

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 3 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360005

研究課題名（和文）高相純度立方晶 III 族窒化物半導体薄膜成長とヘテロ構造の物性応用

研究課題名（英文）Growth of high phase purity cubic III-nitride semiconductor thin films and application of their heterostructures

研究代表者

尾鍋 研太郎（ONABE KENTARO）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：50204227

研究成果の概要（和文）：III 族窒化物半導体 GaN, InN, AlN および関連混晶の高相純度立方晶薄膜およびヘテロ構造を、有機金属気相成長法ないし分子線エピタキシー法を用いて実現し、相純度、欠陥性状、発光特性、電気伝導特性などの基礎物性を成長条件との関連において明らかにした。とくに立方晶 InN および InGaN においては YSZ(001)基板の有用性を確認した。また立方晶 GaN および AlGaN においては、Si 添加による伝導性制御を確立した。立方晶 AlN においてはバンドギャップ値を同定した。

研究成果の概要（英文）：High cubic phase purity films and their hetero-structures of III-nitride semiconductors including GaN, InN, AlN and related alloys have been realized using metalorganic vapor phase epitaxy or molecular beam epitaxy. Their basic physical properties such as phase purity, defect nature, luminescence and electrical conduction have been clarified in relation with the growth conditions. In particular, the usefulness of YSZ(001) substrates for cubic InN and InGaN films, conductivity control by Si doping to cubic GaN and AlGaN films, and the bandgap value for cubic AlN are established.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2011 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2012 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	10,400,000	3,120,000	13,520,000

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

1. 研究開始当初の背景

GaN および関連の混晶を含む III 族窒化物半導体は、安定相であるウルツ鉱型六方晶相が、青色・白色発光ダイオードとして広く実用に供されている他、紫外発光デバイスやハイパワー電子デバイス材料として研究が進んでいる。一方、準安定相である閃亜鉛鉱型立方晶相は、立方晶基板上のエピタキシャル

成長において実現することが知られており、III 族窒化物半導体の可能性を拓げるものとして、当研究グループを含むいくつかの研究機関で研究が進められてきたが、六方晶相の混入という結晶成長上の問題が大きな技術的障壁として存在し、高相純度の立方晶相の実現には至っていないことから、その純粋な物性が十分には明らかにされていないだけ

でなく、具体的な応用の用途は立っていないかった。

ところが近年になって、六方晶にもとづく InGa₂N/GaN レーザーダイオードにおいて、通常の(0001)面上の量子井戸構造では、自発分極およびピエゾ分極にもとづく強い内部電界が発光効率を著しく低下させていることなどが認識されるに至り、内部電界の生じない方位または結晶構造が注目されることとなった。立方晶 III 族窒化物もその観点から見直される存在となっており、実際長時間のエピタキシャル成長によりバルク立方晶 GaN の研究も現れるなど、研究が活発化する機運があった。

2. 研究の目的

本研究は、六方晶相の混入を高度に抑制した立方晶相 III 族窒化物半導体薄膜成長を実現し、それにより立方晶 III 族窒化物半導体薄膜およびヘテロ構造の特徴ある物性および応用上有利な物性を明らかにするとともに、その物性応用としての、発光デバイス、電子デバイスなどの可能性を探求することを目的とした。本研究により、これまで専ら六方晶相に限定されていた III 族窒化物半導体の物性応用が、立方晶を含めたより多様な発展につながることを期待している。

3. 研究の方法

(1) MOVPE (有機金属気相成長) 法を用いて、GaAs 基板上へ、立方晶 GaN および AlGa₂N 薄膜の成長を行い、バッファ層、中間層などの挿入を含めて、高立方晶相純度薄膜の成長条件を確立する。基板結晶の微細加工による選択成長も検討する。

(2) MBE (分子線エピタキシー) 法を用いて、YSZ 基板上へ立方晶 InN および InGa₂N 薄膜の成長を行い、高立方晶相純度薄膜の成長条件を確立する。微傾斜方位を有する基板結晶上の成長も検討する。

(3) MBE (分子線エピタキシー) 法を用いて、MgO 基板上へ立方晶 GaN、AlN および AlGa₂N 薄膜の成長を行い、高立方晶相純度薄膜の成長条件を確立する。

(4) MOVPE 法ないし MBE 法により得られた立方晶窒化物薄膜の物性を、下記により構造的、光学的に多角的に評価する。①立方晶相純度評価：X 線回折逆格子空間マッピングの測定および解析に基づいて、立方晶相純度を評価する。②結晶微構造評価：透過型電子顕微鏡(TEM)観察により構造的欠陥の性状を成長条件との関連において明らかにする。

