

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390064

研究課題名(和文)新規面方位制御技術を用いた非極性窒化ガリウムおよび窒化物半導体結晶の創製

研究課題名(英文) Fabrication of non-polar GaN and nitride semiconductor crystals using newly developed control technique of crystal planes

研究代表者

村上 尚 (MURAKAMI, HISASHI)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90401455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：非極性面窒化物半導体結晶の実現を目指し、面方位の新規制御技術の確立を目的とし、GaAs基板のエッチング異方性を利用した基板加工、およびそれに続く加工基板上への窒化物半導体結晶の選択的結晶成長を試みた。

GaAs(110)基板加工および基板のエッチング条件の探索を実施し、優先的にGaAs(111)Aファセットおよび、(111)Aおよび(111)Bファセットの両方を同時形成することに成功した。InN成長において、(111)Aおよび(111)Bファセットを形成した基板上への成長を試み、成長温度による結晶成長面安定性を利用して(111)B面へ選択的に成長することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Selective growth of group-III nitride semiconductors on patterned GaAs substrate was carried out using anisotropic etching, in order for the realization of non-polar nitride semiconductor crystals. It was successfully performed that anisotropic and isotropic etching resulted in the formation of (111)A facet structure and the formation of both (111)A and (111)B facets structures, respectively. Selective growth of InN was succeeded on (111)B surface of the patterned GaAs(110) substrate by utilizing the difference in the thermal stability of crystal plane of InN crystal.

研究分野：結晶工学

キーワード：窒化物半導体 選択成長 半極性 基板加工 異方性エッチング 砒化ガリウム

1. 研究開始当初の背景

我が国の1次エネルギーの40%を占める電力エネルギー消費を削減し低炭素、省エネルギーで持続可能な社会を構築するためには、家庭の電力の約16%を占める照明の高効率化と電気機器類に搭載されているインバーターやコンバーターなどの電力変換器に用いられるパワーデバイスの損失低減をいち早く進めることが肝要である。その方策の一つとして照明光源(白熱電球、蛍光灯)の発光ダイオード(LED)への置き換えが強く求められている。しかしながら、Siをはじめとする既存の半導体材料は、今後のさらなる低炭素社会、省エネルギー社会を支えるには性能の限界を迎えつつあり、GaNをはじめとするワイドバンドギャップ半導体材料による超高効率発光デバイス、高耐圧・低損失のパワーデバイスの開発が必要であることは自明である。次世代の超高効率光電子デバイス実現のためのキーマテリアルの一つである窒化物半導体(AlN, GaN, InN)は、そのバンドギャップがInNの0.65eV(波長1900nm)からGaNの3.4eV(波長365nm)、AlNの6.2eV(波長200nm)の幅広い領域をカバーすることから、それらの混晶半導体($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$)を作製することにより、可視光全域を含む深紫外から近赤外域の受光・発光デバイス実現に大変有望な材料といえる。近年では、外部量子効率は低いものの282nmの殺菌用として使えるUV-Bの領域から210nm(UV-C)の窒化物半導体での最短波長のLEDが実証され、また可視光領域では530nm帯の高出力緑色レーザダイオード(LD)の発振が報告されるに至っている。しかし、純緑色領域からさらに長波長域の窒化物半導体を用いた発光素子に関してはほとんど成功例が無い。この理由として、LEDの発光層に用いられる $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の結晶品質が結晶中のIn組成の増加に伴って急激に悪化し、組成 $x=0.2$ 以上かつデバイスに供するレベルの高品質膜を得ることが難しいこと、また極性に起因する内部電場およびピエゾ分極電場の影響による発光効率の低下が挙げられる。そこで、極性に起因する電場の影響を回避するため、無極性あるいは半極性面(両者を総じて非極性面)上にデバイス構造を積層することが行われている。また、最近の研究で非極性面上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 成長において、結晶中へのIn取り込みの優位性も確認されている。今後、窒化物半導体を用いた純緑色領域から赤色、さらには近赤外領域の未踏波長の発光デバイス実現には、高品質(低欠陥密度、低点欠陥密度)の非極性面の窒化物半導体結晶の実現が必要不可欠である。

