
ヘテロ残留線反射と全反射減衰による、
ワイドギャップ半導体堆積薄膜の結晶品位評価

(研究課題番号 17560024)

平成 17 年度~平成 18 年度科学研究費補助金

(基盤研究(C)) 研究成果報告書

平成 19 年 5 月

研究代表者 黒田 規敬

熊本大学大学院自然科学研究科教授

まえがき

1986年に名古屋大学赤崎グループがMOCVD法に低温バッファ層技術を導入して良質のGa₂N結晶の育成に初めて成功し、1989年にそれまでのnタイプに加えてpタイプ薄膜結晶の育成にも成功した。日亜化学の中村らがこの低温バッファ層技術の上に2フローMOCVDを創案し、GaInNで良質のp-n接合を作成してLEDとLDをそれぞれ1993年と1996年に相次いで世に送り出したことはまだわれわれの記憶に新しい。時をおかず1996年7月に中村氏はベルリン工科大学で開かれた第23回半導体物理学国際会議に基調講演者として招かれた。その際、ポケットに入れた乾電池で自作のディスプレイを明るく発光させながら最新の成果について中村氏が講演した後、座長の江崎玲於奈教授が欣喜雀躍として広い演壇を右に左に移動しながら質疑応答をとりしきっておられた姿が筆者の目に焼きついている。今では半導体光ダイオードは交通信号や大型アウトドアディスプレイから各種のイルミネーションランプまで、われわれの生活に深く浸透している。

GaInNに加えて現在ZnOが国内外で熱い関心を集めている。ZnOはGa₂N同様紫外域の直接遷移型エネルギーギャップを持っている上にGaやInなどの希少金属を必要とせず、資源的にきわめて豊富であり、しかも環境に無害である。したがって紫外LEDができれば蛍光灯の水銀に取り替わり得る。半導体光ダイオードはこのような一般照明光源としてだけでなく、さらに植物栽培や光触媒工業から、医療分野へと広範な応用研究が大きな勢いで進んでいる。その結果2010年頃には1兆円のマーケットに発展するものと予想されている。

それにも拘らず今もって克服されていない半導体光ダイオードの弱点は、量子効率率が蛍光灯と同程度のおよそ30%に止まっており、理論限界の1/3にしか達していないことである。国家的に重要な喫緊の技術課題では何よりも知的財産権の先取が優先されるため、基礎学理の研究が手薄になるのは止むを得ない。2フローMOCVDによりn-GaN薄膜の結晶性が向上し、電子易動度が劇的に上昇したことがLEDを開発する上で中村らに大きなインパクトを与えたことがよく知られているが、結晶性と電子易動度の関連の機序の詳細はいまだ完全に解明されないまま今日に至っている。量子効率の改善が頭打ちしているのはこのような基礎物性の研究が不十分なことと無関係ではなかろうと推察される。ようやく昨年(2006年)12月に、UCサンタバーバラ校に移った中村らが非c面成長により量子効率を飛躍的に改善したとのプレスリリースを行った。しかしながらその科学的詳細は明らかにされておらず、格子品位の基礎科学的研究が必要であることに変わりはない。

われわれは長年半導体の光物性の研究を行ってきており、近年では超精密に研磨

した SiC の結晶表面の全反射赤外分光と斜入射残留線反射の研究に注力してきた。この仕事を通して、赤外分光手法に少し工夫を加えればメソスコピックな表面粗さと結晶性およびその空間的傾斜について非接触で検査できる格好の手段になり得ることが明らかとなった。ここで報告するのはこのような経緯で立案し、平成 17 年度から同 18 年度の 2 年間にわたって科学研究費補助金(基盤研究(C))を受けて主に GaN と ZnO について行った研究の成果である。

最後に、この研究を遂行する上で、MOCVD や MBE の専門家である M. W. Cho(東北大学金属材料研究所)、石川博康、江川孝志(名古屋工業大学極微デバイス機能システム研究センター)、反保衆志、仁木栄(産業技術総合研究所太陽光発電センター)、柴田肇(産業技術総合研究所エレクトロニクス研究部門)、および酒井政道(埼玉大学大学院理工学研究科)の諸兄(職、敬称略)より多大のご助力とご協力をいただいたことを付言しておきたい。

