

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360008

研究課題名(和文)窒化物半導体のナノボイドエピタキシーと深紫外光の発光制御

研究課題名(英文) Nano-void epitaxy of III-nitride semiconductors and controlling light emitting properties of deep-UV light

研究代表者

平松 和政 (Hiramatsu, Kazumasa)

三重大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50165205

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ナノボイドエピタキシーを用いた窒化物半導体の高品質化結晶の作製と深紫外発光デバイスの発光制御を目的として研究を行った。減圧MOVPE法を用いたAlNの結晶成長とAlGaIn量子井戸構造の作製を行い、高品質なAlN結晶やAlGaIn量子井戸構造を得ることができ、ピーク波長が約250nmの電子線励起発光素子を実現することができた。

また、基板となるサファイア基板を加工することで光取り出し効率を45%も改善することができ、バイナリ型回折凹レンズによりLEDの配光制御を実現することができた。以上の結果より高効率の深紫外発光素子を実現するために必要な技術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 study, the fabrication of high quality III-nitride semiconductors and the controlling light emission properties of deep UV light emitting device are carried out. The high quality AlN layer and the AlGaIn quantum well structures are obtained by low pressure MOVPE system. Furthermore the light emitting device excited by electrons are fabricated. The light emission at the wavelength of 250nm is realized.

Then, by etching sapphire substrate, the 45%-light-extraction-efficiency is improved. Furthermore, the binary diffractive concave lens can control the luminosity distribution of LEDs. From these results, the knowledges and techniques of realizing deep-UV light emitting devices with high performance can be obtained through this study.

研究分野：半導体工学、結晶成長、オプトエレクトロニクス

キーワード：窒化物半導体 ナノボイドエピタキシー 窒化アルミニウム 量子井戸構造 紫外線発光素子 光取り出し効率 配光制御

### 1. 研究開始当初の背景

< AlGaN 半導体を用いた電子線励起深紫外発光デバイスの課題 >

窒化物半導体は、バンドギャップが InN の 0.7eV から AlN の 6.2eV までの広範囲にわたるため、深紫外～赤外領域までの広い波長範囲での発光デバイス応用が期待されている。特に、短波長可視～近紫外領域(400-280nm)の LED は実用化が進んでいる。一方、深紫外領域(280-200nm)では、p 型 AlGaN が実現困難なため、発光効率、発光出力が低い。この波長領域では、n 型 AlGaN のみで実現可能な電子線励起発光デバイス実用化の可能性をこれまでの研究で示してきた(平松等, Appl Phys Exp 2011 など)。しかし、内部量子効率 50%程度(川上等 Nature Photon 2010)と低く結晶性のさらなる向上が必要である。また、デバイスの光取出し効率が 5%程度と極めて低く、かつ紫外領域において配光特性(偏光特性、伝搬特性)の制御も全く未解決である。このため、図 1 に示すように AlN、AlGaN の大幅な品質向上とデバイスの紫外線の光制御性の向上が不可欠である。

< ボイドを用いた窒化物半導体の高品質化技術の実績 >

申請者は、これまで窒化物半導体の結晶成長における高品質化技術の開発に取り組んできた。GaN では、選択成長(平松等, J.Cryst.Growth 1994)の役割が大きく、これにより低欠陥密度化やデバイスの高性能化が実現できた。一方、AlGaN、AlN の選択成長は困難であるため、凹凸基板を用いた擬選択成長や図 2 のようなボイド(空隙)の制御により、転位密度の低減、クラックフリーを実現してきた(平松等, Phys Stat Sol(c) 2011 など)。この成果より、ボイド形成が Al 系窒化物半導体エピタキシーで不可欠な技術であることが分かった。

< 上記実績に基づきナノボイドを用いた結晶高品質化と深紫外領域の発光制御を目指す >

LED の光制御に関して、回折レンズを用いた配光制御に関する成果を得た(平松等, Opt Rev 2009 など)。これらの成果を積極的に発展させ、深紫外領域での光制御技術について、下記(a)と(b)(図 3(a)、(b)参照)を目指す。(a)ストライプナノボイド型光制御。周期的なストライプボイドをエピタキシーにより形成し、AlN 結晶の高品質化と同時に深紫外光の光取出し効率の向上(5%から 50%へ)と配光特性の制御(偏光方向: E c E c へ、伝搬方向: a 軸 c 軸方向へ)を目指す。(b)円形ナノボイド型光制御。円形ナノボイドをエピタキシーにより形成し、新規のアイデアである、回折レンズの原理に基づいた深紫外光の高密度集光を実現する。

