

平成21年 5月15日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19560008  
 研究課題名（和文） CrN ナノ微結晶バッファ層を用いた GaN 薄膜成長及び縦型発光ダイオードの作製  
 研究課題名（英文） Growth of GaN thin film and fabrication of vertical light emitting diode using CrN nano-crystalline buffer layer  
 研究代表者  
 花田 貴 (HANADA TAKASHI)  
 東北大学・金属材料研究所・助教  
 研究者番号：80211481

研究成果の概要： サファイヤ c 面基板上に高品質 GaN を成長するため CrN バッファ層を導入した。CrN 層は過塩素酸ベースの混合溶液で選択的に化学エッチングされ、GaN 自立膜を基板からケミカルリフトオフ (CLO) できた。CLO プロセスによるダメージの導入はなく、縦型 GaN-LED を作製し電流注入発光を観測した。CLO により複数基板からの LED 剥離は一括処理でき、基板は再利用できるため、従来の GaN-LED 作製法に比べ大幅なコスト低減が可能となる。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 応用物性・結晶工学

キーワード：薄膜成長、光素子、窒化物半導体

## 1. 研究開始当初の背景

窒化ガリウム (GaN) 系化合物半導体の急速な発展により青色発光ダイオード (LED: Light Emitting Diode) 並びにレーザーダイオード (LD: Laser Diode)、これらを応用した白色 LED が製品化され、我々の生活に浸透してきている。赤色、緑色に続く最後の光の三原色である青色発光、自然光に最も近い色である白色発光が全固体光源で実現されたことにより、LED はこれまでの表示用光源だけではなく照明用及び液晶ディスプレイ用バックライト光源として用途の幅を広げて

おり、21世紀の次世代固体照明デバイスとして大きな期待を集めている。また、GaN系材料はさらなる高エネルギー域である近紫外領域での発光も可能であり、紫外光 LED・LD が実現すれば光記憶メディアの高密度化や大容量化、紫外線センサーの実現、各種分析機器の性能向上、医療機器への応用等メリットが大きい。

現在、世界的に深刻なエネルギー・環境問題に直面し、照明用エネルギー消費量を抑制するため低電力・高効率の窒化物発光素子の開発が強く求められている。そのためには窒

化物半導体の結晶性向上及び素子構造の改善が必要である。従来の GaN 単結晶成長技術では格子不整合の大きいサファイヤ基板上に GaN を成長させるためのバッファ層として用いられる低温成長 AlN、GaN の結晶性が悪く、界面に欠陥が発生し易い状況であった。このため、GaN 結晶の高品質化のため、GaN 薄膜上に SiO<sub>2</sub> や W によるパターニングを行った上で GaN 膜を再成長する手法 (ELO: epitaxial lateral overgrowth) が用いられているが、この手法ではフォトリソグラフィ、エッチング等によりプロセスが複雑化する。この結果、歩留まりが低くなり、コストダウンを図りにくくなるという問題を持つ。したがって、ELO プロセスを使用せず GaN 結晶をより簡便に高品質化することを目指し、サファイヤとの格子不整合と熱膨張係数差を緩和することができる新たなバッファ層材料を見いだすことが望まれていた。

以上のように GaN 系材料は他の材料に比べ膜中の貫通転位密度が大きく、複雑な作製プロセス等によって LED 出力の限界が見え始めた。最近では LED 出力の限界を乗り越えるために、高出力レーザーを用いたレーザーリフト (LLO) 技術を用い、サファイヤ基板から薄膜 LED 構造を分離し、高輝度縦型 LED を作製する手法が提案されている。しかしながら、LLO では高出力レーザーによるダメージや低歩留まり等の問題があり、縦型 LED は実用化されていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では格子定数、熱膨張係数共に GaN c 面とサファイヤ c 面の中間値を有する岩塩構造窒化クロム (CrN) (111) 面に着目した。CrN(111) バッファ層を用いることによってサファイヤ c 面上で簡便に低欠陥・高品質 GaN 薄膜の成長が可能であることを実験的に確認する。本研究の目的は GaN の高輝度縦型 LED を実現するために、(1) サファイヤ c 面基板上の新しいバッファ層としての CrN 層の成長技術、(2) その上への低欠陥・高品質 GaN の成長技術、(3) CrN バッファ層の選択的エッチングによる GaN のケミカルリフトオフ (CLO) 技術を開発し、(4) CLO により作製した縦型 LED の動作を確認することである。CrN バッファ層の利用と GaN の CLO 技術は世界で初めての提案であり、III 族窒化物半導体高輝度 LED のための新しい半導体プロセス開発と位置づけられる。