一般にIII族窒化物半導体デバイスは六方晶構造のc軸([0001]方向)に沿って作製される。図1に示すように、c軸方向のような極性を有する面に沿って、例えば $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 歪み量子井戸を形成すると、量子井戸に生ずる圧縮応力に起因した圧電分極電場により、量

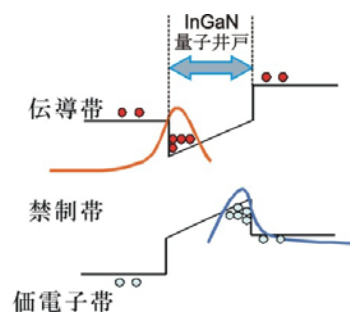


図1. 極性方向にデバイス作製をした際の問題.

子井戸内の電子-正孔の波動関数が分離し、発光効率が著しく低下する問題が発生する。近年、この影響を回避するため発光素子をc軸ではなく、m軸([1010]方向)やa軸([1120]方向)等の無極性面や[1122]方向、[1013]方向に沿った半極性面へ形成することが試みられている。最近、これら非極性面を用いた緑色領域の高輝度LEDやLDが報告されているが、それらはサファイアやGaN等の基板を特殊な面方位で切り出し、その上にデバイス構造を作製している。しかしながら、サファイアのような異種基板上への成長では多数の欠陥が生じ、デバイス性能・寿命を著しく劣化させる。またGaN基板を用いる場合は、欠陥の導入は少ないものの大面積基板の入手が困難であり、生産性、低価格化の観点から問題がある。本研究では無極性、半極性方向の面方位を有する窒化物半導体を制御性、再現性良く作製する技術を新規に提案し、実証することを主目的とした。

2. 研究の目的

上述の背景から本研究ではGaAs結晶の異方性エッチング特性を利用した新規低欠陥密度非極性窒化物半導体の結晶成長技術の確立を行うことを目的とした。具体的な研究内容を列挙する。

- (1) GaAsと窒化物半導体の結晶配向関係を考慮して選定したGaAs(110)基板のウェットエッチング条件(エッチャント溶液組成、異方性エッチングのための保護マスク幅等)と異方性エッチング挙動を明らかにする。
- (2) 異方性エッチングにより形成した加工GaAs基板上への選択的結晶成長による新規の非極性面成長技術の確立を行う。当初は、GaNを研究の対象とし、その後InN結晶成長に移行して研究を推進する。
- (3) 高速成長技術(ハライド気相成長)との融合による厚膜化を図り、低欠陥密度非極性GaNウエハー(基板)作製への展開を行うと共に欠陥低減機構を明らかにする。
- (4) デバイス応用を視野に入れ、非極性GaN基板上への $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶成長を行い、光物性、電気的特性への影響を明らかにする。
- (5) 他の面方位および他の窒化物半導体材料InN, AlNさらには混晶半導体($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$)成長に適用し、面方位制御性と低

欠陥化を両立した成長技術の確立を行う。

3. 研究の方法

本研究では GaAs 基板の面方位によるエッチング速度の違いを生じる異方性および等方性エッチングにより初期基板の加工を行い、その加工基板上に窒化物半導体を結晶成長する。図 2 に本方法の概要を示した。まず、

