スパッタ法による InN 薄膜—水素添加の影響—*

斎藤 順雄**・伊ヶ崎泰宏***

(受理1999年11月29日, 掲載決定2000年2月5日)

InN Films Prepared by Sputtering in N₂ and H₂
—Effects of H₂ Pressure on Film Properties—*

Nobuo SAITO** and Yasuhiro IGASAKI***

**(Takamatsu National college of Technology, Takamatsu 761-8058)

*** (Resereach Institute of Electronics, Shizuoka University, Hamamatsu 432-8011)

(Received 29 November, 1999, Accepted February 5, 2000)

Indium nitride thin films have been prepared by an rf magnetron sputtering from In target in N₂ and H₂ gas mixtures. The effects of H₂ partial pressure ratio R on the structural, optical and electrical properties of the films were investigated. With increasing R , the deposition rate of the films decreased, and the film structure was changed from crystalline phase with a hexagonal wurtzite structure to amorphous-like one. The bandgap, resistivity, carrier density and mobility also changed depending on R . In low R range, the resistivity was increased against R .

1. はじめに

インジウムターゲットと窒素ガスを用いた反応性スパッタ法によって作成される窒化インジウム (InN) 薄膜の諸特性は, 作成時の条件によって変化する¹⁾. InN は, 直接遷移型のⅢ—Ⅴ族半導体であり, 通常は窒素の空孔に起因すると考えられる n 形の特性を示し, 高い移動度をもつため, 各種のデバイス応用への可能性を秘めている²⁻³⁾. ところで, Ⅲ—Ⅴ窒素化合物において水素は共通の不純物であり, MOCVD 法などによる膜成長の過程において混入し, 薄膜の諸特性に影響を与える⁴⁻⁵⁾. そこで本稿では, H₂ と N₂ ガスを用いた反応性スパッタ法を用いて, 全圧に対する H₂ 分圧比を変化させて薄膜を形成し, 結晶性や電気・光学特性の変化について調べた結果を報告する.

2. 試料の作製

通常の高周波 (13.56 MHz) マグネトロンスパッタ装置を用いた. 薄膜は金属のインジウムターゲット

(99.99%, 100 ϕ × 2 t) を窒素及び水素ガス (99.9999%) 雰囲気中で反応性スパッタして, 石英板 (10 × 20 mm) 上に堆積された. 高周波電力 50 W, スパッタ圧力 1.3 Pa, 基板とターゲット間の距離は 45 mm とした. 背圧は 3×10^{-4} Pa 以下とし, 基板温度は特に制御はせず, 平均約 150°C であった. 水素ガスの全ガスに対する分圧比 R を 0~70% の範囲で変化させた. ターゲットの表面は, 各々の堆積終了後, 常に黒色であった. このことは, 窒素化合物層がスパッタ時にターゲット表面上に形成されることを示す.

薄膜の結晶性は, CuK α 線を用いた X 線回折 (Rigaku: XRD-II A) によって分析した. 膜厚は, 触針式膜厚計 (Sloan: Dektak II A) によって nm 単位で測定した. 薄膜の電気抵抗率は, van der Pauw 法によって測定した. キャリア濃度とホール移動度は, ホール効果を用いて測定した. 可視~近赤外光領域の透過率と反射率の測定には, 二光束型の分光光度計 (Shimadzu: UV-3100) を用いた.

3. 実験結果と検討

すべての薄膜試料は透明な茶褐色であり, 高い導電率の n 形半導体であった. X 線回折パターンにおいては,

* 平成11年11月11日 第40回真空に関する連合講演会において講演

** 高松工専 (〒761-8058 高松市勅使町355)

*** 静大電子研 (〒432-8011 浜松市城北3-5-1)

Fig. 1 Deposition rate of InN film as a function of partial pressure ratio R of hydrogen.

Fig. 2 Variation of X-ray-diffraction (XRD) pattern of InN films with R .

(0002)および(0004)ピークが観測され、薄膜が六方晶系の wurtzite 構造の結晶粒で構成されることを示す。また堆積終了後のターゲット表面についても同様の結果が得られた。このことは、高周波放電によって形成される原子状窒素（反応式： $N_2^+ + N_2 \rightarrow N_2 + N^+ + N$ によって生成³⁾）の分圧が、ターゲットに近い領域で十分に高く⁶⁾、結果的にターゲットの表面層が十分に窒素化されることを示す。形成された薄膜においては、(0002)のピークが顕著であることから、薄膜がC軸配向であることが示唆される。

Fig. 1は、薄膜の堆積速度の水素ガス分圧比 R への依存性である。若干ばらつきはあるが、全体的には R の増加とともに、堆積速度は増加傾向にある。 R の増加（窒素分圧の低下）によっても窒素化によるターゲット表面の黒化状況に大きな変化はみられなかった。しかし、 R の増加による堆積速度の増加は、ターゲットの窒素化の低下あるいはスパッタ粒子とガス分子の衝突に関わる輸送率の増加を反映している可能性が考えられる。

Fig. 2は、 R の変化によるX線回折パターンの変化

Fig. 3 Intensity of (0002) peak of XRD normalized by film thickness.

