

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23246056

研究課題名(和文)窒化物半導体超薄膜“1分子層”量子井戸構造光素子の基盤科学技術開拓

研究課題名(英文)Development of Fundamental Technologies of III-Nitride Semiconductor Optical Devices with "1-monolayer" Quantum Well Structures

研究代表者

吉川 明彦 (Yoshikawa, Akihiko)

千葉大学・学術研究推進機構・産業連携研究推進ステーション・特任教授

研究者番号：20016603

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 37,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、“1分子層”InN/GaN構造の高い構造完全性と特徴的な高温自己形成プロセスを高度化・展開し、InN/GaN擬似混晶の構造・物性制御への挑戦および太陽電池への応用について検討を行った。

MBEでの構造制御では、(1分子層InN)/(4分子層Ga<sub>2</sub>N)まで超薄膜化された短周期超格子がコヒーレント成長され、電子系が連続バンド状態を示したことから、InN/GaN擬似混晶バンドエンジニアリングの可能性が実証された。一方、MOVPEでは擬似混晶プロセスを導入したInGa<sub>0.5</sub>N太陽電池の接合特性が大幅に改善され、20 M<sup>-1</sup>・cm<sup>2</sup>以上(測定系検知限界)の世界最高水準の接合リーク抵抗が達成された。

研究成果の概要(英文)：We have investigated and developed to control of structural/material properties of InN/GaN quasi-ternary alloys and apply them to III-Nitride solar cells, based on high structural perfection of “1-monolayer-InN”/Ga<sub>2</sub>N and its unique self-organized deposition process at remarkably high temperatures.

The coherent (InN)<sub>1</sub>/(Ga<sub>2</sub>N)<sub>4</sub> short-period superlattices with continuum electronic band states were successfully realized by MBE structural control. These pave the way to practical band engineering in the InN/GaN quasi-ternary alloys. Furthermore, InGa<sub>0.5</sub>N/pn-GaN solar cells were grown by MOVPE, where InGa<sub>0.5</sub>N active layers were designed as InN/GaN quasi-ternary alloys and grown based on the developed MBE process. The junction properties of solar cells were drastically improved, and the record junction-resistance-values higher than 20 M<sup>-1</sup>・cm<sup>2</sup>, or detection limit, were demonstrated.

研究分野：半導体物性および半導体デバイス

キーワード：薄膜・量子構造 窒化物半導体 太陽電池

### 1. 研究開始当初の背景

III 族窒化物半導体の材料開拓については、ごく限られた混晶組成についてのみ実用化されているものの、混晶組成の全域に渡る物性制御にまでは至っていない。特に、光素子動作波長域の拡大化に関する研究動向は大きな偏りと集中を見せていた。

窒化ガリウム(GaN)が対応する近紫外を基点として、窒化アルミニウムガリウム(AlGaN)の高 Al 組成側、すなわち深紫外発光素子の短波長化の研究競争は活発である一方で、窒化インジウムガリウム(InGaN)の高 In 組成側、すなわち現行の青・緑色発光素子の動作波長域を超えた可視中域～近赤外域に向けた長波長化への取り組みは、特に受光素子について、長らく滞っていた。

この理由とは、InGaN を構成する GaN と窒化インジウム(InN)の物理的・化学的特性が大きく異なり、11%に及び格子不整合度がヘテロ界面で格子緩和欠陥を導入し、非混和系のため混晶成長で相分離を起こしやすいためである。

このような状況は、本研究開始当初には大きな技術的閉塞感として研究者には受け取られており、窒化物半導体の優れた物性を最大限に活用した光電子素子プラットフォーム構築の前に大きく立ちはだかっていた。

### 2. 研究の目的

上述した背景の下、単なる結晶成長条件の探索とは違った視点が必要であるとの信念に基づき、ナノ構造形成プロセスの精密制御とその展開を切り口とした構造制御によって、InGaN 系材料開拓の困難性を打破しようとするのが本研究の特色である。

その素構造となるのが、研究代表者らが実証してきた独創的・究極的ナノ構造の「超薄膜“1 分子層”InN/GaN マトリクス量子構造」である(図 1 参照)。特に、コヒーレント(擬似格子整合)で極めて構造完全性が高いことに加え、優れた光学特性を示すことが本構造の注目すべき特徴である。

この“1 分子層”InN を基盤とした「InN/GaN 短周期超格子(擬似混晶)への展開」は、コヒーレント構造でのバンドエンジニアリングであるために、格子不整合の問題を回避でき