ボイドによる光制御は、UCSB( Appl. Phys. Lett., 2011 ) や京大( Nature Photon 2010 )

が報告されているが、本提案は「深紫外光の制御を目指している点」、「円形ナノボイドにより光の高密度集光を目指す点」が、独創的である。

### 2. 研究の目的

上記の研究背景を踏まえ、本研究期間に次のことを達成することを目指して研究を行う。

- (1) ナノボイドエピタキシー技術の確立  
様々な形状のナノボイドを結晶成長で作製する。例えばストライプや円形である。また、ナノレベルでのボイド構造制御を通して、エピタキシー機構を解明する。
- (2) ナノボイドエピタキシー技術に基づき結晶品質のさらなる向上  
特に、クラックフリーの厚膜化、低転位密度化( $10^6\text{cm}^{-2}$  台への低減)を目指す。
- (3) ナノオーダーでデザインされたナノボイド構造で光制御を確立  
(1)(2)で作製したナノボイドを利用して、以下のことを実現する。  
光取出し効率の向上(目標 50%～)。偏光制御により 230nm 以下の波長で c 軸方位への内部量子効率 50%以上を目指す。ボイド回折レンズを作製し、紫外光の集光を確認する。
- (4) 電子線励起紫外発光素子を試作  
上記で得られたナノボイドエピタキシー技術と紫外線制御技術を用いて、発光効率の大幅向上を目指す。目標は発光効率 10%以上、出力 20mW 以上である。

### 3. 研究の方法

上記目的のうち(1)、(2)、(4)では、高品質 AlN 及び AlGaN/AlN 多重量子井戸構造の作製と光学的特性評価を行った。結晶成長は減圧 MOVPE 法を用いて行った。

(3)では、サファイア基板の凹凸構造による光取出し構造の改善やバイナリ型回折レンズによる LED の配光制御について調べるために、反応性イオンエッチングによるサファイアのランダムな凹凸構造や電子線描画によるバイナリ型回折凹レンズを作製し、光学的特性評価を行った。

### 4. 研究成果

< 高品質 AlN 及び AlGaN/AlN 多重量子井戸構造の作製と光学的特性評価 >

減圧 MOVPE 法により、1450 分で成長時間

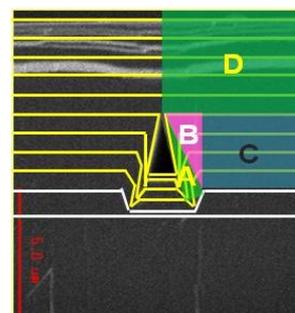


図 1 成長グロースフロント

を5～180min変化させてストライプ溝基板上にAlN成長を行った。成長初期に斜めファセットが形成され、120min～180minにかけて、横方向成長により溝部でAlNの合体とボイドが生じた。カソードルミネッセンスの測定から、図2の中に示したA領域は斜めファセット成長した部分で最も強い発光が認められ、B領域はテラス部より横へ伸びたc面成長した部分で、強い発光が確認できた。これに対して、C領域はc面成長した部分で発光は微弱である。D領域は合体してから厚膜成長した部分で転位密度が小さく、明るい発光が認められ、欠陥が少ないことが明らかになった。

次に成長温度1450℃で、CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub>流量を1～30 sccm、成長圧力は30 Torrでn型AlNの結晶成長を行なった。光学顕微鏡像からCH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub>流量0～30 sccmに対してクラックフリーであり、良好な表面平坦性を有していた。図2に示すように表面原子間力顕微鏡像からはSi-doped AlNはnon-doped AlNと同様に原子ステップが見られたが、non-doped AlNではステップが線状であるのに対し、Si-doped AlNではステップが入り組んだ形状をしているのが観察された。次にSi-doped AlN膜の光学特性を調べるために、10Kでカソードルミネッセンス測定を行った。non-doped AlNに対してSi-doped AlNでは波長210nm付近でバンド端による発光強度が大きく増大した。特に3 sccmの試料はnon-doped AlNの約10倍であった。以上の結果より、周期溝加工AlN/サファイア基板上へAlN成長を行い、ボイドを形成して結晶成長を行なうことで、表面平坦性が良好で、波長210nm付近で強いバンド間紫外線発光が得られるような高品質Si添加AlN成長層が得られた。

