

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月14日現在

機関番号：92704

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22360013

研究課題名（和文）窒化物半導体ステップフリーヘテロ構造の研究

研究課題名（英文）Research on step-free heterostructures of nitride semiconductors

研究代表者

赤坂 哲也 (AKASAKA TETSUYA)

日本電信電話株式会社・NTT物性科学基礎研究所・機能物質科学研究部・主任研究員

研究者番号：90393735

研究成果の概要（和文）：我々の独自技術である窒化物半導体のステップフリー面〔1分子層のステップも存在しないデバイスサイズ（16ミクロン以上）の大きさの完全平滑面〕の形成技術を用いて、理想的なヘテロ界面を有するステップフリーInN量子井戸を作製した。ステップフリーInN量子井戸は、厚さが1分子層であり、紫色の極めて鋭い（スペクトルの幅が狭い）発光を示した。今後、量子井戸の厚さを制御することにより緑色や赤色の高効率発光が理論的に期待される。

研究成果の概要（英文）：We have successfully fabricated step-free InN quantum wells (QWs) using our original growth technique in which completely flat surfaces without any monolayer steps of nitride semiconductors can be formed with the diameters larger than 16 micrometers. The step-free InN QWs are one monolayer thick and emit extremely sharp violet photoluminescence. High-efficiency green and red emissions will be theoretically obtained by controlling the thickness of step-free InN QWs.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2011年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2012年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：エピタキシャル成長・半導体物性・量子井戸

1. 研究開始当初の背景

(1) 従来の窒化物半導体結晶は、SiやGaAs等の半導体結晶と比較して転位等の結晶欠陥密度が高いという問題があった。そのため、窒化物半導体薄膜の表面やヘテロ界面には螺旋・混合転位を中心とする成長スパイラルが多数存在し、平坦性が損なわれていた。この平坦性の悪さは、特に、窒化物半導体発光素子の活性層として用いられる量子井戸において、膜厚揺らぎによる量子準位の揺らぎやブロードニングを引

き起こす原因であった。さらに、転位は非発光再結合中心になるため、無転位で完全平坦なヘテロ界面が望まれていた。

(2) 一方、InGaN混晶を活性層とする窒化物半導体発光素子においては、発光ダイオード(LED)は近紫外領域から緑色が、また、レーザダイオード(LD)では近紫外から青色まで実用化されている。赤色より長波長領域では窒化物半導体素子の発光効率は極めて低く、AlGaInPやAlGaAs等が用いられている。窒化物半導体素子の

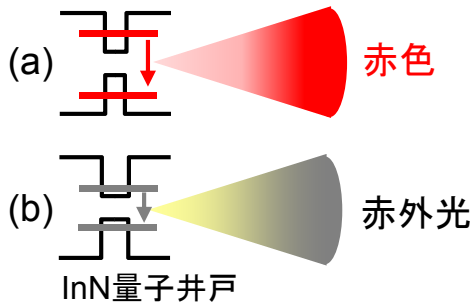


図1 InN量子井戸の量子準位による発光波長制御の概念図。井戸厚が薄い場合(a)と厚い場合(b)。

長波長化が可能になれば、赤・緑・青の三原色LEDやLDをモノリシックに集積化した新機能発光素子や、温度特性の優れた通信波長帯(1.5 μm)LD等が実現される。ここで、InGaIn活性層で赤色発光を実現するためにはIn組成が50%程度必要であるが、InGaIn混晶はmiscibility gapを持つため相分離を起こし、高効率赤色発光素子の実現は原理的に難しい。

- (3) 相分離の問題がないInNを井戸層とする量子井戸(障壁層はGaIn)を作製すれば、量子サイズ効果による量子準位を井戸厚により制御することにより、赤色や通信波長帯(赤外光)の発光が、伝導帯の量子準位から価電子帯の量子準位への光学遷移により原理的には得られることとなる(図1)。しかしながら、転位を起源とする成長スパイラルのために窒化物半導体のヘテロ界面は平坦性が悪く、量子井戸の膜厚揺らぎによる量子準位のポテンシャル揺らぎやブロードニングが大きく、量子準位の制御は困難であった。
- (4) これに対して、我々は窒化物半導体のデバイスサイズのステップフリー面を世界で初めて実現した。大きさが16 μm の正六角形の領域に1分子層のステップもないGaIn表面を有機金属気相成長法(MOVPE)を用いた選択成長により形成した。このようなGaInステップフリー面は、ヘテロ界面が極めて急峻なInN量子井戸の実現に応用できると我々は考えた。