研究組織

- 研究代表者 : 黒田 規敬 (熊本大学大学院自然科学研究科教授)
研究分担者 : 横井 裕之 (熊本大学大学院自然科学研究科助教授)
研究分担者 : 渡邊 純二 (熊本大学大学院自然科学研究科教授)

交付決定額(配分額)

(金額単位 : 円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 17 年度	2,000,000	0	2,000,000
平成 18 年度	1,300,000	0	1,300,000
総計	3,300,000	0	3,300,000

研究発表

(1) 学会誌等原著論文

1. N. Kuroda, K. Saiki, Hasanudin, J. Watanabe, M. G. Cho.
“Infrared characterization of GaN films grown on sapphire by MOCVD”
Proc. 27th International Conference on the Physics of Semiconductors, Flagstaff, Arizona, 2004 (Melville, New York, 2005) pp.281-282
2. Noritaka Kuroda, Takuya Kitayama, Yohei Nishi, Kazuya Saiki, Hiroyuki Yokoi, Junji Watanabe, Meoungwham Cho, Takashi Egawa and Hiroyasu Ishikawa
“Infrared Study on Graded Lattice Quality in Thin GaN Crystals Grown on Sapphire”
Japanese Journal of Applied Physics, **45** (2006) 646-650.
3. Yuji Kumagai, Takeshi Himoto, Hitoshi Tampo, Hiroyuki Yokoi, Hajime Shibata, Shigeru Niki, and Noritaka Kuroda
“Oblique-Incidence Infrared Reflection in Thin ZnO Films Deposited on Sapphire by Gas-Source MBE”

Proc. 28th International Conference on the Physics of Semiconductors,
Jul. 22-28, 2006, Vienna, in press.

(2) 口頭発表

平成 17 年度

1. 木附裕章, 佐伯和也, 西洋平, 横井裕之, 黒田規敬
GaN/sapphire ヘテロ構造の赤外スペクトロスコピー
日本金属学会九州支部日本鉄鋼協会九州支部平成 17 年度合同学術講演会
講演概要集 C16 (2005. 6. 福岡)
2. 熊谷雄児, 中嶋和浩, 横井裕之, 黒田規敬, 反保衆志, 仁木栄
ZnO 薄膜の斜入射赤外反射スペクトロスコピー
日本金属学会九州支部日本鉄鋼協会九州支部平成 17 年度合同学術講演会
講演概要集 C18 (2005. 6. 福岡)
3. 熊谷雄児, 佐伯和也, 横井裕之, 黒田規敬, 反保衆志, 柴田肇, 仁木栄
ZnO/Sapphire の斜入射ヘテロ残留線反射 II
第 66 回応用物理学会学術講演会 (2005.9. 徳島) 講演予稿集 No.1, p.219
4. 佐伯和也, 北山琢也, 木附裕章, ハサヌディン, 横井裕之, 渡邊純二,
黒田規敬
斜入射赤外反射による GaN/sapphire の傾斜結晶性の評価
第 66 回応用物理学会学術講演会 (2005.9. 徳島) 講演予稿集 No.1,
p.289
5. 木附裕章, 佐伯和也, 西洋平, 横井裕之, 黒田規敬, M.W. Cho
GaN/Sapphire ヘテロ構造の光スペクトロスコピー
第 111 回日本物理学会九州支部例会予稿集 (2005.12. 熊本) Gp-7, p.199

6. 熊谷雄児, 横井裕之, 黒田規敬, 柴田肇, 反保衆志, 仁木栄
ZnO/Sapphire の赤外スペクトロスコピー
第 111 回日本物理学会九州支部例会予稿集 (2005.12. 熊本) Gp-8, p.200
7. 木附裕章, 佐伯和也, 横井裕之, 渡邊純二, 黒田規敬, 石川博康, 江川孝志
斜入射赤外反射による GaN 薄膜の傾斜結晶性評価
第 20 回熊本県産学官技術交流会講演論文集, 162-163 (2006. 1. 熊本)
8. 野中絵里子, 佐伯和也, 木附裕章, 横井裕之, 渡邊純二, 黒田規敬, 石川博康, 江川孝志
MOCVD 法で作製された GaN/Sapphire の赤外反射測定による void 効果の場所依存性
第 20 回熊本県産学官技術交流会講演論文集, 164-165 (2006. 1. 熊本)
9. 日元武史, 大渡務, 熊谷雄児, 横井裕之, 黒田規敬, 柴田肇, 反保衆志, 仁木栄
ZnO/Sapphire の赤外スペクトロスコピー
第 20 回熊本県産学官技術交流会講演論文集, 218-219 (2006. 1. 熊本)
10. 熊谷雄児, 佐伯和也, 横井裕之, 黒田規敬, 反保衆志, 柴田肇, 仁木栄
a 面サファイア基板に成長させた ZnO 薄膜の斜入射ヘテロ残留線反射
第 53 回応用物理学関係連合講演会 (2006.3. 東京) 講演予稿集 No.1, 22a-ZH-5