Fig. 4 Optical absorption spectra expressed as α^2 .

である。 $R=0\%$ では、wurtzite 構造の結晶粒の形成を示す明確な回折ピークが見られるが、 R の増加に伴って次第にピークが弱くなり、半値幅が増加する傾向がみられる。Fig. 3は、X線回折の(0002)ピーク強度を膜厚によって規格化した値の R による変化を示す。ばらつきはあるが、 R の増加に伴って、強度が低下する傾向がみられ、結晶性が低下してアモルファスに近い状態に移行することがわかる。

Fig. 4は、可視～近赤外領域の透過率、反射率から求めた吸収スペクトルである。またこれらのスペクトルから得られるバンドギャップをFig. 5に示す。Fig. 4は、 $R < 40\%$ の試料に対する α^2 表示による吸収スペクトルである。 $R=20\%$ では、スペクトルは $R=0\%$ に比較して約0.3 eV 高エネルギー側にシフトし、 $\alpha^2 = \alpha_0^2(h\nu - E_g)$ より得られる E_g は、約2.5 eV 前後に分布している。 $R \geq 40\%$ の試料においては、スペクトルは上式には十分にフィットしないので、アモルファス薄膜に対するプロット： $\alpha h\nu = B(h\nu - E_0)^2$ を適用した⁷⁾。これから得られた光学ギャップ E_0 は急激に減少している。今回は組成

Fig. 5 Bandgap energy as a function of R .

分析を行っていないので明確な判断はできないが、 R の増加による窒素組成比の低下に起因する可能性が考えられる。

Fig. 6 は、薄膜の抵抗率、キャリア濃度及びホール移動度の R 依存性である。低い R では、水素の導入により抵抗率は増加し、キャリア濃度は減少している。多結晶薄膜においては、移動度は結晶粒のサイズ即ち散乱断面積に依存して変化する。また、 n 形半導体では結晶粒界に吸着した酸素によってキャリアがトラップされ、キャリア濃度が低下するとともに結晶粒表面のポテンシャル障壁が高くなって移動度が減少する⁹⁾。X 線回折パターンにおける半値幅の増加を考慮すると、Fig. 6 の結果はこれらに起因する可能性がある。なお、窒素のみを使用した反応性スパッタ法においては、基板へのセルフバイアスによるイオン衝撃、即ち、基板からの原子状窒素の再スパッタ⁸⁾によって窒素の空孔が形成されてドナーとして機能することがわかっている²⁾。このような窒素の空孔への水素の寄与については今回は明確な判断はできないが、興味深い点である。

高い R における電気特性の R 依存性は、バンドギャップの結果と同様に窒素組成比の変化に関係している可能性が考えられる。ただしこれについては、今後の検討課題である。

4. ま と め

窒素と水素を用いた反応性スパッタ法によって窒化インジウム薄膜を作製する際に、水素分圧比 R が膜特性に及ぼす影響を調べた。 R の増加とともに、wurtzite 構造の結晶性が低下してアモルファス性に近い状態に移行し、エネルギーギャップも変化する。また、低い R の水素の導入によって、抵抗率が増加し、キャリア濃度が

Fig. 6 (a) Electric conductivity, (b) Carrier concentration, and (c) Hall mobility, as a function of R .

低下する。これらは、結晶粒の変化に依存している可能性が示唆される。

〔文 献〕

- 1) 斎藤順雄, 伊々崎泰宏: 真空, 42 (1999) 272.
- 2) W. A. Bryden and T. J. Kistenmacher: *Properties of Group III Nitrides* (ed. J. Edgar, Inspec publication, 1994) p. 117.
- 3) B. R. Natarajan, A. H. Eltoukhy and J. E. Greene: *Thin Solid Films*, 69 (1980) 201.
- 4) S. J. Pearton (ed.): *Hydrogen in Compound Semiconductors*, (Trans-Tech, Zurich, 1993).
- 5) J. Zavada, R. Wilson, C. Abernathy and S. Pearton: *Appl. Phys. Lett.*, 64, 2724, (1994).
- 6) C. P. Foley and T. L. Tansley: *Appl. Surf. Sci.* 22/23 (1985) 663.
- 7) J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu: *Phys. Stat. Sol.*, 15 (1966) 2043.
- 8) J. L. Vossen and J. J. Cuomo: *Thin Film Processes* (Academic, New York, 1978), p. 50.
- 9) P. Ponaszwicz, R. Littbarski and M. Grunze: in *Current Topics in Materials Science*, edited by E. Kaldis (North Holland, Amsterdam, 1981), p. 397.