

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 4 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06290

研究課題名(和文) 無機半導体及び非晶質基板を用いた大面積・高輝度面発光源の開発に関する研究

研究課題名(英文) Developments of large-area and high-intensity surface-light-emitting sources using inorganic semiconductors and non-single-crystalline substrates

研究代表者

佐藤 祐一 (Sato, Yuichi)

秋田大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：70215862

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：高性能の大面積面型発光源の実現に向け、族窒化物半導体に関して、その結晶成長に一般に用いられる単結晶基板ではなく、通常エピタキシャル成長が不可能な非単結晶基板上に高品質結晶を形成する技術を開発した。分子線エピタキシー装置による成長時、複数のプラズマセルを用いること、およびその他の成長条件を整えることで各種非単結晶基板上に100 nm前後の独立した柱状結晶が基板面に対して垂直に成長することを明らかにした。さらに、これらの形成メカニズム、不純物ドーピングの効果、微細構造、およびステアリング結晶としての効果などを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では高効率発光素子用の半導体材料として定評がある窒化ガリウムベースの族窒化物半導体について、通常それらの結晶を成長する際に用いられる単結晶基板ではなく、通常、エピタキシャル成長が不可能な非単結晶基板を用いて高品質な結晶を得るための実験研究を行い、多様な基板の上でのナノ柱状結晶の形成が可能なことやナノ柱状結晶の形成のメカニズムおよびステアリング結晶としての有効性などについて明らかにした。また、発光特性も単結晶基板にエピタキシャル成長した場合に匹敵するような特性が見られ、新たな省電力・高機能デバイスの実現に近づいたといえる。

研究成果の概要(英文)：Techniques on growths of high-quality group-III nitride semiconductor crystals not on single crystalline substrates which are generally utilized for their crystal growths but on non-single-crystalline substrates, on which epitaxial growths are usually impossible, were developed for realization of high-performance large-area surface-type light-emitting sources. It was made clear that separated pillar crystals of which diameters were around 100 nm were grown perpendicularly to surfaces of the various non-single-crystalline substrates by operating plural plasma cells and adjusting the other growth conditions in the growths of them using molecular-beam-epitaxy apparatus. In addition, growth mechanisms, effects of impurity doping, microstructures, and effects as steering crystals on the crystals were also made clear.

研究分野：半導体工学

キーワード：半導体 薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

族窒化物系の無機半導体である窒化ガリウム(GaN)を用いたLEDは、その材料の性質上、性能安定性が他の材料を用いる場合よりも極めて高いことが知られている。そのため、GaN系LEDは照明用光源や液晶ディスプレイにおける背面光源などとして広く普及するに至った。通常、GaN系薄膜結晶は直径数インチ以下のサファイアなどの単結晶ウェハを基板として形成され、それにより点発光型のLEDが作られる。

これに対し、大面積かつ安価な非単結晶材料には多種多様なものがあり、これまで一般的には用いられてはいないが、これらを基板とすることでこれまでになく大面積かつ高性能の面型発光光源が得られると考え、本研究を開始するに至った。

## 2. 研究の目的

本研究において最も重要な課題は、規則的な原子配列が存在しない非晶質基板の上に、いかに高い発光特性を発現するGaN系薄膜結晶を形成するかということである。これまでに単結晶基板を用いたGaN系ナノコラムやナノワイヤなどの形成が行われてきている。ナノ構造の結晶には結晶欠陥が存在しにくく発光効率が高い。したがって、ガラス基板のような非晶質基板上にこのようなGaN系ナノ構造を形成することが可能となれば、本研究の目的達成により大きく近づくことになる。すなわち本研究では、大面積化が可能な非単結晶基板を用い、その上に発光効率が本質的に高いナノ構造を有するGaN系薄膜結晶を形成する技術を開発することを目的とした。

## 3. 研究の方法

試料の形成にはナノ構造の自己組織化が生じやすいプラズマ支援型の成膜プロセスを用いるが、本研究では活性窒素供給用に高周波(13.56MHz)励起型のプラズマセル2台を備える分子線エピタキシー装置を用いた。また、各金属材料の供給用に普及型のクヌーセンセルをそれぞれ用いた。基板材料としては、非晶質の石英ガラスの他に、多結晶チタンなどの金属箔や多結晶シリコンなどのいくつかの非晶質および多結晶材料を用いた。作製した試料について、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)やX線回折(XRD)による構造解析、カソードルミネセンス(CL)やフォトルミネセンス(PL)測定による光学的特性などにより評価を行った。