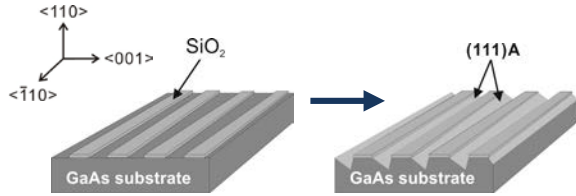


図 2. 本研究の非極性窒化物半導体結晶成長プロセス

GaAs(110)面基板の表面にその<110>方向に沿って SiO₂によるストライプパターンを形成し、これを NH₃+H₂O₂の混合溶液にてエッチングすることで、エッチング異方性を発現し(111)A ファセット面を形成する。一方で、表面に(111)A面および(111)B面を同時形成するために、H₃PO₄:H₂O₂の混合溶液による等方性エッチングを行った。研究の初期段階として、上記溶液の混合組成が表面に形成されるファセット形状やファセット面の表面平坦性にどのように影響を与えるかを調査した。その後、この加工基板上に、有機金属気相成長法(以降、MOVPE法)により GaN および InN の選択成長を行った。この時、成長方向は基板表面に対して斜め 32~35° の角度に成長するため、結晶の最表面(垂直方向の面)は、半極性面の GaN{1013}となる。

成長層の評価、特に成長面内の配向異方性の挙動を現有的高分解 X 線回折装置(Spectris, X'Pert MRD)、電界放射走査電子顕微鏡(日本電子、JSM-6700F)にて、光学物性評価は、現有的のフォトルミネッセンス測定により行った。

4. 研究成果

初年度(平成 25 年度)は、GaAs(110)基板加工および基板のエッチング条件の探索を実施し、優先的に GaAs(111)A ファセットを形成する条件、(111)A および(111)B ファセットの両方を形成する条件を見出すことに成功した。また、形成したファセット面上への選択成長について GaN および InN の成長を実施した。

GaAs(110)基板を用い、NH₃+H₂O₂混合溶液および H₃PO₄+H₂O₂混合溶液により異方性、等方性エッチング挙動を観察し、室温にて NH₃:H₂O₂=1.2mol/L:0.2mol/L の溶液で 3 分間の条件を用いることで、選択的に(111)A 面ファセットが形成された加工表面が作製できること、H₃PO₄+H₂O₂=2mol/L:1mol/L の溶液

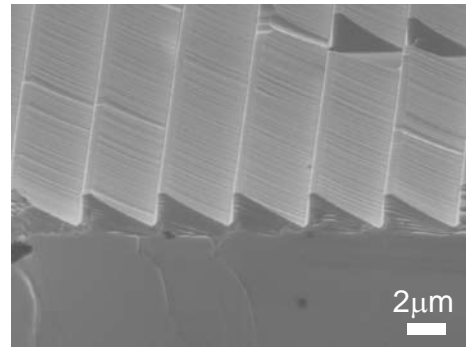


図 3. NH₃:H₂O₂=1.2mol/L:0.2mol/L 混合溶液にて異方性エッチングを施した GaAs(110)基板。(111)A ファセットを形成。

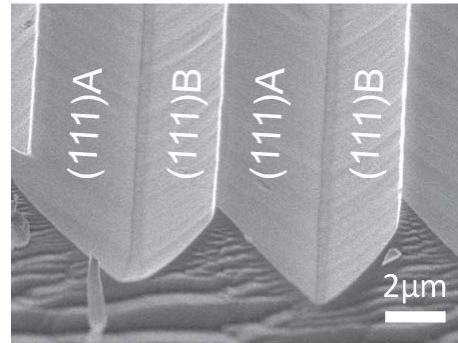


図 4. H₃PO₄+H₂O₂=2mol/L:1mol/L 混合溶液にて等方性エッチングを施した GaAs(110)基板。(111)A および(111)B ファセットを同時形成。

で 15 分間のエッチングにより(111)A 面および(111)B 面ファセットを同時形成できることを明らかにした。本条件で形成されたそれぞれのファセット面を図 3 および図 4 に示す。