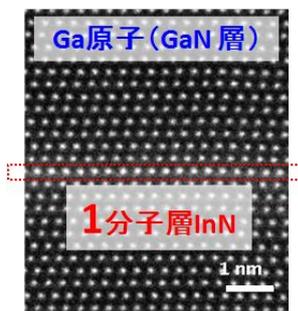


図 1. 高分解透過電子顕微鏡の断面観察から得られた“1 分子層”InN/GaN 構造の原子像。

る可能性がある。また、InN と GaN の混ぜないデジタル混晶系であるが故に、非混和性の問題が本質的に解消される。さらには、この非混和性は InN/GaN 界面の急峻性を高め、極めて高い構造完全性に寄与することが期待できる。

従って本研究では、InN/GaN 短周期超格子の構造制御プロセス開拓に基軸を置きながら、その最適適用例となる窒化物半導体 InGaN 太陽電池の実現に向けた要素技術・基盤技術開拓を目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究の検討課題の中で最も大きな特徴であるのは、結晶成長(エピタキシー)プロセスを原子層レベルの表面素過程にまで細分化し、自己組織的な準安定表面状態を巧みに活用する「動的原子層エピタキシー」と、その精密制御を可能とする「“その場”表面ストイキオメトリ解析・制御」である。

それらを実行する装置構成から述べるが、結晶成長は真空プロセスである分子線エピタキシー(MBE)と、気相成長法である有機金属気相エピタキシー(MOVPE)の2手法を採用した。MBE の“その場”表面観察ツールとして、反射高速電子回折(RHEED)と分光エリプソメトリ(SE)が備えられ、同じく MOVPE では SE が用いられた。

InN/GaN 短周期超格子の構造制御プロセス開拓では、「“1 分子層”InN/GaN マトリクス構造」での先行実績がある MBE が先導した。ここで、SE での“その場”表面観察によって表面吸着原料を 1 分子層レベルで精密に制御し、さらに RHEED で液相的/固相の共存状態の挙動の相補的解釈を加味した「“その場”表面ストイキオメトリ解析・制御」を駆使した。これらについて、より具体的に説明する。

InN/GaN 短周期超格子の InN 層厚は 1 分子層(ML)とした。この理由は、InN 薄膜の成長上限温度(500 °C)を超えた臨界的高温(~650 °C)においても、InN 層厚が再現性良く 1ML に固定される自己停止/組織的な「動的原子層エピタキシー」が活用できるためである。

一方、GaN 層の膜厚については 20ML から 1ML に向けて超薄膜化させたが、その精密制御には液相的な表面 Ga の結晶化過程までを管理・制御する「“その場”表面ストイキオメトリ解析・制御」が極めて有効であった。

MBE での原料供給には、高純度 III 属金属(Ga, In, Al)の分子線と RF 励起窒素プラズマを用いた。一方で、成長条件パラメータが多岐に渡り複雑になりがちな MOVPE に、MBE で得られたエピタキシー表面素過程の知見を移植することで、MOVPE での「動的原子層エピタキシー」についても検討を行った。MOVPE での原料供給には、有機 III 属金属(TMGa, TMI<sub>n</sub>, TMAI)とアンモニア(NH<sub>3</sub>)を用いた。

また、InN/GaN 短周期超格子を導入、もしくはその成長プロセスを活用した窒化物半

導体 InGaN 太陽電池の作製は、上述した MBE と MOVPE の双方で検討を行った。多くの太陽電池研究の歴史に倣い、pn 接合の接合特性改善を指標とした各種プロセス条件の最適化に注力した。これは、現状の窒化物半導体太陽電池の接合リーク電流密度は、理論予想からかけ離れた極めて大きなものであり、その起源の理解、対策の見通しすら得られていない状況であったためである。

