

機関番号：14301
 研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20360008
 研究課題名（和文）新しい結晶構造を持つ窒化アルミニウムの物性制御と深紫外発光デバイスへの展開
 研究課題名（英文）Growth of aluminum nitride with a new crystal structure for deep-ultraviolet light emitting devices
 研究代表者
 須田 淳 (SUDA JUN)
 京都大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：00293887

研究成果の概要（和文）：

深紫外線発光デバイス材料として期待されている半導体材料窒化アルミニウム(AIN)の結晶成長に関する研究を行った。AINとして広く研究されているウルツ鉱構造ではなく、炭化珪素(SiC)基板の結晶構造を引き継ぐことで極めて品質の高い結晶が得られる4H-AINについて研究を行った。高効率発光デバイス実現に必要な、AlGaIn 混晶成長技術、量子井戸作製技術に取り組み、(1-100)面ではAlGaIn/AIN 量子井戸構造、(11-20)面ではAlGaInの成長が困難なことを見出し、その解決として GaN/AIN 短周期超格子構造を提案し、その作製に成功した。

研究成果の概要（英文）：

Aluminum nitride (AIN) has attracted much attention as a material for deep-ultraviolet light emitting devices. Thermally stable structure of AIN is known to be wurtzite structure. On the other hand, AIN studied in this project has 4H structure. 4H-AIN can be obtained by isopolytypic growth on 4H-SiC. Thanks to isopolytypic growth, 4H-AIN grown on 4H-SiC shows excellent crystalline quality. In this study, growth of AlGaIn alloy and AlGaIn/AIN quantum well structures were studied. 4H-AlGaIn/AIN quantum well structures were successfully grown on 4H-SiC (1-100). We revealed that growth of high-quality 4H-AlGaIn on 4H-SiC (11-20) is impossible. We proposed 4H-GaN/AIN short-period super lattice structures instead of 4H-AlGaIn. The 4H-GaN/AIN short-period super lattice structures were successfully grown on 4H-SiC (11-20).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
20年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
21年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
22年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：半導体結晶工学

科研費の分科・細目：応用物理・結晶工学

キーワード：窒化物半導体、窒化アルミニウム、ポリタイプ、炭化珪素、エピタキシー、深紫外発光素子

1. 研究開始当初の背景

半導体研究者の長年の夢であった青色発光ダイオード(LED)が窒化ガリウム(GaN)系窒化物半導体により実現されてから 10 年以上が経過した。青色 LED や近紫外 LED の効率は年々向上し、これらの LED と蛍光体を組み合わせた白色 LED の発光効率は、現在では、蛍光灯の倍以上に達している。

社会の次なる要請として、波長 300nm 以下の深紫外 LED の実現が求められている。小型の深紫外光源は、次世代高密度光ディスク、空気や水の殺菌、化学物質や微生物の蛍光分析による同定・定量のための励起光などへの応用が期待されている。

深紫外 LED を実現しうる材料として、いくつか候補があるが、その一つとして窒化アルミニウム(AIN)系窒化物半導体が挙げられる。AIN は室温で約 6eV のバンドギャップを持つ直接遷移型半導体であり、原理的には 210nm の深紫外 LED を実現しうるが、(1) 高品質の AIN を成長することが困難、(2) AIN の n 型、p 型の伝導度制御が困難、などの問題があった。しかし、2006 年に NTT の谷保らにより、0.02 μ W(発光効率 10 \cdot 6%)と非常に微弱ではあるが、SiC(0001)基板上に成長した AIN の pn 接合への電流注入による 210nm の発光が報告され、AIN 系深紫外 LED の可能性が示された。谷保らは、有機金属気相エピタキシー(MOVPE)法による AIN の高品質結晶成長に多大な努力を払ってきたが、貫通転位密度は 10⁹cm⁻²となお大きい。また、作製した LED 構造は、単純な AIN の pn 接合であり、量子井戸構造などのキャリア閉じこめ構造は用いられていない。谷保らは貫通転位密度の大幅な低減とキャリア閉じこめ構造の採用が、今後の発光効率の向上に重要だと論文を結んでいる。

