、様々な優れた特性を持ち、次世代電子デバイスを実現するための材料として注目されてきた。その研究の進展を支えてきたのは、有機金属化学気相成長法 (MOCVD) などの気相成長による、異種基板上へのテロエピタキシャル薄膜成長である[1-4]。それは、III-V 族窒化物は窒素の平衡蒸気圧が非常に高く、バルク結晶の作製が極めて困難なためである。しかし、異種基板上への成長では格子定数と熱膨張係数の差により、モザイク構造と呼ばれる結晶不完全性が生成され、成長層中に高密度の転移が発生する。この結晶性の低下が、III-V 族窒化物半導体の発展、特に GaN による青色発光素子の開発を大きく妨げていた。以下では、GaN の作製において、この問題を解決すべく、なされてきた様々な研究成果に関してまとめる。

GaN は 1960 年代から青色 LED 材料として研究が始まった。しかしながら、基板との大きな格子不整合に基づく様々な問題あるいは電気的特性制御の困難さなどのため、1970 年代後半には、大部分の研究グループは実用化をあきらめ、II-VI 族半導体など、他の材料へ研究をシフトさせた。しかし、1986 年に、名古屋大学のグループは、MOCVD 法を用いて、GaN の成長前に、厚さ十 nm の AlN をサファイア基板上に低温堆積し、一種の緩衝層のようにすると、直接 GaN を成長した場合と比較して格段に結晶品質の優れた GaN が得られることが実験的に示した[2]。その後、日亜化学のグループは 1991 年、MOCVD 法における GaN 低温堆積緩衝層の効果を確認した[3]。以後、サファイア基板上への GaN の成長においては、AlN または GaN の低温堆積緩衝層は一般的な方法として広く受け入れられている。そして、電気的特性制御に関する問題の克服などもあり、この低温堆積緩衝層の技術を用いた GaN によって、1993 年には夢といわれたカンデラクラスの青色 LED が実現された[4]。しかし、紫外～紫色 LD の開発において、転位密度による寿命の低下の問題が再度大きな障害となった。低温堆積緩衝層を用いて作製された GaN は、低減されたとはいえ  $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  程度といった高密度の貫通転移を持っており[5]、GaAs 系の発光デバイスと比較すると 5 桁以上多い。LED では、InGaN の組成不均一に関係する GaN 独特の発光機構により[6-8]、この転移密度は大きな問題にはならなかったが、LD では直接的に性能を劣化させる要因と



なる。この転位密度を低減するために、選択横方向成長 (ELO) という技術が提案された[9,10]。この技術は、サファイア基板にあらかじめ1~2  $\mu\text{m}$  の GaN を成長させ、その上に  $\text{Si}_2\text{O}$  をマスク材としてリソグラフィによりストライプパターンを形成する。その基板に GaN を再度成長させると、GaN はマスクされていない場所に選択的に成長する。さらに成長が進むと、GaN はマスク上を横に成長し始め、最終的には完全な連続膜となるという技術である。ELO により、GaN 層中の転位密度が  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  となり、2~3桁下げることができると報告されている。この技術を用い、日亜化学のグループは1997年、GaN系による青紫レーザーダイオードにおいて、2 mW で1000時間を超える長寿命の室温連続発振に成功した[11]。しかしながら、次世代DVDのピックアップ光源として用いる場合、より高出力での長時間連続発振が必要であり、さらなる転位密度の低減が求められているのが現状である。

以上のような背景から、バルク GaN 結晶の育成が近年見直されてきている。バルク結晶の転位密度は一般的に  $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$  と極めて低く、バルク GaN 結晶を基板としてホモエピタキシャル成長させれば、大幅な転位密度の低減が望める。しかし、バルク GaN の研究は1960年代から行われているにもかかわらず、結晶の大きさ、結晶の品質の面で十分な結晶は得られていない。バルク GaN の育成は現在、高圧合成法と昇華法の二つの方法が有力である。以下ではそれぞれの育成方法の現状を述べる。

GaN は高い蒸気圧を持つので、ガリウムと窒素ガスの反応により GaN を合成するためには、高い圧力と温度が必要である。ポーランドの UNIPRESS のグループは、1400°C、12~20 kbar で窒素ガスをガリウム中に溶かし込み、融液からの GaN 成長を行っている[12-14]。得られる結晶は、厚さ数百ミクロンの板状で、最大のものは100  $\text{mm}^2$  程度の結晶が得られている。この方法は非常に高い圧力が要求されるため、大がかりな装置が必要であり、産業的には好ましくない方法である。

1960年代から1970年代にかけて、昇華法に関するかなりの数の論文が発表されている[15,16]。この方法は、金属ガリウムをアンモニア中で熱処理してできる粉末を原料として用いて単結晶 GaN を成長するものである。昇華法により、3 mm 程度の結晶が得られている。また、基板を導入することにより、100  $\mu\text{m}$  程度の厚膜を得ることもできる。

このような現状において、1997年、東北大のグループにより Na をフラックスとして用いた GaN の作製が報告された[17]。この方法は、基本的にはガリウムと窒素ガスの反応による合成であるが、そこに Na を添加することにより、育成条件を800°C、100 atm と大幅に緩和することができるという方法である。Na フラックス法により、0.5 mm 程度の GaN 単結晶が育成されている。まだ基板として用いるには十分な大きさとは言えないが、Na の効果や成長メカニズムなど不明な点が多く残されており、それらを解決して適切な育成条件で育成すれば、大型結晶を得ることができると可能性を秘めている。

本章では、この Na を用いた方法によってバルク GaN の作製を行い、結晶の大型化および育成メカニズムの解明を試みた結果について述べる。

5.2 Ga と N<sub>2</sub> との反応による GaN 生成

本研究で用いた、Na 添加によるバルク窒化ガリウムの作製は、ガリウムと窒素ガスとの反応に基づいている。ここで、その反応の原理について述べておくことにする。

III-V 族窒化物は、AlN: 11.52 eV/atom、GaN: 8.92 eV/atom、InN: 7.72 eV/atom と他の III-V 族化合物 (GaAs :6.52 eV/atom) と比較して大きな結合エネルギーを持っている[18]。この大きな結合エネルギーが高い融点や高い安定性をもたらしている。一方、窒素分子は強い三重結合 (4.38 eV/atom) を持っており、金属との反応性を低めている。窒化物は、高温においては安定性を失って分解を生ずる。III-V 族窒化物が III 族金属 (Me) と窒素分子 (N<sub>2</sub>) に分解するという反応は、次の平衡反応式で表される。



平衡反応はギブス (Gibbs) の自由エネルギー  $G$  の変化によって表される。

$$G = H - TS \quad (H: \text{エンタルピー}, S: \text{エントロピー}) \quad (5.2)$$

式(5.1)の反応における自由エネルギー変化  $\Delta G$  は以下のように記述される

$$\Delta G = G_{\text{MeN}} - (G_{\text{Me}} + 1/2 G_{\text{N}_2}) \quad (5.3)$$

平衡状態では  $\Delta G = 0$  であり、 $\Delta G < 0$  で窒化物は安定である。

III-V 族窒化物における、自由エネルギーの温度変化を実験値と理論計算により求めた結果が報告されている[13]。図 5-1 に示すように、高温では窒化物の状態よりも分解した状態の方が安定となる。この高温における熱分解が GaN の合成が困難である原因である。また、自由エネルギーは圧力によって変化し、図 5-1 (d)に示すように高い窒素圧をかけると窒化物が安定である温度領域が高温側へ広がることがわかる。従って、ある温度が与えられると式(5.1)が平衡状態となる ( $\Delta G = 0$  になる) 窒素圧が決定される。この気圧が N<sub>2</sub> の平衡蒸気圧となる。

N<sub>2</sub> の平衡蒸気圧は反応の自由エネルギー変化に、次式のように関連づけられる

$$\begin{aligned} \ln P^{eq} &= (2/RT) \Delta G^0(T) \\ &= (2 \Delta H^0)/(RT) - (2\Delta S^0)/R \quad (G^0, \Delta H^0, \Delta S^0: 1\text{atm での値}) \end{aligned} \quad (5.4)$$

従って、 $\ln P^{eq}$  は  $1/T$  に対して線形に変化する。この平衡蒸気圧の温度依存性について、実験的に確かめた結果が報告されている (図 5-2) [12]。この図によると、1 気圧の環境下では AlN は 3000°C まで熱力学的に安定で分解が起こらない。GaN は 1200°C、InN は 700°C まで安定である。

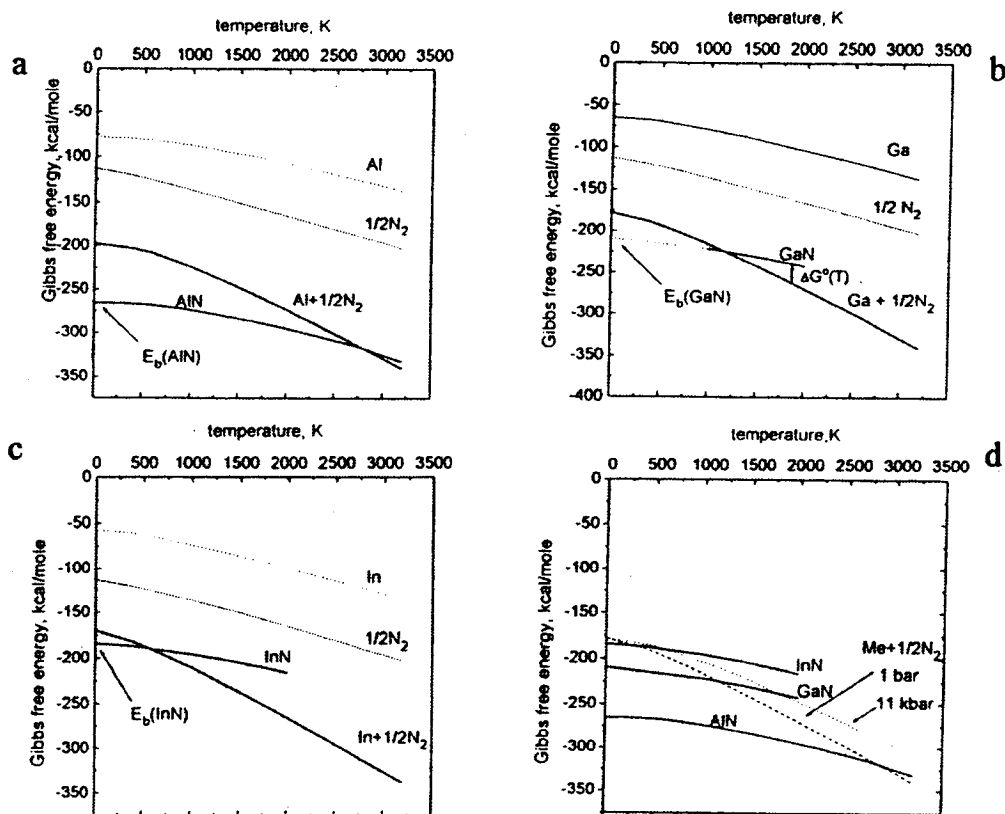


図 5-1 III-V 族窒化物とその構成要素についてのギブスの自由エネルギー変化  
(a) - (c) 1 bar の窒素圧下 (d) 1 bar と 11 kbar の窒素圧下での比較[13]

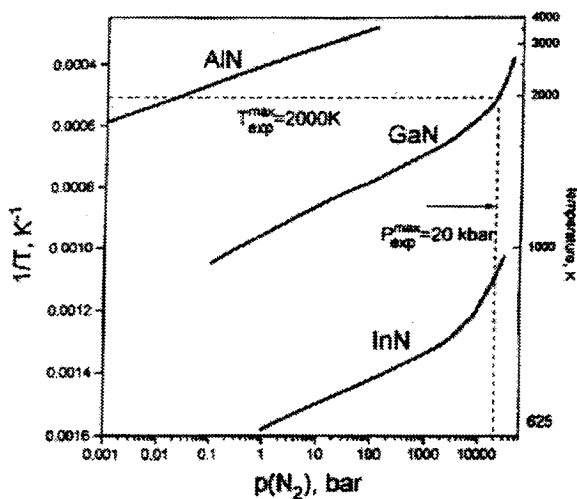


図 5-2 窒素平衡蒸気圧の温度依存性[12]

バルク結晶を融液成長させるには、融点まで温度を上昇させて溶融させなければならない。窒化物の融点は、その高い結合エネルギーにより 2000°C を越える高温である。窒化物を分解させずに融点付近まで温度を上げるには、図 5-2 をみてもわかるように非常に高い窒素圧力がかかる必要がある。表 5-1 に III-V 族窒化物の融点の値とその温度に相当する平衡蒸気圧を示す[19]。表 5-1 のような高温・高圧を実現するのは非常に難しく、そのことがバルク窒化物育成を困難にしている。

表 5-1 III-V 族窒化物の融点 ( $T^M$ ) と平衡蒸気圧 ( $P_{N_2}$ ) [19]

Nitride	$T^M$ (K)	$P_{N_2}$ (kbar)
AlN	3487	0.2
GaN	2791	45
InN	2146	60

融点より低い温度でも、窒素圧が平衡蒸気圧以上であれば式(5.1)の反応は右に進んで窒化物結晶が生成されるはずである。しかし、温度が低くなると金属融液への窒素の溶解度が極端に低くなってしまふ。図 5-3 に Ga 融液への N 溶解度の温度依存性 (Ga-GaN 二元系の相図) を示す[20,21]。この溶解度の低さが、低温において窒化物が形成されない原因である。通常 GaN 結晶を析出できるのは 1500°C 程度の育成温度を必要とする。育成温度 1500°C で数万気圧程度の窒素平衡蒸気圧をかけて GaN バルクを育成する方法が高温高圧合成法 (HTHP 法) と呼ばれる方法である。

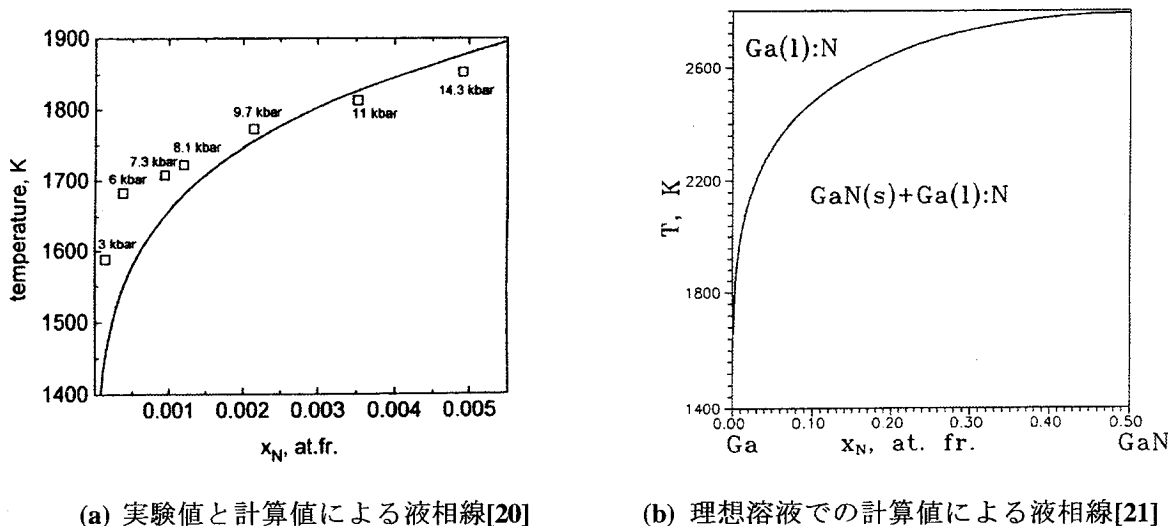


図 5-3 Ga-GaN システムの液相線

このように、GaN を液相から育成するには、通常高温・高圧の条件が必要であった。ところが、1997 年に東北大学のグループによって報告された Na フラックスを用いた GaN 作製では、式(5.1)の反応において Na を混入させることによって、800°C・100 atm というそれまでの方法と比較して非常に低温・低圧の条件で 0.5 mm 程度の GaN 単結晶の育成に成功した[17]。GaN 結晶の生成メカニズムについては、Na が作用していると考えられるが、現在のところその詳細なメカニズムはほとんどわかっていない。東北大学のグループは、Ga 融液への N<sub>2</sub> の溶解度 (1.0×10<sup>-7</sup> mol% at 600°C、90 atm)、Na 融液への N<sub>2</sub> の溶解度 (3.2×10<sup>-11</sup> mol% at 600°C、90 atm) とともに極めて低いことを指摘し、Ga-Na の混合融液を形成することによって N<sub>2</sub> の溶解度を向上させているのではないかと推論している。

Na 添加法は、従来の高温高圧合成に比べるとめざましい条件の緩和を達成できるため、新しい GaN 液相成長法として有望である。しかし、まだ様々な問題が残されている。本章では、Na 添加法を用いて GaN 単結晶育成を行い、基板として使えるようなバルク単結晶を作製することを目標とした。そして、Na 添加法による育成の問題点を明らかにした上で、結晶の大型化を行った結果について述べる。

### 5.3 アジ化ナトリウムを用いた自然核生成による育成

#### 5.3.1 育成方法

この方法は、東北大学のグループが報告した方法[17]とほぼ同じ方法である。窒素およびナトリウム源としてアジ化ナトリウム (NaN<sub>3</sub>) を用いる。原材料となる単体のガリウム金属 (99.99 %) とアジ化ナトリウム (99.9%) をステンレス SUS316 チューブ (外径: 15 mm、内径: 12 mm、長さ: 100 mm) の育成容器に密閉する。その際、NaN<sub>3</sub> に吸湿性があることから、不純物の混入を防ぐために窒素パージされたグローブボックス内で秤量を行う。密閉方法はスウェージロックを用いた。次に、容器の酸化を防ぐために窒素パージされた電気炉で、原料が封入された育成容器を加熱する。加熱された容器内では、400°C で次式の反応により高純度のナトリウムと窒素が生成される。



そのまま加熱を続けると、育成容器内は気体の状態方程式に従って窒素圧力が上昇していく。最終的に、育成容器内は高温 (~800°C)・高圧 (~100atm) の状態になる。この状態で数時間一定温度を保った後、温度を低下させていく。育成が終わったチューブは切断し、Na を除去するために 2-プロパノール、エタノール、水の順につけていき、Na を反応させて除去する。

この方法は、ステンレスチューブに Ga と NaN<sub>3</sub> を封入し、温度を上げるだけという簡便な装置で作製が可能である。しかし、ステンレスチューブに封入するため、育成中のその場観察ができない。従って、バルク結晶育成において必要不可欠な微妙な過飽和度制御などの育成条件の最適化を、育成が終わった結晶を評価することによってしか行えなえず、バルク結晶を大型化してい