③光学的測定：フォトルミネッセンス、光透過などの方法により、立方晶薄膜のバンドギャップエネルギーを確定する。また固有の欠陥準位を明らかにする。④電気特性評価：ホール測定に基づいて、キャリア濃度、キャリア移動度を、立方晶相純度、その他の構造欠陥密度との関連において明らかにする。

4. 研究成果

(1) GaAs(001)基板表面[110]方向に沿って形成したマスクパターン上に MOVPE 選択成長によりストライプ形状の立方晶 GaN が成長する過程を、原料種の気相および固相表面拡散を考慮して数値解析した。マスク開口比が 0.5 以下の場合には、固相表面拡散が立方晶 GaN ストライプの断面形状および成長速度に大きく影響する。実験結果との比較から典型的な表面拡散長は 0.8 μ m 程度であった。また表面拡散長が小さい場合には、成長表面の平坦性が低下して、六方晶の混入を誘発しやすいことも確かめられた。本結果は、選択成長による高相純度立方晶 GaN の成長条件の最適化に有用な指針となる。[論文(7)]

(2) MOVPE 法による GaAs(001)基板上の立方晶 GaN 薄膜成長において、AlGaAs 中間層を挿入することにより GaAs 基板表面の熱損傷を抑制し、立方晶薄膜の相純度を改善できることを明らかにした。具体的には、GaAs 上に Al 濃度 11%の AlGaAs 層を 700°Cで 400nm 積層した後に、600°Cで GaN バッファ層、925°Cで GaN 層をエピタキシャル成長させることにより、立方晶相純度 95.2%を実現した。表面平坦性も改善された。[学会発表(21)(22)(24)]

(3) MBE 法による YSZ 基板上の立方晶 InN および InGa₂N 薄膜成長において、相純度が In リッチ成長表面において向上することを見出し、450°C成長 InN において相純度 95%を実現した。InGa₂N においては、InN に対して Ga 濃度を増加させるとともに相純度の顕著な低下がみられ、450°C成長の Ga 濃度 13%の InGa₂N において、相純度は 13%であった。相純度の低下は、表面吸着 Ga 原子が、Ga および In の表面マイグレーションを低下させるためであると解釈される。[論文(4)、学会発表(15)(17)(20)]

(4) MBE 法による MgO(001)基板上の Si ドープ立方晶 GaN および AlGa₂N 薄膜成長において、適度なドープ濃度の範囲内では Si ドープが相純度および結晶性に影響を与えることはないことを確認した。過剰な Si ドープは積層欠陥を生成し、六方晶相混入の原因とな

ることを明らかにした。立方晶 GaN 薄膜においては、電子濃度 $2.8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、AlGaIn 薄膜においては、電子濃度 $1.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ までの n 型電気伝導性を確認した。最大電子移動度は、立方晶 GaN 薄膜においては、 $27 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、AlGaIn (Al 濃度 5%) 薄膜においては、 $14 \text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。移動度低下の主原因は積層欠陥による電子散乱と考えられる。【論文(6)、学会発表(16)(18)(19)(23)】

(5) GaAs(001)基板上に AlGaAs 中間層を介して成長した立方晶 GaN 層における欠陥構造を透過型電子顕微鏡により詳細に観察した。Al 濃度 20%、厚さ 300nm の AlGaAs の挿入により、 960°C での GaN 成長においても、GaAs 基板表面の熱損傷はほとんど発生せず、界面にボイドを生じないことが確認できた。欠陥構造には異方性があり、[110]方向では積層欠陥に起因するピラミッド型のグレイン性状を示すのに対し、[1-10]方向では良好な立方晶構造を示す。本結果より、六方晶の混入が積層欠陥を介して生じることが微視的にも明らかにされた。【論文(3)】

(6) MBE 法による YSZ 基板上の立方晶 InN 薄膜成長において、YSZ(001)基板の異なる微傾斜方位および微傾斜角による六方晶 InN の混入形態を明らかにした。[100]方向へ 2° 傾斜した基板上では、立方晶 InN の 4 個の {111}ファセット面のうち、(111)面と(1-11)面からの六方晶相の混入が顕著であり(図1)、微傾斜角度の増加に伴い、(111)面と(1-11)面への六方晶相の混入率が増加し、他のファセット面への混入率が減少する(図2)。これらの傾向は、基板の微傾斜角度の増加によって、これらのファセット面上で c 軸配向六方晶相の形成がより幾何学的に容易であり安定化するためであると解釈できる。【学会発表(8)(10)(12)】

