

機関番号：32613

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18069009

研究課題名（和文）高品質 AlGa_N 結晶の成長と紫外・深紫外発光デバイス研究課題名（英文）Growth of High Quality AlGa_N and its Application to Deep UV LED and LD

研究代表者

川西 英雄 (KAWANISHI HIDEO)

工学院大学・工学部・教授

研究者番号：70016658

研究成果の概要（和文）：

AlGa_N 系半導体は、人類が利用できる可能性のある半導体としては最もワイドバンドギャップな半導体の一つである。しかしながら、世界的な科学・技術レベルから見ても、未開拓な半導体であった。AlGa_N 系半導体には、次に示す二つの点で未解決な為である。

- (1) 発光効率に優れた半導体結晶を如何にして得るか、
- (2) 電気伝導性制御に優れた不純物半導体となるために、最適な添加不純物がない。

本研究では、(1) には、「交互供給法」と命名した新規な結晶成長技術を提案し、これを解決した。また、(2) には、本研究の最終年度に、Al 組成の高い AlGa_N に対しても有効な新規な p 型不純物を発見するとともに、それを利用した p-n 接合を世界で初めて実現した。

研究成果の概要（英文）：

AlGa_N semiconductor is one of the promising widest band-gap semiconductor, by which UV and deep-UV light emitting devices and also high power electronics devices could be achieved. However, the semiconductor has several difficult problems to be solved, such as (1)How we achieve the high quality AlGa_N, (2)How we achieve high carrier density and low resistivity p-type AlGa_N for device applications. In this study, we have proposed the “Alternate Source-Feeding Epitaxial technique” by which extremely high quality AlGa_N will be achieved. And, We have achieved high carrier density p-type AlGa_N with up to 55% of Al solid composition using “Carbon” as an acceptor in the AlGa_N, then we have also demonstrated the first p-n junction using the carbon-doped p-type AlGa_N.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	33,700,000	0	33,700,000
2007年度	8,500,000	0	8,500,000
2008年度	9,200,000	0	9,200,000
2009年度	7,100,000	0	7,100,000
2010年度	6,400,000	0	6,400,000
総計	64,900,000	0	64,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：窒化物半導体、深紫外半導体レーザ、p 型不純物、炭素、AlGa_N、交互供給法

1. 研究開始当初の背景

AlGaIn 系半導体は、人類が利用可能な半導体としては最もワイドバンドギャップな半導体の一つであるが、世界的な科学・技術レベルから判断しても、未開拓な部分が極めて多かった。

すなわち、AlGaIn 系半導体は、本研究が取り上げた「紫外・深紫外波長域発光デバイス」だけでなく、エネルギーの有効活用に適する「電力制御用電子デバイス（例えば日本の産業の中心的存在でもある自動車産業にも応用が期待されている）にも利用できるなど、魅力にあふれたワイドバンドギャップ半導体である。従って、本研究を基礎研究として取り上げ、関連する科学・技術レベルを確立することは、今後の日本における科学・技術レベルの維持、優位性の確保、及びそれを基礎とした新しい産業の創出を可能ならしめるためには、今を除いてそのチャンスはない。（尚、世界的なレベルでの研究動向をまとめてみると、欧米でも、本研究と相前後して、国家規模での大型研究予算が生まれ、集中的な研究投資が実施されたことも付記しておきたい）

この半導体を、本研究を開始した時点における科学的・技術的レベルを、世界的視点から眺めてみると次のようになる。

すなわち、当時の AlGaIn 半導体の科学的・技術的レベルは低く、かつ情報は不十分であった。このため、この AlGaIn 結晶が有する可能性・能力を十分に利用できるレベルには至っていなかった。