く際の大きな障害となっている。さらに、既に述べたように育成メカニズムもほとんどわかっていない。また、種結晶などを使用していないため GaN 生成の初期段階における核発生は、自然核発生によって生じている。従って、育成容器内には多数の GaN 結晶が生成し、効率的な結晶育成が行えない。以上のように、様々な問題が残っているが、逆にそれらの問題を解決すればさらなる結晶の大型化が望めるため、将来性の大きい方法であるといえる。

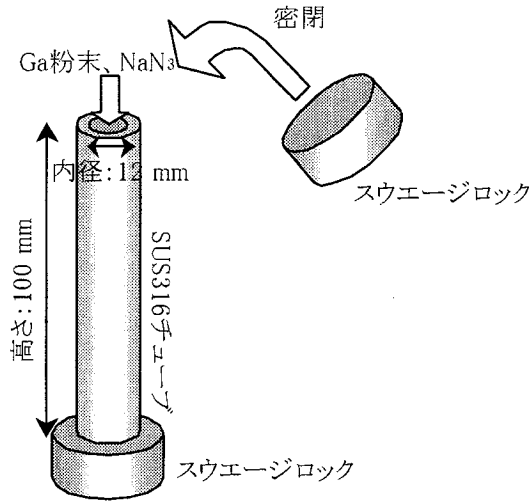


図 5-4 育成方法の概略図

### 5.3.2 典型的な育成結果

この方法で得られた典型的な GaN 単結晶育成結果について述べる。育成条件を表 5-2 に示す。昇温時間は 1 時間、高温保持時間は 2 4 時間、降温時間は 1 時間である。得られた GaN 結晶の実体顕微鏡写真を図 5-5 に示す。図 5-5(a)のように、多数の GaN 結晶が未反応 Ga の黒い固まりとともに得られる。その中でも大きな結晶は図 5-5(b)のようである。面内長さ約 0.5 mm、厚さ 0.01 mm 程度の六角平板形状を持ち、若干黄色く着色しているものの透明であった。

表 5-2 典型的な GaN が得られる育成条件

サンプル No.	Ga (mg)	NaN <sub>3</sub> (mg)	ナトリウム比： $\gamma_{\text{Na}} = [\text{Na}]/([\text{Ga}]+[\text{Na}])$	温度 (°C)	予想圧力 <sup>※</sup> (atm)
GaN1	899	559	0.4	800	100

※ 窒素圧力は、NaN<sub>3</sub> から生成される N<sub>2</sub> の分子数から状態方程式を用いて求めた。育成中に窒素が消費されていくと予想圧力よりも低くなると推察できる。

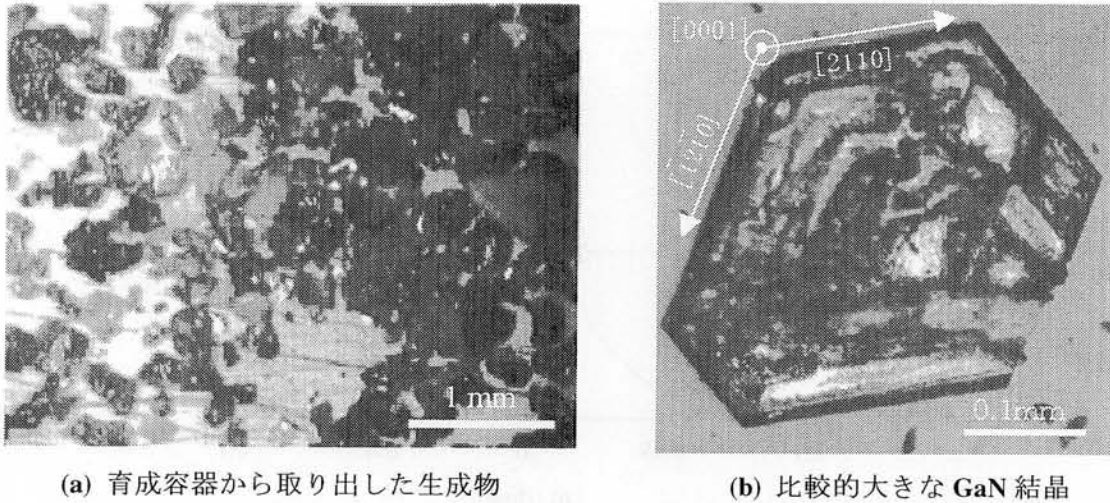


図 5-5 育成された GaN 結晶の典型的な形状 (光学顕微鏡写真)

図 5-5(b)の結晶の X 線回折測定結果を行った。図 5-6 は、平板な面に対する  $2\theta/\theta$  スキャンモード X 線回折結果である。GaN の c 面に対応するピークのみが観察されることから、平板な面は (0001) 面であることがわかる。また、GaN(10 $\bar{1}$ 1) 面の  $\phi$  スキャンモード X 線回折測定により、平板面内の結晶方向も調べた結果、図 5-5(b)の結晶は結晶構造を反映した形を持った単結晶であることがわかった。X 線回折により判明した結晶軸は図 5-5(b)に示されている通りである。得られた GaN 単結晶の形状から、c 軸方向の成長速度が遅く、c 面内では [2 $\bar{1}$ 10] 方向に成長が早く、[10 $\bar{1}$ 0] 方向に遅いことがわかる。さらに、X 線回折ロッギングカーブ測定 (図 5-7) では、その半値幅は 77 秒であった。この値から、育成条件がまだ完全に最適化されていないことを考慮すると比較的高品質な GaN 単結晶であると言える。

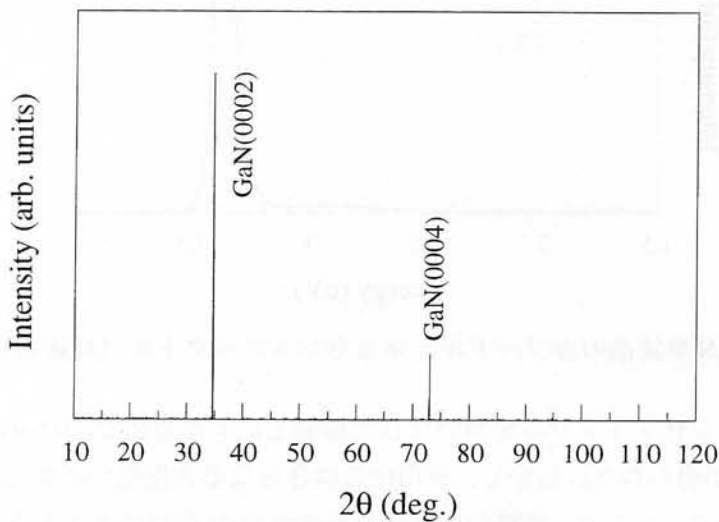


図 5-6 育成された GaN 単結晶 (図 5-5(b)) の X 線回折スペクトル ( $2\theta/\theta$  スキャンモード)

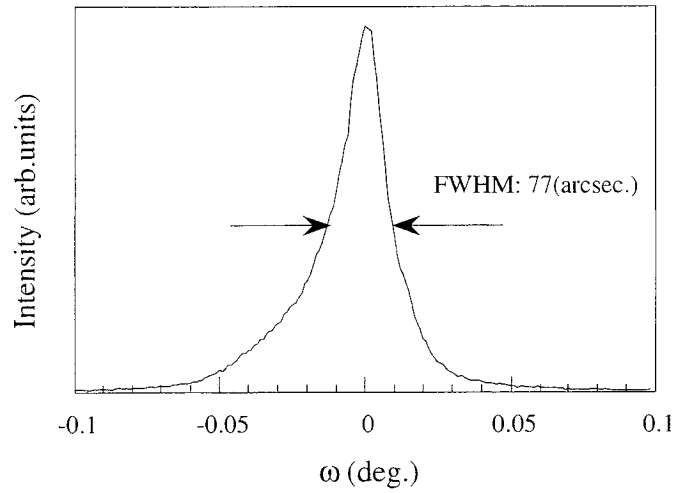


図 5-7 GaN 単結晶の X 線ロックアップカーブ (GaN (0002)面)

さらに、発光特性を室温でのカソードルミネッセンス測定により評価した。図 5-8 に示すように、約 3.4 eV にピークが見られる。GaN のバンドギャップと一致することから、この発光ピークはバンド端付近からの発光であると推定できる。また、CVD 法等で作製した品質の低い GaN 薄膜などでは、欠陥や不純物に起因する深いエネルギー準位からの発光が低エネルギー領域にしばしば観測される[22]。そのような発光がほとんど観測されていないため、光学特性的にも完全性が高い結晶であると言える。

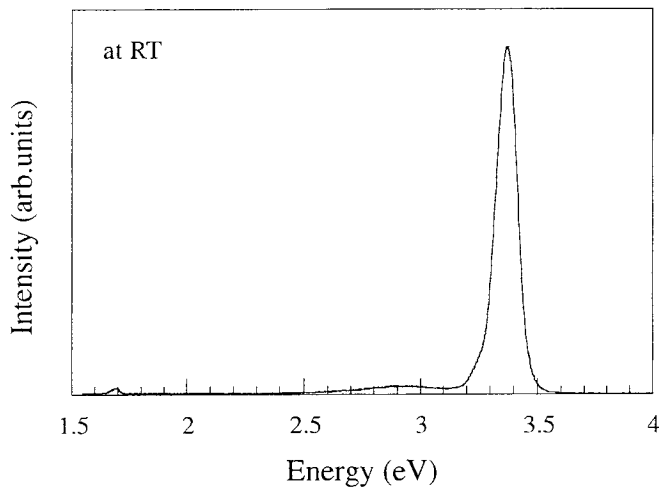


図 5-8 GaN 単結晶のカソードルミネッセンススペクトル (加速電圧 : 20 kV)

以上のように、アジ化ナトリウムを用いた自然核発生による方法で、0.5 mm 程度の比較的品質の高い GaN 単結晶が得られた。しかし、実用化にはさらなる大型化が必要であり、成長メカニズムも不明なままである。そこで、次節からは育成条件が GaN 生成に与える影響について調べた結果を述べる。



5.3.3 育成温度依存性

育成温度の影響を調べるために、表 5-3 に示すような条件で育成を行った。比較する温度は 500°C、600°C、700°C、800°C である。育成容器の SUS316 チューブが 800°C 以上の温度に耐えられないため、育成可能な最高温度は 800°C である。

表 5-3 温度依存性を調べるための育成条件

サンプル No.	Ga (mg)	NaN <sub>3</sub> (mg)	ナトリウム比： $\gamma_{Na} = [Na]/([Ga]+[Na])$	温度 (°C)	予想圧力 (atm)
GaN2	899	559	0.4	800	100
GaN3	899	559	0.4	700	100
GaN4	899	559	0.4	600	100
GaN5	899	559	0.4	500	100

得られた結晶の粉末 X 線回折測定を行ったところ、図 5-9 に示すようになった。500°C では回折ピークが得られなかった。高温ほど GaN からの回折ピークが強く、Ga の回折ピークは小さくなっている。従って、育成温度が高いほど GaN 生成が促進されることがわかった。これは、高温では N の Ga への溶解度が向上すること（図 5-3 参照）、また、Na の作用が活発化することなどが影響していると考えられる。

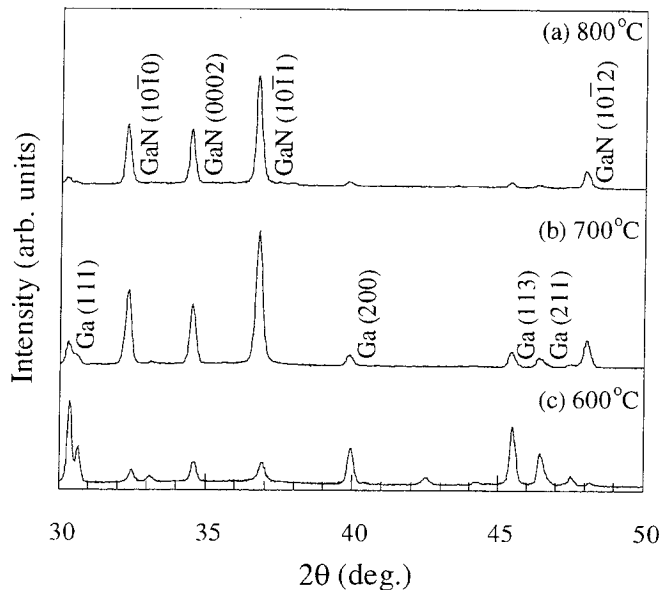


図 5-9 粉末 X 線回折プロファイルの育成温度依存性

5.3.4 育成圧力依存性

表 5-4 のような条件で育成を行い、窒素圧力による影響を調べた。NaN<sub>3</sub>を用いる方法では、窒素圧力は NaN<sub>3</sub> から供給されるため、窒素圧力を変えるには NaN<sub>3</sub> の量を変えなければならない。しかし、NaN<sub>3</sub>の量を変えると Na の量も変化してしまい、ナトリウム比も変化してしまう。そこで、ナトリウム比を一定にするために、Ga の量も NaN<sub>3</sub> の量に従って変化させた。育成温度は GaN が生成されやすい 800°Cで行った。比較した圧力は 100 atm、75 atm、50 atm、25 atm である。

表 5-4 窒素圧力依存性を調べるための育成条件

サンプル No.	Ga (mg)	NaN <sub>3</sub> (mg)	ナトリウム比： $\gamma_{Na} = [Na]/([Ga]+[Na])$	温度 (°C)	予想圧力 (atm)
GaN6	899	559	0.4	800	100
GaN7	671	417	0.4	800	75
GaN8	447	278	0.4	800	50
GaN9	224	139	0.4	800	25

得られた生成物をそれぞれ粉末X線回折測定で評価した結果を図 5-10 に示す。50 atm 以下では GaN の回折ピークは観察されなかった。75 atm では弱いながらも GaN の回折ピークが見られることから、わずかながらも GaN が生成されていることがわかる。100 atm ではさらに GaN の回折ピークは強く、逆に Ga の回折ピークは弱くなり、GaN 生成が促進していることがわかる。以上から、窒素圧力が高いほど GaN 生成が促進されることがわかった。これは、窒素圧力が高いほど式 (5.1) の平衡反応が右に傾き、GaN が生成しやすくなることが影響していると考えられる。

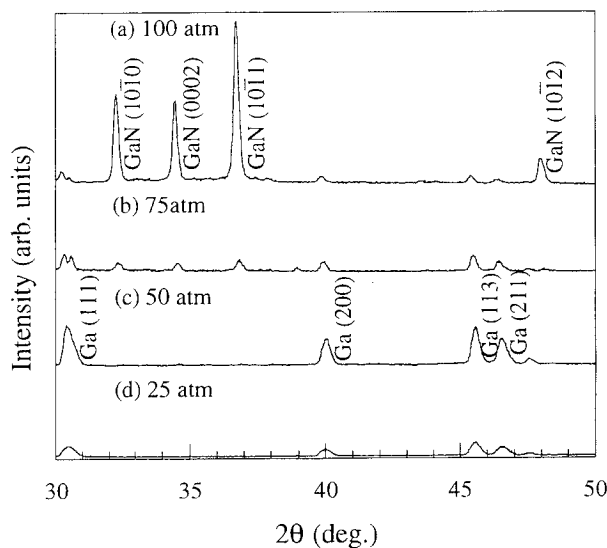


図 5-10 粉末X線回折プロファイルの窒素圧力依存性

### 5.3.5 まとめ

アジ化ナトリウムを窒素・ナトリウム源として、GaN の育成を行ったところ、800°C・100 atm という比較的緩やかな条件で GaN 単結晶が生成された。また、育成条件の影響を調べた結果、以下のような傾向が得られた。

- ◆ 育成温度依存性：高温ほど GaN 生成は促進された。
- ◆ 育成圧力依存性：高圧ほど GaN 生成は促進された。

この結果より、GaN 結晶育成には温度と圧力が大きく影響を及ぼし、温度・圧力が高いほど合成が促進されることがわかった。

しかし、育成条件は育成容器であるステンレスチューブの強度限界により大きく制限されている。今回調べた条件では GaN 結晶の大型化には至らなかった。GaN 結晶が大きく育たない原因はいくつか考えられるが、大きな原因は(i)核発生密度が高すぎて、結晶成長が阻害されている、(ii)過飽和度の制御が不完全である（過飽和度が高すぎる）、の二つが考えられる。(i)を解決するために、核発生テンプレートを導入して、核発生を制御することを試みた結果を 5.4 節に、(ii)を解決するために窒素圧力を外部から供給することを試みた結果を 5.5 節に述べる。

## 5.4 基板導入による核発生制御

### 5.4.1 はじめに

前節で行ったように、自然核発生により約 0.5mm の比較的高品質なバルク GaN 単結晶を得ることができるが、育成条件を変えるだけでは大型の結晶を得るには至らなかった。従来の自然核発生による成長では、核発生がランダムに高い密度で発生してしまい、結晶成長が十分に起こっていないことが一つの大きな原因であると考えられる。

核発生のメカニズムは以下のように考えられている[23]。過冷却溶液相の中に半径  $r$  のクラスターができた時の系の自由エネルギー変化  $\Delta G(r)$  は次のように書ける。

$$\Delta G(r) = -\frac{4\pi r^3}{3v} \Delta\mu + 4\pi r^2 \gamma \quad (5.6)$$

( $\Delta\mu$ : バルク自由エネルギー  $\gamma$ : 表面エネルギー不利)

熱力学的に不安定な環境相の中に安定相が現れると、1分子あたり  $\Delta\mu$  だけ系の自由エネルギーが下がる。この  $\Delta\mu$  が核生成の駆動力となり、その大きさは過飽和度によって決まる。クラスター中の分子 1 個の体積を  $v$  とすると、半径  $r$  のクラスター生成によって第一項の分（バルク自由エネルギー）だけ系の自由エネルギーは減少する。しかし、それと同時に新しい相の出現によって生じた表面のエネルギー不利  $\gamma$  の分、自由エネルギーは増加する。それが第二項である。第一項は  $r$  の 3 乗で増加し、第二項は 2 乗で増加する。従って、 $r$  がある臨界値を越えるとクラスターが一方的に成長し続ける。自然核発生では、この臨界半径を超えるために大きな過飽和度をつける必要

がある。これが一様な環境相の中での均一核生成である。一方、不純物や壁面からの核発生は不均一核生成により生じる。そのような場合は、表面張力によるぬれ性が関係する。不純物片が結晶化する物質と類似の構造を持つ場合には、核と不純物との界面エネルギーが小さくなり、ぬれ性が大きくなるため、2次元核生成に近くなる。従って、非常に小さい過飽和度から核生成が起こるようになる。

従来のバルク結晶育成では、この自然核発生の問題を、種結晶を導入することで解決している。種となる結晶をあらかじめ入れておけば、核発生させるための大きな過飽和度をつける必要がなく、安定に結晶成長を種結晶上にのみ起こすことができる。しかし、GaN 結晶成長においては種に適した単結晶が入手できない。本研究で得られた単結晶を種とすると、非常に小さいために取り扱いが困難である。また、実際に種として 0.5 mm 程度の GaN 単結晶を導入したが、得られる結晶に大きな変化は見られず、種の上に結晶成長が起こったといえるデータは得られなかった。これは、種結晶が小さすぎることで、過飽和度が大きすぎて種結晶以外の場所でも核発生が起こっているからであると考えられる。

