

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：33919

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13959

研究課題名(和文)未開拓波長域レーザダイオード実現のためのアニオン制御窒化物半導体混晶

研究課題名(英文)Anion-controlled nitride-based semiconductor alloys towards laser diodes in unexploited wavelength regions

研究代表者

竹内 哲也(Takeuchi, Tetsuya)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：10583817

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：アニオン制御窒化物半導体GaNSbを創製し、価電子帯を上昇させて高正孔濃度・低抵抗p型半導体の実現を目指した。最大で1%のSbが添加できること、GaNSbでは800℃の低温成長であっても良好な表面平坦性が得られることがわかった。しかしながら、SbによりGaInN量子井戸の発光強度が大幅に低下することがわかり、使用を中止した。代わりにトンネル接合と低温成長n-GaNによる低温成長p側構造を実現した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we attempted to create GaNSb, an anion-controlled nitride alloy, towards high hole concentration and low resistive p-type nitride semiconductors by increasing an energy level of valence band maxima. We obtained up to 1% Sb content in GaNSb and smooth GaNSb surfaces even grown at low temperature, 800 °C. However, it is found that Sb resulted in poor PL intensity of GaInN QWs, then we have decided not to use Sb source in the MOVPE reactor. Instead, we have obtained low temperature p-side structures by using tunnel junctions and low temperature grown n-GaN, showing a reasonable device resistance.

研究分野：半導体デバイス

キーワード：価電子帯制御 窒化物半導体 アンチモン 正孔 トンネル接合

1. 研究開始当初の背景

カチオン制御窒化物半導体混晶 AlGaInN は広波長帯域光エレクトロニクスのための重要な半導体材料である。このカチオン制御をベースに、ノーベル物理学賞の受賞理由となった高効率青色 LED が実現した。一方で、水・空気の殺菌・浄化に変革をもたらす 260nm 深紫外域や、高効率白色光源を可能にする 580nm 黄色域でのレーザダイオード実現の目は全く立っていない。電流注入のための p 型層や高 In 組成黄色発光層の形成が極めて困難なためである。

この課題解決のために利用可能な窒化物混晶の選択肢を増やすことが考えられるが、残されたアニオン制御窒化物混晶はその成長・制御が難しく、素子にまで使用された例は皆無である。それでも申請者らは、新たな可能性を求めて新規アニオンとして Sb を選択し、GaN や AlN に添加する実験を進めてきた。その結果、従来よりも一桁高い 0.5% Sb 組成 GaNSb を実現し、また、従来よりも 150 低温でも優れた表面平坦性を有する窒化物半導体結晶を初めて実現した (T. Suzuki, T. Takeuchi et al., Int. Conf. of Nitride Semicon. 2013)。

すなわち、アニオン制御窒化物半導体混晶の検討を継続すれば、カチオン制御では得られなかった新しい物性・効果が利用でき、上記未開拓素子を実現する可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、以下の三つの点を明らかにする。

まず、(1)アニオン制御窒化物半導体 GaNSb や AlGaNSb において、10%までの Sb 組成制御を可能にする成長条件を明確にする。

次に、(2)Sb 添加による表面平坦化効果と価電子帯上端上昇効果による低温成長・高正孔濃度 p 型 GaNSb ($5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) および p 型 $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{NSb}$ ($3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) の可能性を明らかにする。

また、(3)黄色発光 GaInN/GaNSb 量子井戸構造の可能性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1)Sb 組成の増大

Sb の取り込みを現状 (0.5%) 以上に増大させるための成長条件を模索した。その際、取り込みが低い要因として、低温化による Sb 原料の分解効率低下があげられる。そこで、現在使用しているトリメチルアンチモンに代えて、低温でより分解しやすいトリシジメチルアンチモンなどの新しい Sb 原料を積極的に試みる。

また、母材をこれまでの GaN ではなく、深紫外レーザに必要な AlN や $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ に新たに代えて、GaNSb 成長の際に行った様々な成

