

令和元年6月25日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06260

研究課題名(和文) アンモニア分解率向上による高In組成InGa_N結晶の高品質化のための反応炉設計研究課題名(英文) An realistic improvement of reactor design to enhance ammonia decomposition rate for high quality high In content InGa_N MOVPE growth

研究代表者

新田 州吾 (Nitta, Shugo)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・特任准教授

研究者番号：80774679

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：高In組成InGa_NのMOVPE結晶成長時の低い成長温度によるアンモニア分解率低下に着目し検討を改善を試みた。成長基板と基板トレイの間にギャップを設け、ギャップを大きくすることにより基板表面に対して基板トレイ温度が相対的に上昇し、上流側の気相温度が上昇する効果があることをシミュレーションで確認した。これを実際に550nmの長波長で発光するInGa_N量子井戸の結晶成長に適用したところ、ギャップの大きい基板トレイを用いることによりPL強度の増大、半値幅の低減、モフォロジーの改善がみられた。本手法は高In組成InGa_Nの高品質化を極めて容易な設計変更で実現できる技術として確立された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代の高効率LEDを用いた照明、ディスプレイ、光通信のために窒化物半導体による長波長LEDの研究開発に大きな期待がかかっている。しかし発光層として用いられるInGa_Nは、長波長化のためにIn組成を増大させると構造的欠陥が発生し、発光特性が大きく低下するため、実現は非常に困難である。本研究では組成増大に伴う欠陥発生を主要因であるアンモニア分解効率低下による実効V/III比の低下を抑制するため、基板表面への供給前のアンモニアガスの加熱過程に着目した。既存のMOVPE装置の構成は従来のみで基板トレイの僅かな設計変更によりアンモニアの活性・分解を促進し、高品質な高In組成InGa_N結晶成長を実現した。

研究成果の概要(英文)：We investigated NH₃ decomposition rate in high In content InGa_N growth in a MOVPE reactor. One of the main reason of quality degradation of high In content InGa_N is the low NH₃ decomposition/reaction ratio in the reactor especially at lower growth temperature around 700 degree Celsius. We introduced large air gap between a wafer and a wafer tray, which leads wafer tray temperature increasing with keeping the same wafer surface temperature. The high wafer tray temperature causes higher gas phase temperature in the upper flow, then NH₃ reaction rate is more enhanced at the surface. In the other word actual V/III ration is enhanced. The PL intensity of InGa_N/Ga_N MQWs was significantly improved at longer wavelength such as 550 nm. The FWHM of PL spectra are decreased and surface morphology was also obviously improved. This method is useful to improve structural and optical properties of high In content InGa_N.

研究分野：窒化物半導体結晶成長

キーワード：InGa_N MOVPE NH₃ アンモニア 分解

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

窒化物半導体を用いた LED、LD は青色から深紫外までが実現し社会に大きな貢献をしている。一方で照明、各種 RGB ディスプレイ、光通信、太陽電池への応用が期待される波長が長い黄～赤色の発光デバイスはいわゆるグリーンギャップ問題により、実用化に至っていない。

窒化物半導体可視光 LED の発光層である InGaN は GaN と InN の混晶であり、その組成によって品質が大きく異なる。通常 InGaN は高品質な GaN 上に成長するため、InN の割合が多い(In 組成が大きい)ほど GaN と InN の格子定数差起因する品質劣化が生じる。長波長 InGaN 発光デバイスの実現が困難である理由は、発光層である InGaN の高 In 組成化に伴う歪みおよび内部電界の増大と、結晶品質の低下によるものである。GaN と InN の単体成長温度はそれぞれ 1050 と 600 程度である。InGaN はこれらの中間の温度を用いるが、同じ成長温度で混合しようとすると、GaN は低温でマイグレーション低下、InN は高温で分解するため、欠陥の導入は避けられない。さらに、成長温度が下がると N 原料であるアンモニアの分解効率が低下し、実効的な In に対する N 分圧比(V/ 比)が低下することがわかっている。このことは前述の InN 分解を促進する。このように InGaN 結晶成長には GaN と InN の物性の差に伴う本質的な困難さが避けられない。

