

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：32613

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2016

課題番号：25706020

研究課題名(和文) In系窒化物混晶半導体材料に関する結晶成長基盤技術の高度化

研究課題名(英文) Development of fundamental crystal growth technology of In-based nitride alloy semiconductors

研究代表者

山口 智広 (Yamaguchi, Tomohiro)

工学院大学・先進工学部・准教授

研究者番号：50454517

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,000,000円

研究成果の概要(和文)：In組成の高いIn系窒化物半導体材料に焦点を当て、高品質結晶形成や表面バンド構造制御を含めた結晶成長技術の高度化を図った。これまでの結晶成長技術を駆使してpn-InGa_N LEDを製作した。このLEDでの問題点を踏まえ、結晶成長中の新しいその場観察(モニタリング)技術の導入し成長機構を理解した。また、組成に対してユニバーサルな新しいバッファ層製作技術の開拓を行った。その他、製作した全In組成域にわたるInGa_Nを対象とした物性評価を含めた包括的な研究を行った。

研究成果の概要(英文)：This research was focused on high-In composition In-based nitride semiconductors, and the development of fundamental crystal growth technologies, including the fabrication of high-quality crystal and the control of surface band structure, of these materials was carried out.

The pn-InGa_N LED was fabricated utilizing growth technologies we obtained. Based on the problems of the characteristics of this LED, the growth mechanism of InGa_N was further understood by introducing a novel monitoring technology during growth. The development of the fabrication technology of the buffer layer for the growth of InGa_N, which is universal for entire alloy composition, was challengingly carried out. The comprehensive studies including physical properties for the InGa_N films with entire alloy compositions we obtained were also carried out.

研究分野：結晶成長

キーワード：結晶成長、窒化物半導体、InGa_N、分子線エピタキシー(MBE)、エピタキシャル成長、電子・電気材料、半導体物性

1. 研究開始当初の背景

In系窒化物半導体材料は、緑～青色発光ダイオード(LED)、青色レーザーダイオード(LD)、白色光源などの発光デバイスを次々と実現させ、社会発展に大きく貢献してきた。また、InNのバンドギャップが従来報告値(約1.9eV)より非常に小さなこと(約0.65eV)が2002年に報告されたことにより、In系窒化物半導体材料は、可視光域だけでなく赤外域用光デバイスをも実現可能な魅力的な材料となった。

しかしながら、これまで実現された実用光デバイスはせいぜい緑色域までである。これは、実用デバイス実現のための窒化物半導体結晶成長法として絶対的な地位を築いてきた有機金属気相成長(MOVPE)法では、InGaNのIn組成を高めるにつれ、In自身の取り込みや成長モード変化(柱状成長)が問題となり、InGaN pn接合や高In組成 $In_xGa_{1-x}N$ 歪量子井戸をもつ $In_yGa_{1-y}N$ マトリックスなどのデバイス基盤構造の製作を困難にしていた。

加えて、In系窒化物半導体材料のデバイス応用のために解決すべき重大な問題点として、表面電荷蓄積層の存在が挙げられる。In組成35%程度以上のIn系窒化物半導体材料は表面(及び膜側面)欠陥により多数の電子が蓄積していることが報告されており、これがデバイス設計の可能性を大きく制限するため、高度結晶成長技術を駆使した表面バンド構造制御の確立が求められた。

研究代表者はこれまでIn系窒化物半導体の分子線エピタキシー(MBE)成長を主として行ってきた。MBE法は、低温成長を得意としている点、アンモニアの分解効率を考慮しなくても良い点、水素を使わない点から、特にIn系窒化物半導体材料の成長においてMOVPE法と比較して大きな威力を発揮できる。

また研究代表者はMBE成長を用いて、InN成長時のV/III比の制御を必要とせず高品質InN膜を簡便かつ非常に再現性よく作製できる画期的かつ独創的なMBE結晶成長技術としてDERI(Droplet Elimination by Radical-beam Irradiation)法を確立している。本手法は、結晶表面に過剰に存在するIn溶液を結晶化させるため、疑似的な液相エピタキシー(LPE)法と考えることができる。そのため、通常のMBE法と比較し、より平衡状態での結晶成長が可能であることから、点欠陥などの制御にも有効であることが明らかとなっている。この手法をInGaN成長に発展させることにより、MOVPE成長では実現されていない表面の平坦なInGaN厚膜成長にも成功している。

