

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26246018

研究課題名(和文) 高品質・厚膜InGaNのTHVPE成長

研究課題名(英文) Thick and high quality InGaN growth by THVPE

研究代表者

纈纈 明伯 (KOUKITU, Akinori)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・理事

研究者番号：10111626

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、THVPE(Tri-halide vapor phase epitaxy)と言うGaCl<sub>3</sub>およびInCl<sub>3</sub>を原料分子に用いる新しい成長法をInGaNに初めての応用した研究である。最初に、初期基板結晶の面極性依存性を調べ、GaN(000-1)面のみで成長することを初めて明らかにした。続いて、(000-1)GaN基板を用いて、族原料濃度と成長速度および成長組成の関係を明らかにした。その結果、成長速度が最高15.6マイクロン/時と言う非常に大きな成長速度を得ることができた。本研究により従来の成長方法では不可能であった10マイクロン以上の厚膜InGaNエピタキシャル膜の成長に成功した。

研究成果の概要(英文)：This is the first study to report InGaN growth by tri-halide vapor phase epitaxy (THVPE) using InCl<sub>3</sub> and GaCl<sub>3</sub>. The influence of the surface orientation of the initial substrate on InGaN THVPE growth was investigated using freestanding GaN (0001) and (000-1). Only a N-polar InGaN epitaxial layer was obtained because of the instability of GaCl<sub>3</sub> adsorption on the the Ga-polar surface. We employed the first principle calculation for the adsorption process of GaCl<sub>3</sub> on the surface. In addition, we investigated the influence of the group III input pressure on the growth rate and solid composition grown on a (000-1) GaN substrate. The growth rate increased linearly with group III concentration and a maximum growth rate of 15.6 micro/h was achieved at a input partial pressure of the group III precursors, GaCl<sub>3</sub> and InCl<sub>3</sub>. As a result of this research, by using THVPE, we succeeded in growing thick InGaN layer of 10 microns or more, which was impossible to grow by previous growth method.

研究分野：結晶成長

キーワード：窒化物結晶 THVPE エピタキシャル成長 気相成長 三元混晶 発光材料 受光材料

### 1. 研究開始当初の背景

In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 窒化物三元混晶は、組成を制御することによりバンド端エネルギーを光の波長として365から1700nmまで変化させる事ができる。つまり、この材料は紫外から赤外までの太陽光の全域の光の発光および吸収が可能な高機能材料である事を示している。一方、この材料はIn組成20%以上の高品質結晶の成長が難しく、高In組成のInGaN三元混晶の成長に成功した例は無い状態であった。

一般に結晶成長に用いられるMOCVD(有機金属気相成長法)では、高In組成領域での結晶品質は、①混晶を構成するInNの結合エネルギーが非常に小さいこと、②混晶を構成するInNとGaNの格子定数差が大きく、混合のエンタルピーが大きくIn組成20%以上の領域で組成不安定領域が存在するなどの理由から、高品質結晶の成長が困難であった。

### 2. 研究の目的

In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 窒化物三元混晶は、組成(x, 混晶中のInN組成)を制御することにより結晶のバンド端エネルギーを光の波長として紫外領域の365から赤外領域の1700nmまで変化させる事ができる優れた潜在能力を有する材料であるが、残念なことに現状ではInN組成が20%以上の高品質結晶が得られていない。

本研究では、新しい原料分子を用いた新しい成長法により世界的にも実現していない全組成領域での厚膜・高品質なInGaN結晶の創製を目的とする。本研究の実現により、内部量子効率100%近い高効率発光素子および60%以上の高変換太陽電池など、低炭素社会構築のキーデバイスの誕生が期待できる。

### 3. 研究の方法

本申請研究の遂行上必要な成長装置は、H23年度に構築した2インチ対応のTHVPE成長装置を一部改良して用いる。本研究では、大きく分けて理論的な解析と成長実験の2方向から研究を進める。

具体的には、①熱力学解析により各種成長条件と成長速度および成長組成の関係を明らかにする。さらに、第一原理計算を用いて結晶最表面の原子配置と生成の自由エネルギー変化の関係を明らかにして最適な初期基板結晶およびその面方位を探索する。同時に、成長実験を進め、②In組成30%のInGaN成長と物性評価、③In組成30%以上のInGaN成長と物性評価、④InGaNの温度依存性、特に、成長速度、成長組成および物性評価、⑤高品質・厚膜InGaNの成長、全組成領域での5μm/hr以上の成長速度を目指す。

