

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560330

研究課題名（和文） 水蒸気プラズマ処理による GaN 系半導体の発光増大機構の解明と発光デバイスへの応用

研究課題名（英文） Study of the mechanism of luminescence enhancement in GaN-based semiconductors by water vapor plasma treatment and its application to light emitting devices

研究代表者

上浦 洋一（KAMIURA YOICHI）

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：3003244

研究成果の概要（和文）：照明用白色発光ダイオードの高効率化への応用を目指して、白色生成の元になる GaN 系半導体青色発光の高効率化を材料学的アプローチにより研究した。さまざまなガス種（水蒸気、水素、酸素）を用いたプラズマ処理の条件を最適化することにより 10～20 倍の発光増大を達成した。これが原子状水素の効果であることを明らかにし、高効率白色発光ダイオードを開発するための新しい技術的方向性を提示した。以上の結果は地球の低炭素化や環境保全に寄与するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In the present study, we have investigated how to enhance the efficiency of blue emission from GaN-based semiconductors, which make the base of white light emission, through an materials approach to aim the application to the highly efficient white-light emitting diodes for lighting. We have attained 10 to 20 times enhancement of blue emission by optimizing the conditions of plasma treatments using various gas species (water vapor, hydrogen, oxygen). We have found that this enhancement is due to the effects of atomic hydrogen, and have presented a new technical trend to develop highly efficient white-light emitting diodes. The present results may contribute to the carbon reduction and preservation of ecological environment of the earth.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：照明、白色発光ダイオード、GaN 系半導体、青色発光、プラズマ処理、発光増大、水素、環境保全

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年照明用途の白色発光ダイオード(LED)が続々と開発され、その発光効率は蛍光灯に匹敵するまでになった。しかし、白色LEDが蛍光灯に置き換わるためには、初期設

置費用面での不利をカバーし得るだけのさらなる高効率化が不可欠である。このような高効率白色LEDが開発され蛍光灯の置き換えが実現すれば、白色LEDの長寿命性、高効率性、廃棄の無害性などのメリットにより、省

資源、省エネルギー、地球温暖化防止、脱水銀など地球環境保全に大きく寄与するばかりでなく、国内だけで1兆円を超える照明機器市場を擁する産業界へのインパクトは計り知れない。白色 LED の効率を高めるには、白色生成の元になる青色発光の高効率化と青色を赤色・緑色へと変換する蛍光体の高効率化が必要であるが、中でも青色発光の高効率化は最重要課題である。

従来の研究は、GaN 系半導体の薄膜成長技術、デバイス構造の最適化、電極形成技術などデバイス特性に直結する技術的課題に注力しながらめざましい進歩を遂げた。しかし、これらの技術は近年成熟しつつあり、さらなる高効率化を目指すためには異なった視点からのアプローチが必要とされている。中でも、材料学的アプローチは成果が出るまでに時間がかかるため、熾烈なデバイス開発競争の中では試す余裕もなく顧みられることはなかった。

(2) そこで、申請者らは今が材料面からデバイス特性の向上を目指す好機と捉え、特に結晶欠陥の視点からそれが GaN 系半導体の発光特性に及ぼす影響を明らかにし、結晶欠陥を制御することにより発光効率の向上を目指すアプローチをとることにした。これまで、GaN の青色発光の増大を目指して GaN の結晶成長後に熱処理やプラズマ処理などが試みられてきた。まず、結晶成長中に侵入した水素が Mg アクセプタを電気的に不活性化する、いわゆる Mg の水素パシベーションを 600°C 以上での窒素雰囲気熱処理で取り除き、Mg アクセプタを電気的に活性化する技術が広く用いられている。この熱処理温度を 400°C 以下に下げたために、酸素雰囲気での熱処理、窒素プラズマ処理、高周波強電界中での熱処理などが行われてきたが、青色発光の増大には必ずしも成功していない。最近申請者らは GaN 青色発光の効率アップを目指して、Mg をドーブした p 型 GaN 基板を水蒸気リモートプラズマ処理 (H₂O RPT) することにより、青色発光が 1 桁以上 (最大 20 倍) 強くなることをフォトルミネセンス (PL) 法により発見した。またこの増大効果が処理温度 300-400°C で最大になり 600°C 以上では消失することを明らかにした。さらに水蒸気プラズマの発光分析により、プラズマから高効率で発生する原子状水素が重要な役割を担っていることを突き止めた。プラズマ処理により電気抵抗は変化しないことから、この効果は Mg の水素パシベーションによるものではなく全く新しい現象である可能性がある。さらにその後の研究により、Si をドーブした n 型 GaN 基板も H₂O RPT により青色発光が 3-8 倍強くなり、同時に深い電子準位からのものと思われる電子スピン共鳴 (ESR) 信号が H₂O RPT によ