申請者は、過去 10 年以上にわたって、分子線エピタキシー(MBE)による SiC 基板上への高品質 AIN のヘテロエピタキシャル成長に取り組んできた。研究開始当初の目的は、(1)GaN 系高周波トランジスタを SiC(0001)基板上に成長するための下地層、(2)AIN/SiC(0001)ヘテロ接合を電子チャネルに用いた SiC 金属-絶縁体-半導体電界効果トランジスタ(MISFET)であり、AIN 系深紫外 LED は特に意識していなかった。その後、AIN/SiC の結晶成長過程を詳細に調べ、AIN/SiC ヘテロ界面における結晶欠陥を深く考察する過程で、AIN と SiC の結晶構造(ポリタイプ)の違いに起因する欠陥は、非極性面 SiC 基板上に SiC 基板と同一のポリタイプの AIN を成長することで回避できるとの着想に至った。AIN の結晶構造として報告されているのは安定相のウルツ鉱(2H)構造と、準安

定相の閃亜鉛鉱(3C)構造のみであり、SiC のような 4H 構造や 6H 構造を持つ AIN の報告は皆無であったが、粘り強く研究を行った。その結果、非極性面 4H-SiC 上において、反射高速電子線回折(RHEED)から基板と同じ 4H 構造を持つ AIN であることを確認し、かつ、X 線回折(XRD)半値幅も、90 秒と非常に鋭く(通常は 300~1000 秒)結晶性が劇的に向上していることを見出した。ただ、この AIN を透過電子顕微鏡(TEM)で詳細に調べると、ポリタイプの引き継ぎは不完全で、高密度の積層欠陥を含んでいることが明らかになった。そこで、AIN の初期成長過程に着目し、系統的に成長条件を詰めていった結果、2006 年になり、ほぼ完璧に 4H-SiC 基板のポリタイプを引き継いだ純度の高い 4H-AIN の成長に成功した。積層欠陥密度は 5 \times 10⁵cm⁻¹と小さく、貫通転位密度については、8 \times 10⁷cm⁻²と従来のヘテロエピタキシャル無極性面 AIN に比べると 2 桁の低減を達成した。

申請者は、前述の AIN 深紫外 LED の論文を読み、申請者が得た新しい 4H 結晶構造を持つ AIN は深紫外 LED に極めて適した系なのではないかと考えるに至った。それは、単に転位密度が小さいだけではない。高効率 LED に向けて AIN/Al_xGa_{1-x}N 量子井戸構造を採用したときに、従来の極性面に成長した場合は、(主に)自発分極により内部電界が生じ、量子井戸中でのキャリアの発光再結合が妨げられるという問題が生じるが、非極性面ではこの問題は生じないというメリットがあるからである。近年、GaN 系緑色 LED の効率向上に非極性面の活用が注目を集めているが、申請者は、AIN 系について非極性面の成長を先駆けて進めていたと言える。

2. 研究の目的

(1) 4H-AlGaIn 混晶の成長技術

高効率発光デバイス実現には量子井戸構造は不可欠である。量子井戸を作製するためには、AIN よりバンドギャップの小さな AlGaIn を成長できなければならない。そこで、本研究ではまず最初に、4H-AIN 層上に 4H-AlGaIn の成長を試みる。これまで行った予備実験では、4H-AIN 上に GaN を成長すると、2H-GaN が成長し、(ポリタイプの違いが原因で)2H-GaN は低品質であることが判明している。研究のポイントは、どの程度の Al 組成までであれば高品質の 4H 構造 AlGaIn が成長可能か、また、成長条件(成長温度)により、その範囲をどの程度まで拡大できるか、という点にある。

(2) 4H-AIN/4H-AlGaIn 量子井戸構造の作製

と評価

上記で確立した 4H-AlGaN を用いて、AlN/AlGaN 多重量子井戸構造を作製する。評価方法としては、XRD、TEM などにより構造評価を行う。また、カソードルミネッセンスにより発光特性、特に励起強度依存性に伴うブルーシフトが生じるかどうかを確認する。(ブルーシフトが無ければ内部電界が存在しないことの確認となる。)