2. 研究の目的

(1) GaIn成長機構の解明

我々が初めて実現したGaInステップフリー面の作製法においては、結晶成長の基本様式である核成長、および、らせん成長を結晶表面上の制限領域にそれぞれ単独で引き起こすことができる。そこ

で、GaInの核成長、および、らせん成長機構の解明を行う。また、ステップフリー面の形成可能な条件も詳細に検討する。

(2) ステップフリーInN量子井戸の作製

前項で検討したGaIn成長機構やステップフリー面形成条件を参考にしながら、ステップフリーGaIn表面を土台としたステップフリーInN量子井戸の作製を行う。このInN量子井戸の厚さを単分子層のレベルで制御することを目標とする。

(3) ステップフリーInN量子井戸の光学特性評価

ステップフリーInN量子井戸の作製に成功した場合、引き続き、その光学特性の評価を行う。特に、従来のInGaIn系量子井戸で大きな問題であった発光スペクトルのブロードニングが改善されているか検討を行う。

3. 研究の方法

(1) GaIn成長機構解明およびステップフリーInN量子井戸の作製

有機金属気相成長(MOVPE)装置を用いた選択成長法によりGaInやInN等の窒化物半導体薄膜の結晶成長を行う。成長様式が核成長、もしくは、らせん成長であるかを確認するために、原子層レベルでの表面モフォロジー解析が可能な原子間力顕微鏡(AFM)を用いて検討する。さらに、InN量子井戸の界面がステップフリーであることを高分解能走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用いて評価する。

(2) ステップフリーInN量子井戸の光学特性評価

前述したように、InN量子井戸の界面がステップフリーで1分子層の膜厚揺らぎも存在しない場合、量子準位のポテンシャル揺らぎが減少し、発光スペクトルの先鋭化が期待される。作製したステップフリーInN量子井戸の発光特性を顕微フオトルミネッセンス(PL)装置により評価する。

4. 研究成果

(1) GaIn成長機構の解明

結晶の成長様式には核成長や螺旋成長モードがあることが知られており、一般的な結晶成長ではこれら二つの成長モードが混在している。本研究では、窒化物半導体のGaInに関して、純粋な核成長や螺旋成長モードを実現することにより、結晶の成長機構を実験的に明らかにすることを検討した。

転位密度が低いGaIn(0001)基板の表面

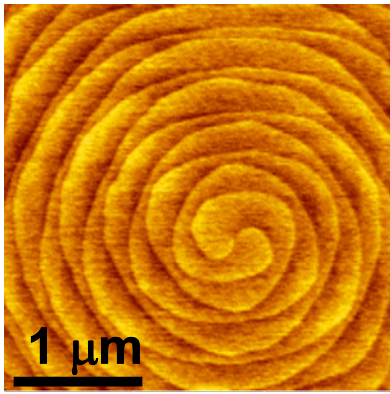


図2 成長スパイラル中心付近の AFM 像

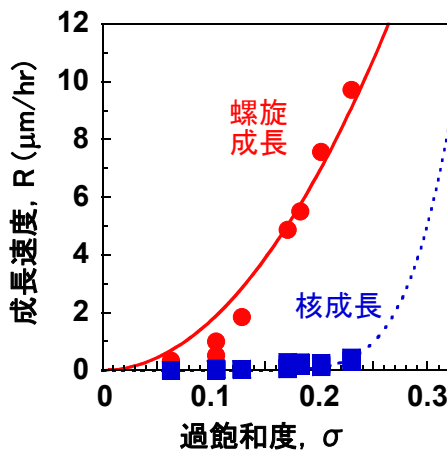


図3 螺旋および核成長速度の過飽和度依存性

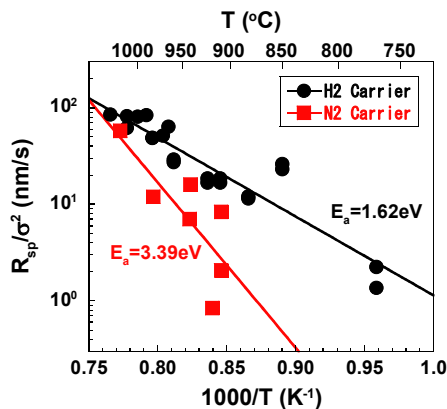


図4 R_{sp}/σ^2 の温度依存性

に SiO₂ マスクを形成した後、フォトリソグラフィーにより 1 辺が 8 μm (直径 16 μm) の正六角形の開口部を開けた。これを基板とし、MOVPE を用いて GaN 薄膜の選択エピタキシを行った。原料ガスは、アンモニアおよびトリメチルガリウムである。GaN 薄膜の表面は AFM で観察した。