本研究を推進する研究体制を下記に示す。

○農工大・教授 瀧瀬 明伯：

研究総括、成長シミュレーション

○農工大・准教授 村上 尚：

熱力学解析、成長装置の改造および成長実験

○研究協力体制

PD, 博士学生および修士学生

### 4. 研究成果

#### (1) 反応解析・成長条件の探索

GaCl<sub>3</sub>およびInCl<sub>3</sub>をⅢ族原料として用いるTHVPE(Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy)成長法によるInGaN三元混晶成長の熱力学解析システムを構築した。本システムは、GaCl<sub>3</sub>およびInCl<sub>3</sub>原料分子の生成領域、およびInGaN析出領域の2つの熱力学解析システムからなり、完全な原料分子の生成条件の探索およびInGaN三元混晶の成長条件の探索が可能になっている。

#### (2) InGaN THVPE装置の改良

平成26年度、熱力学解析結果を参考に原料部反応の完全化を図った。具体的には、これまで反応炉外に置かれていたGaCl<sub>3</sub>生成系を反応炉と一体化した。この処置により安定した原料分子の生成が可能になった。

さらに、平成27年度に析出部の安定のために、原料部-析出部一体の電気炉の改修を行い、成長の安定化を図った。

#### (3) 初期基板結晶の探索

初期基板としてGaN(0001)-C面を用いることにより、良好なInGaNエピタキシャル成長が得られることを明らかにした。(図1参照)さらに、第一原理計算により、+C面上ではIIICl<sub>3</sub>原料分子の吸着過程は不安定であるが、-C面上への原料分子の吸着は安定して吸着が起こることを明らかにした。

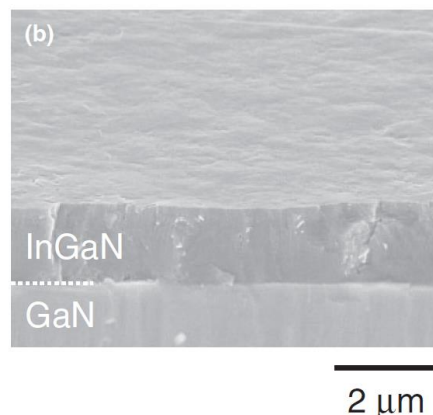


図1 GaN基板上に1μm以上成長したInGaN三元混晶のSEM鳥瞰写真

図2に第一原理計算(DMol<sup>3</sup>)により計算したGaCl<sub>3</sub>分子がGaN表面への吸着過程の全エネルギー変化を示す。結晶表面とGaCl<sub>3</sub>分子

の距離の減少に伴い、-C 面上へは全エネルギーが減少し、約 2Å 近くでエネルギーが最小となり安定な吸着が完成する。一方、+C 面上では、吸着分子の接近とともに全エネルギーが増加していることから、安定した吸着が起きないことが推測される。この第一原理計算からも、THVPE による成長は-C 面成長が支配的になる実験結果を良く説明している。

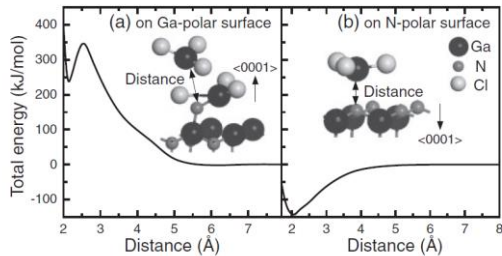


図2 +C 面上(a)および-C 面上(b)への GaCl<sub>3</sub> 分子の吸着過程の全エネルギー変化

図3に GaN +C 面上および-C 面上の InGaN 三元混晶エピタキシャル層の X-Ray 分析結果を示す。図から明らかなように、+C 面上では C 方向以外の成長が観測されるのに対して、-C 面上のエピタキシャル層は C 方向成長のみで高品位な結晶が成長していることがわかる。