り消えていくことも明らかにした。しかしながら、この ESR 信号の起源は明らかではない。申請者は、この新規な現象のメカニズムを材料学的アプローチから解明することができれば、GaN 系半導体に最適な H₂O RPT を施して白色 LED の発光効率を大幅にアップすることができると考え、本研究課題を着想した。

2. 研究の目的

本研究計画では、GaN 系半導体の青色発光を増大あるいは阻害する要因を原子オーダーの結晶欠陥の視点から調べる。次に、H₂O RPT がもたらした発光増大効果ができるだけ高い温度まで持続することは、本研究の成果を実デバイス製造プロセスへ応用する上で極めて重要な条件であることを考慮し、H₂O RPT の効果が高温まで安定に持続するかどうかを、さまざまな条件での熱処理により調べる。最後に、研究で得られた成果を踏まえて、高効率白色 LED を開発するための新しい技術的方向性を提示する。

3. 研究の方法

(1) これまでの研究成果を踏まえ、GaN 基板の青色発光増大に対する RPT の最適処理条件を PL 法により探索する。この時ガス種 (H₂O、H₂、O₂) の違いによる影響を調べる。PL の励起強度依存性、熱処理温度依存性を調べ、発光に関与するセンターの電子準位を決定し、発光センター、発光機構を検討する。次に、発光に対する RPT の最適処理条件を探索し、本研究を総括する。

(2) 用いた試料

In と Ga の組成比が 1:9 である Mg doped p-type In_{0.1}Ga_{0.9}N を使用した。試料の積層構造を図 1 に示す。この試料は 2 インチのサファイア基板の c 面上に MOCVD 法によって成膜されたものである。InGaN 層の膜厚は 100 nm であり、Mg 密度は約 1×10²⁰ cm⁻³ である。

(3) 実験手順

ウエハから割り出したサンプルに対し評価実験を処理実験の前後に行った。評価実験として PL 測定を、また処理実験として RPT と Ar または N₂ 雰囲気中熱処理を行った。