(3) n 型伝導度制御技術

非極性面 4H-AlN に Si ドーピングを行い、n 型伝導度制御を行う。高温ホール効果測定や SIMS 測定、ショットキーダイオードによる容量電圧特性評価を行い、現在、n 型 AlN としてトップレベルの NTT の MOVPE による 2H-AlN(0001):Si と、移動度やドナーのイオン化エネルギーの違いについて詳細に比較する。非極性であるために、ドーパントの取り込み効率が高いこと、バンド構造が異なるために、イオン化エネルギーが異なる、キャリアの散乱(移動度)が異なることが期待される。

3. 研究の方法

・ 4H-AlGaN の成長について

申請者は過去に、4H-GaN の実現を目指して、4H-SiC 基板上に 4H-AlN を成長し、その上に GaN の成長を試みた。結果としては、成長温度、V/III 比などを幅広く振ったがいずれの条件でも、GaN 成長程なく成長層は 2H 構造になってしまうことが判明した。ポリタイプの引き継ぎがうまく行われる条件として、格子不整合が小さいことが重要であることを示唆する結果である。AlN に対して AlGaN は GaN モル分率の増加と共に格子不整合が大きくなる。4H 構造の AlGaN が成長可能な境界が AlN~GaN の間のどこかにあると考えられる。GaN モル分率を変化させて、AlGaN を成長し、成長層を、XRD や TEM で評価し、結晶構造、結晶欠陥(積層欠陥、転位密度)を評価する。V/III 比はこれまでの AlN の成長から、ほぼストイキオメトリになる点が最良であることが分かっているので、変化させる余地はないが、成長温度に関しては 200°C 程度の範囲で 4H-AlN が成長する範囲がある。成長温度と共に、4H 構造で成長可能な GaN モル分率がどのようになるか明らかにする。

・ AlN/AlGaN 量子井戸構造について

研究の初年度で確立する予定の 4H-AlGaN 成長条件を用いて、4H-AlN/4H-AlGaN 多重量子井戸構造の作製を行う。作製した量子井戸構造は、XRD および TEM により評価する。評価のポイントは、どの程度の厚さまで、SiC 基

板上へのコヒーレント成長が維持されるかである。これまでの AlN の成長では、(11-20) 面上では、XRD による格子定数の精密測定、および AlN/SiC 界面における転位の種類・密度観察から、膜厚が 400nm 程度までは格子緩和の様子は認められない、すなわちコヒーレント成長であった。AlGaN 層が入った場合に、コヒーレント成長する範囲は、減るのか、それとも前述の c 軸格子不整合が小さくなる効果で、逆に増えるのかが発光デバイス作製上極めて重要な点となる。コヒーレント成長する膜厚が増えるのであれば、コヒーレント成長の高品質 4H-AlN 系デバイス設計の自由度が大幅に広がることになる。

・ AlN の n 型伝導度制御について

最終年度には、電子物性制御として、4H-AlN への Si ドープによる n 型伝導度制御の実験を中心に行う。500nm 程度の厚みまでは低転位な高品質 4H-AlN を 4H-SiC(11-20)、(1-100) 基板上に成長できるので、基板として、p 型もしくは半絶縁性 4H-SiC(11-20) を使用し、その上に成長した 4H-AlN に対して、各種の密度で Si ドーピングを行う。Si ドーピングによる表面平坦性や結晶性の変化が無いかを AFM、XRD により評価し、CL により発光スペクトルを評価する。現時点でおそらくもっとも理想に近い Si ドープ AlN と考えられる、NTT の MOVPE 成長 2H-AlN:Si の報告結果との詳細な比較を行う。4H-AlN で理論的に期待されることは、4H 構造独特の(4 層周期の)結晶構造に起因する、2 種類(cubic サイトと hexagonal サイト)のドナーレベルの出現、バンド構造の違いに起因するドナー深さの変化があり得る。非極性面から予測されることは、Si の取り込みの大幅な違いが考えられる。リファレンスとして、同一の MBE 装置で SiC(0001) 上に成長した AlN に対してもいくつかドーピングを行い、取り込み率の違いという観点からも評価を行う。Si の活性化率(AI サイトを置換してドナーとして働いている率)を求めるために、SIMS 分析も必要に応じて行う。600K のホール効果では全てのドナーがイオン化しないので、n 型 SiC 基板を用いて縦方向のショットキーダイオードでの実効ドナー密度の測定も併用する。