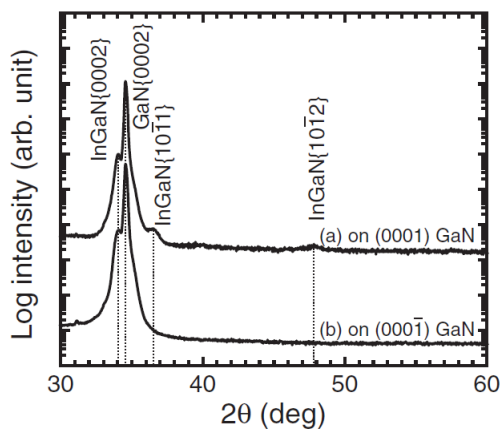


図3 GaN +C 面上および-C 面上への InGaN エピ層の X-Ray 回折

#### (4) InGaN 三元混晶の高速成長

成長条件と InGaN 三元混晶の成長速度の関係を詳細に調べ、成長速度は原料濃度に比例して増加すること、成長は原料供給律速領域に位置することを明らかにした。図4に原料濃度と InGaN 混晶の成長速度の関係を示す。図から、THVPE 法により、従来困難であった 1 μm/hr 以上の成長速度が得られ、さらに 15 μm/hr という非常に高速な InGaN 成長が得られることが明らかになった。

本研究の主な研究目的である InGaN 厚膜成長に THVPE 成長法が非常に有効であることを示した。

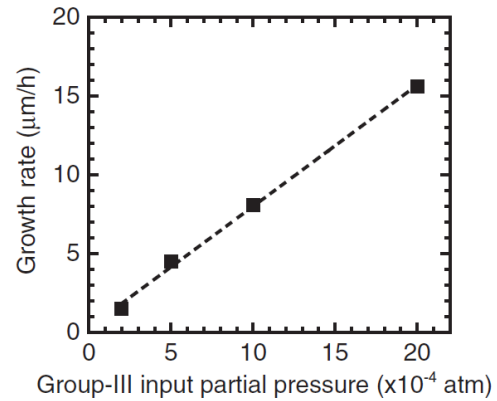


図4 III族原料濃度と成長速度の関係

#### (5) 高品質厚膜 InGaN 成長

InGaN 三元混晶の厚膜成長を目的に、成長条件と成長組成および成長速度の関係を明らかにした。

図5に InCl<sub>3</sub> 原料濃度を変化させたときの、成長温度と成長速度の関係を示す。InCl<sub>3</sub> 濃度の増加とともに、In 成長組成が増加するとともに、成長温度の低下とともに In 成長組成が増加することが明らかになった。

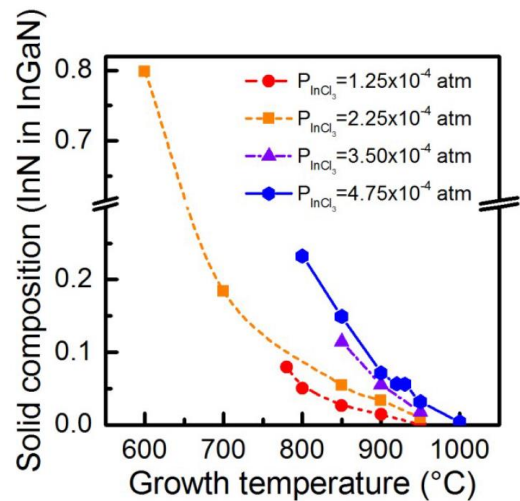


図5 成長温度と成長組成の関係

厚膜成長のために、GaN -C 面上への長時間成長を行った。図6に成長断面の SEM 像を示す。(a), (b), (c) サンプルは、各々 1 時間、3 時間、6 時間の成長後の断面を示している。なお、一般に基板結晶表面は研磨時のスクラッチなどが存在するため、InGaN 成長前に、GaN 成長を成長することにより基板結晶からの悪影響を排除した。図6から明らかなように、成長量は成長時間に比例し、6 時間では 10 μm 以上の厚膜成長に成功した。

