

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24年 6月15日現在

機関番号：32613

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21760237

研究課題名（和文） 擬似 LPE 法による InN 系窒化物混晶半導体 MBE 結晶成長技術の開拓

研究課題名（英文） Development of MBE growth technology of InN-based alloys using quasi-LPE method

研究代表者

山口 智広 (YAMAGUCHI TOMOHIRO)

工学院大学・工学部・准教授

研究者番号：50454517

研究成果の概要（和文）：InN 成長のための新しい MBE (Molecular Beam Epitaxy) 成長方法として提案している擬似 LPE (quasi-Liquid Phase Epitaxy) 法を、InGaN 成長に応用した。InGaN 成長時に生じる相分離を有効に利用することにより、簡便かつ再現性の良い In(Ga)N/InGaN 周期構造、InGaN 厚膜の成長を実現した。また、p 型結晶製作を目的として本技術を用いた Mg ドーピング成長への展開も行った。

研究成果の概要（英文）：The quasi-LPE (Liquid Phase Epitaxy) method, which has been proposed as a new MBE (Molecular Beam Epitaxy) growth of InN, was applied to the growth of InGaN. By controlling the phase separation occurred during the growth of InGaN, simple and reproducible growth of In(Ga)N/InGaN periodic structure and thick InGaN film was realized. This method was also developed to the growth of Mg-doping technique in order to obtain p-type materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
21年度	900,000	270,000	1,170,000
22年度	1,200,000	360,000	1,560,000
23年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：半導体、分子線エピタキシー、薄膜・量子構造、製作・評価技術、窒化物半導体、混晶

1. 研究開始当初の背景

緑～青色発光ダイオード (LED)、白色光源、青紫色レーザー(LD)などを次々と実現し、社会発展に大きく貢献してきた GaN 系材料。深紫外色 LED を実現させる揺ぎ無い地位を得ようとしている AlN 系材料。対して InN は、近年の MBE 結晶成長技術の急速な発展による高品質結晶実現を通して、そのバンドギャップが従来報告されていた値(約 1.9eV)

よりも遥かに小さい 0.65eV 程度であることがようやく明らかになってきた。これにより InN 系材料は、超高速高周波用電子デバイス、温度安定型通信用レーザーや超高効率タンデム型太陽電池などへの応用が期待される魅力的な材料となった。一方で、InN は本質的に結晶成長が極めて難しい材料であり、その研究開発は窒化物半導体の中でも最も遅れている。

2. 研究の目的

本研究では、この窒化物半導体の中で最後の開拓領域となる InN 系混晶の MBE 結晶成長基盤技術を発展させることを研究目的としている。「結晶成長基盤技術」とは、高品質結晶を量子効果が発現するナノ領域で制御するための結晶成長メカニズムの解明および制御を示す。本研究では、InN 系材料の中でも高 In 組成 InGaN を主研究材料に選び、申請者が InN 成長手法として新しく開発した「擬似 LPE 法による MBE 結晶成長技術」を InGaN 混晶成長に発展させると共に、量子効果が発現されるデバイス基本構造となる高品質ヘテロ接合構造を、本手法を用いて製作することを研究目標とする。

3. 研究の方法

擬似 LPE 法（通称：DERI (Droplet Elimination by Radical-beam Irradiation)）は、①メタルリッチ成長プロセス(MRGP)、及び、②ドロップレット除去プロセス(DEP)の2つのプロセスから成る。InN 成長における MRGP では一般的に In リッチ条件下での InN 成長を行い、DEP では窒素ラジカルビーム照射を行う。MRGP で形成される ML レベルの In 表面層と In ドロップレットは DEP で表面が平坦な InN 層に変換形成される。この成長表面を常にカバーしているメタル層が結晶中への不純物の混入や点欠陥の発生を抑制してくれることにより高品質結晶が製作可能となる。また、MRGP、DEP 両プロセスは電子線回折や光反射率測定などのその場観察技術を用いることにより簡単な制御が行えることにより、簡便且つ再現性の高い成長が可能である。

