

令和元年6月17日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03860

研究課題名(和文) 熱電変換素子応用のための窒化インジウム系半導体の潜在能力開拓

研究課題名(英文) Development of InN semiconductors for application of thermoelectric conversion devices

研究代表者

荒木 努 (Araki, Tsutomu)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号：20312126

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、窒化インジウム(InN)が有する高いゼーベック係数に着目し、熱電変換素子として応用するための最重要課題として、InNの貫通転位密度低減手法の開発に取り組んだ。RF-MBE法を用いたInN成長において、窒素ラジカル照射によるInN表面改質後にInNを再成長する手法を提案し、貫通転位密度を約3分の1に減少させることに成功した。また、透過電子顕微鏡を用いて転位観察を詳細に行い、転位密度低減が実現されているメカニズム(再成長界面で湾曲、融合、消滅)を明らかにした。また窒素ラジカル照射+InN再成長のプロセスを繰り返すことによって、転位密度の低減が段階的に可能であることも実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、InN薄膜中の結晶欠陥(貫通転位)を低減するための新しい手法を提案するとともに、その転位低減メカニズムの解明を果たした。従来の転位低減手法は、マスクプロセスやエッチングの前処理が必要でありプロセスが煩雑であったが、本研究で提案する窒素ラジカル照射によるInN表面改質は、in situでInN成長中に行うことができ、成長プロセスの簡便化が可能とした。デバイスの実用化にはさらなる転位密度の低減が求められるが、新しい手法による貫通転位密度低減効果を実証した意義は大きい。また転位密度低減が実現されているメカニズムを明らかにし、さらなる転位密度低減に有効な転位の挙動を導くための指針を示した。

研究成果の概要(英文)：The objective of this research is to reduce threading dislocation density in InN to clarify its applicability for thermoelectric conversion device.

We propose a new approach which provides a simple but effective growth process for threading dislocation reduction in InN film with in situ surface modification by RF-MBE. In this method, we apply nitrogen radical irradiation to modify surface morphology of InN template in situ in MBE growth chamber before regrowing InN film on the template. Transmission electron microscopy (TEM) revealed that threading dislocation density in InN grown with this method reduced by a factor of 3. We clarified that the mechanism of the threading dislocations reduction was due to the inclination, fusion, and annihilation of edge dislocations at the regrowth interface. In addition, the repeatability of this method was also investigated. TEM showed evidence that the threading dislocation density was successfully reduced step by step.

研究分野：半導体結晶工学

キーワード：窒化インジウム 分子線エピタキシー 結晶成長 転位 プラズマ 熱電変換 透過電子顕微鏡

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

GaNを中心とする窒化物半導体は、すでに青・緑色LED、白色LED、青紫色LDなどに実用化されている。また高周波・高出力・高効率パワーエレクトロニクスデバイスとしてもまさに今、実用化がスタートしてきており、21世紀に人類が抱えるエネルギー・環境・安全問題を解決する主力半導体として、その活躍の域を広げている。

その窒化物半導体の中にあつて、InN(窒化インジウム)に関する研究は大きく遅れていた。30年にわたり信じられていた1.9 eVのバンドギャップでは発光デバイス用材料としての魅力は薄く、さらに窒素の平衡蒸気圧が高い、分解温度が低いといった特徴から、GaN結晶成長に主に使われていたMOCVD法ではその結晶成長が困難であり、スパッタ法など高品質化が望めない手法でしか結晶成長ができなかったことも研究が進展しなかった理由である。