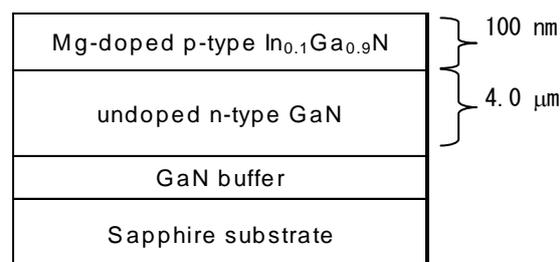


図 1. 試料の積層構造

4. 研究成果

(1) 発光に対する RPT 効果

ガス種 (H_2O , H_2 , O_2) を変えて 300°C で 80 分間の RPT を行った場合の PL スペクトル変化を図 2-4 に示す。

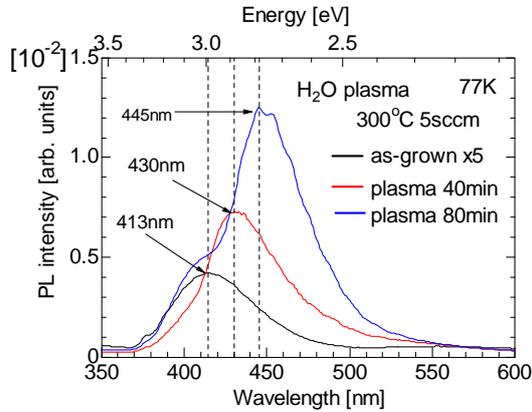


図 2. H_2O RPT による PL スペクトルの変化

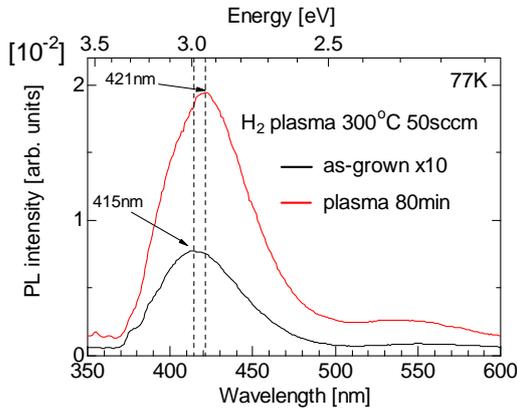


図 3. H_2 RPT による PL スペクトルの変化

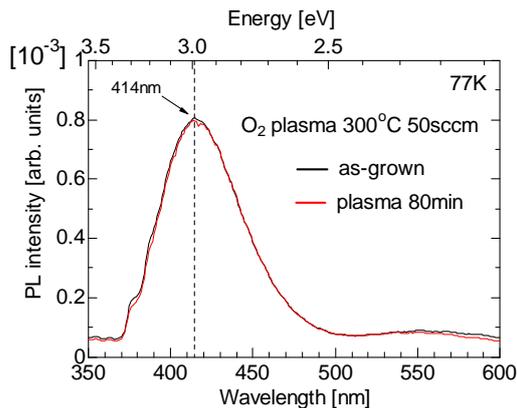


図 4. O_2 RPT による PL スペクトルの変化

その結果、 H_2O RPT と H_2 RPT の場合のみ発光が強くなることがわかった。このことより両プラズマに共通して含まれる原子状水素が関わっていることがわかった。しかし両プラズマ処理で強くなった発光のピーク波長は

異なっている。 H_2O RPT 後ではピークが長波長側へシフトしているのに対して、 H_2 RPT 後では as-grown のピーク波長と変化がない。このことは H_2O RPT 後の発光と as-grown および H_2 RPT 後の発光とは発光機構が異なることを示唆している。そこで発光ピーク波長に対する励起強度依存性を調べた。

(2) 発光の励起強度依存性

as-grown と H_2O RPT および H_2 RPT 後の発光の励起強度依存性をそれぞれ図 5, 6, 7 に示す。as-grown 発光と H_2 RPT 後の発光はいずれも励起強度依存性がないのに対して、 H_2O RPT 後の発光は励起強度を強くするにつれてピークが 451nm から 440nm へとブルーシフトした。これらの結果より、 H_2 RPT 後の発光は as-grown 発光と同じ機構によるものであり、一方 H_2O RPT 後の発光はそれらとは異なる機構によるものであると結論できる。

以上の結果をまとめると、 H_2O RPT 後の発光は as-grown 発光や H_2 RPT 後の発光とは異なるピーク波長を持ち、かつ励起強度依存性も異なる。このことを考慮すれば以下の結論が