(1) 擬似 LPE 法の InGaN 成長への応用

MRGP として、メタルリッチ条件 ($(\text{In}+\text{Ga})>\text{N}^*$) 下にて InGaN 成長を行った。このとき、ラジカルセルに加える RF パワーを変化させることにより N^* 量を変化させた。一般的に RF パワーを小さくすることにより N^* 量が少なくなる、つまり V/III 比が小さくなることが知られている。この後、DEP として、引き続き N^* 照射を行った。

(2) InN/InGaN 周期構造の製作

MRGP として、メタルリッチ条件 ($(\text{In}+\text{Ga})>\text{N}^*$) 下にて InGaN 成長を行った。この後、DEP として、引き続き N^* 照射を行った。この MRGP、DEP 両プロセスを繰り返すことにより周期構造の製作を行った。

(3) InGaN 厚膜と InGaN/InGaN 周期構造の製作

MRGP として、メタルリッチ条件 ($(\text{In}+\text{Ga})>\text{N}^*$) 下にて InGaN 成長を行った。この後、DEP として、引き続き Ga および N^* 照射を行った。この MRGP、DEP 両プロセス

を繰り返し行った。

(4) InN:Mg 成長への展開

MRGP として、メタルリッチ条件 ($\text{In}>\text{N}^*$) 下にて InN:Mg 成長を行った。この後、DEP として、引き続き Mg および N^* 照射を行った。この MRGP、DEP 両プロセスを繰り返し行った。

4. 研究成果

(1) 擬似 LPE 法の InGaN 成長への応用

図 1 には、メタルリッチ条件 ($(\text{In}+\text{Ga})>\text{N}^*$) 下にて RF パワーを 350、250、200、100W と変化させて製作した InGaN の XRD (X-ray diffraction) 2θ - ω スキャン測定結果を示している。In と Ga の照射量は作製するすべてのサンプルにおいて一定であるにも関わらず、V/III 比を下げていくと、製作される InGaN の In 組成が減少し、代わりに InN からの回折強度が増加する。DEP を行わない場合には InN のピークは確認されず代わりに In 金属からのピークのみが現れる (図 2 参照)。つまり、この InN は、窒素ラジカルビーム照射により InGaN 成長時に膜中に取り込まれず表面に偏析した In によって形成されたものであることが分かる。

以上の結果より、メタルリッチ条件下にて InGaN 成長 (MRGP) を行うと、Ga が優先的に膜中に取り込まれることにより、V/III 比が下がる程 InGaN の In 組成は下がり、InGaN に取り込まれなかった In は表面に偏析し、DEP 時にこの In が InN に変換形成されることが理解できる。

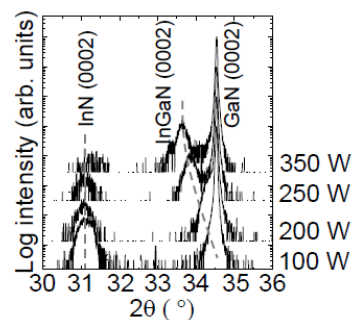


図 1 擬似 LPE 法を用いて成長した InGaN の XRD 2θ - ω スキャン結果

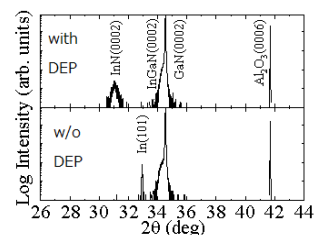


図 2 DEP を行った場合 (上) と行わなかった場合の XRD 2θ - ω スキャン結果

(2) InN/InGaN 周期構造の製作

このように、疑似 LPE 法を用いた InGaN 成長では、MRGP の InGaN 成長時に取り込まれなかった In が DEP 時に InN に変換形成されることにより、InN/InGaN ヘテロ構造が自然形成される(図 3 参照)。この MRGP と DEP の両プロセスを繰り返すことにより InN/InGaN 周期構造の製作が可能となる。

図 4 に製作された InN/InGaN 周期構造の典型的な XRD 2θ-ω スキャン測定結果を、図 5 に STEM (scanning tunnel electron microscopy) 像を示す。図 4 からは高次までのサテライトピークが確認され、図 5 においても明瞭な周期構造が確認された。このことから本手法が InN/InGaN 周期構造の製作に対して有効であることが証明された。

