

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05348

研究課題名(和文) In系窒化物半導体ヘテロエピタキシャル成長におけるヘテロ界面制御技術の構築

研究課題名(英文) Control of heterointerface region in the heteroepitaxial growth of In-based nitride semiconductors

研究代表者

山口 智広 (Yamaguchi, Tomohiro)

工学院大学・先進工学部・教授

研究者番号：50454517

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、In系窒化物半導体ヘテロエピタキシャル分子線エピタキシー成長におけるヘテロ界面制御技術の構築を目的とした。この「ヘテロ界面」には、成長結晶を高品質に保った状態で格子緩和された基板との界面、および、格子緩和のない高品質結晶からなる量子構造の界面を含むものとする。本研究では、(1)結晶成長中のその場観察を活用したInGa_Nヘテロエピタキシャル成長の動的挙動の理解、(2)緩和制御されたInGa_N膜下地層上へのInGa_N/InGa_N量子井戸構造の製作、(3)規則配列InGa_Nナノコラム構造の製作を通して、内部量子効率10%の赤色発光を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

窒化物半導体材料を用いた青色・緑色の発光ダイオードやレーザーダイオードの発光デバイスが実用化されている。窒化物半導体材料による赤色発光デバイスの実現は、同一材料系での素子小型化により実現可能なマイクロLEDや、高温動作時の安定性に優れたレーザーが依然望まれている高出力レーザープロジェクタなどへの応用展開を可能にする。

本研究では、窒化物半導体赤色発光デバイス製作のためのInGa_Nマトリックスの形成方法、および、InGa_Nマトリックス内で発光層となるInGa_N/InGa_N量子井戸構造の形成方法についての基礎検討を行った。本研究で得られた成果は、上記デバイス製作の指針となることが期待される。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study was the control of heterointerface region in the heteroepitaxial growth of In-based nitride semiconductors. The control of heterointerface region includes the interface between the lattice-relaxed film maintaining high crystal quality and substrate and the interface of quantum structures consisting of high-quality crystals without lattice relaxation.

Through (1) the understanding of the dynamic behavior of InGa_N heteroepitaxial growth using in-situ observation during crystal growth, (2) the fabrication of InGa_N/InGa_N quantum well structures on relaxation-controlled InGa_N underlayers, (3) the adoption of orderly arrayed InGa_N nano-column structures, the red light emission with an internal quantum efficiency of 10% was realized.

研究分野：結晶工学

キーワード：In系窒化物半導体 ヘテロエピタキシャル成長 ヘテロ界面 MBE X線その場観察 赤色LED

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

窒化物半導体材料を用いた青色・緑色の発光ダイオード(LED)やレーザダイオード(LD)の発光デバイスが実用化されている。窒化物半導体材料による赤色発光デバイスの実現は、同一材料系での素子小型化により実現可能なマイクロ LED や、高温動作時の安定性に優れたレーザが依然望まれている高出力レーザプロジェクタなどへの応用展開を可能にする。

窒化物半導体材料を用いて赤色発光デバイスを実現するためには、高 In 組成(30%以上)InGaIn などの In 系窒化物半導体が欠かせない。青色や緑色の発光デバイスでは、GaIn マトリックス中に InGaIn 量子井戸層を挿入することにより高い発光効率を実現している。一方、赤色発光デバイスの場合には、より高い In 組成、もしくは、より厚い InGaIn 量子井戸層を必要とするが、格子不整に伴う結晶欠陥・相分離の発生や量子閉じ込めシュタルク効果(QCSE)に伴う電子-正孔再結合確率の減少をもたらすことになる。そこで、GaIn マトリックスの代わりに InGaIn を含む In 系窒化物半導体マトリックスを用いることにより、これらの問題を解決することを考えた。