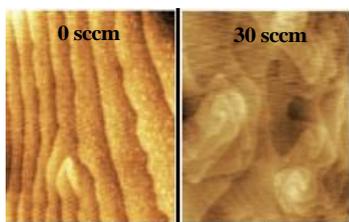


図2 成長後のAFM像

次に、減圧MOVPE法を用いて、AlN/Sapphire下地基板上にSiドープAlGaIn量子井戸構造の成長を行ったところ、井戸層幅が3nm以下で発光波長が短波長化する傾向がみられた。これはpiezoelectric効果による量子閉じ込めシュタルク効果の影響が大きいことが原因であると考えられる。また、量子井戸における最適な井戸層幅は1.5nmであり、最適な障壁層幅は7nm付近であることが明らかとなった。また、図3に示すように井戸層のAlN mol.分率は0.60で一定のとき、障壁層のAlN mol.分率が0.74のとき、

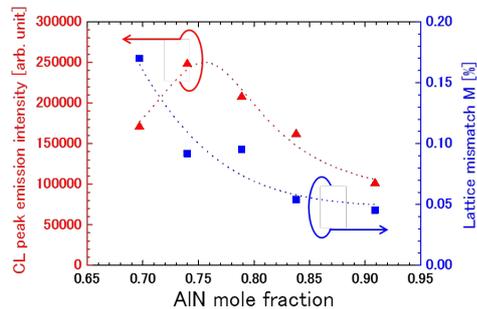


図3 障壁層のAl組成とCLピーク強度及び格子ミスマッチMの関係

最大の発光特性を示し、障壁層のバンドギャップの高さの最適化が発光強度の増大に大きく影響することが明らかとなった。

更に、AlN/SapphireとAlGaIn MQWsとの間に3種の構造の緩衝層を用い、これらの構造でのAlGaIn MQWsの結晶性・発光特性を評価した。CL発光強度と(10-12)回折のX線ロックアップ(XRL)半値幅(FWHM)の評価結果からAlN成長層と高Al組成AlGaIn層2層を導入することで、結晶性が最も良好で、発光強度が最大であることが明らかとなった。次に、AlGaIn量子井戸構造の作製条件に関する検討を行った。AlGaIn成長温度を変化させて発光ピーク波長の検討を行ったところ、図4に示すように温度が上昇するに従い発光波長が短波長化している。これは高い温度では、Gaの取り込み量が減少し、Al組成が増加したことが原因である。また、温度上昇に伴いCL発光強度も減少している。これはAl組成が上昇することにより価電子帯のバンドが結晶場分離帯(CH)からヘビーホール(HH)へと遷移していくことによる発光特性の変化が原因であることがわかった。

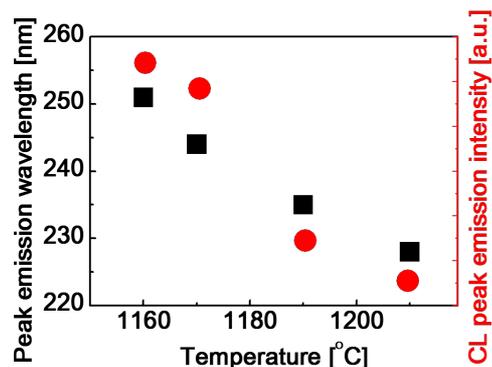


図4 成長温度とCL発光波長/ピーク強度

< サファイア基板の凹凸構造による光取り出し構造とバイナリ型回折レンズによるLEDの配光制御 >

紫外線発光素子の光取り出し効率を改善するためには、サファイア基板の表面に凹凸形状を作製することで、平坦なサファイア基板よりもより多くの紫外線を取り出すことが期待できる。そこで両面研磨サファイア及

