

機関番号：14101

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006 ～2010

課題番号：18069006

研究課題名（和文）高 Al 組成 AlGa<sub>N</sub> のエピタキシャル成長と欠陥制御技術研究課題名（英文） Epitaxial growth and defect controlling technique of AlGa<sub>N</sub> with high AlN molar fraction

研究代表者

平松 和政 (HIRAMATSU KAZUMASA)

三重大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50165205

研究成果の概要（和文）：本研究では、サファイア上の AlN エピタキシャル結晶上への AlN 及び高 Al 組成 AlGa<sub>N</sub> の低欠陥密度結晶を作製する技術を確立し、高品質高 Al 組成 AlGa<sub>N</sub>、無極性 AlGa<sub>N</sub>、クラックフリー AlN 基板を得ることができた。また、サファイア上の AlN エピタキシャル結晶上への高 Al 組成 AlGa<sub>N</sub> を用いた電子線励起による UV-C の深紫外光源を作製し、強い紫外線発光を得るためのデバイス構造に関する知見を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：In this research, the studies on obtaining high quality AlN and AlGa<sub>N</sub> with high AlN molar fraction are carried out. High quality AlGa<sub>N</sub> with high AlN, nonpolar AlGa<sub>N</sub> and crack-free AlN substrate can be obtained. Furthermore by using these materials, the UV-C light source excited by electron beam is fabricated. The structures which we can obtain strong UV emission are found.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	13,400,000	0	13,400,000
2007 年度	28,800,000	0	28,800,000
2008 年度	8,000,000	0	8,000,000
2009 年度	13,600,000	0	13,600,000
2010 年度	8,100,000	0	8,100,000
総計	71,900,000	0	71,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：特定領域の該当なし

キーワード：窒化物半導体、エピタキシャル成長、貫通転位密度、クラック、反り、無極性、深紫外光源、電子線励起

## 1. 研究開始当初の背景

申請者らは、ファセット制御選択横方向成長などにより高品質の GaN 作製とその評価に関する研究を継続して実施してきた。また、AlGa<sub>N</sub> についても、下地基板として AlN エピ層を用いることでクラックフリーの AlGa<sub>N</sub> 成長が可能となり、AlGa<sub>N</sub> の結晶性も大幅に改善された。また TEM 観察の結果、AlN モル分率  $x$  が 0.5 以上の AlGa<sub>N</sub> の転位密度は  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  台後半であり、転位密度の低減が重要な課題であった。この転位の起源は 100nm 程

度の径でコラム成長する AlGa<sub>N</sub> である。

本申請の基礎研究として、AlN をリソグラフィ加工した基板及び、成長により凹凸を形成した AlN 基板への AlGa<sub>N</sub> 成長について実験を開始した。加工 AlN では、斜面成長部分で転位密度は  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  前半である。これらの実験結果を基に、連続的で制御された傾斜ファセットを有する AlN エピタキシャル基板を開発することで、高 Al 組成 AlGa<sub>N</sub> 成長を制御性良く行い、転位密度の低減を図る。

## 2. 研究の目的

窒化物半導体のうち、AlN と GaN との混晶  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (以下、本申請では AlGa<sub>x</sub>N と略す) は、波長 300nm 以下の深紫外域の発光・受光素子への応用において非常に重要な材料である。本研究課題では、バイオ光化学分野で新たに応用が期待されている波長 250 から 300nm をターゲットとした発光・受光素子の開発を目指して、AlN モル分率  $x$  が 0.5 以上で、転位密度が  $10^7\text{cm}^{-2}$  以下の AlGa<sub>x</sub>N 成長技術の開発を目的とする。また、点欠陥密度の低減により、真性キャリア密度の低い AlGa<sub>x</sub>N 成長技術の開発を目指す。

この目的のために本研究では、サファイア上の AlN エピタキシャル結晶上への AlN 及び高 Al 組成 AlGa<sub>x</sub>N の低欠陥密度結晶を作製する技術を確認し、さらに深紫外線発光・受光素子の試作により、AlGa<sub>x</sub>N 系発光素子の転位密度と発光効率の関係を調べる。

## 3. 研究の方法

AlN エピタキシャル上への GaN 成長および AlGa<sub>x</sub>N 成長については、平成 13 年度より基礎的な実験を開始している。本申請の研究では、サファイア上の AlN エピタキシャル結晶上への AlN 及び高 Al 組成 AlGa<sub>x</sub>N の低欠陥密度結晶を作製する技術を確認し(平成 18-20 年度)、さらに深紫外線発光・受光素子の試作により、AlGa<sub>x</sub>N 系発光素子の転位密度と発光効率の関係を調べる。(平成 21-22 年度) 研究は、以下のステップで進めるが、評価結果を適宜、成長にフィードバックする。

- (1) 下地結晶となる AlN の欠陥伝搬制御と、低転位密度化
- (2) マイクロファセット構造を有する AlN を下地結晶として利用した高 Al 組成 AlGa<sub>x</sub>N の成長と転位伝搬の制御
- (3) AlN 及び AlGa<sub>x</sub>N の表面平坦性向上と AlN と AlGa<sub>x</sub>N との界面での転位密度の制御技術
- (4) 陽電子消滅等で得られる点欠陥の情報を基に、低い点欠陥密度の AlGa<sub>x</sub>N 成長技術の開発
- (5) 真性キャリア密度の低減と p 形 n 形の伝導性制御
- (6) 発光波長 250-280nm の深紫外発光素子や吸収端が 300nm 以下の深紫外発光素子を試作

## 4. 研究成果

### (1) 高 Al 組成の高品質 AlGa<sub>x</sub>N エピタキシャル成長

本研究では AlN 下地基板からの貫通転位と結晶成長中にクラックが生じる問題を解決するため、AlN 基板に低転位密度 GaN を選択成長法により作製し、それを下地として

AlGa<sub>x</sub>N の成長を行った。

反射光モニタリングにより、選択成長による GaN の成長条件を詳細に検討したところ、側面に理想的な(11-20)面を持った GaN が作製できた。これを下地に用いて AlGa<sub>x</sub>N の成長を行うと、クラックフリーで平坦な AlGa<sub>x</sub>N 膜が作製できた。

さらに高品質な AlGa<sub>x</sub>N 結晶を得るためには、結晶成長中に発生する基板の反りの抑制も必要である。本研究では、基板の反りのその場観察を行いながら、サファイア基板上への AlGa<sub>x</sub>N の成長を行ったところ、サファイア基板上に AlN を成長させた基板を用いると、AlGa<sub>x</sub>N 成長前に存在した基板の反りが減少することがわかった。

### (2) 無極性 AlGa<sub>x</sub>N のエピタキシャル成長

本研究では r 面サファイア上に MOVPE 法により高品質な a 面 GaN 及び AlGa<sub>x</sub>N を得ることを目的として、結晶成長条件の検討を行った。a 面 GaN の成長において、500Torr での成長を行うと、成長初期は島状の成長が見られるが、平坦な膜になった。一方、a 面 AlGa<sub>x</sub>N は、50 Torr、1100°C で結晶成長を行ったとき、比較的良好な結晶を得ることができた。

### (3) クラックフリー AlN バルク単結晶成長

本研究ではサファイアと AlN の熱膨張係数差により発生するクラックを抑制し、クラックフリーの AlN バルク単結晶を得るために、サファイア上に成長した AlN に周期的な溝を加工し、HVPE 法により AlN の厚膜成長を行った。結晶成長中に発生するボイドによって結晶中の応力が緩和され、表面の平坦性に優れ、クラックフリーで、転位密度が従来より 1 桁少ない高品質な AlN バルク単結晶を得ることができた。

### (4) Sapphire 基板の反りの制御とクラックフリー GaN の成長

本研究では Sapphire 基板上への GaN 成長における基板の反りをその場観察により測定し、種々の方法での基板の反りの制御を検討した。Sapphire 上の GaN 下地基板上へ選択成長法(ELO 法)を用いて GaN 成長を行い、成長中の基板の反りの変化について調べた。通常成長と比べ ELO 法を用いた成長では基板の反り量が低減されていた。これは、ELO 法ではボイドが形成され、そのボイドによって GaN 膜に発生する引っ張り応力が緩和されたためであると考えられる。

次に、ボイドの形成を目的に Sapphire 基板をストライプ状に凹凸加工を行った。その凹凸加工 Sapphire 基板上に GaN 成長を行い成長中の基板の反りの変化について調べた。ストライプに垂直方向で基板の反りは、通常成長と比べ大きく低減されていた。最後に

GaN 成長中の基板の反りを制御するため、Sapphire 上に GaN を成長し、その上へ AlN/GaN 超格子構造(SL)を用いた GaN 成長を行った。通常の GaN 成長では、基板の反りが増大するのに対して、超格子上の GaN 成長では基板の反りは減少した。これは、AlN/GaN 超格子層の平均的な格子定数が上層の GaN の格子定数よりも小さいことに起因している。以上の結果から、その場観察法により Sapphire 基板の反りを制御することで、クラックの少ない高品質な GaN を成長でき、AlGaIn 高品質結晶を得る指針を得ることができた。

(5) 高 Al 組成 AlGaIn を用いた電子線励起による UV-C の深紫外光源の開発

本研究では、サファイア上の AlN エピタキシャル結晶上への高 Al 組成 AlGaIn を用いた電子線励起による UV-C の深紫外光源の開発を目的とし、高効率な深紫外発光を得るために Si-doped AlGaIn/AlGaIn 超格子を用いた多重量子井戸構造を作製し、発光特性を評価した。多重量子井戸構造は、減圧 MOVPE 法を用いて、成長圧力 50Torr、成長温度 1100~1270°C の条件で作製した。作製した量子井戸構造に電子線照射装置で電子線を照射して紫外線発光特性を評価した。井戸層の幅について検討したところ、1.5nm で良好なキャリア閉じこめ効果が得られ、最も強い発光を観測した。

また、障壁層の幅については、キャリアの発光中心への捕獲やキャリアの発生を減少を考慮することで、最適な幅が 7nm であることを明らかにした。また、多重量子井戸構造の膜厚については、薄い物ほど加速電圧が大きいたときの発光強度の飽和傾向が顕著であった。このことから、電子線励起による発光では、電子の浸入深さを考慮した膜厚にすることが重要であることが明らかとなり、加速電圧 8-10 kV では多重量子井戸構造の膜厚は 0.6~0.8 μm が最適であることが分かった。

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 35 件)

- (1) S. Yang, R. Miyagawa, H. Miyake, K. Hiramatsu, and H. Harima, “Raman Scattering Spectroscopy of Residual Stresses in Epitaxial AlN Films”, Applied Physics Express, 4 (2011) pp. 031001-1 ~ 3 (査読有り)
- (2) M. Narukawa, H. Asamura, K. Kawamura, H. Miyake and K. Hiramatsu, “Study of High-Quality and Crack-Free GaN Growth on 3C-SiC/Separation by Implan-

ted Oxygen”, Japanese Journal of Applied Physics, 49 (2010) pp. 041001-1 ~ 3 (査読有り)