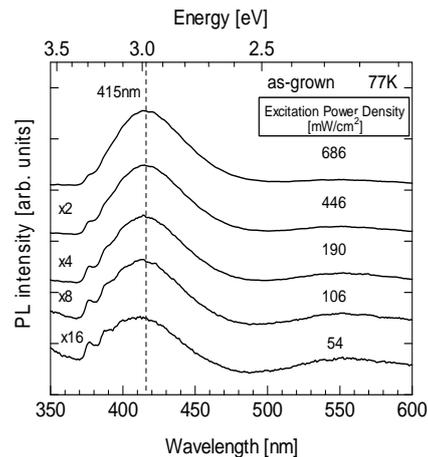


図 5. as-grown での発光スペクトルの励起強度依存性

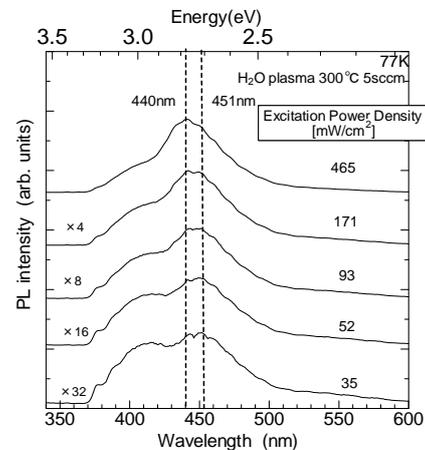


図 6. H_2O RPT 後の発光スペクトルの励起強度依存性

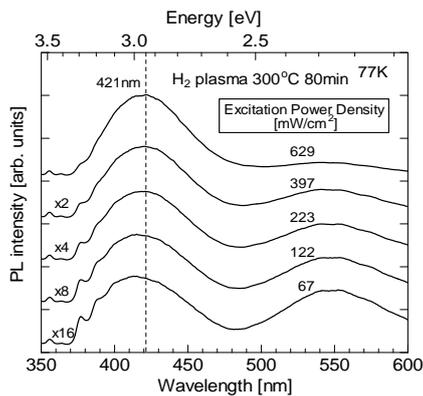


図 7. H₂ RPT 後の発光スペクトルの励起強度依存性

導かれる。① 発光増大には水素が関与した以下の2つの機構が寄与している。② 一つは原子状水素による非発光欠陥の不活性化であり、他の一つは水素と酸素に関係した新たなドナーの形成である。このドナーと Mg アクセプタがドナー・アクセプタ・ペア (DAP) 発光に関与している。③ H₂ RPT では非発光欠陥の不活性化のみが生ずるが、H₂O RPT では両者の発光機構が働く。

(3) 発光の熱的安定性

① As-grown 発光

as-grown サンプルに対し 300-600°C において Ar 雰囲気中で 30 分間の熱処理を行った。各温度での熱処理後の発光強度を as-grown での発光強度で規格化した強度比の熱処理による変化を図 8 に示す。400°C 以上の熱処理により as-grown 発光が弱くなり始め、600°C の熱処理でほぼ消失することが分かる。

次に、600°C での熱処理により as-grown 発光がほぼ消失したサンプルに対して、300°C で 80 分間 H₂O RPT を行った時の PL スペクトル変化を図 9 に示す。415 nm の as-grown 発光が熱処理により約 1/10 に減少した後、300°C で 80 分間の H₂O RPT により as-grown 発光の約 13 倍まで増大した。この時ピーク波長は 433 nm であり、as-grown 発光より長波

