

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14232

研究課題名(和文) 再利用が可能な基板上での窒化物半導体発光素子の作製

研究課題名(英文) Fabrication of nitride-semiconductor-based light-emitters on a reusable substrate

研究代表者

船戸 充 (Mitsuru, Funato)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70240827

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、へき開・再利用可能な基板上での半導体の結晶成長およびデバイス応用に向け、ScMgAlO<sub>4</sub>基板上の窒化物半導体を検討した。GaNやInGaN量子井戸発光層の作製条件を確立し、近紫外～緑の発光ダイオード(LED)を試作したところ、従来のサファイア基板上LEDよりも強く発光した。また、ScMgAlO<sub>4</sub>基板に格子整合するIn組成17%のInGaNをベースとした量子井戸を作製し、黄緑～赤で発光を得ることに成功した。サファイア基板上量子井戸と比較すると、例えば赤色で発光強度は約40倍に増大した。提案する構造が、可視発光素子の基本構造として高いポテンシャルを持つことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated crystal growth and device application of nitride semiconductors on cleavable and hence reusable ScMgAlO<sub>4</sub> substrates. After establishing the growth conditions for GaN and InGaN quantum wells (QWs), near-UV to green light-emitting diodes (LEDs) were fabricated. The emission intensity was stronger than the conventional LEDs fabricated on sapphire substrates. Additionally, QWs based on InGaN with an In composition of 17%, which is lattice-matched to ScMgAlO<sub>4</sub>, were fabricated. These QWs emitted in the yellow-green to red spectral region. For the red-emitting QW, the emission intensity was 40 times stronger than a QW on sapphire. These achievements led us to a conclusion that the structures proposed in this study are promising for visible light-emitters.

研究分野：光材料工学

キーワード：窒化物半導体 発光素子 へき開性基板

### 1. 研究開始当初の背景

これまでのオプトエレクトロニクス発展には、半導体単結晶の成長技術が大きな役割を果たしている。例として、無欠陥 Si による LSI 系デバイスの高性能化、GaAs や InP を中心とした III-V 族半導体による赤から赤外の発光素子の実用化、SiC によるパワーデバイスの最近の進展、窒化物半導体による近紫外から緑色領域での発光素子の実用化などを指摘することができる。

特に化合物半導体では、エピタキシー成長と呼ばれる、ある単結晶基板上へ所望の機能を持った半導体薄膜多層構造を結晶成長する方法が一般的である。エピタキシー (Epitaxy) という用語は、ギリシャ語の Epi (上に) と Taxis (配列) の合成による造語であり、基板の結晶構造情報を成長層にいかにもく転写するかが高品質化の鍵であるとされてきた。これに対して本研究では、エピタキシー成長技術さらには半導体デバイス应用到に新たな価値を付加することを目標に、基板-成長層界面にごく弱い結合しか持たず、基板からの情報が限られた材料系において、デバイス品質の単結晶成長に取り組んだ。

### 2. 研究の目的

具体的には、白色発光ダイオード(LED) 応用で社会的に大きなインパクトを与えている窒化物半導体を対象とした。通常、窒化物半導体は、サファイアや窒化物半導体基板上に結晶成長するが、本研究では、 $\text{ScAlMgO}_4$  結晶を基板とした。 $\text{ScAlMgO}_4$  は成長面である (0001) 結晶面に劈開性があるため界面結合は弱く、結晶成長後に劈開によって窒化物半導体と  $\text{ScAlMgO}_4$  基板を分離できる可能性がある。本研究では、劈開性のある基板上へデバイス品質の結晶を成長する条件を確立してデバイス化を検討するとともに、 $\text{ScAlMgO}_4$  基板の特長を活かした格子整合  $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$  を利用した赤色発光構造の作製を試みた。

### 3. 研究の方法

本研究では、 $\text{ScAlMgO}_4$  結晶を窒化物半導体成長用の基板とした。図 1 に結晶構造の概略を示した ScO 層と Al/MgO 層との結合が弱く、ここで劈開性を有している。また、この  $\text{ScAlMgO}_4$  (0001) 面上に窒化物半導体を作るとき、 $a$  格子定数が  $\text{ScAlMgO}_4$  で 0.3246 nm であるのに対して、GaN では 0.3189 nm、InN で 0.3545 nm であることから、GaN との格子不整合が 1.8% と小さく、かつ組成 17% の InGaN で格子整合することが利点となる。

窒化物半導体の結晶成長前に、基板を真空中、 $800^\circ\text{C}$  で 1 時間熱処理し、表面に分子ステップと原子レベルで平坦なテラスを表出させた。その上に、現有の有機金属相成長 (MOVPE) 装置によって窒化物半導体を結晶成長した。原料にはトリメチルガリウム (TMG)、トリメチルインジウム (TMI) およびアンモニアを用いた。また、LED の試作に必要な不純

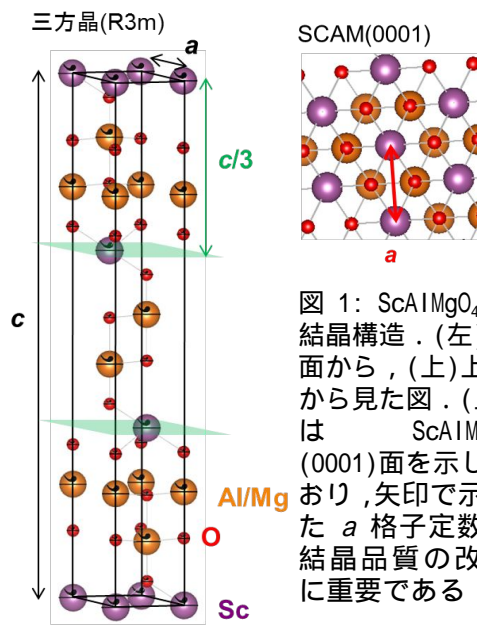


図 1:  $\text{ScAlMgO}_4$  の結晶構造。(左)側面から、(上)上面から見た図。(上)は  $\text{ScAlMgO}_4$  (0001) 面を示しており、矢印で示した  $a$  格子定数が結晶品質の改善に重要である

物添加用の原料としては、Si 用にシラン、Mg 用にビスシクロペンタジエニルマグネシウム ( $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ) を用いた。

作製した結晶の評価には、原子間力顕微鏡 (AFM)、X 線回折、フォトルミネッセンスおよびエレクトロルミネッセンスの分光分析などの手法を採用した。

### 4. 研究成果

通常用いられるサファイア (0001) 面と同一条件で、GaN を  $\text{ScAlMgO}_4$  上に成長するとピットが形成されてしまうが、低温緩衝層 (LT-GaN) の膜厚および高温成長層 (HT-GaN) の成長温度の調整によりピットフリーの GaN 薄膜を得ることに成功した。図 2 に様々な条件下で成長した  $\text{ScAlMgO}_4$  上 GaN の表面 AFM 像を示した。サファイア上での標準成長条件は、LT-GaN の膜厚が 40 nm、HT-GaN の成長温度が  $1050^\circ\text{C}$  である。やや厚い LT-GaN (65 nm) およびやや高温での HT-GaN の成長 ( $1090^\circ\text{C}$ ) が必要であった。この要因の一つとして、基板の熱伝導率の差を指摘することができる。サファイアおよび  $\text{ScAlMgO}_4$  の熱伝導率は、それぞれ

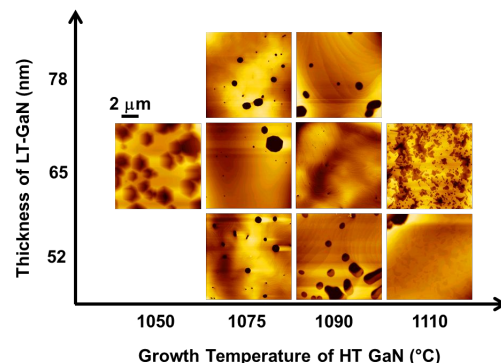


図 2: 様々な条件下で成長した  $\text{ScAlMgO}_4$  上 GaN の表面 AFM 像

れ 25 W/(m·K) および 6.2 W/(m·K) であり、基板表面で同等の温度を達成するには、ScAlMgO<sub>4</sub> をより高温にセッティングにする必要があったものと考えられる。また、基板表面の分子ステップの高さが、サファイアの 0.2 nm に対して、ScAlMgO<sub>4</sub> では 0.8 nm であることから、この段差を克服するために LT-GaN 膜厚をやや増加させる必要であったと考えられる。

X 線回折による結晶構造評価によると、同一条件で作製したサファイア基板上 GaN よりも刃状転位が減少しており ( $3.8 \times 10^8 / \text{cm}^2$ )、弱い基板/エピ層界面結合力がポジティブに働いているものと考えている。

この GaN に対して Si および Mg を添加し、それぞれ n, p 型伝導制御を試みた。予備実験として、基板構成元素の一つである Mg が GaN 膜中に混在することが二次イオン質量分析によりわかった。深さ方向に濃度の分布がなかったことから基板からの拡散よりも、基板からいったん気相に蒸発したのちに再度 GaN 膜中に取り込まれたものと考えられる。本来的には、これの抑制を考えるべきであるが、ここでは、バックグラウンドに Mg が残留していることを考慮したうえで成長条件を決定した。具体的には、Cp<sub>2</sub>Mg の流量をサファイア上の場合の 75% に減じて、膜中の Mg 濃度が同程度になるように調整した。このような調整を経て、n, p 型とも  $2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  程度のキャリア密度を得た。さらに、GaN/ScMgAlO<sub>4</sub> 上に InGaN 量子井戸を作製した。発光効率はサファイア基板上と同等であった。

以上の成果を踏まえ、可視 LED を試作した。素子構造は、ScMgAlO<sub>4</sub> 基板上に、n-GaN、InGaN/GaN 量子井戸発光層 (井戸幅 3 nm, 3 周期)、p-GaN を順次積層したもので、サファイア上で従来作製されている LED と同等の構造とした。結晶の成長後、反応性エッチングにより n 型層の一部を表出し、表面側から n, p 電極を形成した。図 3 は、電流駆動により発光させた LED の様子を示している。近紫外から緑色領域にかけての試作に成功した。電流電圧特性は、青色 LED で立ち上がり電圧 3.0 V と良好な整流性を示し、不純物添加が適切に行われていることが確認できた。発光強度は同一条件で作製したサファイア上 LED よりも大きく、このエピタキシーが発光素子の作製に向けて高いポテンシャルを持っていることが明らかとなった。

ここまでは、従来サファイア基板上で検討

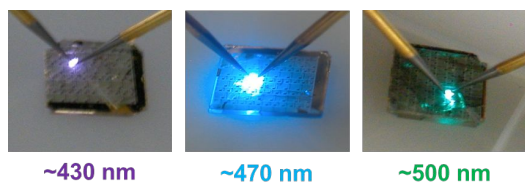


図 3: ScAlMgO<sub>4</sub> 基板上 InGaN 量子井戸 LED の発光の様子

されてきた構造が、界面結合の弱い ScMgAlO<sub>4</sub> 基板上でも作製できることを示してきた。一方、第 3 節でも述べたように、ScMgAlO<sub>4</sub> と InGaN の (0001) 面は、In 組成 17% で格子整合することから、この特長を活かして、ScMgAlO<sub>4</sub> 上に、GaN ではなく In<sub>0.17</sub>Ga<sub>0.83</sub>N を母体とした InGaN 量子井戸構造の作製条件を検討した。

まず、In<sub>0.17</sub>Ga<sub>0.83</sub>N 薄膜を ScAlMgO<sub>4</sub> 基板上に成長した。In<sub>0.17</sub>Ga<sub>0.83</sub>N を直接基板上に成長すると、表面に多数のヒロックが現れ、蛍光顕微鏡でも領域によって発光色が異なる (すなわち In 組成の空間分布の大きな) 像が得られた。そこで、格子整合の利点を失わないよう極薄 (1-2 nm) の AlN, GaN, In<sub>0.17</sub>Ga<sub>0.83</sub>N を低温バッファとして 700°C で形成し、その上により高温 (850°C 近傍) で In<sub>0.17</sub>Ga<sub>0.83</sub>N を作製すること検討した。その結果、低温成長 In<sub>0.17</sub>Ga<sub>0.83</sub>N 層を 2 nm 挿入することにより、表面の構造および蛍光像の均一化を図ることに成功した。また、X 線回折による逆格子マッピングから、ScAlMgO<sub>4</sub> 基板上 In<sub>0.17</sub>Ga<sub>0.83</sub>N 薄膜がほぼ無歪で成長していることを確認した。格子整合の効果が現れている。

このような InGaN 薄膜を、830 から 880°C の間で成長温度を変えて作製した。In 組成を X 線回折で見積もった結果を図 4 に示す。サファイア基板上では、温度の上昇に伴い In 組成が単調に減少している。これは、蒸気圧の高い In が高温では蒸発しやすいことに起因しており、従来観察されていた結果である。一方、ScAlMgO<sub>4</sub> 基板上でも高温ほど In が入りにくくなるが、単調減少ではなく、845-860°C あたりでいったん一定値となる。この一定値は In 組成 17% に相当していることから、基板との格子整合効果により、成長温度に組成が依存しない、組成引き込み効果ともいえるべき現象が起こっていると考えられる。この効果は、薄膜における組成の再現性を高めるために有効であると期待される。

ScAlMgO<sub>4</sub> 基板上に格子整合 In<sub>0.17</sub>Ga<sub>0.83</sub>N 薄膜 (約 270 nm) を形成後、6 周期の In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>N / In<sub>0.17</sub>Ga<sub>0.83</sub>N ( $y > 0.17$ ) 量子井戸発光層を作製した。In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>N 井戸層の膜厚は 2 nm とした。図 5 に室温におけるフォトルミネッセンス

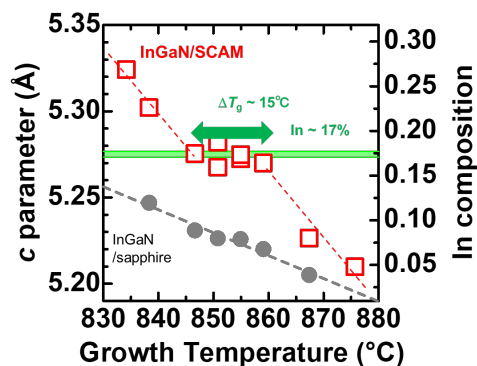


図 4: 様々な成長温度で作製した InGaN の In 組成

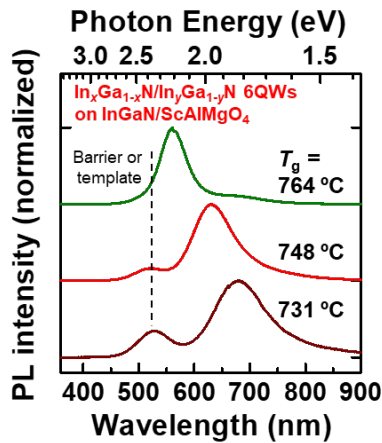


図 5: 様々な成長温度で作製した  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N} / \text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$  ( $y > 0.17$ ) 量子井戸からの室温フォトルミネッセンス

ペクトルを示す．波長 560-680 nm の範囲内で発光する量子井戸構造の作製に成功した．発光色としては，黄緑から赤色領域に相当している．

現在，サファイア上 GaN をベースとした LED の外部量子効率，青色 (波長 444 nm) で最高値 (84.3%) を示すが，それより長波長化すると徐々に低下し，緑色 (529 nm) で 29.5%，赤色 (629 nm) で 2.9% となる．このような発光の長波長化に伴う効率の低下に対して，ScAlMgO<sub>4</sub> 基板の格子整合  $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$  テンプレートが有効な対策となりうることを確認するために，サファイア基板上と ScAlMgO<sub>4</sub> 基板上に InGaN 量子井戸を作製し，室温における発光強度を比較した．図 6 に発光強度を発光波長の関数としてプロットした．長波長になるほど，ScAlMgO<sub>4</sub> 基板の InGaN ベース量子井戸のほうが強く光るようになり，例えば約 625 nm の赤色と比較すると，その強度比は約 40 倍にも達した．

図 7 には，室温において観察した蛍光顕微鏡

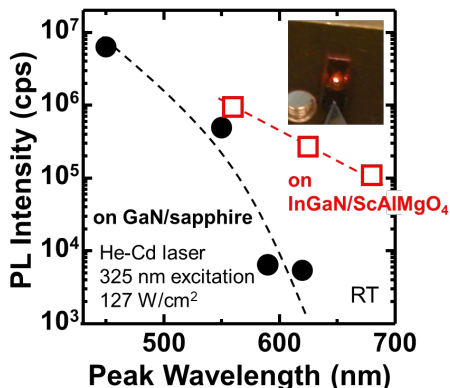


図 6: サファイアと ScAlMgO<sub>4</sub> 基板上に作製した  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  量子井戸からの室温発光強度の発光波長依存性

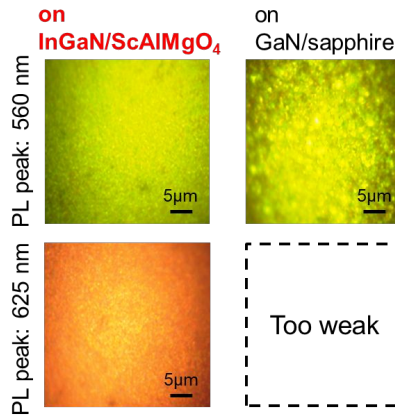


図 7: サファイアと ScAlMgO<sub>4</sub> 基板上に作製した  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  量子井戸の蛍光顕微鏡像

鏡像を示した．ScAlMgO<sub>4</sub> 基板上に作製した量子井戸において，明らかに発光の均一性が増しており，格子整合  $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$  テンプレートを用いる効果が現れている．また，サファイア上では，625 nm 程度の赤色発光が顕微鏡下で観察できないのに対して，ScAlMgO<sub>4</sub> 基板上では観測できている．このことも発光強度増大の効果である．

サファイア上の GaN ベース量子井戸構造では，量子井戸における In 組成が増える (発光の長波長化に相当) に従って，GaN と InGaN の格子不整合が大きくなるため，歪誘起ピエゾ分極による輻射再結合確率の低下やミスフィット転位の導入による非輻射再結合確率の増大が起こり，内部量子効率が低下する．一方 ScAlMgO<sub>4</sub> 基板上では，無歪の  $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$  をベースとすることにより，量子井戸における歪が低減するため，ピエゾ分極や格子不整合の影響が抑制されたのではないかと考えられる．

確認のためフォトルミネッセンスの温度依存性を測定した．低温での非輻射再結合を無視するという近似を採用すれば，低温発光強度で規格化した発光強度は各温度での内部量子効率を与える．(この近似は，極低温においてはキャリアの熱速度が 0 になることから，キャリアがほとんど非輻射中心に捕獲されないと仮定することと等価) 赤色発光量子井戸 (室温で約 625 nm) に関する測定結果を図 8 に提示した．室温における規格化発光強度がサファイア上で 0.35% になるのに対して，ScAlMgO<sub>4</sub> 基板上では 13.6% を維持している．この差が図 6 における約 40 倍の室温発光強度の比になって現れており，発光強度の増大が内部量子効率の改善によるものであることを裏付けている．

前述したように，ScAlMgO<sub>4</sub> 基板上量子井戸において歪が低減できているならば，輻射再結合確率が増大していることが期待される．そのことを実験的に検証するために，5 K に

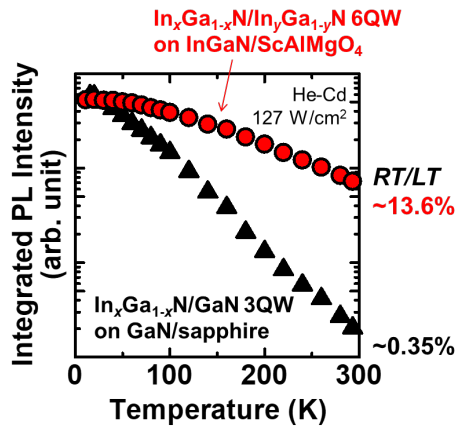


図 8: サファイアと ScAlMgO<sub>4</sub> 基板上に作製した、室温において 625 nm で発光する In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 量子井戸からのフォトルミネッセンス強度の温度依存性

において、時間分解フォトルミネッセンス法により発光寿命を計測した。測定温度を 5 K にしたのは、極低温にすることにより非輻射再結合の影響を極力排除するためである。図 9 に赤色発光量子井戸のフォトルミネッセンスの減衰曲線を示した。発光のピーク付近で観測した。二つの寿命成分を仮定して  $I(t) = A_0 \exp(-t/\tau_0) + A_1 \exp(-t/\tau_1)$  でフィットしたところ、サファイア上 GaN ベース量子井戸では、380 ns と遅い再結合過程が観察された。一方、InGaN ベース量子井戸の場合、寿命は 165 ps であった。これらは主として輻射再結合過程によって律速された寿命であることを考慮すると、前者は、大きな歪による低い輻射再結合確率を、後者は、歪の低減による輻射再結合確率の増大を示唆している。寿命には歪以外の影響も含まれるため、歪の効果の定量は今後の課題であるが、観察された高い輻射寿命から、窒化物半導体による高効率な長波長発光素子用の基板として、ScMgAlO<sub>4</sub> が高いポテンシャルを持つことが明らかとなった。

ScAlMgO<sub>4</sub> 基板上の InGaN 膜は、意図的には不純物を添加されていないが、十分な n 型伝導を持っていた。逆に、そのために p 型伝導制御が現時点では困難であった。そこで p 型層としては GaN を用いたヘテロ接合ダイオードを作製したところ、弱いながら整流性は確認できた。ただし、発光の観察には至っておらず、今後、原因の究明とその解決を図っていく必要がある。

本研究の実施により、ScMgAlO<sub>4</sub>(0001)面上で、GaN ベースの近紫外～青緑色 LED を試作し、その特性が従来のサファイア上 LED よりも優れていることを実証した。さらに、より長波長の赤色領域では、従来構造よりも優れた発光特性を持つ量子井戸構造の作製に成功した。今後は、赤色領域でのデバイス化をさらに進めるとともに、基板の(0001)面での劈開性を利用して、作製した LED 構造を基板

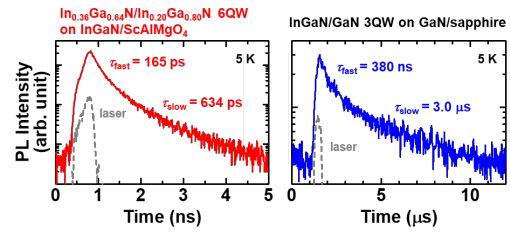


図 9: サファイアと ScAlMgO<sub>4</sub> 基板上に作製した、赤色発光する In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 量子井戸からのフォトルミネッセンス減衰特性。測定温度は 5 K

成長層界面で剥離し、基板を再利用することを検討することが重要であると考えている。予備実験として、ナイフによる剥離を試みたところ、窒化物半導体と基板との界面ではない、必ずしも意図しない部分で劈開することがわかっている。この特性は、基板を再利用するにあたっては、大きな支障にはならないと考えられるが、一方で、剥離したデバイスの利用としては、デバイス側に残った ScMgAlO<sub>4</sub> を除去する必要があるため、今後、基板再利用とデバイス化が両立するような手法の確立が必要である。

## 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)

[学会発表](計 5 件)

T. Ozaki, M. Funato, and Y. Kawakami, Compositional pulling effect of InGaN films grown on ScAlMgO<sub>4</sub> (0001) substrates by metal-organic vapor phase epitaxy, Intern. Workshop on Nitride Semiconductors (Orlando, USA, 2016), A2.4.05.

尾崎拓也, 船戸充, 川上養一, ScAlMgO<sub>4</sub> (0001)基板上 InGaN 薄膜における組成引き込み効果, 第 8 回窒化物半導体結晶成長講演会 (京都大学, 2016), Mo-9.

尾崎拓也, 船戸充, 川上養一, ScAlMgO<sub>4</sub> (0001)基板上 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 薄膜における格子整合近傍での組成引き込み効果, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 (朱鷺メッセ, 2016), 15p-A21-4.

Y. Kawakami, T. Ozaki, and M. Funato, Impact of InGaN epitaxy lattice matched to ScAlMgO<sub>4</sub> substrates on future photonic devices, 12<sup>th</sup> International Conference on Nitride Semiconductors (Strasbourg, France, 2017), A4.1 (Invited).

船戸充, 川上養一, 窒化物半導体における輻射・非輻射再結合過程, 第 9 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会 (北海道大学, 2017), T-Th-1 (招待講演).

〔その他〕

ホームページ：ScAlMgO<sub>4</sub>基板上への可視発光  
ダイオードの作製

[http://www.optomater.kuee.kyoto-u.ac.jp/research\\_4.html](http://www.optomater.kuee.kyoto-u.ac.jp/research_4.html)

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

船戸 充 (FUNATO, Mitsuru)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号： 7 0 2 4 0 8 2 7

### (2)研究分担者

川上 養一 (KAWAKAMI, Yoichi)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号： 3 0 2 1 4 6 0 4