平成 18 年度

1. 日元武史, 熊谷雄児, 横井裕之, 黒田規敬, 柴田肇, 反保衆志, 仁木栄
斜入射赤外反射による ZnO/Sapphire の結晶性評価
日本金属学会九州支部日本鉄鋼協会九州支部平成 18 年度合同学術講演会
講演概要集 P58 (2006. 6. 北九州)

2. 木附裕章, 野中絵理子, 佐伯和也, 横井裕之, 渡邊純二, 黒田規敬, 石川博康, 江川孝志
GaN/sapphire の赤外反射測定による界面ボイド層の場所依存性
日本金属学会九州支部日本鉄鋼協会九州支部平成 18 年度合同学術講演会
講演概要集 P60 (2006. 6. 北九州)
3. 熊谷雄児, 佐伯和也, 横井裕之, 黒田規敬, 反保衆志, 柴田肇, 仁木栄
a 面サファイア基板に成長させた ZnO 薄膜の斜入射ヘテロ残留線反射 II
第 67 回応用物理学会学術講演会 (2006.8. 草津) 講演予稿集 No.1,
30p-ZE-18
4. 木附裕章, 野中絵理子, 佐伯和也, 横井裕之, 渡邊純二, 黒田規敬, 石川博康, 江川孝志
斜入射赤外反射測定による GaN/sapphire における界面ボイド層の場所依存性
第 67 回応用物理学会学術講演会 (2006.8. 草津) 講演予稿集 No.1,
30a-C-4
5. 日元武史, 熊谷雄児, 山口桂司, 横井裕之, 渡邊純二, 黒田規敬
石英基板にクロライド気相成長させた ZnO 微小結晶の赤外特性
第 21 回熊本県産学官技術交流会講演論文集 (2007. 1. 熊本) pp. 148-149
6. 熊谷雄児, 津川晃一, 横井裕之, 黒田規敬, 反保衆志, 仁木栄, 柴田肇
MBE 成長させた ZnMgO/ZnO/sapphire の斜入射赤外反射特性
第 21 回熊本県産学官技術交流会講演論文集, pp. 208-209 (2007. 1. 熊本)
7. 津川晃一, 熊谷雄児, 横井裕之, 黒田規敬, 反保衆志, 仁木栄, 柴田肇
MBE 成長 $Zn_{1-x}Mg_xO/ZnO/sapphire$ の斜入射ヘテロ残留線反射
日本物理学会 2007 年春季大会 (2007.3.鹿児島) 日本物理学会講演概要集
62 巻 1 号, 18pZB9

研究成果

はじめに

III-V 族窒化物やZnOなど、ワイドギャップ半導体をベースにした高効率・高輝度の光ダイオードはサファイアなどの結晶基板の表面に薄膜結晶を堆積させて作られる。このとき基板結晶との間の格子不整合が薄膜の結晶性を低下させ、発光の量子効率を阻害する。本研究はこの問題を追及するために、半導体薄膜内部の格子歪の度合を厚さの関数として評価する手法を確立することを目標とした。

薄膜結晶を育成する際には10nm程度の厚さの緩衝層の低温予備堆積が役立つことが知られており、現在も同じ手法が踏襲されている。デバイスを作るには低温緩衝層の上に500~2000 nmの薄膜を堆積させるが、それでも薄膜に格子歪が生じることが避けられない。しかも歪は厚さの方向に傾斜していることが容易に想像できる。これは半導体工学の長年の問題であるにもかかわらず、格子歪の傾斜の度合を的確に評価できる有効な方法がないまま今日に至っている。本研究の独創は以下に述べる2つの光学手法によってこの隘路を打開することである。