従って、この未開拓な AlGaIn 系半導体の研究をいち早く取り上げ、その性能を、人類が利用可能なレベルにまで引き上げることが必要不可欠であった。

その際、AlGaIn 半導体の有する優位性・先進性を確保するために必要な研究課題・問題点は、

- (1) AlGaIn 半導体の結晶品質
- (2) AlGaIn 半導体の電気伝導特性（n 型、及び、p 型半導体の高キャリア密度化）

と、本研究では結論した。

これらを、更に具体的に述べると、次のようになる。

(1) の研究課題・問題点では、最適な成長用基板が見いだせないことが主原因であり、基板と成長層界面に「らせん転位」、「刃状転位」及び、「混合転位」が大量に発生、それらが、成長結晶内に「貫通転位」として伝搬、結晶内には $10^9 \sim 10^{10}$ [cm⁻²]もの高密度な転位が含まれ、欠陥だらけの半導体であった。また、白色 LED に利用されている、

GaInN 系半導体の発光内部効率 80-90%のそれと比較しても、AlGaIn 系半導体の内部量子効率は 0.1%以下と言ったように極端に低かった。

(2) に関する科学・技術レベルは、赤崎(現:名城大教授)・天野(現:名大教授)両氏が発見した Mg が、窒化物系半導体における唯一の p 型不純物であった。この Mg を用いた p 型-GaInN 系半導体による高輝度・高能率白色 LED 照明が実用化されていることは周知の通りである。

一方、GaInN 系半導体の例を踏襲し、AlGaIn 系半導体においても Mg が p 型不純物として用いられてきた。しかし、Al の組成が高くなるに従い、この Mg では、高いキャリア密度を有する（すなわち、電気抵抗の低い）AlGaIn 半導体を実現する事が不可能であることが早くから明白であったが、これを解決する「新しい添加不純物原子」は発見されていなかった。

2. 研究の目的

そのため、本研究を始めるに際し、本研究には、次に示すような「解決しなければならない二つの研究課題」があると、決定した。

それらは、

- (1) 高品質で発光効率に優れた半導体結晶を如何にして得るか、
- (2) 電気伝導性制御に優れた不純物半導体とするために、最適な添加不純物を発見すること、

であった。

3. 研究の方法

3-1 AlGaIn 系半導体の高品質化

最新の半導体成長装置（有機金属気相エピタキシャル装置）により、高品質な AlGaIn 系半導体を成長する。そのために、Alternate Source-Feeding Epitaxy と名付けた「交互供給法」によるエピタキシャル成長技術による結晶成長を開発、透過電子顕微鏡による転位の直接観察と分析、を通して AlGaIn 結晶の高品質化を目指す（本研究課題の推進のために、透過型電子顕微鏡を導入し、本研究環境を整えた）。

3-2 高品質化した AlGaIn を用い、深紫外半導体レーザ発振の可能性を確認

高品質化した AlGaIn を用い、多重量子井戸構造半導体レーザを製作、レーザ発振の短波長化を確認することで、AlGaIn 系半導体の光デバイスへの可能性と能力を確認する。

3-3 新規な p 型不純物の探索

本研究の最終目標は、電流注入型 AlGaIn 系紫外・深紫外域半導体レーザを実現する事である。その為には、n 型 AlGaIn だけでなく、導電性に優れた p 型 AlGaIn 半導体を得る。そのために、可能性のある不純物原子を全て試みる。

可能性のある p 型不純物としては、C の他、Ca、Zn、Be、などをその候補とした。「それらを総て試す」と言う最も単純で確実な方法をとることとした。

一方、本研究では、申請書の段階から p 型不純物として、カーボン (原子記号: C) に、特に注目してきたが、このカーボンを結晶成長の際供給する最適な材料は何か? が、最もやっかいな課題であった。尚、その際、以下の確認を元に進めなければならない。

- (1) カーボンが、AlGaIn 半導体における p 型不純物となるかどうか。
- (2) 必要なホール密度を達成するための製作条件はどうなるか。
- (3) カーボンをどのような材料を用いて導入するか

など、基本的な疑問と研究課題とがあった。

本研究課題を念頭に置き、

- (1) ホール効果測定装置 (本装置は、p、n 判定とともに、キャリア密度を測定できる)
- (2) C-V 測定装置 (本装置は、p、n 判定とともに、添加した不純物の内、キャリアを出した不純物の密度が測定できる)

を整備し、本研究に備えた。

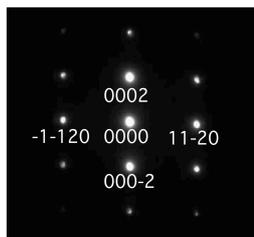
4. 研究成果

4-1 AlGaIn 系半導体結晶の高品質化

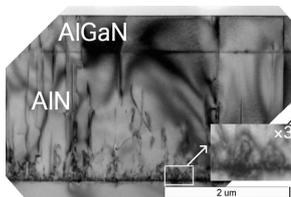
AlGaIn などの窒化物半導体では、格子整合基板が無い場合、サファイア基板、SiC 基板上、GaN 基板上に成長した AlGaIn 成長層内には、基板との界面で発生した「ミスフィット転位」を起源として、極めて高密度の格子欠陥が発生する。従って、窒化物半導体では、この格子欠陥を如何に減少させるかが重要となる。

本研究では、この格子欠陥密度を、次に示す三つの方法で減少させた。

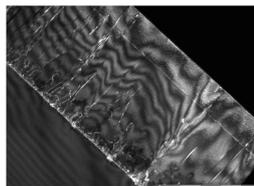
- (1) (AlN/GaN) 多重バッファ層構造を基板とその上のエピタキシャル層の間に挿入する。
- (2) AlN テンプレート層を導入し、ここでの結晶品質を最高レベルにした。
- (3) AlN テンプレート上に AlGaIn を「交互供給法」で成長し、結晶の発光効率を大幅に向上する。



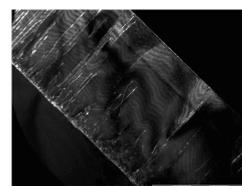
(a) AlN 六方晶系結晶の TEM 電子線回折スポット



(b) (0000) スポットによる断面 TEM 明視野像 (らせん転位+刃状転位+混合転位の総てが観測される)



(c) $g = (-1-120)$ 暗視野像



(d) $g = (000-2)$ 暗視野像

(刃状転位+混合転位が観測) (らせん転位+混合転位が観測)

図.1 透過型電子顕微鏡による転位の直接観測と転位密度の分類と転位密度の算出

前の(1)と(2)は、本研究で導入した透過型電子顕微鏡により直接観測し、「刃状転位密度」、「らせん転位密度」及び、「混合転位密度」を選別し評価する方法を確立するとともに、それらの値を決定。転位密度の小さい高品質 AlGaIn を得ることに成功した。

また、この「交互供給法」は、変形された様々な「交互供給法」へと発展・進歩し、各研究機関でも使用されている。この様に、現時点も、この分野の標準的な結晶成長法とされ、関連研究への波及効果は大きい。

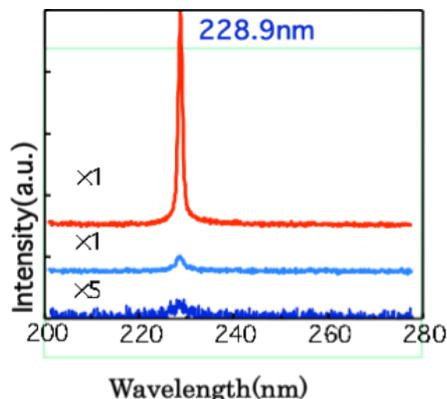


図.2 励起強度を変化したときのレーザ発振スペクトルの変化の様子を示している。室温に於いて 228.9nm の深紫外域でのレーザ発振を達成し、このレーザ発振波長は、本研究で達成出来た最短発振波長である。

図.1は、AlGaIn 半導体試料の断面・透過型電子顕微鏡による断面写真である。回折スポットを選ぶことで、転位の種類を分別しそれぞれの転位密度を算出出来るのである。

4-2 229.8nm 深紫外域でレーザ発振を達成

本研究が提案した「交互供給法」を利用し成長した AlGaIn 半導体レーザの発振閾値は、大幅に減少するとともに、光励起することで波長 228.9nm での室温におけるレーザ発振を達成した。この波長は、本研究で実現できた最短波長である（尚、室温動作条件）

AlGaIn 多重量子井戸構造半導体レーザの室温レーザ発振を達成したときの発振スペクトルを図.2に示す。

尚、この波長でのレーザ発振は、AlN の単層構造（導波路構造が無い場合、誘導放出と定義される）により 220nm での誘導放出に次いで短波長である。

この結果、これまで欠陥を多く含む AlGaIn では十分な「光学利得」が得られず、深紫外波長域では、レーザ発振を達成出来なかった。これに対し、本研究では、次のことを明らかにできたことになる。

すなわち、AlGaIn 系半導体の結晶品質を向上することで、紫外から深紫外域の波長域に対応した光デバイス、特に、紫外・深紫外域半導体レーザの実現が可能であることが実験的に確認出来た事になる。

このことは、AlGaIn 半導体の有する性能・可能性を十分に光デバイスや電子デバイス様の材料として利用できるようにするためには、その結晶品質を向上することが不可欠であることを示したことになる。

4-3 新規な p 型不純物の探索

4-3-1 ホール効果によるドーピング特性の評価 (p/n 判定とキャリア密度の決定)

最終的に、電流注入型 AlGaIn 半導体レーザの実現には至っていないが、今後の研究を進めるに当たり、極めて重要な研究成果を得た。

すなわち、最終年度における最も大きな研究成果は、

「カーボンは、AlGaIn 半導体では、結晶成長条件を制御することで、p 型不純物となる」

ことを発見したことである。

図.3は、カーボンをアクセプタ不純物として添加した AlGaIn (Al=8%) に対するホール効果測定法 (p/n 判定と、キャリア密度測定) の実験結果を示している。CBr₄ 添加量を約 2-3 [μmol/min] 以上とした領域では、AlGaIn は p 型の特性を示した。

この新しい p 型添加物は、AlGaIn 系窒化物半導体では、今後の半導体レーザ研究の進展

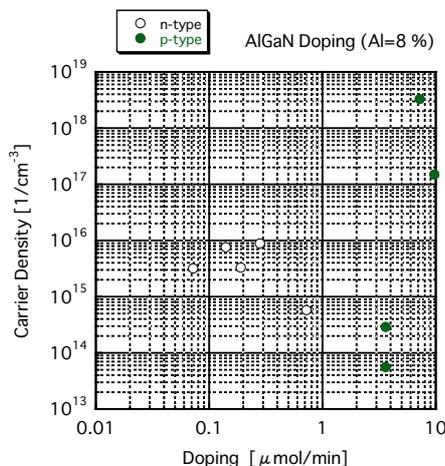


図.3 AlGaIn (Al=8%) に対するカーボン添加特性。キャリア密度及び pn 判定は、ホール効果測定による。尚、黒丸 (●) は p 型特性を示し、白丸 (○) は n 型特性を示す。

に有意義な以下のような特長を持っている。

- (1) 成長後、そのまま、p 型半導体特性を示す (有名な Mg では水素との結合を切り、p 型半導体とするために、熱処理を必要とする。カーボンでは、この作業が必要ない)
- (2) カーボンは、添加した後、安定に格子点に存在する (熱的に安定である)。
- (3) AlGaIn のホール密度は、その結晶品質にほとんど左右されない。(Mg では添加量を増加すると、格子欠陥に Mg が偏析し、添加量が制限される)
- (4) 多量に添加しても、結晶品質を低下させない。AlGaIn 内におけるホール密度は、現段階で最も高いもので、 $3 \times 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$ を達成した。

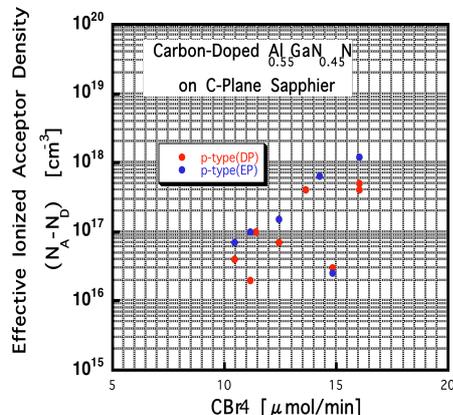


図.4 Al 組成 55% の AlGaIn に対する C ドーピング特性。CBr₄ の供給量を増加することにより p 型 AlGaIn が得られるとともに、 $1.3 \times 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$ 以上のイオン化アクセプタ密度が達成されている。

この研究成果から、電流注入型 AlGaIn 紫外・深紫外域半導体レーザの実現への「難題」の一つが取り除かれたことになる。

4-3-2 C-V 測定法によるドーピング特性の評価 (p/n 判定と、イオン化不純物濃度の決定)

測定した AlGaIn 系半導体で、Al 組成を 20%、55% と更に高くした試料の C ドーピング特性は、C-V 法により、カーボンのドーピング特性を評価した。

図.4 は、Al 組成 55% の AlGaIn に対する測定結果をまとめたものである。C ドーピングにより、高 Al 組成の AlGaIn においても、安定に p 型半導体を得られていることが分かる。Al 組成 55% の AlGaIn において、 $1.3 \times 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$ の p 型 AlGaIn が達成できており、このように高いイオン化不純物濃度の値は、これまでにも報告された例は見いだせない。

4-3-3 炭素ドーピングした p 型 AlGaIn 層による p-n 接合の形成

炭素ドーピングした p 型 AlGaIn 半導体を利用し、(n-AlGaIn/undoped-GaN/p-AlGaIn) 構成の pn 接合を有するダブル・ヘテロ構造を製作、炭素ドーピングした p 型 AlGaIn の有用性の確認を試みた。本研究の特長の一つは、通常利用されている (0001) 面基板上に成長した AlGaIn でダブルヘテロ構造を構成している点である。

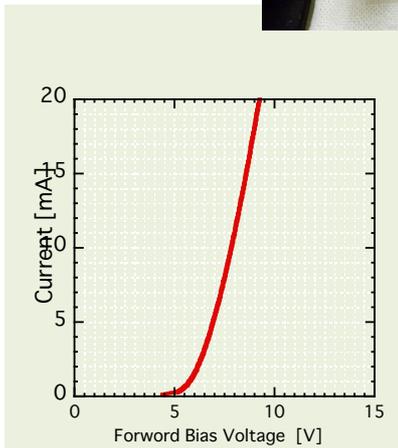


図.5 炭素ドーピングした p-AlGaIn を用いた (n-AlGaIn/undoped-GaN/p-AlGaIn) ダブルヘテロ構造の電流—電圧特性の一例とその時の電流注入発光の写真 (注入電流 20mA)

図.5 には、このようにして得た pn 接合に対する電流—電圧特性の一例を示している。炭素ドーピングした p 型 AlGaIn で製作した

pn 接合は、世界最初の報告である。

今後、この特性は改善できる余裕は十分残されているが、これまでにない、極めてシャープな立ち上がりの様子を示す電圧—電流特性を示している。

又、右上には、その時の表面発光の様子の写真を示している。

本研究では、(1) の課題に対しては、「交互供給法」と命名した新規な結晶成長技術を提案し、これを解決できることを示した。また、(2) の研究課題に対しては、本研究の最終年度に、世界に先駆けて Al 組成の高い AlGaIn に対しても有効な新しい p 型不純物を発見できるとともに、現在、その特性を次第に解明しつつあるとともに、それを利用した p-n 接合を世界で初めて実現した。

また、光励起ではあるが、229nm での深紫外半導体レーザの室温レーザ発振を達成した。

本研究の成果から、AlGaIn 系半導体の有する可能性を阻んでいた大きな難題、すなわち

- (1) AlGaIn 半導体の結晶品質
- (2) AlGaIn 半導体の電気伝導特性 (n 型、及び、p 型半導体の高キャリア密度化)

の二つを解決する為の大きな一歩、とその道筋、とが本研究の結果見いだせたことになり関連分野の発展に、今後、大いに寄与することを確信する。

すなわち、最終的には電流注入型深紫外半導体レーザの達成にまでは至らなかったが、炭素という AlGaIn 系半導体に合致する新しい p 型不純物を発見でき、そのドーピング特性を確認、発光デバイス及び電子デバイスへの応用に十分なキャリア密度を有する (従って、導電性に優れ、低抵抗な AlGaIn 半導体が達成可能) AlGaIn 系半導体が達成できることを、初めて本研究により明らかにしたことになる。

また、詳細は省くが、今回発見した「炭素」は、高密度なキャリア密度の達成だけでなく、p 型不純物としての Mg の抱えてきた問題点 (例えば、Mg は結晶欠陥点に偏析する為に、信頼性のある電子デバイスを形成できない等) も、一気に解決できる可能性のある、魅力有る新しい AlGaIn 系半導体の不純物原子である。今後の研究の進展と発展を期待したい。

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 11 件)

1. 川西英雄、「AlGaN 系深紫外半導体レーザーの現状と課題」, Micro-optics News, 28 No1, pp7-11(2010).
2. Hideo Kawanishi, “ Structure and properties of Deep-UV AlGaN MQW laser, 2008 Int. Nano-Optoelectronics Workshop, iNOW 2008 in Cooperation With Int. Global-COE Summer School (Photonics Integration-Core Electronics: PICE) and 31st Int. Symposium on Optical Communications, art. No. 4634427, pp. 36-37, 2008.
3. Yuu Wakamiya, Fumio Hasegawa, Hideo Kawanishi, “ Investigation on Conductivity at the GaN/AlN/SiC Substrate interface for Vertical Nitride Power FETs ”, Physica Status Solidi, (C), No.6, 1505-1507 (2008, 03)
4. Ken-ichi Isono, Eiichiro Niikura, Koichi Murakawa, Fumio Hasegawa, and Hideo Kawanishi, “ Improvement of Crystal Quality of n -AlGaN by Alternate-Source-Feeding Metal Organic Vapor Phase Epitaxy ”, Japan J. Appl. Phys., Vol.46, No.9A, 5711-5714 (2007.09).
5. Kouichi Murakawa, Eiichiro Niikura, Fumio Hasegawa, and Hideo Kawanishi, “Reduction of Threading Dislocations in AlGaN/AlN/SiC Epitaxial Layers by Controlled Strain with (AlN/GaN) Multibuffer-layer Structure ”, Japan. J. Appl. Phys., Vol. 46, No. 6A, 3301-3304 (2007.06).
6. Hideo Kawanishi, Masanori Senuma, and Takeaki Nukui, “ Tm-mode lasing and anisotropic polarization properties of AlGaN multiple quantum well lasers in deep-ultraviolet spectral region ”, Proceeding of SPIE Photonics West 2007, Vol.6473, 64731D (2007.2).
7. Eiichiro Niikura, Kouichi Murakawa, Fumio Hasegawa, and Hideo Kawanishi, “Improvement of crystal quality of AlN and AlGaN epitaxial layers by controlling the strain with the (AlN/GaN) multi-buffer layer ”, Journal of Crystal Growth, Vol.298, 345 -348 (2007.01).
8. Hideo Kawanishi, Eiichiro Niikura, Mao Yamamoto, and Shoichiro Takeda, “ Experimental energy difference between heavy- or light-hole valence band and crystal-field split-off-hole valence band in AlGaN_{1-x}N ”, Appl. Phys. Lett., Vol.89, No.25, 251107 -1 - 251107-3 (2006.12).
9. Hideo Kawanishi, Masanori Senuma, Mao Yamamoto, Eiichiro Niikura, and Takeaki Nukui, “ Extremely weak surface emission from (0001) c -plane AlGaN multiple quantum well structure in deep-ultraviolet spectral region ”, Appl. Phys. Lett., Vol.89, No.8, 081121-1 - 081121-3 (2006.08) .
10. Hideo Kawanishi, Masanori Senuma, and Takeaki Nukui, “ Anisotropic polarization characteristics of lasing and spontaneous surface and edge emissions from deep-ultraviolet ($\lambda \approx 240$ nm) AlGaN multiple -quantum-well lasers ”, Appl. Phys. Lett., Vol.89, No.4, 041126-1 - 041126-3 (2006.7).
11. 川西英雄、瀬沼正憲、貫井猛晶、「深紫外 AlGaN 多重量子井戸半導体レーザー光の光学的異方特性」、日本光学会 (応用物理学会) 光学、35 巻、5 号、265-267 (2006.05) .

