

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 4日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760008

 研究課題名（和文）GaAs高指数面および無極性面基板上、窒化物半導体結晶の
配向メカニズムの解明

 研究課題名（英文）Investigation of crystalline orientation of III-nitride semiconductors
grown on high-index and non-polar oriented GaAs substrates

研究代表者

村上 尚 (MURAKAMI HISASHI)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：90401455

研究成果の概要（和文）：

本研究では、様々な面指数を有する GaAs を初期基板として窒化物半導体結晶の成長を行い、半極性面成長の検討を行った。平成 23 年度は、GaAs(113)A、(113)B および無極性面 GaAs(110) 上への InN 成長を行い、その配向および双晶抑制メカニズムを解明した。平成 24 年度には、その他の指数面である GaAs(112)A、(112)B、(114)A、(114)B 上への InN 成長について検討を行った。その結果、当初の予想通りいずれの指数面上への成長においても比較的高温での成長においては InN[0001] 方向が GaAs[111] 方向に平行となるように配向し、結晶表面には様々な面指数を有する InN を成長することに成功した。また、InN の極性による熱安定性の違いまたはキャリアガス中への微量水素添加を利用して結晶面内に発生する双晶の混入も抑制できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In this research, investigation of semi-polar nitride semiconductor growth on GaAs substrates with various orientations was carried out. For fiscal 23rd, growth of semi-polar InN on GaAs(113)A, (113)B and non-polar (110) surfaces, and epitaxial relationship between InN and GaAs and mechanism for suppression of twin crystal formation were clarified. Also, for fiscal 24th, InN growth on GaAs substrates of other indices such as (112)A, (112)B, (114)A and (114)B was studied.

Consequently, as we expected, [0001] direction of InN tended to be parallel to [111] direction of GaAs when the growth temperature is relatively high. As a result, we succeeded to grow semi-polar InN of various crystal orientations by selecting the index (orientation) of GaAs substrate. (For example, {10-13}-oriented and {11-22}-oriented InN can be grown on GaAs(110) and (113)B, respectively.) Also, it is possible to suppress the twin crystal formation into the grown crystal by using the difference in thermal stability between In-polarity and N-polarity InN, and by the introduction of small amount of hydrogen into the carrier gas during the growth.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：結晶工学、結晶成長

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、窒化インジウム、半極性

1. 研究開始当初の背景

GaNをはじめとする窒化物半導体(AlN, GaN, InN)はそのバンドギャップエネルギーが InN の 0.65eV(波長 1900nm)から GaN の 3.4eV(波長 365nm)、AlN の 6.2eV(波長 200nm)の幅広い領域をカバーすることから、それらの混晶半導体(InGa_xN, InAlN, AlGa_xN)を作製することにより、可視光全域を含む深紫外から近赤外域の受光・発光デバイス、特に高効率発光ダイオード、高変換効率の太陽電池に大変有望な材料である。当時、報告例が殆ど無かった緑色レーザダイオード(LD)の開発において 531nm の LD の発振が報告されるに至っていたが、緑色領域から長波長側の窒化物半導体を用いた発光素子に関してはほとんど成功例が無い状態であった。この原因としては、発光素子の発光部分に用いられる In_xGa_{1-x}N において In 組成 20%以上の高品質結晶が得られないこと、また極性に起因する内部電場およびピエゾ分極電場の影響による発光効率の低下(QCSE 現象)が挙げられる。そのため、極性の影響を回避するため、電場の影響の少ない無極性あるいは半極性面に沿ってデバイス構造を作製することが試みられてきた。今後、窒化物半導体を用いた純緑色領域から赤色、さらには近赤外領域の未踏の発光デバイス実現には、高品質(低転位密度)の無極性、半極性の結晶が望まれる。しかしながら、InN や高 In 組成 In_xGa_{1-x}N に関して、無極性あるいは半極性面成長に関しては報告が少なく、その成長方法についても検討段階であった。立命館大学のグループは窒化した (10-12) r 面サファイア上に無極性(11-20) a 面 InN を、カリフォルニア大学サンタバーバラ校(アメリカ)のグループは (10-10) m 面 GaN 基板上に無極性 m 面 InN の成長を報告している。また、半極性面についてもモンペリエ大学(フランス)のグループが窒化した m 面サファイア上に(11-22)面の InN 成長を、また東京大学のグループも YSZ(110)基板上に(10-13)面の InN 成長を報告している。本課題研究では特に InN および高 In 組成の In_xGa_{1-x}N の極性方向制御に注目し GaAs(110)無極性基板や高指数面基板を用いた InN 成長において半極性面成長を目指し研究を行った。