研究方法

その1つであるヘテロ残留線反射の方法を図1に示す。残留線に注目するのは光学フォノンのダンピング特性が結晶の品位を敏感に反映するからである。図1より明らかなように、表面と界面で薄膜自体と基板の残留線反射を繰り返しながら赤外光が試料薄膜の中を進行するため、反射光として外部に射出する光を通して格子歪の傾斜について詳しい情報がもたらされる。Ga_N系III-V族窒化物とZnOは何れもウルツ鉱型の結晶構造

を持っている。したがって、s-, p-偏光を使い分ければc-面内とc-面外のT₀, L₀モードを独立に観測することができ、格子歪の異方性についての知見も得られる。

もう1つは図2に示す減衰全反射法である。この方法では試料表面および試料と基板との界面を伝播するフォノン・ポラリトンの表面波を観測する。これらの表面波の伝播特性はそれぞれ表面側および界面側の結晶格子の品位に強く依存するので、格子歪の傾斜についてさらに立ち入った知見を得ることができる。

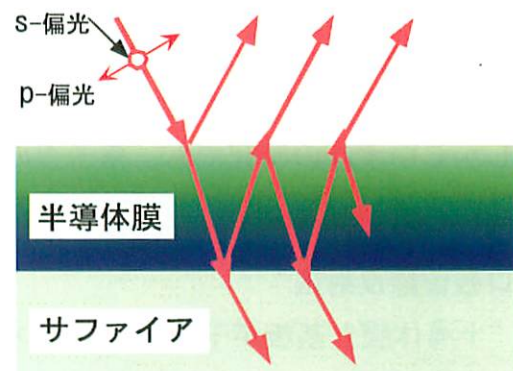


図 1. ヘテロ残留線反射における光の行程

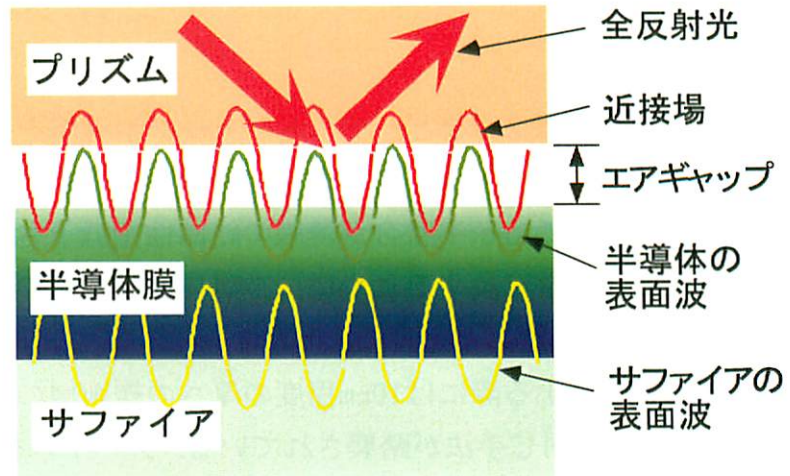


図 2. 減衰全反射法概念図. 表面波はプリズムの近接場光との共鳴により観測される.

このようにして、本研究の方法を用いれば最適膜厚などを合理的かつ能率的に決定することが可能になり、光ダイオードを始め、半導体光デバイス工学の進歩に大きな貢献をする。

GaN と InN のヘテロ残留線反射が早稲田大学と千葉大学でそれぞれ測定され、またドイツ・ライプチヒ大学で ZnO について薄膜結晶の品位と関連付けて最近研究されている。しかしいずれの研究でも、格子歪の傾斜に関心が払われていない。また、半導体におけるフォノン・ポラリトンの表面波については、本申請者ら以外にほとんど研究例がない。

ヘテロ残留線反射法

半導体膜と基板が干渉し合ったスペクトルに的確にアプローチするにはシミュレーション計算が不可欠である。GaN を例に取り、見通しを得るために、図 3 のように、品位の高い表面層と品位の劣った界面層の 2 つの層から成るものとしてシミュレーションをすると、反射スペクトルは界面層の厚さ (d_2) の違いにより、図 4 のように変化する。また、入射角を変えたときにこのスペクトルがどのように変わるかにシミュレーションを進めて予

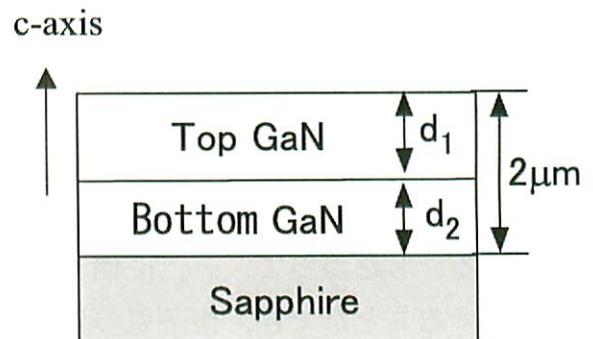


図 3. シミュレーションのための 2 層モデル.