申請者のグループは、1994年から窒素プラズマを用いたMBE法による窒化物半導体結晶成長を進めてきた。この成長手法は、プラズマ励起された窒素の活性種を高効率に基板に供給することができ、MOCVD法と比較して500℃以上低い温度でも窒化物半導体の結晶成長が可能である。この最大の特徴を、低温成長が必須なInNに世界に先駆けて適用し、当時世界最高値の移動度を持つInN結晶成長に成功するなど、プラズマ励起MBE法を用いることで高品質InN結晶成長が可能であることを示した。この先駆的研究は、その後のInNのバンドギャップ発見へと結びつき、InNに関する研究は結晶成長、物性評価、デバイス応用へと飛躍的な発展を遂げた。しかしながら、真のバンドギャップ解明からすでに10年以上経過した今となつても、InNがデバイスとして実用化される目処は立っていない。あらためてInNの潜在的な材料性能を引き出し、新たな適用領域・デバイス応用を目指した研究を開拓する必要があると考えた。その中で注目したのが、InNの熱電変換素子としての可能性である。MgをドーピングしたInNのゼーベック係数を、膜厚を変化させて測定した結果、膜厚を厚くすることで、正のゼーベック係数が得られp型伝導を示しているが、そのゼーベック係数が800μV/Kという非常に高い値を示すことがわかった。一般的に、熱電変換素子としての性能は、 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ というFigure of meritで表される。ここで、Sはゼーベック係数(V/K)、 $\sigma$ は電気伝導率( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )、 $\kappa$ は熱伝導率(W/cmK)であり、ゼーベック係数が大きいことが熱電変換素子として有効である。しかし、ここに現時点で得られているp型InNの値を入れてみると $ZT=0.06$ となり、実用化されている材料と比べて1桁以上低い値となってしまう。これは、ゼーベック係数が高いものの、p型InNの正孔濃度が低く、電気伝導率 $\sigma$ が桁違いで低くなってしまうからである。そこで本研究の目的は、InN結晶の高品質化にあらためて取り組み、熱電変換材料としての材料性能を明らかにして、その応用可能性を追求することとした。

### 2. 研究の目的

本研究では、InNが示す高いゼーベック係数に着目し、これを熱電変換素子として応用できるかどうかの可能性を見出すことを目的とした。現状得られているp型InNでは、熱電変換素子に必要とされる高い電気伝導率が得られていない。このため、InN結晶成長において未だ解決されていない貫通転位密度低減に対し、窒素ラジカルビーム照射を行ったInN表面に再成長を行うIn-situ Surface Reformation by Radical-beam Irradiation (ISRRI)を利用したアプローチにより取り組んだ。この手法の貫通転位密度低減に対する効果の検証およびプラズマパワー、膜厚、照射回数などのプロセス条件の最適化を目指した。

### 3. 研究の方法

#### (1) InN結晶へのNラジカルビーム照射

GaNテンプレート上のInN結晶にNラジカルビーム照射を行った。InN成長条件は、基板温度345℃、窒素流量2.0sccm、プラズマパワー200Wである。InNはIn-richで成長を行った。InN成長後、MBE装置から取り出し、評価をした後、再度装置チャンバー内でNラジカルビーム照射を行った。今回、Nラジカルビーム照射条件として、基板温度依存性について検討を行った。基板温度は330℃と435℃で検討し、RHEED、XRD、AFMにて測定を行った。

#### (2) 表面改質InNテンプレート上へのInN再成長

基板材料にはGaNテンプレートを用い、InN成長を行った。InNの成長条件は上記と同じである。V/III比に関してはMetal-rich条件であるため、DERI法を用いており、MRGPは各20分行っている。典型的な成長タイムチャートを図1に示す。InNを60分成長後、Nラジカルビーム照射を行い、その後再びInNを再成長した。Nラジカルビーム照射条件を変化させて、効果を検証した。作成したInN試料は、XRD、断面TEM、ホール効果測定、PLを用いて評価を行った。