課題申請者は数年にわたり GaAs(111)A、(111)B 基板および GaAs(110)基板上への InN 成長の研究を行ってきた。その中で、(1)六方晶 InN の極性が基板の面方位によって制御可能であること、(2)GaAs(110)基板上へは半極性 InN{10-13}の成長が可能であること、(3)成長系内に導入する微量の水素が成長形態や結晶構造、極性に大きな影響を与えること、を明らかにしてきた。しかし、その他の面方位、特に高指数面 GaAs(11n)上での InN

結晶成長に関しては世界中でもほとんど例が無く、無極性・半極性 InN の高均一結晶の実現、面内異方性抑制メカニズムの解明に必要な不可欠であった。n の変化により InN 結晶の配向は大きく変化することが予想され、それに伴い面内の各軸(c 軸、m 軸、a 軸等)の関係が変化することから、成長速度の面内異方性の様相も大きく変化すると予想し、その配向を調査することとした。

2. 研究の目的

上述したように、未踏領域の発光デバイス(純緑～近赤外域)実現のキーとなる無極性および半極性面窒化物半導体結晶の高品位化、特に面内異方性制御を目的として、GaAs(11n) (n=4, 3, 2, 1, 0)高指数面および無極性基板上 InN 成長を行う。面内異方性および立方晶成分の混入について、結晶成長初期の表面制御が重要な役割を果たすと考え、詳細な表面構造解析、結晶構造解析、電気的・光学的評価により、面内異方性抑制、立方晶混入およびその抑制メカニズムを明らかにすることを目的とした。

平成 23 年度および 24 年度の 2 年間の研究期間中に、(1)各指数面基板上に成長した InN 結晶と基板とのエピタキシャル関係の把握、(2)GaAs(11n)において、n の増加による立方晶 InN 混入率の可能性の検討、(3)中間層、基板前処理による立方晶混入抑制、(4)六方晶半極性 InN の面内異方性抑制およびその機構の解明、(5)電気的、光学的評価による各指数面による不純物濃度の解析、(6)高 In 組成 In_xGa_{1-x}N 成長への適用による長波長対応 LED の可能性の検討、を行うことを当初の目的とした。但し、(2)(3)に関しては実際の実験において立方晶の混入が確認されなかったため、実施を見送った。

3. 研究の方法

現有の有機金属気相エピタキシー(MOVPE)装置を用いて窒化インジウム(InN)の成長を行った。本申請において初年度は、高指数面 GaAs(113)A、(113)B および無極性(110)基板を、最終年度には、その他の面指数である GaAs(112)A、(112)B、(114)A、(114)B 面を初期基板として用いた。成長層と基板とのエピタキシャル関係の分析および面内異方性の評価については、現有の高分解能 X 線回折装置(Spectris, X' Pert MRD)による X 線極点図解析、X 線逆格子マッピング測定、X 線ロックアップ測定によって行い、表面形態、表面構造分析については、現有の電界放射走査電子顕微鏡(日本電子、JSM-6700F)および電界放射透過電子顕微鏡(日本電子、JEM-2200FE)、原子間力顕微鏡(島津製作所、SPM-9600)を用いて行った。また、光学的、