GaIn マトリックスの代わりに In 系窒化物半導体マトリックスを用いることにより、格子不整に伴う結晶欠陥・相分離の発生や QCSE に伴う電子-正孔再結合確率の減少を抑制することが期待できる。一方で、In 系窒化物半導体マトリックスの土台となる高品質 In 系窒化物半導体テンプレート製作のためのヘテロエピタキシャル成長技術の構築は欠かせない。In 系窒化物半導体と格子整合する基板結晶は ScAlMgO₄ など非常に限定されるため、格子定数の異なるサファイヤや GaIn などの異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長が一般的に用いられる。しかしこのヘテロエピタキシャル成長時に、格子歪みの影響を受け、In 系窒化物半導体中に多くの結晶欠陥が発生する。例えば、GaIn を基板とした場合、GaIn と InN には 11%もの格子不整合があるため、高 In 組成 InGaIn の臨界膜厚はせいぜい数 nm から数十 nm 程度であり、高品質テンプレート製作の上で緩和プロセスの制御は必須となる。

また、In 系窒化物半導体同士のダブルヘテロ接合により形成される量子構造のヘテロエピタキシャル成長技術の構築も重要である。例えば、InGaIn 上に組成の異なる InGaIn のヘテロエピタキシャル成長を行った場合にも上記同様の格子不整合の問題が生じるため、ここでは結晶成長膜の緩和抑制のための制御が必須となる。加えて、Ga-N と In-N の結合力の違いにより Ga の固相中への優先的取り込みや界面での置換反応が、また、結晶表面の歪み場の影響により混晶組成揺らぎが生じる。これらは発光特性にも大きな影響を及ぼすため、結晶成長時の界面領域の動的挙動の理解とその制御が求められる。

2. 研究の目的

本研究は、In 系窒化物半導体ヘテロエピタキシャル分子線エピタキシー(MBE)成長におけるヘテロ界面制御技術の構築を目的とする。この「ヘテロ界面」には、成長結晶を高品質に保った状態で格子緩和された基板との界面、および、格子緩和のない高品質結晶からなる量子構造の界面を含むものとする。In 系窒化物半導体ヘテロエピタキシャル成長時の界面領域における格子歪み・格子緩和、結晶欠陥の発生とその低減プロセス、界面での原子の置換反応、混晶組成揺らぎの動的挙動の理解と制御技術の構築を通して、ヘテロ界面の制御された In 系窒化物半導体マトリックス構造を製作し、高い内部量子効率を有する赤色発光の実現をめざす。

3. 研究の方法

(1) InGaIn などの In 系窒化物半導体の結晶成長には MBE 法を用いた。基板には、主に、サファイア上に HVPE 法で成長した GaIn テンプレートを用いた。特に、結晶成長時の動的挙動観察には、大型放射光施設 Spring-8 BL11XU に設置された MBE-X 線回折(XRD)装置を用いた。同装置を用いることにより、1 原子層の成長時に 1 枚の逆格子マップ(RSM)を得ることができるため、結晶成長中の原子層レベルでの薄膜歪状態の観察が実現できる。

(2) (1)の知見を活かしながら、InGaIn 下地層の膜上に InGaIn/InGaIn 量子井戸構造を成長した。この効果を示すため、比較として GaIn 膜上への InGaIn/InGaIn 量子井戸構造も成長した。

(3) InGaIn 下地層の高品質化の 1 つのアプローチとして規則配列 InGaIn ナノコラムを採用し、InGaIn ナノコラム下地層上に InGaIn/InGaIn 量子井戸構造の成長を行った。

4. 研究成果

(1) GaIn テンプレート上に成長温度を変えて InGaIn 膜を成長させたところ、成長温度を下げるに従い InGaIn の GaIn に対する緩和率が大きくなることを確認した。この結果を踏まえ、InGaIn 膜が成長初期に十分に緩和する成長温度にて低温 InGaIn バッファ層を成長し、その上に InGaIn 膜成長を行ったところ、成長初期から高い緩和率を持って InGaIn 膜成長が行われることを確認した(図 1)。また GaIn 上 InGaIn 成長時に確認された組成引き込み効果(成長開始時に歪の影響を受けて InGaIn 中への In の取り込みが減少する現象)も抑制されることを確認した(図 2)。以