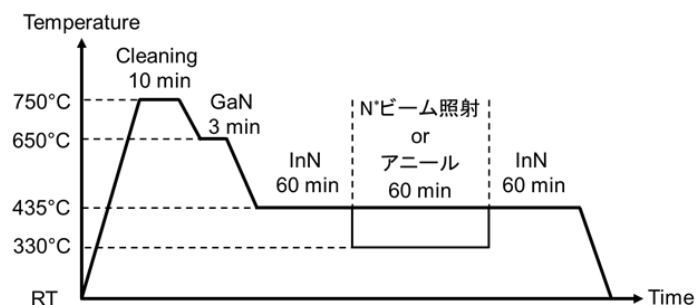


図1 窒素ラジカルビーム照射 InN再成長の成長チャート

#### 4. 研究成果

##### (1) InN 結晶への N ラジカルビーム照射

基板温度 330°C と 435°C、プラズマパワー 200 W で N ラジカルビーム照射中の RHEED パターンを図 2 左に示す。照射前はともにストリークパターンが得られていることがわかる。しかし、20 分後右に示す基板温度 435°C ではスポットストリークパターンへと変わり、40 分後には左に示す基板温度 330°C もスポットストリークパターンに変化した。また、60 分後では基板温度 435°C でよりスポットパターンになっていることがわかる。この RHEED パターンの変化から 3 次元表面構造へと変化していることが示唆される。また両サンプルともにパターンは変化しているが、435°C の方がより早く変化しており、表面構造が基板温度に影響を受けていることがわかる。次に図 2 右に AFM 像を示す。基板温度 330°C、435°C とともに表面粗さを示す RMS 値は大きくなっている。しかし、表面形状は異なっており、330°C でほとんど変化はなく、高温である 435°C でより 3 次元的構造へと変化していることがわかる。これらの結果より、InN の熱分解が起こりにくい 330°C において RHEED パターンが変化していることから N ラジカルビーム照射によって影響を受けていると考えられる。一方、InN の熱分解がより起こりやすい 435°C で RHEED パターン、表面形状ともに変化が大きいのは、N ラジカルビーム照射に加え、InN の熱分解が寄与していると考えられる。

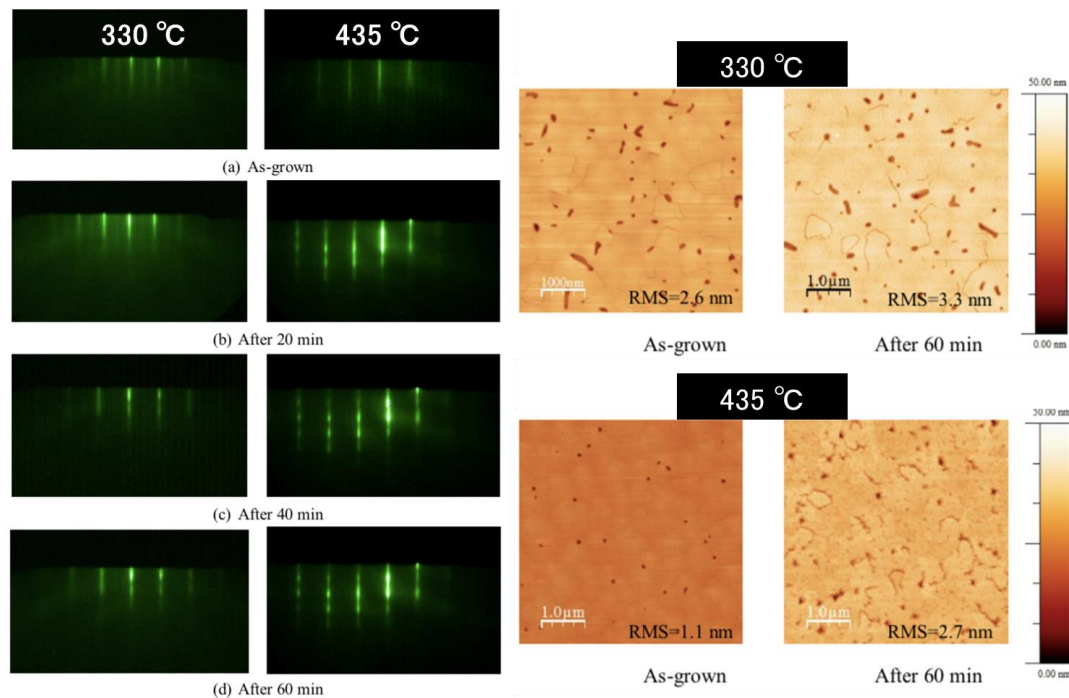


図 2 窒素プラズマ照射中の InN の RHEED 像 (左) と照射後の AFM 測定結果 (右)

