

「プロセスインテグレーションによる機能発現ナノシステムの創製」  
平成 20 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告
----------------

藤岡 洋

東京大学 生産技術研究所・教授

自己組織化グラファイトシート上エレクトロニクスの開発

## §1. 研究実施体制

### (1)「東大」グループ

① 研究代表者: 藤岡 洋 (東京大学生産技術研究所、教授)

② 研究項目

・自己組織化グラファイトシート上半導体成長技術と素子作製技術の開発

### (2)「鳥取大」グループ

① 主たる共同研究者: 石井 晃 (鳥取大学・大学院工学研究科、教授)

② 研究項目

・2次元物質上の3次元半導体の結合と成長の理論的解明

## § 2. 研究実施内容

本研究では自己組織化グラファイトシート(ボトムアップ)基板を用いた新しい半導体(トップダウン)エレクトロニクスを展開するが、このプロジェクトを終了するまでにフレキシブル自己組織化グラファイトシート上に InGaN を用いた青色 LED や太陽電池といった半導体デバイスを作製し、その動作を実証することを目的としている。この目的を達成するために、東大グループ、鳥取大グループが実験と理論の両面から研究を推進している。

東大グループでは、パルススパッタ堆積(PSD)法と呼ばれる低コストな結晶成長手法の開発と、デバイス作製技術の開発、グラファイトシート上半導体結晶の評価技術に関する研究を行っている。平成 24 年度、東大グループではグラファイト上窒化物半導体薄膜のさらなる高品質化を推し進め、窒化物結晶成長技術、量子井戸構造作製技術、素子形成の低温化技術を開発した。また、これらの技術を統合し、LED の低温製造プロセスの開発や InN 薄膜を用いた金属-絶縁体-半導体構造電界効果トランジスタの試作を行った。

前年度までに開発した PSD 法による窒化物半導体結晶成長技術をさらに発展させ、図1(a)に示すようなグラファイトシート上への量子井戸構造(MQW)作製に取り組んだ。その結果、急峻な界面を持った高品質な MQW 構造が実現し、X 線回折において MQW 構造に由来するサテライトピークが明瞭に観測された。この MQW 構造を用いて作製した LED は図 1(b)に示すように強い青色発光を示した。この成果はグラファイトシート上 LED 作製において、高品質な MQW 構造の導入による LED の高輝度化が可能であることを示している。また、近年のグラフェン研究の進展に伴い、ガラスなどの非晶質基板上に転写されたグラフェンの利用が可能になってきたことから、本研究においてもグラフェン上への窒化物半導体結晶成長に取り組んだ。PSD 法によってグラフェン上への GaN 薄膜成長を行ったところ、最安定構造の六方晶 GaN だけでなく、準安定構造の立方晶 GaN も成長しており、異相の混入によって結晶性が劣化していることが分かった。そこで界面に AlN バッファー層を挿入することで相純度の向上を図ったところ、ほぼ 100%の六方晶 GaN 薄膜が得られることを見出した。このように成長した GaN 薄膜は強いバンド端近傍からの発光を示し、素子応用可能な品質であることが確認できた。また、ガラス上への素子形成を行う場合、素子形成の全工程を 500°C以下で行う必要があることから、従来の工程最高温度を決定していた p 型層の結晶成長温度低温化に取り組んだ。その結果、条件最適化によって 480°Cという温度でも p 型化が実現できることが明らかになった。このような低温で GaN の p 型化を実現できたのは世界初であり、PSD 法による低温成長技術を用いればガラス上でも素子形成が可能であることを示している。実際、従来型の基板上ではあるが、LED 構造作製の全工程を 480°C以下で実施した場合でも LED から明瞭な電流注入発光が観測されており、正常な素子動作が確認された。次に、太陽電池応用を見据え、N 極性 GaN 層のp型化にも取り組んだ結果、条件最適化によって p 型化が実現し、N 極性面上においても pn 接合を基本構造とした素子の作製が可能となった。また、東北大学寒川研究室とのチーム間共同研究において、平成 23 年度に引き続き中性粒子ビーム

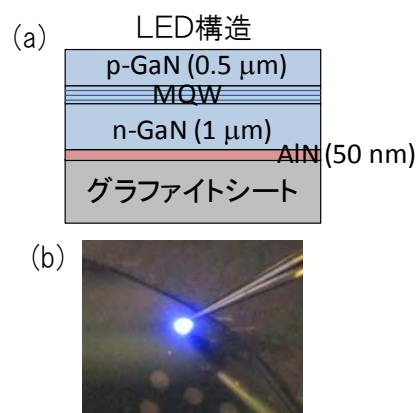


図 1 グラファイトシート上に作製した量子井戸構造を用いた LED の(a)構造概略図と(b)発光写真

によるダメージフリー窒化物半導体素子作製プロセスの開発を行った。東大グループでは HEMT 試料作製および評価を担当している。平成 24 年度では、中性粒子ビームによってゲートリセスエッチングを行った AlGaIn/GaN ヘテロ構造を用いて HEMT 素子作製プロセスを開発し、実際に FET が動作することを確認した。

一方、理論を担当する鳥取大のグループでは、第一原理計算を用いて、グラファイトなど二次元層状物質の表面上の三次元物質の成長を調べ、その一般論の構築を目指すことを目的として研究を行っている。藤岡グループの実験でガリウム終端の GaN 成長を達成させる新しい条件、すなわち窒素終端 AlN 薄膜を酸化させて、その上に藤岡と石井らによって開発されたサファイア基板の極性反転のメカニズムを応用してガリウム終端の GaN 成長を方法が実現されたので、その過程の最適化条件を探索するため、第一原理計算で窒素終端 AlN

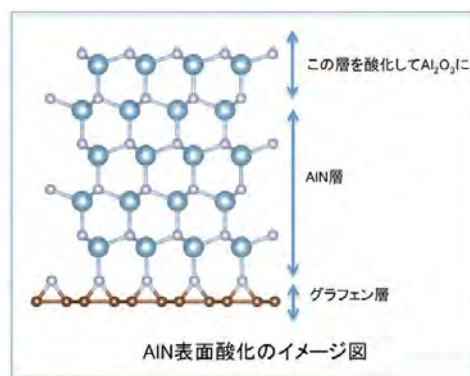


図2 AIN表面酸化のイメージ図

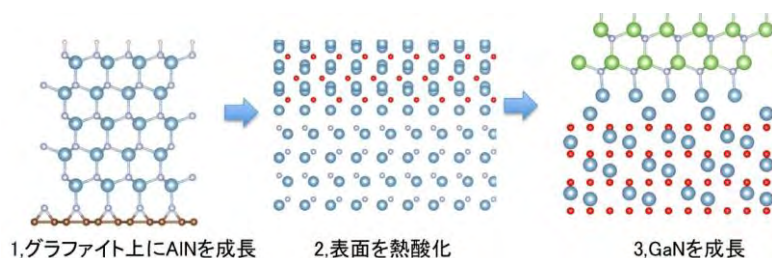


図3 熱酸化した AlN 層上を用いた Ga 極性 GaN 成長の模式

薄膜を酸化させたサファイア状構造等を計算する。計算のだいたいのイメージは図2のようである。計算結果は、AINの熱酸化表面はサファイアに近いコランダム構造

の薄膜を形成することがエネルギー的に安定であることを示している。この上のアルミニウム原子と窒素原子の表面移動バリアーエネルギーはサファイア基板上とほぼ同じであることも計算で確認した。従って、かつてのサファイア基板上の極性反転と同じやり方で AlN 薄膜の極性反転が可能であることが第一原理計算から示された。この研究成果を1つの図にまとめると、図3のようになる。

平成 23 年度の研究で、グラフェンの 1 原子分欠損しているところには、窒素原子がかなり強い結合で嵌まり込むことが第一原理計算でわかった。図4のような状態である。この上に N 極 GaN を成長させると、欠損が無いグラフェンの上に成長させた場合とまったく形成エネルギーが変わらないという計算結果が今年度示された。欠損が窒素原子で埋められていたら、実用上はまったく問題が無いことがわかる。

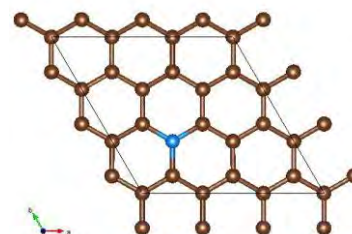


図4 グラフェンの欠損部への N 原子吸着の模式図

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ● 論文詳細情報

1. T. Kajima, A. Kobayashi, K. Ueno, J. Ohta, H. Fujioka, and M. Oshima, "Structural Properties of m-Plane InAlN Films Grown on ZnO Substrates with Room-Temperature GaN Buffer Layers", *Appl. Phys. Express* 6, 021003-1-3 (2013). (DOI: 10.7567/APEX.6.021003)
2. Y. Guo, S. Inoue, A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka, "Theoretical Investigation of the Polarity Determination for c-plane InN Grown on Yttria-Stabilized Zirconia (111) Substrates with Yttrium Surface Segregation", *Appl. Phys. Express* 6, 021002-1-3 (2013). (DOI: 10.7567/APEX.6.021002)
3. K. Okubo, A. Kobayashi, J. Ohta, M. Oshima, and H. Fujioka, "Electron mobility of ultrathin InN on yttria-stabilized zirconia with two-dimensionally grown initial layers", *Appl. Phys. Lett.* 102, 022103-1-3 (2013). (DOI: 10.1063/1.4776210)
4. J. Liu, A. Kobayashi, K. Ueno, J. Ohta, H. Fujioka, and M. Oshima, "Band configuration of SiO<sub>2</sub>/m-plane ZnO heterointerface correlated with electrical properties of Al/SiO<sub>2</sub>/ZnO structures", *Jpn. J. Appl. Phys.* 52, 011101-1-4 (2012). (DOI: 10.7567/JJAP.52.011101)
5. A. Kobayashi, K. Ohkubo, J. Ohta, M. Oshima, and H. Fujioka, "Polarity control and growth mode of InN on yttria-stabilized zirconia (111) surfaces", *Phys. Stat. Solidi A* 209, 2251-2254 (2012). (DOI: 10.1002/pssa.201228287)
6. K. Fujiwara, A. Ishii, T. Abe and K. Ando; Growth Mechanisms of ZnO(0001) Using the First-Principles Calculation, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 064301-064301-4 (DOI: 10.1063/1.4748272)
7. Y. Oda, A. Ishii and K. Fujiwara; DFT Study for Growth of m-Plane GaN/ZnO Interface, *e-Journal of Surface Science and NanoTechnology* 10 (2012) 221-225 (DOI: 10.1380/ejssnt.2012.221)
8. K. Nakada, T. Torobu and A. Ishii; Investigation of Hf adatom adsorption on graphene using DFT calculation, *e-Journal of Surface Science and NanoTechnology* (DOI: 10.1380/ejssnt.2012.325) グラファイト基板上に成長させる窒化ハフニウムの実験に重要となる理論計算である。

(3-2) 知財出願

① CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)