上より、低温 InGaN バッファ層を挿入することによる InGaN 膜成長時の膜中の歪エネルギーの低減、および、組成引き込み効果の低減が達成されていることを成長その場観察を用い確認することができた。一方で、低温バッファ層を挿入することにより成長初期に高い緩和率をもった InGaN 膜は、成長が進むにつれ再び歪んでくることがあることも確認(図1)され、その効果・影響や利用・制御手法について今後検討を進める予定である。

(2) ひずみ緩和過程の制御手法の1つとして Si アンチサーファクタント(S. Tanaka et al., JJP 39, L831 (2000).)を用いた結晶成長技術の可能性を調査した。InGaN 膜成長初期領域に Si 層を挿入すると、成長初期の緩和が加速されることを確認した(図3)。この変化は、InGaN 成長温度を下げた時の変化に類似していた。また、Si 層を挿入すると InGaN 膜の結晶ドメインサイズが小さくなることを原子間力顕微鏡(AFM)を用いて確認した(図4)。以上の結果より、Si 層の挿入は、成長温度を下げた時同様に原子のマイグレーションを抑制し、結果、緩和率の高い結晶を得やすくしたと考えられる。

(3) (1)の低温 InGaN バッファ層挿入技術を使い、緩和の促進された InGaN 膜下地層を形成し、その上に InGaN/InGaN 量子井戸構造を製作した。また、比較のため、GaN 膜下地層の上に同条件で InGaN/InGaN 量子井戸構造を製作した。InGaN 膜下地層上、GaN 膜下地層上のどちらの場合においても井戸層の厚さを 1 nm から 5 nm と厚くするにつれ、発光波長の長波長化を確認した(図5)。この長波長化のシフトの度合いは InGaN 上と GaN 上で異なり、InGaN 上では量子井戸の歪みに起因する QCSE の影響がより大きかったと感られる。また、GaN 膜下地層上 InGaN/InGaN 量子井戸構造からの発光ピーク波長 530~590 nm に対し、InGaN 膜下地層上では 600~710 nm のピーク波長を有する赤色領域での発光が確認された(図5)。InGaN 膜を下地層とすることにより InGaN/InGaN 量子井戸構造での In の取込みを促進でき、結果として、発光波長の長波長化を促進できることを明らかにした。

(4) InGaN/InGaN 量子井戸構造における InGaN 膜下地層の厚さ依存性を調べた。InGaN 膜下地層を挿入しない場合に比べ InGaN 膜下地層を挿入することにより、また厚くすることにより、