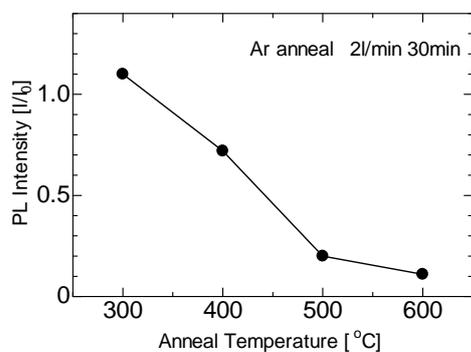


図 8. Ar 雰囲気中熱処理による as-grown 発光の強度変化

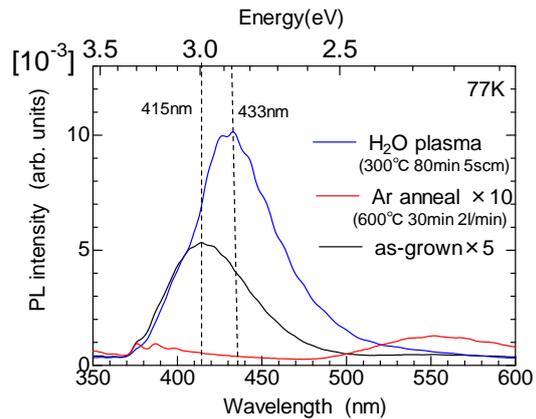


図 9. 600°C 熱処理により as-grown 発光がほぼ消失した後の H₂O RPT による PL スペクトル変化

長側にシフトしている。熱処理雰囲気の Ar ガスを窒素ガスに変えても同じ結果が得られた。以上の結果は以下のように解釈される。熱処理により as-grown の発光が減少したのは、成膜時に原子状水素によって不活性化されていた非発光欠陥が熱処理により再活性化したためである。この非発光欠陥はその後の H₂O RPT により不活性化され as-grown 発光が増大すると同時に 433 nm に新たな発光ピークが現れる。このピークが DAP 発光によるものであることは、励起強度依存性を調べる実験において励起光を強くするにつれてピークが 450 nm から 432 nm へとブルーシフトすることから確認済みである。

② H₂O RPT により増大した発光

H₂O RPT により増大した発光においても、その熱的安定性を明らかにする実験を行った。その結果を as-grown 発光の強度変化とともに図 10 に示す。as-grown 発光は 300-400°C での N₂ 雰囲気中熱処理によりほとんど弱くならない (図 8 の Ar 雰囲気熱処理結果と同様) のに、H₂O RPT により増大した発光は同じ条件の熱処理により半分程度に弱くなっている。このことは、後者の熱的安定性が低いことを示している。

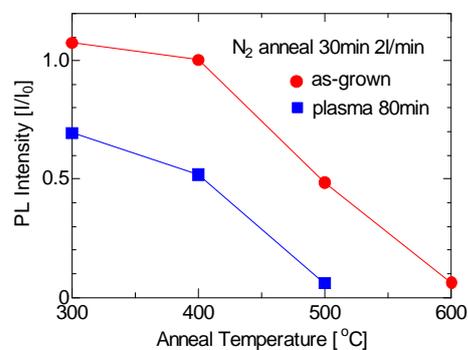


図 10. N₂ 雰囲気中熱処理による as-grown 発光と H₂O RPT により増大した発光の強度変化

(4) 発光機構

as-grown および H₂ RPT 後で観測されている 415 nm の発光は n 型では観測されず、p 型に特有な発光である。また、励起光強度を変化させてもピークシフトしないことから DAP 発光ではない。In_{0.1}Ga_{0.9}N のバンドギャップは 3.07 eV であり、Mg アクセプタの準位は価電子帯上端から 60~120 meV の準位にあることが報告されている。よって伝導帯下端と Mg アクセプタの準位のエネルギー差は 2.95~3.01 eV つまり 412~420 nm の発光に相当し、415 nm 発光のピーク値と一致する。以上より、この発光は伝導帯の電子と Mg アクセプタ準位の正孔との再結合によるものであると結論できる。

一方、H₂O RPT 後の発光は水素と酸素に関与した新たなドナーと Mg アクセプタとの間の DAP 発光によるものであると考えられる。この考えに基づいて励起強度依存性を解析した結果、このドナーの電子準位が伝導帯の下端より 0.2~0.3 eV 下にあることがわかった。

(5) プラズマ処理の最適化

H₂O RPT と H₂ RPT はいずれも発光を増大させる効果があり増大率も同程度である。しかし、発光増大機構は異なる。H₂O RPT 後の発光は DAP 発光によるものであり、H₂ RPT は伝導帯の電子と Mg アクセプタ準位の正孔との再結合によるものである。前者は励起強度が変化することによって発光波長が変化し、発光デバイスとしてみた場合好ましくない。また、熱的安定性が低いので、デバイス製造プロセスにおける熱負荷に弱い。これらの点から、発光デバイスへの応用としては H₂ RPT により非発光欠陥の不活性化をして発光増大を図ることがより適切であると考えられる。処理条件としては、300°C で 80 分間を目安としてさらに詳細な条件を詰めることにより最適化を図るのがよいと考えられる。

