

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：13901
研究種目：特別推進研究
研究期間：2013～2015
課題番号：25000011
研究課題名（和文）分極を有する半導体の物理構築と深紫外発光素子への展開
研究課題名（英文）Physics of highly polarized semiconductors and their application to deep ultraviolet light emitting devices
研究代表者
天野 浩（AMANO, Hiroshi）
名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
研究者番号：60202694
交付決定額（研究期間全体）（直接経費）：286,400,000 円

研究成果の概要（和文）：AlGaIn を用いた深紫外 LED の内部量子効率改善のため、昇華法による基板用 AlN 結晶の作製において二段階成長による高再現性成長技術を構築した。また熱処理によるサファイア上の AlN 薄膜の高品質化に成功、さらに光取出効率改善のため、超薄膜グラフェン電極の直接成長、またカーボンナノチューブの仕事関数制御による動作電圧の大幅な低減に世界で初めて成功した。また分極ドーピング理論を構築し、その原理に基づき正孔注入効率の向上に成功した。以上の結果、ワットクラス深紫外 LED 実現のための要素技術は構築できた。

研究成果の概要（英文）：To improve internal quantum efficiency of AlGaIn-based Deep UV (DUV) LEDs, two step sublimation growth process of bulk AlN has been established. Ex situ annealing was found to be very effective to improve crystalline quality of very thin AlN on a sapphire substrate. Direct growth of transparent graphene on p-GaN was succeeded. Also control of carbon nanotube electrode was successfully conducted, thereby reducing the operation voltage. Polarization doping was found to be very effective to reduce operating voltage. As a result, high power DUV was commercialized and applied as a light source in a water purification system.

研究分野：電気電子工学

キーワード：電気・電子材料

1. 研究開始当初の背景

平成 15 年から 3 年間実施された基盤研究(A)により、サファイア基板上に低転位密度高品質 AlN 成長が可能となった。更に平成 18 年から 5 年間実施された特定領域研究により、AlGaIn 系紫外・深紫外発光素子研究は着実に進んだ。次のステップとして本特別推進研究では、**結晶高品質化の追求**に加え、**グラフェンと半導体との異材料融合**、及び**大きな分極を積極的に利用した新しいバンドエンジニアリング**により**“深紫外発光素子の性能を飛躍的に向上”**させ、出力1ワット/チップ以上の深紫外発光素子を創成するための技術課題を明らかにする。一方、これら次世代デバイスの実現には、AlGaInN 半導体の特徴である大きな分極を考慮したデバイス設計が必須である。本研究ではその基礎となる**“分極を有する半導体発光デバイス物理基盤**

の構築”を目指した。

2. 研究の目的

(1)**深紫外発光素子の大出力化**：基板である AlN 結晶の高品質化及び高純度化、及び透明電極材料として期待されるナノカーボンとの異材料融合、更に大きな分極を積極的に利用した新しいバンドエンジニアリングにより、紫外発光素子性能を飛躍的に向上させるための技術的課題を明らかにする。
(2)**分極半導体発光デバイス物理の構築**：本研究では分極を有する半導体発光デバイス物理基盤の構築を目的とする。

3. 研究の方法

目的である深紫外発光素子の大出力化及び分極半導体発光デバイス物理の構築のため、以下の目的で研究を行った。

(1) 深紫外発光素子の大出力化

(内部量子効率向上)

*超高品質結晶が期待できる昇華法による AlN 基板結晶の作製において、クラック抑制のため、二段階成長を行った。(天野、本田)

*サファイア基板上に MOVPE 法を用いて AlN 薄膜を堆積し、熱処理による高品質化を行った。(三宅、福山)

*レーザ散乱法によるエピタキシャル成長のその場観察を構築した。(本田)

*DLTS 及び DLOS による深い準位評価を行った。(出来)

(光取り出し効率向上)

*p-GaN 上へのグラフェンの直接成長を行った。(成塚)