## 4. 研究成果

### (1)

分子線エピタキシー装置により窒化ガリウムベースの族窒化物半導体薄膜を非単結晶基板の上に形成する際に、複数の活性窒素供給用のプラズマセルを用いることで特異な発光特性を有する試料が得られる場合があり、ここではそれを見極めるために、電子顕微鏡による構造解析を行った。

非単結晶基板としては主に石英ガラスを用いて実験を行ったが、プラズマセルを1台稼働しガリウムのみを供給して成膜を行った場合には、結晶粒が平面内で連続的に繋がっている状態の多結晶薄膜が得られることを確認した。これに対して、プラズマセルを2台同時に稼働し、さらにインジウムをガリウムと同時に供給することで、結晶粒が面内で連続的に繋がっている状態から、個々の結晶粒が分離独立した形態の薄膜構造が得られていることを確認した。

上記の結晶粒のサイズは100~200nm前後となっており、基板面に対して垂直に柱状のナノサイズ結晶が成長していることを確認した。単結晶基板を用いたナノ結晶はこれまで比較的多く研究されてきているが、非単結晶基板を用いたナノ結晶に関してはその例が多くはなく、目的とするデバイスの実現に向けて良好な結果が得られたといえる。

### (2)

非単結晶基板の上でのナノ柱状結晶の形成のメカニズムについてより深く検討を加えた。さらに、太陽電池用基板として広く用いられている多結晶シリコンを基板とした場合や多結晶金属箔を基板とした場合のモフォロジーについて検討を行うと共に、導電性や発光特性を制御するために不純物ドーピングを試みた。

薄膜成長時の基板温度を高くした状態でインジウムをガリウムと同程度供給した場合、ナノ柱状結晶の成長はインジウムの多量再蒸発に起因すると考えられること、不純物ドーピングにより個々の結晶粒の径が大きくなることを確認した。また、不純物ドーピングにより発光特性が単結晶膜

の特性に近づくことが確認され、非単結晶基板を用いた高輝度デバイスの実現に大きく前進した。

族窒化物半導体のナノ結晶成長に関して、これまでの非単結晶基板材料に加え、多結晶シリコンや多結晶金属箔を基板とすることや、それらの上でのナノ柱状結晶形成のメカニズム、および発光特性や導電性制御について主に検討した。その結果、より多様な基板の上でのナノ柱状結晶の形成が可能で、ナノ柱状結晶の形成のメカニズムおよび不純物ドーピングによる諸特性への影響を明らかにすることができた。

(3)

得られたナノ柱状結晶の微細構造、多結晶金属箔上の成長における中間層の効果、インジウム組成が大きい場合のステアリング結晶の挿入効果などについて検討を行った。

透過電子顕微鏡観察により、得られたナノ柱状結晶は単結晶基板を用いる場合と同様に、積層欠陥は認められるものの、単結晶といえるだけの結晶性を有していることが明らかとなった。また、多結晶金属箔の表面を窒化処理した後にナノ柱状結晶の成長を行い、広範囲の発光スペクトルが組成の変化に対して得られることを明らかにした。さらに、インジウム組成が大きい場合にはナノ柱状結晶の配向がランダムとなる傾向があったが、ステアリング結晶を挿入することで、基板面に垂直に配向したナノ柱状結晶を広範囲の成長条件で得ることが可能なことを明らかにした。

窒化物系半導体のナノ柱状結晶の成長に関して、その微細構造を明らかにすること、多結晶金属箔上の成長における中間層の適用、およびインジウムの組成が大きい場合のステアリング結晶の挿入などについて主に検討した。その結果、積層欠陥は存在するものの、単結晶基板を用いる場合と同様な単結晶とみなせるだけの結晶性を有していること、多結晶金属箔上での広範囲な発光スペクトルの発現、およびステアリング結晶の挿入による配向制御が可能であることなどを明らかにすることができた。

(4)

これまでに、非単結晶基板上に垂直に配向した窒化ガリウム系のナノ柱状結晶が直接得られることを示し、それをステアリング結晶としてその上にさらに垂直配向しにくい条件でナノ柱状結晶の成長を行った場合でも、同様に垂直配向が得られることを確認してきた。ここでは主としてステアリング結晶の挿入効果に関し、太陽電池の製造に多く用いられている多結晶シリコンウェハを基板とした場合の有効性について、より広範囲な成長条件および材料組成に対して検討を行った。

窒化インジウム系の場合には、窒素リッチ成長が真性に近づけられるという点で望ましいこともあり、ステアリング結晶を用いた場合のナノ柱状結晶の窒素リッチ成長の限度を確認できた。また、比較のため、単結晶シリコンを用いた場合について、その直接成長においてランダムな結晶配向となるような成長条件であっても、ステアリング結晶を用いることで同様に垂直な配向が得られることが明らかとなった。

ガリウム組成が大きい場合には、基板に対して直接成長であっても、ナノ柱状結晶が比較的垂直に配向する傾向にあるが、垂直配向が得られない場合も成長条件によっては見られる。また、ナノ柱状結晶におけるインジウム組成を大きくしようとする場合には、その成長条件を大きく変える必要が生じてくる。これらのような場合でも、ステアリング結晶の利用が再現性高く有効であることを明らかにした。さらに、高いインジウム組成の垂直配向ナノ柱状結晶が得られることも確認し、長波長発光が得られることが明らかになった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

|   |                            |
|---|----------------------------|
| 1. 著者名<br>Sato Yuichi, Saito Sora, Shiraishi Koki, Taniguchi Shingo, Izuka Yosuke, Saito Tsubasa  | 4. 巻<br>537                |
| 2. 論文標題<br>Vertical alignment of InN- and GaN-based nanopillar crystals grown on a multicrystalline Si substrate                          | 5. 発行年<br>2020年            |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Crystal Growth   | 6. 最初と最後の頁<br>125603-1 ~ 5 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br><a href="https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125603">https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125603</a>   | 査読の有無<br>有                 |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                  |
| 1. 著者名<br>Sato Yuichi, Saito Kaichi, Sato Katsuhiko, Saito Sora, Fujiwara Atomu, Saito Tsubasa  | 4. 巻<br>58                 |
| 2. 論文標題<br>TEM study of GaN-based nanopillar-shaped-crystals grown on a multicrystalline Si substrate                                     | 5. 発行年<br>2019年            |
| 3. 雑誌名<br>Japanese Journal of Applied Physics   | 6. 最初と最後の頁<br>068009-1 ~ 4 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br><a href="https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab24b2">https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab24b2</a>               | 査読の有無<br>有                 |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                  |
| 1. 著者名<br>Sato Y., Fujiwara A., Shimomura K.  | 4. 巻<br>125                |
| 2. 論文標題<br>Structure dependence of GaN-based nanopillar-shaped crystals grown on a quartz glass substrate on their growth conditions      | 5. 発行年<br>2019年            |
| 3. 雑誌名<br>Applied Physics A   | 6. 最初と最後の頁<br>87-1-6       |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1007/s00339-019-2396-0   | 査読の有無<br>有                 |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>-                  |
| 1. 著者名<br>Sato Yuichi, Fujiwara Atomu, Trung Nguyen Duc, Saito Sora   | 4. 巻<br>941                |
| 2. 論文標題<br>Differences in Morphologies of GaN-Based Nanocrystals Grown on Metal-Foils and Multi-Crystalline Si Substrates                 | 5. 発行年<br>2018年            |
| 3. 雑誌名<br>Materials Science Forum   | 6. 最初と最後の頁<br>2109 ~ 2114  |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br><a href="https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.941.2109">10.4028/www.scientific.net/MSF.941.2109</a> | 査読の有無<br>有                 |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                  |

|  |                          |
|--|--------------------------|
| 1. 著者名<br>Atomu Fujiwara and Yuichi Sato   | 4. 巻<br>8                |
| 2. 論文標題<br>Properties of GaN-Based Nanopillar-Shaped Crystals Grown on a Multicrystalline Si Substrate | 5. 発行年<br>2018年          |
| 3. 雑誌名<br>AIP ADVANCES   | 6. 最初と最後の頁<br>015004-1-5 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1063/1.5014994  | 査読の有無<br>有               |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>-                |

|   |                           |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Yuichi Sato, Atomu Fujiwara, Shota Ishizaki, Shun Nakane, and Yoshifumi Murakami                                  | 4. 巻<br>14                |
| 2. 論文標題<br>Morphologies and photoluminescence properties of GaN-based thin films grown on non-single-crystalline substrates | 5. 発行年<br>2017年           |
| 3. 雑誌名<br>Phys. Status Solidi C   | 6. 最初と最後の頁<br>1600151-1-6 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/pssc. 201600151   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>-                 |

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件)

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Yuichi Sato   |
| 2. 発表標題<br>Developments and Applications of Nitride Semiconductor-based Nanocrystals                       |
| 3. 学会等名<br>4th International Conference on Advanced Material for Better Future (ICAMBF) 2019 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>齋藤 宇, 白石 孝輝, 谷口 真悟, 飯塚 洋介, 齋藤 翼, 佐藤 祐一 |
| 2. 発表標題<br>ステアリング結晶を用いた 族窒化物半導体ナノ柱状結晶の垂直配向成長      |
| 3. 学会等名<br>2019年度電気関係学会東北支部連合大会                   |
| 4. 発表年<br>2019年                                   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>谷口真悟, 齋藤宇, 玉城正義, ゲンドウツクチュン, 齋藤翼, 佐藤祐一 |
| 2. 発表標題<br>窒化処理を施したTi 箔上への 族窒化物半導体ナノ結晶の成長と発光特性   |
| 3. 学会等名<br>2019年度電気関係学会東北支部連合大会                  |
| 4. 発表年<br>2019年                                  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Yuichi Sato, Atomu Fujiwara, Trung Nguyen Duc, Sora Saito  |
| 2. 発表標題<br>Comparisons of Properties of GaN-based Nanocrystals Grown on Metal-foil and Multicrystalline Si Substrates |
| 3. 学会等名<br>International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials THERMEC'2018 (招待講演) (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2018年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>佐藤祐一, 齋藤嘉一, 佐藤勝彦, 齋藤宇, 藤原亜斗武, 齋藤翼 |
| 2. 発表標題<br>多結晶Si基板上に形成されたGaN系ナノ柱状結晶の微細構造     |
| 3. 学会等名<br>電子情報通信学会電子部品・材料研究会                |
| 4. 発表年<br>2018年                              |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>齋藤宇, 藤原亜斗武, 谷口慎吾, 白石孝輝, 齋藤翼, 佐藤祐一 |
| 2. 発表標題<br>多結晶Si基板上GaN系ナノ柱状結晶のカソードルミネセンス特性   |
| 3. 学会等名<br>平成30年度電気関係学会東北支部連合大会              |
| 4. 発表年<br>2018年                              |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Yuichi Sato, Atomu Fujiwara, and Kazuki Shimomura   |
| 2. 発表標題<br>Growth and Some Properties of GaN-Based Nano-Pillar-Shaped Crystals on Non-Single-Crystalline Substrates                        |
| 3. 学会等名<br>International conference on Frontiers in Materials Processing, Application, Research & Technology (FiMPART'17) (招待講演)<br>(国際学会) |
| 4. 発表年<br>2017年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>藤原 亜斗武, 下村 和輝, 佐藤 祐一           |
| 2. 発表標題<br>多結晶Si 基板上に形成したGaN 系ナノ柱状結晶の諸特性  |
| 3. 学会等名<br>2017 年電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ大会 |
| 4. 発表年<br>2017年                           |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>藤原 亜斗武, ゲン ドウック チュン, 齋藤 宇, 佐藤 祐一   |
| 2. 発表標題<br>多結晶Siおよび金属箔基板上へ形成したGaN系ナノ結晶のモフォロジー |
| 3. 学会等名<br>2018年電子情報通信学会総合大会                  |
| 4. 発表年<br>2018年                               |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>藤原 亜斗武、下村 和輝、石崎 翔太、 佐藤 祐一        |
| 2. 発表標題<br>非単結晶基板上GaN系ナノ柱状結晶形成におけるIn同時供給の影響 |
| 3. 学会等名<br>2017年電子情報通信学会総合大会                |
| 4. 発表年<br>2017年                             |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>藤原 亜斗武、中根 駿、石崎 翔太、村上 佳詞、佐藤 祐一  |
| 2. 発表標題<br>非単結晶基板上に形成したGaN系半導体薄膜の表面モフォロジー |
| 3. 学会等名<br>2016年電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ大会  |
| 4. 発表年<br>2016年                           |

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

|                                 |                  |                   |
|---------------------------------|------------------|-------------------|
| 産業財産権の名称<br>窒化物半導体の製造装置および製造方法  | 発明者<br>佐藤祐一、齋藤嘉一 | 権利者<br>国立大学法人秋田大学 |
| 産業財産権の種類、番号<br>特許、特願2017-012847 | 出願年<br>2017年     | 国内・外国の別<br>国内     |

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                     | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                 | 備考 |
|-------|---|---------------------------------------|----|
| 研究分担者 | 齋藤 嘉一<br><br>(Saito Kaichi)<br><br>(10302259) | 秋田大学・理工学研究科・教授<br><br><br><br>(11401) |    |