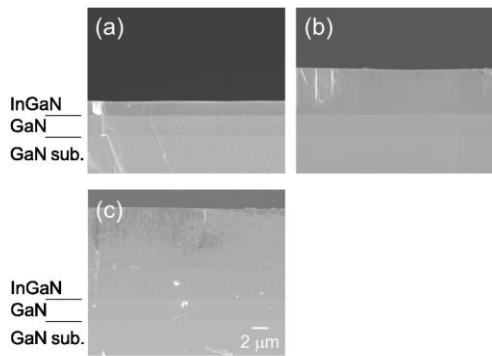


図6 InGaN厚膜成長後の断面SEM像

以上のように、本研究では、申請時の目的をほぼ達成し、①新しい結晶成長法であるTHVPEの有用性を明らかにした、②成長条件とIn組成および成長速度との関係を明らかにした、③熱力学解析および第一原理計算と実験結果は良い一致が見られることを明らかにした、④10 $\mu\text{m}$ と言う従来見られなかったInGaN厚膜成長に成功した。

さらに、一般に成長に用いられる+C面方向でなく-C面方向成長が得られる点が明らかになった点は特筆に値する。何故ならば、現在、種々の特性から、+C面以外への成長が強く望まれてきている点である。本研究で明らかにしたIIICl<sub>3</sub>原料の特異な吸着により、+C面以外の-C面を含む各種の面への成長の可能性が大いに期待できる。

#### 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 5件)

- ① Takahide Hirasaki, Tomoyasu Hasegawa, Misaki Meguro, Quang Tu Thieu, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Bo Monemar and Akinori Koukitu, Investigation of NH<sub>3</sub> input partial pressure for N-polarity InGaN growth on GaN substrates by tri-halide vapor phase epitaxy, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 55, 2016, 05FA01-1—4  
<http://dio.org/10.7567/JJAP.55.05FA01>
- ② Takahide Hirasaki, Martin Eriksson, Quang Tu Thieu, Fredrik Karlsson, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Bo Monemar, Per Olof Holtz, Akinori Koukitu, Growth of thick and high crystalline quality InGaN layers on GaN (0001<sup>-</sup>) substrate using tri-halide vapor phase epitaxy, Journal of Crystal Growth, 査読有, Vol. 456, 2016, pp 145-150.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.08.019>

- ③ Kenji Iso, Nao Takekawa, Karen Matsuda, Kazuhiro Hikida, Naoto Hayashida, Hisashi Murakami and Akinori Koukitu, Tri-halide vapor-phase epitaxy of GaN using GaCl<sub>3</sub> on polar, semipolar, and nonpolar substrates, Applied Physics Express, 査読有, Vol.9, 2016, 105501-1—4  
<http://doi.org/10.7567/APEX.9.105501>
- ④ Hisashi Murakami, Nao Takekawa, Anna Shiono, Quang Tu Thieu, Rie Togashi, Yoshinao Kumagai, Koh Matsumoto, Akinori Koukitu, Tri-halide vapor phase epitaxy of thick GaN using gaseous GaCl<sub>3</sub> precursor, Journal of Crystal, 査読有, Vol.465, 2016, pp140-144  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.08.029>
- ⑤ 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, 査読有, Val. 422, 2015, pp51-19  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.04.019>

[学会発表] (計 16件)

- ① Hisashi Murakami, Nao Takekawa, Takahide Hirasaki, Yoshinao Kumagai, Kou Matsumoto, Akinori Koukitu, Recent Progress in Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy of Thick GaN and InGaN, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2016), 2016年10月5日、Hilton Orlando Lake Buena Vista, Orlando, Florida, USA, 招待講演
- ② H. Murakami, T. Hirasaki, M. Meguro, Q.-T. Thieu, R. Togashi, Y. Kumagai, B. Monemar, A. Koukitu, High-Speed Growth of Thick InGaN Ternary Alloy by Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy, 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), Nagoya Congress Center, Aichi, Japan, 2016年8月9日、招待講演
- ③ N. Matsumoto, M. Meguro, K. Ema, Q.-T. Thieu, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, High temperature growth of thick InGaN ternary alloy by tri-halide vapor phase epitaxy, 35th Electronic Materials Symposium (EMS-35), ラフォーレ琵琶湖、滋賀県守山市, 2016年7月7日
- ④ A. Koukitu, Y. Kumagai, H. Murakami, HVPE growth of the group III nitrides, 14th Akasaki Research Center Symposium, Nagoya Aichi, Japan, 2015年11月20日、招待講演