*紫外領域で高反射率を実現可能な金属材料である Al や誘電体多層膜を用いた高反射率電極を検討した。(岩谷、竹内)

(動作電圧低減)

*p-GaN 上へのカーボンナノチューブ(CNT)電極形成、及びドーパントによる仕事関数制御と p-AlGaIn へのオーム性電極形成を試みた。(大野)

*高 Al 組成 n 型 AlGaIn の接触比抵抗の低減を目指し、新たにバナジウム (V) 系電極の検討を行った。(岩谷、竹内)

(2)分極半導体発光デバイス物理の構築

*アンドープ AlGaIn/AlGaIn 超格子に Mg ドープ GaN を成長させ、二次元正孔ガス濃度と Mg ドープ層の正孔濃度の切り分けを行うとともに、縦方向伝導の可能性を検討した。(本田、天野)

*AlGaIn 組成傾斜層および二次元電子ガス補償層の設計指針を構築し、デバイス試作を行った。(竹内、岩谷)

4. 研究成果

(1)深紫外発光素子の高出力化

(内部量子効率向上)

*昇華法 2 段階成長による SiC 基板上 AlN の厚膜成長(天野、本田)

図 1 に示す通り、2 段階成長法により 400 μm を超す厚さの AlN 単結晶を得た。転位密度は 10^7cm^{-2} 台で、膜厚もまだ実用レベルには達していないが、2 段階成長の有用性は確認できた。



図 1 SiC 種結晶上の 400 μm 厚 AlN 厚膜 (白いバーは 1 mm)

*熱処理によるサファイア基板上 AlN 薄膜の高品質化(三宅、福山)

図 2 に MOVPE 法でサファイア上に成長させた 340 nm 厚の AlN 薄膜の処理前、窒素 (N_2) 処理後、窒素+一酸化炭素 (N_2+CO) 処理後の試料の対称反射面及び非対称反射面からの X 線ロックンングカーブ半値幅を示す。それぞれチ

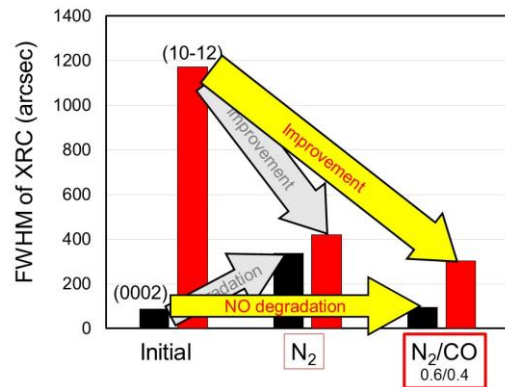


図 2 N_2 および N_2+CO 雰囲気中におけるアニール (1700°C , 2 h) 後の AlN 膜に関する X 線ロックンングカーブの半値幅

ルト分布、ツイスト分布を示しており、小さい数字ほど欠陥が少ないことを表している。本結果より、 N_2+CO 処理を用いることで、チルト分布はほとんど影響がなく、ツイスト分布も大幅に減少することが明らかとなった。微小角粒界構造において、熱処理によるグレインの拡大がツイスト低減の理由と思われる。本技法は特許申請も済んでおり、今後 AlN テンプレートビジネスへの展開を期待している。

(光取り出し効率向上)

*グラフェン転写電極(成塚)

アルコール CVD 法により成長したグラフェンを LED 構造上に転写し LED 特性を評価した。Ag ナノワイヤを転写法によるグラフェンと組み合わせたハイブリット構造の効果も検討した。