長条件下で Sb を添加し、Sb 取り込みと表面形態の変化について明らかにする。

(2)Sb 添加の p 型化に対する効果

すで実現している 0.5% Sb 組成の GaNSb に対して Mg 添加を行い、p 型化を目指す。0.5% では十分な価電子帯の上昇が起こらず正孔濃度の大幅な上昇は見込めないが、低温成長 (850 以下) でも良好な表面平坦性が得られることから、低温成長 p 型層の可能性を模索する。

(3)GaInN/GaNSb 量子井戸の形成

実現した GaNSb 層と緑色 GaInN 層を組み合わせることで黄色発光する発光層を実現する。すでに申請者は緑色 GaInN 層を有しており、それを利用した GaNSb/GaInN/GaNSb 構造や GaInN/GaNSb/GaInN 構造など様々な電子・正孔分離閉じ込め構造を試みる。

4. 研究成果

(1)Sb 組成の増大

GaNSb における Sb 組成増大を目指し、Sb 組成の成長パラメータ依存性を系統的に検討した。Sb 組成に大きく影響したのは、図 1 に示すように成長温度であり、成長速度、成長圧力、キャリアガス (水素または窒素) に関しては大きな依存性を示さなかった。

この検討により、Sb 組成は、成長温度を 750 以下まで低下させることで最大約 1% まで得られた。Sb 組成におけるキャリアガスの違いはあまり見られなかったが、水素を使用すると良好な X 線回折ピークが、すなわち、良好な結晶性が得られた。さらに、図 2 に示すように、その GaNSb は GaN にコヒーレントに成長していることが逆格子マッピングより確認された。

Sb 原料をトリシジメチルアンチモンに代えて GaNSb の成長を行った。しかしながら、Sb 組成の大幅な増大には至らず、結局、本事業で実現した最大 Sb 組成は 1.0% であった。

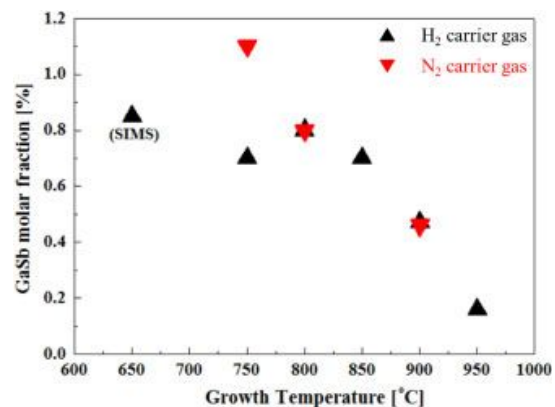


図 1 GaN 中 Sb 組成の成長温度依存性

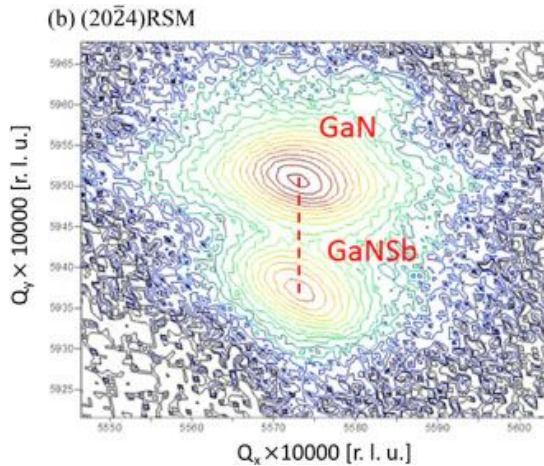


図2 GaNSb/GaN 構造の逆格子マッピング

次に、AlN への Sb 添加を行った。様々な成長温度および Sb/V 比で試料を作製した。全ての試料の表面 AFM 像を図 3 に示す。GaNSb で見られたような、低温成長時における表面平坦化の効果はほとんどみられなかった。

さらに、図 4 に示すように、920 と 1020 にて、Sb/V 供給比 4% で作製した試料の Sb 組成を SIMS 測定などから算出した。その結果、最大で 1.6% の AlSb モル分率が得られた。GaN と同程度であり、Sb 取り込みに関しては大きな差はみられなかった。