びその基板にAlGaIn多量子井戸構造(井戸層1.5nm,障壁層7nmで75pair)を有する電子線励起ターゲットを作製したものを、ナノインプリントリソグラフィ(NIL)技術を用いて、レジストをマスクに誘導結合型反応性イオンエッチング(ICP-RIEエッチング)によりサファイア基板裏面にナノ凹凸加工を施した。エッチング後の形状は円錐形に近く、直径430nm,高さ約400nmで、均一性に優れ、その密度は約 $6.77 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ であった。図5に電子線の加速電圧10kVにおける電子線励起発光特性を示す。発光のピーク波長は253nmである。外部光取り出し面であるサファイア表面にナノ凹凸構造を作製したものは、作製していないものに比べて、45%以上の光出力の増

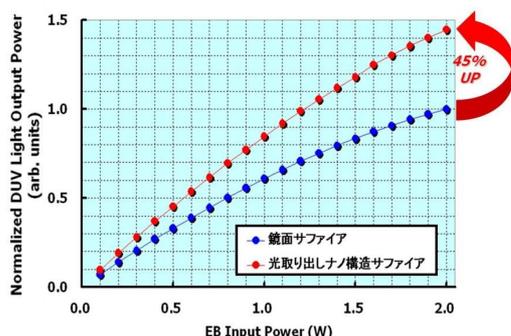


図5 外部光取り出し構造の電子線励起発光特性評価

大が認められた。以上のように、光取り出し構造作製の有用性が実験的にも検証された。

次に中心から外周に向かってレベル数を変化させた2mm×2mm構造変調バイナリ型回折凹レンズを作製し白色LEDを用いて光学的特性評価を行った。レンズがなくアパーチャーで光を絞っただけの特性より2mm×2mmバイナリ型回折凹レンズを用いることで0次光が大幅に減少し、光源中心部から離れた位置でも強い光強度を確認することができ、LEDの配光制御がバイナリ型回折凹レンズで実現できることを明らかにした。

以上の結果から、電子線励起の高効率深紫外発光デバイスを実現するための指針を得ることができた。

## 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12件)

M. Katagiri, H. Fang, H. Miyake, K. Hiramatsu, H. Oku, H. Asanuma and K.Kawamura, "MOVPE growth of GaN on Si substrate with 3C-SiC buffer layer", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.53 No.05, 05FL09 (2014) 査読あり。

DOI: 10.7567/JJAP.53.05FL09

S. Okada, H. Miyake, K. Hitamatsu, Y. Enatsu and S. Nagao, "Selective-area growth of GaN on non- and semi-polar bulk GaN substrates", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.53 No.05, 05FL04 (2014) 査読あり。

DOI: 10.7567/JJAP.53.05FL04

S. Kitagawa, H. Miyake and K. Hiramatsu, "High-quality AlN growth on 6H-SiC substrate using three dimensional nucleation by low-pressurehydride vapor phase epitaxy", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.53 No.05, 05FL03 (2014) 査読あり。

DOI: 10.7567/JJAP.53.05FL03

H. Fang, M. Katagiri, H. Miyake, K. Hiramatsu, H. Oku, H. Asamura and K.Kawamura, "Crack-free GaN grown by using maskless epitaxial lateral overgrowth on Si substrate with thin SiC intermediate layer", hysica Status Solidi (a), Vol.211, No.4, pp.744-747 (2014) 査読あり。

DOI: 10.1002/pssa.201300443

H. Fang, M. Katagiri, H. Miyake, K. Hiramatsu, H. Oku, H. Asanuma and K.Kawamura, "roperties of GaN grown on Si(111) substrates depend on the thickness of 3C-SiC intermediate layers", Journal of Applied Physics, 115, 06, 063102, (2014) 査読あり。

DOI: 10.1063/1.4864780

H. Fang, Y. Takaya, H. Miyake, K. Hiramatsu, H. Oku, H. Asamura and K. Kawamura, "Realization of Maskless Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN on 3C-SiC/Si Substrates", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.52 No.8S, 08JB07 (2013) 査読あり。