マスクの開口部内に螺旋転位や混合転位が全くない場合、純粋な核成長により GaN ステップフリー面が形成された。一方、マスクの開口部内に螺旋転位や混

合転位が存在すると、これらの転位を中心に螺旋成長が起り、表面には成長スパイラルが観察された (図 2)。成長スパイラルのステップ間隔から、成長の駆動力である過飽和度 (σ) を見積もることが出来る。図 3 に示したのは、このようにして求めた過飽和度と、核成長、および、螺旋成長モードにおける成長速度の関係をプロットしたものである。過飽和度の増加に対して、螺旋成長速度は 2 次関数的に増加する一方、核成長速度は非常に小さな値を持つことが分かった。また、図中の実線、および、破線は、結晶成長速度の過飽和度依存性を予測する BCF 理論を用いた、螺旋成長、および、核成長速度のフィッティング結果であるが、実験結果とよく一致している。

本手法を用いることで、GaN のステップフリー面を実現することが出来たうえ、一回の成長で同一の基板上に、純粋な核成長と螺旋成長モードを実現し、その成長機構を詳細に検討することが可能となった。

ここで、 σ が比較的小さい場合、スパイラル成長速度 R_{sp} と σ は以下の関係を満たすことが予測されている。

$$R_{sp} = a v \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \frac{\sigma^2}{\sigma_1} \quad (1)$$

ここで、 a はステップ高さ (0.26nm)、 v は振動数因子 ($\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$)、 E_a は蒸発エネルギー (キンク位置にある原子 1 個を気相に移すのに要するエネルギー)、および、 σ_1 はステップ間隔と拡散距離から定まる定数である。(1) 式より、 R_{sp}/σ^2 をアレニウスプロットすることで E_a を求められることが分かる。図 4 に R_{sp}/σ^2 の温度依存性を示す。窒素キャリアを用いた場合、 R_{sp}/σ^2 の値はアレニウス型の温度依存性を示し、 E_a の値として 3.39eV という値が得られた。この E_a の値は真空中での GaN 熱分解の活性化エネルギー (3.6eV) に近い値である。一方、水素キャリアを用いた場合、 $E_a = 1.62\text{eV}$ と、窒素キャリアよりも小さい値が得られた。また、同程度の σ を得るためには、水素キャリアでは、窒素キャリアよりも大きな III 族供給量が必要であった。水素キャリア中では GaN のエッチング反応が起り、 E_a の値が純粋な蒸発エネルギーよりも小さくなると考えられる。

このように、本研究においては GaN の純粋な核成長速度、らせん成長速度、および、過飽和度を実験的に測定し、それらの相互関係を結晶成長の基礎理論を用いて解析した。世界的に見ても初めて