電氣的評価による物性評価をフォトルミネッセンス測定(共同研究先)およびホール効果測定(東陽テクニカ、Resi Test8310)にて行った。

4. 研究成果

平成 23 年度は、高指数面 GaAs(113)A、(113)B および無極性面 GaAs(110)上への InN 成長を行い、その配向および双晶抑制メカニズムの解明を行った。半極性 InN 成長に関しては、いくつかの報告はあるが無極性基板であるサファイアを用いるのが一般的であり、本課題研究のように面内に極性を有する基板を用いることで、InN の極性制御および双晶形成の抑制が効果的に行えることは極めて優位な点である。GaAs(110)上への成長において、通常の成長条件では InN(10-13)および(10-1-3)という言わば双晶のような状態にて半極性成長が生じ、それぞれ InN の [0001] 方向が GaAs<111>A(Ga 極性)および<111>B(As 極性)方向に平行に配向していることが確認された。結晶成長中に水素を微量(系内ガス総流量の 0.6%が最適であることを確認)添加すること、あるいは成長温度の高温化(600°C以上にて成長する必要有)により双晶形成の抑制が可能で、InN(10-1-3)(N 極性)のみの成長が可能であることを明らかにし、そのメカニズムを提案した。これは、InN 結晶成長において、N 極性成長の方が 600°C 以上の高温において優位に進行し、In 極性は 550°C 以上では成長が出来ないという既往の結果で説明ができる。また、N 極性 InN は In 極性 InN に比べて水素ガスへの耐性を有することから、系内に導入する水素によっても双晶形成を抑制し、InN(10-1-3)(N 極性)InN が選択的に成長できると考察した。実際、600°C 以上の高温においては、InN 結晶自体が不安定となる領域に入っており、基板と成長層との界面での熱分解が問題となるため、双晶抑

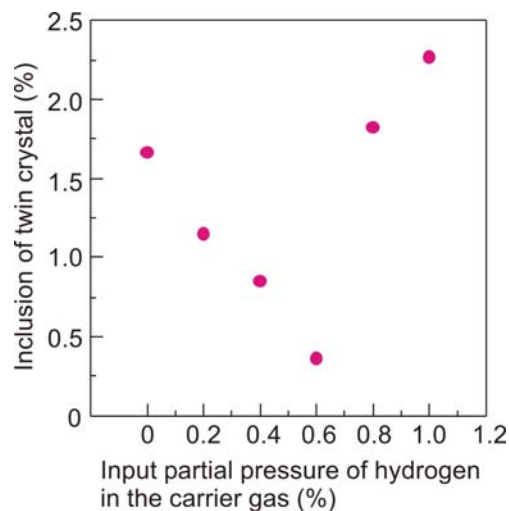


図 1. 系内に導入する水素の割合に対する双晶形成率の関係。成長は 510°C で行った。

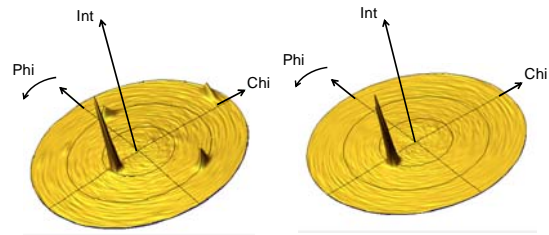


図 2. GaAs(113)A 基板上に 510°C および 615°C で成長した InN の {0002} 回折極点図。成長温度を高温化することにより、複数あった回折ピークが単一ピークとなっている。

(左)510°C 成長、(右)615°C 成長。

制の方法としては水素の微量添加が有力な方法であると考え(図 1)。これらの結果については、論文②に纏められている。さらに、この双晶形成および制御手法の研究において、国際会議(ICNS-9, Glasgow, Scotland)において Young Researcher Award を受賞した。