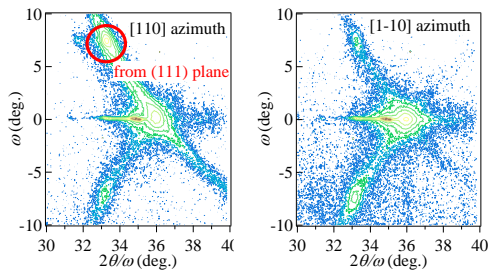


図 1

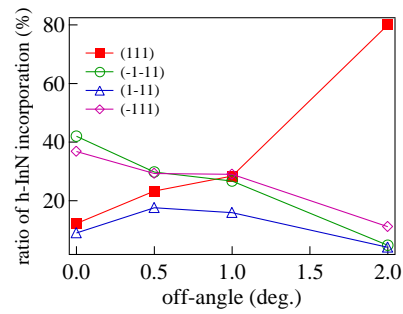


図 2

(7) MBE 法による MgO(001)基板上の立方晶 AlN 薄膜成長において、立方晶 GaN バッファ層の表面平坦性の向上による立方晶 AlN の結晶性および表面平坦性の向上を実現した。従来の 550°C 成長立方晶 GaN バッファ層に代えて、 400°C 成長低温バッファ層および 550°C 成長立方晶 GaN バッファ層の 2 段階成長バッファ層上に 700°C で立方晶 AlN 成長を行うことにより、立方晶 AlN 表面平坦性が顕著に向上した (RMS ラフネス値で、低温バッファ層が無い場合の 2.3nm から 1.6nm へ改善)。同時に電子線回折において六方晶回折が消滅し、六方晶の混入が抑制されたことが明らかである。X 線回折逆格子空間マッピング(図3)から見積もった AlN 層の立方晶相純度は、低温バッファ層が無い場合の 18%から 62%に顕著に向上した。室温透過測定(図4)より、立方晶 AlN のバンドギャップエネルギーが $5.0 \sim 5.5 \text{ eV}$ であることが明らかとなった。【論文(1)(2)(5)、学会発表(1)(2)(3)(4)(5)(6)(7)(9)(11)(13)】

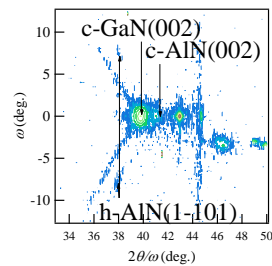


図 3

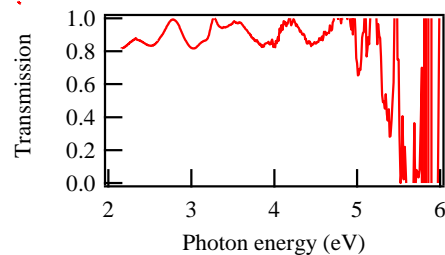


図 4

(8) MOVPE 法による GaAs(001) 基板上的立方晶 GaN、InGaN および AlGaN 成長において、GaAs バッファ層および低温成長 GaN バッファ層の成長条件を見直して、高相純度立方晶相成長条件の最適化を進めた。InGaN 成長においては、キャリアガスを水素に代えて窒素を採用することにより、In の取り込み効率が向上することを確認した。AlGaN 成長においては、水素キャリアにより、Al 濃度 20% までの立方晶相成長に成功した。

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 7 件)

- (1) M. Kakuda, S. Morikawa, S. Kuboya, R. Katayama, H. Yaguchi, K. Onabe, “RF-MBE growth of cubic AlN on MgO (001) substrates via 2-step c-GaN buffer”, Journal of Crystal Growth, 査読有, In Press, 2013, pp. 未定. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00220248?oldURL=y>
- (2) M. Kakuda, K. Makino, T. Ishida, S. Kuboya, K. Onabe, “MBE growth of cubic AlN films on MgO substrate via cubic GaN buffer layer”, physica status solidi (c), 査読有, Vol. 9, 2012, pp. 558-561. DOI: 10.1002/pssc.201100395
- (3) J. Parinyataramas, S. Sanorpim, C. Thanachayanont, K. Onabe, “TEM investigation of anisotropic defect structure in cubic GaN/AlGaAs/GaAs (001) grown by MOVPE”, physica status solidi (c), 査読有, Vol. 8, 2011, pp. 2255-2257. DOI: 10.1002/pssc.201001170
- (4) 石田崇, 角田雅弘, 窪谷茂幸, 尾鍋研太郎, 「YSZ(001)微傾斜基板上立方晶 InN への六方晶相の混入傾向」, 第 58 回応用物理学関係連合講演会予稿集, 査読無, CD-ROM, 2011, CD-ROM.
- (5) 角田雅弘, 牧野兼三, 石田崇, 窪谷茂幸, 尾鍋研太郎, 「立方晶 GaN バッファ層を用いた立方晶 AlN の RF-MBE 成長」, 第 58 回応用物理学関係連合講演会予稿集, 査読無, CD-ROM, 2011, CD-ROM.
- (6) M. Kakuda, S. Kuboya, K. Onabe, “RF-MBE growth of Si doped cubic GaN and hexagonal phase incorporated c-AlGaN films on MgO(001) substrates”, Journal of Crystal Growth, 査読有, Vol. 323, 2011, pp. 91-94. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00220248?oldURL=y>

(7) P. Sukkaew, S. Sanorpim, K. Onabe, “A growth model of cubic GaN microstripes grown by MOVPE: Vapour Phase diffusion model including surface migration effects”, physica status solidi (a), 査読有, Vol. 207, 2010, pp. 1372-1374. DOI: 10.1002/pssa.200983548

[学会発表] (計 24 件)

- (1) 角田雅弘, 森川生, 窪谷茂幸, 片山竜二, 矢口裕之, 尾鍋研太郎, 「Y 立方晶 AlN および高 Al 濃度立方晶 AlGaN の RF-MBE 成長」, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会、2013 年 3 月 28 日、神奈川工科大学 (神奈川).
- (2) M. Kakuda, S. Morikawa, S. Kuboya, R. Katayama, H. Yaguchi, K. Onabe, “Growth of Cubic AlN Films on MgO substrates by MBE”, GCOE International Symposium on Physical Sciences Frontier, 2012 年 12 月 9 日、東京.
- (3) M. Kakuda, S. Morikawa, S. Kuboya, R. Katayama, K. Onabe, “RF-MBE Growth of cubic AlN on MgO(001) substrates via 2-step c-GaN buffer layer”, 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE2012), 2012 年 9 月 24 日、奈良 (奈良)
- (4) M. Kakuda, S. Morikawa, S. Kuboya, R. Katayama, K. Onabe, “Growth of cubic AlN films on MgO substrate via 2-step cubic GaN buffer layer by RF-MBE”, 31th Electronic Materials Symposium (EMS-31), 2012 年 7 月 11 日、伊豆 (静岡).
- (5) 角田雅弘, 森川生, 窪谷茂幸, 片山竜二, 尾鍋研太郎, 「第 4 回窒化物半導体結晶成長講演会」, 2012 年 4 月 27 日、東京大学 (東京).
- (6) 角田雅弘, 森川生, 窪谷茂幸, 尾鍋研太郎, 「立方晶 GaN バッファ層を用いた立方晶 AlN の RF-MBE 成長(3)」, 第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 16 日、早稲田大学 (東京).
- (7) 角田雅弘, 牧野兼三, 石田崇, 窪谷茂幸, 尾鍋研太郎, 「立方晶 GaN バッファ層を用いた立方晶 AlN の RF-MBE 成長(2)」, 第 72 回応用物理学会学術講演会、2011 年 8 月 30 日、山形大学 (山形).
- (8) 石田崇, 角田雅弘, 窪谷茂幸, 尾鍋研太郎, 「YSZ(001)微傾斜基板上立方晶 InN への六方晶相の混入比率の偏り」, 第 72 回応用物理学会学術講演会、2011 年 8 月 30 日、山形大学 (山形).