(6) 結論と総括

- ① H₂O RPT と H₂ RPT による発光増大には水素が関与した以下の 2 つの機構が寄与している。
- ② 一つは原子状水素による非発光欠陥の不活性化であり、他の一つは水素と酸素に関与した新たなドナーの形成である。このドナーと Mg アクセプタが DAP 発光に関与している。
- ③ DAP 発光の励起強度依存性を解析した結果、このドナーの電子準位が伝導帯の下端より 0.2~0.3 eV 下にあることがわかった。
- ④ H₂ RPT では非発光欠陥の不活性化のみが生ずるが、H₂O RPT では両者の発光機構が働く。
- ⑤ 熱処理により as-grown の発光が減少したのは、成膜時に原子状水素によって不活性化されていた非発光欠陥が熱処理により再活

性化したためである。

⑥ プラズマ処理としては、H₂ RPT により非発光欠陥の不活性化をして発光増大を図ることが適切であり、処理条件としては 300°C で 80 分間を目安としてさらに詳細な条件を詰めることにより最適化を図る。

⑦ 以上の結果は照明用白色 LED の高効率化に応用可能であり、地球の低炭素化や環境保全に寄与するものと考えられる。

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 11 件)

- ① 藤原翔太、竹中俊明、上浦洋一、石山武、山下善文
「In_{0.1}Ga_{0.9}N の発光に対するプラズマ処理とアニールの効果」
応用物理学会中国四国支部 2011 年度支部学術講演会、2011 年 7 月 30 日、鳥取市
- ② 松田洋平、上浦洋一、石山武、山下善文
「AlGaIn 発光に対する水蒸気プラズマ処理効果」
応用物理学会中国四国支部 2010 年度支部学術講演会、2010 年 7 月 31 日、高知市
- ③ 藤原翔太、上浦洋一、石山武、山下善文
「水素・水蒸気混合プラズマを用いた InGaIn 発光の増大」
応用物理学会中国四国支部 2010 年度支部学術講演会、2010 年 7 月 31 日、高知市
- ④ 竹中俊明、上浦洋一、石山武、山下善文
「水蒸気プラズマ処理を用いた InGaIn 発光の増大」
応用物理学会中国四国支部 2010 年度支部学術講演会、2010 年 7 月 31 日、高知市
- ⑤ 竹中俊明、上浦洋一、石山武、山下善文
「InGaIn 発光へのリモートプラズマ処理の影響」
2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会、2010 年 3 月 18 日、平塚市
- ⑥ T. Takenaka, Y. Kamiura, T. Ishiyama, Y. Yamashita
④ treatment on photoluminescence in GaN-based semiconductors」
2nd International Conference on Silicon Photonics、2010 年 1 月 22 日、Cambridge
- ⑦ 竹中俊明、上浦洋一、石山武、山下善文
「プラズマ処理による InGaIn の発光評価」
応用物理学会多元系機能材料研究会 2009 年年末講演会、2009 年 12 月 12 日、倉敷市

- ⑧ 上浦洋一、竹中俊明、朝日淳平、石山武、山下善文
「水蒸気プラズマ処理による InGaN の発光増大」
日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 25 日、熊本市
- ⑨ Y. Kamiura、T. Takenaka、T. Ishiyama、Y. Murakami、C. Takenaka、Y. Yamashita
「Luminescence Enhancement in InGaN and ZnO by Water Vapor Remote Plasma Treatment」
13th International Conference on Defects--Recognition、Imaging and Physics in Semiconductors、2009 年 9 月 16 日、Wheeling
- ⑩ 竹中俊明、上浦洋一、石山武、山下善文
「水蒸気プラズマ処理による InGaN の発光増大」
2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会、2009 年 9 月 11 日、富山市
- ⑪ 竹中俊明、上浦洋一、石山武、山下善文
「InGaN の発光に対するプラズマ処理効果」
応用物理学会中国四国支部 2009 年度支部学術講演会、2009 年 8 月 1 日、東広島市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上浦 洋一 (KAMIURA YOICHI)
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号：30033244

(2) 研究分担者

山下 善文 (YAMASHITA YOSHIFUMI)
岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号：80251354
関口 隆史 (SEKIGUCHI TAKASHI)
物質・材料研究機構・
半導体材料センター・グループリーダー
研究者番号：00179334

(3) 連携研究者

石山 武 (ISHIYAMA TAKESHI)
岡山大学・大学院自然科学研究科・助教
研究者番号：40314653