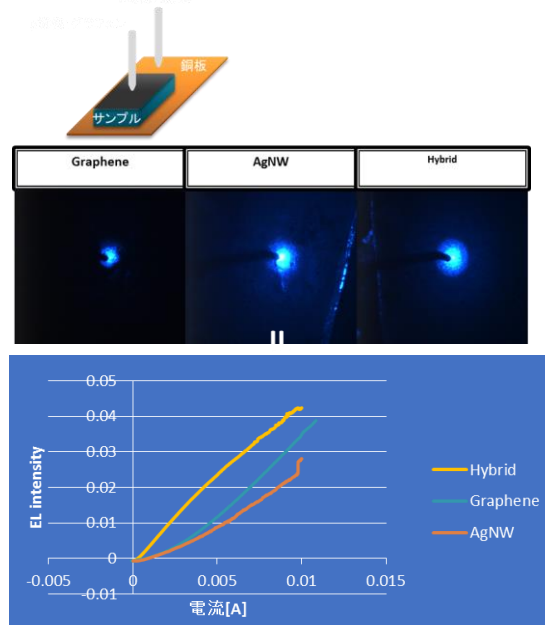


図 3 転写グラフェン、銀ナノワイヤ、及び転写グラフェンと銀ナノワイヤ電極を用いた LED の(上)構造概略、(中)発光の様子、及び(下)光出力-電流特性

図 3 上段に LED 特性の評価時のサンプル構

成、中段に LED の発光パターン、下段に光出力-電流特性を示す。両者を組み合わせたハイブリッド構造が、同じ駆動電流に対し発光強度が強く、発光面積も広いことが分かった。

***電極用グラフェン直接成長(成塚)**

サファイア基板への減圧アルコール CVD をおこない、図 4 に示すようにグラフェンの無触媒直接成長に成功した。ラマン測定の結果より、G、G' ピークが観察され、グラフェン直接成長に成功していることがわかる。成長温度を 1080°C から 1180°C へと上げることにより、グラフェンの成長島の数が増加し、サイズが拡大することが分かった。

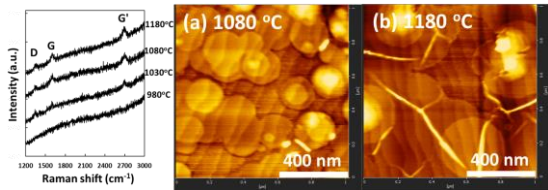


図 4 無触媒減圧アルコール CVD 法によるグラフェン、ラマン測定ならびに表面 AFM 像

次にタングステン(W)キャップによるグラフェン電極のパターニングを試み、成功した。図 5 にその原理図を示す。この方法によれば、W を付けたところのみ、基板上にグラフェンが析出し、それ以外は表面上にグラフェンが析出する。

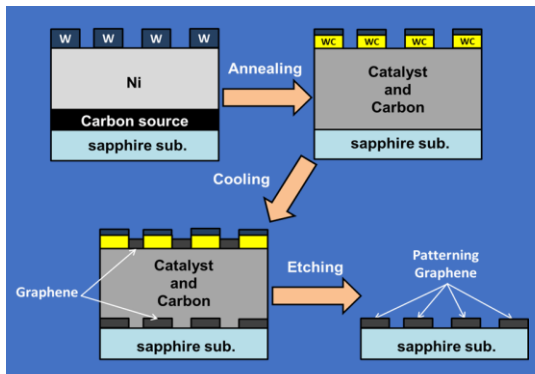


図 5 パターン化 W キャップ層を用いたグラフェン析出制御法

***誘電体多層膜を用いた高反射率電極(岩谷、竹内)**

p 電極に ITO と SiO₂/AlN を用いた誘電体多層膜を組み合わせた。図 6(a)および(b)に、電極構造の表面顕微鏡写真、断面図を示す。

図 6(c) に示す通り、誘電体多層膜 LED の光出力は Ni/Au 電極の 1.6 倍、ITO/Al 電極の 1.3 倍向上した。これは p 電極の反射率の向上により、出力が増加し光取り出し効率が改善されることを示しており、紫外 LED において本電極の有用性が示された。