そこで、GaN との界面エネルギーが低い材料からなる基板を核発生のテンプレートとして導入し、核発生制御の基礎実験を行うことを試みた。基板を用いることにより、自然核発生は生じないが結晶成長は起こるような過飽和度領域を調べることが期待できる。基板材料としては、GaN との格子定数差が小さく、薄膜作製においてもよく用いられる材料を採用した。表 5-5 に今回用いた基板材料と、それぞれの GaN とのマッチングを示す。AlN 薄膜は、第3章でレーザーアブレーション法により作製したものである。

表 5-5 GaN と各種基板との格子整合および熱膨張係数差

基板材料	格子定数差 (%)	熱膨張係数差 ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
Si(111)基板	20.1	2.0
サファイア $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板	-13.8	1.9
SiC(0001)基板	-3.4	1.4
AlN(0001) on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板	-2.4	0.05
GaN(0001) on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板	—	—

基本的な育成条件を表 5-6 に示す。基板は、出発原料とともにチューブに封入することによって導入した。育成時間は全て 24 時間である。

表 5-6 基板導入実験の育成条件

サンプル No.	Ga (mg)	$\text{NaN}_3$ (mg)	ナトリウム比： $\gamma_{\text{Na}} = [\text{Na}]/([\text{Ga}]+[\text{Na}])$	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	予想圧力 (atm)
GaN10	899	559	0.4	800	100

その結果、Si 基板、サファイア基板、SiC 基板にはバルク GaN 結晶成長は起こらず、AlN 薄膜および GaN 薄膜上には GaN 結晶成長が認められた。特に、SiC 基板と AlN 薄膜は格子不整の差があまりないにもかかわらず、明らかな差が見られた。格子不整の他に、GaN と AlN が同じ窒化物であることが、GaN 核と基板との界面エネルギーの低減に関係している可能性がある。

次節から、結晶成長が認められた AlN 薄膜上への成長、および GaN 薄膜上への成長について詳細に述べていく。

#### 5.4.2 AlN 薄膜上への成長

AlN 薄膜への GaN 成長における、育成温度依存性を調べた。500℃、600℃、700℃、800℃で育成を行った結果、AlN 薄膜上には 600℃以上で GaN 結晶が成長することがわかった。それぞれの温度で得られた GaN 結晶の実体顕微鏡写真を図 5-11 に示す。GaN 結晶は六角形のグレインが規則正しく配列したような形態を持っていることがわかる。また、温度が高くなるに従いグレインの大きさが大きくなっている。図 5-12 は斜め方向からの SEM 観察写真である。図 5-13 のように、GaN 結晶の厚さも温度とともに増加していることがわかる。これは、温度が高いほど Ga に対する窒素の溶解度が上昇し、GaN 結晶成長の速さが増すためであると考えられる。

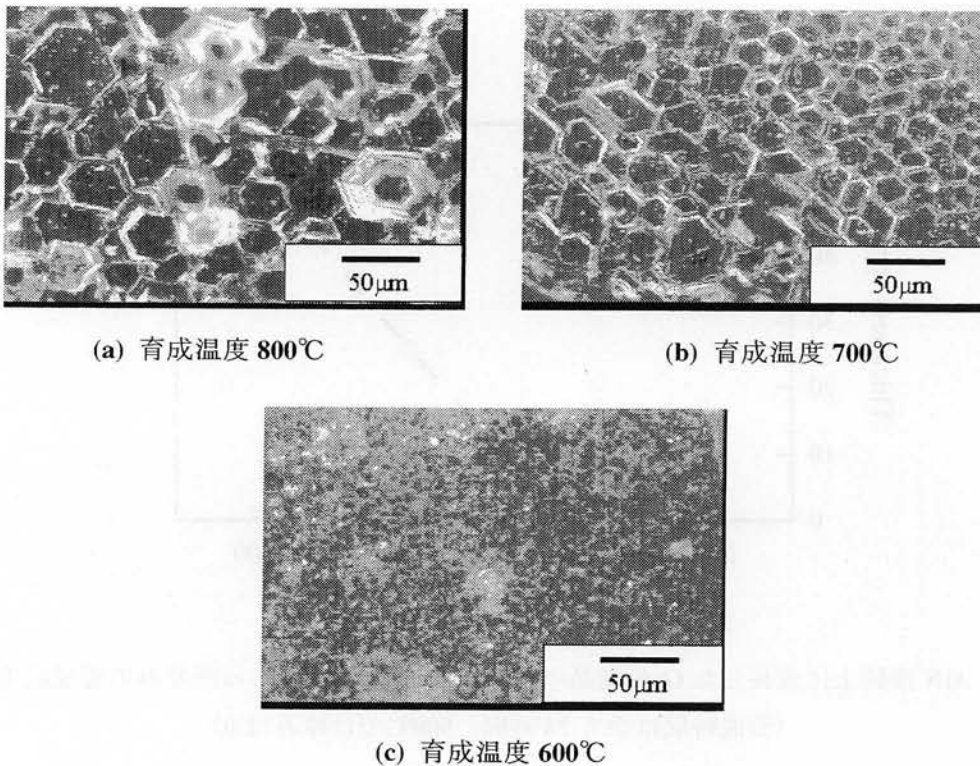


図 5-11 AlN 薄膜上に成長した GaN 結晶表面の実体顕微鏡写真

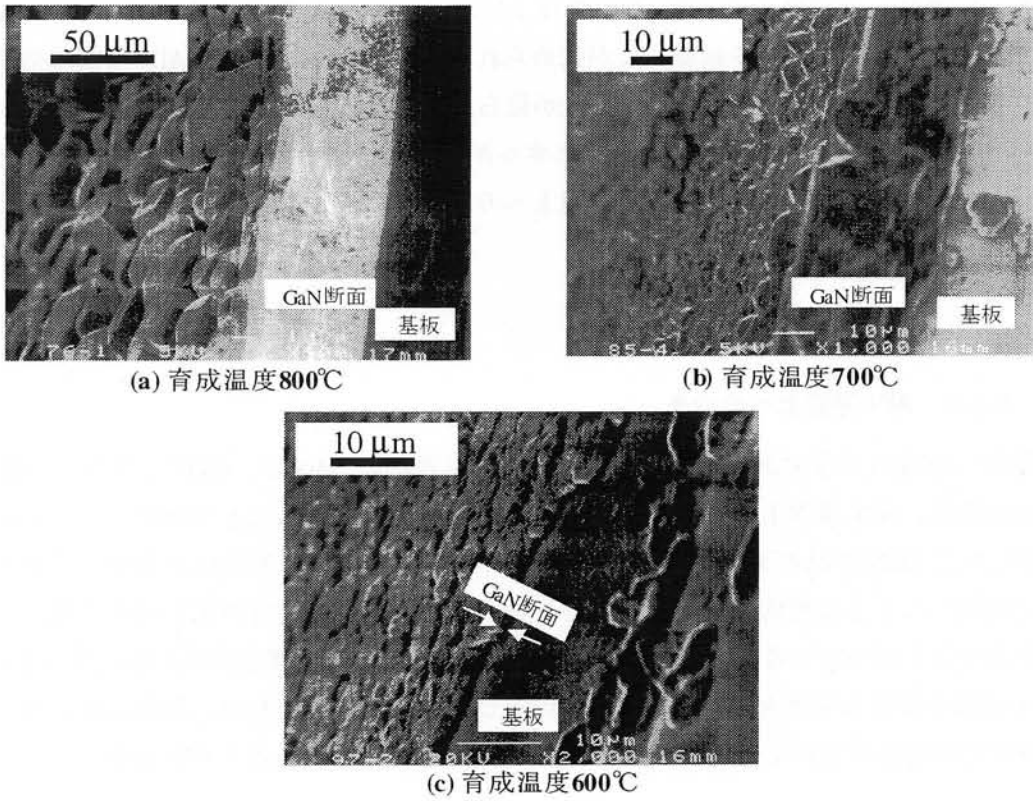


図 5-12 AlN 薄膜上に成長した GaN 結晶の斜め方向 SEM 写真

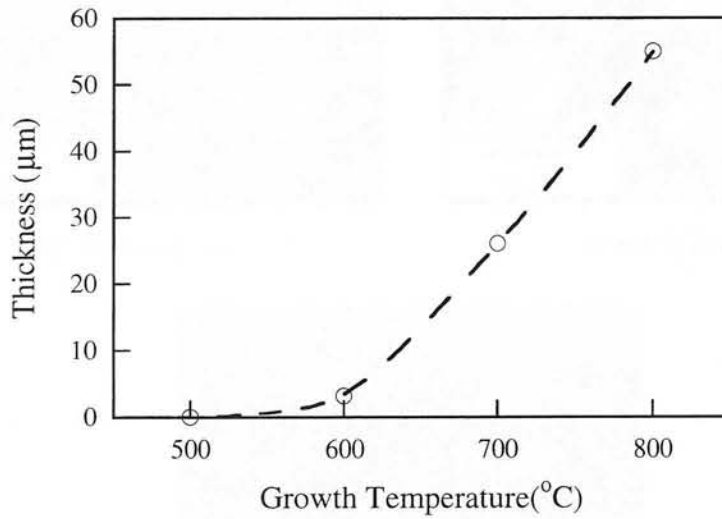


図 5-13 AlN 薄膜上に成長した GaN 結晶の、SEM 写真より見積もった厚みの育成温度依存性 (育成時間は全て 24 時間。500°C では厚みは 0)

次に、X線回折により GaN の結晶性について調べた。図 5-14(a)の  $2\theta/\theta$  スキャンモード測定により、GaN は AlN 面上に GaN(0001)  $\parallel$  AlN(0001)の配向関係で成長していることがわかる。さらに、図 5-14(b)の  $\phi$  スキャンモード測定により、面内にも GaN[01 $\bar{1}$ 0]  $\parallel$  AlN [01 $\bar{1}$ 0]  $\parallel$  sapphire [ $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0]および GaN[ $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0]  $\parallel$  AlN [ $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0]  $\parallel$  sapphire [ $\bar{1}$ 100]の関係で配向成長していることがわかる。以上より、GaN が AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上にエピタキシャル成長していることが明らかになった。

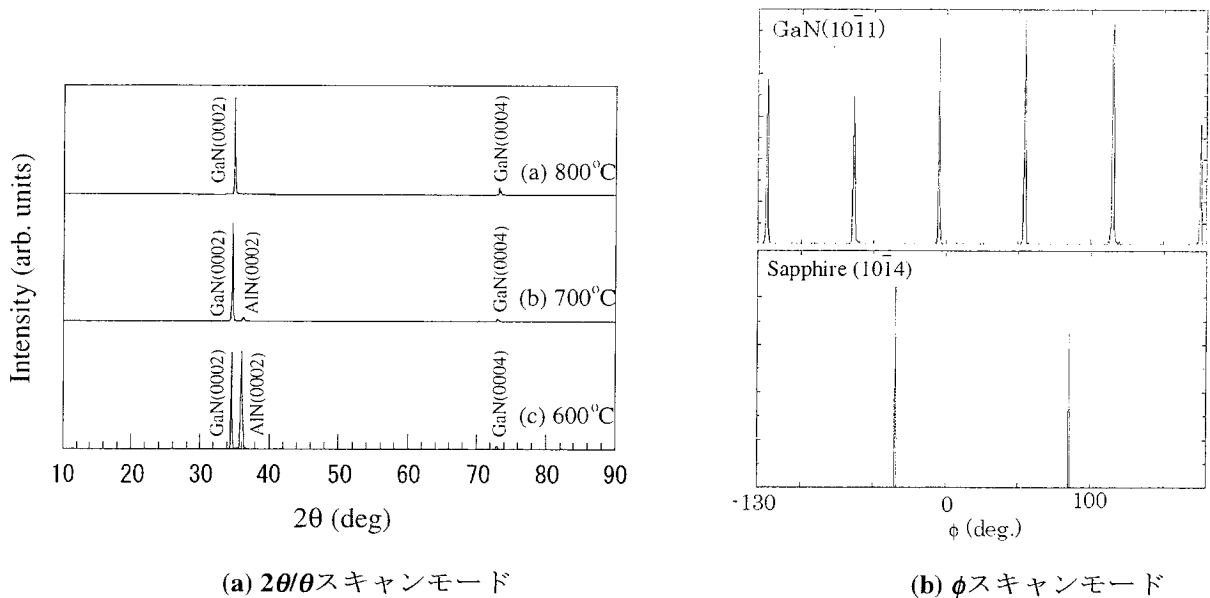


図 5-14 AlN 薄膜上に成長した GaN の X線回折測定

さらに、GaN 結晶の結晶性について調べた。GaN (0002)面における X線回折ピークの半値幅の育成温度依存性を図 5-15 に示す。ここで、(a)は  $\omega$  スキャンモードなので結晶粒の配向方向のばらつきを、(b)は  $2\theta/\theta$  スキャンモードなので各結晶粒の面間隔のばらつき（各結晶粒の結晶性）をそれぞれ表している（付録 A.1.3 参照）。今回の結果では、図より、育成温度が高くなるほど、結晶粒の配向方向、結晶性ともに向上していることがわかる。また、 $2\theta/\theta$  スキャンモードの半値幅は数分であるが、 $\omega$  スキャンモードの半値幅は約一桁大きいことから、配向方向のばらつきは大きいですが、結晶粒それぞれの結晶性は高いことがわかる。

カソードルミネッセンスによる室温での発光特性も調べた。図 5-16 に示すように、それぞれの GaN 結晶からはバンド端付近からの発光のみが観測されているが、その半値幅は育成温度が高いほど減少している。これは、育成温度が高いほど結晶の完全性が向上しているということであり、図 5-15 の X線ロックアップ測定の結果と一致する。

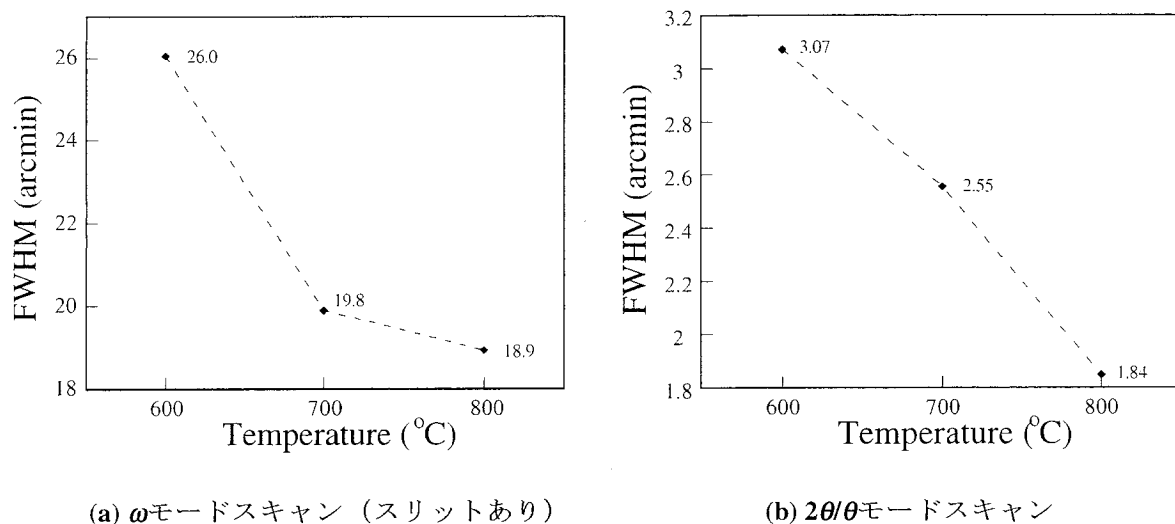


図 5-15 X線回折半値幅の育成温度依存性

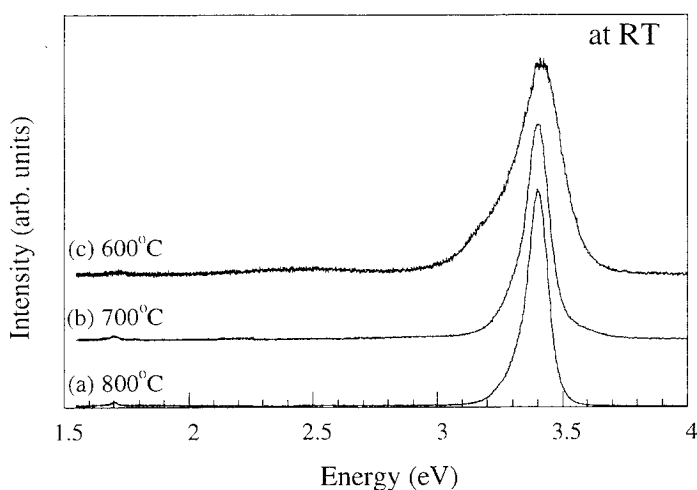


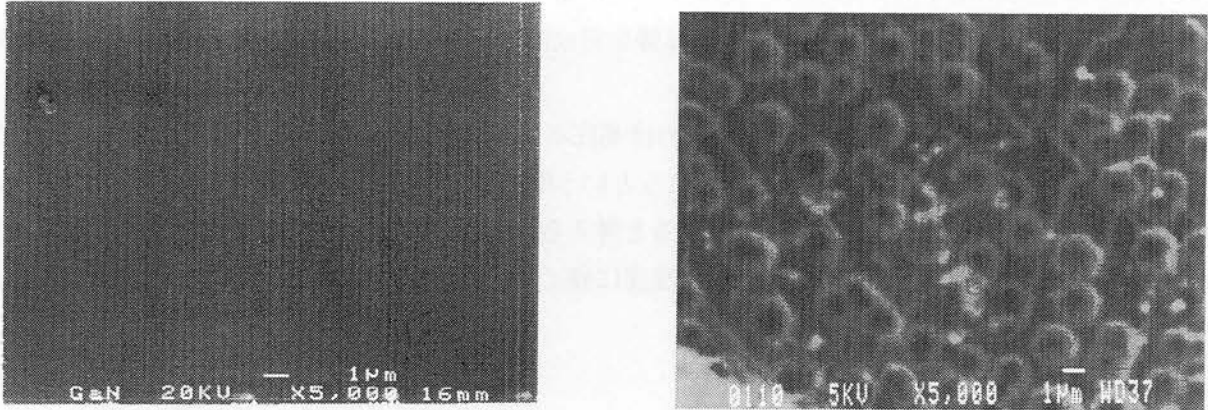
図 5-16 AlN 薄膜上に成長した GaN 薄膜の室温でのカソードルミネッセンススペクトル (加速電圧: 5 kV)

以上をまとめると次のようになる。GaN は AlN 薄膜上にエピタキシャル成長し、育成温度が高いほど結晶の成長スピードは増加する。これは、低温では Ga への窒素の溶解度が低下するためであると考えられる。さらに、育成温度が高いと結晶性も向上する。これは、低温では Ga 融液中に溶け込む窒素の量が少なく、結晶成長における溶質の運搬が十分に行われず、欠陥等が生成してしまうためであると考えられる。