想したのが図 5 である. 入射角を増して行くと, 薄膜特有の, LO モードによる鋭いディップが急速に深さを増しながら面外振動 (A_1) から面内振動 (E_1) モードに移行して行く様子が見られる.

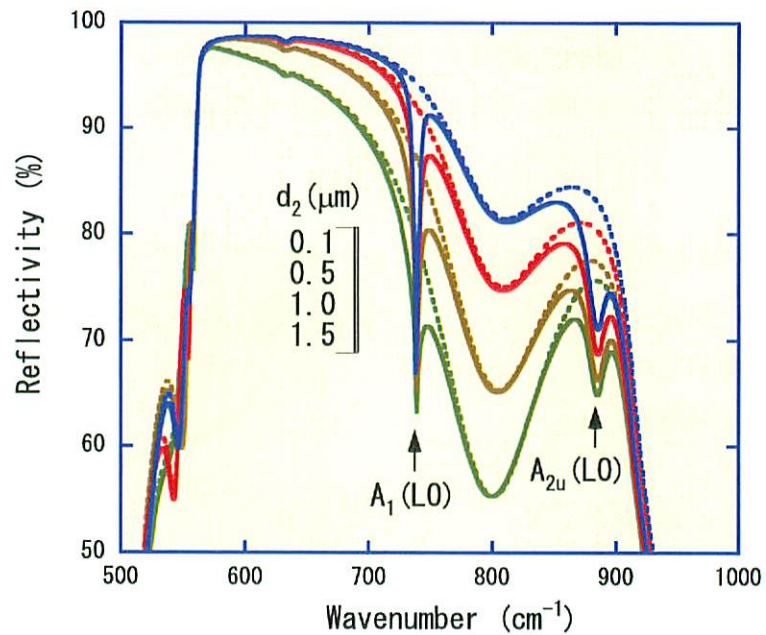


図 4. 入射角=10°のときの反射スペクトルの歪層厚さ依存性. 点線が s-偏光で実線が p-偏光である.

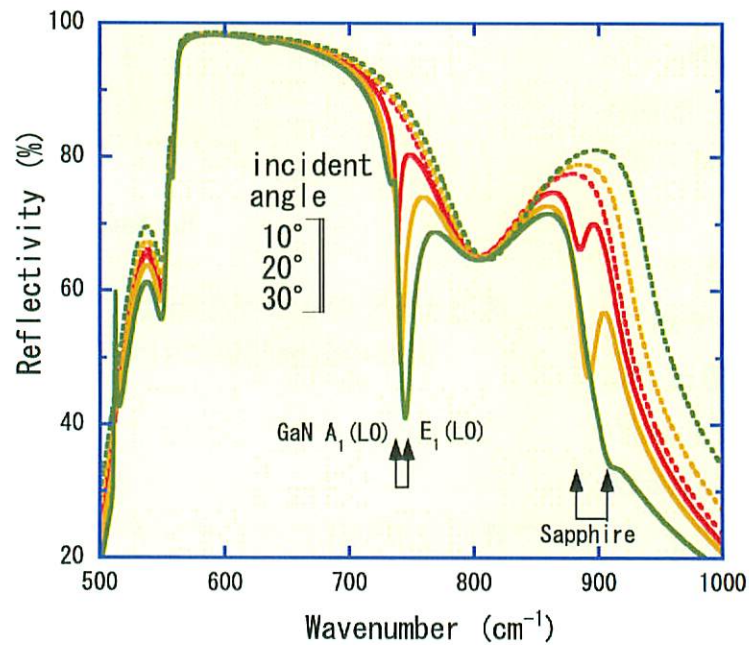


図 5. 歪層厚さ(d_2)=1 μ m のときの反射スペクトルの入射角依存性. 点線が s-偏光で実線が p-偏光である.