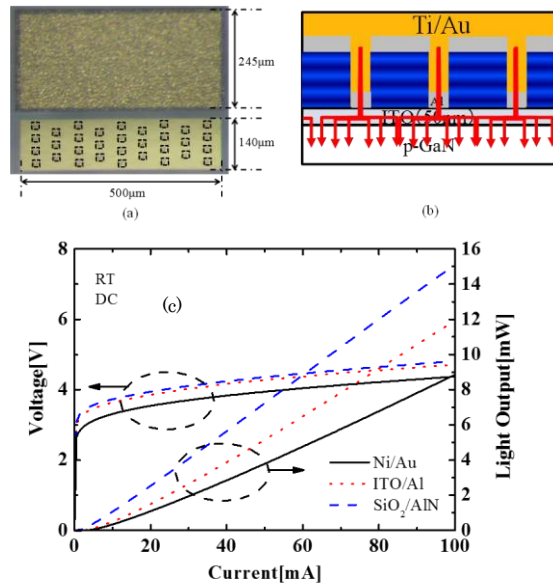


図 6 (a) 誘電体多層膜電極の表面顕微鏡写真 (b) 誘電体多層膜電極の断面図 (c) 電圧、光出力-電流特性

(動作電圧の低減)

***CNT 電極の仕事関数制御(大野)**

直径 3~4 nm の大直径 CNT を用いて、塩化金をドーピングした。図 7(a) に示すように 5 V で 1 mA の電流が観測され、従来の小さい直径の CNT の場合に比べ、2 桁ほど電流が増加した。電流が 0.5 mA 以上の時に、図 7(b) に示すように発光が確認された。

次に、p-GaN コンタクト層のない LED 構造において、p-AlGaIn 層に対して CNT 薄膜から直接正孔注入することを検討した。金のグリッド(開口率 98%) を付与した。その結果、従来の Au 電極の場合に比べて、およそ 6 倍電流が向上した。

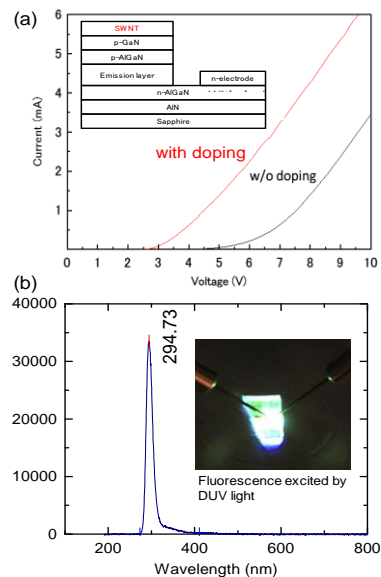


図 7(a) 素子構造(挿入図)と電流-電圧特性, (b) 発光スペクトルと発光の様子(挿入図, 蛍光塗料を DUV LED で励起した)

*バナジウム(V)電極及び SiN 極薄膜層挿入による接触比抵抗の低減(岩谷、竹内)

図 8 に示すように、従来低抵抗オーム性電極形成が困難であった高 Al 組成 n-AlGa_{0.9}N について、コンタクトメタルとして検討例の少なかった V を選択し、さらに V と n-AlGa_{0.9}N 界面に SiN 極薄膜層を挿入することにより、100mA 駆動時 3V もの動作電圧の低減が可能となった。現在のその機構解明のため、微細構造解析を行っている。

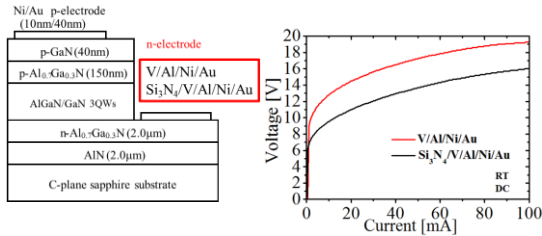


図 8 V 金属及び SiN 極薄膜層挿入による高 Al 組成 AlGa_{0.9}N への n 電極特性の改善

(2) 分極半導体発光デバイス物理の構築

*アンドープ AlGa_{0.9}N/GaN 超格子 p 型 AlGa_{0.9}N (本田、天野)