#### 4. 研究成果

##### (1) MBE での InN/GaN 短周期超格子(擬似混晶)成長プロセス開拓

窒化物半導体成長中の表面素過程を精密に制御するために、成長中に動的に変化する表面ストイキオメトリ状態を深く理解することから研究をスタートさせた。

表面素過程の中でも GaN 成長表面に現れる特異な化学吸着こそが、InN/GaN 短周期超格子の成長プロセス制御、特にコヒーレント構造形成に重要となることが分かった。この化学吸着を利用することで、InN 成長上限温度を超えた臨界的高温でも 1ML-InN を準安定状態として固相として定着させることができる。さらに、その上に存在する 2ML 以上では吸着効果が低減し液相的に振る舞う流動状態であり、表面 In/Ga の競合下では、Ga が優先的に残存されることを見出した。この挙動を“その場”表面観察によって精密に制御するのだが、2ML 以上の吸着層 In/Ga では、吸着係数および平衡蒸気圧の差があるために、余剰 In は成長中断中などによって選択的に蒸発脱離される。この過程は、当然、基板温度に強く依存するが、秒~分オーダーの時間スケールで進行するために、通常の MBE で十分に制御可能であることが分かった。余剰 In の選択除去が完了した後に、表面上に残された Ga を結晶化するために、窒素プラズマを供給し、液相的 Ga を結晶化させるフリージング(ドライ化処理)を行った。

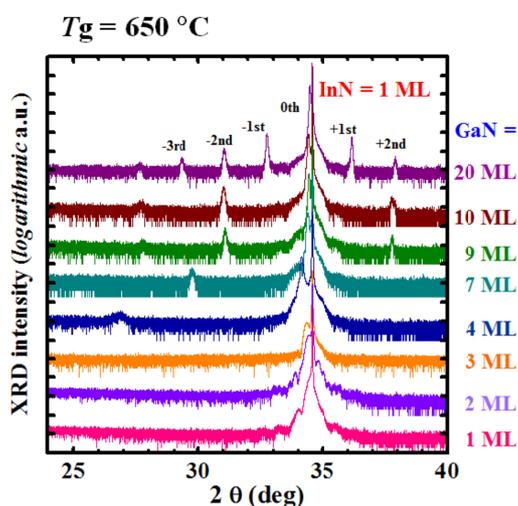


図 2. InN/GaN 短周期超格子の X 線回折ω-2θ スキャンスペクトル。

InN/GaN 擬似混晶プロセスと「超薄膜“1 分子層”InN/GaN マトリクス構造」プロセスとの大きな違いは、上述した「In の選択的蒸発脱離」と「液相的 Ga の結晶化」条件窓の広さ(寛容度)であり、20 nm 厚程度の GaN マトリクス成長時では、意識せずとも満足されていた上記 2 過程条件を、わずかに数分子層 GaN 堆積・結晶化中に精密に管理しなければならない点にある。この点について注意したいのは、一見すると極めてシビアな条件窓のように受け止められがちだが、1ML-InN が自己組織的に形成されること、さらに、“その場”表面観察によって、表面残存 Ga 量(層厚/被覆率)が精密に把握されているために、実のところ比較的広い条件窓の中でプロセスは進行しており、その挙動は正に手に取るように完全に管理することができる。

この知見を成長実験にフィードバックさせ、1ML-InN/nML-GaN 短周期超格子の GaN 層厚  $n$  (ML) を 20 ML から 1 ML まで変化させたところ、 $n = 4$  ML まで X 線回折(XRD)スペクトルに明瞭なサテライトピークが観測され、設計通りの周期構造、すなわち 1ML-InN/4ML-GaN 短周期超格子が実証できた(図 2)。GaN 層厚  $n \leq 3$  ML の短周期超格子では、格子歪の影響によって In 取り込みが抑制され、サテライトピークが消失したと理解される。この問題は InN/GaN 短周期超格子の成長を、GaN 層上ではなく InGaN 層上に行えば原理的には解消され、擬似混晶の平均 In 組成と同じ組成となる InGaN 層上への成長が最も望ましい。

また、XRD 逆格子マップから、すべての InN/GaN 短周期超格子がコヒーレント成長しており、さらに、高分解能透過電子顕微鏡観察から 1ML-InN/4ML-GaN 短周期超格子の界面揺らぎが 1 分子層程度まで制御されていることが実証された。

構造制御に続いて、InN/GaN 短周期超格子の光学物性について評価を行った。蛍光スペクトル(PL)と蛍光励起スペクトル(PLE)から、GaN 層厚  $n \leq 4$  ML となると電子状態が連続的と見なせるようになり、窒化物半導体で初めての擬似混晶化の証拠を得るまでに至った。簡単な理論計算による考察からも、GaN 層厚  $n \leq 4$  ML になると、特に、正孔の波動関数の重なり成分が大きくなることが示唆されており、実験結果を強くサポートした。

##### (2) MOVPE での InN/GaN 短周期超格子成長プロセス開拓

窒化物半導体での MBE と MOVPE の成長様式の差異について多様な議論があるが、研究代表者は「両者の表面素過程は本質的には同じはずである」と考えていることから、この基本的な問題に対する検証から行った。

MBE での「動的原子層エピタキシー」のコンセプトは、繰り返しになるが、GaN 表面に現れる特異な化学吸着である。これまでに、MOVPE での GaN 表面準安定状態の存在・特

性が明確には議論されたことはなかった。そのため、極性が異なる+c/-c面 GaN 上での In 吸着・脱離過程を観察した。それには、少々やっかいな問題があり、一般に、MOVPE 成長-c面 GaN の表面は大きな六角錐ヒロックの凹凸に支配され、1分子レベルの表面状態を観測するには適さない。この問題は、c面サファイアのオフ基板の上に-c面 GaN を MOVPE 成長することで解消され、+c面 GaN と同等の結晶性および鏡面の表面平坦性が準備された。

SEによる“その場”表面観察を行い、MBEでの知見と矛盾しないGaN表面上の強いIn吸着効果が、基板温度800 °Cより高温域でも発現することが分かった。さらに吸着In原子の自己飽和/停止層厚が、+c-GaN(-c-GaN)表面上では2ML(1ML)であることも明らかになり、MBEとMOVPEの表面素過程は同じであることが実証された。

続いて、MOVPEでもInN/GaN短周期超格子の成長に取り組んだが、MBEでの成功例を参考にして「1ML-InN/4ML-GaN短周期超格子」を目標構造とした。また、MOVPEではInN/GaN短周期超格子成長プロセス開拓と並行して、本プロセスにより形成されるInN/GaNもしくはInGaNが光吸収層として導入される窒化物半導体太陽電池の作製も行った。そのために、光吸収層に対する設計指針として、「実効In組成10%以上、膜厚200 nm以上」が必要であり、成長温度700~800 °C、窒素雰囲気にて成長を行った。

MBEとMOVPEの表面素過程は、上記の通り同じである。しかし、気相/表面反応が介在するMOVPEでは、InN堆積に影響する表面での液層的/固相状態の制御が難しい。これは窒素原料であるNH<sub>3</sub>から解離生成される水素(H)が窒素雰囲気下であっても、固相InNの分解/液相化を強く促進させるためである。現状としては、表面素過程の制御が不十分であり、InN/GaN周期構造(短周期超格子)の形成確認までは至っておらず、SEの挙動およびXRDから3元InGaIn混晶の形成が示された。ただし、これはInN/GaN短周期超格子プロセス開拓でありながら、太陽電池向けInGaIn光吸収層の成長に重きを置いたために過ぎず、より低い成長温度域でのプロセス開拓によって状況は打破されるとの感触を得ている。

一方、InGaIn光吸収層としては設計指針通りの厚膜化(266 nm)と実効In組成増大(10.5%)が達成されており、太陽電池構造において波長420~440 nmまで波長応答が実証された。

### (3) InN/GaN 擬似太陽電池の接合特性改善

InN/GaN擬似混晶の最適適用例として窒化物半導体太陽電池に着目し、その接合特性評価からInN/GaN擬似混晶の有用性についての検証を行った。プロセス開拓と同じくMBEと

MOVPEの2手法にてデバイス作製を行い、デバイス特性の観点から両者の得失の理解と相互補完についても検討を行った。成長基板には複数社から入手した低転位密度GaN基板を用い、1ML-InN/4ML-GaN短周期超格子をpn-GaNで挟んだ素子構造とした。

MBE成長された太陽電池表面(p-GaN)は、ミクロンスケールでは、ほぼ全面がステップフローとなる極めて平坦な表面モフォロジーを示され、GaN基板の低転位性をそのまま引き継ぐ理想的なエピタキシーが行われたことが期待された。しかし、エピタキシープロセスの高い到達度とは無関係の大きな問題が発覚し、商用GaN基板のほとんどが表面研磨ダメージを有しており、上記の理想的エピタキシーの優位性がデバイス特性に十分に反映されないことが新たに判明した。基板表面処理について急遽対策を施したMBE成長太陽電池では、接合リーク抵抗 $R_{leak} = 59 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ まで改善された。この素子のAM-1.5擬似太陽光照射下での開放端電圧( $V_{oc}$ )は $V_{oc} = 1.4 \text{ V}$ であった。