4. 研究成果

(1) RF プラズマ援用分子線エピタキシー法により、4H-SiC (11-20) 面および(1-100) 面上にさまざまな成長条件で 4H-AlGaN の成長を行い、高 Al 組成 AlGaN の MBE 成長における Ga 取り込み異常について系統的な知見を得た。その結果、無極性面上では、Ga の取り込みが面方位によつ

て著しく異なることを見出した。これは、4H 構造 AlGaN だけでなく、6H-SiC 無極性面基板を用いて成長した 2H 構造 AlGaN 成長でも再現されることを確認し、無極性面 AlGaN の普遍的な現象であることを明らかにした。

- (2) 4H-SiC(1-100)面上で GaN モル分率を変化させて、AlGaN を成長させることに成功した。成長層を、XRD や TEM で評価し、結晶構造、結晶欠陥(積層欠陥、転位密度)を評価し、少なくとも GaN モル分率が 10%程度までは、AlN と比較して結晶性の悪化はまったく観察されず、4H 構造の AlGaN が成長可能であることを明らかにした。また、成長した 4H-AlGaN は 4H-AlN/4H-SiC の場合と同様に 4H-SiC 基板にコヒーレント成長していることを高分解能 X 線回折測定により明らかにした。
- (3) (1-100)面については AlGaN の成長条件が確立できたので、試験的に 4H 構造 AlGaN/AlN 多重量子井戸構造の作製を試みた。作製した量子井戸構造を TEM により評価したところ、AlGaN/AlN ヘテロ界面における転位や積層欠陥の生成は見られず、下地の 4H 構造 AlN テンプレートの品質を引き継いだ、高品質な構造であることが明らかになった。また、X 線回折逆格子マッピング測定により、成長した多重量子井戸構造が 4H-SiC 基板に対してコヒーレント成長していることを確認した。発光の励起強度依存性から、作製した量子井戸構造は内部電界フリーであり、将来の高効率深紫外線発光層として利用可能であることを確認した。
- (4) AlGaN の成長が困難な(11-20)面で深紫外発光を実現する方法として、AlN/GaN 短周期超格子の作製を試み、高品質な超格子構造の成長に成功し、強い深紫外発光を得た。
- (5) 4H-AlN への Si ドーピングを試みた。対象資料として通常の結晶構造の 2H-AlN への Si ドーピングを行い、比較検討を行った。無極性面では全般的に不純物を取り込まれやすいという傾向は得られたが、電気的、光学的に有意な結果を得るには至らなかった。酸素のバックグラウンドドーピングが大きいため、それに埋もれてしまったものと考えている。MBE 装置の不純物管理(脱ガスやベーキング)をこれまで以上に徹底し、(成長温度を高くすると酸素の取り込みは減ることが分かっているので)より高い成

長温度での系統的な実験を将来的には進める必要があると考えている。

- (6) 他に、より高品質な 4H-AlN を成長するために、SiC 表面のステップ制御および SiC 表面ステップエッジ上の AlN の成長過程についての詳細な研究を(0001)面を用いて行った。(0001)面のステップエッジは、無極性面(1-100)面および(11-20)面に相当するためである。成長および欠陥生成においてステップエッジでの特異な挙動がある結果は掴んだが、詳細についてはさらに系統的な研究が必要である。

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 8 件)