### 5.4.3 GaN 薄膜への成長

サファイア基板の上に CVD 法で成膜された GaN 薄膜をテンプレートとして、GaN 結晶の作製を行った。図 5-17 に育成された GaN 結晶の SEM 写真を示す。図のように、AlN 薄膜上に作製した時と同様に、六角グレイン構造を持った結晶であることがわかる。しかし、テンプレートと成長した結晶が同じであるため、下地と成長した結晶の評価結果を分離することが難しく、結晶のみを評価することは困難である。



(a) 成長前の GaN 薄膜表面

(b) 成長後の表面

図 5-17 GaN 薄膜上への成長の様子 (SEM 写真)

### 5.4.4 まとめ

核発生テンプレートとして基板を導入して育成を行った結果、AlN 薄膜および GaN 薄膜上に GaN 結晶がエピタキシャル成長した。さらに、育成温度が高いほど成長速度が速く、結晶性も向上していることがわかった。これは、高温ほど Ga への窒素の溶解量が増すことが影響していると考えられる。このように、温度によって得られる GaN 結晶は大きく影響を受けることがわかった。また、自然核発生で育成した場合、600°Cではわずかしか GaN 結晶が得られなかったが、基板を導入することにより、600°Cにおいてもはっきりと GaN の X線回折ピークが見られ、SEM でも GaN 結晶を観察できた。核発生場所を制御できたためであると考えられる。しかし、生成される GaN 結晶はグレイン構造を持ち、単結晶ではなかった。これは、種結晶として基板は大きすぎるため、核発生場所が多数存在すること、過飽和度がまだ高すぎるものが原因であると考えられる。

以上のように、本節では核発生制御のための基礎実験として、核発生テンプレートである基板を導入した。その結果、核発生の場所を制御できることが示された。さらに適切な種結晶、適切な条件を用いて育成を行えば、大型単結晶の育成が期待できる。

## 5.5 圧力制御 Na 添加法によるバルク窒化ガリウムの作製

### 5.5.1 はじめに

液体 Ga と気体  $N_2$  からの GaN 育成において 5.2 節で述べたように、結晶生成の駆動力は育成温度と育成圧力の二つで与えられ、それぞれを制御して育成条件を調節することが必要である。しかし、アジ化ナトリウムを窒素源に用いている限り、温度と圧力は独立に制御することができない。しかも、密閉された容器内の窒素の量が有限であるため、GaN 生成に窒素が消費されると育成中に窒素圧力が低下してしまう。従って、そのような環境では、安定した結晶成長は望めないと考えられる。そこで、窒素圧力による影響を育成温度と独立に調べるために、窒素圧力を外部からかける方法を用いた。

装置の概略図を図 5-18 に示す。窒素圧力は高圧ポンプにより供給する。この方法ではナトリウムが蒸発し、ガス配管壁面に析出してしまうという問題があった。これでは、育成中に Na と Ga が分離してしまい、Na の効果が小さくなると考えられる。そこで、育成容器内に蓋付きの h-BN 坩堝を導入し、さらに配管の内径を 1mm 程度に細くすることでナトリウムの蒸発を抑制した。

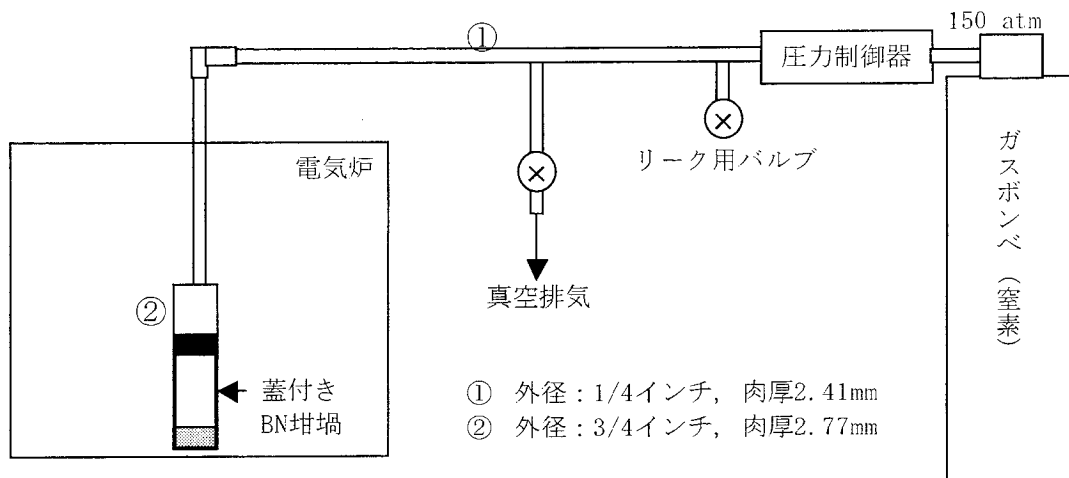


図 5-18 圧力制御システムの概略図

### 5.5.2 育成結果

育成条件を表 5-7 に示す。ナトリウムは単体のナトリウム金属を用いた。種やテンプレートは導入せずに、自然核発生によって育成を行った。

表 5-7 圧力制御によるバルク GaN 育成条件

サンプル No.	Ga (mg)	Na (mg)	ナトリウム比： $\gamma_{\text{Na}} = [\text{Na}] / ([\text{Ga}] + [\text{Na}])$	温度 (°C)	印加圧力 (atm)	育成時間 (h)
GaN11	899	190	0.4	800	50	192
GaN12	899	190	0.4	800	30	240
GaN13	899	190	0.4	800	30	24

従来の封じきりチューブを用いた方法では、50 atm 以下の育成圧力では 5.3.4 節で示したように GaN 結晶は生成されない。しかし、圧力制御することにより 50~30 atm の低圧で GaN 結晶の生成が確認された。図 5-19 に得られた GaN 結晶の光学顕微鏡写真を、図 5-20 に結晶を砕いて粉末化し、X線回折測定を行った結果を示す。封じきりチューブでは育成中に圧力が低下してしまうのに対し、圧力制御法では育成中も安定した窒素圧力が得られるために、低い圧力で GaN が生成したと考えられる。このことから、封じきりではわからなかったが、少なくとも 30 atm から GaN が生成し始めるということがわかった。さらに、図 5-5 と図 5-19 を比較すると、封じきりチューブで得られる GaN 結晶は平板状であるのに対し、圧力制御法で得られる GaN 結晶はバルキー（立体状）な形状をしており、その大きさは最大 3 mm 程度と、封じきりチューブによる育成よりも大きな結晶が得られた。育成中の圧力状態が異なることにより、成長様式が変化しているのではないかと考えられる。しかし、結晶が黒く着色してしまっており、多数の欠陥や不純物などが混入していると思われる。さらに結晶の完全性を向上させる必要がある。

また、育成圧力 30 atm で、育成時間を変えることによる変化を調べた。昇温時間、降温時間はともに 1 時間と同じとし、最高温度・圧力で保持する時間を変えて育成を行った。その結果、250 時間育成では GaN が生成されたのに対し、24 時間では結晶は得られなかった。このことから、結晶は最高温度・圧力で一定に保持している間にゆっくりと成長していると考えられる。

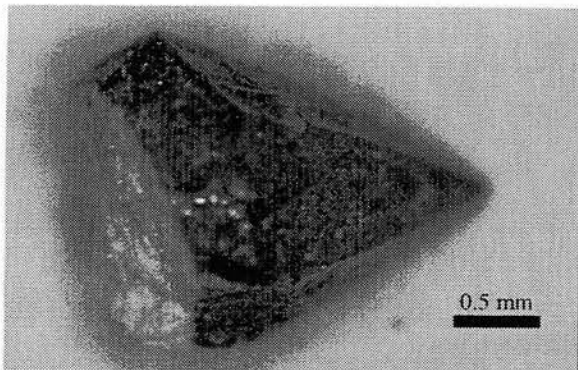


図 5-19 圧力制御法で育成された GaN12 の顕微鏡写真

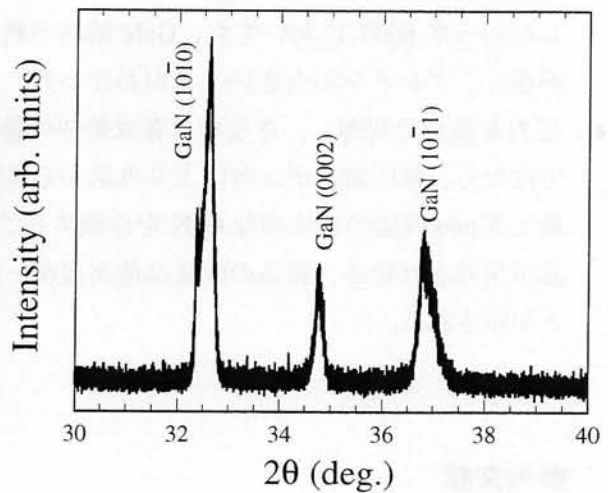


図 5-20 圧力制御法で育成された GaN12 の X線回折プロファイル

### 5.5.3 まとめと今後

圧力を制御することにより、封じきりチューブでは得られなかった 30 atm という低圧において最大 3 mm の GaN 結晶を得た。今後、さらなる大型化のためには種や基板を導入し、核発生を制御していくことが有効であると考えられる。

また、結晶が黒く着色してしまっている問題も解決する必要がある。考えられる原因は、窒素欠陥等の結晶の不完全性、坩堝剤として用いた h-BN の溶け込み、単体 Na を保存するために用いている石油からの汚染、酸素等の不純物の混入、等が考えられる。窒素雰囲気中でのアニールや、その他の坩堝剤（アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) やグラファイト) を用いるという試みは行ったが、有効な結果は得られなかった。今後のさらなる研究が必要である。

## 5.6 結言

本章では、バルク窒化物結晶の必要性を示し、さらにその結晶育成の難しさを説明した。その後、Na を用いたバルク GaN 単結晶の育成を行い、結晶の大型化と成長メカニズムの解明を試みた結果について述べた。得られた知見を以下にまとめる。

- ◆ アジ化ナトリウムを Na・N 源として用いたバルク GaN 作製法において、育成条件の影響を調べた。その結果、高温ほど GaN 生成は促進されること、高圧ほど GaN 生成は促進されることがわかった。GaN が生成される条件は、600°C 以上・75 atm 以上であった。この方法で得られた最も大きな結晶は 0.5 mm×0.5 mm、厚さ 0.01 mm 程度であった。
- ◆ ランダムな核発生を制御し、結晶を大型化するためにテンプレートとして Si、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、SiC、AlN 薄膜、GaN 薄膜を導入した。その結果、Si、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、SiC 上には成長がみられなかったが、AlN、GaN 薄膜上には六角グレイン構造を持った GaN がエピタキシャル成長しており、核発生場所を制御することに成功した。それにより、自然核発生ではわずかしか GaN 結晶が成長しなかった 600°C においても、GaN 結晶が観察された。また、成膜温度が高いほど成長速度が速く、グレインが大きいことがわかった。
- ◆ 圧力を独立で制御し、さらなる育成条件の最適化を行うために、窒素源をアジ化ナトリウムではなく、高圧窒素ポンベにより外部から供給する方法を用いて育成を行った。その結果、最大 3 mm 程度の立体的な GaN を作製することに成功した。少なくとも 30 atm から GaN 結晶が生成され始め、結晶の成長は最高温度・圧力を保持している間にゆっくり生じていることが示された。

## 参考文献

- [1] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. **15** (1969) 327.
- [2] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48** (1986) 353.

- [3] S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1994) L1708.
- [4] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1687.
- [5] F. A. Pone, B. S. Krusor, J. S. Major, Jr. W. E. Plano and D. F. Welch, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 410.
- [6] S. Nakamura, *Science* **281** (1998) 956.
- [7] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 4188.
- [8] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, Sz. Fujita, Sg. Fujita and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 981.
- [9] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai and A. A. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L899.
- [10] O. H. Nam, M. D. Bremser, T. Zheleva and R. F. Davis, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 2638.
- [11] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsusita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L1568.
- [12] J. Karpinski and S. Porowski, *J. Cryst. Growth* **66** (1984) 11.
- [13] I. Grzegory, J. Jun, M. Boćkowski, St. Krukowski, M. Wroblewski, B. Łuczniak and S. Porowski, *J. Phys. Chem. Solids* **56** (1995) 639.
- [14] I. Grzegory, M. Boćkowski, B. Łuczniak, S. Krukowski, M. Wroblewski and S. Porowski, *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, **1** (1996) 20.
- [15] R. B. Zetterstrom, *J. Mater. Sci.* **5** (1970) 1102.
- [16] Ejder, *J. Cryst. Growth* **22** (1974) 44.
- [17] H. Yamane, M. Shimada, S. J. Clarke and F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **9** (1997) 413.
- [18] W. A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of Solids* (Freeman, San Francisco, 1980).
- [19] R. Madar, G. Jacob, J. Hallais and R. Fruchart, *J. Crystal Growth*, **31** (1975) 197.
- [20] R. D. Jones and K. Rose, *CALPHAD*, **8** (1984) 343.
- [21] J. H. Edgar, *Properties of Group III Nitrides* (Inspec, London, 1994).
- [22] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **98** (1989) 209.
- [23] 結晶工学ハンドブック編集委員編「結晶工学ハンドブック」(共立出版、1971)

## 第6章

### バルク窒化硼素および

### バルク窒化アルミニウムの作製

#### 6.1 緒言

前章で Na を添加することによって、通常の高圧合成法の条件よりもかなり緩やかな条件でバルク GaN の育成ができることを示した。Na を添加する効果が、Ⅲ族金属への窒素の溶解度を向上させるなら、その他のⅢ－Ⅴ族窒化物でも同様の効果が望める可能性がある。そこで、バルク GaN 結晶の育成方法として報告された Na 添加法を、同じⅢ－Ⅴ族窒化物である BN と AlN にそれぞれ適用し、バルク BN 結晶およびバルク AlN 結晶の育成を試みた結果について本章で述べる。

#### 6.2 Na 添加法による窒化硼素の作製

##### 6.2.1 BN の諸特性とその応用

BN は他の窒化物とは少々異なる性質を持つ。BN は合成時の圧力・温度により数種類の相の BN が存在し、低圧相として六方晶 (h-BN)、高圧相としてせん重鉛鋳型立方晶 (c-BN) 及びウルツ鋳型 (w-BN) の 3 種が一般に知られている。それぞれの相の結晶構造を図 6-1 に示す[1]。BN はⅢ－Ⅴ族窒化物というより、Ⅳ族の炭素に似たところが多い。c-BN はダイヤモンドに、h-BN は黒鉛にそれぞれ構造・化学的特性が似ている。

高圧相である c-BN は、ダイヤモンドに類似した  $sp_3$  による化学結合と結晶構造を有するため、特性的にも近い特性を持ち、ダイヤモンドに次ぐ硬度を持つ。さらに、ダイヤモンドが鉄と反応してしまうのに対し、c-BN は鉄に対して安定である。その硬さと化学的安定性を活かし、鉄製工具のコーティングなど、ハードマテリアルとしての用途開発が進められている[2]。電子素子への応用に関しては、非常に広いバンドギャップ ( $E_g = 6.3 \sim 6.5 \text{ eV}$ ) を持つ半導体であり、超ワイドギャップ半導体材料として注目されている。高圧合成法によるバルク c-BN や多結晶 c-BN におい

で、p型、n型両方にドーピング可能であることが報告されているため、超ワイドバンドギャップ半導体によるpn接合を形成できる可能性を有する[3-5]。ただし、間接遷移型なので光デバイスには不向きである。このような優れた特性を持つc-BNではあるが、大きな問題がある。低圧条件においてc-BN薄膜を気相合成する場合、立方晶は準安定相となるため、c-BN薄膜の作製が非常に難しいことである。プラズマやイオンビームによるイオン衝撃を用いた方法により、c-BNの作製が試みられているが、安定相であるh-BNが混入してしまい、十分な特性を持った単結晶c-BN薄膜は現在得られていない[6-8]。

もう一つの高圧相であるw-BNについては、現在ごく限られた報告があるのみである[9,10]。その詳細な物性は不明である。

低圧相であるh-BNは、「白い黒鉛」としても呼ばれ、黒鉛に類似した結晶構造と特性を持つ材料である。h-BNの基礎物性[11]からその特徴を抽出すると、高温安定性（昇華分解温度 2300°C）、電気絶縁性、低誘電率、低誘電損失、高熱伝導性、高耐熱衝撃性、化学的安定性（熔融金属・塩・各種酸・アルカリ）、セラミックスとしては軟らかく、また潤滑性を有する、などが挙げられる。

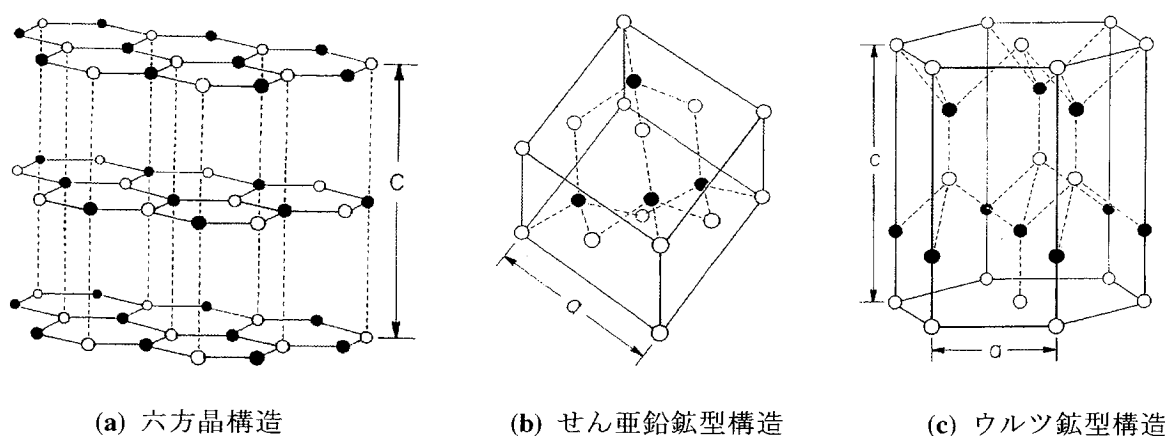


図 6-1 窒化硼素がとりうる結晶構造

### 6.2.2 バルク BN 作製の現状

BN にいくつかの相があるため、バルク BN 作製もそれぞれの相によってまったく異なる手法が用いられている。

h-BN 粉末の合成は比較的容易で、古くから合成が行われている。硼素酸化物をアンモニアや含窒素有機物、金属シアン化物で還元窒化する方法、硼素のハロゲン化物や水酸化物をアンモニアで還元窒化する方法、硼素単体を窒素、アンモニアで窒化する方法などが報告されている[12]。しかし、h-BN の単結晶育成は、黒鉛の単結晶が極めて得難いように非常に困難である。これに関する報告はほとんど見あたらない。CVD 法では網面の積み重なり方が不規則なパイロリティック BN (p-BN) しか得られない（この p-BN はその緻密性と高純度から高い耐熱性・耐食性・熱伝導性を持ち、坩堝材や耐熱・耐食性の炉材、ヒートシンク、絶縁材料などに用いられている）[13]。