##### (2) 表面改質 InN テンプレート上への InN 再成長

基板温度 435°C、プラズマパワー 200 W で照射を行ったサンプルと通常の 2 時間成長を行ったサンプルの断面 TEM 像を図 3 に示す。g=0002 である (a) (c) は螺旋転位を示しており、N ラジカルビーム照射によらず、1 本のみ存在しており、螺旋転位密度は  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  台前半であることがわかる。一方、刃状転位を示している g=1-100 の (b) (d) で違いがみえる。(b) では通常の InN 成長であるため、GaN テンプレートとの界面で生じた多数の貫通転位が表面まで真っ直ぐ伸びていることがわかる。これは InN のヘテロエピタキシーと同様の結果であり、 $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  台の刃状転位が存在している。しかし、(d) に示す N ラジカルビーム照射テンプレート上への InN 成長では照射界面にて、刃状転位の伝播が減っている。InN テンプレート内には  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  の転位が存在しているにも関わらず、再成長領域では  $6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  となっており、明らかに界面で刃状転位が減っていることがわかる。これは (b) の InN 成長では観察されておらず、N ラジカルビーム照射によるものであると考えられる。

図 4 には上記条件で、窒素ラジカルビーム照射後に InN を再成長したサンプルの X 線回折測定 (XRD)、ホール効果測定、フォトルミネッセンス (PL) 測定の結果をまとめて示す。XRD 測定結果においては、通常成長した InN と本手法で成長した InN とで対称面 002 と非対称面 302 の半値幅に大きな変化はなく、上述の断面 TEM 観察で確認された刃状転位密度減少による効果は XRD には現れなかった。またホール効果測定においても、再成長した InN において、キャリア濃度のわずかな増加と移動度のわずかな減少が見られており、電気的特性においても転位密度低減による高品質化の効果は確認できなかった。一方、PL 測定においては通常成長した InN に比べて、再成長した InN の方が発光強度が強くなり、半値幅も狭くなって結晶性の向上が確認できた。以上の結果を次のように考察した。XRD 観察、ホール効果測定はいずれも薄膜中の

結晶性および電気的特性を平均的に見積もる測定方法である。よって、GaN/InN 成長界面付近や窒素ラジカルビームを照射した再成長界面において、結晶性の悪い領域の影響を受けていると考えられる。特に、窒素ラジカルビーム照射によって InN 結晶中に点欠陥など新たな欠陥が生じている可能性もあり、電気的特性への影響は生じていると考えられる。一方、PL 測定では励起光の侵入長が数百 nm であるため、得られるスペクトルには再成長した InN 層のみからの情報が含まれており、転位密度低減の効果が発光スペクトルの変化に現れたものと考えられる。

以上の結果から、窒素ラジカルビーム照射によって InN 表面に凹凸構造を形成し、その上に InN を再成長する手法によって、貫通転位密度、特に刃状転位密度を減少させる効果があることを明らかにした。しかしながら、窒素ラジカルビーム照射による点欠陥の発生など特に電気的特性に影響を及ぼす新たな欠陥の発生もあり、p 型伝導実現に必要なキャリア濃度の低減を実現させるにはプロセスの最適化が必要であることもわかった。