作製した GaAs(110)加工基板上への GaN 成長を行った結果、GaN の最適成長温度が 1000°C 付近と高温のため成長時に GaAs 基板の劣化が生じ、高品質の結晶を得るには至らなかった。しかし、GaAs 表面上へは GaN 膜が形成されており、界面において空隙が形成されており、これが GaAs 基板の分解によって生じていることがわかった。このことから、成長した GaN に導入される欠陥(転位)を介し、NH₃が分解して発生する水素(あるいは水素ラジカル)が界面に到達し、GaAs 基板を分解しているというモデルを提案した。このことは、AlN/sapphire 成長でも報告されていることから妥当なものであり、今後 GaN/GaAs 界面の制御および高品質化により転位導入を抑えることで劣化なく高品質の非極性 GaN 結晶を得られる可能性がある。

GaAs(110)加工基板上への InN 成長については、(111)A および(111)B ファセットを形成した基板上への成長を試みた。InN は成長温度によりその成長面の安定性が異なり、具体的には高温においては窒素極性(表面窒素原子が一層下のインジウム原子と 3 本の結合を形成している様)が安定となり、インジウム極

性(表面インジウム原子が一層下の窒素原子と3本の結合を形成している様)は不安定で成長しない。このことを利用して(111)A面および(111)B面の両ファセットを形成した基板上へも選択的に成長できることが確認された。平成26年度に実施したX線回折測定の結果から選択的に成長したInN結晶は(10-13)面であり、選択的成長により双晶の形成が抑制されたことが確認された。さらにIn供給分圧を低減することにより、選択性が向上することが分かった。一方で、異方性エッチングにより選択的に(111)A面を形成した場合、成長温度を高温化することができないため、今回実施した等方性エッチングによる(111)B面上へのInN選択成長が有効であると考えられる。

平成27年度は積極的に(111)B面上にGaN成長を行うべく新規の成長技術の検討を行った。GaAs(111)B面上へのGaN成長は原子配列の関係から窒素極性GaN成長となることから、従来の成長方法ではその制御が難しく、窒素極性GaN成長が支配的となるトリハライド気相成長(THVPE)法を導入することとした。現有のMOVPE成長装置に三塩化ガリウム固体原料供給系を付加し、NH₃と反応させることでN極性GaNを成長できるようにした。初期検討として、サファイアおよび窒素極性GaN自立基板を種基板としてTHVPE法によりGaNの成長を行い、高温成長により劇的に結晶品質(転位密度、不純物濃度低減)の向上が可能であることを見出した。また、当初の計画とは異なるが、固体GaCl₃原料とアンモニアを用いた装置構造が極めて簡便で高速成長が可能な成長手法を確立することができ、今後の非極性窒化物半導体の加工基板上への選択成長に大きな前進を見出すことができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計10件)