すべて査読有り

- ① M. Horita, T. Kimoto, J. Suda: "Nonpolar 4H-AlN grown on 4H-SiC (1-100) with reduced stacking fault density realized by persistent layer-by-layer growth" *Applied Physics Letters* **93** (2008) 082106.
- ② M. Horita, T. Kimoto, J. Suda: "Surface Morphologies of 4H-SiC (11-20) and (1-100) Treated by High-Temperature Gas Etching" *Japanese Applied Physics Letters* **47** (2008) 1327.
- ③ J. Suda, and T. Kimoto, "A new class of step-and-terrace structure observed on 4H-SiC (0001) after high-temperature gas etching" *Applied Physics Express* **2** (2009) 101603.
- ④ M. Horita, T. Kimoto, and J. Suda, "Anomalously Large Difference in Ga Incorporation for AlGaN Grown on the (11-20) and (1-100) Planes under Group-III-Rich Conditions" *Applied Physics Express* **2** (2009) 091003.
- ⑤ M. Horita, T. Kimoto, J. Suda: "Nonpolar 4H-Polytype AlN/AlGaN Multiple Quantum Well Structure Grown on 4H-SiC(1-100)" *Applied Physics Express* **3** (2010) 051001.
- ⑥ H. Okumura, J. Suda and T. Kimoto: "Enhancement of initial layer-by-layer growth and reduction of threading dislocation density by optimized Ga pre-irradiation in molecular-beam epitaxy of 2H-AlN on 6H-SiC (0001)" *Physica Status Solidi C* **7** (2010) 2094.

- ⑦ J. Suda and T. Kimoto: "Origin of Etch Hillocks Formed on On-Axis SiC(000-1) Surfaces by Molten KOH Etching" Japanese Applied Physics **50** (2011) 038002.
- ⑧ H. Okumura, T. Kimoto, J. Suda: "Reduction of Threading Dislocation Density in 2H-AlN Grown on 6H-SiC(0001) by Minimizing Unintentional Active-Nitrogen Exposure before Growth" Applied Physics Express **4** (2011) 025502.

[学会発表] (計 6 件)

- ① M. Horita, T. Kimoto, J. Suda: "First Demonstration of SiC MISFETs with 4H-AlN Gate Dielectric Heteroepitaxially-grown on 4H-SiC (11-20)" European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM2008), 2008/09/10, Barcelona, Spain.
- ② M. Horita, T. Kimoto, and J. Suda, "4H-Polytype AlN/AlGa_N MQW Structure Isopotytically grown on m-plane 4H-SiC", Electromic Materials Conference (EMC2009), 2009/6/24, Pennsylvania, USA.
- ③ J. Suda, M. Horita, and T. Kimoto, "4H-AlGa_N/AlN MQW structures isopotytically grown on 4H-SiC (1-100), Int. Conf. Silicon Carbide and Related Materials 2009 (ICSCRM2009), 2009/10/11-16, Neurnberg, Germany.
- ④ J. Suda and T. Kimoto: "(5-1)-bilayer-height step-and-terrace structures formed on 4H-SiC (0001) Si-face by high-temperature gas etching" Int. Conf. Silicon Carbide and Related Materials 2009 (ICSCRM2009), 2009/10/11-16, Neurnberg, Germany.
- ⑤ S. Ueta, M. Horita, T. Kimoto, J. Suda: "Anomalously Low Ga Incorporation in High-Al Content AlGa_N Grown on (11-20) Nonpolar Plane by Molecular Beam Epitaxy" International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2010) 2010/9/22 Tampa, Florida, USA.
- ⑥ H. Okiumura, T. Kimoto, J. Suda: "Reduction of Threading Dislocation Density in 2H-AlN on 6H-SiC (0001) by Minimizing Nitrogen-Plasma Exposure to SiC Surface before Growth" International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2010)

2010/9/23 Tampa, Florida, USA.

[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

研究室ホームページ

<http://semicon.kuee.kyoto-u.ac.jp/>

研究代表者ホームページ

<http://semicon.kuee.kyoto-u.ac.jp/index.php?staff/suda>

研究代表者論文一覧

http://www.t.kyoto-u.ac.jp/etc/re-db/science_theses/search_condition

で Jun Suda として検索。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

須田 淳 (SUDA JUN)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00293887

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし