

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 29 日現在

機関番号：92704

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25246022

研究課題名(和文) AlN系ヘテロ構造の結晶成長と紫外発光デバイス応用に関する研究

研究課題名(英文) Research on AlN-based heterostructure growth and UV light-emitting devices

研究代表者

谷保 芳孝 (Taniyasu, Yoshitaka)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・機能物質科学研究部・主幹研究員

研究者番号：20393738

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,200,000円

研究成果の概要(和文)：AlN系半導体の結晶成長機構、電気伝導機構、発光機構を研究し、高品質単結晶成長技術、高効率ドーピング技術、発光制御構造、デバイス作製技術を開発した。これらの学術的知見、基盤技術をベースに、AlN系深紫外LEDの高効率化、光励起による深紫外レーザ発振を達成した。さらに、新規材料として立方晶窒化ボロン(c-BN)の単結晶薄膜成長を世界に先駆け実現した。本研究成果は、AlN系材料・デバイス応用分野を進展させるとともに、新規材料・構造の創出に繋がる結晶成長技術の開発に貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：Growth mechanism, doping property and optical property of AlN-based semiconductor and its heterostructures were studied. We developed these single-crystal growth technology, high-efficiency doping, and device fabrication. We achieved high-efficiency AlN-based LED and photo-pumped deep-UV lasing from AlGaN quantum wells. We also developed a growth method for single-crystal cubic BN, which is able to make new heterostructures with AlN and Diamond. These results will contribute to further developments of AlN-based materials and devices, and crystal growth technologies for creating new materials.

研究分野：結晶工学

キーワード：結晶成長 半導体物性 窒化物半導体 発光デバイス 紫外

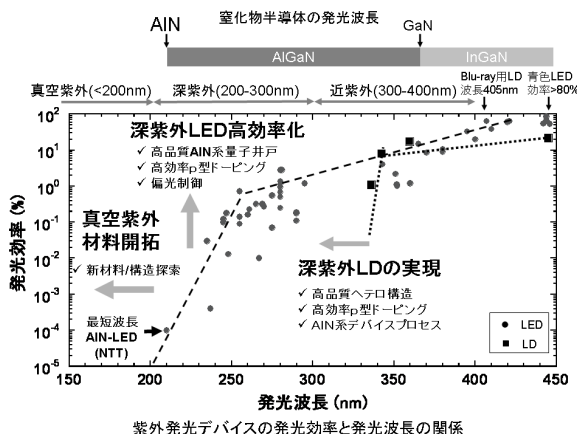
1. 研究開始当初の背景

日本を中心とする長年の窒化ガリウム (GaN) に関する材料研究とデバイス開発は、高発光効率 (数 10%) の青・緑色発光ダイオード (LED)、青紫レーザダイオード (LD) を実現し、社会の発展に大きく寄与してきた。近年は、蛍光灯を置き換え可能なレベルまで GaN 系 LED 電球の発光効率は向上し、低炭素化社会に大きく貢献しようとしている。しかし、発光効率の高い LED や LD が実用化しているのは近紫外・可視・赤外の領域であり、GaN の発光波長 365nm よりも短い深紫外領域 (波長 200-300nm) では半導体デバイス化は進んでいない。

深紫外光は、波長が短く、光子エネルギーが大きいことから、衛生 (殺菌、浄水)、環境 (有害物質の検出・分解)、医療、ナノ加工など幅広い分野での応用が期待されている。現在、利用されている深紫外光源は水銀ランプやエキシマレーザなどのガス光源であり、有害ガス含有、低効率、低寿命などの実用上の問題を抱えている。これらガス光源を半導体デバイス化できれば、深紫外光源の無害化、高効率化 (省エネ化)、長寿命化が原理的に可能であり、低炭素化、環境保全など社会的な課題の解決に貢献する。

深紫外発光材料として、GaN と同様の窒化物半導体である窒化アルミニウム (AlN) が有望である。AlN は直接遷移型半導体で最大のバンドギャップ 6.0 eV を有し、真空紫外 (波長 200nm 以下) と深紫外の境界に近い 210nm で発光する最短波長発光半導体である。そして、AlN と GaN の混晶である AlGaIn は組成を調整することにより、発光波長を 210nm から 365nm の深紫外から近紫外域で制御できる。

そこで、近年、AlGaIn の Al 組成を GaN から徐々に増加することで LED の短波長化が国内外で進められてきた。しかし、Al 組成を増加すると、結晶欠陥が形成されやすく、ドーピング制御が困難になり、深紫外 LED の短波長化は進んでいなかった。一方、我々は、それまで未開拓な材料であった AlN の結晶成長技術の開発に注力し、世界に先駆けて AlN の pn ドーピング制御 (半導体化) を実現した。そして、波長 210nm 世界最短波長



LED の動作に成功し、AlN の深紫外発光デバイス応用の可能性を実証した。また、AlN のキャリア散乱機構、発光機構などの基礎物性も明らかにしてきた。

AlN は深紫外発光デバイスを実現する次世代の半導体材料として期待されるようになり、国内外の研究機関で AlN 系半導体の結晶成長、デバイス応用に関する研究開発が活発化してきている。しかし、現在のところ、深紫外 LED の発光効率は数%程度と可視光 LED と比べて低く、水銀ランプの効率 (最大で 20%程度) にも至っていない。特に、高 Al 組成 AlGaIn (Al 組成 60%以上) を発光層とする波長 250nm 以下では波長が短くなると発光効率は急激に低下する。これは、Al 組成の増加による p 型 AlGaIn の正孔濃度の低下に加えて、価電子帯構造の変化により偏光方向が変わり光取り出し効率が低下することにも由来する。

LD の発振波長は 336nm まで短波長化が進められ近紫外 LD の動作は報告されているが、波長 200nm 台の深紫外 LD は実現していない。この主な原因は、上記の p 型ドーピングの難しさに加えて、AlN 系ヘテロ構造の成長技術、AlN 系デバイスプロセス技術が十分に確立していないためである。

一方、AlN よりも短い波長 (真空紫外域) で発光する材料や AlN よりもバンドギャップが大きく AlN と良質なヘテロ構造を形成できる材料は存在せず、真空紫外発光デバイスの実現 (未踏波長域の開拓) や AlN 深紫外 LED の高効率化には新規材料・ヘテロ構造の探索が必要である。

2. 研究の目的

窒化アルミニウム (AlN) は、深紫外発光デバイスを実現する次世代の半導体として期待されている。本研究では、「深紫外 LED の高効率化 (波長 250nm 以下で発光効率 10%)」、「深紫外 LD の実現」、「真空紫外材料の開拓」に向けて、(1) 高品質 AlN 系ヘテロ構造の成長、(2) AlN 系量子井戸の発光制御、(3) 高効率 p 型ドーピング、(4) AlN 系デバイスプロセスの確立、(5) 新材料/構造探索に取り組み、AlN 系材料・デバイス応用分野を大きく進展させるとともに、新材料・構造の創出に繋がる結晶成長技術の開発、未踏波長域の開拓による新規産業の創出に貢献することを研究目的とする。

3. 研究の方法

「深紫外 LED の高効率化」、「深紫外 LD の実現」、「真空紫外材料の開拓」に向けて、これまでに構築してきた AlN 系半導体の結晶成長、ドーピング制御、物性評価に関するオリジナル技術を発展させる、AlN 系ヘテロ構造の成長機構、ヘテロ界面構造、光電子物性の解明を進めることにより、本質的な課題である (1) 高品質 AlN 系ヘテロ構造の成長、(2) AlN 系量子井戸の発光制御、(3) 高効率 p 型

ドーピング、(4) AlN 系デバイスプロセスの確立、(5) 新材料/構造探索に焦点を絞り、研究計画を遂行する。

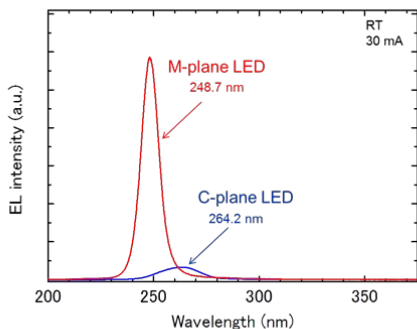
4. 研究成果

(1) 高品質 AlN 系ヘテロ構造の成長

高品質 AlN 系ヘテロ構造の成長に向けて高温成長可能な有機金属気相成長法 (MOCVD) の開発に取り組んだ。AlN 系の MOCVD では原料ガスの気相反応が問題であるが、反応炉内のノズル形状の最適化を行うことで原料ガスの気相反応を抑制し、原料の供給効率を高めた。その結果、1400 以上の高温下においても、デバイス構造の作製が可能にまで成長速度を高速化することができた。AlN の成長温度の高温化により、残留不純物濃度を低減できることを示した。

AlN の MOCVD 成長において、非極性面の成長表面平坦性は極性面よりも悪く、デバイス作製時の課題であった。非極性面 AlN 成長時に、III 族と V 族原料を交互に供給する流量変調エピタキシーを適用することで、原子レベルで平坦な成長表面を得ることに成功した。

非極性面 AlGaIn/AIn ヘテロ成長において、デバイス特性に大きな影響を及ぼす格子緩和(転位)の発生機構について調べたところ、ヘテロ界面と交差する M 面に沿った結晶面すべりにより転位が発生することを明らかにした。また、AlGaIn 成長中に Si をドーピングすることにより、転位発生が抑制される興味深い現象を発見するとともに、デバイス構造の設計に有用な知見を得た。



非極性M面と極性C面AlGaIn LEDの発光スペクトル

(2) AlN 系量子井戸の発光制御

AlGaIn 系量子井戸の発光特性の結晶面方位依存性を評価した。非極性 M 面 AlGaIn 量子井戸では、異方的な格子歪に由来する光取出し効率の高い偏光性、並びに内部電場が発生しないため、従来の極性 C 面 AlGaIn 量子井戸よりも強く発光することをフォトルミネッセンス測定により示した。さらに、デバイス化を進め、非極性 M 面 AlGaIn 量子井戸 LED から深紫外発光を実現した。また、非極性 M 面 AlGaIn 量子井戸 LED はデバイス応用に適した等方的な放射特性を有し、その放射特性は AlGaIn の偏光性から説明できることを示した。

また、AlGaIn の発光機構の解明に向けて、

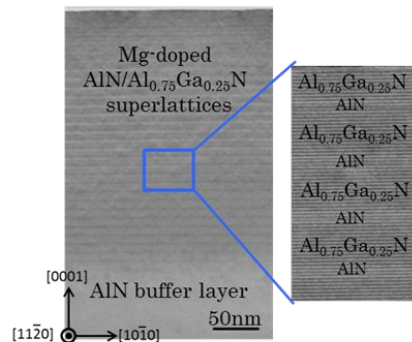
AlGaIn 混晶のバンド端発光の組成依存性を系統的に調べた。AlGaIn 三元混晶の励起子 フォノン相互作用は、二元化合物の GaN や AlN よりも大きくなることがわかった。特に、組成揺らぎが大きくなる組成域において、励起子 フォノン相互作用が最大化することを示した。

AlN 系レーザダイオード (LD) の実現に向けて、AlGaIn 量子井戸の高品質化を図り、波長 260 nm の深紫外域において光励起によるレーザ発振を確認するに至った。

(3) 高効率 p 型ドーピング

ワイドギャップ半導体の共通課題であるドーピングの困難性に対して、点欠陥制御の観点から p 型 AlGaIn の MOCVD 成長条件を最適化することで正孔濃度を増加させることに成功し、LED の発光強度増加を確認した。

さらに、従来の p 型 AlGaIn 単層に代わり、p 型 AlN/AlGaIn 超格子構造を用いることで、さらなる正孔濃度の増加を図り、p 型伝導性の向上に成功した。なお、AlN/AlGaIn 超格子はコヒーレントに成長し、良質な結晶性を有することを確認した。そして、AlN/AlGaIn 超格子を p 型層に用いた深紫外 LED を作製し、従来の AlGaIn 単層を p 型層に用いる LED よりも、発光強度を増加、素子抵抗ならびに動作電圧を低減できることを実証した。



p型AlGaIn/AlN超格子の断面TEM

(4) AlN 系デバイスプロセスの確立

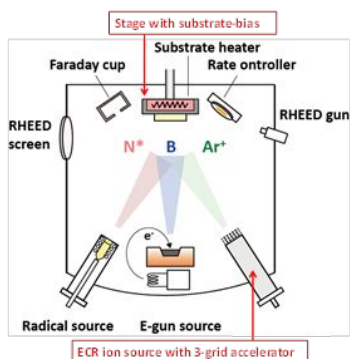
AlN 系デバイスプロセスの確立に向けて、p 型電極材料・プロセスを検討した。Ni 系半透明電極を酸化することで、良好なオーミック特性と高い紫外透光性が得られた。

(5) 新材料/構造探索

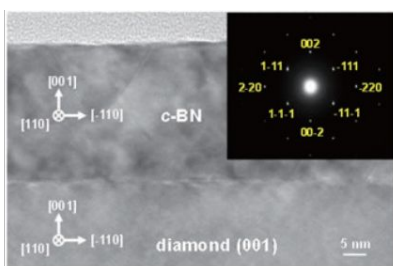
新材料探索、並びに AlN 系新規ヘテロ構造の創出に向けて、立方晶 BN (c-BN) の単結晶成長に取り組んだ。窒化物半導体の薄膜成長に広く用いられている MOCVD やラジカルソース MBE で BN を成長すると、sp² 結合からなる層状 BN (h-BN) が優先的に形成する。そこで、イオンビームアシスト MBE を開発し、sp³ 結合からなる c-BN の単結晶薄膜成長を世界に先駆けて成功した。イオンビームアシスト

MBEにおけるc-BNの成長相図を作成し、単結晶c-BN成長の指針を与えとともにsp³結合相の優先的形成には加速イオンによるsp²結合相の選択的エッチングが重要であることを明らかにした。また、c-BNの成長温度の高温化により双晶の発生が抑制されてc-BN薄膜の結晶性が向上することがわかった。高品質c-BN薄膜成長の指針を示すとともに、c-BN半導体デバイスの創出に向けた基盤技術を確立した。c-BNはAlN系半導体と同じ結合構造を持つため、新規AlN/BN系ヘテロ構造デバイスの創出が期待される。

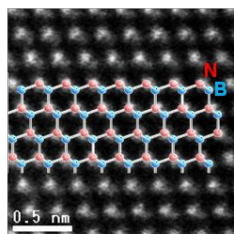
一方、c-BN上へのダイヤモンド薄膜のCVD成長も試みた。ダイヤモンド結晶の安定面と成長条件の関係をもとに、ダイヤモンドの成長初期過程を制御することで、c-BN上への単結晶ダイヤモンド薄膜の成長にも成功した。ダイヤモンド(111)基板上のc-BN成長においては、そのヘテロ界面ではC-B結合が形成していることを実験的に示し、c-BN薄膜はN極性で成長していることを明らかにした。本研究により、窒化物半導体/ダイヤモンド新規ヘテロ構造の創出とデバイス応用を切り拓く成果を得ることができた。



イオンビームアシストMBE



単結晶c-BN/Diamondヘテロ構造の断面TEM観察



c-BN/Diamondヘテロ界面の高分解TEM像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

J. Nishinaka, Y. Taniyasu, T. Akasaka, and K. Kumakura, Surface morphology control of nonpolar m-plane AlN homoepitaxial layers by flowrate modulation epitaxy, Physica Status Solidi (b), 査読有、254、2017、1600545、DOI: 10.1002/pssb.201600545

K. Hirama, Y. Taniyasu, S. Karimoto, H. Yamamoto and K. Kumakura, Heteroepitaxial growth of single-domain cubic boron nitride (c-BN) films by ion-beam-assisted MBE, Applied Physics Express, 査読有、10、2017、35501、DOI: 10.1002/pssb.201600545

B. Ryan, Y. Taniyasu, and H. Yamamoto, Deep-ultraviolet light emission properties of nonpolar M-plane AlGaIn quantum wells, Applied Physics Letters, 査読有、105、2014、53104、DOI:10.1063/1.4892429

K. Hirama, Y. Taniyasu, S. Karimoto, Y. Krockenberger, and H. Yamamoto, Single-crystal cubic boron nitride thin films grown by ion-beam-assisted molecular beam epitaxy, Applied Physics Letters, 査読有、104、2014、092113、DOI:10.1063/1.4867353

〔学会発表〕(計33件)

J. Nishinaka, Y. Taniyasu, T. Akasaka, and K. Kumakura, Flow-rate Modulation Epitaxy of Nonpolar m-plane AlN Homoepitaxial Layers Grown on AlN Bulk Substrates, The 43rd International Symposium on Compound Semiconductors, 2016年06月28日、Toyama International Conference Center (富山県・富山市)

Y. Taniyasu, Progress in AlN-Based Deep UV Emitters and Lasers, IEEE Photonics Society (IPC), 2015年10月06日、Reston (USA)

H. Okumura, H. Yamamoto, and Y. Taniyasu, P-Type Doping Control of Mg-doped AlGaIn for deep-UV LEDs, 42nd International Symposium on Compound Semiconductors, 2015年06月30日、Santa Barbara (USA)

R. Banal, Y. Taniyasu, and H. Yamamoto, Nonpolar AlGaIn Quantum Well Deep-UV

LEDs、The 5th International Symposium on Growth of III-Nitrides、2014年05月20日、Atlanta (USA)
K. Hirama, Y. Taniyasu, S. Karimoto, Y. Krockenberger, and H. Yamamoto、Growth of Single-Crystal Cubic BN by Ion-Beam-Assisted MBE、The 5th International Symposium on Growth of III-Nitrides、2014年05月18日、Atlanta (USA)

〔産業財産権〕

出願状況 (計1件)

名称：発光素子

発明者：平間一行、谷保芳孝、狩元慎一、山本秀樹

権利者：日本電信電話株式会社

種類：特許

番号：特願 2015-032976

出願年月日：2015年02月23日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ

http://www.brl.ntt.co.jp/J/group_001/group_001.html

関連受賞

平間 一行、Award for Encouragement of Research in IUMRS-ICA 2014、Nitride/diamond heterostructure systems - from growth to devices -、2014年10月31日

Ryan G. Banal、Conference on LED and Its Industrial Application (LEDIA '14) Young Researcher's Paper Award、Nonpolar M-plane AlGaIn Deep-UV LEDs、2014年4月24日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷保 芳孝 (TANIYASU, Yoshitaka)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・機能物質科学研究部・主幹研究員
研究者番号：20393738

(2) 研究分担者

熊倉 一英 (KUMAKURA, Kazuhide)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・機能物質科学研究部・特別研究員
研究者番号：00393736

(3) 研究分担者

平間 一行 (HIRAMA, Kazuyuki)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・機能物質科学研究部・研究主任
研究者番号：50434329

(4) 研究分担者

山本 秀樹 (YAMAMOTO, Hideki)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・機能物質科学研究部・部長

研究者番号：70393733