

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10日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2012

課題番号：24656011

研究課題名（和文）InGaN 窒化物三元混晶の HVPE 成長は可能か？

研究課題名（英文）Is it possible to grow InGaN ternary alloy by HVPE？

研究代表者

額額 明伯（KOUKITU AKINORI）

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10111626

研究成果の概要（和文）：

省エネルギー社会のキーマテリアルである InGaN 窒化物三元混晶の新しい気相成長方法を用いて、現在成長が不可能な $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の①高品質結晶の成長、②高速・厚膜成長および③全組成領域の成長を実現する。

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶は、組成(x)を制御することによりバンド端エネルギーを紫外領域（365nm）から赤外領域（1900nm）まで変化が可能な大きな潜在能力を持つことから、高効率 LED や LD の発光材料さらに太陽光の全範囲の吸収が可能な高変換太陽電池材料として注目されている。しかし、この材料は In 組成 20%以上の結晶成長が非常に難しく、そのため高品質 InGaN の成長に成功した例は世界的に無い。本研究の新しい成長方法により InGaN の成長が可能なことを見出した。

研究成果の概要（英文）：

On the study, InGaN of the key material for Energy-saving society could be grown using a new growth system, where high quality growth of InGaN and high growth rate were realized.

The wavelength emitted from InGaN can be varied from 365nm to 1900nm by controlling the solid In composition in InGaN alloy. Therefore, InGaN has attracted attention as a high-efficiency LED, LD and solar cell. However, it is difficult to grow InGaN of In > 20%. There is no example of successful high quality InGaN. It was found that InGaN of In > 20% could be grown by a new growth system.

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 円 | 930,000 円 | 4,030,000 円 |

研究分野：総合理工

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：窒化物半導体、InGaN、HVPE 成長、原料分子制御、気相成長、エピタキシャル成長

1. 研究開始当初の背景

太陽光全域の発光および光吸収が可能で他に類を見ない高機能材料である $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 窒化物三元混晶は、(1) 混晶を構成する二元化合物の InN の結合エネルギーが非常に小さいこと（成長の駆動力が小さい）、(2) 混晶を

構成する InN と GaN との大きな格子定数差のため混合のエントルピーが大きく In 組成 20%以上の領域に組成不安定領域が存在する。そのため青色領域以外の組成の高品質 InGaN の成長に成功した例は世界的に無い状態で

ある。本研究の成功により、内部量子効率 100%近い高効率発光素子（現在の白色 LED の効率は 30%程度）および変換効率 60%以上の太陽電池の実現が期待できる。さらには、素子の高効率化に加えコストダウンが可能で高効率光源だけでも年間 1665 万トンもの CO₂ の削減（約 300 億 kWh の電力に相当）が期待できる。

2. 研究の目的

原料分子を制御した HVPE 成長法により、InGa_xN-HVPE 成長を実証する。H23 年度中に完成する成長装置は熱力学解析結果を元に設計され、原料分子制御法による InCl₃ および GaCl₃ の選択生成を行う「原料部分」および InCl₃-GaCl₃-NH₃ 系での InGa_xN 成長を行う「成長部分」からなる。本研究では、第一に In 原料部および Ga 原料部における InCl₃ および GaCl₃ の選択的生成の確認を行う。

続いて、本研究では①原料送入比と析出組成および成長速度の関係、②成長温度と成長速度および結晶品質の関係、③組成および膜厚の均一性と成長条件の関係を調べ、この新しい成長法の有用性を早急に明らかにする。この目的のために、研究期間は 1 年間とした。

3. 研究の方法

本研究の推進のために、InGa_xN 成長装置を用いて、下記のような研究を行った。

- (1) 原料の選択的生成の確認
- (2) 原料送入比と析出組成および成長速度の関係の明確化
- (3) 成長温度の影響の明確化

4. 研究成果

本研究では、熱力学解析 (Thermodynamic analysis on HVPE growth of InGa_xN ternary alloy, K. Hanaoka, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, J. Crystal Growth **318** (2010) p441.) の結果をもとに、高品質・厚膜の InGa_xN 層を全組成範囲で成長することを目指す。H24 年度の科研費 (挑戦的萌芽研究) により、新しい方法により InGa_xN 成長が可能なることを明らかにした。

図 1 に GaN 基板結晶上に成長させた InGa_xN

層の断面 SEM 像を示す。通常の成長法 (MOCVD など) では成長速度が 0.1 μm/h 程度であるが、新しい成長法では熱力学解析予測と一致し 1 μm/h の高速成長が得られた。研究の斬新性の項で示すが、X 線逆格子マップから、格子緩和された高品質な InGa_xN が成長していることが明らかになった。

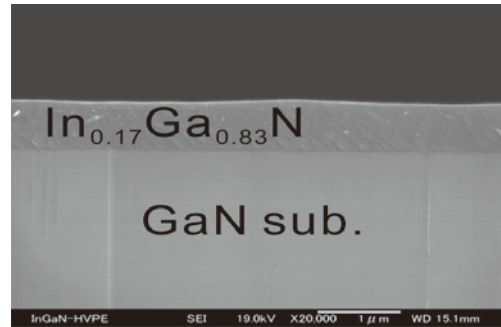


図 1 GaN 基板結晶上に成長した InGa_xN エピタキシャル層の断面 SEM

図 2 に GaN 基板上に成長した InGa_xN エピタキシャル層の X 線逆格子マップを示す。図から GaN の X 線回折ピークと InGa_xN 三元混晶のピークが観察される。また、GaN および InGa_xN の Q_x 値が異なることから、GaN 上に成長した InGa_xN は完全に格子緩和が起きていることが明らかである。InGa_xN 膜厚が約 1 μm と厚いことから InGa_xN 格子の緩和が支持される。

以上の結果より、InCl₃-GaCl₃-NH₃ 系を用いることにより、In_xGa_{1-x}N の高速成長が可能なることが明らかになった。さらに、本成長法を用いて、例えば組成 x=0.2 の混晶の 10-20 μm の厚膜を成長したウェハを初期基板結晶としてデバイス構造を作製することにより、格子定数差を小さくした高品質の高 In 組成の LED が可能なることを明らかにした。

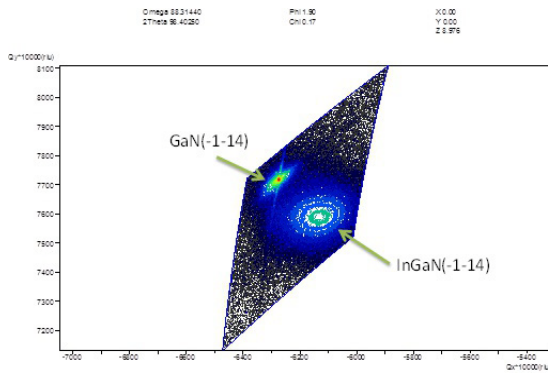


図2 GaN 上に成長した InGaN 層の X 線逆格子マップ図

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 3 件)

- (1) H. C. Cho, H. Murakami, Y. Kumagai and 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”, J. Crystal Growth, 査読有、vol. 367 (2013) 122-125.
- (2) H. Murakami, K. Kumagai and A. Koukitu, “Suppression of twin formation for the growth of InN(10-1-3) on GaAs(110) by metalorganic vaporphase epitaxy”, Physica Status Solide C, 査読有、vol. 10 (2012) 472-475.
- (3) T. Hirasaki, H. Murakami, Y. Kumagai and A. Koukitu, “Thermodynamic analysis of InGaN-HVPE growth using group-III chlorides, bromides, and iodides”, Physica Status Solide C, 査読有、vol. 10 (2012) 413-416.

[学会発表] (計 6 件)

- (1) A. Koukitu, “Thermodynamic analysis of HVPE -Is it possible to grow InGaN by HVPE?-”, 2012 Meijo International Symposium on Nitride Semiconductors (Invited), 2013年2月28日、Meijo University
- (2) A. Koukitu, “HVPE growth of the group III nitrides for bulk growth - from thermodynamic analysis to crystalgrowth -”, 12th Akasaki Research Center Symposium (Invited), 2013年2月27日、Nagoya University
- (3) T. Hirasaki, H. Murakami, Y. Kumagai and A. Koukitu, “Thermodynamic analysis of InGaN-HVPE growth using III-bromides and III-iodides”, The 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Hotel St. Petersburg, Russia, 2012年7月17日
- (4) 堀田哲郎、村上尚、熊谷義直、額額明伯, 「GaAs(311)A及び(311)B上半極性InN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 東京大学生産技術研究所
- (5) 平崎貴英、花岡幸史、村上尚、熊谷義直、額額明伯, 「様々なハロゲン化合物を用いたInGaN-HVPE成長の熱力学解析」、第4回窒化物半導体結晶成長講演会、2012年4月28日 東京大学生産技術研究所
- (6) 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InN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
東京大学生産技術研究所

[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

額瀨 明伯 (KOUKITU AKINORI)
東京農工大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：10111626