[学会発表] (計 30 件)

1. Hideo Kawanishi, Tatsuya Tomizawa, “Carbon-doped p -type (0001)plane AlGaN (Al=0.06 to 0.50) with high hole density ”, WOCSDICE-2011, May 31, 2011, Catania, Italia,
2. Hideo Kawanishi, Tatsuya Tomizawa, “Carbon-doped high hole -density (0001)plane AlGaN epitaxial layer grown by LP Metal-Organic Vapor Phase pitaxy ”, APWS -2011, May 26, 2011, Toba, Japan.
3. Hideo Kawanishi, Tatsuya Tomizawa, “Acceptor Energy Level of Carbon in p-type AlGaN ”, APWS-2011, May 25, 2011. Toba, Japan.
4. Hideo Kawanishi, Tatsuya Tomizawa, “Achievement of high hole-density by carbone-doped (0001) plane AlGaN epitaxial layerfor optical device applications ”, 2011 German-Japanese-Spain Joint Workshop on Frontier Photonics and Electronic material and Devices, March 17, 2011, Granada, Spain.
5. Hideo Kawanishi, Tomohito Takeda, Yusuke Tsutagawa, and Fumio Hasegawa, “ Crystal qu ality control of AlN template grown on SiC substrate using (AlN/GaN) multi -buffer layer and

alternate source-Feeding Mo-VPE”, 2^d International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN -2), Mo -49, Shuzenji, Shizuoka, Japan, (2008 July 6-9).

その他 学会発表 25 件

〔図書〕 (計 2 件)

1. 高橋、吉川、長谷川、「ワイドギャップ半導体光・電子デバイス」、共立出版 (2006, 03, 31) (2.2.4 節(89-98 ページ) 及び 5.2.7 節 (384-387 ページ) を分担)
2. Takahashi, Yoshikawa, Hasegawa, “Mechanical and Thermal Properties of Wide Semiconductors”, Wide Bandgap Semiconductor, Springer, 2.2.4., Springer (2007.04) (2.2.4 節 (70-77 ページ) 及び 6.2.8 節 (415-417 ページ) を分担)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 1 件)

種類：特許
名称：「窒化物半導体結晶の成長法、成長装置、および、プログラム」
発明者：橋本英喜、堀内明彦、川西英雄
権利者：本田技研工業、川西英雄
種類：特許
番号：特許番号 10-0895654
取得年月日：2009 年 4 月 23 日
国内外の別：国外 (韓国)

〔その他〕

ホームページ等
<http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~wwc1048/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川西 英雄 (KAWANISHI HIDEO)
工学院大学・工学部・教授
研究者番号：70016658

(2) 連携研究者

本田 徹 (HONDA TOORU)
工学院大学・工学部・教授
研究者番号：20251671

(3) 連携研究者

長谷川 文夫
工学院大学・工学部・教授
研究者番号：70143170

(H20: 定年退職に伴い研究連携者から外れる)