従来振り分けができなかったアンドープ AlGa_{0.9}N/GaN 超格子上的 Mg ドープ p 型 GaN 中の正孔濃度について、図 9 に示す通り、温度依存性を評価することにより、アンドープ層のシート正孔濃度と Mg ドープ p 型 GaN 中の正孔濃度のそれぞれの絶対濃度評価が可能であることを初めて確認した。

次に pn 接合型ダイオード構造を作製して、Mg ドープ AlGa_{0.9}N/GaN 超格子、及び Mg ドープ p 型 GaN 層の構造と電流電圧特性を比較した。図 10 に示すように、直列抵抗分は他の二つと比べて約 2 倍と高いが、pn 接合特性を示したことから、超格子構造による正孔伝導により、縦伝導デバイスの作製も可能であることを明らかにした。

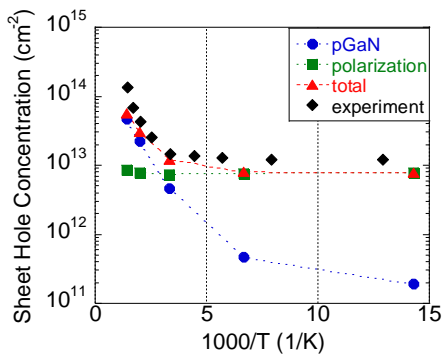


図 9 アンドープ AlGa_{0.9}N/GaN 超格子上的 p-GaN:Mg のシート正孔濃度の温度依存性

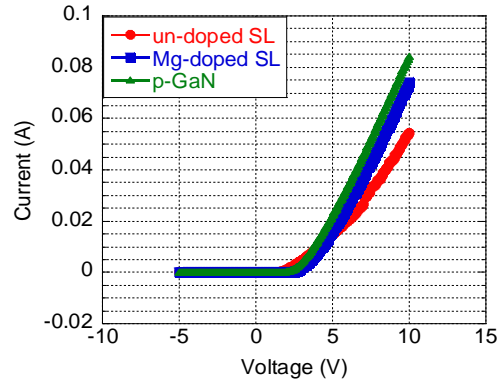


図 10 アンドープ AlGa_{0.9}N/GaN 超格子、Mg ドープ p 型 AlGa_{0.9}N/GaN 超格子、及び Mg ドープ p 型 GaN による pn 接合ダイオードの電流電圧特性

*巨大な分極を持つ半導体の物理の構築(竹内、岩谷)

図 11 に理論検討結果を示す。多数キャリア(正)と逆符号を有する分極固定電荷(負)は、シンプルに多数キャリアの蓄積によって遮蔽される一方、同符号の分極固定電荷(正)は、「多数キャリアを放出した逆符号のイオン化不純物(負)によってしか遮蔽されない。その結果、同符号の分極固定電荷の周辺では、イオン化エネルギーに依存しない大きなイオン化率(～100%)が実現する。

