

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05298

研究課題名（和文）グラフェンを利用した窒化物自立基板の開発

研究課題名（英文）Development of free-standing nitride substrates using graphene

研究代表者

佐々木 拓生（SASAKI, TAKUO）

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所 放射光科学研究センター・主幹研究員

研究者番号：90586190

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は放射光を用いたその場X線逆格子マッピングによって窒化物/グラフェン界面の構造解析を実施した。その結果、AlNバッファ層の導入は窒化物薄膜の品質向上に有効であることが分かった。また、AlN島を核として窒化物薄膜の横方向成長が促進されるグラフェン基板特有の成長メカニズムを明らかにした。また、ダブルバッファ層によるInGaN薄膜の高品質化にも成功し、窒化物自立基板の作製の道筋を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた成果は、全In組成のInGaNデバイスをInGaN基板の上にホモエピタキシャル成長で形成できる自立基板の作製につながる特色あるものである。これにより、全発光波長域における高効率な発光デバイスの開発に資するだけでなく、ヘテロエピタキシャル成長を必要としない革新的な基板形成技術につながることを期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, in situ X-ray reciprocal space mapping measurements are carried out in the interface between nitride films and graphene substrates. We found that an insertion of the AlN buffer is very effective to improve the film quality and clarified the unique growth mechanisms of the films around the AlN islands. We also found the insertion of the double-buffer layers are useful to grow the high-quality InGaN films on graphene substrates. These results would lead to develop free-standing nitride substrates.

研究分野：放射光利用研究

キーワード：放射光利用 X線回折 窒化物半導体 MBE成長

1. 研究開始当初の背景

豊かで持続可能な社会構築において、窒化インジウムガリウム (InGaN) を活性層に用いた発光デバイスは低消費電力・高寿命であることから、更なる普及が望まれている。特に、比較的インジウム組成の高い $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x>0.3$) は緑色から黄色領域の活性層として注目されているが、InGaN と格子定数の等しい基板結晶がないため、現状では、サファイアや SiC、GaN 上へのヘテロエピタキシャル成長が現実的な解決策となっている。したがって、格子不整合ひずみや熱ひずみによって転位が 10^8 cm^{-2} 以上発生し、結晶性の劣化とそれに伴う外部量子効率の著しい低下が問題となっている。そのため、緑色から黄色領域で高効率な発光デバイスを実現するには、InGaN 薄膜の転位密度を少なくとも 10^6 cm^{-2} 程度にまで劇的に低減する必要があり、新しい成長技術の開発が求められている。そこで、二次元層状物質であるグラフェン上に InGaN 薄膜を高品質に形成することができれば、グラフェンからの剥離と支持基板への転写によって自立薄膜を形成でき、それを InGaN 基板として用いることで、転位発生を完全に克服できることを着想した。この技術の確立は、全 In 組成の InGaN デバイスを InGaN 基板の上にホモエピタキシャル成長で形成できることを意味し、全発光波長域における高効率な発光デバイスの開発に資するだけでなく、ヘテロエピタキシャル成長を必要としない革新的な基板形成技術につながる。

ただし、表面エネルギーの小さなグラフェンの上には、三次元島成長が起きやすく、高品質な InGaN 薄膜を成長するのは容易ではない。どのようなグラフェンの表面形態または InGaN の成長条件が高品質薄膜の成長に効果があるのか本質的な疑問は残されたままであり、実験的に InGaN/グラフェン界面の成長過程を理解することが重要である。研究代表者は放射光施設 SPring-8 において、分子線エピタキシー装置 (MBE) と X 線回折計 (XRD) が一体化した独自のその場測定システムを用いて、その場 X 線逆格子マッピング法を確立した [1]。この手法は薄膜成長中に X 線回折の逆格子マップを高速にその場測定するもので、従来の表面に敏感な反射高速電子線回折に比べて、界面の構造評価に有効であり、これまでにも、窒化物ヘテロ界面のひずみや転位生成の過程を明らかにしてきた。本研究では窒化物/グラフェンヘテロ界面にその場 X 線逆格子マッピング法を初めて適用し、In を含まない GaN 薄膜や InGaN 薄膜の成長メカニズムの解明とそれに基づいた薄膜の高品質化のための指針を得る。