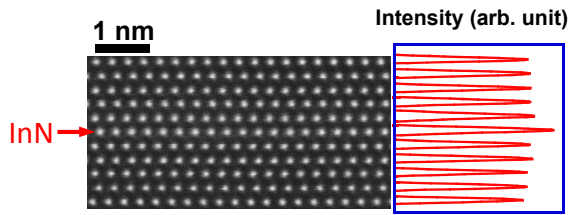


図5 ステップフリーInN SQWの格子像と積分散乱強度

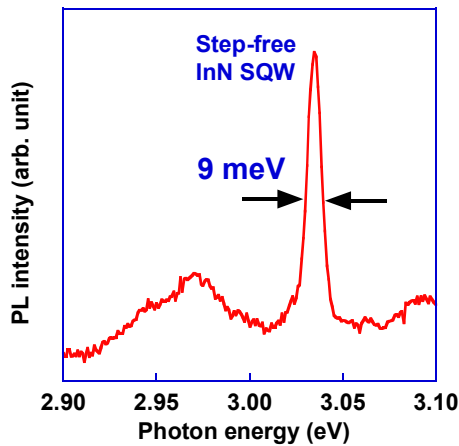


図6 ステップフリーInN SQWの低温 PL スペクトル

の成果である。

(2) ステップフリーInN 量子井戸の作製と光学物性評価

本研究では、さらに、GaN ステップフリー面を土台として、その上に、単分子層のステップも存在しないステップフリーInN 量子井戸の作製について検討を行った。

GaN ステップフリー面上に InN の成長を行うと、10 秒で部分的にコアレス化した2次元核が得られ、30 秒でコアレス化が完了した1分子層(1ML)のInN で表面が覆われた。この時、InN の表面はステップフリー面であった。引き続き GaN cap 層を形成して作製した InN 単一量子井戸 (SQW) の断面を STEM による high-angle annular dark field (HAADF) 法で観察した (図5)。HAADF 法では、原子番号の大きな原子からより強い散乱強度が得られるので、Ga より In の方が散乱強度が大きい。水平方向に積分した散乱強度を見ると、真中の1層だけ強度が強く、1ML 厚の InN 層が形成されたことを示している。この InN SQW 構造の4K で測定した顕微 PL スペクトルを図6に示す。3.03 eV に InN SQW 由来の半値全幅が 9meV の非常にシャープな紫色発光が見られる。従来の InGaN 量子井

戸からの紫色発光の半値全幅は低温でも数十 meV 程度以上と非常に大きく、ステップフリーInN SQW のシャープな発光は、量子井戸の膜厚や組成の揺らぎがないために得られたと考えられる。今後、InN を 2ML、3ML と厚くすることにより、それぞれ、緑色および赤色の狭線発光が得られると理論的に予測される。

以上記述したステップフリーInN 量子井戸は世界で初めて作製されたものであり、その成果はインパクトファクターの高い Advanced Materials 誌に掲載された。

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 5 件)

- ① T. Akasaka, Y. Kobayashi, M. Kasu, Nucleus and spiral growth mechanisms of GaN studied by using selective-area metalorganic vapor phase epitaxy, Applied Physics Express, 査読有、Vol. 3、2010、pp. 075602.
- ② T. Akasaka, Y. Kobayashi, M. Kasu, Supersaturation in nucleus and spiral growth of GaN in metal organic vapor phase epitaxy, Applied Physics Letters, 査読有、Vol. 97、2010、pp. 141902.
- ③ 赤坂哲也, 小林康之, 嘉数誠, 表面過飽和度制御による GaN ステップフリー面の形成、日本結晶成長学会論文誌、査読有、Vol. 38、2011、pp. 221-226.
- ④ T. Akasaka, H. Gotoh, Y. Kobayashi, H. Yamamoto, Extremely Narrow Violet Photoluminescence Line from Ultrathin InN Single Quantum Well on Step-Free GaN Surface, Advanced Materials, 査読有、Vol. 24、2012、pp. 4296-4300.
- ⑤ C. H. Lin, T. Akasaka, H. Yamamoto, Nucleus and Spiral Growth of N-face GaN (000-1) Obtained by Selective-Area Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, Applied Physics Express, 査読有、Vol. 6、2013、p.p. 035503.

[学会発表] (計 17 件)

- ① T. Akasaka, Y. Kobayashi, M. Kasu, Step-free GaN hexagons grown by selective-area metalorganic vapor phase epitaxy, 3rd International Symposium on Growth of III-nitrides (ISGN-3)、招待講演、2010年7月6日、

