原子層エピタキシー法による InN 半導体薄膜

東海大学工学部，現在：(株)東芝研究開発センター 樋口 和人
 東海大学工学部，現在：(株)東芝半導体事業部 海野 晃 男
 東海大学教授；工学部通信工学科 白石 正*

1. はじめに

Ⅲ-V 族化合物半導体に GaAs, InSb, InP などがあり，Ⅱ-VI 族化合物半導体として ZnSe, CdTe などがある．これら化合物半導体は，バンド構造が直接遷移形のもので多く発光素子に応用できる特徴を持っている．さらに，GaAs の As の一部を P に置き換え GaAsP とした場合，また Ga の一部を In に置き換え InGaAsP というように三元あるいは四元混晶半導体にすることにより目的に応じた半導体設計が可能となる．例えば，四元混晶のレーザーダイオードで，石英系ファイバーの伝送損失の少ない波長 $1.5 \sim 1.3 \mu\text{m}$ に合わせた発光素子が製作されている．

同様に，Ⅲ-V 族化合物半導体である InN, GaN, AlN など窒化物半導体の研究も最近注目されている．これら窒化物半導体は $0.30 \sim 0.99 \text{ eV}$ ($1.9 \sim 6.2 \text{ eV}$) の直接遷移形ワイドバンドギャップを示し，混晶化すること，さらに活性剤としての不純物を添加することにより，赤外から紫外線領域までをカバーできる発光素子応用が可能となる．しかしこれらを素子応用する場合，欠陥および不純物の少ない単結晶膜を低コストで製作すること，また電子伝導形の制御が容易であるなどの条件をクリアしなければならない．

本研究では上述の条件をクリアするための最短距離にあると思われる原子層エピタキシー (ALE) 法を用いてⅢ-V 族化合物半導体 InN 薄膜を作成し，その諸特性について議論する．本研究では得られた結果を議論する前に，InN に関する基礎的諸性質および ALE 法について 2, 3 項に概説し，4 項に本研究の結果を述べる．

2. InN の結晶構造と化学的および電気的性質

InN は図 1 に示すように六方晶系のウルツ鉱型の結晶構造である．格子定数は $a=b=0.356 \text{ nm}$, $c=0.571 \text{ nm}$ である．最近接 In-N 間距離は，以上の条件と両原子間の結合長がすべて等しいとして計算すると 0.216 nm になる．

次にこのような構造を持つ InN の熱的安定性についてであるが，MacChesney ら⁽¹⁾ は詳細に調べた結果， 850 K で 0.1 MPa の窒素解離圧となり， 0.1 MPa の下では 850 K 以上の温度で成長がきわめて困難であることを報告している．

一方，InN の電気的性質について Cuomo ら⁽²⁾ は反応性高

図 1 InN の結晶構造，●は In を○は N を示す．

周波スパッタによって $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) と Si (111) 上に形成された c 軸優先配向多結晶膜が n 形伝導を示し，ホール移動度約 $0.025 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ とキャリア濃度 $5 \sim 8 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ のものが得られたことを報告している．その後 Tansley ら⁽³⁾ は金属インジウムを予め十分に熱窒化させ，これをターゲットとし，スパッタ法で製作された c 軸優先配向結晶膜が n 形伝導を示し，最高約 $0.30 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ のホール移動度が得られたことを報告している．

図 2 InN 膜中の中性欠陥のエネルギー準位と占有状態⁽⁴⁾．

次に電子構造についてであるが、最近 Jenkins ら⁽⁴⁾はこれについて詳細に調べ、図 2 に示す自己欠陥のエネルギー準位を明らかにした。図に示すように、N と In 空孔はそれぞれ伝導帯下端と充満帯上端に浅いドナー準位とアクセプター準位を作り、N 格子点を In に置換された欠陥はバンドギャップ中間より少し上にドナー優先準位を作り、この逆の置換欠陥は中間より少し下にアクセプター優先準位を作ること報告している。このことから、スパッタ膜が n 形伝導を示す理由として、多量の N 空孔および N 格子点の In 置換欠陥の存在があげられる。