2. 研究の目的

本研究はグラフェン上に高品質な窒化物薄膜を得るため、バッファ層等の成長条件の最適化およびその場 X 線逆格子マッピング法による構造評価を実施する。構造評価は、GaN/グラフェンまたは InGaN/グラフェン界面においてその場 X 線逆格子マッピング法を適用し、結晶成長中に結晶の歪みや結晶の品質がどのように変化していくのかリアルタイムで観測する。そして、観測結果をもとにグラフェン上の窒化物薄膜の成長メカニズムを明らかにする。加えて、窒化物自立基板の作製にむけて、グラフェンから窒化物薄膜が剥離可能か検討する。

3. 研究の方法

実験は SPring-8、量子科学技術研究開発機構専用ビームライン BL11XU の MBE-XRD システムを用いた。同システムは窒化物半導体を MBE 成長しながら、同時に X 線逆格子マッピングを 1 測定あたり 7 秒程度と高速測定できる世界唯一の実験装置である。入射 X 線のエネルギーは 20keV、ビームサイズは $0.1 \times 0.1 \text{ mm}^2$ である。回折 X 線の検出には、試料位置から 700mm の位置にある二次元検出器 PILATUS-100K を用いた。

MBE 成長では、窒素源として RF プラズマ発生装置を使用した。また、基板はグラフェン/SiO₂/Si またはグラフェン/SiC を使用した。基板温度は基板裏面に配置された熱電対の指示温度を用い

ている。基板温度や III/V 比等の詳細な成長条件は過去の参考文献[1,3]の条件を利用している。

4．研究成果

4．1 AIN バッファ層の導入効果

グラフェン上の窒化物薄膜の品質を向上させるため、AIN バッファ層の挿入効果を検討した。図 1 (a)、(b) はグラフェン/SiC 基板上に GaN 成長した後の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像であり、(a)、(b) はそれぞれ AIN バッファ層無しの場合と有り場合である。AIN バッファ層が無い場合は、GaN が島状に成長し、さらに GaN 島の多くが基板に対して傾いていることが分かる。一方、AIN バッファ層が有る場合は、成長した GaN 島同士が互いに結合し、薄膜化が進行しているようにみえる。さらに、GaN 表面が基板表面と平行に成長しているようにみえる。このことから、グラフェン上に平坦な薄膜を結晶成長するためには、AIN バッファ層の導入が効果的であることが分かった[2]。同様の結果は、グラフェン/SiO₂ 基板上における GaN 薄膜成長においても確認している[3]。

GaN 成長後のラマンスペクトルを(c)に示す。青線は AIN バッファ層無し、赤線は AIN バッファ層有りのスペクトルであり、黒線は AIN バッファ層有りの基板から GaN を剥離した後のスペクトルである。また (c) の挿入図は、GaN の E2H モードのマッピング画像であり、左側が剥離した後の箇所 (黒色) 右側 (赤色) が剥離していない箇所である。AIN バッファ層無しのスペクトルでは、GaN の E2H モードがバルクの値 (567cm⁻¹) よりも低波数側にシフトしていることが分かる。さらに、傾斜した結晶由来である E1(TO)モードも確認できることから、成長した GaN の結晶性が悪いことが分かる。一方、AIN バッファ層有りのスペクトルでは、GaN の E2H モードが約 567cm⁻¹で確認でき、欠陥由来の E1(TO)モードは検出されなかった。このことから、AIN バッファ層が GaN 薄膜の結晶性の向上にも有効であることが分かった。加えて、ピンセットを用いて GaN を剥離した箇所のラマンマッピングを測定したところ、剥離した箇所では GaN の E2H モードが検出されなかった。したがって、AIN バッファ層の導入は GaN の剥離に対して影響はなく、高品質な窒化物薄膜を基板から剥離することができた。

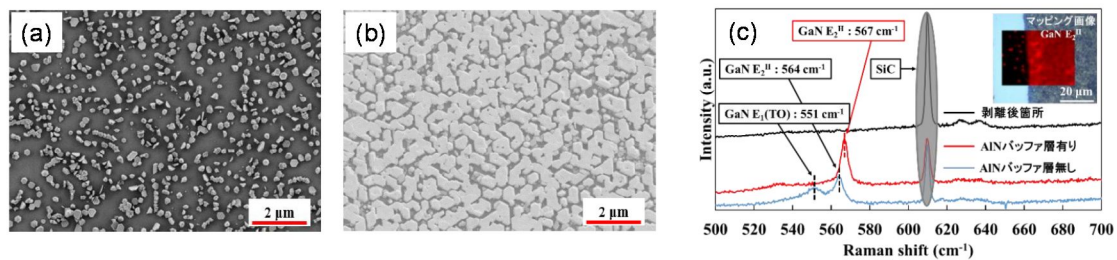


図 1 グラフェン/SiC 基板上の GaN 成長における AIN バッファ層の効果。SEM 像から AIN バッファ層無し(a)よりも有り(b)の方が GaN 表面の平坦性が良好であることが確認された。ラマンスペクトル(c)からは AIN バッファ層の導入によって GaN の欠陥由来のモードが消失したことから GaN の結晶性の向上にも有効であることがわかった。また、マッピング画像からは GaN 薄膜を基板から剥離できることを確認した。