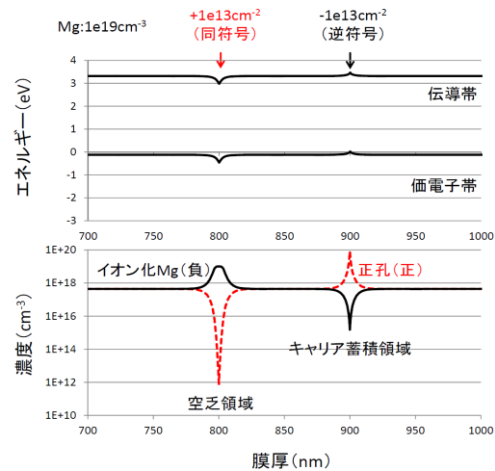


図 11 正負の分極固定電荷が存在する場合のバンドプロファイル、正孔濃度、イオン化不純物濃度の計算結果

図 12 に、異なるイオン化エネルギーの場合の、イオン化した不純物濃度の分極固定電荷濃度依存性の計算結果を示す。イオン化エネルギーが大きくなると、通常そのイオン化率は極めて小さくなるが、分極固定電荷濃度が大きくなるに従って、そのイオン化率が 100% まで上昇する。これは、分極電荷が形成する電場は、約 1MV/cm (電荷濃度 $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ の場合) と大きく、分極電荷から 10 nm 程度の距離では約 1 eV という、活性化エネルギーよりも大きなポテンシャル低下を形成するためである。すなわち、分極電荷をエンジニアリングすることで、これまで深紫外発光

素子で課題となっていた大きなイオン化エネルギーによる低正孔濃度が解決される可能性が見出された。

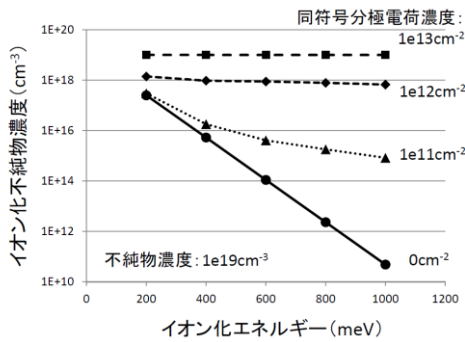


図 12 イオン化不純物濃度の分極電荷濃度依存性

次に、上記の新たな理解に基づいた新概念による深紫外発光素子構造の一例を図 13 に示す。比較のため従来構造も示す。

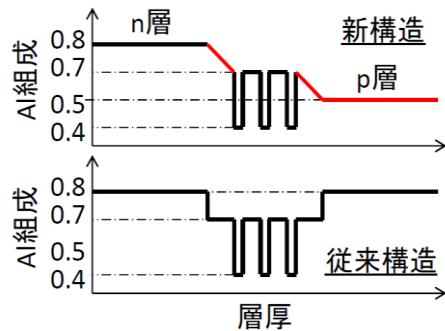


図 13 分極半導体の物理に基づいた新しい発光素子構造の例

従来と異なり、p 層側に向かうに従い、Al 組成が小さくなる、従来の理解では発現し得ない構造である。Al 面 (右側) に p 層が配置される構造では、Al 組成が減少する界面で負の分極固定電荷が形成され、そこに正孔が蓄積される。この現象を、活性層への注入効率改善に積極的に利用する試みである。活性層の幅に対応するために、急峻な界面ではなく、組成傾斜を設けた緩やかな界面を意図的に形成し、そこに活性層を配置する。すなわち、従来のバンドギャップによるポテンシャル制御に代わる、分極電荷によるポテンシャル

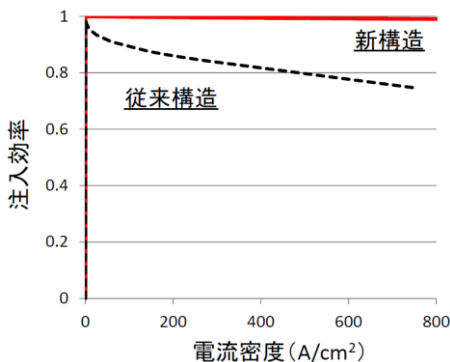


図 14 分極半導体による新しい発光素子構造 (図 13) における注入効率の電流密度

制御である。Al 組成が減少しているため、バンドギャップの小さな p 層となり、注入効率が低下するように見えるが、実際はそれ以上に分極電荷の効果が大きく、図 14 に見られるように注入効率が大幅に改善 (~100%) されることが計算より見積もられた。

続いて、上述した正孔蓄積を検証した。素子構造は以下の三つである。

- 1) GaN/AlGaIn on GaN テンプレート
- 2) GaN/AlInN on GaN テンプレート
- 3) 組成傾斜 AlGaIn on AlN テンプレート

Al 組成依存性を検討することで、理論的に予想される正孔濃度と実験的に測定された正孔濃度を比較検討した。その結果を図 15 に示す。

理論曲線は、それぞれの界面に誘起する負の分極電荷濃度である。GaN テンプレート上の試料 (●、▲) では、実験で得られた正孔濃度が理論的に得られた負の分極電荷濃度が良く一致し、図 11 に示された、正孔が蓄

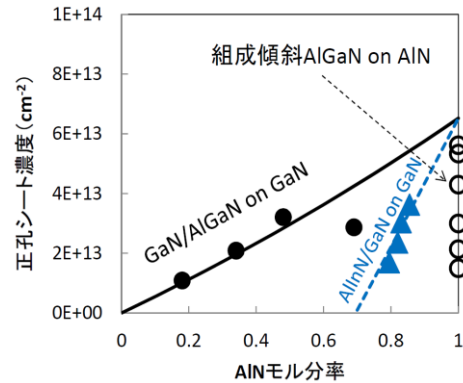


図 15 様々な窒化物半導体へテロ接合における正孔蓄積濃度の AlN モル分率依存性

積する描像が示唆された。一方、AlN テンプレート上 (○) は、桁は等しいものの、実験値が低下、かつばらついていることもわかる。格子不整合による結晶品質の劣化などが原因と考えられるが、依然として、大きな正孔濃度が蓄積していることに変わりないことがわかる。

以上、改良したシミュレータにより分極半導体の物理を検討し、分極電荷と既存の電荷 (不純物、キャリア) の相互作用の描像を理解した。そして、従来では実現し得なかった高正孔濃度を実験的に実証した。さらに、分極半導体の物理の理解に基づいた、既存の物理だけでは発現しない新しい素子構造を設計・提案し、その一部を実証した。

本研究で構築した分極半導体の物理は、AlGaIn 系深紫外デバイスにおいて、性能を支配する極めて重要な概念であることが示され、今後の高性能化の端緒となる成果である。

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)

[雑誌論文] (計 56 件) (すべて査読あり)