3. 原子層エピタキシー(ALE)法

ALE 法は Suntola ら⁽⁵⁾によって開発されたもので、目的化合物と元素分子の平衡蒸気圧の違いを利用したエピタキシー方法である。例えば、ZnTe 結晶膜を基板上に成長させる場合、ZnTe の蒸気圧は約 570 K で 10^{-8} Pa であるのに対し、Zn と Te のそれは 10^{-2} Pa と約 6 桁以上も大きい。これは ZnTe の結合エネルギーが ZnZn, TeTe のそれよりも非常に大きく 570 K で ZnTe がほとんど解離しないことを意味する。したがって、表面に Zn 面のでている基板を用い、その温度を 570 K に維持し、Zn の表面が Te 原子で十分に覆われるまで Te 蒸気にさらし、覆われた時点で Te 蒸気を遮断する。Te は Zn との表面化学ポテンシャルを超えて結合するが過剰な Te は、この基板温度熱エネルギーで解離され再蒸発する。結果として Zn と結合した Te の一原子層だけが残る。これを自己停止機能と言う。次に Te 面を Zn 蒸気にさらしこの面が Zn で十分に覆われた時点で Zn 蒸気を停止すると、自己停止機能により Te と結合した Zn の単原子層が形成される。これを繰り返すことにより、基板上に ZnTe 単結晶が成長される。

ZnTe 化合物と異なり、InN のような化合物の場合、InN の平衡蒸気圧は In より低いけれども、結合エネルギーが N_2 分子よりも低く、エピタキシー原料として構成元素そのものを使用することができない。この問題を解決するため Nishizawa ら⁽⁶⁾は蒸気圧が高く室温で液体である有機金属を原料として、光照射形有機金属分子線ビームエピタキシー(MOMBE)装置を用いて GaAs の ALE(有機金属単分子が基板上に堆積されるので、分子層エピタキシー、MLE と言うこともある)膜成長に初めて成功している。さらに森、碓井ら⁽⁷⁾⁽⁸⁾は塩化物原料を用いて GaAs ALE 成長に成功している。本研究はこれらの例に習い、塩化物 $InCl_3$ と NH_3 を用い、InN の ALE 成長を行ったものである。その結果を次に示す。

4. 実験結果と議論

本実験に使用された ALE 装置の概略図を図 3 に、成長条件を表 1 に示す。本実験では $InCl_3/N_2$ ガスと NH_3/N_2 (N_2 ガスはキャリアガス)を約 0.155 m/s の流速に制御し、一方

図 3 $InCl_3$ を用いた InN の ALE 装置。基板の回転とガス導入はコンピュータによって自動的に制御される。

表 1 成長条件。

基板	$\alpha-Al_2O_3(0001)$
基板温度	713 K, 733 K
クラッキング温度	423~873 K
$InCl_3$ 分圧	0.003 MPa
NH_3 分圧	0.05 MPa
総流量	$26 \times 10^{-6} m^3/s$
反応室内圧力	0.1 MPa
総サイクル数	500 サイクル

の誘導管から $InCl_3/N_2$ を基板上に所望の時間吹き付け、 $InCl$ 分子層を形成する。この時 NH_3/N_2 ガス誘導管はコンピュータ制御電磁バルブで遮断されている。その後、基板回転軸に結合されたコンピュータ制御ステッピングモーターを回転し、基板を NH_3/N_2 ガス誘導口にセットする。このとき不要のガス系はコンピュータ制御電磁バルブによって遮断されている。基板面にエピタキシー用ガスを照射した後反応器内の残留ガス排気のため N_2 ガスのみの導入を行った。In と N 原子層堆積(1 サイクル)のタイムシーケンスを図 4 に示す。以下に示すすべての InN 膜は 500 サイクルで得られたものであり、膜厚は約 140 nm である。さてこのような堆積過程での InN 結晶析出反応は、

または

が期待される。しかしながら結晶 $InCl_3$ 加熱気化した場合 $InCl$, $InCl_2$, $InCl_3$ の他これらの 2 量体である、 In_2Cl_4 , In_2Cl_6

図 4 基板上に供給されるガスの 1 サイクルのタイムシーケンス。

図5 InN膜表面のSEM写真. 図(a)はクラッキング温度723 K, 図(b)はクラッキング温度873 Kで得られた.