4．2 グラフェン上 GaN 薄膜成長メカニズムの解明

図2(a)-(c)はGaN成長中 (AINバッファ層有り) のGaN(101-1)付近の逆格子マップである。横軸と縦軸はそれぞれ面内(*h*)方向、表面法線(*l*)方向の逆格子座標である。これらの座標は、成長後のGaNの回折点の位置をウルツ鉱型構造のGaNとして、*h*=1、*l*=1に設定することで得られた。回折ピークを明瞭にするため、図2(a)はAINバッファ層成長前、(b)、(c)はGaN成長前をバックグラ

ウンドとして差し引いている。図2(a)より、GaN成長前にはブロードなAIN(101-1)の回折点が確認され、AINバッファ層が成長していることが分かる。図2(b)より、GaN成長開始15秒後には、AIN(101-1)とGaN(101-1)の回折点が重なったブロードな回折点を確認できる。この原因は、GaNがAINにより歪んでいる可能性と、GaNがAINと混晶化している可能性が考えられる。図2(c)より、成長50分後ではAIN(101-1)の回折点は見られず、GaN(101-1)の回折点だけがみられる。AINバッファ層無しの場合では、GaN成長後のGaN(101-1)の回折点は非常にブロードであったため、AINバッファ層の挿入によってGaNの配向性が向上したことが分かる。

次に、面内及び表面法線方向における逆格子座標をGaNの膜厚の関数としてプロットしたものが図2(d)および(e)である。(d)はAINバッファ層無しの場合、(e)はAINバッファ層有りの場合である。図2(d)より、ファンデルワールスエピタキシーにおいても、GaN成長初期では格子間隔が l 方向におよそ1%圧縮していることがわかる。また、 h 方向では成長初期から格子緩和が起こっていることが分かる。これは先行研究であるグラフェン/SiO₂基板の場合と同様である[3]。一方で、AINバッファ層上のGaNでは、図2(e)より、成長初期では格子間隔が l 方向におよそ2%、 h 方向におよそ1%程度圧縮されており、次第に緩和していく様子がみえる。この成長初期における格子の歪みは、AINの格子定数がGaNの格子定数よりも小さいことを考えると、AINバッファ層の影響を受けながらGaNが成長している様子として捉えることができる。

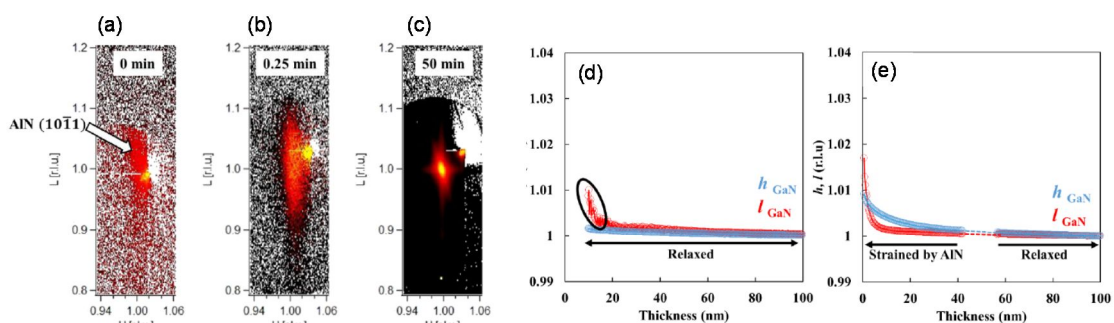


図2 GaN/グラフェンにおけるその場 X 線逆格子マッピングの結果 (AIN バッファ層がある場合)。GaN の成長時間は 0 秒(a)、15 秒(b)、50 分(c)である。成長時間に対して GaN の回折スポットの h と l をプロットした結果が(d) (AIN バッファ層無し) と(e) (AIN バッファ層有り) である。