	Sb/V 比 0 %	Sb/V 比 1 %	Sb/V 比 4 %
820 °C	 RMS=14.5 nm	 RMS=12.1 nm	 RMS=15.8 nm
920 °C	 RMS=25.3 nm	 RMS=23.5 nm	 RMS=29.0 nm
1020 °C	 RMS=48.5 nm	 RMS=20.6 nm	 RMS=44.6 nm
1120 °C	 RMS=1.1 nm	 RMS=4.6 nm	 RMS=6.5 nm

図3 Sb 添加した AlN の表面 AFM 像

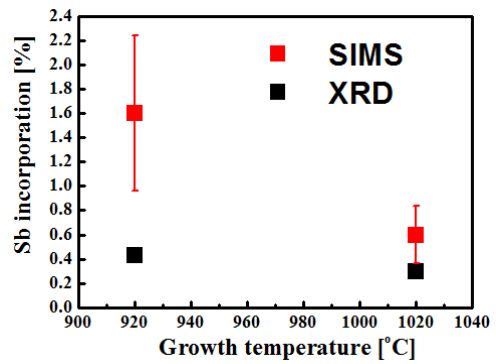


図4 AlNSb における Sb 組成の成長温度依存性

(2) Sb 添加の p 型化に対する効果

実現した約 1%GaSb モル分率の GaNSb に Mg を添加した。その結果、GaN では p 型化するのに対し、GaNSb では Mg を添加しても全て n 型になることが判明した。そこで、アンドープ GaNSb に立ち戻って、その電気的特性を評価したところ、図 5 に示すように、 10^{18}cm^{-3} 以上の n 型を示し、かつ成長温度が低いほど高い電子濃度を示すことも判明した。

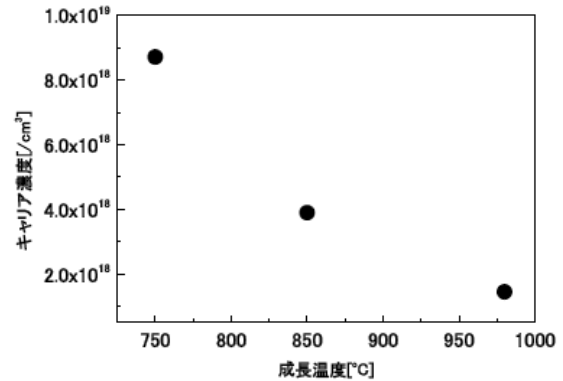


図5 アンドープ GaNSb の電子濃度の成長温度依存性

これらの試料における不純物として SIMS 測定をしたところ、ほぼキャリア濃度と同程度の酸素濃度が GaNSb 膜中に取り込まれていることが判明した。酸素は GaN 中でドナー不純物として働くため、この酸素の存在が n 型化の原因であると考えられる。一方で、酸素が混入した要因は不明であり、Sb 原料に酸素が混入していた、あるいは、Sb が Al と同様に酸素の混入を促進させる働きを持っている可能性が疑われるが、現時点では不明である。

いずれにせよ、GaNSb による高正孔濃度・低温成長 p 層の実現は極めて厳しいと判断せざるを得ない結果となった。

(3) GaInN/GaNSb 量子井戸の形成

従来の活性層である GaInN/GaN 量子井戸に Sb 原料を流して GaInN/GaNSb 量子井戸構造を作製した。その PL スペクトル、X 線回折強度曲線、そして表面 AFM 像をそれぞれ、図 6、図 7、そして図 8 に示す。比較として Sb を添加していない GaInN 量子井戸も用意した。