- (1) Rie Togashi, Quang Tu Thieu, Hisashi Murakami, Yoshihiro Ishitani, Yoshinao Kumagai, Bo Monemar, Akinori Koukitu, High rate InN growth by two-step precursor generation hydride vapor phase epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 422, 15-19 (2015).
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2015.04.019 (査読有)
- (2) Takahide Hirasaki, Tomoyasu Hasegawa, Misaki Meguro, Quang Tu Thieu, Hisashi Murakami*, Yoshinao Kumagai, Bo Monemar, Akinori Koukitu, Investigation of NH₃ input partial pressure for N-polarity InGa_N growth on GaN substrates by trihalide vapor phase epitaxy, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 55, 05FA01-1-4 (2015).
DOI: 10.7567/JJAP.55.05FA01 (査読有)
- (3) Rie Togashi, Kazuhiro Nomura, Chihiro Eguchi, Takahiro Fukizawa, Ken Goto, Quang Tu Thieu, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Akito Kuramata, Shigenobu Yamakoshi, Thermal stability of β -Ga₂O₃ in mixed flows of H₂ and N₂, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 54, 041102-1-6 (2015).
DOI: 10.7567/JJAP.54.041102 (査読有)
- (4) Hisashi Murakami, Kazuhiro Nomura, Ken Goto, Kohei Sasaki, Katsuaki Kawara, Quang Tu Thieu, Rie Togashi, Yoshinao Kumagai, Masataka Higashiwaki, Akito Kuramata, Shigenobu Yamakoshi, Bo Monemar, Akinori Koukitu, Homoepitaxial growth of β -Ga₂O₃ layers by halide vapor phase epitaxy, *Applied Physics Express*, Vol. 8, 015503-1-4 (2015).
DOI: 10.7567/APEX.8.015503 (査読有)
- (5) Kazuhiro Nomura, Ken Goto, Rie Togashi, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Akito Kuramata, Shigenobu Yamakoshi, Akinori Koukitu, Thermodynamic study of β -Ga₂O₃ growth by halide vapor phase epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 405, 19-22 (2014).
DOI: 10.7567/APEX.8.015503 (査読有)
- (6) Takahide Hirasaki, Masato Ishikawa, Fumiaki Sakuma, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, Growth of Thick InGa_N Layers by Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 53, 05FL02-1-4 (2014).
DOI: 10.7567/JJAP.53.05FL02 (査読有)
- (7) Rie Togashi, Sho Yamamoto, K. Fredrik Karlsson, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Per-Olof Holtz, Akinori Koukitu, Effect of High NH₃ Input Partial Pressure on Hydride Vapor Phase Epitaxy of InN Using Nitrided (0001) Sapphire Substrates, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 52, 08JD05-1-4 (2013).
DOI: 10.7567/JJAP.52.08JD05 (査読有)
- (8) H.C. Cho, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, Effects of substrate nitridation and buffer layer on the crystalline improvements of semi-polar InN(10-13) crystal on GaAs(110) by MOVPE, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 367, 122-125 (2013).
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.020 (査読有)
- (9) Hisashi Murakami, Sae Takenaka, Tetsuro Hotta, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, Suppression of twin formation for the growth of InN(10-1-3) on GaAs(110) by metalorganic vapor phase epitaxy, *Physica Status Solidi C*, Vol. 10, 472-475 (2013).