- (3) B. Ma, R. Miyagawa, H. Miyake and K. Hiramatsu, “Facet control in selective area growth (SAG) of a-plane GaN by MOVPE”, Material Research Society Symposium Proceedings, 1201 (2010) pp. 1202-I05-12-1 ~ 5 (査読有り)
- (4) R. Miyagawa, J. Wu, H. Miyake and K. Hiramatsu, “Growth of high quality c-plane AlN on a-plane sapphire”, Material Research Society Symposium Proceedings, 1201 (2010) pp. 1202-I05-02-1 ~ 5 (査読有り)
- (5) B. Ma, R. Miyagawa, W. Hu, D. Li, H. Miyake and K. Hiramatsu, “Structural and electrical properties of Si-doped a-plane GaN grown on r-plane sapphire by MOVPE”, Journal of Crystal Growth, 311 (2009) pp. 2899-2902 (査読有り)
- (6) D. Li, B. Ma, R. Miyagawa, M. Narukawa, H. Miyake and K. Hiramatsu, “Photoluminescence study of Si-doped a-plane GaN grown by MOVPE”, Journal of Crystal Growth, 311 (2009) pp. 2906-2909 (査読有り)
- (7) J. Wu, K. Okuura, H. Miyake, and K. Hiramatsu, Effects of Substrate Plane on the Growth of High Quality AlN by Hydride Vapor Phase Epitaxy, Applied Physics Express, 2 (2009) pp. 111004-1 - 111004-3 (査読有り)
- (8) H. Miyake, N. Masuda, Y. Ogawahara, M. Narukawa, K. Hiramatsu et al., “Growth of crack-free AlGaIn on selective-area-growth GaN”, Journal of Crystal Growth, 310 (2008) pp. 4885-4887. (査読有り)
- (9) R. Miyagawa, M. Narukawa, B. Ma, H. Miyake and K. Hiramatsu, “Reactor-pressure dependence of growth of a-plane GaN on r-plane sapphire”, Journal of Crystal Growth, 310 (2008) pp. 4979-4982. (査読有り)
- (10) D. Li, M. Aoki, H. Miyake and K.

Hiramatsu, “Improved surface morphology of flow-modulated MOVPE grown AlN on sapphire using thin medium-temperature AlN buffer layer”, *Physica Status Solidi (c)*, 5 (2008) pp.1818-1821. (査読有り)

- (11) K. Hiramatsu, H. Miyake and D. Li, “Selective area growth of III-nitride and their application for emitting devices”, *Journal of Light & Visual Environment*, 32 (2008) pp.177-182. (査読有り)
- (12) K. Tsujisawa, S. Kishino, D. Li, H. Miyake, K. Hiramatsu et al., “Suppression of crack generation using high-compressive-strain AlN/Sapphire template for hydride vapor phase epitaxy of thick AlN film”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 46 (2007), pp.L552-L555. (査読有り)
- (13) H. Miyake, K. Nakao and K. Hiramatsu, “Blue emission from InGaN/GaN hexagonal pyramid structures”, *Superlattices and Microstructures*, 41 (2007), pp. 341-346. (査読有り)

[学会発表] (計 147 件)

- (1) H. Miyake, Y. Shimahara, S. Ochiai, K. Hiramatsu, F. Fukuyo, T. Okada, H. Takaoka and H. Yoshida, “Deep-Ultraviolet Emission Si-doped AlGa<sub>N</sub> Excited by Electron Beam”, 3rd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma 2011), 2011 年 3 月 7 日, Nagoya, Japan
- (2) S. Yang, R. Miyagawa, H. Miyake, K. Hiramatsu and H. Harima, “Raman scattering spectroscopy for epitaxial AlN films”, SPIE Photonic West 2011, 2011年1月26日, San Francisco, CA, USA
- (3) H. Miyake, K. Okuura, K. Fujita and K. Hiramatsu, “HVPE Growth of Thick AlN on Trench-Patterned Sapphire Substrate”, The 3rd International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-3), 2010年7月6日, Montpellier,