通常のヘテロエピタキシャル成長では、成長初期ではコヒーレント成長し、エピタキシャル層の格子定数が基板の格子定数と一致した擬似格子整合が起きる。その際、エピタキシャル層は格子体積を保存しようとして、界面に垂直な方向の格子定数が変化する。つまり今回の場合、AINの格子定数にGaNの格子定数が変化して擬似格子整合が起きるはずである。より具体的には、面内における格子定数はGaNよりもAINのほうが小さいため、逆格子空間において、成長初期ではGaNの面内方向に伸び、その分垂直方向に縮んで格子体積を保存するはずである。しかし、本研究では図2(e)より、逆格子空間において面内方向および垂直方向の両方向で圧縮していることが分かる。これはAINを基板としてGaNが成長しているのではなく、図3に示す成長モデルのように、AINを核としてGaNが成長していることが考えられる。また、これはAINバッファ層が薄膜状ではなく、島状に成長したことでこのような成長メカニズムを誘発したと考えられる。

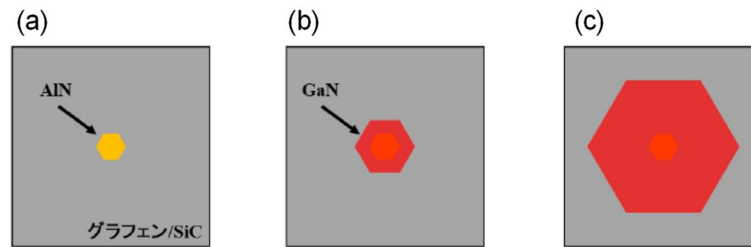


図3 グラフェン上における窒化物薄膜の成長モデル。(a)AIN 島を起点として、(b)GaN が成長する。(c)成長時間とともに GaN の横方向成長が進み、平坦で結晶性の高い薄膜が成長する。

4.3 InGaN 薄膜成長への応用

グラフェン上の InGaN 薄膜成長の場合、GaN よりも成長温度を低くする必要があること、加えて AIN との格子不整合度が GaN に比べて InGaN では大きくなることなどの注意が必要である。本研究では、グラフェン/SiO₂/Si 基板上の InGaN 薄膜成長において、InGaN の成長温度、In/Ga 供給比およびバッファ層構造が InGaN 薄膜の結晶性にどのような影響をあたえるか検討した。その結果、InGaN 薄膜は基板温度 1000 °C、In/Ga 供給比 2.70 の時に SEM 観察からもっとも配向性の高い InGaN 薄膜が成長することを確認した。また、図 3 に示すようにバッファ層は AIN 単層構造よりも、GaN/AIN ダブルバッファ構造の方が InGaN からの回折スポットが強く、結晶性の良好な InGaN 薄膜が成長することが分かった。さらに、X 線測定後の試料をフォトルミネッセンス測定したところ、発光波長 488nm、In 組成およそ 30% の InGaN 薄膜であることが確認され、本研究で目的としていた高 In 組成の InGaN をグラフェン上に成長することに成功した。

窒化物薄膜をグラフェン基板から剥離できることは確認できたので、今後はより InGaN 薄膜の高品質化を図り、InGaN 自立基板の作製につなげる予定である。具体的には、バッファ層構造の最適化とともに平坦性・均一性の高いグラフェンを使用することで InGaN 薄膜の高品質化を進める予定である。

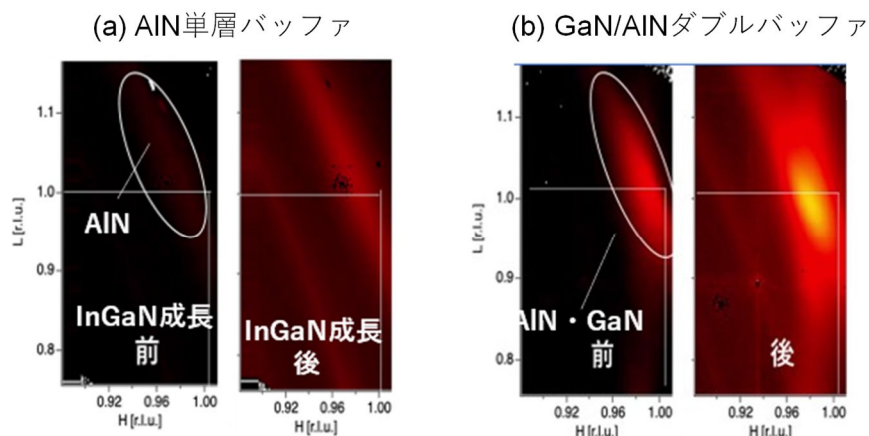


図3 グラフェン上の InGaN 薄膜成長におけるバッファ層構造の検討。その場 X 線逆格子マッピングから AIN 単層バッファ(a)よりも GaN/AIN ダブルバッファ(b)の方が InGaN 薄膜成長後の InGaN 回折ピークが強くなり、結晶性の向上に有効であることがわかった。