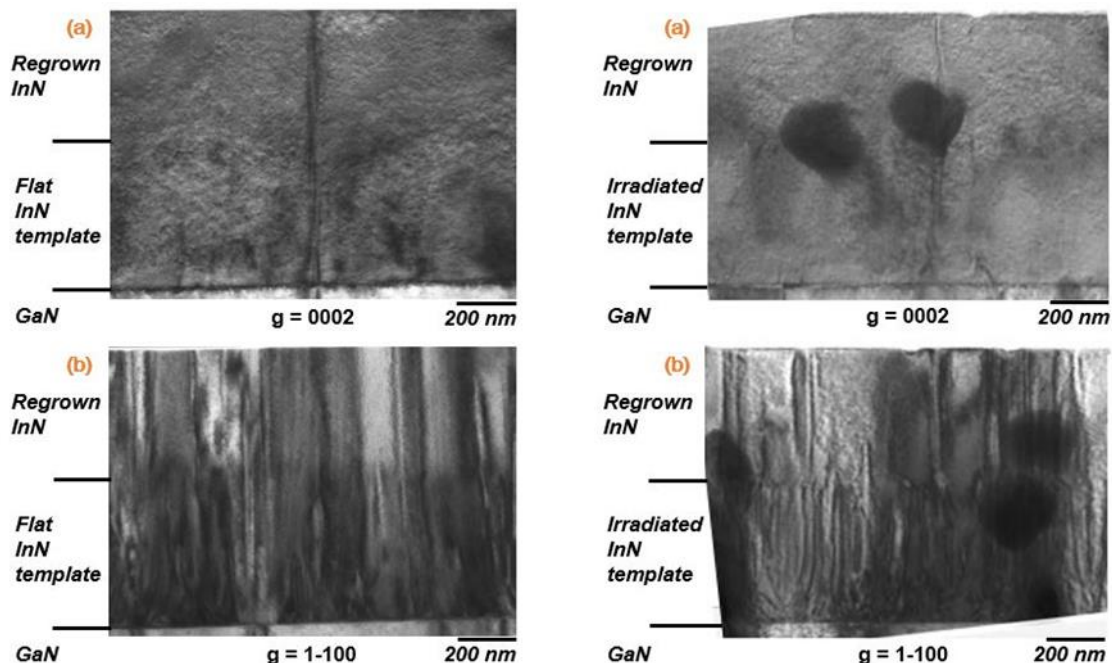


図 3 通常成長 InN (左) および窒素ラジカルビーム照射後再成長 InN (右) の断面 TEM 像

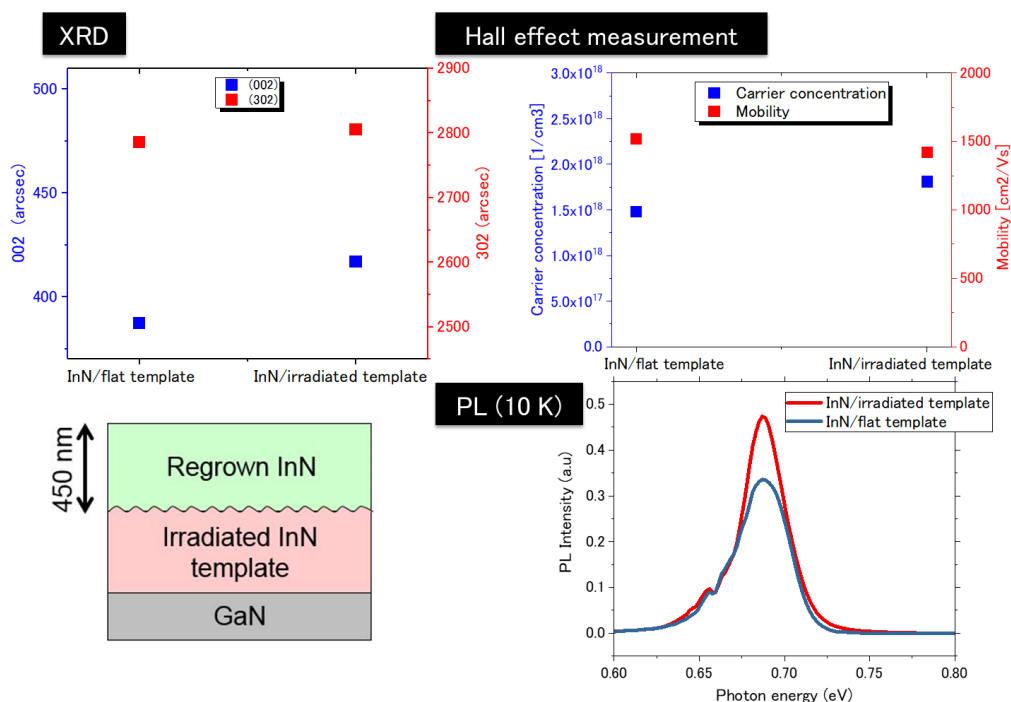


図 4 窒素ラジカルビーム照射後再成長 InN の XRD、ホール効果、PL 測定結果

次に窒素ラジカルビーム照射後再成長 InN の再成長界面において、どのように転位密度が減少しているか、断面 TEM 観察により評価した。図 5 に再成長界面の転位の様子を観察した結果を示す。再成長界面には、窒素ラジカルビーム照射によって InN 表面に数 nm 程度の三次元構造が形成されている。そのような構造を持つ表面に InN が結晶成長することで、歪の効果により下地テンプレートから伝搬してきた転位の挙動が変化する。図 5 左の A の領域では転位が伝搬方向を曲げているがそのまま再成長領域に伝搬しており、転位密度の減少は生じていない。一方、図 5 右の B の領域では転位がループを形成して伝搬が止まっている領域、また c の領域では複数本の転位が融合して密度が減少して再成長層に伝搬している領域が観察されている。このような転位の挙動変化が起こっている場合には下地層から再成長層への伝搬過程で転位密度の減少が効果的に起こっている。

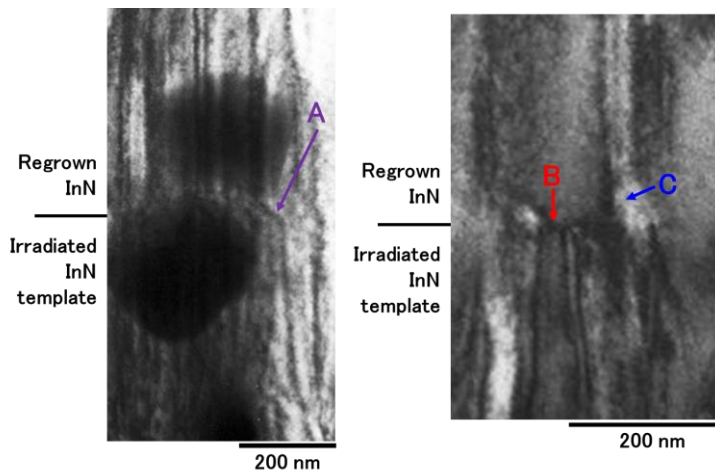


図 5 再成長界面での転位挙動の断面 TEM 観察結果