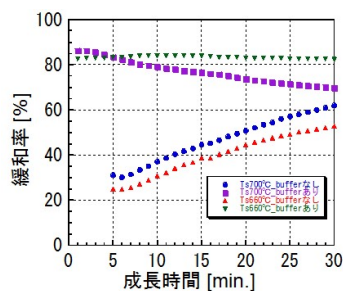


図1 InGaN の GaN に対する緩和率の経時変化。

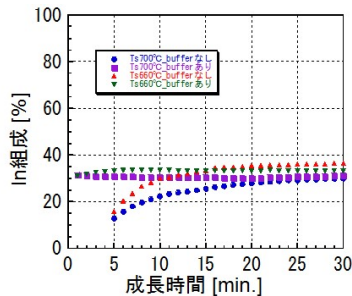


図2 InGaN の In 組成の経時変化。

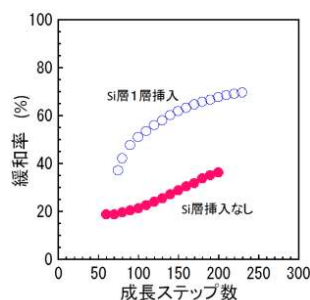


図3 Si 層挿入有無 InGaN の GaN に対する緩和率の経時変化。

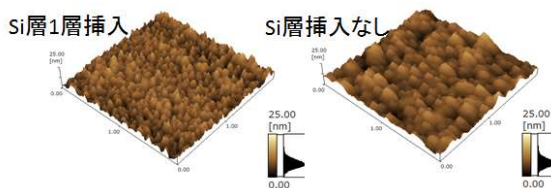


図4 Si 層挿入有無 InGaN の表面モフォロジー(AFM 像)。

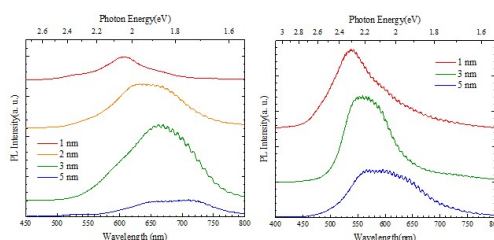


図5 InGaN 上(左)および GaN 上(右) InGaN/InGaN 量子井戸構造(量子井戸層を 1~5 nm まで変化)の室温 PL 発光特性。

発光波長の長波長化が確認された(図 6)。これは InGaN 下地層を挿入しないときには量子井戸は GaN に対して歪む力が働いたため組成引き込みの影響を大きく受け、また、InGaN 下地層が薄い時には GaN テンプレートからの歪む力を受け下地層の In 組成が下がり、結果、量子井戸も組成引き込みの影響を受けることによる。この組成引き込みの影響は量子井戸の半値幅にも影響を与え、組成引き込みの影響のない十分に厚い下地層の時、量子井戸からの発光の半値幅の減少(半値幅: 105→75 nm)が確認された(図 6)。一方で、InGaN 膜下地層を挿入し緩和を促進したことにより、量子井戸の発光強度の減少を確認した。以上の結果より、如何に InGaN 下地層の高品質化を図るかが至上命題であることを実証した。

(5) InGaN 下地層高品質化の 1 つのアプローチとして、規則配列 InGaN ナノコラムを採用し、InGaN ナノコラム下地層上 InGaN/InGaN 量子井戸構造の製作を行った。コラムの均一性にまだまだ改善の余地があるものの規則配列 InGaN ナノコラムおよびそのコラム上への InGaN/InGaN 量子井戸構造の成長に成功した(図 7)。赤色発光を示した膜構造と類似条件で製作したナノコラム MQW は、波長 600 nm の発光波長ではあったものの、半値幅 44 nm を実現した(図 8)。このサンプルの室温および低温 PL 励起パワー依存性より見積もった内部量子効率率は 10%(図 9)であり、本研究の目標を達成した。

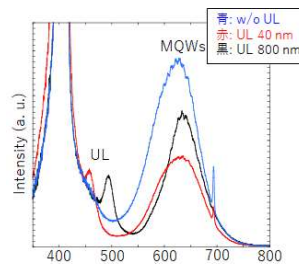


図 6 異なる膜厚を有する InGaN 下地層上 InGaN/InGaN 量子井戸構造の室温 PL 発光特性.

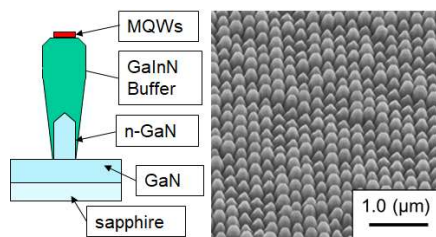


図 7 製作した InGaN ナノコラム下地層上 InGaN/InGaN 量子井戸の断面模式図(左)と鳥瞰 SEM 像(右).

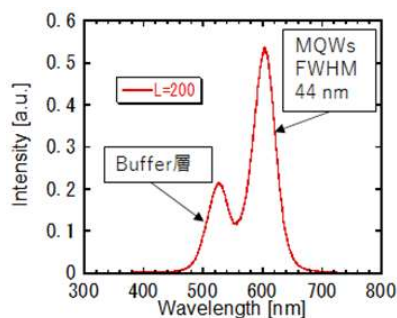


図 8 製作した InGaN ナノコラム下地層上 InGaN/InGaN 量子井戸の室温 PL 発光特性.

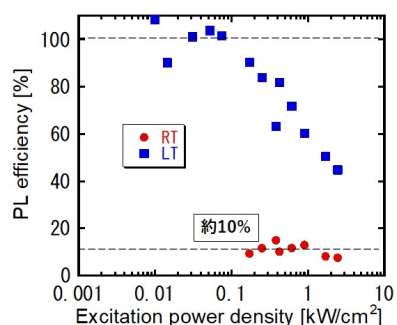


図 9 製作した InGaN ナノコラム下地層上 InGaN/InGaN 量子井戸の室温及び低温 PL の励起パワー依存性.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計25件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 赤川広海、山田純平、山口智広、富樫理恵、尾沼猛儀、野村一郎、本田徹、岸野克巳
2. 発表標題 窒素RFパワー変化によるナノコラム結晶のGaInNバッファ層形状均一化の検討
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 竹内丈、佐々木拓生、横山晴香、尾沼猛儀、本田徹、山口智広、名西やすし
2. 発表標題 その場XRD-RSMを用いたGa _{0.5} N _{0.5} Buffer層挿入GaInN RF-MBE成長における格子緩和過程観察
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 J. Takeuchi, T. Sasaki, H. Yokoyama, T. Onuma, T. Honda, T. Yamaguchi
2. 発表標題 Structural analysis in epitaxial growth of GaInN by RF-MBE using XRD-RSM
3. 学会等名 The 21st International Symposium on Advanced Technology (ISAT-21) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 A. Tokushige, S. Ohno, Y. Hayakawa, T. Honda, T. Onuma, T. Yamaguchi
2. 発表標題 TEM evaluation of in-situ nitrogen plasma irradiated GaInN
3. 学会等名 The 21st International Symposium on Advanced Technology (ISAT-21) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林伊織、江間研太郎、山田千帆、山口智広、村上尚
2. 発表標題 THVPE法におけるInGa _N 薄膜成長の膜厚制御性とヘテロ構造の検討
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 板橋大樹、吉田 涼介、山口智広、尾沼猛儀、本田徹
2. 発表標題 RF-MBEによるIn _N 緩衝層を用いたGaIn _N の格子緩和制御
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹内丈、佐々木拓生、藤川誠司、横山晴香、尾沼 猛儀、本田徹、山口智広、名西やすし
2. 発表標題 その場XRD-RSM を用いたRF-MBE GaIn _N ヘテロエピタキシャル成長における緩和過程観察
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 赤川広海、山田純平、山口智広、富樫理恵、尾沼猛儀、野村一郎、本田徹、岸野克巳
2. 発表標題 赤色ナノコラム成長におけるGaIn _N バッファ層の / 族比依存性
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山口智広、山田純平、富樫理恵、田原開悟、赤川広海、佐々木拓生、村上尚、尾沼猛儀、本田徹、名西やすし、岸野克巳
2. 発表標題 RF-MBE成長赤色発光MQWにおけるGaInN下地層挿入の効果
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 板橋 大樹、山口 智広、尾沼 猛儀、本田 徹
2. 発表標題 RF-MBEによる多層膜緩衝層を用いた低転位密度GaInNの製作
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Yamaguchi, K. Tahara, J. Yamada, T. Sasaki, H. Yokoyama, T. Onuma, T. Honda, Y. Nanishi, and K. Kishino
2. 発表標題 Impact of Ga _{1-x} In _x N underlayer for growth of Ga _{1-y} In _y N/Ga _{1-x} In _x N MQW structure
3. 学会等名 The 9th Advanced Functional Materials & Devices (AFMD) & The 4th Symposium for Collaborative Research on Energy Science and Technology (SCREST) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松田 真樹、山口智広、尾沼猛儀、本田徹
2. 発表標題 RF-MBEによる格子緩和制御層上高In組成GaInN MQWの成長と評価
3. 学会等名 第4回結晶工学 ISYSE 合同研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松田 真樹、吉田 涼介、田原 開悟、山口 智広、尾沼 猛儀、本田 徹
2. 発表標題 赤色発光LEDの製作に向けた RF-MBEによる緩和制御層上GaInN周期構造の成長と評価
3. 学会等名 第13回大学コンソーシアム八王子学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Matsuda, R. Yoshida, K. Tahara, T. Yamaguchi, T. Onuma, and T. Honda
2. 発表標題 Growth of GaInN multi quantum well on strain-controlled layer by RF-MBE toward realization of light emitting diodes operating in red spectral region