GaAs(113)A および(113)B 上への成長においては、GaAs(110)上での成長と同様、InN[0001]方向が GaAs[111]方向に平行となるように配向するため、InN{10-14}および{11-22}面の成長が生じる。一例を図 2 に示す。GaAs{113}面では GaAs<111>(Ga)、<-111>(As)、<-11-1>(Ga)、<11-1>(As)の軸方向が 90° 間隔で存在するため、通常の成長条件では、InN{10-14}、{11-22}およびそれらの双晶が成長する。成長温度の高温化によりそれらの抑制効果を確認し、メカニズムを明らかにした。InN[0001]方向と GaAs[111]方向が平行となるように成長することが明らかとなり、双晶形成メカニズムおよびその制御手法も確立した。これらの成果については、国内学会および国際学会 International Workshop on Nitride Semiconductors にて発表を行った。

平成 24 年度には、その他の指数面である GaAs(112)A、(112)B、(114)A、(114)B 上への InN 成長について検討を行った。GaAs(112)A および(112)B 上への成長においては、GaAs(110)や GaAs{113}上での成長と同様、InN[0001]方向が GaAs[111]方向に平行となるように配向するため、(112)A および(112)B それぞれ InN{10-15}および{10-11}の成長が確認された。成長温度の影響により、その配向関係が崩れ、低温成長においては上述の面方位両方に配向した InN が成長することが確認され、これは基板面内の 4 つの GaAs<111>、<-111>、<-11-1>、<11-1> 軸に沿って InN<0001>および InN<000-1>が配向するためと考えられた。成長温度の高温化により、単一の面方位に制御できることを明らかにしたが、GaAs(112)B 面上のみ他の成長様式と傾向が異なることがわかった。原因については

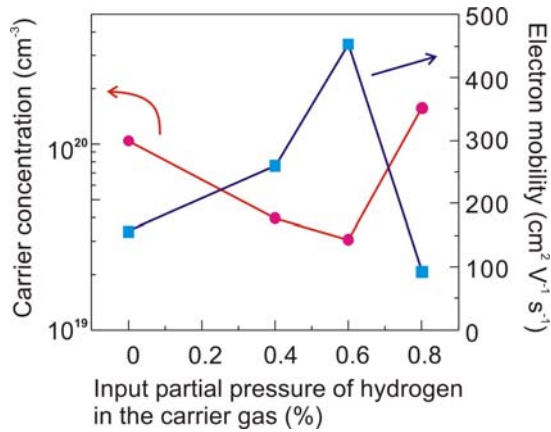


図 3. 系内に導入する水素の割合に対する結晶内残留電子濃度および電子移動度の関係。水素混入割合 0.6%において良好な電気特性を示している。

現在考察中であるが、おそらく高温成長を行う際に、昇温過程において GaAs(111)B フェASETが表面に形成し、この(111)B フェASETを起点にN極性 InNが成長することで極性が定まると考えられる。しかしながら、GaAs(112)B面の場合、Ga原子とAs原子の結合状態(結合本数)に起因して表面からの原子の脱離が起こりづらく、昇温後においてもGaAs(111)B フェASETの形成が起こらないために傾向が異なると考えている。その他の面方位に関してはInNの極性による熱安定性の違いに起因して成長様式が選択されており、これは平成23年度に行ったGaAs(110)およびGaAs(113)A, (113)Bの結果を支持するものであった。また、水素の微量添加によっても極性の制御ができることが明らかになっていることから、高指数面 GaAs 基板上成長においても InN 成長の配向制御が可能であると考える。同時に、図3に示すように水素の添加により結晶中の不純物(炭素、酸素)の混入が抑制され、電気的特性の向上も認められた。以上の結果は、現在論文準備中である。

今後、確立したこれら配向制御方法を高 In 組成 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 結晶成長に適用し、現在課題となっている緑色よりも長波長側での受光・発光素子の高効率化を目指していく。

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 28 件)

- ① H. C. Cho, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, Effects of substrate nitridation and buffer layer on the crystalline improvements of semi-polar InN(10-13) crystal on GaAs(110) by MOVPE, Journal of Crystal