- DOI: 10.1002/pssc.201200685 (査読有)
- (10) Takahide Hirasaki, Koshi Hanaoka, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, Thermodynamic analysis of InGa_N-HVPE growth using group-III chlorides, bromides, and iodides, *Physica Status Solidi C*, Vol. 10, 413-416 (2013). DOI: 10.1002/pssc.201200695 (査読有)
- [学会発表] (計 92 件)
- (1) Hisashi Murakami, Takahide Hirasaki, Quang Tu Thieu, Rie Togashi, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, Growth of Thick InGa_N and Ga_N by Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy with high rate, Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG), 2015 年 12 月 15 日, Eaton Hotel, Hong Kong (招待講演)
- (2) A. Koukitu, Y. Kumagai, H. Murakami, HVPE growth of the group III nitrides, 14th Akasaki Research Center Symposium, 2015 年 11 月 20 日, Nagoya University, Aichi, Japan (招待講演)
- (3) Takahide Hirasaki, Tomoyasu Hasegawa, Misaki Meguro, Quang Tu Thieu, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Bo Monemar, Akinori Koukitu, Thick (>10 μm) and High Crystalline Quality InGa_N Growth on Ga_N(000-1) Substrate by Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy, 9th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors (IWBNS-IX), 2015 年 11 月 4 日, Hansol Oak Valley, Wonju, Korea (招待講演)
- (4) Hisashi Murakami, Takahide Hirasaki, Quang Tu Thieu, Rie Togashi, Yoshinao Kumagai, Kou Matsumoto, Akinori Koukitu, Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy of Thick Ga_N and InGa_N Layers, 9th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors (IWBNS-IX), 2015 年 11 月 4 日, Hansol Oak Valley, Wonju, Korea (招待講演)
- (5) Hisashi Murakami, Takahide Hirasaki, Quang Tu Thieu, Rie Togashi, Yoshinao Kumagai, Kou Matsumoto, Akinori Koukitu, Growth of Ga_N and InGa_N thick epitaxial layers by tri-halide vapor phase epitaxy, Workshop on Frontier Photonic and Electronic Materials and Devices, 2015 年 7 月 13 日, Kyoto University, Kyoto, Japan (招待講演)
- (6) 熊谷義直, 富樫理恵, ティユ クァントゥ, 村上尚, Bo Monemar, 額額明伯, III-Cl・III-Cl₃ 混在ハライド気相成長による III 族窒化物特異構造の形成, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 14 日, 東海大学湘南キャンパス, 神奈川県(招待講演)
- (7) N. Takekawa, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, Theoretical calculation of thermochemical data for the growth of group-III nitrides, 10th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED 2014), 2014 年 12 月 16 日, Kaohsiung, Taiwan
- (8) Hisashi Murakami, Kazushiro Nomura, Ken Goto, Katsuaki Kawara, Rie Togashi, Yoshinao Kumagai, Akito Kuramata, Shigenobu Yamakoshi, Akinori Koukitu, Halide Vapor Phase Epitaxy of β-Ga₂O₃ Films on (001) β-Ga₂O₃ Substrate, 2014 MRS Fall Meeting and Exhibit, 2014 年 12 月 1 日, Boston, Massachusetts, U.S.A
- (9) Hisashi Murakami, Yusuke Kitai, Thieu Quan Tu, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, Selective Nucleation of Semi-Polar InN on Patterned GaAs(110) Substrate by MOVPE, International Workshop on Nitride Semiconductors(IWN2014), 2014 年 8 月 26 日, WROCLAW, Poland
- (10) Hisashi Murakami, Yusuke Kitai, Thieu Quan Tu, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, Selective growth of InN on patterned GaAs(110) substrate by MOVPE, 33rd Electronic Materials Symposium (EMS-33), 2014 年 7 月 10 日, ラフォーレ修善寺, 静岡県
- (11) Hisashi Murakami, Yu Fujimura, Rie Togashi, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, Surface orientation dependence of the In-incorporation of THVPE-grown InGa_N studied by first principles and statistical thermodynamics, Conference on LED and Its Industrial Application 2014 (LEDIA'14), 2014 年 4 月 23 日, Pacifico Yokohama, Kanagawa
- (12) A. Koukitu, T. Hirasaki, H. Murakami, Y. Kumagai, Hydride Vapor Phase Epitaxy of InGa_N, 8th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors (IWBNSVIII), 2013 年 10 月 3 日, Seon, Germany (招待講演)
- (13) H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, High speed and high temperature growth of Ga_N by HVPE using GaCl₃ as group III-precursor, 8th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors (IWBNSVIII), 2013 年 10 月 2 日, Seon, Germany (招待講演)
- (14) Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, High temperature growth of thick Ga_N using GaCl₃-NH₃ system, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 2013 年 9 月 17 日, Doshisha University, Kyoto (招待講演)
- (15) 北井佑典, 佐久間文昭, 富樫理恵, 村上尚, 熊谷義直, 額額明伯, GaAs(11n) 基板上半極性 InN 成長の温度依存性, 第 5 回窒化物半導体結晶成長講演会, 2013 年 6 月 21 日, 大阪大学, 大阪府
- (16) Hisashi Murakami, Rie Togashi, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, Semi-polar growth of InN on GaAs(11n) substrate by

MOVPE, 2013 Collaborative Conference on
Crystal Growth (3CG), 2013 年 6 月 10 日,
Cancun, Mexico (招待講演)

- (17) Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, and
Akinori Koukitu, Growth of Semi-polar InN
Layers on GaAs(311)A and (311)B by
MOVPE, Conference on LED and Its
Industrial Application 2013 (LEDIA'13),
2013 年 4 月 23 日, Pacifico Yokohama,
Kanagawa

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村上 尚 (Murakami Hisashi)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：90401455