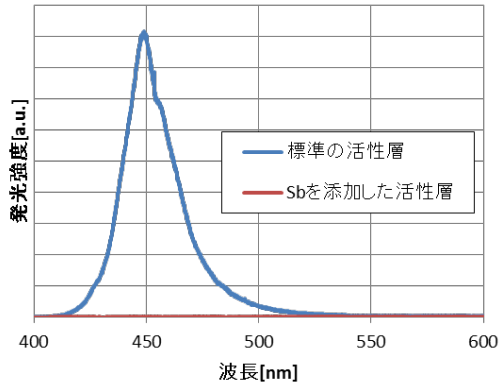


図 6 Sb 添加 GaInN 井戸の PL スペクトル

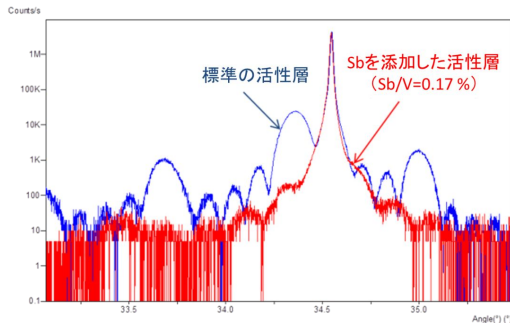


図 7 Sb 添加 GaInN 井戸の X 線回折曲線

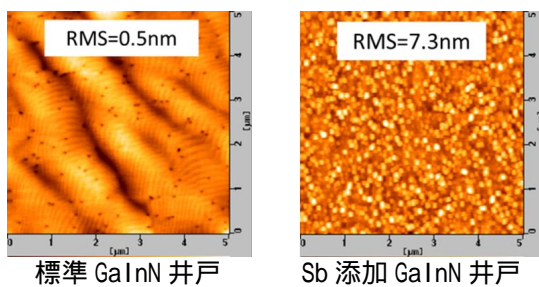


図 8 Sb 添加 GaInN 井戸の表面 AFM 像

図 6 より、Sb 原料を添加して作製した量子井戸構造では、全く発光が見られず、また図 7 からわかるように、Sb を添加した試料では、界面平坦性が大きく劣化していることも明らかになった。図 8 の試料表面の AFM 像からも試料表面の平坦性が大幅に劣化していることがわかる。このような現象は GaN に Sb を添加した場合には観測されなかったことから、In と Sb による何らかの相互作用によ

り生じたと考えられるが詳細は不明である。

また、量子井戸成長時に Sb を意図的に添加した場合に留まらず、GaNSb を最上層を含む LED 構造を連続して 4 枚成長させた場合にも、量子井戸構造の界面品質が大きく低下することも判明した。その 4 つの試料の X 線回折曲線を図 9 に示す。成長回数が進むにつれ、すなわち、成長装置に流した Sb 原料の量が増えるに従って、量子井戸からの回折強度が弱くなっていくのが明瞭に観察される。これは、成長炉内に Sb が残留し、そのわずかな Sb であっても良好な量子井戸の形成を妨げていると考えられる。また、発光特性も大きく劣化することも明らかになった。この発光特性への影響は、Sb を使用しない条件で結晶成長を何度か繰り返すと次第に発光強度が回復することからも、残留 Sb に起因していると考えられる。

以上の結果から、量子井戸に Sb を添加することはおろか、成長炉内に Sb 原料を導入することさえも発光素子形成には不相当と考えられ、以降、Sb の使用を中止した。

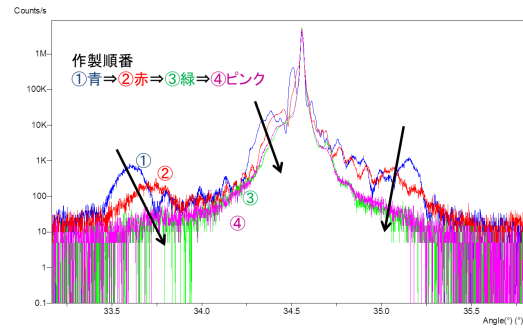


図 9 Sb 原料を導入して連続成長させた LED 構造の X 線回折強度曲線

以上より、Sb の使用が困難になったため、黄色発光を実現するための新たな方策を検討した。その結果、黄色活性層に熱的ダメージを与えないようにトンネル接合を利用した低温 p 側構造を新たに提案し、それに向けた検討を進めた。

新たに提案した構造は p-GaN/トンネル接合/n-GaN である。トンネル接合はすでに 720 という低温で成長可能なため、p-GaN と n-GaN の成長温度をどこまで低温化できるかが鍵であり、検討した。

図 10 に、p-GaN の正孔濃度の成長温度依存性を示す。850 以下で急激に正孔濃度が減少することがわかった。一方、850 であっても比較的良好的な表面平坦性が実現することもわかった。次に、n-GaN は 750 で成長させても、良好的な電気的特性が得られることがわかった。一方で、表面平坦性は大幅に劣化することがわかったが、最終層であることから、表面平坦性が損なわれても大きな問題がないと判断し、この低い成長温度を採用した。すなわち、850 の p-GaN、720 のトン

