

「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

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. 研究実施の概要

本研究は、ボトムアッププロセスで作製した自己組織化グラファイトシート上に、トップダウンプロセスの粋を集めた高品質半導体積層構造を融合し、安価で柔らかい高性能大面積半導体素子を作製することを目的としている。

本年度、東大グループでは自己組織化グラファイト上半導体薄膜の高品質化を達成するための要素技術として、(1)PXD結晶成長プロセスの開発 (2)グラファイトシート上結晶の電子線による評価技術の開発、(3)素子作製の為のシミュレーション技術の開発等を行った。特筆すべき成果として①真空中アニールという簡便な手法によってグラファイトシート表面が清浄化され原子レベルで平坦なテラスが露出することを見出し、この技術を用いて電子線回折の半値幅  $0.9^\circ$  の結晶品質を実現した。また、②炭素と半導体の界面反応を抑制するバッファー層として光反射率の高い HfN を用いた成長を行い、高品質な半導体結晶の作製が可能であることを明らかにした。さらに、③Mg や Si といった不純物添加を行うことによってパルススパッタ法における GaN 薄膜の pn 制御に世界で初めて成功した。

また、理論を担当する鳥取大のグループでは、第一原理計算を主たる研究手段として、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している。鳥取大グループでは半導体を中心とする様々な表面での吸着子の原子構造・電子構造の第一原理計算や、それを活かした化合物半導体のエピタキシャル成長の理論的研究に取り組んできたが、今回それをグラファイト表面上の窒化ガリウム成長に応用した。平成 20 年度半年間の研究成果として、グラフェン上に成長した窒化ガリウムの最安定構造を第一原理計算で求め、最安定は窒素終端窒化ガリウム(0001)として成長することを明らかにした。

次年度は、グラファイトシート上半導体薄膜の高品質化やその評価技術の開発を継続する。また、デバイス関連では pn 制御の実現など予想を上回る成果を得たので、計画を前倒してLEDの試作に着手する。さらに、第一原理計算によるグラファイト上半導体成長のメカニズム解析を行う。

### 2. 研究実施内容

本研究では、有機ポリマーの焼結というボトムアッププロセスで作製した自己組織化グラファイトシート上に、トップダウンプロセスの粋を集めた高品質半導体積層構造を融合し、安価で柔らかい高性能大面積半導体素子を作製することを目的とする。本年度は、プロジェクトの基盤技術開発として(1)PXD結晶成長プロセスの開発<sup>1-9)</sup>、(2)グラファイトシート上結晶の電子線を用いた構造評価技術の開発、(3)素子作製の為のシミュレーション技術の開発等を行った。また、鳥取大ではグラファイト上 GaN の成長メカニズムを明らかにするため、(4)第一原理計算による界面構造の理論的解析を行った。平成20年度は予測を上回る成果を得たので、平成21年度は、グラファイトシート上半導体薄膜の高品質化やその評価技術の開発を継続することに加え、計画を前倒しして、LED試作なども進めていく。以下に本年度の特筆すべき成果を示す。

#### ①グラファイトシート表面処理手法の確立と半導体結晶の高品質化

良質な半導体薄膜成長を実現するためには、下地基板表面の清浄化と平坦化が不可欠であることはよく知られている。そこで、グラファイトシートの表面処理として、室温から 900℃の温度範囲で真空中アニールを行った。アニール処理前後にグラファイトシート表面を光電子分光測定によって調べたところ、アニール前には炭素に由来するピークの他に、酸素に由来するピークが検出され、グラファイトフィルム表面が汚染されていることが分かった。400℃でアニール処理を行ったところ、グラファイトフィルム表面が清浄化され、酸素に由来するピークは検出限界以下となった。また、アニール後のグラファイトフィルムの表面形状を AFM 観察によって調べたところ、図1に示すように数 $\mu\text{m}$ のサイズを有する原子レベルで平坦なテラスによって覆われていることが明らかになった。この様な 400℃程度の低温での簡単な熱処理でも、清浄かつ原子レベルで平坦な基板表面が得られるのは二次元的な結合様式を持つグラファイトの特徴である。この技術を用いて、窒化ガリウム結晶の成長を行い、今年度開発した電子線回折による評価技術(図2)を用いて結晶軸ずれの半値幅を求めたところ 0.9° という優れた結果を得た。

#### ②HfN 界面バッファー層の開発

グラファイトシート上への半導体薄膜成長を行う場合、界面における炭素と半導体の反応を抑制することが重要である。そこで界面バッファー層として熱力学的に安定な HfN 層の導入を行った。また、HfN は優れた反射率と導電率を有していることから、発光デバイスの発光効率や光取り出し効率を大幅に向上でき、デバイス応用上有利な構造を実現できる<sup>6)</sup>。パルススパッタ法によってグラファイトシート上に HfN 薄膜の成長を行ったところ、高い結晶性を有する HfN(111)薄膜が成長した。この HfN 薄膜を界面バッファー層に用いて GaN 薄膜を成長したとこ

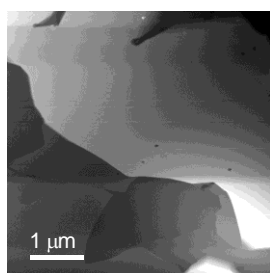


図1 真空中アニール後のグラファイトシート表面の原子間力顕微鏡像

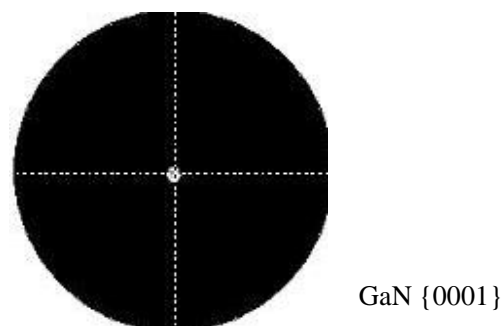


図2 グラファイト上 GaN 薄膜の  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  の領域での EBSD 測定結果

ろ、電子線回折から GaN 薄膜の(0001)面が成長していることが確認された。さらに、この GaN 薄膜について室温 PL 測定を行ったところ、強いバンド端近傍からの発光が観測され、優れた光学特性を持つ薄膜であることが分かった。これらの結果から、HfN 界面バッファ層を用いて良質な GaN 薄膜の成長が可能であることが明らかになった。

### ③パルススパッタ法による半導体薄膜の伝導性制御

グラファイトシート上半導体エレクトロニクスを実現するためには、半導体薄膜の伝導性制御が必須である。パルススパッタ法は安価で大面積化可能な薄膜成長手法であるが、これまで本手法を用いた半導体薄膜の伝導性制御プロセスは確立されていなかった。そこで、Mg や Si といった不純物ドーピングを行い、パルススパッタ法による GaN 薄膜の伝導性制御を試みた。成長温度や投入電力などの薄膜成長条件を精密に制御して Mg ドープ GaN 薄膜の成長を行った結果、光学特性や電気特性の温度依存性評価から、パルススパッタ堆積法による p 型 GaN 薄膜の作製を実現できることが明らかになった。得られた p 型 GaN 薄膜のホール濃度は室温で約  $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  であった。また、Si ドープによって n 型 GaN の作製にも成功した。この成果は安価で大面積化が可能なスパッタリングプロセスによって p 型・n 型 GaN 薄膜を実現した初めての例であり、パルススパッタ法が大面積半導体デバイス作製手法として極めて有望であることを示している。また、平成 20 年度に開発した窒化物半導体のデバイスシミュレーション技術も実用に耐えるレベルに達したので、これらの技術を統合して LED の試作を前倒して進めていく。

### ④第一原理計算による GaN/グラファイト界面構造の理論的解析

すでに予備的な実験でグラファイト基板上にパルス堆積法で GaN が成長している結果を受けて、理論グループでは、まずこのグラファイト基板上 GaN の界面構造の理論的解明を最初の目標として研究を行った。界面構造の解明はそのまま、成長する GaN の極性を制御することに繋がるので、この系をエレクトロニクスデバイスとして応用することにとっても、非常に重要なことである。

複雑な表面緩和構造の可能性をひとまず除外し、 $1 \times 1$  構造で単純にグラフェン表面上に Ga 原子と N 原子を載せていった計算では、グラフェンとは N 原子が密に結合し、その上に N 極性の GaN (0001) 構造が成長するというのが、第一原理計算からは最も安定という結論が得られた。図 3 に示したのが第一原理計算で求めたグラフェン上の N 極性 GaN の安定構造であり、GaN の部分の構造はウルツァイト構造に近い構造となっている。一方、グラフェンは格子定数が 2 割伸ばされている上に平面結合角も  $120^\circ$  からずれていて、 $sp^2$  結合でない結合が混じっていることが示唆される。Ga 極性 GaN の成長はグラフェンとの結合エネルギーも小さく、ストイキオメリーな成長条件では実現しえないことが判明した。N 極性で成長した GaN を  $1 \times 1$  構造で 2 対原子層載せて計算した限りでは、グラフェンは GaN に引きずられて 20% 格子定数が伸びる一方、成長した GaN はそれほどバルクの格子定数と変わらないという計算結果が得られた。以上の結果の予備段階での成果を、化合物半導体全般のエピタキシャル成長を第一原理計算から解明するという一連の仕事の総合報告の中に、その延長とし

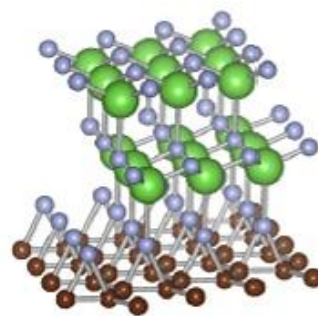


図 3 第一原理計算で求めたグラフェン上の N 極性 GaN の安定構造

て位置づけて紹介している。(石井晃「原子動力学の第一原理計算から考える化合物半導体のエピタキシャル成長」表面科学 29 pp.765-770 (2008))

元々グラファイトは二次元の層状物質であり、層間の相互作用は弱い。従って、GaN を載せた場合に、GaN と結合した最上層のグラフェンのみが原子間距離を引き延ばされ、下地のグラファイトはその格子不整合による歪みを受けないということが推測できる。この推測どおりであるとなれば、GaN に限らず、多くの六方晶物質が格子不整合と関係なくグラファイト上に成長しうることとなる。これは非常に大きな可能性を開くテーマであるため、平成21年度以降には、グラファイト上に GaN 以外の化合物が成長するかどうか、あるいはグラファイト以外の二次元層状物質を基板とした場合はどうか等の理論的検討も、実際にバッファ層に用いる HfN も含めて、力を入れていく予定である。

### 3. 研究実施体制

#### (1)「東大」グループ

①研究分担グループ長： 藤岡 洋 (東京大学、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研究分担グループ長： 石井 晃 (鳥取大学、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

### 4. 研究成果の発表等

#### (1) 論文発表 (原著論文)

1. K. Okamoto, S. Inoue, N. Matsuki, T.-W. Kim, J. Ohta, M. Oshima, H. Fujioka, and A. Ishii, "Epitaxial growth of GaN films grown on single crystal Fe substrates", *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 251906.
2. T. Fujii, K. Shimomoto, R. Ohba, Y. Toyoshima, K. Horiba, J. Ohta, H. Fujioka, M. Oshima, S. Ueda, H. Yoshikawa, and K. Kobayashi, "Fabrication and Characterization of AlN/InN Heterostructures", *Appl Phys. Exp.* **2** (2009) 011002.
3. K. Sato, J. Ohta, S. Inoue, A. Kobayashi, and H. Fujioka, "Room-Temperature Epitaxial Growth of High Quality AlN on SiC by Pulsed Sputtering Deposition", *Appl. Phys. Exp.* **2** (2009) 011003.
4. K. Ueno, A. Kobayashi, J. Ohta, H. Fujioka, H. Amanai, S. Nagao, and H. Horie, "Room temperature growth of semipolar AlN (1 $\bar{1}$ 02) films on ZnO(1 $\bar{1}$ 02) substrates by pulsed laser deposition", *Phys. Status Solidi RRL* **3** (2009) 58.

5. K. Mitamura, T. Honke, J. Ohta, A. Kobayashi, H. Fujioka, and M. Oshima, "Characteristics of InN grown directly on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrates by pulsed laser deposition", J. Cryst. Growth 311 (2009) 1316.
6. K. Okamoto, S. Inoue, T. Nakano, J. Ohta, and H. Fujioka, "Epitaxial growth of GaN on single-crystal Mo substrates using HfN buffer layers", J. Cryst. Growth 311 (2009) 1311.
7. J. Ohta, K. Sakurada, F.-Y. Shih, A. Kobayashi, and H. Fujioka, "Growth of group III nitride films by pulsed electron beam deposition", J. Solid State Chem. in press.
8. R. Ohba, K. Mitamura, K. Shimomoto, T. Fujii, S. Kawano, J. Ohta, H. Fujioka, and M. Oshima, "Growth of cubic InN films with high phase purity by pulsed laser deposition", J. Cryst. Growth in press.
9. K. Shimomoto, "Room-temperature epitaxial growth of high-quality m-plane InGaN films on ZnO substrates", Phys. Status Solidi Rapid Research Letter in press.