2. 研究の目的

本研究では高 In 組成 InGaN の品質低下に関する課題に対し、結晶成長技術で改善可能なアンモニア分解率低下に着目し、検討を行う。一般に V/ 比とは Ⅲ 族の Ga、In の原料である有機金属原料(TM_G+TM_I)と V 族の窒素原料であるアンモニアのモル流量供給比によって定義され、良好な InGaN 成長には 20000 程度とすることが必要と言われている。しかし、実際の基板表面における実効 V/ 比はそれほど高いとは言えず、その要因はアンモニアの分解率(もしくは反応活性化率)である。熱平衡状態におけるアンモニア分解率は 400 ℃ でほぼ 100%に達するが、横型 MOVPE における InGaN 成長時の基板上の流速は秒速数 m で非常に速いため、アンモニアの加熱が不十分で低分解率となり、実効 V/ 比は非常に低い。高品質 InGaN 成長を実現するには、供給前の加熱過程を制御してアンモニアの分解を効果的に促進することが重要となる。

3. 研究の方法

本研究では組成増大に伴う欠陥発生の主要因であるアンモニア分解率低下による実効 V/ 比の低下を抑制するため、基板表面への供給前のアンモニアガスの加熱過程に着目する。早期社会実装を目指すため、結晶成長装置の構成は従来のままで基板のセット方法、原料ガスの流路設計の変更により実効 V/ 比を向上させ、高品質な高 In 組成 InGaN 結晶成長を実現する。既存 MOVPE 装置の炉内部品の設計改良で、アンモニア分解効率を改善することにより InGaN 結晶品質の向上を図る。その手段としては MOVPE 成長装置の反応炉内部品である基板トレイおよびフローチャネルの設計変更によりアンモニアの分解を効果的に促進する。設計においては MOVPE 反応炉シミュレーションを用いて効率的に設計を行う。

4. 研究成果

(1) アンモニア分解率のその場観察

本研究を着手するにあたり、実際の MOVPE 反応炉内においてアンモニアの分解率がどうなっているかを確認するために、その場観察手法を用いた解析を行った。横型 MOVPE 装置の基板直上にガスサンプリングのためのピンホールを設け、吸引したガスの組成を飛行時間型質量分析装置により測定した。GaN 結晶成長と同じガス流量で N₂、H₂、アンモニアを流し基板温度を室温から 1200 ℃ まで変化させて、アンモニア由来の分子の強度変化から分解率を導出した結果を図 1 に示す。NH₃ の分解率は GaN の成長温度 1000 ℃ 付近で 20%程度、InGaN の成長温度 700 ℃ 近傍では 10%未満であることがわかった。このことは温度が低くなるほど反応に必要な結晶表面付近での実効的 V/III 比が低下しており、In 取り込み率の低下や In ドロップレットの形成の要因となっていると考えられる。逆に気相の温度を高く保つ事が出来れば、実効的な V/III 比を向上することができ、In 取り込みに有利な成長環境が実現出来ると考えられる。

(2) 気相温度の上昇のための MOVPE 反応炉設計

InGaN 成長温度において気相中温度を上げ、アンモニアの活性化・分解を促進するためには、基板温度を維持したままで、ガスが供給される反応炉の上流側の温度を上げる必要がある。本研究では当初の計画として、図 2 に示すような MOVPE 成長装置の反応炉内部品である基板トレイの設計変更とフローチャネルの設計変更の 2 種類の手法を立案した。本研究で用いる MOVPE 反応炉は原料供給配管、石英フローチャネル、抵抗加熱ヒータ、自転式基板トレイ、排気ポートによって構成されている。フローチャネルの上流側は 3 層流となっており、基板に近い方からアンモニア(V 族)、Ⅲ 族有機金属(TM_G、TM_I)、キャリアガス(N₂)が供給される。基板トレイには基板をセットするポケットがあり、通常は基板をトレイに直置きするため、接触した状態となる。アンモニアは 3 層流の最下層から導入され、ヒータによって加熱されたフローチャネルおよび基板トレイの輻射熱によって加熱され、基板表面に到達し、有機金属と反応して一部が固相に取り込まれ InGaN 結晶となる。反応炉上流側の気相温度を上げるための方法として、