3. 学会等名 The 20th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-20) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 D. Itabashi, R. Yoshida, T. Yamaguchi, T. Onuma, and T. Honda
2. 発表標題 Impact on InN buffer layer inserted into GaInN/GaN interfaces by RF-MBE
3. 学会等名 The 20th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-20) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Tahara, J. Yamada, T. Yamaguchi, Y. Nanishi, T. Onuma, T. Honda, and K. Kishino
2. 発表標題 Well width dependence on residual strain in high In composition GaInN/GaN MQW by RF-MBE
3. 学会等名 The 20th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-20) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松田 真樹、吉田 涼介、田原 開悟、山口 智広、尾沼 猛儀、本田 徹
2. 発表標題 緩和制御層上GaInN周期構造のRF-MBE成長と評価
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田原 開悟、山田 純平、山口 智広、名西やすし、尾沼 猛儀、本田 徹、岸野 克巳
2. 発表標題 RF-MBE法によるGaInN/GaInN多重量子井戸成長と評価
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
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 GaInN/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 T. Yamaguchi, T. Sasaki, T. Kiguchi, S. Ohno, H. Hirukawa, R. Yoshida, T. Onuma, T. Honda, M. Takahashi, T. Araki, Y. 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 T. Araki, N. Goto, H. Tachibana, A. Fukuda, S. Kayamoto, R. Nakamura, K. Matsushima, R. Moriya, S. Yabuta, S. Mouri, T. Sasaki, M. Takahashi, T. Yamaguchi
2. 発表標題 Study on DERI growth of InGaN/InN heterostructures using in situ XRD RSM measurements
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 H. Yokoyama, T. Yamaguchi, T. Onuma, R. Yoshida, Y. Ushida, T. Honda
2. 発表標題 Power Supply Effective of Optical Wireless Power Transmission Systems Using Visible LEDs and Silicon Solar Cells
3. 学会等名 The 2nd Optical Wireless and Fiber Power Transmission Conference (OWPT2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉田 涼介、比留川 大輝、大野 颯一郎、田原 開悟、山口 智広、尾沼 猛儀、本田 徹
2. 発表標題 RF-MBE成長した高In組成GaInN/ GaInN多重量子井戸における障壁層のIn組成と周期数が発光特性へ及ぼす影響
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
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 颯一郎、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成長時の格子緩和に対するSi アンチサーファクタントの効果
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Tahara, R. Yoshida, H. Hirukawa, T. Yamaguchi, T. Onuma, T. Honda
2. 発表標題 RF-MBE growth and characterization of high-In-content GaInN/GaN multiple layers
3. 学会等名 The 40th Electronic Materials Symposium (EMS40)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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	佐々木 拓生 (Sasaki Takuo) (90586190)	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 (82502)	
研究 分担者	村上 尚 (Murakami Hisashi) (90401455)	東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授 (12605)	

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
---------	---------