わずかに、Si をフラックスとして用いての単結晶育成が報告されている[12]。その報告では、Si と B の粉末を h-BN あるいは黒鉛の坩堝に入れ、1 気圧の窒素雰囲気中で 1850°C に加熱するという方法で、面積 1~2 mm<sup>2</sup> 厚さ 20 μm 程度の h-BN 単結晶を得ている。

c-BN の合成は、ダイヤモンドの人工合成と共通した部分が多い。1955 年にダイヤモンドの人工合成成功が達成されたわずか 2 年後の 1957 年に c-BN の高圧合成が報告された[14]。その後、c-BN は様々な優れた特性を持つことが示され、活発な研究が行われた。Mg、Ca 等の触媒を用いた合成では、1500°C・4~5 万気圧領域におけるプロセスが主流である[15]。さらなる合成圧力の低減を意図したアプローチがいくつか提案されているが[16]、数万気圧の合成圧力が必要である。無触媒で h-BN から c-BN を合成する場合には 7 万気圧を超える圧力が必要である[17]。このような高圧合成によって数 mm 程度の単結晶 c-BN が得られる。

本研究では、BN 結晶作製の新しい触媒として Na を用いた。今まで Na を触媒として BN を作製したという報告はない。Na の B-N 結合生成への影響を調べることは BN 結晶 (c-BN、h-BN) の新しい単結晶育成方法を開発するのに必要である。もし、バルク GaN 育成において達成されたように、Na の効果によって c-BN が低温・低圧合成できればその意義は極めて大きい。また、大型のバルク h-BN 単結晶は今まで作製されていないため、バルク h-BN 単結晶作製も大きな意義がある。

### 6.2.3 Na 添加によって得られる BN 結晶

Na 添加によって GaN を自然核生成で作製した方法と、基本的に同一である。出発原料である粉末 B (99%) と NaN<sub>3</sub> (99.9%) を育成容器であるステンレスチューブ (内径: 12 mm、長さ: 100 mm) に封入して電気炉で加熱する。温度プログラムは、1 時間で 800°C に昇温、24 h 維持した後、放冷している。最高到達温度では、チューブ内は 800°C・100 atm の状態になっている。

この方法により、灰色の粉末状生成物が得られた。その生成物の X 線回折結果を図 6-2 に示す。回折ピークは h-BN の文献値に一致することから、h-BN が生成されたことがわかる。B の融点が 2100°C であることを考えると、Na がフラックスとして働いて B の融点が低下し、B-Na 融液に N が溶け込んで h-BN が生成されたと推論される。h-BN 以外の小さなピークについては、現在のところ同定できていない。

さらに、SEM で生成物を観測したところ、図 6-3 に示すような六角形状のグレインが観測された。サイズはおよそ数ミクロンである。ひとつのグレインに対する組成比をエネルギー分散 X 線分光 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy: EDX) により測定したところ、窒素とホウ素以外の元素は検出されなかった。EDS では B や N といった軽元素は測定感度が低下するため、かなり精度が低くなってしまいが、その組成比はおよそ [B]:[N] = 45:55 であった。



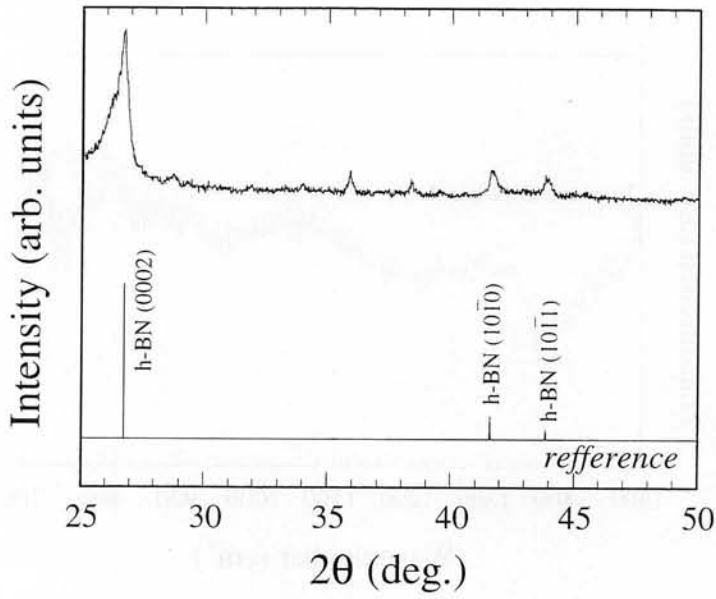


図 6-2 Na 添加により得られた BN 生成物の X 線回折測定結果 (2θ/θ スキャンモード)

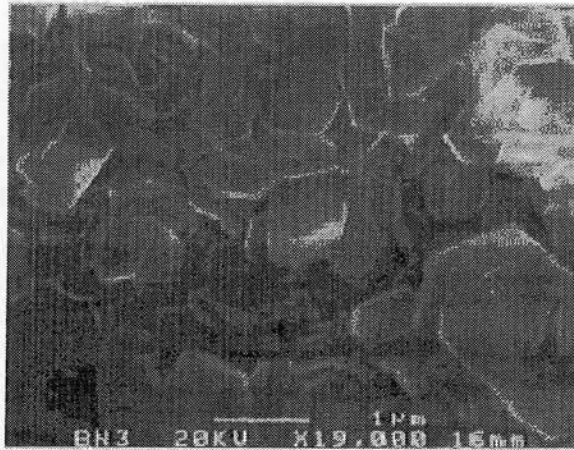


図 6-3 h-BN 微結晶の SEM 観察像

また、フーリエ変換赤外線分光 (FTIR) 測定を行った結果、層内の B-N 結合に基づく  $1372\text{cm}^{-1}$  での吸収が観測された。層間の B-N-B 結合に起因する  $780\text{cm}^{-1}$  付近での吸収は観測されていないが、これは c 軸方向に対するミスマッチによると考えられる。

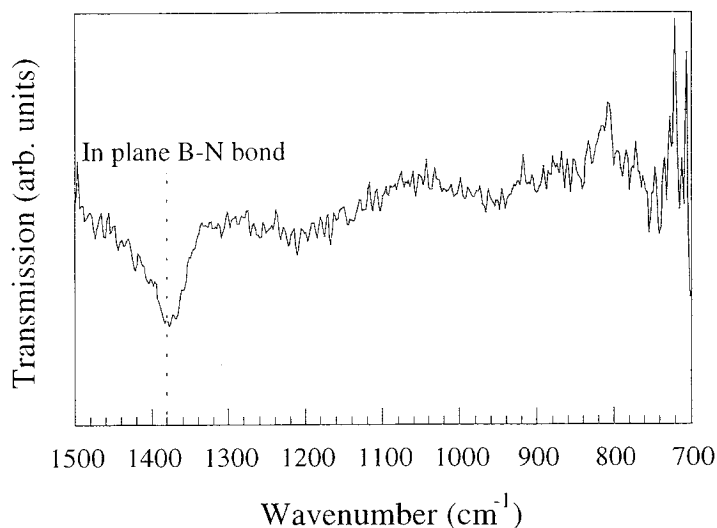


図 6-4 h-BN 微結晶の FTIR 測定

さらに光学特性をカソードルミネッセンス (CL) で評価した結果、図 6-5 に示すようにいくつかのピークが観測された。およそ 3.8eV 付近に強い発光が、5.5 eV 付近に弱い発光が観測されている。過去に報告された h-BN の光学特性評価では、測定されたそれぞれの結晶によって実験値が異なっている[12]。これまで大型良質の結晶が得られていないために正確な測定はされていない。

このように、Na を用いて BN 作製を試みた結果、h-BN の微結晶が得られた。さらなる大型化のために、様々な育成条件で作製を行った結果を次節より述べる。

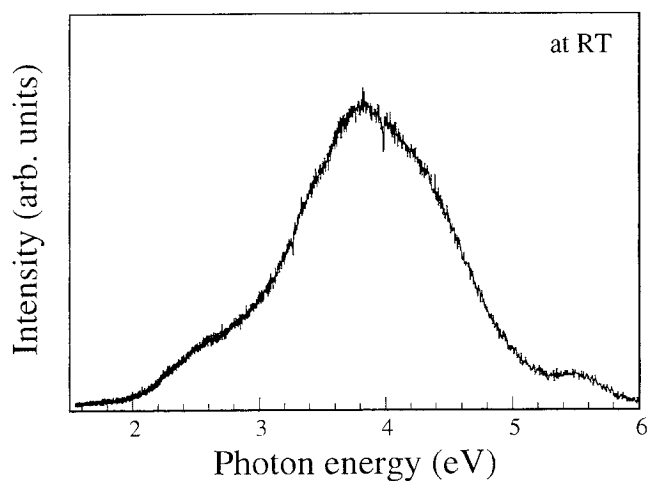


図 6-5 h-BN 微結晶の CL 測定 (加速電圧 : 5 kV)

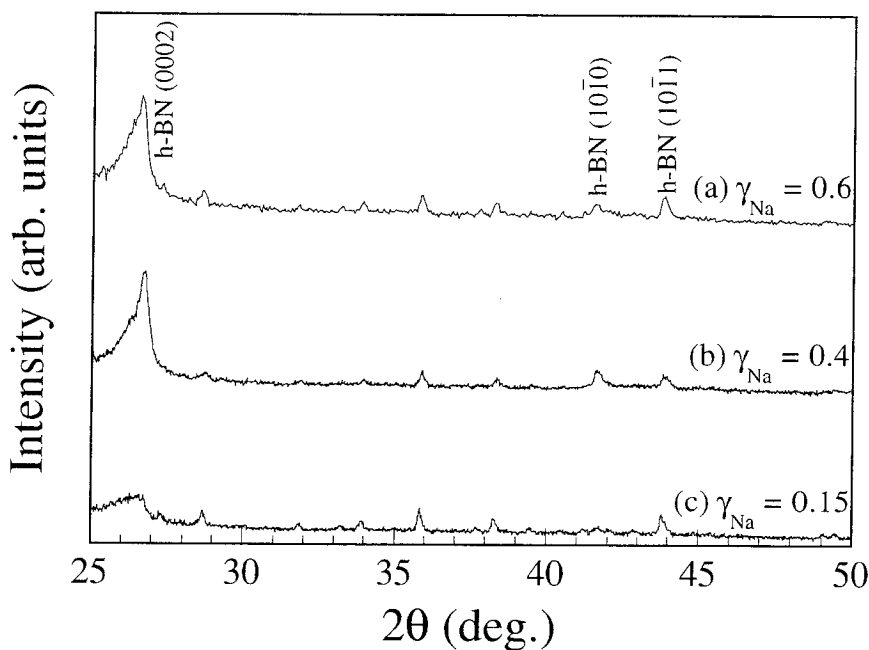
## 6.2.4 秤量比依存性

Na の効果を調べるために、表 6-1 のような条件で BN の育成を行った。

表 6-1 秤量比依存性を調べるための育成条件

サンプル No.	B (mg)	NaN <sub>3</sub> (mg)	ナトリウム比： $\gamma_{\text{Na}} = [\text{Na}]/([\text{B}]+[\text{Na}])$	温度 (°C)	予想圧力 (atm)
(c) BN1	527	559	0.15	800	100
(b) BN2	139	559	0.4	800	100
(a) BN3	62	559	0.6	800	100

生成物の粉末 X 線回折測定結果を図 6-6 に示す。 $\gamma_{\text{Na}}$  が 0.15 と Na の秤量比が少ない条件では、回折ピークが得られなかったが、 $\gamma_{\text{Na}}$  が 0.4 以上で h-BN による回折ピークが観測された。以上のことから、800°C・100 atm の条件で h-BN 結晶を生成するにはナトリウム比で 0.4 以上の Na が必要であることがわかった。

図 6-6 粉末 X 線回折プロファイルの秤量比依存性 ( $2\theta/\theta$  スキャンモード)

6.2.5 育成温度依存性

BN 生成の温度依存性を調べるために、表 6-2 のような条件で育成を行った。

表 6-2 育成温度依存性を調べるための育成条件

サンプル No.	B (mg)	NaN <sub>3</sub> (mg)	ナトリウム比： $\gamma_{Na} = [Na]/([B]+[Na])$	温度 (°C)	予想圧力 (atm)
(a) BN4	139	559	0.4	800	100
(b) BN5	139	559	0.4	700	100
(c) BN6	139	559	0.4	600	100

生成物を粉末X線回折測定により評価した結果を、図 6-7 に示す。600°Cでは回折ピークが得られないが、700°C以上では h-BN からの回折ピークが観測された。従って、h-BN が生成されるには 700°C以上の育成温度が必要であることがわかった。

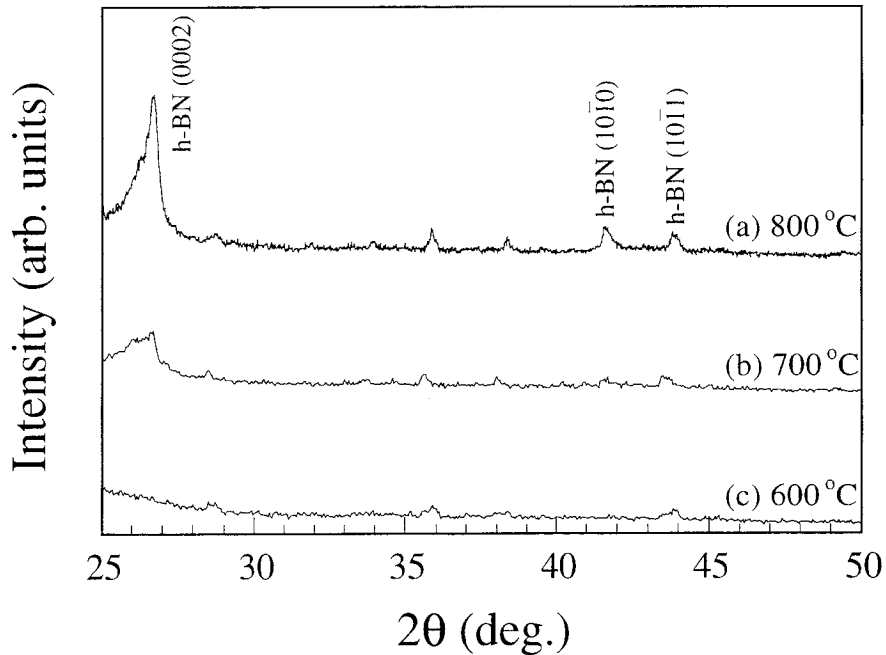


図 6-7 粉末X線回折プロファイルの育成温度依存性 (2θ/θスキャンモード)

6.2.6 育成圧力依存性

圧力依存性を調べるために、表 6-3 に示すような条件で育成を行った。圧力の変化は、5.3.4 節と同じように、 $\text{NaN}_3$ の量を変える事によって行った。その際は、ナトリウム比が一定になるよう  $\text{NaN}_3$ の量に従って B の量を変化させている。なお、(c) BN9 については、圧力 25 atm を達成するには、 $\text{NaN}_3$ の量、B の量ともに少なくなりすぎるため、チューブの長さを 100 mm から 200 mm にのぼす事により、圧力 25 atm を実現した。

表 6-3 育成圧力依存性を調べるための育成条件

サンプル No.	B (mg)	$\text{NaN}_3$ (mg)	ナトリウム比： $\gamma_{\text{Na}} = [\text{Na}]/([\text{B}]+[\text{Na}])$	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	予想圧力 (atm)	チューブ 長さ(mm)
(a) BN7	527	559	0.4	800	100	100
(b) BN8	70	280	0.4	800	50	100
(c) BN9	70	280	0.4	800	25	200

生成物の粉末X線回折測定結果を図 6-8 に示す。図より、25 atm でも h-BN の回折ピークが観測されている。このことから、h-BN 生成には高い窒素圧力はないということがわかった。25 atm 以下の領域では、実験装置の制約で調べられなかった。

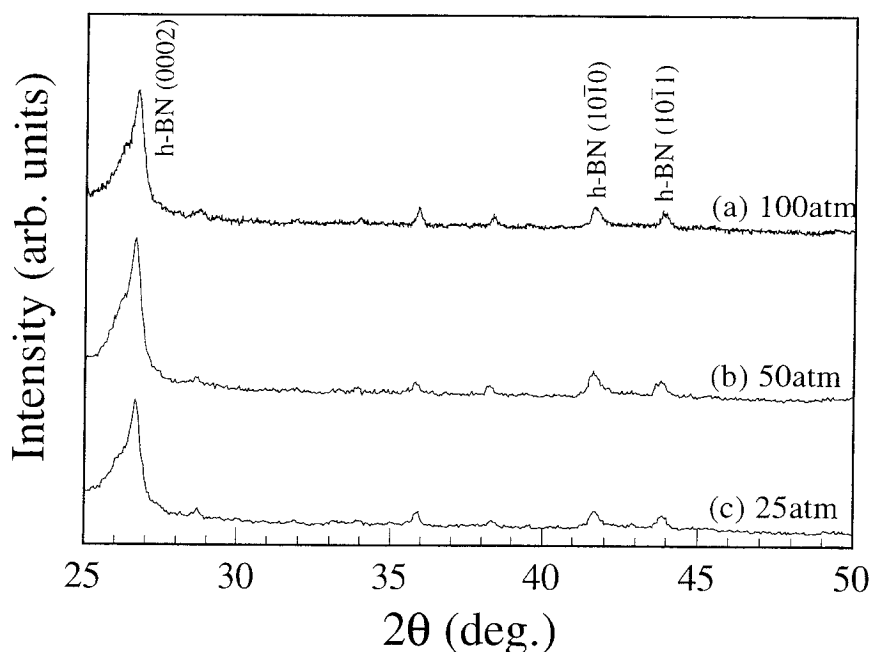


図 6-8 粉末X線回折プロファイルの育成圧力依存性 ( $2\theta/\theta$ スキャンモード)

## 6.2.7 まとめ

Na を添加する方法を試み、h-BN 微結晶を作製することに成功した。h-BN の作製には Na が必要であり、育成条件としては 700°C 以上の温度が必要であることがわかった。圧力は 100 atm から 25 atm までの範囲で h-BN が得られた。この条件は Si フラックスを用いた方法よりも若干高圧ではあるが、温度はかなり低い条件である。

現在のところ、c-BN は得られていない。しかし、Na の代わりにさらに反応性の高い K を用いることによって、立方晶 GaN が得られたという報告がなされており [18]、K を用い、さらに高圧・高温で育成すれば、c-BN 作製が作製できる可能性は残されている。