2. 研究の目的

本研究では、今まで構築してきたIn系窒化物半導体結晶成長基礎技術を発展させることにより、MOVPE法にて作製が非常に困

難な高In組成(In組成20%以上)InGaNに対する高品質結晶形成や表面バンド構造制御を含めた結晶成長基盤技術の高度化を図ることにある。また併せて、デバイス製作や物性評価に関する関連要素技術の高度化を図ることにある。

3. 研究の方法

In系窒化物半導体材料としてInGaNに特化し、MBE法を用いた結晶成長を行った。

InGaNは主としてMOVPE法により製作したGaN/Sapphireテンプレート上に、汎用RF-MBE装置を用いて成長した。なお、放射光によるその場観察を利用したInGaN成長については、SPring-8 BL11XUのMBE-XRD装置を用い実験を行った。

4. 研究成果

本研究により得られた成果を以下に示す。

(1) pn-InGaNダイオードの製作とデバイス特性評価

DERI法を用いたInGaN成長技術を駆使し、汎用MBE装置を用いてp-InGaN/n-InGaNをGaNテンプレート上に成長した。図1に、製作したpn-InGaN膜のXRD逆格子マッピング(RSM)測定結果を示す。成長したInGaNの回折ピークは下地層のGaNテンプレートと同程度のピーク広がりを持っており、非常に良質な結晶が製作できていることが分かる。ただし、低In組成側に若干のピーク広がりがあり、低In組成のInGaNが混在していることを示している。ピーク位置から、InGaN膜のIn組成は約18%、GaN下地層に対するInGaNの緩和率は約17%であることが見積もられ、GaNに対して少し緩和していることが分かる。

図2に、このサンプルにデバイスプロセスを施しLEDとし、順方向バイアスを加えキャリアを注入した時に得られた発光写真と発光スペクトルを示す。発光波長500nm程度の明瞭な青緑発光を確認した。ただし、図3のI-V特性から見て取れるようにこのLEDデバイスは大きなリーク電流と直列抵抗を持つ。このリーク電流はInGaN膜の緩和とそれに伴う転位発生に起因すると考えられる。In系窒化物半導体は最大11%にも及ぶ格子不整合を持つため、格子緩和は避けられな

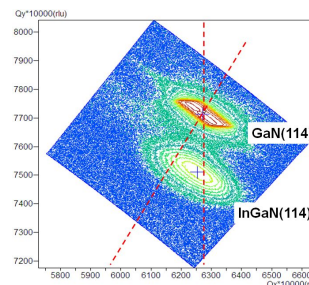


図1 pn-In_{0.18}Ga_{0.82}NのXRD逆格子マッピング測定結果

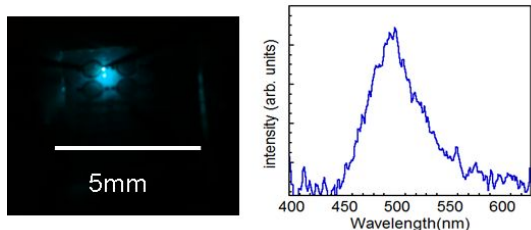


図 2 pn-In_{0.18}Ga_{0.82}N に対し順方向バイアス印可時に得られた発光写真(左)と発光スペクトル(右)

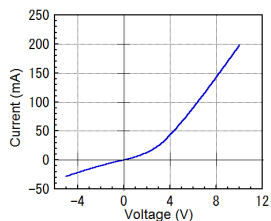


図 3 pn-In_{0.18}Ga_{0.82}N の I-V 特性

い。結晶成長中に格子緩和を如何に引き起こし、それに伴う結晶欠陥を如何に制御するかが重要であると考える。

(2) 放射光によるその場観察を利用した InGaN 成長

DERI 法では、反射高速電子線回折 (RHEED) を用いた成長その場観察により再現性の高い結晶成長が実現できる。本実験では新しいその場観察手法を利用することにより、より深い成長メカニズムの理解に努めた。図 4 に、大型放射光施設 SPring-8 BL11XU の MBE-XRD 装置を用い、成長その場観察により得られた GaN 上 InGaN の RSM 像と RSM の InGaN ピーク位置から見積もられる In 組成と格子緩和率の変遷を示している。なお、この時の成長条件は、原料供給量により In 組成 55% の InGaN が形成されるように設定している。

成長開始後、140 秒ほど(約 3nm)から InGaN の回折ピークが確認されはじめた。成長が進むにつれ段階的に InGaN が緩和していく様子が観察された。また、成長初期は原料供給量から見積もられる期待値より小さな In 組成の InGaN が成長しており、成長が進むと共に In 組成が増加し、期待値に収束していく現象が確認された。放射光を用いた成長その場観察による InGaN 成長は報告例がない。今回、成長時の InGaN の In 組成の変遷をその場観察により確認することに成功した。成長初期に In が取り込まれにくい現象は、GaN と InGaN の格子不整合からくる歪みを低減するための In 掃出し効果として説明することができる。実際、下地層を GaN の代わりに InN にした場合には、成長

初期に明確な差異が確認された(詳細は今後論文にしていく予定)。これらの結果は、汎用装置を用いたその場観察成長だけでは得られない実験結果である。新しいその場観察手法を取り入れた実験を実施することにより新しい知見が得られ、In 系窒化物半導体の特に歪み場にて生じる特有の結晶成長メカニズムを理解することができた。

これらの結果を踏まえ、格子緩和を上手に誘発しながら、結晶欠陥の少ない高品質結晶を得るための結晶成長技術の開拓が今後の課題である。

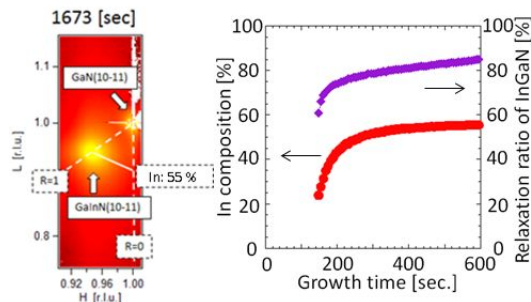


図 4 GaN 上に成長した InGaN の RSM 像(左)と In 組成と格子緩和率の変遷結果(右)

(3) 低転位高品質 InGaN 結晶成長のためのバッファ層の検討

InGaN は、選択する混晶組成により格子定数が大きく異なるため、結晶欠陥を発生しないようにするためにはその組成毎に格子マッチする異なる下地基板を探さなければならないが現実的ではない。

図 5 に、Ga と Al を交互に供給することにより形成される (GaN/AlN) alternating-source-feeding (ASF) バッファ層を用いて成長した GaN の歪み評価結果を示している。ASF バッファ層中の AlN の各厚さとスタック数を変えることにより、GaN が ASF バッファ層から受ける成長面内での引張り歪みの大きさが変化していることが確認された。InGaN は GaN よりも格子定数が大きいため、ASF バッファ層上では歪みゼロとなる InGaN の In 組成の条件が存在することになる。このことより、InGaN 成長に対する ASF バッファ層の挿入は現在の結晶品質をさらに向上することが期待できる結晶成長技術であると言える。

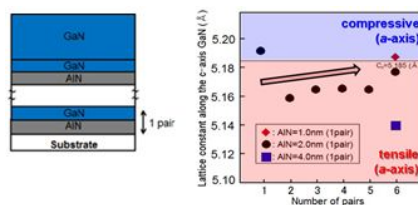


図 5 (GaN/AlN)ASF バッファ層を用いた GaN の歪み評価

(4) InGaN 膜の表面バンドベンディング評価

高 In 組成 InGaN は特に、表面欠陥に伴う表面電荷蓄積層が存在することが知られている。表面電荷蓄積層が存在すると、たとえ pn 接合構造を製作しても、p 型半導体が n 型半導体内に閉じ込められてしまう形となり、pn 接合デバイスとして働かせることができない。その表面電荷蓄積層の評価技術と制御技術は確立されていない。

図 6 に、様々な In 組成の InGaN 厚膜における角度分解 X 線光電子分光 (AR-XPS) 測定による ΔE_{shift} 測定結果を示す。図 6 より、In 組成が高くなるにつれ ΔE_{shift} のシフト量が小さくなっていることが分かる。また、In 組成が 40% を超えたあたりで、 ΔE_{shift} がポジティブ値からネガティブ値に切り替わっている。 ΔE_{shift} のポジティブ値は表面のバンドが上向きに曲がっていることを示し、 ΔE_{shift} のネガティブ値は表面のバンドが下向きに曲がっていることを示す。このバンドの下向きの曲がりは表面電荷蓄積層の形成に由来する。本結果より、表面電荷蓄積層の評価に AR-XPS 測定が有効であること、また、In 組成が 40% までは表面電荷蓄積層の影響を受けずにデバイス応用ができる可能性が確認された。

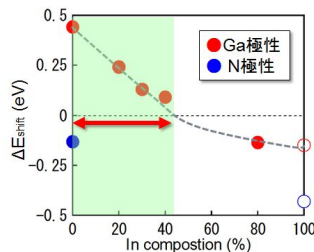


図 6 様々な In 組成の InGaN 厚膜における AR-XPS 測定による ΔE_{shift} 測定結果

(5) In 系酸化物半導体を用いた表面電荷蓄積層の制御

高 In 組成 InGaN が持つ表面電荷蓄積層の制御のために同材料系でのヘテロ接合形成による制御を本研究課題実施以前から試みてしていたが、極薄膜のヘテロ接合を形成した場合、表面欠陥の代わりに多数の界面欠陥が発生し、結果的に電荷蓄積層の制御に繋がられていなかった。本研究課題では、下記理由により In 系酸化物半導体に着目した。これまで多く研究されていない酸化物/窒化物ヘテロ界面の可能性を探索できる、結晶層だけでなくアモルファス層を比較的容易に形成できる、 In_2O_3 にも表面電荷蓄積層が存在するが In_2O_3 に Sn を添加した ITO はデバイス応用に広く利用されている実績がある。

図 7 に、本研究で製作したアモルファス In_2O_3 TFT の模式図と動作特性を示す。図 7 のようにアモルファス In_2O_3 TFT において

on-off 動作を確認した。これは、同デバイスに空乏層が形成されている、つまり表面電荷蓄積層が抑制されていることを示唆している。本研究では、結晶 In_2O_3 については縮退がとける状態を得るに至らなかったが他研究機関からは縮退のとけた結晶 In_2O_3 の報告もされ始めている。

これらの結果を踏まえ、今後、アモルファス層の形成、酸化物とのヘテロ接合などにより、InN の表面電荷蓄積層の抑制できると期待している。

また、今回の研究を通して得られた高品質族酸化物半導体単結晶層を族窒化物半導体成長用テンプレート基板として利用する可能性探索を実施した。特に $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ と GaN は格子不整合差が非常に小さいため、族酸化物は In 系窒化物半導体の表面電荷蓄積層の制御だけでなく、下地基板としての利用も今後期待される。

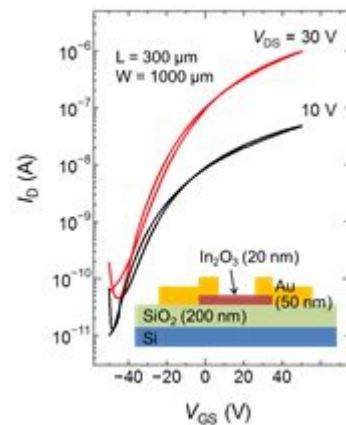


図 7 In_2O_3 TFT の模式図と動作特性

(6) InGaN の ICP-RIE によるエッチング速度の評価

In 系窒化物半導体のデバイス応用を考える上でデバイス加工プロセス技術の確立は必須である。全組成域にわたる高品質 InGaN 結晶を使い、ICP-RIE によるエッチング速度の評価を行った。

図 8 に GaN および InN のエッチング速度エッチング温度依存性を示す。室温から 200°C までの温度域において、GaN のエッチング速度は一定であったが、InN では大きな違いが見られた。 100°C 以下ではエッチング速度はほぼ一定である。このとき GaN のエッチング速度の半分以下である。しかし 100°C 以上では温度の上昇と共に急激にエッチング速度が増加していく。

図 9 にエッチング温度 40°C における様々な In 組成 InGaN のエッチング速度を示している。図 8 の結果を反映するように In 組成が増加すると共にエッチング速度が減少していく傾向が確認された。ただし In 組成 40% 程度以上ではエッチング速度にそれほど大きな違いが確認できなかった。このエッチングに起因するものとして、エッチング時に生

成される In 塩化物の存在が挙げられるが、前節に示した表面電荷蓄積層との関係についても着目し解析を続けている。

以上のように、全組成域にわたる高品質 InGaN 結晶を用いて、表面電荷蓄積層やエッチング速度の評価など物性面も含めた包括的な研究を実施できた。

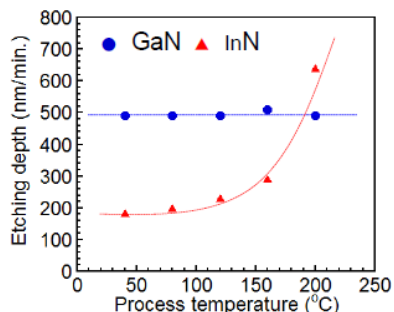


図8 GaN および InN のエッチング速度エッチング温度依存性

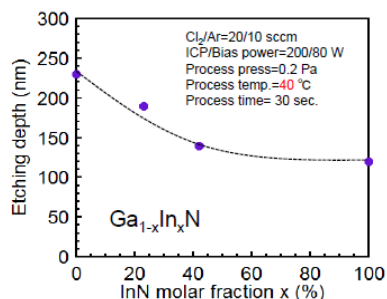


図9 様々な In 組成 InGaN のエッチング速度

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 4 件)

D. Taka, T. Onuma, T. Shibukawa, H. Nagai, T. Yamaguchi, J.-S. Jang, M. Sato, T. Honda, “Fabrication of Ag dispersed ZnO films by molecular precursor method and application in GaInN blue LED”, *Physica Status Solidi (a)* **214**, 1600598/1-5 (2016).

T. Onuma, K. Narutani, S. Fujioka, T. Yamaguchi, K. Wang, T. Araki, Y. Nanishi, L. Sang, M. Sumiya, T. Honda, “Optical properties of Ga_{0.82}In_{0.18}N p-n homojunction blue-green light-emitting-diode grown by radio-frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **40**, 149-152 (2015).

R. Oliva, A. Segura, J. Ibanez, T.

Yamaguchi, Y. Nanishi, L. Artus, “Pressure dependence of the refractive index in wurtzite and rocksalt indium nitride”, *Applied Physics Letters* **105**, 232111/1-3 (2014).

T. Yamaguchi, D. Tajimi, M. Hayashi, T. Igaki, Y. Sugiura, T. Honda, “Effect of (GaN/AlN) alternating-source-feeding buffer layer in GaN growth on Al₂O₃ and silicon by RF-MBE”, *physica status solidi (c)* **11**, 1549-1552 (2013).

〔学会発表〕(計 56 件)

T. Yamaguchi, T. Sasaki, M. Takahashi, T. Araki, T. Onuma, T. Honda, Y. Nanishi, “In-situ monitoring in RF-MBE growth of In-based nitrides”, *The 15th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-15)*, 2016 年 11 月 10 日.

T. Yamaguchi, T. Kobayashi, K. Tanuma, H. Nagai, T. Onuma, M. Sato, T. Honda, “Study on mist CVD growth of In₂O₃”, *2016 International Symposium on Novel and Sustainable Technology (2016ISNST)*, 2016 年 10 月 6 日. (招待講演)

S. Aikawa, K. Tanuma, T. Kobayashi, T. Yamaguchi, T. Onuma, T. Honda, “Mist-CVD-grown crystalline In₂O₃ thin-film transistors with low off-state current”, *The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18)*, 2016 年 8 月 11 日.

T. Yamaguchi, T. Sasaki, M. Takahashi, T. Onuma, T. Honda, Y. Nanishi, “Strain relaxation analysis using in-situ X-ray reciprocal space mapping measurements in RF-MBE growth of GaInN”, *The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18)*, 2016 年 8 月 9 日.

T. Yamaguchi, T. Honda, T. Onuma, T. Sasaki, M. Takahashi, T. Araki, Y. Nanishi, “Epitaxial growth of GaInN by radio-frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy”, 第 25 回日本 MRS 年次大会, 2015 年 12 月 9 日. (招待講演)

T. Yamaguchi, T. Sasaki, K. Narutani, M. Sawada, R. Deki, T. Onuma, T. Honda, M. Takahashi, Y. Nanishi, “In-situ X-ray reciprocal space mapping measurements in GaInN growth on GaN by RF-MBE”, *The 31st North American Conference on Molecular Beam Epitaxy (NAMBE 2015)*, 2015 年 10 月 7 日.

T. Yamaguchi, K. Tanuma, H. Nagai, T.

Onuma, T. Honda, M. Sato, "Growth of group-III oxides by mist chemical vapor deposition and discussion on their growth mechanisms", The 22nd International SPACC (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry) Symposium (SPACC22), 2015年8月14日。(招待講演)

T. Yamaguchi, T. Araki, T. Onuma, T. Honda, Y. Nanishi, "Growth mechanisms of InN and its alloys using droplet elimination by radical beam irradiation", EMN droplet, 2015年5月9日。(招待講演)

T. Yamaguchi, T. Araki, T. Onuma, T. Honda, Y. Nanishi, "Growth and doping of In-based nitride semiconductors using DERI method", The 2015 Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy Conference (MCARE 2015), 2015年2月25日。(招待講演)

T. Yamaguchi, T. Araki, T. Onuma, T. Honda, Y. Nanishi, "Progress in InGaN growth by RF-MBE and development to optical device fabrication", SPIE Photonic West, 2015年2月9日。(招待講演)

T. Yamaguchi, T. Araki, T. Onuma, T. Honda, Y. Nanishi, "RF-MBE growth of InGaN alloys and fabrication of optical device structures", The Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG), 2014年11月5日。(招待講演)

T. Yamaguchi, T. Hatakeyama, K. Tanuma, M. Sugimoto, H. Nagai, T. Onuma, M. Sato, T. Honda, "Mist chemical vapor deposition growth of group-III oxides and its growth mechanism", The 21st International SPACC (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry) Symposium (SPACC21), 2014年11月1日。(招待講演)

T. Yamaguchi, T. Araki, T. Onuma, T. Honda, Y. Nanishi, "Growth of InGaN alloys using DERI method and fabrication of LED structures", Energy Materials Nanotechnology open access week (EMN open access week), 2014年9月24日。(招待講演)

T. Onuma, K. Narutani, S. Fujioka, T. Yamaguchi, K. Wang, T. Araki, Y. Nanishi, L. Sang, M. Sumiya, T. Honda, "Optical properties of GaInN p-n homojunction blue-green light-emitting-diodes", International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia 2014

(IUMRS-ICA 2014), 2014年8月25日。(招待講演)

T. Yamaguchi, K. Narutani, T. Onuma, T. Araki, T. Honda, Y. Nanishi, "RF-MBE growth of GaInN films using DERI method and fabrication of homojunction-type LED structures", The 6th International Symposium on Functional Materials (ISFM 2014), 2014年8月7日。(招待講演)

T. Yamaguchi, T. Onuma, H. Nagai, C. Mochizuki, M. Sato, T. Honda, T. Araki, Y. Nanishi, "RF-MBE growth of group-III nitrides and mist CVD growth of group-III oxides", Third International Conference on Materials Energy and Environments (ICMEE 2014), 2014年7月3日。(招待講演)

T. Yamaguchi, K. Tanuma, T. Hatakeyama, T. Onuma, T. Honda, "Mist chemical vapor deposition growth of Ga₂O₃, In₂O₃ and their alloys", The 41st International Symposium on Compound Semiconductor (ISCS2014), 2014年5月12日。

Y. Nanishi, T. Yamaguchi, T. Araki, E. Yoon, "DERI method; possible approach to green, red and IR light emitters based on nitride semiconductors", SPIE Photonics West 2014, 2014年2月4日。(招待講演)

T. Yamaguchi, K. Wang, T. Honda, E. Yoon, T. Araki, Y. Nanishi, "Growth of InN and related alloys using DERI method toward fabrication of optoelectronics devices", The 2nd International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE2013), 2013年11月13日。(招待講演)

T. Yamaguchi, K. Wang, T. Honda, E. Yoon, T. Araki, Y. Nanishi, "RF-MBE growth of InGaN ternary alloys: Advantage of DERI method", The 16th Canadian Semiconductor Science and Technology Conference (CSSTC2013), 2013年8月15日。(招待講演)

他 36 件

〔その他〕
ホームページ
<http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~ct13354/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

山口 智広 (YAMAGUCHI Tomohiro)
工学院大学・先進工学部・准教授
研究者番号 : 5 0 4 5 4 5 1 7