参考文献

- [1] T. Sasaki et al., Appl. Phys. Express **2**, 085501/1-3 (2009).
- [2] 福家聖也、関西学院大学大学院理工学研究科修士論文 (2022)
- [3] S. Fuke et al., Jpn. J. Appl. Phys. **59**, 070902/1-4 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Fuke Seiya, Sasaki Takuo, Takahasi Masamitsu, Hibino Hiroki	4. 巻 59
2. 論文標題 In-situ X-ray diffraction analysis of GaN growth on graphene-covered amorphous substrates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 070902 ~ 070902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab9760	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Tomohiro, Sasaki Takuo, Fujikawa Seiji, Takahasi Masamitsu, Araki Tsutomu, Onuma Takeyoshi, Honda Tohru, Nanishi Yasushi	4. 巻 9
2. 論文標題 In Situ Synchrotron X-ray Diffraction Reciprocal Space Mapping Measurements in the RF-MBE Growth of GaInN on GaN and InN	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 631 ~ 631
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst9120631	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 佐々木 拓生、高橋 正光
2. 発表標題 ヘテロエピ薄層成長の放射光その場 X 線逆格子マッピング
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木 拓生、高橋 正光
2. 発表標題 放射光X線散乱による窒化物薄層成長表面のその場構造解析
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 横山 晴香、山口 智広、佐々木 拓生、大野 颯一朗、木口 賢紀、比留川 大輝、藤川 誠司、高橋 正光、尾沼 猛儀、本田 徹
2. 発表標題 GaInN/GaN成長時の格子緩和過程に対するSiアンチサーファクタント効果
3. 学会等名 第81回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木 拓生
2. 発表標題 放射光による結晶成長のオペランド計測と「次世代」の方向性
3. 学会等名 科学技術未来戦略ワークショップ（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 日比野 浩樹、福家 聖也、佐々木 拓生
2. 発表標題 二次元物質上でのGaN成長のその場観察
3. 学会等名 JAEA物質科学センターシンポジウム2020（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takuo Sasaki and Masamitsu Takahasi
2. 発表標題 III-Nitride growth dynamics studied by in situ X-ray diffraction
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-8)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomohiro Yamaguchi, Takuo Sasaki, Takanori Kiguchi, Soichiro Ohno, Hiroki Hirukawa, Ryosuke Yoshida, Takeyoshi Onuma, Tohru Honda, Masamitsu Takahashi, Tsutomu Araki, Yasushi Nanishi
2. 発表標題 In situ XRD RSM measurements in MBE growth of GaInN film with low-temperature GaInN buffer layer
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-8) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横山 晴香、山口 智広、佐々木 拓生、大野 颯一朗、木口 賢紀、比留川 大輝、藤川 誠司、高橋 正光、尾沼 猛儀、本田 徹
2. 発表標題 GaN上GaInN膜成長初期のSi層挿入数に対する格子緩和過程の変化
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福家 聖也、佐々木 拓生、川合 良知、日比野 浩樹
2. 発表標題 グラフェンを用いたGaNリモートエピタキシーのその場XRD解析
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福家 聖也、佐々木 拓生、牧野 竜市、日比野浩樹
2. 発表標題 グラフェン上GaN成長へのAlNバッファ層の影響
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小松 直人、高橋 正光、佐々木 拓生、高田 匡平、牧野 竜市、日比野 浩樹
2. 発表標題 サファイア上GaN成長に対する単層二硫化モリブデンバッファ層の影響
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 データ取得装置、データ補正装置、データ補正方法、プログラム及び記録媒体	発明者 佐々木拓生、高橋正光	権利者 量子科学技術研究開発機構
産業財産権の種類、番号 特許、2022-041838	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	日比野 浩樹 (HIBINO HIROKI) (60393740)	関西学院大学・理工学部・教授 (34504)	
研究分担者	山口 智広 (YAMAGUCHI TOMOHIRO) (50454517)	工学院大学・先進工学部・教授 (32613)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------