成長基板とウエハトレイの間に空間(ギャップ)を設け、ウエハトレイから基板に熱が伝わりにくい構造を作製した。この構造を用いると、同じ基板表面温度を維持するためには、ウエハトレイの温度をより高くする必要がある。これは基板周囲の温度を相対的に上昇させることとなるため、同じ成長基板温度で気相すなわち基板表面に供給される NH₃ の温度を上昇させることができる。また、石英フローチャネルのアンモニア流路を拡大することにより、アンモニアの流速を落とすことにより、上流での加熱時間を長くすることにより、NH₃ の分解・活性化を促進する構造を検討した。実際の実験においては、比較的改造が容易な基板トレイによる効果が得られたため、基板トレイの改良に注力して検討を進めた。

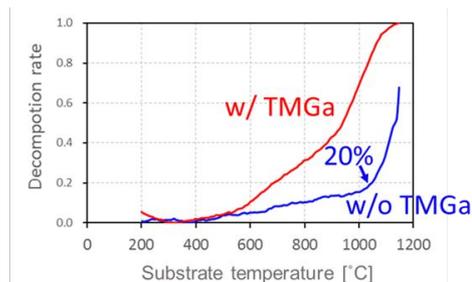


図1 その場観察によるアンモニア分解の温度依存性

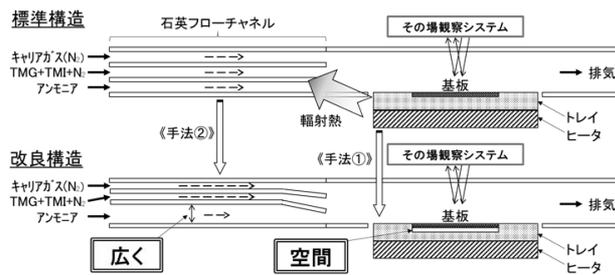


図2 基板トレイおよびフローチャネルの改良概略図

(3) 流体シミュレーションによる温度分布変化の確認

図3に基板と基板トレイの間隔(ギャップ)を 150 μ m、500 μ m、1000 μ m、1500 μ m と変化させ、それぞれ基板表面温度が 670 \pm 一定となるようにヒータに見立てた基板トレイ下部の温度を変化させた場合の温度分布のシミュレーション結果を示す。シミュレーションには STR Japan の Virtual Reactor NE を用いた。シミュレーションはリアクタ全体の領域で行っているが、ここでは見やすさのため、基板トレイの中心左端とし、中心より上流側(左)の温度分布を拡大表示している。ギャップが大きい場合には、同じ表面温度 670 を維持するためにヒータ部の温度がより高温になり、そのため基板トレイ全体および基板上流側の気相温度が上昇していることがわかる。ギャップが 150 μ m と 1500 μ m の場合を比較すると基板直前での気相温度が 646 から 712 となり 66 の上昇が確認された。

(4) ギャップ変更による基板表面温度変化の検証

シミュレーション結果に基づいて、実際にギャップが 150 μ m、500 μ m、1000 μ m、1500 μ m となる基板トレイを作製し、サファイア基板上 GaN(3 μ m)テンプレートを下地基板として 5 周期の GaN(5nm)/InGaN(2.5nm)量子井戸構造(MQW)を成長した。試料は波長が PL ピーク波長で 450nm、500nm、550nm で発光する 3 つの試料群を用意し、各ギャップにおいてこれらの波長となるように成長を行った。図4にこれらの試料を成長した際のギャップとパイロメータで測定したウエハトレイ表面の温度の関係を示す。同じ発光波長の試料を成長する際に大きなギャップのほど基板トレイ表面温度が高くなっていることがわかる。発光波長によらずギャップ 150 μ m と 1500 μ m の温度差が約 100 となっており、この基板トレイの温度差分が気相温度の上昇に寄与していることになる。