Growth Vol. 367, 2013, 122-125. (査読有)

- ② Hisashi Murakami, Sae Takenaka, Tetsuro Hotta, Yoshinao Kumagai Akinori Koukitu, Akinori Koukitu, Suppression of twin formation for the growth of InN(10-1-3) on GaAs(110) by metalorganic vapor phase epitaxy, Physica Status Solidi C, Vol. 10, 2013, 472-475. (査読有)

- ③ Takahide Hirasaki, Koshi Hanaoka, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai Akinori Koukitu, Thermodynamic analysis of InGaN-HVPE growth using group-III chlorides, bromides, and iodides, Physica Status Solidi C, Vol. 10, 2013, 413-416. (査読有)

- ④ Toru Nagashima, Yuki Kubota, Toru Kinoshita, Yoshinao Kumagai, Jinqiao Xie, Ramón Collazo, Hisashi Murakami, Hiroshi Okamoto, Akinori Koukitu, Zlatko Sitar, Structural and Optical Properties of Carbon-Doped AlN Substrates Grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy Using AlN Substrates Prepared by Physical Vapor Transport, Applied Physics Express, Vol. 5, 2012, 125501-1-3. (査読有)

- ⑤ Yoshinao Kumagai, Yuki Kubota, Toru Nagashima, Toru Kinoshita, Rafael Dalmau, Raoul Schlessler, Baxter Moody, Jinqiao Xie, Hisashi Murakami, Akinori Koukitu, Zlatko Sitar, Preparation of a Freestanding AlN Substrate from a Thick AlN Layer Grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy on a Bulk AlN Substrate Prepared by Physical Vapor Transport, Applied Physics Express, Vol. 5, 2012, 055504-1-3. (査読有)

- ⑥ Hisashi Murakami, Hyun-Chol Cho, Mayu Suematsu, Katsuhiko Inaba, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, Influence of growth temperature on the twin formation of the InN{10-13} on GaAs(110) by metalorganic vapor phase epitaxy, Physica Status Solidi C, Vol. 9, 2012, 677-680. (査読有)

- ⑦ 瀬瀬明伯, 熊谷義直, 村上尚, 窒化物化合物半導体の厚膜結晶成長技術—HVPE 成長を中心にして—, 鉱山, 700 巻, 2012, 25-34. (査読有)

- ⑧ H. C. Cho, M. Suematsu, H. Murakami, Y. Kumagai, R. Toba, A. Koukitu, Semi-polar InN(10-13) dominant growth on GaAs(110) substrate by mixing hydrogen in carrier gas, Journal of Crystal Growth Vol. 318, 2011, 479-482.

(査読有)

- ⑨ Koshi Hanaoka, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, Thermodynamic analysis on HVPE growth of InGa_N ternary alloy, Journal of Crystal Growth Vol. 318, 2011, 441-445. (査読有)

[学会発表] (計 54 件)