DOI: 10.7567/JJAP.52.08JB07

N. Goriki, H. Miyake, K. Hiramatsu, T. Akiyama, T. Ito, and O. Eryu, "AlN Grown on a- and n-Plane Sapphire Substrates:by Low-Pressure Hydride Vapor Phase Epitaxy", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.52 No.8S, 08JB31 (2013) 査読あり。

DOI: 10.7567/JJAP.52.08JB31

D. Jinno, B. Ma, H. Miyake, K. Hiramatsu, Y. Enatsu and S. Nagao, "Selective Area Growth of Semipolar (20-21) and (20-2-1) GaN substrates by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy",

Japanese Journal of Applied Physics, Vol.52 No.8S, 08JC06 (2013) 査読あり.  
DOI: 10.7567/JJAP.52.08JC06

G. Nishio, Y. Shibo, H. Miyake and K. Hiramatsu, “Effects of Si doping in high-quality AlN grown by MOVPE on trench-patterned template”, Journal of Crystal Growth, Vol.370, pp.74-77 (2013) 査読あり.  
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.10.038

F. Fukuyo, S. Ochiai, H. Miyake, K. Hiramatsu, H. Yoshida and Y. Kobayashi, “Growth and Characterization of AlGa<sub>N</sub> Multiple Quantum Wells for Electron-Beam Target for Deep-Ultraviolet Light Sources”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.52, No.1, 01AF03 (2013) 査読あり.  
DOI: 10.7567/JJAP.52.01AF03

H. Fang, Y. Takaya, H. Miyake, K. Hiramatsu, H. Asamura and K. Kawamura, “Interaction of the dual effects triggered by AlN interlayers in thick GaN grown on 3C-SiC/Si substrates”, Journal of Physics D, Applied Physics, Vol.45, No.38, 385101 (2012) 査読あり.  
DOI: 10.1088/0022-3727/45/38/385101

T. Nomura, K. Okumura, H. Miyake, K. Hiramatsu, O. Eryu and Y. Yamada, “AlN homoepitaxial growth on sublimation-AlN substrate by low-pressure HVPE”, Journal of Crystal Growth, Vol. 350, pp.69-71 (2012) 査読あり.  
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.12.025

[学会発表](計 77 件)

S. Okada, H. Miyake, K. Hiramatsu, R. Miyagawa, O. Eryu and T. Hashizume, “Study on surface thermal stability of free-standing GaN substrates”, ISPlasma2015, 平成 27 年 3 月 28 日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市)

林家弘、鈴木周平、岡田俊祐、三宅秀人、平松和政、“MOVPE 法による AlN 成長における c 面サファイア表面の影響”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会、平成 27 年 3 月 12 日、東海大学湘南キャンパス (神奈川県茅ヶ崎市)

中濱和大、福世文嗣、三宅秀人、平松和政、吉田治正、小林祐二、“減圧 MOVPE 法による AlGa<sub>N</sub> 多重量子井戸構造の

緩衝層の効果”, 電子情報通信学会レーザ・量子エレクトロニクス研究会、平成 26 年 11 月 27 日、大阪大学吹田キャンパス (大阪府吹田市)

N. Hashimoto, K. Manabe, A. Motogaito, H. Miyake and K. Hiramatsu, The study for the controlling luminous intensity of white light emitting diode by binary diffractive concave lens, The 4th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU, 平成 26 年 11 月 26 日、三重大学 (三重県津市)

丸谷 太一、元垣内 敦司、三宅 秀人、平松 和政、“バイナリ型回折レンズによるベッセルビーム生成に関する研究”, 日本光学会年次学術講演会、平成 26 年 11 月 6 日、筑波大学東京キャンパス (東京都文京区)

鈴木周平、三宅秀人、平松和政、福山博之、“サファイア上 AlN 緩衝層の N<sub>2</sub>-CO アニールと MOVPE 法による高温成長”, 第 6 回窒化物半導体結晶成長講演会、平成 26 年 7 月 26 日、名城大学 (愛知県名古屋市中区)

S. Okada, H. Miyake, K. Hiramatsu, R. Miyagawa, O. Eryu and T. Hashizume, “Influence of thermal cleaning on free-standing GaN surface”, 第 33 回電子材料シンポジウム, 平成 26 年 7 月 10 日、ラフォーレ修善寺 (静岡県伊豆市)