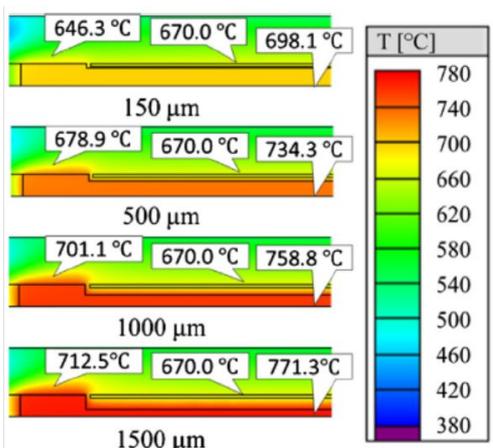


図3 基板トレイギャップ変更時の温度分布シミュレーション

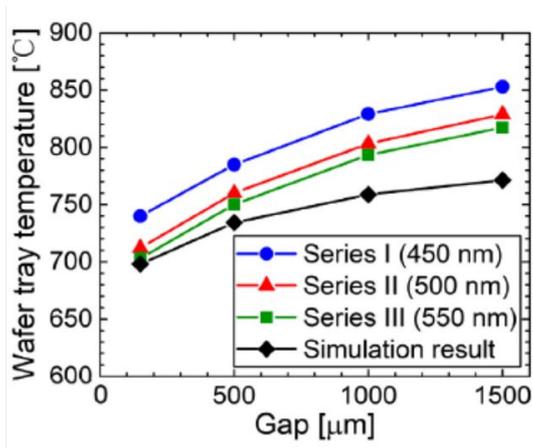


図4 発光波長を調整した際の基板表面温度とギャップの関係

(5) 気相温度上昇による InGaN MQW の品質改善

図 5(a)は 450nm、500nm、550nm で発光する InGaN MQW をギャップ 150 μm と 1500 μm の基板トレイで成長した試料の PL スペクトルである。ギャップ 1500 μm の基板トレイを用いて成長した場合、450nm では 150 μm との差異が見られないが、500nm、550nm と波長が長くなるにつれ発光強度が強くなっていることがわかる。各ギャップで成長した試料の PL ピーク強度を 150 μm の強度で規格化し、ギャップを横軸にとってプロットした相関を図 5(b)に示す。450nm ではギャップ依存性がまったく見られないが、500nm では約 2 倍、550nm では約 5 倍までギャップが大きくなるほど発光強度が強くなっていることがわかる。これらの試料の PL スペクトルの半値全幅とギャップの相関が図 5(c)である。波長が長い試料ほど大きいギャップ時に半値全幅が小さくなっており、In 組成揺らぎや欠陥密度が低減していると考えられる。このような改善はモフォロジーにも見られた。図 6 に各波長のギャップ 150 μm と 1500 μm で成長した試料の表面 AFM 像を示す。ギャップ 1500 μm の試料の表面では 150 μm でみられる深いくぼみ、3 次元ドット状成長部が改善され、グレインサイズも大きくなっている。

以上の結果から、より大きい基板トレイと基板とのギャップを用いて InGaN 結晶成長を行うことにより、InGaN MQW が構造的にも光学的にも品質改善されていることは明らかである。これはシミュレーションによって示されたように、大きなギャップを用いることにより相対的に基板周囲の温度が上昇し、気相温度上昇によるアンモニアの反応活性化が促進されている効果によると考えられる。