- (9) M. Kakuda, K. Makino, T. Ishida, S. Kuboya, K. Onabe, “MBE growth of cubic AlN films on MgO substrate via cubic GaN buffer layer”, 9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9), 2011年7月12日, Glasgow, UK.
- (10) T. Ishida, M. Kakuda, S. Kuboya, K. Onabe, “Cubic InN films on YSZ(001) vicinal substrates grown by RF-MBE”, 30th Electronic Materials Symposium (EMS-30), 2011年7月1日, 守山(滋賀).
- (11) M. Kakuda, K. Makino, T. Ishida, S. Kuboya, K. Onabe, “RF-MBE growth of cubic AlN films on MgO substrate via cubic GaN buffer layer”, 30th Electronic Materials Symposium (EMS-30), 2011年6月30日, 守山(滋賀).
- (12) T. Ishida, M. Kakuda, S. Kuboya, K. Onabe, “Growth of cubic InN films on YSZ(001) vicinal substrates by RF-MBE”, Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS-2011), 2011年5月25日, Toba, Mie, Japan.
- (13) M. Kakuda, K. Makino, T. Ishida, S. Kuboya, K. Onabe, “Growth of cubic AlN films on MgO substrate using cubic GaN buffer layer by RF-MBE”, Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS-2011), 2011年5月25日, Toba, Mie, Japan.
- (14) K. Onabe, S. Sanorpim, H. Kato, M. Kakuda, T. Nakamura, K. Nakamura, S. Kuboya, R. Katayama, “Cubic III-nitrides: potential photonic materials (Invited)”, SPIE Photonic West 2011, 2011年1月24日, San Francisco, CA, USA.
- (15) K. Nakamura, T. Ishida, M. Kakuda, S. Kuboya, K. Onabe, “RF-MBE Growth of Cubic InN and InGaN Films on YSZ(001) Substrates”, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2010), 2010年9月20日, Tampa, Florida, USA.
- (16) 角田雅弘, 窪谷茂幸, 尾鍋研太郎, 「RF-MBE法によるMgO(001)基板上Siドープ立方晶AlGaInの薄膜成長」、第71回応用物理学学会学術講演会、2010年8月27日、長崎大学(長崎)。
- (17) K. Nakamura, T. Ishida, M. Kakuda, S. Kuboya, K. Onabe, “Growth of cubic InN and InGaN films on YSZ(001) substrates by RF-MBE”, 16th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE2010), 2010年8月27日, Berlin, Germany.
- (18) M. Kakuda, S. Kuboya, K. Onabe, “RF-MBE Growth of Si doped cubic GaN and AlGaIn films on MgO(001) substrates”, 16th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE2010), 2010年8月26日, Berlin, Germany.
- (19) M. Kakuda, S. Kuboya, K. Onabe, “Growth of Si doped cubic GaN and AlGaIn films on MgO(001) substrates by RF-MBE”, 29th Electronic Materials Symposium (EMS-29), 2010年7月15日, 伊豆(静岡).
- (20) K. Nakamura, T. Ishida, M. Kakuda, S. Kuboya, K. Onabe, “RF-MBE growth of cubic InN and InGaIn films on YSZ(001) substrates”, 29th Electronic Materials Symposium (EMS-29), 2010年7月15日, 伊豆(静岡).
- (21) H. Kato, Y. Seki, Q. T. Thieu, S. Kuboya, K. Onabe, “MOVPE growth of cubic GaN films via an AlGaAs intermediate layer on GaAs(001) substrates”, 29th Electronic Materials Symposium (EMS-29), 2010年7月15日, 伊豆(静岡).
- (22) H. Kato, Y. Seki, Q. T. Thieu, S. Kuboya, K. Onabe, “MOVPE growth of c-GaN films via an AlGaAs intermediate Layer”, The 3rd International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN3), 2010年7月5日, Montpellier, France.
- (23) M. Kakuda, Y. Fukuhara, K. Nakamura, S. Kuboya, K. Onabe, “Growth of Si doped c-AlGaIn and c-GaN films on MgO(001) substrate by RF-MBE”, 8th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED 2010), 2010年5月17日, Beijing, China.
- (24) H. Kato, Y. Seki, Q. T. Thieu, S. Kuboya, K. Onabe, “Growth of c-GaN Films via an AlGaAs Intermediate Layer on GaAs(001) Substrates by MOVPE”, 8th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED 2010), 2010年5月17日, Beijing, China.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾鍋 研太郎 (ONABE KENTARO)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授
研究者番号：50204227

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

矢口 裕之 (YAGUCHI HIROYUKI)
埼玉大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：50239737

片山 竜二 (KATAYAMA RYUJI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：40343115

窪谷 茂幸 (SHIGEYUKI KUBOYA)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教
研究者番号：70583615

(4) 研究協力者

サクンタム・サノーピン (Sakuntam Sanorpim)
チュラロンコン大学 (タイ)・理学部・助教授
研究者番号：なし