## 6.3 Na 添加法による窒化アルミニウムの作製

## 6.3.1 バルク AlN 作製の現状

AlN のバルク単結晶育成に関する研究は少なく、わずかし報告されていない。その研究の中心は昇華法であり [19,20]、その他には  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  フラックスを利用した方法 [21] などがある。昇華法による育成では、数 mm 程度の透明な針状単結晶が合成されている。さらなる結晶の高品質化と大型化が必要であるが、AlN 単結晶育成に関する研究は停滞しているのが現状である。

本研究では、Na を用いて AlN 単結晶の作製を試みた。Na を添加して育成したという報告は今までなされていない。

## 6.3.2 育成結果

Na 添加によって GaN を自然核生成で作製した方法と、基本的にはほぼ同一である。出発原料である Al 線 (99.9%) と  $\text{NaN}_3$  (99.9%) を育成容器であるステンレスチューブ (内径: 12 mm、長さ: 100 mm) に封入して電気炉で加熱する。温度プログラムは、1 時間で昇温、800°C で 24 時間維持したのち、放冷している。育成条件は表 6-4 に示す通りである。

表 6-4 AlN 結晶の育成条件

サンプル No.	Al (mg)	$\text{NaN}_3$ (mg)	ナトリウム比: $\gamma_{\text{Na}} = [\text{Na}]/([\text{Al}]+[\text{Na}])$	温度 (°C)	予想圧力 (atm)
AlN	262	559	0.4	800	100

得られた生成物は、白色の粉末であった。生成物を粉末 X 線回折測定により評価した結果を図 6-9 に示す。図より、ウルツ鉱構造の AlN 結晶が得られていることがわかる。また、若干ではあるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークも見られる。

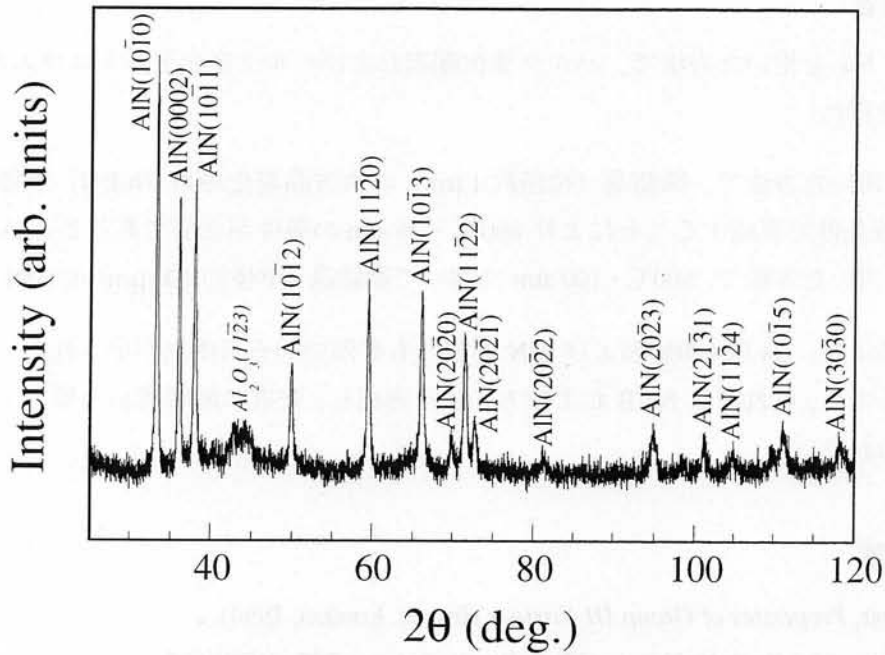


図 6-9 AlN 結晶の粉末X線回折プロファイル (2θ/θスキャンモード)

SEMによりAlN結晶の形状を観察したところ、図6-10のようであった。エネルギー分散X線分光 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy: EDX) でこの結晶の組成を調べたところ、数十at.%におよぶ酸素が検出された。エネルギー的にAlはNよりもOと結合しやすいため、酸素不純物を含まないAlN結晶を作製することは難しい。20at.%程度まで、ウルツ鉱構造AlNに酸素が混入することが報告されている[22]。育成容器にわずかに残留した酸素を取り込んだと考えられる。

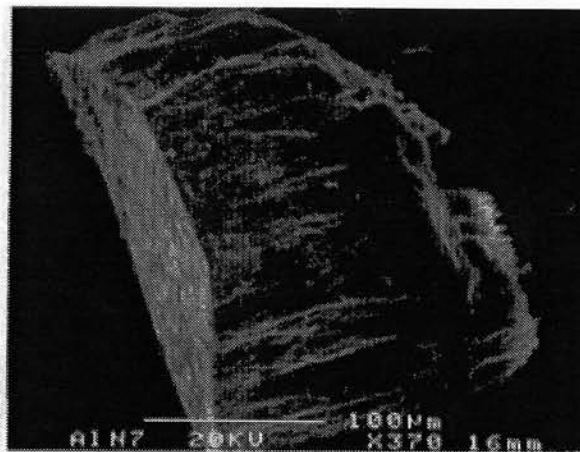


図 6-10 AlN 結晶の SEM 写真

## 6.4 結言

本章では、Na を用いた方法で、バルク窒化硼素およびバルク窒化アルミニウムの作製を試み、以下の知見を得た。

- ◆ Na を用いた方法で、微結晶（粒径約 1  $\mu\text{m}$ ）の六方晶窒化硼素（h-BN）が得られた。様々な育成条件で育成することにより 800°C・25 atm の条件が必要であることがわかった。
- ◆ Na を用いた方法で、800°C・100 atm において微結晶（粒径約 100  $\mu\text{m}$ ）の AlN が得られた。

以上の結果より、Na は h-BN および AlN 作製にも有効である可能性が示された。硼素・アルミニウムに関して、それぞれ Na-B および Na-Al を形成し、窒素の溶解度が上昇しているのではないかと考えられる。

## 参考文献

- [1] J. H. Edgar, *Properties of Group III Nitrides* (Inspec, London, 1994).
- [2] R. H. Wentorf Jr., R. C. DeVries and F. P. Bundy, *Science* **208** (1980) 873.
- [3] R. H. Wentorf, *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 1990.
- [4] O. Mishima, *Science* **238** (1987) 181.
- [5] T. Taniguchi, J. Tanaka, O. Mishima, T. Ohsawa and S. Yamaoka, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 576.
- [6] Y. K. Yap, T. Aoyama, S. Kida, Y. Mori and T. Sasaki, *Diamond Relat. Mater.* **8** (1999) 382.
- [7] T. Yoshida, *Diamond Relat. Mater.* **5** (1996) 501.
- [8] P. Widmayer, P. Ziemann, S. Ulrich and H. Ehrhardt, *Diamond Relat. Mater.* **6** (1997) 33.
- [9] A. V. Kurdyumov, V. L. Solozhenko, W. B. Zelyavsky, I. A. Petrusha, *J. Phys. Chem. Solids* **54** (1993) 1051.
- [10] Y.-N. Xu, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 4335.
- [11] 石井、セラミックス、**5** (1970) 467.
- [12] 無機材質研究所研究報告書第27号「窒化ほう素に関する研究」(1981)
- [13] 丹治宏彰「解説：P-BN について」電気化学工業
- [14] R. H. Wentorf Jr., *J. Chem. Phys.*, **26** (1957) 956.
- [15] 福長脩「セラミックデータブック'84」(工業製品協、1985)
- [16] V. L. Solozhenko, *Diamond and Related Materials*, **4** (1994) 1.
- [17] T. Taniguchi, T. Sato, W. Utsumi, T. Kikegawa, and O. Shimomura, *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 2392.
- [18] 山根久典ら、第47回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 No.1、28a-YN-9, pp.344.
- [19] G. A. Slack and T. F. McNelly, *J. Cryst. Growth* **42** (1977) 560.
- [20] T. Ishii, T. Sato and M. Iwata, *Mineralogical J* **8** (1975) 1.
- [21] C. O. Dugger, *Mat. Res. Bull* **9** (1974) 331.
- [22] I. Adams, T. R. AuCoin and G. A. Wolff, *J. Electrochem. Soc.* **4** (1964) 164.



## 第7章

### 結論

本研究では、窒化物結晶において作製が困難であるとされる、低抵抗 AlN とバルク窒化物結晶の作製を行った。本研究より得られた結果を以下にまとめ、結論とする。

#### 【AlN 薄膜作製】

第3章では、本章では、レーザーアブレーション法によって作製される AlN 薄膜が成膜条件にどのような影響を受けるかを調べた結果を述べた。本章で得られた知見を以下にまとめる。

- ◆ Si(111)と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)を基板として AlN 薄膜を作製した結果、Si 基板上に作製した薄膜には多数のクラックが生じた。結晶性においても、サファイア基板を用いた AlN 薄膜が優れていた。サファイア基板の方が、格子ミスマッチが小さいためであると考えられる。
- ◆ 室温から 1400°C に至るまでの範囲で成膜温度を変化させ、その影響を調べた結果、1000°C までは成膜温度が高いほど結晶性が向上した。1000°C 以上で結晶性はほぼ一定となったので、AlN 薄膜作製においては、1000°C 以上が必要であることが明らかになった。
- ◆ レーザー強度の影響を調べた結果、10 J/cm<sup>2</sup> よりも 1 J/cm<sup>2</sup> 程度で作製する方が、結晶性の高い AlN 薄膜が得られた。また、レンズ焦点からターゲット位置を少しずらし、プルームの広がりを抑えることによって、成長速度も速くすることができた。
- ◆ 作製された AlN 薄膜は、雰囲気窒素ガス圧によって大きく影響をうけた。10<sup>-6</sup>~10<sup>-2</sup> Torr の範囲では、c 軸配向した連続膜が得られた。10<sup>-1</sup> Torr 以上からはグレイン構造を持ったナノ結晶 AlN 薄膜が得られ、さらに配向性も変化した。4.0×10<sup>-1</sup> Torr では、a 軸配向性が支配的であり、窒素圧が増えると c 軸配向性が回復し始め、4.0 Torr で、c 軸配向したナノ結晶 AlN 薄膜となった。
- ◆ 10<sup>-2</sup> 以下の低ガス圧条件においても、AlN 薄膜は窒素圧力による影響をうけた。この領域では、ガス圧が高くなるほど結晶性が劣化し、表面モフォロジーも低下した。ガス圧が高くなるとプルームと雰囲気窒素ガスとの衝突が増加し、飛行粒子のエネルギーが低下する。それに伴い、基板表面での表面拡散エネルギーが低下するために、グレイン構造化が進むことが

原因であると考えられる。プルームと雰囲気窒素ガスとの衝突は膜組成にも影響を及ぼし、ガス圧が高いほど膜中の窒素組成比が増加した。

- ◆ 最適な条件で作製した AlN 薄膜についてその品質を評価した結果、サファイア基板上にエピタキシャル成長しており、その配向関係は、

成長方向：AlN(0001) || sapphire(0001)

面内方向：AlN[01 $\bar{1}$ 0] || sapphire[ $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0]

AlN[ $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0] || sapphire[ $\bar{1}$ 100]

であった。また、AlN (0002)回折ピークの X 線回折ロックアップカーブ半値幅は  $0.078^\circ$  (281 秒) と高い結晶性を持っていることが示された。さらに、2次元逆格子空間強度マッピングを測定することにより、ミスマッチが大きいエピタキシャル成長において一般的に出現する、モザイク構造を有していることを明らかにした。

- ◆ 最適な条件で作製した AlN 薄膜は、紫外領域まで高い透過率を維持していた。吸収係数プロットから導出したバンドギャップは  $6.05\text{ eV}$  と、文献値の  $6.2\text{ eV}$  にほぼ一致した。さらに、干渉フリンジから屈折率を算出した結果、 $n=2.2$  であり、文献値の  $n=2.1\sim 2.2$  に一致した。

第4章では、2ビームアブレーション法によって AlN に不純物をドーピングし、低抵抗 AlN 薄膜の作製を試みた。得られた知見を以下に示す。

- ◆ C、O を単独で AlN にドーピングしても、電気伝導性はほとんど変わらなかった。しかし、C と O を同時にドーピングすることによって AlN 薄膜に電気伝導性を持たせることに成功した。現在のところ AlN:C+O の室温での抵抗率は最低  $10^5\ \Omega\text{cm}$  程度であった。正確なホール測定が行えず、電気伝導タイプは不明なままである。
- ◆ 抵抗率の温度特性を測定し、AlN:C+O が半導体的な電気伝導を持っていることを確認した。また、その温度依存性より、ホッピング伝導の存在が示された。
- ◆ 吸収スペクトルにより導出した AlN:C+O の光学ギャップは  $4.1\text{ eV}$  であった。また、吸収係数プロットにすそ吸収が見られたことから、結晶性の劣化にともなうアモルファス成分の混入が生じていることがわかった。
- ◆ 不純物をドーピングした AlN は結晶構造が変化していることが明らかになった。特に、AlN:C+O では、電気伝導がなかったサンプルでは結晶構造が変化していないのに対し、電気伝導性を持つサンプルは c 軸が伸びる方向に結晶構造が変化していた。また、不純物ドーピングによって結晶性の劣化が生じていることも示された。格子間隔の変化と結晶性の劣化が電気伝導に寄与していると考えられる。しかしながら、C 単独ドーピングでも同じような結晶構造変化が生じているにもかかわらず、電気伝導が得られないことから、C と O の相互作用が電気伝導に影響していると考えられる。
- ◆ XPS によって結合状態を調べた結果、AlN:C における C はさまざまな結合が混じっているのに対し、AlN:C+O における C は主に Al と結合している可能性が示された。この C の結合様式が電気伝導性に寄与している可能性がある。

- ◆ 成膜温度を 1000°C から 1200°C に上げることで、電気伝導性を持たせたまま AlN:C+O の結晶性を向上させることが出来た。その抵抗率は室温で  $10^3 \Omega\text{cm}$  程度に下がっており、バンドギャップも 5.9 eV に増大していた。
- ◆ Si および Mg 不純物について調べた結果、Si、Mg は非常に AlN に混入しにくいことがわかった。そして、AlN:Si および AlN:Mg、AlN:Si+O、AlN:Mg+O 全てにおいて低抵抗化は達成できなかった。

#### 【バルク窒化物の作製】

第5章では、バルク窒化物結晶の必要性を示し、さらにその結晶育成の難しさを説明した。その後、Na を用いたバルク GaN 単結晶の育成を行い、結晶の大型化と成長メカニズムの解明を試みた結果について述べた。得られた知見を以下にまとめる。

- ◆ アジ化ナトリウムを Na・N 源として用いたバルク GaN 作製法において、育成条件の影響を調べた。その結果、高温ほど GaN 生成は促進されること、高圧ほど GaN 生成は促進されることわかった。GaN が生成される条件は、600°C 以上・75 atm 以上であった。この方法で得られた最も大きな結晶は 0.5 mm×0.5 mm、厚さ 0.01 mm 程度であった。
- ◆ ランダムな核発生を制御し、結晶を大型化するためにテンプレートとして Si、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiC、AlN 薄膜、GaN 薄膜を導入した。その結果、Si、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiC 上には成長がみられなかったが、AlN、GaN 薄膜上には六角グレイン構造を持った GaN がエピタキシャル成長しており、核発生場所を制御することに成功した。それにより、自然核発生ではわずかしかな GaN 結晶が成長しなかった 600°C においても、GaN 結晶が観察された。また、成膜温度が高いほど成長速度が速く、グレインが大きいことがわかった。
- ◆ 圧力を独立で制御し、さらなる育成条件の最適化を行うために、窒素源をアジ化ナトリウムではなく、高圧窒素ポンベにより外部から供給する方法を用いて育成を行った。その結果、最大 3 mm 程度の立体的な GaN を作製することに成功した。少なくとも 30 atm から GaN 結晶が生成され始め、結晶の成長は最高温度・圧力を保持している間にゆっくり生じていることが示された。

第6章では、Na を用いた方法でバルク窒化硼素およびバルク窒化アルミニウムの作製を試み、以下の知見を得た。

- ◆ Na を用いた方法で、微結晶（粒径約 1 μm）の六方晶窒化硼素（h-BN）が得られた。様々な育成条件で育成することにより 800°C・25 atm の条件が必要であることがわかった。
- ◆ Na を用いた方法で、800°C・100 atm において微結晶（粒径約 100 μm）の AlN が得られた。

本研究では、窒化物結晶作製における多くの重要な知見を得た。AlN 薄膜作製においては、低抵抗 AlN 薄膜の作製に成功した。この結果は、AlN の電子素子応用における第一歩であると考え

られる。また、Na を用いたバルク窒化物結晶作製において、核発生制御と過飽和度制御により、大型 GaN 結晶が作製できる可能性を示した。また、従来よりはるかに低温で BN が作製できることを示した。

これらの知見は、今後の窒化物結晶の分野において、大きな貢献を与えるものと結論づけることができる。

## 付録

### A.1 X線回折による結晶性の評価

結晶によるX線の回折は1912年に発見されてすでに80年以上になり、今では結晶解析に不可欠のものである。近年エピタキシー技術などのめざましい発展があり、成長結晶を評価しその結果をみてさらに成長条件を最適化することが行われている。そのような背景から、X線回折法も発展し、様々な測定方法が開発されてきた。本研究では、粉末X線回折法、複結晶X線回折法、逆格子空間強度マップ測定を用いてAlN薄膜の結晶性評価を行った。特に本研究では、複結晶X線回折法による、ロッキングカーブ測定を薄膜の結晶性評価の主な方法として用いている。そこで、ここではそれぞれの測定方法の原理を詳しく説明する。

#### A.1.1 X線回折の基本原理

まずX線回折の基本原理を説明する。結晶にX線が照射されると、結晶中の周期的配列により散乱X線が干渉しあい、ブラッグの回折条件を満たす特定方向にのみ回折X線が観測され、それ以外の方向には観測されない。回折X線が生じるためのブラッグの条件とは、「入射及び散乱X線の光路差が、入射X線の波長の整数倍に等しい」ことが成立することであり、式(A1.1)が成立することである。

$$2d \sin \theta_B = n\lambda \quad (\text{A1.1})$$

( $d$ : 結晶格子面間隔、 $\theta_B$ : ブラッグ角、 $\lambda$ : X線波長、 $n$ : 反射次数)

回折現象は逆格子空間で考えると便利である。式(A1.1)を逆格子空間で表すと、結晶の逆格子点  $\mathbf{H}$  ( $|\mathbf{H}| = 1/d$ ) とエバルト球 (半径  $1/\lambda$  の球、 $\lambda$  はX線の波長) が交わったときに回折が生ずると説明できる。

本研究で行った全てのX線回折測定は、X線源として銅の特性X線である、 $\text{CuK}\alpha_1$  線 ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) を用いた。回折X線の検出方法はいくつかあるが、本研究ではシンチレーションカウンターを用いてX線を計数する方法を用いている。この方法では、試料に対するX線の入射角を  $\omega$ 、検出器の角度を  $2\theta$  とし、 $\omega$  と  $2\theta$  をスキャンすることにより回折プロファイルを得る。いくつかのスキャンモードがあるが、 $\omega$  の倍の大きさで  $2\theta$  を動かす「 $2\theta/\omega$  ( $2\theta/\theta$ ) スキャンモード」、 $2\theta$  を回折