K. Nakahama, F. Fukuyo, H. Miyake, K. Hiramatsu, H. Yoshida and Y. Kobayashi, “Fabrication of AlGa<sub>N</sub> Multiple Quantum Wells on Sapphire with Lattice-Relaxation Layer”, 5th International Symposium on Growth of III-Nitrides, 平成 26 年 5 月 19 日、Atlanta (USA)

中濱和大、福世文嗣、三宅秀人、平松和政、吉田治正、小林祐二、“サファイア上 AlGa<sub>N</sub> 多重量子井戸構造における格子緩和層の影響”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会、平成 26 年 3 月 19 日、青山学院大学淵野辺キャンパス (神奈川県相模原市)

K. Nakahama, H. Miyake and K. Hiramatsu, “Optimization of barrier height in AlGa<sub>N</sub> multiple quantum

wells”, ISPlasma 2014, 平成 26 年 3 月 3 日、名城大学(愛知県名古屋市)

西尾 剛、鈴木周平、三宅秀人、平松和政、福山博之、“サファイア上 AlN 緩衝層の N<sub>2</sub>-CO アニールと MOVPE 法による高温成長”, 電子情報通信学会レーザ・量子エレクトロニクス研究会、平成 25 年 11 月 29 日、大阪大学吹田キャンパス(大阪府吹田市)

S. Okada, H. Miyake, K. Hiramatsu, Y. Enatsu and S. Nagao, “Selective-area growth of GaN on non- and semi-polar bulk GaN substrates”, SAP-MRS Joint Symosia, 平成 25 年 9 月 17 日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)

中濱和夫、福世文嗣、三宅秀人、平松和政、吉田治正、小林祐二、“AlGaIn 多重量子井戸層からの電子線励起による発光における障壁層の影響”, 第 5 回窒化物半導体結晶成長講演会、平成 25 年 6 月 21 日、大阪大学吹田キャンパス(大阪府吹田市)

H. Miyake, D. Jinno, S. Okada, K. Hiramatsu, Y. Enatsu and S. Nagao, “Study on facet structures of selective-area grown GaN on non- and semi-polar substrates”, The 6th Asia - Pacific workshop on Widegap Semiconductors (Invited), 平成 25 年 5 月 15 日、Taipei (Taiwan)

西尾剛、三宅秀人、平松和政、“Si ドープ AlN の MOVPE 成長における転位密度の影響”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会、平成 25 年 3 月 29 日、神奈川工科大学(神奈川県厚木市)

G. Nishio, M. Narukawa, H. Miyake, K. Hiramatsu, “MOVPE growth of Si doped AlN on trench patterned template”, SPIE Photonic West, 平成 25 年 2 月 4 日、San Francisco (USA)

落合俊介、高木麻有奈、福世文嗣、三宅秀人、平松和政、小林祐二、吉田治正、“減圧 MOVPE 法による Si-doped AlGaIn 多重量子井戸の作製とその深紫外光源応用”, 電子情報通信学会レーザ・量子エレクトロニクス研究会、平成 24 年 11 月 30 日、大阪市立大学(大阪府大阪市)

高木麻有奈、落合俊介、福世文嗣、三宅秀人、平松和政、“サファイアナノ構造を用いた深紫外光取り出し効率の向上”, 第 42 回結晶成長国内会議、平成 24 年 11 月 9 日、九州大学筑紫キャンパス(福岡県春日市)

井上幸治、元垣内敦司、三宅秀人、平松和政、吉野裕之、“環状オレフィン系樹脂フィルムを用いたバイナリ型回折凹レンズによる白色 LED の配光制御”, 日本光学会年次学術講演会、平成 24 年 10 月 23 日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等  
三重大学大学院工学研究科オプトエレクトロニクス研究室  
<http://www.opt.elec.mie-u.ac.jp/>

三重大学全学シーズ集  
<http://www.crc.mie-u.ac.jp/seeds/contents/detail.php?mid=20100108-113310&t=r&rl=>

三重大学極限ナノエレクトロニクスセンター  
<http://www.cute.rc.mie-u.ac.jp/>

## 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・准教授  
研究者番号：00303751

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：