続いてこの手法の利点である in-situ プロセスを利用し、窒素ラジカルビーム照射を繰り返すことでさらなる転位密度低減の効果について調べた。成長中に窒素プラズマ照射を 2 回繰り返し、再成長を繰り返した InN の断面 TEM 像を図 6 に示す。照射 2 回の再成長界面において、刃状転位の挙動が変化していることがわかる。刃状転位密度は 1 回目の照射後には  $2.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  から  $2.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  に減少しており、さらに 2 回目の照射後には  $1.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  となっている。したがって、N ラジカルビーム照射を 2 回繰り返すことは、刃状転位のベンディングに有効であるといえる。これらの条件を活用し、窒素プラズマ照射を導入した厚膜 InN 成長を検討した。1 時間の InN 成長と 1 時間の窒素プラズマ照射による表面改質を 7 回繰り返し、約  $2 \mu\text{m}$  厚さの InN を成長して、転位密度低減効果を検証した。その結果、貫通転位密度と相関の高い X 線回折半値幅はこれまでで最も小さい値 (302 で約  $1780 \text{ arcsec}$ ) を示し、転位密度低減の効果が確認できた。一方、電気的特性については大きな変化はなく、窒素プラズマ照射時の欠陥導入が影響していると考えられる。これら得られた InN への Mg ドーピングによる p 型化の検討も進めたが、貫通転位密度の低減効果よりも電気的特性、特にキャリア濃度低減に対する顕著な効果が得られていないため、当初目的とした低抵抗の p 型伝導実現には至らなかった。しかしながら、InN の最重要課題である貫通転位密度低減に向けた新たなアプローチに対して本研究課題を通じて価値ある知見を得ることができた。