商用GaN基板の表面研磨ダメージという問題は、MOVPEで解決することができた。MOVPEでは、高温H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>雰囲気下でのGaN表面エッチング/固相拡散が可能であり、これをSEによる“その場”表面観察によって制御することで、表面ダメージが除去された所望のGaN表面が「決め打ち」で得られる。擬似混晶プロセス開拓の到達度ではMBEの後塵を拝したが、基板表面処理の場面で擬似混晶プロセスでの知見が活かされた。

同様にInGaIn光吸収層の表面平坦化にも細心の注意を払い、大幅に改善された接合リーク抵抗 $R_{leak} > 20 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (測定系検知限界)が達成された(図3)。この素子では、AM-1.5光照射下で、 $V_{oc} > 2.0 \text{ V}$ が得られた。

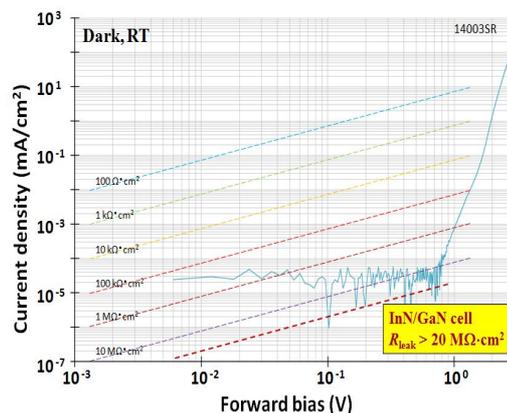


図3. MOVPE成長されたInN/GaN光吸収層導入太陽電池の暗状態電流-電圧特性。

以上のように、研究期間4年間を通じて、“1分子層”InNを基盤としたInN/GaN短周期超格子プロセスの確立や太陽電池接合特性の大幅な改善までが実現され、当初計画を越える高い達成度が得られた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕査読有り(計15件)

1. Kazuhide Kusakabe and Akihiko Yoshikawa, “**Proposal for realizing high-efficiency III-nitride semiconductor tandem solar cells with InN/GaN Superstructure Magic Alloys fabricated at Raised Temperature (SMART)**”, SPIE Proceedings Gallium Nitride Materials and Devices IX, **8986**, 89861B-(1-10) (2014). (DOI: 10.1117/12.2042121)

〔学会発表〕(計93件)

1. Akihiko Yoshikawa, Kazuhide Kusakabe, Ke Wang, and Naoki Hashimoto, “**Prospects and problems for III-N solar cells: Theoretical and experimental**”, International Conference on Metamaterials and Nanophysics 2014, Varadero, Cuba, 22 April - 1 May (2014). (*invited*)

〔図書〕(計3件)

1. 草部一秀, 吉川明彦 著, 「ワイドギャップ半導体 あげぼのから最前線へ」『窒化物半導体による広帯域・高効率太陽電池』pp.362-374, 吉川明彦監修, 赤崎勇・松波弘之編著, 培風館, 2013年1月31日発行
2. X.Q. Wang and A. Yoshikawa, “**Porality controlled epitaxy of III-nitrides and ZnO by molecular beam epitaxy**”, *Thin film growth - Physics, materials science and applications - Capter12* pp.288-316, Edited by Zexian Cao, (Woodhead Publishing, 2011).

〔産業財産権〕

出願状況(計13件)

名称：**光電変換装置及びその製造方法**

発明者：吉川 明彦, 草部 一秀

権利者：千葉大学

種類：特許

番号：特願 2014-242709

出願年月日：2014年12月1日

国内外の別：国内

取得状況(計6件)

名称：**光電変換装置**

発明者：崔 成伯, 吉川 明彦

権利者：千葉大学

種類：特許

番号：特許 5240881

出願年月日：2012年7月6日

取得年月日：2013年4月12日

国内外の別：国内

〔その他〕

該当無し

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉川 明彦 (YOSHIKAWA Akihiko)

千葉大学・学術研究推進機構・産業連携研究推進ステーション・特任教授

研究者番号：20016603

(2) 研究分担者

草部 一秀 (KUSAKABE Kazuhide)

千葉大学・学術研究推進機構・産業連携研究推進ステーション・特任准教授

研究者番号：40339106

糸井 貴臣 (ITOI Takaomi)

千葉大学大学院・工学研究科・准教授

研究者番号：50333670

石谷 善博 (ISHITANI Yoshihiro)

千葉大学大学院・工学研究科・教授

研究者番号：60291481