図7 InN(0002)面のX線回折特性から得られた半値幅のクラッキング温度依存性.

図8 ファンデアボウ法で得られたキャリア濃度とホール移動度のクラッキング温度依存性.

図6 クラッキング温度の関数としてのInN膜成長速度. 点数はc軸格子定数の1/2を示す. 基板温度は713 Kである.

が形成され, これら2量体が基板表面の空間分布を不均一にしてしまうこと, さらにこれらからClを取り去るための解離エネルギーおよび時間が他と異なるため同一タイムシーケンスの下では, 基板上に立体構造欠陥および空孔を作ることになる⁽⁹⁾. そこでこれら気化された2量体を基板に到着する前に分解する必要がある. 平衡分解法で計算した結果約870 Kに加熱することで約90%以上の2量体が分解される結果が得られているので⁽⁹⁾, InCl₃ 気化ガスを部分加熱(クラッキング)した. その結果得られた膜の表面SEM写真を図5(a), (b)に示す. 最適クラッキング温度により膜表面は鏡面状になり, この計測で立体構造欠陥は観測されなかった. また1サイクル当りの膜成長速度をクラッキング温度の関数として図6に示したが, InNのc軸の格子定数が0.571 nmであるので1サイクル当りの膜厚はその半分の0.285 nmである. したがって図6の特性はほぼ自己停止機構により制御されたことが確認される. さらにX線回折特性より得られた(0002)の半値幅を図7に示したが, 870 Kのクラッキング温度の時, ω モードで1.0°にまで低下し2 θ - θ モードで0.2°までに低下していることから, 結晶のよじれ成長, 繊維

構造を持たないきわめて良質の単結晶が得られたことを示している.

次にクラッキング温度の関数として, ファンデアボウ法で室温で測定されたキャリア濃度とホール移動度を図8に示すが, キャリア濃度 $3 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ で約 $0.30 \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ の移動度が得られた. また熱起電力法ですべての膜がn形伝導を示した. 膜の分光特性は0.30 aJ(1.9 eV)の光学ギャップを示し, キャリア濃度のアレニウスプロットから約0.069 aJ(0.43 eV)の活性化エネルギーが得られ, 図2の結果との対比から, まだ膜中に多量のN空孔などの欠陥が存在することを示す.

5. おわりに

ALE法による高品質InN半導体薄膜の製作に取り組んでいるが, まだ膜中に多量に残る欠陥や不純物の問題, 電子伝導形変換の問題など解決することが今後の課題である.

文献

- (1) J. B. MacChesney, P. M. Bridenbaugh and P. B. O' Conno: Mater. Res. Bull., **5**(1970), 783.
- (2) H. J. Hovel and J. J. Cuomo: Appl. Phys. Lett., **20**(1972), 71.
- (3) T. L. Tansley and C. P. Foley: Elect. Lett., **20**(1984), 1066.
- (4) D. W. Jenkins and J. D. Dow: Phys. Rev. B, **39**(1989), 3317.
- (5) T. Suntola: 5th Int. Conf. on Vapor Growth and Epitaxy, Session VA, (1981), 125a.
- (6) J. Nishizawa, H. Abe and T. Kurabayashi: J. Electrochem. Soc., **132**(1985), 1197.
- (7) 森 一男, 碓井 彰: 固体物理, **24**(1989), 465.
- (8) 碓井 彰, 砂川晴夫, 加藤芳健: 応用物理, **59**(1990), 41.
- (9) K. Higuchi, A. Unno and T. Shiraishi: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **222**(1990), 104.

(1993年6月3日受理)
(*連絡先: 〒259-12 平塚市北金目117)