$g = 1-100(\text{edge})$

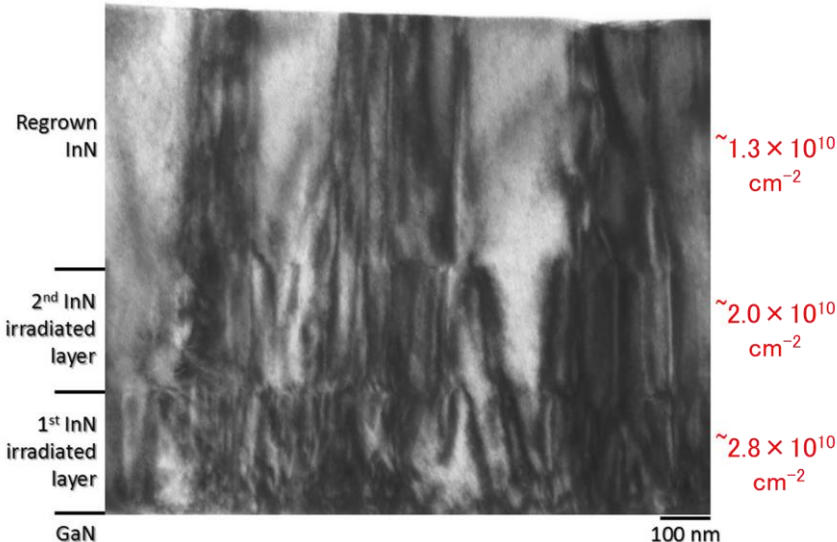


図 6 窒素ラジカルビーム照射後再成長を 2 回繰り返した InN の断面 TEM 像

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- (1). F. Abas, R. Fujita, S. Mouri, T. Araki, and Y. Nanishi, Threading Dislocation Reduction in InN Grown with in Situ Surface Modification by Radical Beam Irradiation, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 035502/1-4 (2018) DOI:10.7567/JJAP.57.035502 (査読あり)
- (2). F. Abas, R. Fujita, S. Mouri, T. Araki and Y. Nanishi, Reduction of Threading Dislocation Density in InN Film Grown with in situ Surface Modification by Radio-frequency Plasma-excited Molecular Beam Epitaxy, MRS Advances 3, 931-936 (2018) DOI:10.1557/adv.2018.218 (査読あり)

[学会発表] (計 12 件)

- (1). T. Araki, F. Abas, H. Omatsu, S. Mouri, Y. Nanishi, Indium Nitride Growth with in situ Surface Modification by RF-MBE, The 7th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications (LEDIA '19) (2019)
- (2). 荒木努, F. B. Abas, 毛利真一郎, 名西 暁之、窒化インジウムの低転位化結晶成長技術、平成 30 年電気関係学会関西連合大会 (2018) (招待講演)
- (3). F. Abas, R. Fujita, S. Mouri, T. Araki and Y. Nanishi, Epitaxial InN Growth with in situ Surface Reformation by Radical Beam Irradiation, 10th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials/11th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (2018)
- (4). F. Abas, R. Fujita, S. Mouri, Y. Nanishi, and T. Araki, Effects of Nitrogen Radical Irradiation on InN Growth by RF-MBE, The 7th International Symposium on Growth of III-nitrides (2018)
- (5). F. Abas, R. Fujita, N. L. Z. Abidin, S. Mouri, T. Araki and Y. Nanishi, Threading Dislocation Behavior in InN Grown with In-situ Surface Reformation by Radical Beam Irradiation, 29th International Conference on Defects in Semiconductors (2017)
- (6). F. Abas, R. Fujita, S. Mouri, T. Araki and Y. Nanishi, Reduction of Treading Dislocation Density in InN Film Grown with in Situ Surface Reformation by Radio-Frequency Plasma-Excited Molecular Beam Epitaxy, 2017 MRS Fall Meeting and Exhibit (2017).

[その他]

ホームページ : <http://www.ritsumei.ac.jp/se/re/taraki/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名 : 名西 やす之

ローマ字氏名 : (NANISHI, yasushi)

所属研究機関名 : 立命館大学

部局名 : 理工学部

職名 : 授業担当講師

研究者番号 (8 桁) : 40268157