角に固定して $\omega$ だけをスキャンする「 $\omega$ スキャンモード」を主に用いる。それぞれのスキャン方法を逆格子空間で見ると、図(A.1.1)のようになる。ここでは対称反射の場合のみを考えている。図の、太い灰色の矢印で示した場所にある逆格子点をスキャンする。

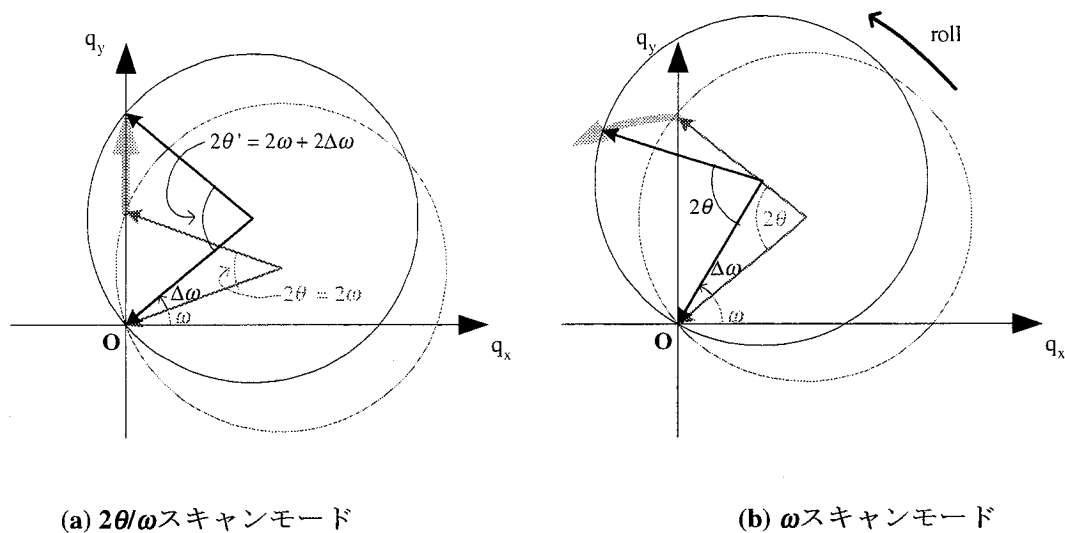


図 A.1.1 スキャンモード

### A.1.2 粉末X線回折法の原理

粉末X線回折装置とは、無機、金属化合物の固体物質に特性X線を照射し、その物質に特有なX線回折図形を測定する装置をいう。単結晶物質を対象とする単結晶X線回折装置と区別する意味で粉末X線回折装置と呼ばれている。すなわち、粉末状結晶や多結晶体が分析対象物質であり、その物質を構成している化合物の原子の規則的配列を調べることを主な目的としている。

試料が多結晶体の場合、ブラッグ条件を満足する結晶子が無数に含まれ、それらが完全にランダムな方向を向いていることになる。従って、逆格子点は、原点Oを中心とした同心球の集合体となる(図A.1.2)。 $2\theta/\omega$ スキャンモードを行うと、結晶のブラッグ回折を満足する全ての格子面からの回折ピークを観察することが出来る。データは、回折角( $2\theta$ )を横軸に、回折線強度を縦軸にしたスペクトル図形で得られる。

粉末X線法では、実際の回折データ(混合物でも可)と既存の単一化合物の回折データとの比較から、つまり、格子面間隔( $d$ )と相対強度( $I$ )を比較して、その化合物が同定される。結晶性化合物はそれぞれ固有の回折X線データパターンを有しているため、未知試料がどの既知化合物のデータパターンと一致するかを検索することになる。X線回折で得られるデータパターンは原子配列の規則性を反映したものであるから、化学組成が同一で構成の異なる結晶形の相違判定等に威力を発揮する。2種以上の化合物からなる混合物の場合でも、それぞれの化合物の同定分析をすることができる上に、単なる混合物か固溶体形成かの判断にも威力を発揮する。一般的に

いて、原子配列の規則性が不十分な結晶や結晶性の低い固体になると、回折強度は減少し、スペクトルピークは広帯化する。

本研究の粉末X線回折測定は、RINT2500（理学電器社製）で行った。前述のように、X線源としては、銅の特性X線のCuK $\alpha$ 線を用いている。その他の波長のX線をカットするために、Niフィルターを使用しているが、CuK $\alpha$ 線には、近い波長帯にCuK $\alpha_1$  ( $\lambda = 1.5406$  A)とCuK $\alpha_2$  ( $\lambda = 1.5444$  A)の二つの特性X線が存在するため、NiフィルターではCuK $\alpha_1$ のみを取り出すことはできない。従って、得られるX線回折プロファイルには、CuK $\alpha_1$ とCuK $\alpha_2$ の二種類の波長のX線により生じた回折ピークが現れ、CuK $\alpha_1$ による主ピークの高角度側の肩に約1/2の強度でCuK $\alpha_2$ の副ピークが現れる。

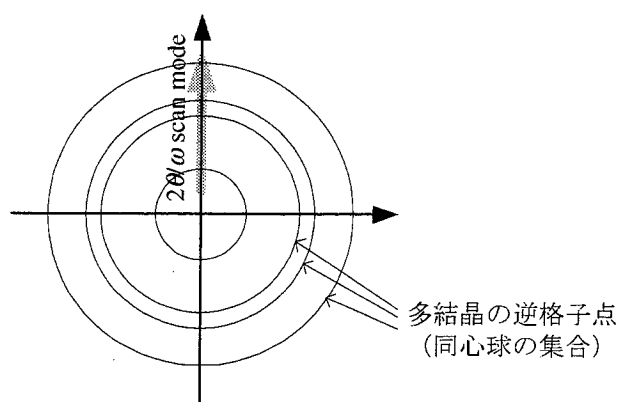


図 A.1.2 多結晶の逆格子点

### A.1.3 ロッキングカーブ測定の原理

前節で説明したように、試料の結晶性が悪い場合、回折線は広帯化する。この現象を利用して、試料の結晶性をX線回折の広がり、つまりプロファイルの半値幅によって評価することができる。単結晶の場合、回折線の広がりや強度は数秒程度と極めて細くなる。しかし、実際にX線源から放射されるX線は、広がり分布と波長分布を持つため、完全性の高い結晶を評価するには精度が不十分となる。そこで、試料以外に1個あるいはそれ以上の結晶をもちいることにより、X線の波長域を制限するモノクロメータとしての働きと、X線束の平行性を高めるコリメータとしての働きを持たせ、精密測定を可能にした方法を複結晶X線回折法という。モノクロメータの個数と配置でいくつかの種類があるが、本研究では(-, +, +)配置3結晶X線回折装置（理学電機社製 SLX2000）を用いた。図 A.1.3 に装置の概略図を示す。

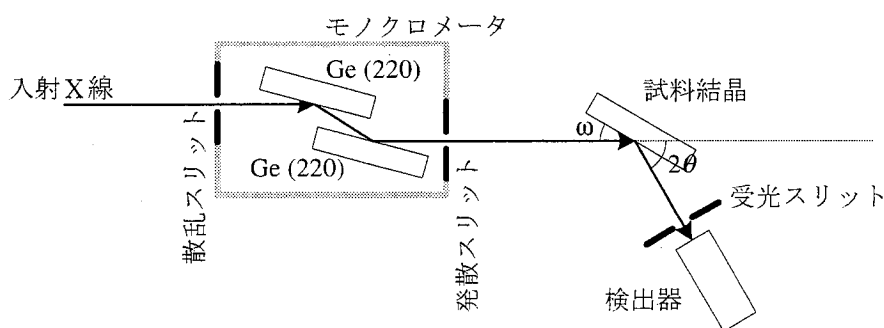


図 A.1.3 3 結晶 X 線回折装置の概略図

単色・平行な X 線を AlN 薄膜に入射したとき、回折線を広帯化させる主な要因は次の二つである。

- (i) 配向性分布 (結晶軸の方位分布)
- (ii) 格子定数分布

これらの要因は逆格子点のばらつきで解釈できる。図 A.1.4 に結晶性が不完全な結晶の逆格子点を示す (濃淡で逆格子の密度を表している。表示枠の中心付近で最大密度を持つと考える) とエバルト球を示す。原点  $\mathbf{O}$  と逆格子点を結んだベクトルが逆格子ベクトル  $\mathbf{H}$  であり、その向きが結晶軸の方向を表しているので、 $\Delta\theta_1$  は配向性分布 (結晶軸の方位分布) を表す。ベクトル  $\mathbf{S}_D$  の先端 (エバルト球上) が X 線検出器の位置である。入口に受光スリットを設置した X 線検出器を  $2\theta_B$  の位置に固定してサンプル結晶のみを回転する、 $\omega$  スキャンモードで得られる X 線回折強度曲線の半値幅は図 A.1.4 から明らかなように  $\Delta\theta_1$  であり、配向性分布に関する情報が得られる。次に、 $\Delta\theta_2$  の持つ意味について説明する。ブラッグの法則より

$$\Delta d/d = -\cot \theta_B + \Delta\theta_2 \quad (\text{A.1.2})$$

が導出される。よって、 $\Delta\theta_2$  は格子定数分布 ( $\Delta d/d$ ) に対応した値であることが分かる。 $\Delta\mathbf{H}$  も同じ方位の逆格子点分布の半値幅であるから格子定数分布に対応し、 $\Delta\theta_2$  と次式で関連づけられる。

$$\Delta\mathbf{H} = -(1/d) (\Delta d/d) = (1/d) \cot \theta_B + \Delta\theta_2 \quad (\text{A.1.3})$$

図 A.1.4 から明らかなように、 $\Delta\mathbf{H}$  がエバルト球を切るときの回折角の広がり、受光スリットを設置した X 線検出器 (角速度  $2\theta$ ) とサンプル結晶 (角速度  $\omega$ ) を同時に回転させる、 $2\theta/\omega$  スキャンモード測定で得られる X 線回折強度曲線の半値幅である。この半値幅は  $2\Delta\theta_2$  であるので、 $\Delta\theta_2$  は  $2\theta/\omega$  モードによる X 線回折プロファイルから求められる。

さらに、検出器の前のスリットを開放にして、 $\omega$  スキャンモードでスキャンした場合、検出角度が広くなり、通常  $2\Delta\theta_2$  よりも十分広くなる。そのため、この測定で得られるプロファイルは、図 A.1.4 で全ての逆格子点が、エバルト球を通過する間の強度曲線であり、その半値幅  $\Delta\theta$  はだいたい、 $\Delta\theta \approx \Delta\theta_1 + \Delta\theta_2$  の関係にある。つまり、この半値幅  $\Delta\theta$  は面方位分布と格子定数分布、両方



の情報を含むことになる。この、検出器のスリットを開放にして $\omega$ スキャンする測定を、ロッキングカーブと呼び、結晶性の評価に用いられる。

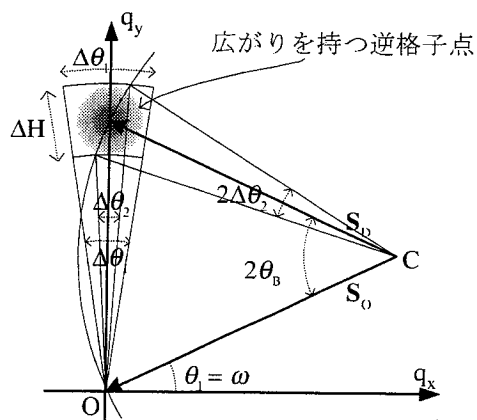


図 A.1.4 不完全結晶のエバルト球構成

#### A.1.4 逆格子空間強度マッピング

前節までで説明したスキャンモードは、一次元の逆格子空間の強度分布を調べるものであった。このスキャンを、少しずつずらしながら繰り返し測定すると、逆格子点近傍の強度分布を二次元的に調べることが出来る。

具体的なスキャン手順は次のようになる。 $2\theta/\omega$ スキャンにより強度データを得る。1つのスキャンを終えた後、リンク点に戻り、 $\omega$ 角を一定間隔ずらし新たなリンク点とし同様のスキャンを繰り返すという方法になる。逆格子空間においてどのようにスキャンしているのかを図 A.1.5 に示す。

この方法によって、サンプルの逆格子点の分布を視覚的に見る事が出来る。

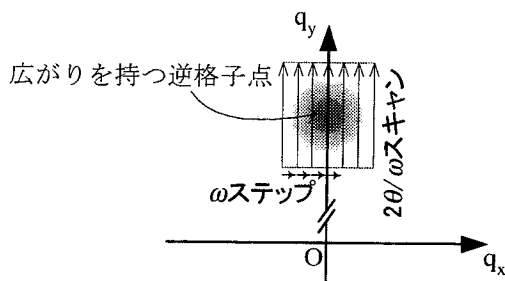


図 A.1.5 逆格子空間強度マップの測定方法

## A.1.5 非対称回折

ここまでは主に入射角と出射角が等しい、対称回折について回折してきた。しかし、対称回折では、サンプル表面に対して垂直な方向の逆格子しか評価できない。そこで、ここからは非対称回折によって面内の結晶構造に関して調べる方法について述べる。ここでは、AlN や GaN のように、六方晶型の結晶構造を用いて説明する。

非対称回折をとらえるには、図 A.1.6 に示したように、あおり角を使うか使わないかの二通りの方法がある。(a)の、あおり角を使わない方法では、 $\omega = \theta - \Delta$ となるので、 $\theta < \Delta$ となるような結晶面では測定が行えない。本研究において行った非対称回折測定を実行するための各軸の条件を以下に記す。

表 A.1.1 非対称回折測定のための条件

	$2\theta$ (deg.)	$\Delta$ (deg.)	$\theta - \Delta$ (deg.)
AlN ( $10\bar{1}1$ )	37.915	61.5795	-42.622
AlN ( $10\bar{1}3$ )	66.049	31.6314	1.3931
GaN ( $10\bar{1}1$ )	36.96	61.9486	-24.9886
sapphire ( $10\bar{1}4$ )	35.134	38.2446	-3.1106

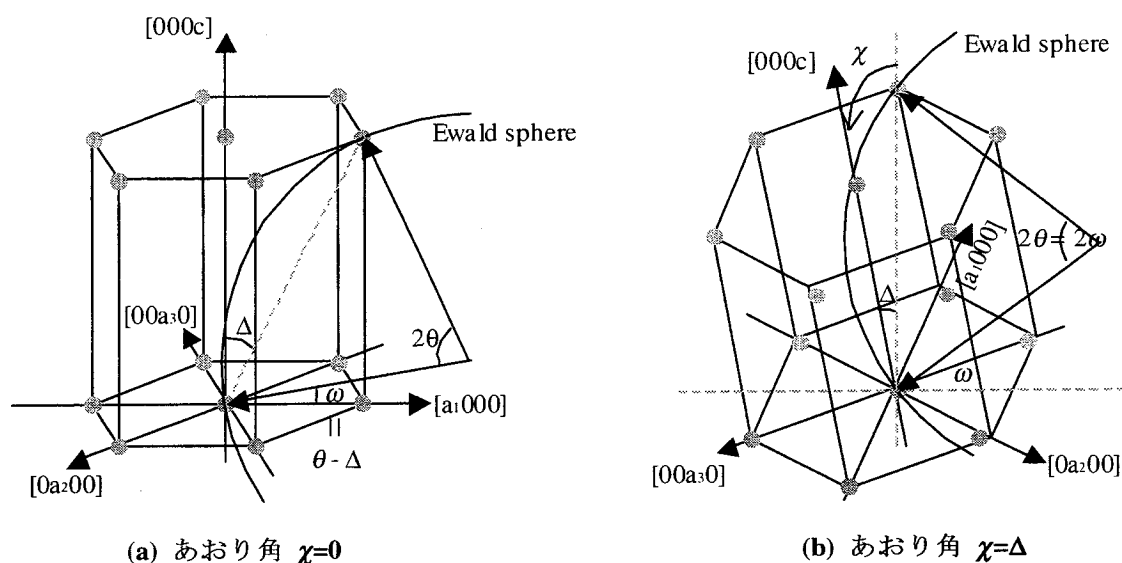


図 A.1.6 非対称回折の測定方法 (逆格子空間)

この非対称回折より、AlN のように基板面に対して c 軸配向している薄膜の a 軸長を見積もることができる。本研究では AlN ( $10\bar{1}3$ )面からの回折を用いて a 軸長を計算している。まず、対称回折において  $2\theta/\omega$  スキャンを行い、c 軸長:  $d_c$  を求める。次に、図 A.1.6 (a) のようにセッティン

グを行い、AIN ( $10\bar{1}3$ )面からの回折をとらえる。そして、回折が生じるポイント付近で  $2\theta/\omega$  スキャンを行い、 $d_{10\bar{1}3}$  を求める。これらの実験結果より、次式を用いて a 軸長： $d_a$  を導出できる。

$$d_{10\bar{1}3} = \sqrt{\frac{1}{\frac{4}{3}d_a^{-2} + 9d_c^{-2}}} \quad \therefore d_a = \sqrt{\frac{4}{3d_{10\bar{1}3}^{-2} - 9d_c^{-2}}} \quad (\text{A.1.4})$$

この測定方法での精度は、よくコリメートされた X 線を用いれば、ほとんどピーク位置の決定精度に依存する。

### A.1.6 $\phi$ スキャン測定

ここまでは、走査軸として  $\omega$  と  $2\theta$  を用いた測定について述べてきた。その他の走査軸として、サンプル面内回転である  $\phi$  軸を用いて面内の配向性を調べる方法がある。ここでは、AIN や GaN のように、六方晶型の結晶構造を持つ結晶の  $\{10\bar{1}1\}$  面からの回折を利用した  $\phi$  スキャン測定について説明する。六方晶構造を持つ結晶は、図 A.1.6 (a) のような逆格子を持つ。前節で解説したように、 $\omega$ 、 $2\theta$ 、あるいはサンプルのあおり  $\chi$  を調節して、 $(10\bar{1}1)$  の逆格子点にエワルト球が通るように配置する。そして、面内回転である  $\phi$  を  $360^\circ$  回転させると、 $(10\bar{1}1)$ 、 $(01\bar{1}1)$ 、 $(\bar{1}101)$ 、 $(\bar{1}011)$ 、 $(0\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}01)$  の 6 つの逆格子点をエワルト球は通ることになる（これら 6 つの面は等価な面であり、 $\{10\bar{1}1\}$  で表される）。従って、横軸を  $\phi$  angle、縦軸を X 線の強度としてプロットすると、 $60^\circ$  間隔でピークが現れるようなプロファイルとなる。そのようなプロファイルは、面内に配向していることを表す。c 軸には配向しているが、面内には配向していないようなサンプルの場合、図 A.1.7 (b) のような逆格子となり、 $\phi$  スキャンを行ってもピークは得られない。