- モンペリエ (フランス) .
- ② T. Akasaka, Y. Kobayashi, M. Kasu, Nucleus and spiral growth of GaN studied by selective-area metalorganic vapor phase epitaxy, 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2010)、査読有、2010年9月24日、東京.
- ③ T. Akasaka, Y. Kobayashi, M. Kasu, Formation of step-free GaN surface at low temperature of 770 °C by controlling surface supersaturation, 9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9)、査読有、2011年7月15日、グラスゴー (英国) .
- ④ T. Akasaka, Y. Kobayashi, M. Kasu, Surface Supersaturation in Nucleus and Spiral Growth of GaN in MOVPE, 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2011)、査読有、2011年9月28日、名古屋.
- ⑤ T. Akasaka, A. Berry, Y. Kobayashi, H. Yamamoto, Formation of a Step-Free Ultrathin InN Layer on a Step-Free GaN Surface, 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2012)、査読有、2012年9月25日、京都.
- ⑥ T. Akasaka, H. Gotoh, Y. Kobayashi, H. Yamamoto, Extremely narrow violet photoluminescence line from ultrathin InN single quantum well on step-free GaN surface, International Workshop on Nitride Semiconductors 2012 (IWN2012)、招待講演、2012年10月17日、札幌.
- ⑦ C. H. Lin, T. Akasaka, H. Yamamoto, Nucleus and Spiral Growth of N-face GaN (000-1) Obtained by Selective-Area Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, International Workshop on Nitride Semiconductors 2012 (IWN2012)、査読有、2012年10月16日、札幌.
- ⑧ T. Akasaka, Y. Kobayashi, C.-H. Lin, H. Yamamoto, Study of nucleus and spiral growth mechanisms of GaN using selective-area MOVPE on GaN bulk substrate, Intensive Discussion on Growth of Nitride Semiconductors、招待講演、2012年10月23日、仙台.
- ⑨ 赤坂哲也、小林康之、嘉数誠、MOVPEにおけるGaNスパイラルおよび核成長速度の基板温度依存性評価、秋季第71回応用物理学会学術講演会、2010年9月15日、長崎、15p-C-6.
- ⑩ 赤坂哲也、小林康之、嘉数誠、窒化ガリウムのステップフリー面の作製と成長機構、真空・表面科学合同講演会、2010年11月4日、大阪、4Ca-06.
- ⑪ 赤坂哲也、小林康之、嘉数誠、GaNのMOVPE成長における表面過飽和度に及ぼすキャリアガスの影響、春季第58回応用物理学関係連合講演会、2011年3月26日、厚木、26a-BY-5.
- ⑫ 赤坂哲也、小林康之、嘉数誠、表面過飽和度制御によるGaNステップフリー面の形成、第3回窒化物半導体結晶成長講演会、招待講演、2011年6月18日、福岡、IN3.
- ⑬ 赤坂哲也、小林康之、MOVPE選択成長によるGaNステップフリー面上へのInN核生成、2011年秋季第72回応用物理学会学術講演会、2011年8月31日、山形、31p-ZE-15.
- ⑭ 赤坂哲也、後藤秀樹、小林康之、山本秀樹、Step-free界面を有するInN/GaN単一量子井戸からの紫色狭線発光、秋季第73回応用物理学会学術講演会、2012年9月13日、松山、13a-H9-9.
- ⑮ 林家弘、赤坂哲也、山本秀樹、Nucleus and Spiral Growth of N-face GaN (000-1) Obtained by Selective-Area Metalorganic Vapor Phase Epitaxy、秋季第73回応用物理学会学術講演会、2012年9月12日、松山、12p-H9-5.
- ⑯ 林家弘、赤坂哲也、山本秀樹、螺旋成長したN極性GaN(000-1)のらせん転位近傍のTEM観察、春季第60回応用物理学会春季学術講演会、2013年3月27日、厚木、27p-G21-16.
- ⑰ 林家弘、赤坂哲也、山本秀樹、InGaN下地層による(000-1)InGaN多層量子井戸発光効率の改善、春季第60回応用物理学会春季学術講演会、2013年3月27日、厚木、27p-G21-17.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

NTT 物性科学基礎研究所研究成果

<http://www.brl.ntt.co.jp/J/result.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤坂 哲也 (AKASAKA TETSUYA)
日本電信電話株式会社 NTT物性科学
基礎研究所 機能物質科学研究部 主任
研究員
研究者番号：90393735

(2) 研究分担者

後藤 秀樹 (GOTOH HIDEKI)
日本電信電話株式会社 NTT物性科学
基礎研究所 量子光物性研究部 主幹
研究員

研究者番号：10393795

小林 康之 (KOBAYASHI YASUYUKI)
日本電信電話株式会社 NTT物性科学
基礎研究所 機能物質科学研究部 主幹
研究員

研究者番号：90393727

嘉数 誠 (KASU MAKOTO)
日本電信電話株式会社 NTT物性科学
基礎研究所 機能物質科学研究部 主幹
研究員

研究者番号：50393731