ネル接合、そして750 のn-GaNによる低温p側構造の可能性が示唆された。

青色活性層を有するLEDに上述した低温p側構造を設けた素子構造を形成した。そのI-L-V特性を図11に示す。比較として、p-GaNとn-GaNを従来の高温成長(～1000)を利用して形成した試料も用意した。わずかながら素子抵抗が上昇したものの、ほぼ同様の発光強度を示すことから、低温成長であるにも関わらず、十分な正孔注入が可能であることが実証された。

今後、黄色活性層を最適化し、この低温p側構造を利用すれば、熱的ダメージを最小限に抑えた高効率黄色発光素子が実現する可能性がある。さらに、バンドギャップが大きく屈折率が小さく、かつ成長温度が800と低いn-AlInN層を利用すれば黄色レーザーダイオードの実現も視野に入ると期待される。

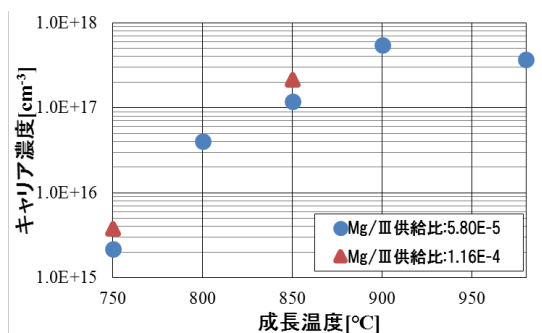


図10 p-GaN層における正孔濃度の成長温度依存性

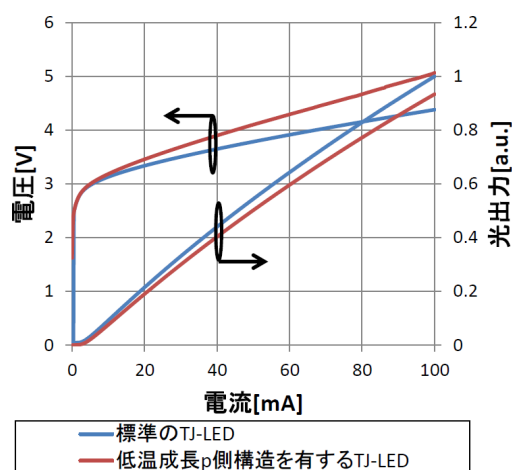


図11 低温p側構造を有する青色LEDのI-L-V特性

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1件)

D. Komori, K. Takarabe, T. Takeuchi, T. Miyajima, S. Kamiyama, M. Iwaya, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., 55 (2016) 05FD01(査読有)

〔学会発表〕(計4件)

鈴木健太、財部覚、小森大資、小出典克、竹内哲也、上山智、岩谷素顕、赤崎勇、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月、東京

小森大資、財部覚、鈴木健太、竹内哲也、上山智、岩谷素顕、宮嶋孝夫、小出典克、赤崎勇、第76回応用物理学会秋季学術講演会、2015年9月、名古屋

K. Suzuki, D. Komori, H. Sasajima, K. Takarabe, T. Takeuchi, S. Kamiyama, M. Iwaya, and I. Akasaki, LEDIA15, April 2015, Yokohama, Japan.

D. Komori, H. Sasajima, K. Takarabe, K. Suzuki, T. Takeuchi, S. Kamiyama, M. Iwaya, and I. Akasaki, LEDIA15, April 2015, Yokohama, Japan.

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：窒化物半導体発光素子及びその製造方法

発明者：竹内哲也、小森大資、財部覚、岩谷素顕、赤崎勇

権利者：名城大

種類：特許

番号：特願2015-084802

出願年月日：2015/4/17

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

竹内 哲也 (TAKEUCHI, Tetsuya)

名城大・理工学部・教授

研究者番号：10583817

(2)研究分担者

宮嶋 孝夫 (MIYAJIMA, Takako)

名城大・理工学部・教授

研究者番号：50734836