実際にはこのような角度変化は境界層の状態に依存し, 境界層内の格子歪の傾斜を

反映した変化を示すことになる。したがって、格子歪の形態を正確に捉えるには、反射スペクトルの入射角依存性を実験により明らかにすることが最も肝要である。そのためにいろいろなサンプルについて入射角度依存性を詳しく測定する一方で、格子ひずみの傾斜を準連続的に取り扱えるシミュレーション方法を有効フレネル係数法によって構築し、実験結果を解析して格子歪の傾斜を膜面からの深さの関数として明らかにした。この手法は特に、厚さが数ミクロンのGa_N膜において大きな威力を発揮した。

減衰全反射測定

薄膜の表面と界面の結晶品位にねらいを絞ったもう1つの実験として、図2に示した全反射減衰法により、フォノン・ポラリトンの表面波を調査する。この表面波は極性化合物には必ず発生するので、III-V族化合物やZnOの研究に好適である。

図6は大気中に置かれたGa_N結晶のc表面を伝播する表面波の分散関係を、フォノンのダンピング定数(γ)がいくつかの異なった値のときについて計算したものである。 $\gamma = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ は理想結晶に相当しており、 $\gamma \leq 4 \text{ cm}^{-1}$ ならば高品位の結晶と云える。

しかしながら、 $\gamma = 4 \text{ cm}^{-1}$ で既に分散関係にダンピングの影響が強く現れることがこの計算より分かる。図6には全反射プリズムとしてZnSeとGeを用いたときの近接場光の分散も鎖線で示している。これより、Geの場合には $\gamma \geq 5 \text{ cm}^{-1}$ では全反射の共鳴減衰が生じず、またZnSeを用いれば $\gamma \geq 10 \text{ cm}^{-1}$ でも減衰が観測されることが示唆される。研究ではプリズムを取り換えて多様な減衰全反射スペクトルをその形状も含めて詳しく測定・解析し、薄膜結晶の品位に深く立ち入った知見を得る。

この方法の大きな利点は試料表面と界面での表面波をスペクトルの違いとして、

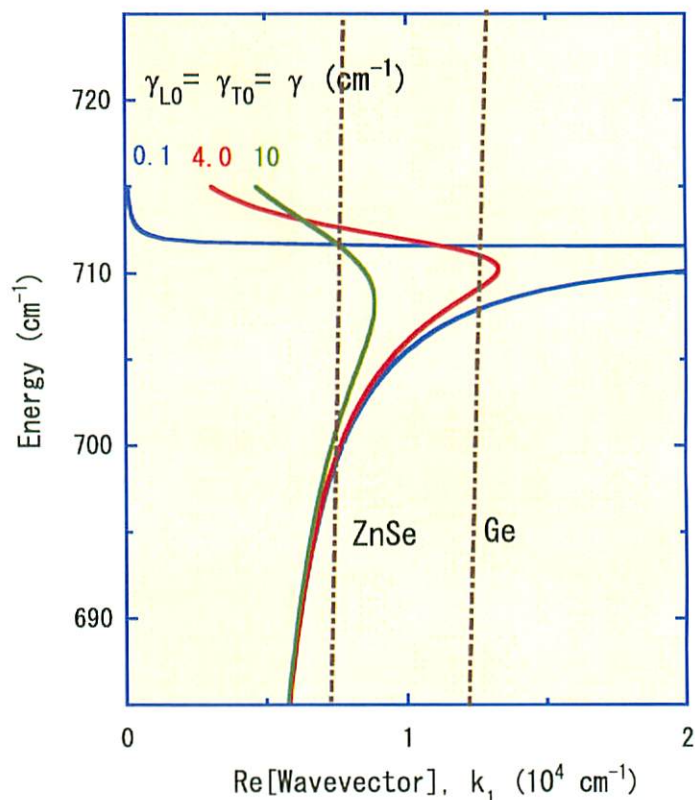


図6. Ga_Nのc表面を伝播するフォノン・ポラリトン表面波の分散関係に対するダンピング特性の影響。

明瞭に識別できることである。したがって、表面と界面での結晶品位についての知見を弁別して得ることができる。

次ページ以下にGaNとZnOについての原著論文とそれぞれの研究について行った口頭発表の主なものの概要を列挙する。なお、研究の流れを示す上での参考のために、平成16年度に行った口頭発表の主なものをいくつか併せて掲載する。