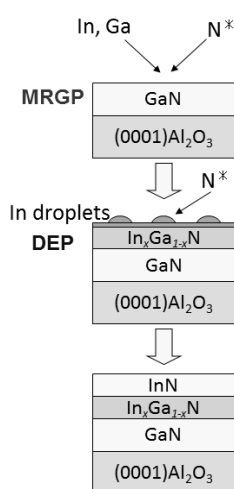


図 3 疑似 LPE 法 InGaN 成長における InN/InGaN ヘテロ構造の成長概念図

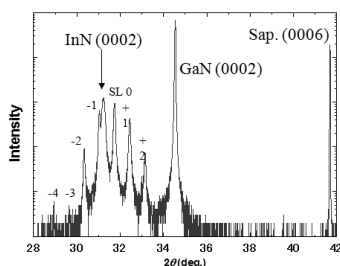


図 4 疑似 LPE 法を用いて製作した InN/InGaN 周期構造の XRD 2θ-ω スキャン結果

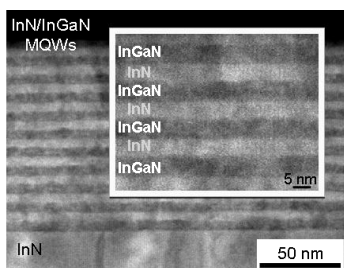


図 5 疑似 LPE 法を用いて製作した InN/InGaN 周期構造の STEM 像

(3) InGaN 厚膜と InGaN/InGaN 周期構造の製作

InN/InGaN 周期構造の製作においては DEP 時に N* 照射のみを行ったが、Ga<N* の条件で N* 照射に加え Ga を照射すると、MRGP 時に表面に偏析した In が取り込まれる形で InGaN 成長が進行する。この時、MRGP 時と同じ条件で DEP 時に Ga 照射を行うと MRGP 時に成長する InGaN と同組成の InGaN が DEP 時に成長する(図 6 参照)ため、このプロセスを繰り返すことにより均一組成の InGaN 厚膜が製作され、MRGP 時と違う条件で Ga 照射を行うと MRGP 時に成長する InGaN と異なる組成の InGaN が DEP 時に成長するため、InGaN/InGaN ヘテロ構造が自然形成され(図 6 参照)、このプロセスを繰り返すことにより InGaN/InGaN 周期構造の製作が可能となる。

図 7 に製作された InGaN 厚膜の典型的な XRD 2θ-ω スキャン測定結果を、図 8 に TEM 像を、図 9 に AES 測定結果を示す。図 7 からは InGaN のシングルピークが確認され、図 8 においても周期構造形成時のような周期性や MRGP-DEP プロセス間の界面は確認されず、図 9 においても InGaN 膜全体において In の相分離や相揺らぎは確認されなかった。

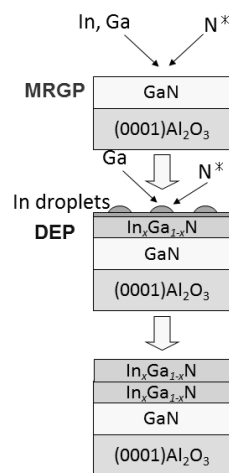


図 6 疑似 LPE 法 InGaN 成長における InGaN 厚膜と InGaN/InGaN ヘテロ構造の成長概念図

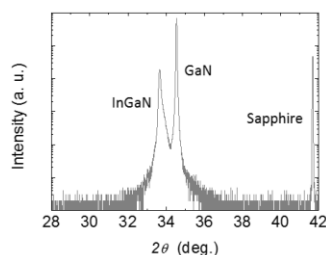


図 7 疑似 LPE 法を用いて製作した InGaN 厚膜の XRD 2θ-ω スキャン結果

一方、図 1 0 に製作された InGaN/InGaN 周期構造の典型的な XRD 2θ-ω スキャン測定結果を、図 1 1 に STEM 像を示す。図 1 0 からはサテライトピークが確認され、図 1 1 においても明瞭な周期構造が確認された。

このことから本手法が InGaN 厚膜や InGaN/InGaN 周期構造の製作に対しても有効であることが証明された。

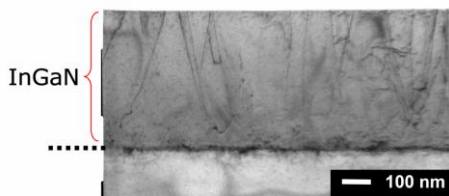


図 8 疑似 LPE 法を用いて製作した InGaN 厚膜の TEM 像

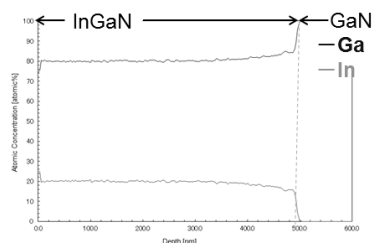


図 9 疑似 LPE 法を用いて製作した InGaN 厚膜の AES 測定結果

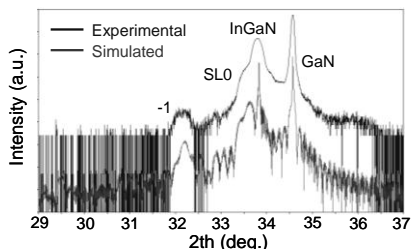


図 1 0 疑似 LPE 法を用いて製作した InGaN/InGaN 周期構造の XRD 2θ-ω スキャン結果

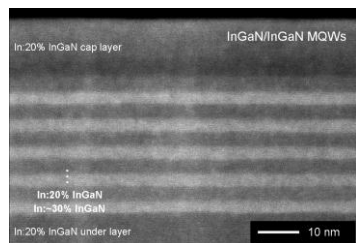


図 1 1 疑似 LPE 法を用いて製作した InGaN/InGaN 周期構造の STEM 像

(4) InN:Mg 成長への展開

InGaN 成長における Ga の取り込み優先性は InN:Mg における Mg の取り込みにも適用可能であった。図 1 2 には InN:Mg を InGaN

厚膜の成長手法で MRGP と DEP を 3 サイクル繰り返した後、周期構造の成長手法で MRGP と DEP を 3 サイクル繰り返したサンプルの TEM 像を示している。厚膜成長型手法で成長を行うと MRGP-DEP プロセス間の界面は確認されなかったが、周期構造成長型手法で成長を行うと MRGP-DEP プロセス間の界面が確認された。AES 測定の結果、厚膜成長型手法では均一に Mg が取り込まれているのに対し、周期構造成長型手法では界面に Mg が優先的に取り込まれていることが確認された。これらの両手法でそれぞれサンプルを製作しサーモパワー測定を行ったところ、Mg が均一に取り込まれた厚膜成長型手法で製作したサンプルでは p 型伝導特性が得られたが、Mg が不均一に取り込まれた周期構造成長型手法で製作したサンプルでは n 型伝導特性が現れた (図 1 3 参照)。このことから、厚膜成長型手法を用いて InN:Mg 成長を行うことにより p 型 InN 系材料を製作することに対して有効な手法であることが証明された。

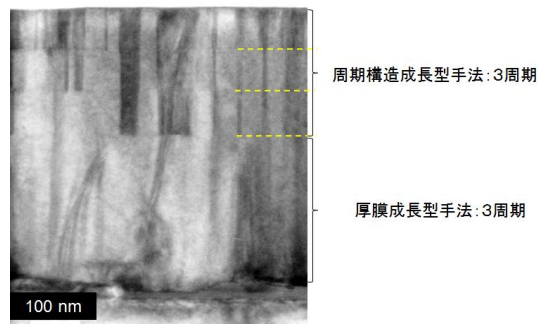


図 1 2 InGaN 厚膜の成長手法で MRGP と DEP を 3 サイクル繰り返した後周期構造の成長手法で MRGP と DEP を 3 サイクル繰り返した InN:Mg の TEM 像

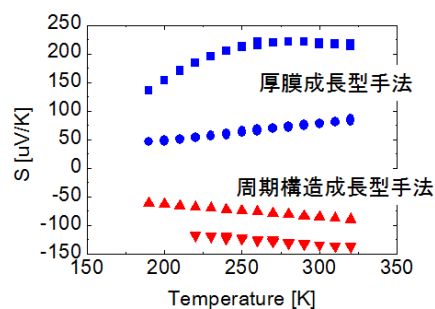


図 1 3 InGaN 厚膜の成長手法で製作した InN:Mg と周期構造の成長手法で製作した InN:Mg のサーモパワー測定結果

(4) 今後の展望

本研究を通して、疑似 LPE 法を用いることにより InN 系混晶の MBE 成長技術を発展させると共に、量子効果が発現されるデバイス基本構造となる高品質ヘテロ接合構造および周期構造を簡便且つ再現性よく成長する

技術を確立することができた。以上の結果は、疑似 LPE 法を用いた新しいデバイス構造製作の可能性を大いに示すものである。

InGa_N:Mg の成長技術の確立および今後の更なる結晶成長技術の高度化が進めば、あらゆる In 組成域における InN 系混晶半導体を用いたデバイス実現が期待できる。

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 9 件)

- ① T. Kimura, E. Fukumoto, T. Yamaguchi, K. Wang, M. Kaneko, T. Araki, E. Yoon and Y. Nanishi, Investigation on InN mole fraction fluctuation in InGa_N films grown by RF-MBE, physica status solidi (c)、査読有、Vol. 8、2011、pp.1499-1502、DOI: 10.1002/pssc.201001203
- ② T. Yamaguchi, H. Umeda, T. Araki, and Y. Nanishi, Application of droplet elimination process by radical-beam irradiation to InGa_N growth and fabrication of InN/InGa_N periodic structure、Japanese Journal of Applied Physics、査読有、Vol. 50、2011、pp. 04DH08/1-4
DOI: 10.1143/JJAP.50.04DH08
- ③ T. Yamaguchi and Y. Nanishi, Indium droplet elimination by radical beam irradiation for reproducible and high-quality growth of InN by RF molecular beam epitaxy, Applied Physics Express、査読有、Vol. 2、2009、pp. 051001/1-3
DOI: 10.1143/APEX.2.051001
- ④ T. Yamaguchi, D. Muto, T. Araki, and Y. Nanishi, Growth and characterization of N-polar and In-polar InN films by RF-MBE、Journal of Crystal Growth、査読有、Vol. 311、2009、pp. 2780-2782
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2009.01.034
- ⑤ T. Yamaguchi and Y. Nanishi, New MBE growth method for high quality InN and related alloys using in situ monitoring technology、physica status solidi (a)、査読有、Vol. 207、2009、pp. 19-23
DOI: 10.1002/pssa.200982638 他

[学会発表] (計 5 1 件)

- ① T. Yamaguchi, N. Uematsu, R. Iwamoto, T. Araki, E. Yoon and Y. Nanishi, Proposal of thick InGa_N film growth using advanced droplet elimination process by radical-beam irradiation、The 9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9)、2011 年 7 月 13 日、Glasgow, UK
- ② T. Yamaguchi and Y. Nanishi, Growth and

fabrication of InN-based III-nitride structure using droplet elimination process by radical beam irradiation、SPIE Photonic West 2011、2011 年 01 月 25 日、San Francisco, USA (招待講演)

- ③ T. Yamaguchi and Y. Nanishi, Droplet elimination process by radical beam irradiation for the growth of InN-based III-nitrides and its application to device structure、2010 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2010)、2010 年 09 月 24 日、Tokyo, Japan (招待講演)
- ④ 山口智広、荒木努、名西徳之、DERI 法を用いた In 系窒化物半導体の結晶成長とデバイス構造作製への応用、第 2 回窒化物半導体結晶成長講演会 (プレ ISGN-3)、2010 年 05 月 14 日、三重大学、三重県 (招待講演)
- ⑤ T. Yamaguchi and Y. Nanishi, New MBE growth method for high quality InN and related alloys using in situ monitoring technology、E-MRS 2009 Spring Meeting (European Materials Research Society Spring Meeting)、2009 年 6 月 12 日、Strasbourg, France (招待講演) 他

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 窒化物半導体薄膜の製造方法

発明者: 山口智広, 名西徳之

権利者: 学校法人立命館

種類: 特許

番号: 2009-119315

出願年月日: 2009 年 05 月 15 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://er-web.sc.kogakuin.ac.jp/Profiles/10/0000905/profile.html>

<http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~ct13354/lab-event2011.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 智広 (YAMAGUCHI TOMOHIRO)

工学院大学・工学部・准教授

研究者番号: 50454517