- ⑤ Hisashi Murakami, Takahide Hirasaki, Quang Tu Thieu, Rie Togashi, Yoshinao Kumagai, Kou Matsumoto, Akinori Koukitu, Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy of Thick GaN and InGaN Layers, 9th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors (IWBNS-IX), Hansol Oak Valley, Wonju, Korea, 2015年11月4日. 招待講演
- ⑥ Takahide Hirasaki, Tomoyasu Hasegawa, Misaki Meguro, Quang Tu Thieu, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Bo Monemar, Akinori Koukitu, Thick (>10 μm) and High Crystalline Quality InGaN Growth on GaN(000-1) Substrate by Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy, 9th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors (IWBNS-IX), Hansol Oak Valley, Wonju, Korea, 2015年11月4日. 招待講演
- ⑦ Takahide Hirasaki, Tomoyasu Hasegawa, Misaki Meguro, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Bo Monemar and Akinori Koukitu, Effect of NH<sub>3</sub> Input Partial Pressure on InGaN Growth by Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy, 34th Electronic Materials Symposium (EMS-34), Laforet Biwako, Shiga, Japan, 2015年7月15日, We1-16.
- ⑧ Hisashi Murakami, Takahide Hirasaki, Quang Tu Thieu, Rie Togashi, Yoshinao Kumagai, Kou Matsumoto and Akinori Koukitu, Growth of GaN and InGaN thick epitaxial layers by tri-halide vapor phase epitaxy, Workshop on Frontier Photonic and Electronic Materials and Devices, Kyoto University, Kyoto, Japan, 2015年7月13日, Mo-12. 招待講演
- ⑨ 平崎貴英, 長谷川智康, 目黒美佐稀, 村上尚, 熊谷義直, Bo Monemar, 纈纈明伯, トリハライド気相成長法を用いた InGaN 成長における NH<sub>3</sub> 供給分圧の影響, 日本結晶成長学会ナノ構造・エピタキシャル成長分科会第7回窒化物半導体結晶成長講演会, 東北大学片平キャンパス(仙台市), 2015年5月8日, Fr-17
- ⑩ A. Shiono, N. Takekawa, H. Murakami, Y. Kumagai and A. Koukitu, Growth of GaN on r-plane sapphire substrate by tri-halide vapor phase epitaxy, Conference on LED and Its Industrial Application '15 (LEDIA '15), Pacifico Yokohama, Japan, 2015年4月23日, 23p-LEDp2-6
- ⑪ N. Takekawa, H. Murakami, Y. Kumagai and A. Koukitu, Calculation of thermochemical data for the growth of III-nitrides by vapor phase epitaxy, Conference on LED and Its Industrial Application '15 (LEDIA '15), Pacifico Yokohama, Japan, 2015年4月23日, 23p-LEDp2-15.
- ⑫ A. Koukitu, Nitrides by HVPE –current and prospects, International Workshop on Nitride Semiconductors(IWN2014), 2014年08月26日~2014年08月26日, WROCLAW, Poland 基調講演
- ⑬ Yu Fujimura, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, and Akinori Koukitu, Theoretical investigation of the influence of surface orientation on In-incorporation during InGaN growth using THVPE, 2014年07月10日~2014年07月10日, ラフォーレ修善寺, 静岡県伊豆市
- ⑭ Nao Takekawa, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, and Akinori Koukitu, Estimation of thermochemical data for the growth of group-III nitrides by the combination of first principles and statistical thermodynamic, 2014年07月10日~2014年07月10日, ラフォーレ修善寺, 静岡県伊豆市
- ⑮ Takahide Hirasaki, Yuta Watanabe, Masato Ishikawa, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, and Akinori Koukitu, Influence of Growth Temperature on InGaN Growth by Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy, 33rd Electronic Materials Symposium (EMS-33), 2014年07月10日~2014年07月10日, ラフォーレ修善寺, 静岡県伊豆市
- ⑯ Hisashi Murakami, Yu Fujimura, Rie Togashi, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, Surface orientation dependence of the In-incorporation of THVPE-grown InGaN studied by first principles and statistical thermodynamics, Conference on LED and Its Industrial Application '14 (LEDIA '14), 2014年04月23日~2014年04月23日, パシフィコ横浜, 神奈川県横浜市

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

纈纈明伯 (KOUKITU, Akinori)  
東京農工大学・大学院工学研究院・理事  
研究者番号：10111626

### (2) 研究分担者

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