France

- (4) H. Miyake, H. Taketomi, Y. Shimahara, K. Hiramatsu, F. Fukuyo, T. Okada, H. Takaoka and H. Yoshida, “Fabrication of Deep Ultra-violet Light Source using AlGa<sub>N</sub> on AlN/sapphire” (招待講演), The 8th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED2010), 2010 年 5 月 18 日, Beijing, China
- (5) H. Miyake, “Fabrication of ultraviolet-C light source using MOVPE grown AlGa<sub>N</sub> layer on AlN/sapphire (招待講演)”, SPIE Photonics West 2010, 2010年1月28日, San Francisco, CA, USA
- (6) H. Miyake, H. Taketomi, Y. Shimahara, K. Hiramatsu, et al., “MOVPE Growth of AlGa<sub>N</sub> with AlN Mole-Fraction Control Layer”, The 8th International Conference on Nitride Semiconductors, 2009 年 10 月 21 日, Jeju, Korea
- (7) J. Wu, K. Okumura, H. Miyake, K. Hiramatsu, “The In-Plane Anisotropic and Polarized Raman-Active Modes Studies of Nonpolar AlN Grown on 6H-SiC by Low-Pressure HVPE”, The 8th International Conference on Nitride Semiconductors, 2009年10月19日, Jeju, Korea
- (8) H. Miyake, Y. Katagiri, K. Okuura and K. Hiramatsu, “HVPE growth of AlN on trench patterned sapphire (招待講演)”, SPIE Photonic West, 2009 年 1 月 26 日, San Jose, CA, USA
- (9) H. Miyake, Y. Katagiri, S. Kishino, K. Okuura, and K. Hiramatsu, “HVPE Growth of Crack-free Thick AlN Using Strain-Control Technique”, International Workshop on Nitride Semiconductors 2008, 2008 年 10 月 8 日, Montreux, Switzerland
- (10) H. Miyake, N. Masuda, Y. Ogawahara, M. Narukawa, K. Hiramatsu et al., “Growth of crack-free AlGa<sub>N</sub> on selective area growth GaN”, 14th International Conference on Metalorganic vapor phase epitaxy, 2008 年 6 月 4 日, Metz, France

(11) K. Hiramatsu, H. Miyake and D. Li,  
“Selective area growth of III-nitride  
and their application for emitting  
Devices (招待講演)”, 1st  
International Conference on White LEDs  
and Solid State Lighting, 2007年11  
月28日, Tokyo, Japan

(12) 平松和政, 劉玉懷, 三宅秀人,  
“HVPE法による GaN・AlN 成長の現状と  
課題(招待講演)、第68回応用物理学会  
学術講演会、2007年9月6日、北海道工  
業大学

[図書] (計2件)

(1) 平松和政, 元垣内敦司,“新インターユニ  
バーシティ 半導体工学”, (株) オーム  
社, pp.1~46 (2009)

(2) 三宅秀人, 宮川鈴衣奈,“窒化物基板およ  
び講師整合基板の成長とデバイス特性”、  
(株) シーエムシー出版, pp.119~127  
(2009)

[その他]

ホームページ等

<http://www.opt.elec.mie-u.ac.jp>

(研究室HP)

[http://www.mie-u.ac.jp/research/intro/c  
t0003-00.html](http://www.mie-u.ac.jp/research/intro/c<br/>t0003-00.html)

(三重大学極限ナノエレクトロニクスセン  
ターHP)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

平松 和政 (HIRAMATSU KAZUMASA)  
三重大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：50165205

### (2) 研究分担者

三宅 秀人 (MIYAKE HIDETO)  
三重大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：70209881

元垣内 敦司 (MOTOGAITO ATSUSHI)

三重大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：00303751

### (3) 連携研究者

### (4) 研究協力者

宮川鈴衣奈 (MIYAGAWA REINA)  
三重大学 大学院工学研究科・大学院生

馬 ベイ (MA BEI)

三重大学 大学院工学研究科・大学院生

劉 玉懷 (LIU YUHUAI)

三重大学・非常勤研究員

黎 大兵 (LI DABING)

三重大学・外国人研究者

吳 潔君 (WU JIEJUN)

三重大学・外国人研究者

胡 衛国 (HU WEIGUO)

三重大学・非常勤研究員