

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13112 号
------	---------------

氏 名 KANG Jaewook

論 文 題 目

Synthesis of GaN Film from Aqueous Solution
(水溶液中からの窒化ガリウム膜の合成)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	興戸 正純
委員	京都大学	教授	平藤 哲司
委員	名古屋大学	教授	市野 良一
委員	名古屋大学	准教授	黒田 健介

論文審査の結果の要旨

KANG Jaewook君提出の論文「Synthesis of GaN Film from Aqueous Solution (水溶液中からの窒化ガリウム膜の合成)」は、水溶液中からの電解による窒化ガリウム膜の作製について論じ、成膜条件と膜特性の相関を明らかにしている。各章の概要は以下のとおりである。

第1章では、研究背景と目的を述べている。窒化ガリウム (GaN) は、直接遷移型半導体であり、光電子デバイスおよび高出力電子デバイスの分野で最も興味深い材料のひとつである。GaNは、電子移動速度が速く、高周波領域でも安定であるため、シリコン半導体の代替として注目されている。GaNは、室温で3.39 eVの広いバンドギャップエネルギーを持ち、多くの作製法の研究がなされている。MOCVD、MBE、HVPEなどの様々な真空乾式法を用いた単結晶GaNの製造技術が達成されている。しかし、高真空および高温環境などが必要な手法では、高価な装置と作製法の高度な制御が不可欠であり、超高純度の原料も必要となる。安価な作製法の一つに常温の水溶液からの電析法が挙げられるが、詳細な作製条件は不明であり、高品質な膜は得られていないのが現状である。本研究では、電析法を利用した水溶液からのGaN膜の合成に関して、詳細に作製条件を検討することを試みている。

第2章では、これまで研究されてきたシリコン単結晶を基板に使った電析法を検討している。基本的な挙動を把握するため、各種pHにおいて塩化ガリウム水溶液中におけるガリウム電極の電気化学的挙動を調査している。酸性と塩基性では金属ガリウムが安定であり、中性領域では酸化ガリウムが表面に形成されることを自然電位測定から明らかにしている。次に、n型のシリコン(111)単結晶を電極とし、GaN源としてガリウムイオン、アンモニウムイオンおよび硝酸イオンを含む酸性水溶液中におけるサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定により、電析反応について詳細に検討している。その結果、ガリウム金属の析出は、水素ガス発生反応とともに生じること、アンモニウムイオンはこの反応を抑制すること、硝酸イオンは不安定な硝酸系イオンに還元されること、アンモニウムイオンと硝酸イオンが共存すると硝酸イオンの還元が促進されることなどを示している。GaN源をすべて含む水溶液において、 3.5 mA/cm^2 以上の電流密度で析出した電析膜は板状の表面形態を示し、エネルギー分散型X線分光法 (EDX) の結果から、膜中に酸素、ガリウム、窒素が共存していることを示している。X線回折分析 (XRD) の結果から 3.5 mA/cm^2 と 8.0 mA/cm^2 の電流密度で電析した膜は立方晶 (c-GaN) および六方晶 (h-GaN) 相が観察され、また、ガリウムおよび酸化ガリウム相も共存すること、フォトルミネッセンス分析 (PL) からは、それぞれGaNのバンドギャップエネルギーに対応する3.2 eVと3.39 eVのピークが、明確に現れることなどの有益な知見を得ている。

第3章では、ガリウムと金属間化合物を作らない基板としてPt、Al、TiおよびGaを選定し、CV測定と定電流電析挙動について述べている。異なる4つの基板上的各イオンの還元反応に対応するカソード電流が確認されている。電極の水素過電圧はガリウムおよび窒素種イオンの還元反応に影響を与え、高い水素過電圧を持つ基板上に吸着窒素が形成されやすいことを示している。ガリウムとアルミニウム電極上からは、ガリウムの析出後に窒素の均等化反応に対応する分離された還元ピークが現れ、これらのピークが現れた2つの電極上に析出した膜内には、20 mol%以上の窒素の存在が確認され、h-GaNの反射に対応するピークがX線回折によって検出された。特に、GaNに対応する鋭いピークがアルミニウム基板上から検出されるという新規の結果を出している。

第4章では、GaNの析出が顕著にみられたアルミニウム電極について、さらに実験を試みている。アルミニウム基板上に電析した膜中にはガリウムと窒素の含有量が高いことが確認されたため、酸化アルミニウム層と基板配向性の効果を調べるため、アルミニウム基板を 200°C と 500°C で熱処理し、基板の配向性の効果を検討している。XRD解析により、熱処理したアルミニウム基板上には酸化アルミニウムに対応するピークが検出され、アルミニウム基板自体も配向面が変化した。GaN析出膜は、板状および多角形構造の形態を示した。h-GaNに対応するシャープなピークがXRDによって検出されており、組成分析によって膜中に35 mol%以上のガリウムと窒素が存在することが確認された。さらに、水溶液のpH緩衝剤としてホウ酸の効果を検討した結果、水素発生過電圧の増加、電極界面のpH上昇とそれに伴う酸化ガリウムの生成の抑制により、析出膜の酸素の割合が著しく減少することを明らかにした。XPSとラマン分析結果より、h-GaNが確認でき、特に熱処理したアルミニウム基板上では、さらに明確なh-GaNが検出された。 200°C で熱処理したアルミニウム基板上では単結晶h-GaNに近い析出物が得られている。水溶液からの析出性として、GaN膜が結晶配向したアルミニウム基板上で垂直方向に成長し、格子不整合を小さくする方向に成長しているものと推察された。この研究を通じ、単結晶GaNの合成は達成されなかったが、電析によって室温水溶液でのGaNの合成の可能性が示唆された。

第5章では、本研究の結論と今後の展望を与えている。

以上のように、本論文では窒化ガリウム膜の水溶液電析による作製とその電解条件の相関を明らかにしている。これらの評価方法並びに得られた結果は、新輝合成法を実現するために重要な成果であり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者であるKANG Jaewook君は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格があると判断した。