1. K. Lekhal, S. Y.Bae, H. J. Lee, T. Mitsunari, A.

- Tamura, M. Deki, Y. Honda and H. Amano, “Selective-area growth of GaN microrods on strain-induced templates by hydride vapor phase epitaxy”, Japanese Journal of Applied Physics, 55 (2016) 05FF03. <http://iopscience.iop.org/article/10.7567/JJAP.55.05FF03/meta>
2. H. Miyake, G. Nishio, S. Suzuki, K. Hiramatsu, H. Fukuyama, J. Kaur, N. Kuwano, “Annealing of an AlN buffer layer in N₂-CO for growth of a high-quality AlN film on sapphire”, Appl. Phys. Exp., 9 (2016) 25501, 10.7567/APEX.9.025501
 3. H. Fukuyama, H. Miyake, G. Nishio, S. Suzuki, K. Hiramatsu, “Impact of high-temperature annealing of AlN layer on sapphire and its thermodynamic principle”, Jpn. J. Appl. Phys., 55 (2016) 05FL02-1-5, <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.05FL02>
 4. T. Maruyama, S. Naritsuka, and K. Amemiya, “In Situ High-Temperature NEXAFS Study on Carbon Nanotube and Graphene Formation by Thermal Decomposition of SiC”, J. Phys. Chem. C, 119 (2015) 26698. 10.1021/acs.jpcc.5b05854.
 5. N. Fukaya, D. Y. Kim, S. Kishimoto, S. Noda, and Y. Ohno, “One-Step Sub-10 μm Patterning of Carbon-Nanotube Thin Films for Transparent Conductor Applications”, ACS Nano 8, (2014) 3285. 10.1021/nn4041975
 6. T. Yasuda, K. Yagi, T. Suzuki, T. Nakashima, M. Watanabe, T. Takeuchi, M. Iwaya, S. Kamiyama, and I. Akasaki “Investigations of Polarization- Induced Hole Accumulations and Vertical Hole Conductions in GaN/AlGaN Heterostructures,” Jpn. J. Appl. Phys., 52(2013)08JJ05. <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.52.08JJ05>.
[学会発表] (計 268 件)
 1. Y. Ueda, J. Yamada, I. Uchibori, M. Horibe, S. Matsuda, T. Maruyama, and S. Naritsuka, “CVD-growth of highly-uniform multilayer graphene using Au/Ni catalyst”, ISPlasma2016/IC-PLANTS2016, Nagoya, Japan, March 6-10(2016) 09aD04O.
 2. 天野 浩, “Current and Future of Solid State Lighting”, LEO2015, San Jose(USA), 2015 年 5 月 12 日, (基調講演)
 3. H. Miyake, S. Tamaki, D. Yasui, K. Hiramatsu, M. Iwaya, I. Akasaki, H. Amano, “Growth of high-quality AlN on sapphire using annealing technique”, 9th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors (招待講演), 2015 年 11 月 2-6 日, 韓国.
 4. M. Iwaya, K. Takeda, D. Iida, T. Takeuchi, S. Kamiyama, and I. Akasaki, “Extremely Low-resistivity and High-carrier concentration Si-doped AlGaN with Low AlN Molar Fraction for Improvement of Wall Plug Efficiency of Nitride-based LED”, ICNS-11, Beijing, August 30-September 4, 2015.(招待講演)
 5. H. Fukuyama, H. Miyake, G. Nishio, S. Suzuki, K. Hiramatsu, “Thermodynamic principle of thermal annealing of AlN layer”, WUPP for Wide Bandgap Semiconductors, 2015, Fukuoka, Japan, 2015.8.21.(招待講演)
 6. Y. Ohno, “Flexible electronics applications of carbon nanotube thin films”, The Fifteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Los Angeles(USA), 2014.06.06.(招待講演)
[図書] (計 5 件)
H. Amano, III-Nitride Based Light Emitting Diodes and Applications, Introduction Part A. Progress and Prospect of Growth of Wide-Band-Gap III-Nitrides, 1-8, 2013
[産業財産権]
○出願状況 (計 5 件)
名称: III族窒化物半導体素子
発明者: 竹内哲也、岩谷素顕、赤崎勇、天野 浩
権利者: 名城大学、名古屋大学
種類: 特許
番号: 特願 2013-255883
出願年月日: 平成 25 年 12 月 11 日
国内外の別: 国内
○取得状況 (計 0 件)
[その他]
6. 研究組織
- (1) 研究代表者: 天野 浩 (AMANO, Hiroshi)
名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授 研究者番号: 60202694
 - (2) 研究分担者: 本田善央 (HONDA, Yoshio)
名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授 研究者番号: 60362274
- 研究分担者 出来真斗 (DEKI, Manato)
名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教 研究者番号: 80757386
- 研究分担者: 大野雄高 (OHNO, Yutaka)
名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授 研究者番号: 10324451
- 研究分担者: 三宅秀人 (MIYAKE, Hideto)
三重大学・地域イノベーション学研究所・教授 研究者番号: 70209881
- 研究分担者: 成塚重弥 (NARITSUKA, Shigeya)
名城大学・理工学部・教授 研究者番号: 80282680
- 研究分担者: 竹内哲也 (TAKEUCHI, Tetsuya)
名城大学・理工学部・教授 研究者番号: 10583817
- 研究分担者: 岩谷素顕 (IWAYA, Motoaki)
名城大学・理工学部・准教授 研究者番号: 40367735
- 研究分担者: 福山博之 (FUKUYAMA, Hiroyuki)
東北大学・多元物質科学研究所・教授 研究者番号: 40252259