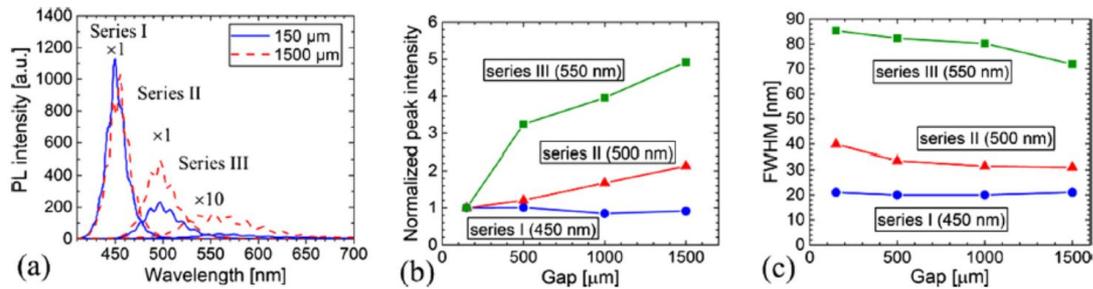


図5 成長したInGaN MQW発光特性の(a)スペクトル、(b)規格化ピーク強度、(c)半値全幅と基板トレイギャップの関係

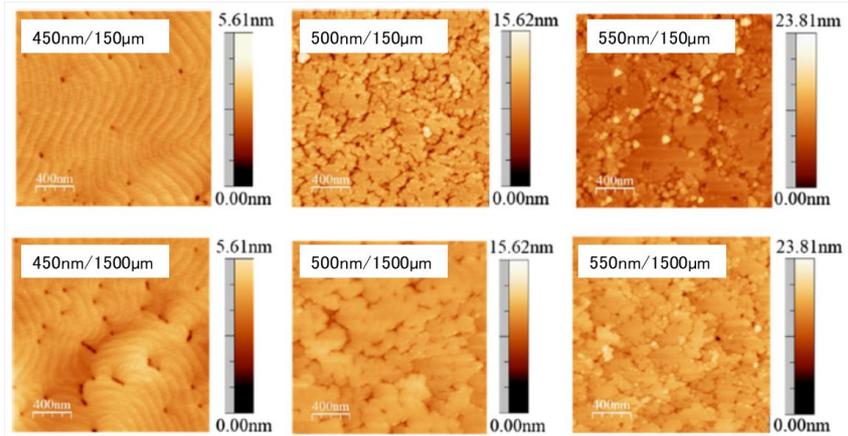


図6 成長したInGaN MQWの表面AFM像

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Zhibin Liu, Shugo Nitta, Shigeyoshi Usami, Yoann Robin, Maki Kushimoto, Manato Deki, Yoshio Honda, Markus Pristovsek, Hiroshi Amano, "Effect of gas phase temperature on InGaN grown by metalorganic vapor phase epitaxy", Journal of Crystal Growth, 査読有, Volume 509, Pages 50-53, 2019.

Zhibin Liu, Shugo Nitta, Yoann Robin, Maki Kushimoto, Manato Deki, Yoshio Honda, Markus Pristovsek, Hiroshi Amano, "Morphological study of InGaN on GaN substrate by supersaturation", Journal of Crystal Growth, 査読有, Volume 508, Pages 58-65, 2019.

Zheng Ye, Shugo Nitta, Kentaro Nagamatsu, Naoki Fujimoto, Maki Kushimoto, Manato

Deki, Atsushi Tanaka, Yoshio Honda, Markus Pristovsek, and Hiroshi Amano, "Ammonia Decomposition and Reaction by High-Resolution Mass Spectrometry for Group III-Nitride Epitaxial Growth", Journal of Crystal Growth, special issue of The 19th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XIX), 査読有, Volume 516, 15 June 2019, Pages 63-66, 2019.

[学会発表](計 12 件)

Zhibin Liu, Shugo Nitta, Yoann Robin, Maki Kushimoto, Manato Deki, Yoshio Honda, Markus Pristovsek and Hiroshi Amano, "Effect of the misorientation angle of GaN substrate on high-indium-content InGaN grown by metalorganic vapor phase epitaxy", International Workshop on Nitride Semiconductors 2018 (IWN 2018), Kanazawa Japan, 2018/11/11-16.

Shugo Nitta, Zhibin Liu, Shigeyoshi Usami, Zheng Ye, Kentaro Nagamatsu, Maki Kushimoto, Manato Deki, Atsushi Tanaka, Yoshio Honda, Markus Pristovsek and Hiroshi Amano, "In situ and ex situ optical characterization of nitride semiconductor crystal for advanced optical and power electronic devices", Optics 2017 - Photonic Conferences - Laser Technology Applications, Las Vegas USA, 2017/11/15-17

Zhibin Liu, Shugo Nitta, Shigeyoshi Usami, Kentaro Nagamatsu, Maki Kushimoto, Manato Deki, Yoshio Honda and Hiroshi Amano, "The effect of the environment temperature of the wafer on InGaN grown by metalorganic vapor phase epitaxy", 第 78 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 2017/9/5-8

Zhibin Liu, Ryosuke Miyagoshi, Shugo Nitta, Yoshio Honda and Hiroshi Amano, "Morphological study of InGaN layer growth on GaN substrate by metalorganic vapor phase epitaxy", 12th International Conference on Nitride Semiconductors, Strasbourg France, 2017/7/24-28

宇佐美茂佳、小島一信、久志本真希、出来真斗、新田州吾、本田善央、秩父重英、天野 浩、「絶対吸収率および光電流測定を組み合わせた発光ダイオードの光励起キャリア濃度定量」、第 64 回 応用物理学会 春季学術講演会、パシフィコ横浜、2017/03/14-17

鈴木崇文、伊藤大貴、久志本真希、出来真斗、新田州吾、本田善央、天野 浩、「Si 基板上半極性(1101)GaN ストライプレーザー端面への反射膜作製」、第 64 回 応用物理学会 春季学術講演会、パシフィコ横浜、2017/03/14-17

Zhibin Liu, Ryosuke Miyagoshi, Shugo Nitta, Yoshio Honda and Hiroshi Amano, "Morphology control of InGaN layer on GaN substrate by metalorganic vapor phase epitaxy", 第 64 回 応用物理学会 春季学術講演会、パシフィコ横浜、2017/03/14-17

Shugo Nitta, Kentaro Nagamatsu, Ryosuke Miyagoshi, Zheng Ye, Yoshio Honda and Hiroshi Amano, "In-Line NH₃ Reactant Analysis on Nitride Semiconductor Metalorganic Vapor Phase Epitaxy via High-Resolution Mass Spectrometry", IWN2016, Orlando USA, 2016/10/2-10/7

山本哲也、永松謙太郎、久志本真希、出来真斗、新田州吾、本田善央、天野浩、「InGaN 成長中の In ウェットイングレイヤーのレーザー散乱による観察」、第 77 回 応用物理学会 秋季学術講演会、朱鷺メッセ、2016/9/12-16

宮越亮輔、劉志彬、山本哲也、永松謙太郎、新田州吾、本田善央、天野浩、「レーザー散乱光強度その場観察による InGaN 成長モードの解析」、第 77 回 応用物理学会 秋季学術講演会、朱鷺メッセ、2016/9/12-16

Tetsuya Yamamoto, Kentaro Nagamatsu, Maki Kushimoto, Manato Deki, Shugo Nitta, Yoshio Honda, and Hiroshi Amano, "InGaN surface roughness recovery by hydrogen treatment as monitored by in situ laser scattering", ICCGE-18, 名古屋国際会議場, 2016/8/7-12

山本哲也、永松謙太郎、出来真斗、新田州吾、本田善央、天野浩、「レーザー散乱を用いた InGaN 結晶成長表面粗さ回復の観察」、日本結晶成長学会 ナノ構造・エピタキシャル成長分科会 2016 年春季講演会 第 8 回 窒化物半導体結晶成長講演会、京都大学、2016/05/09

6 . 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：天野 浩

ローマ字氏名：Amano Hiroshi

研究協力者氏名：本田 善央

ローマ字氏名：Honda Yoshio

研究協力者氏名：宇佐美 茂佳

ローマ字氏名：Usami Shigeyoshi

研究協力者氏名：永松 謙太郎

ローマ字氏名：Nagamatsu Kentaro

研究協力者氏名：出来 真斗

ローマ字氏名：Deki Manato

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。