- ① A. Koukitu, K. Hanaoka, H. Murakami, Y. Kumagai, Thermodynamic analysis of HVPE -Is it possible to grow InGa_N by HVPE?-, 2012 Meijo International Symposium on Nitride Semiconductors (MSN2012), 2013 年 2 月 28 日, Meijo University (愛知県) (招待講演)
- ② 藤村侑, 村上尚, 熊谷義直, 額額明伯, InGa_N 成長組成の面方位依存性に関する理論的考察, 第 42 回結晶成長国内会議 (NCCG-42), 2012 年 11 月 10 日, 九州大学(福岡県)
- ③ 富樫理恵, 山本翔, K. F. Karlsson, 村上尚, 熊谷義直, P. O. Holtz, 額額明伯, HVPE 法を用いた sapphire(0001)基板上 In_N成長における NH₃供給分圧依存性, 第 42 回結晶成長国内会議 (NCCG-42), 2012 年 11 月 9 日, 九州大学(福岡県)
- ④ Hisashi Murakami, Tetsuro Hotta, Mayu Suematsu, Tadashi Ohachi, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, Selective MOVPE growth of semi-polar In_N layers on GaAs(311)A and (311)B substrates, International Workshop on Nitride Semiconductors 2012 (IWN2012), 2012 年 10 月 16 日, Sapporo Convention Center (北海道)
- ⑤ H. Murakami, S. Takenaka, T. Hotta, Y. Kumagai, A. Koukitu, Suppression of twin formation for the growth of In_N(10-1-3) on GaAs(110) by metalorganic vapor phase epitaxy, The 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-4), 2012 年 7 月 19 日, St. Petersburg (ロシア)
- ⑥ T. Hirasaki, K. Hanaoka, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, Thermodynamic analysis of InGa_N-HVPE growth using III-bromides and III-iodides, The 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-4), 2012 年 7 月 17 日, St. Petersburg (ロシア)
- ⑦ 村上尚, 堀田哲郎, 富樫理恵, 熊谷義直, 額額明伯, GaAs(110)基板上半極性 In_N成長における水素添加効果, 第 4 回窒化物半導体結晶成長講演会, 2012 年 4 月 28 日, 東京大学(東京都)
- ⑧ 堀田哲郎, 富樫理恵, 村上尚, 熊谷義直,

額額明伯, GaAs(311)A 及び(311)B 上半極性 In_N の MOVPE 成長, 第 4 回窒化物半導体結晶成長講演会, 2012 年 4 月 28 日, 東京大学(東京都)

- ⑨ 堀田哲郎, 末松真友, 竹中佐江, 富樫理恵, 村上尚, 熊谷義直, 額額明伯, MOVPE 法による GaAs(110)上 In_N 成長における水素添加の影響, 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 26 日, 早稲田大学(東京都)
- ⑩ 竹中佐江, 末松真友, 堀田哲郎, 村上尚, 熊谷義直, 額額明伯, MOVPE 法を用いた半極性 In_N(10-13)低温成長への水素添加の影響, 応用物理学会結晶工学分科会主催 2011 年・年末講演会, 2011 年 12 月 15 日, 学習院創立百周年記念会館(東京都)
- ⑪ 末松真友, 竹中佐江, 堀田哲郎, 村上尚, 熊谷義直, 額額明伯, MOVPE 法による高指数面 GaAs(311)A 及び(311)B 基板上への半極性 In_N 成長, 応用物理学会結晶工学分科会主催 2011 年・年末講演会, 2011 年 12 月 15 日, 学習院創立百周年記念会館(東京都)
- ⑫ Hisashi Murakami, H.-C. Cho, Mayu Suematsu, Katsuhiko Inaba, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, Influence of Growth Temperature on the Twin Formation of the In_N{10-13} on GaAs(110) by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, The 9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9), 2011 年 7 月 13 日, SECC, Glasgow (スコットランド)
- ⑬ 村上尚, 富樫理恵, 稲葉克彦, 熊谷義直, 額額明伯, In 系窒化物半導体の MOVPE、HVPE 成長, 第 3 回窒化物半導体結晶成長講演会, 2011 年 6 月 17 日, 九州大学(福岡県) (招待講演)
- ⑭ 堀田哲郎, 末松真友, 趙賢哲, 富樫理恵, 稲葉克彦, 村上尚, 熊谷義直, 額額明伯, MOVPE 法による GaAs(110)上 In_N{10-13} の成長温度が双晶形成に与える影響, 第 3 回窒化物半導体結晶成長講演会, 2011 年 6 月 17 日, 九州大学(福岡県)

[図書] (計 1 件)

- ① 額額明伯, 熊谷義直, 村上尚, GaN パワーデバイスの技術展開, サイエンス&テクノロジー, 2012, 総ページ数 264 ページ. (分担執筆)

[その他]

ホームページ等

<http://koukitu-lab.jpn.org/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村上 尚 (MURAKAMI HISASHI)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：90401455