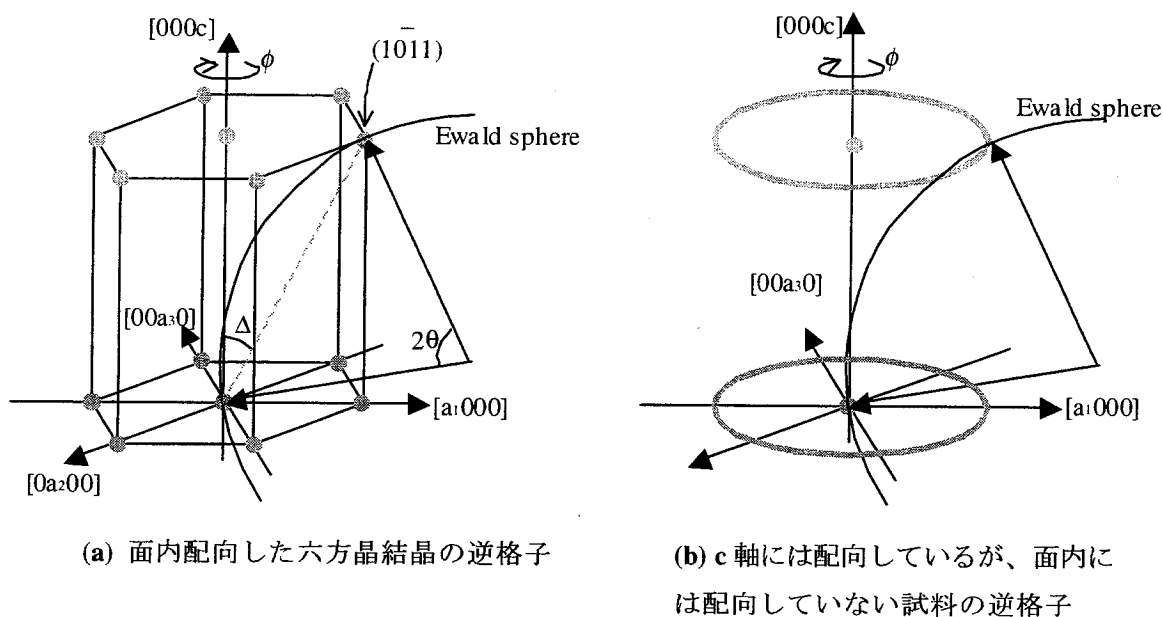


図 A.1.7  $\phi$  スキャン測定概念図

## A.2 X線光電子分光法

X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) は、固体表面にX線を照射し、光電効果により表面から発生する光電子のエネルギーと強度を測定することにより、表面に存在する元素の数と種類を同定する方法である。エネルギー分解能に優れた分光器を使うことにより、存在する元素の結合状態に関する情報を得ることができ、そのために ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) と呼ばれることもある。

照射するX線のエネルギー $h\nu$ 、放電電子の運動エネルギー $E_K$ 、束縛エネルギー $E_B$ の間には次のような関係がある。

$$E_B = h\nu - E_K - \phi \quad (\text{A.2.1})$$

ここで、 $\phi$ は分光器の仕事関数である。このエネルギー模式図を図 A.2.1 に示す。XPS 測定においては、電子のエネルギーを表記する際に通常束縛エネルギーが用いられる。分光器の仕事関数は標準試料である Ag-3d<sub>5/2</sub> ピーク ( $E_B$ : 368.20 ± 0.025 eV、 $E_K$ : 885.40 ± 0.025 eV) を用いて求める。X線のエネルギー $h\nu$ は一定 (MgK $\alpha$ 線: 1253.6 eV) なので、基準をフェルミ準位にとることにより、上式から  $E_B$  が求められる。本研究で用いた XPS 装置、AXIS165x (KRATOS 社) の概要を表 A.2.1 に示す。(AXIS165x で測定値として表示される  $E_K^*$  は、分光器の仕事関数をオフセットとして既に組み込んだ値である。つまり、 $E_K^* = E_K + \phi$  であり、 $E_B = 1253.5 - E_K$  (eV) である。)

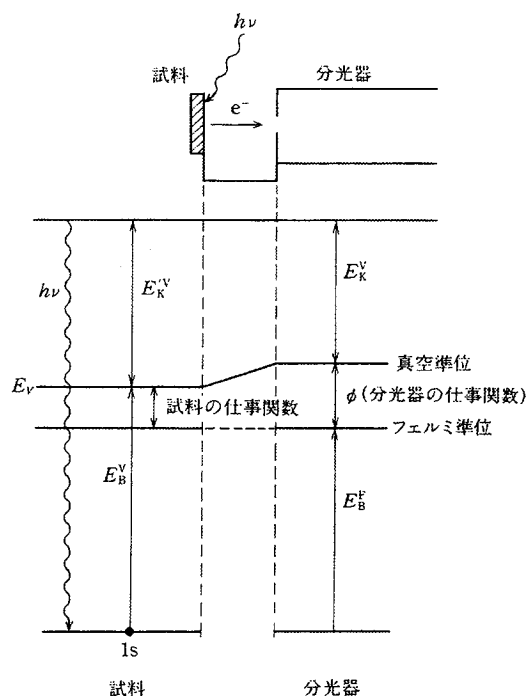


図 A.2.1 XPS の原理

表 A.2.1 XPS 装置 (AXIS-165x) の概要

X線源	アノード : Mg K $\alpha$ (12kV, 10mA) 励起エネルギー : 1253.6 eV
分光器	同心半球電場型 分解能 : 25 meV Pass Energy : 40 eV Magnification : slotm (分析範囲 : 0.7 mm $\times$ 0.3 mm)
スパッタ用イオン銃	ガス種 : Ar 加速電圧 : 2.5 kV エミッション電流 : 15mA

XPS 測定では、試料と外部との間に荷電粒子のやりとりがある。試料が導電体の場合は、光電子が放出されて試料中の電荷バランスが崩れても、アースとの間で電荷のやりとりを行うことにより実際には電荷バランスが常に保たれている。従って試料のポテンシャルは均一で安定に保たれ、エネルギー値が測定中にシフトしたりすることはない（その際の電荷のやりとりは sample current としてモニターできる）。一方、試料が半導体や絶縁体の場合は、試料とアースとの間で電荷のやりとりを行うことができないので、光電子放出により試料は正に帯電する。従って、光電子ピークは高束縛エネルギー側にシフトするが、試料の観測領域全体にわたって均一に帯電せず、しばしばピーク幅が広がる。XPS では、化学状態の分析が主な目的なので、束縛エネルギーの値を正確に知ることが重要であるため、帯電を補正する必要がある。本研究では、試料に低エネルギーの電子線を照射して、光電子放出により不足している分の電子を補っている。この帯電中和システムは、フィラメントと電極プレートで構成され、静電レンズシステムの底部に取り付けられている。磁気レンズによって生成される磁界を用いて低エネルギー電子をフィラメントから試料へ放出させる。最適な条件に調整された帯電中和システムは、オーバーコンペンセーションの傾向があり、より低い結合エネルギーでのピークになる。シフトはフィラメントバイアスとチャージバランス電圧の間の値になる。このオーバーコンペンセーションの割合を調べるために、さらに真空容器中の残留ガス吸着に由来する C 1s の束縛エネルギーを目安に補正を行っている。

XPS はごく表面層の情報のみが観測される。従って、大気にさらした試料は水などの吸着や、表面酸化層が形成されている可能性がある。そのため、試料自身の正しい情報を観測するには表面層をエッチングする必要がある。また、深さ分析を行う時にもエッチングが用いられる。本研究では、Ar イオンスパッタリングによるエッチングを行っている。その際、Ar イオンによってチャージバランスが崩れ、ピークがシフトすることがある。さらに、イオン衝撃によって生じたダメージによっても大きく XPS ピークが変化することがあるので注意が必要である。また、スパッタされた物質が試料表面に再付着する可能性があることにも留意すべきである。本論文での XPS 測定は、全て Ar イオンスパッタリングによるエッチングを 10~30 分を行い、表面汚染層を除去した後に測定を行った結果である。

XPSによる組成比の定量には相対感度法を用いた。この方法は、基準の物質に対する元素 $\alpha$ の純物質(または化合物)の相対感度を $S_\alpha$ として、 $i$ 個の元素からなる表面層の元素の濃度(at. %);  $C_\alpha$ を

$$C_\alpha = (I_\alpha/S_\alpha) / \Sigma(I_i/S_i) \quad (\text{A.2.2})$$

なる方法で求める方法である。ここで $I_i$ はピークの面積である。各元素に対する相対感度は装置のデータベースの値を用いている。

## 謝辞

本研究は大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻・物性工学講座電気物性工学領域において行われたものであります。終始、ご指導およびご鞭撻を賜りました佐々木孝友教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本論文の作成にあたり、貴重な時間を割いて直接のご指導を賜りました伊藤利道教授、杉野隆助教授に感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、適切かつ有益なご指導、ご助言を賜りました森勇介助教授、吉村政志助手に感謝の意を表します。

大学院在学中にご指導賜りました松浦虔士教授、熊谷貞俊教授、辻毅一郎教授、平尾孝教授、中塚正大教授、山中龍彦教授、斗内政好教授に感謝の意を表します。

本研究の実験を遂行するにあたり、多大なご助力をいただきました、小川哲也博士（現三菱電機（株））、葉玉牽博士、矢野雅一氏（現松下電器（株））、山岡正拓氏、恩田衛氏、甲斐靖則氏、岩橋友也氏に深く感謝いたします。

学位論文執筆の苦楽を共にした影林由郎氏（ウシオ電機（株））、胡章貴氏、古屋博之氏、牧尾諭氏（日立金属（株））に深く感謝いたします。

本研究の遂行に際し、ご助力いただきました周望龍博士、岩井真博士（現日本ガイシ（株））、宮本晃男博士（現日立金属（株））、八木弘雅博士（現三洋電機（株））、稲垣勝人氏（現島津製作所（株））、中島聡司氏（現シャープ（株））、梅村信弘博士、小島哲夫博士（三菱電機（株））、藪崎純子さん、田口彰氏（現九州電力（株））、西島啓介氏（現シャープ（株））、原村章司氏（現三菱電機（株））、松原未央氏（現大阪ガス（株））、神村共住博士、安達宏昭氏（現日本ガイシ（株））、井上輝哉氏（現キャノン（株））、北川智博氏、小林泰輔氏（現日本鋼管（株））、園部裕之氏（現三菱重工業（株））、青山俊洋氏（現トヨタ自動車（株））、貴田真二郎氏（現ソニー（株））、高場芳朗氏（現シャープ（株））、高橋義典氏（現オリンパス（株））、中井一人氏（現NEC（株））、東山哲治氏（現オムロン（株））、三上祐史氏、村瀬幸紀氏（現国税庁）、山田逸成氏（現三洋電機（株））、和田由宇子さん（現青山特許事務所）、村松研一氏（ニコン（株））、岩井敬氏、伊賀大介氏、澤田浩明氏、牛山直樹氏、小野利一氏、川村憲一郎氏、渡辺隆裕氏、大塚茂樹氏、常定扶美さん、福本悟氏、保田繁樹氏、中尾日六士氏（堺化学（株））、酒井博氏（浜松ホトニクス（株））、山寄一郎氏（シャープ（株））に感謝いたします。

研究遂行に際し、ご助力、ご助言をいただきました大阪大学工学部電気系諸先生方に感謝の意を表します。

研究遂行や論文作成に際し、ご協力いただきました秘書の白井宏子さんをはじめ、電気物性工学講座諸氏に感謝します。

最後に生活面、精神面で支えてくれた両親、祖母、兄弟に厚く御礼申し上げます。

2001年1月 岡本光央

岡本光央

# 研究業績

## 【学術論文】

1. "Epitaxial Growth of AlN Thin Films on Sapphire by Pulsed Laser Deposition and Effect of N<sub>2</sub> Ambient on Crystallinity"  
Japanese Journal of Applied Physics, **38** (1999) 2114 - 2115.  
M. Okamoto, Y. Mori and T. Sasaki
2. "Epitaxial aluminum nitride thin films grown by Pulsed Laser Deposition in various nitrogen ambient"  
Diamond and Related Materials, **9** (2000) 516 - 519.  
M. Okamoto, M. Yamaoka, Y. K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki
3. "Ohmic character of doped AlN films"  
Diamond and Related Materials, in print.  
M. Okamoto, Y. K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki
4. "Fabrication of conductive AlN thin films by simultaneous doping of carbon and oxygen"  
To be submitted.  
M. Okamoto, Y. Kai, Y. K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki
5. "AlN Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition - Effect of Growth Ambient -"  
Diamond Films and Technology **6** (1996) 87 - 94.  
T. Ogawa, M. Okamoto, H. Yagi, Y. Mori, A. Hatta, T. Ito, T. Sasaki and A. Hiraki
6. "Aluminum Nitride Thin Films Grown by Plasma-Assisted Pulsed Laser Deposition"  
Applied Surface Science, **113/114** (1997) 57 - 60.  
T. Ogawa, M. Okamoto, Y. Mori and T. Sasaki
7. "Growth of AlN Thin Films on (111) and (000) Silicon by Pulsed Laser Deposition in Nitrogen Plasma Ambient"  
Diamond and Related Materials, **6** (1997) 1015 - 1018.  
T. Ogawa, M. Okamoto, Y. Y. Khin, Y. Mori, A. Hatta, T. Ito, T. Sasaki and A. Hiraki
8. "Control of Nucleation Site and Growth Orientation of Bulk GaN Crystals"  
Japanese Journal of Applied Physics, **38** (1999) L1121 - L1123.  
M. Yano, M. Okamoto, Y. K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki
9. "Na: A New Flux for Growing Hexagonal Boron Nitride Crystals at Low Temperature"  
Japanese Journal of Applied Physics, **38** (2000) L300 - L302.  
M. Yano, Y. K. Yap, M. Okamoto, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki
10. "Growth of nitride crystals, BN, AlN and GaN by Using a Na Flux"  
Diamond and Related Materials, **9** (2000) 512 - 515.  
M. Yano, M. Okamoto, Y. K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki



## 【Proceedings】（審査あり）

1. "Aluminum Nitride Thin Films Grown by Plasma-Assisted Pulsed Laser Deposition on Si Substrate"  
Materials Research Society Symposium Proceedings, **468** (1997) 87 - 92.  
M. Okamoto, T. Ogawa, Y. Mori and T. Sasaki
2. "Influence of the Growth Atmosphere on the Properties of AlN Grown by Plasma-Assisted Pulsed Laser Deposition"  
Materials Research Society Symposium Proceedings, Volume **423** (1996) 391 - 396.  
T. Ogawa, M. Okamoto, Y. Mori and T. Sasaki

## 【Proceedings】（審査なし）

1. "Epitaxial Aluminum Nitride Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition"  
ADC/FCT '99 Proceedings, pp. 669 - 672.  
M. Okamoto, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki
2. "Fabrication of conductive AlN films by Pulsed Laser Deposition"  
Proceedings on International Workshop on Nitride Semiconductors 2000, in print.  
M. Okamoto, Y. K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki
3. "Fabrication of h-BN, AlN and GaN by Using a Na Flux"  
ADC/FCT '99 Proceedings, pp. 328 - 331.  
M. Yano, M. Okamoto, Y. K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki
4. "Growth and Characterization of Bulk GaN Single Crystal by Using Na Flux"  
Bull. Solid State Phys. and Appl. **4** (1998) 198-204.  
Y. Mori, M. Yano, M. Okamoto, T. Sasaki and H. Yamane

## 【国際会議発表】

1. M. Okamoto, T. Ogawa, Y. Mori and T. Sasaki  
"Aluminum Nitride Thin Film Grown by Pulsed Laser Deposition"  
International workshop on hard electronics 1997, Tsukuba, Ibaraki, Japan.
2. M. Okamoto, T. Ogawa, Y. Mori and T. Sasaki  
"Aluminum Nitride Thin Films Grown by Plasma-Assisted Pulsed Laser Deposition on Si Substrates"  
Materials Research Society 1997 Spring Meeting, San Francisco, California, USA.
3. M. Okamoto, Y. Mori and T. Sasaki  
"Aluminum nitride thin film growth by Pulsed Laser Deposition"  
International workshop on hard electronics 1998, Tsukuba, Ibaraki, Japan.
4. M. Okamoto, Y. Mori and T. Sasaki  
"Aluminum nitride thin films growth by Pulsed Laser Deposition"  
2nd International Symposium on Diamond Electronics Devices 1998, Osaka Univ., Osaka, Japan.
5. M. Okamoto, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki  
"Epitaxial Aluminum Nitride Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition"  
September 1999, Applied Diamond Conference/ Frontier Carbon Technology Joint Conference 1999,  
Tsukuba, Japan.

6. M. Okamoto, Y. Mori and T. Sasaki  
"Epitaxial aluminum nitride thin films grown by Pulsed Laser Deposition"  
September 1999, 10th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitride & Silicon Carbide, Prague, Czech.
7. M. Okamoto, M. Yano, Y. K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki  
"Heteroepitaxial Growth of Bulk GaN Crystals on AlN Thin Films by means of Na Flux Method"  
October 1999, 3rd International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, Karuizawa, Japan.
8. M. Okamoto, Y. K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki  
"Ohmic character of doped AlN films"  
September 2000, 11th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitride & Silicon Carbide, Porto, Portugal.
9. M. Okamoto, Y. K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki  
"Fabrication of conductive AlN films by Pulsed Laser Deposition"  
September 2000, International Workshop on Nitride Semiconductors, Nagoya, Japan.

### 【国内会議発表】

1. 岡本光央、小川哲也、森勇介、八田章光、伊藤利道、佐々木孝友  
「プラズマアシストレーザーアブレーション法による AlN 薄膜の成長」  
1996 年 9 月 第 57 回応用物理学会学術講演会 九州産業大学
2. 岡本光央、森勇介、佐々木孝友  
「レーザーアブレーション法による AlN 薄膜の作製」  
1998 年 3 月 第 45 回応用物理学関連連合講演会 東京工科大学
3. 岡本光央、森勇介、佐々木孝友  
「レーザーアブレーション法による AlN 薄膜の作製(2)」  
1998 年 9 月 第 59 回応用物理学会学術講演会 広島大学
4. 岡本光央、森勇介、佐々木孝友  
「レーザーアブレーション法による AlN 薄膜の作製」  
1998 年 第 12 回ダイヤモンドシンポジウム 東京大学
5. 岡本光央、森勇介、佐々木孝友  
「レーザーアブレーション法による AlN 薄膜の作製」  
2000 年 3 月 第 47 回応用物理学関連連合講演会 青山学院大学

### 【受賞リスト】

1. 岡本光央  
「炭素・酸素同時ドーピングによる導電性窒化アルミニウムの作製」  
第 2 回キャンパスベンチャーグランプリ O S A K A 大賞 (摂津信用金庫・日刊工業新聞社主催、2000)