## 3. 研究の方法

サファイヤ c 面上に GaN 膜を成長すると、格子不整合と界面の原子配列の関係上、共通の c 軸のまわりに両者の a 軸が互いに 30° 回転して成長する。中間層として CrN(111) 面を挿入した場合、CrN(111) 面の面内格子定数

2.934 Å は GaN の a 軸格子定数 3.189 Å とサファイヤの a 軸格子定数/√3 (2.747 Å) の中間値を持つ。格子不整合は CrN(111) 面/c 面サファイヤ間で 6.4%、c 面 GaN/CrN(111) 面間で 8.0% となり、c 面サファイヤ上に直接 GaN を成長した場合の 13.9% に比べ、格子不整合を大幅に低減することができる。また CrN は  $6.00 \times 10^{-6}/K$  の熱膨張係数を持ち、この値も GaN ( $5.59 \times 10^{-6}/K$ ) とサファイヤ ( $7.5 \times 10^{-6}/K$ ) の中間値である。従って、CrN は c 面 GaN と c 面サファイヤのバッファ層として有望である。さらに、GaN とサファイヤの耐化学性が強いのに対して CrN は化学エッチングが可能であるため、CLO により剥離させた自立 GaN の作製を試みる。作製した自立 GaN の結晶性、光学特性を X 線回折 (XRD)、フォトルミネッセンス (PL) などで評価する。

縦型 LED 構造の作製は以下のように行う。

(1) RF スパッタ法を用いてサファイヤ基板上に Cr 膜を形成し、窒化によって CrN ナノ結晶バッファ層を成長する。(2) その上に LED 構造 (n-GaN 層上の p-GaN 層) をハイドライド気相成長法 (HVPE:Hydride Vapor Phase Epitaxy) または有機金属気相成長法 (MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition) で成長する。(2) ケミカルリフトオフによって LED 構造とサファイヤ基板を分離する。この LED 構造は最大数 10 μm 程度の薄膜であるため、CLO 後の機械的強度を確保するための構造が不可欠である。そこで CLO プロセス前に LED 構造上に金属サポータを作製し、サポータ表面側に p-電極を形成する。CLO プロセスによりサファイヤ基板より LED 構造を剥離させた後、発光面側となる n-GaN 層の表面に n-電極を形成する。作製した LED の電流-電圧 (I-V) 特性、エレクトロルミネッセンス (EL) を測定し、性能を評価する。

## 4. 研究成果

サファイヤ c 面基板上に RF スパッタ法で製膜した Cr を窒化することで厚さ 20nm の岩塩構造 CrN バッファ層を形成した。XRD により CrN(111) 面が基板面に平行に成長していることを確認した。窒化処理によってサファイヤ c 面表面にわずかに AlN ができることを微小角入射 XRD によって確認した。CrN バッファ層上に HVPE で GaN を成長し、XRD で面内方位関係を調べると、GaN<10-10> // CrN<11-2> // Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><11-20>、GaN<11-20> // CrN<10-1> // Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><10-10>であった。TEM 観察の結果、CrN バッファ層を用いることにより、GaN 膜中にサファイヤ基板界面より発生する転位密度が減少することが分かった。GaN 膜の転位密度は  $4.5 \times 10^8/cm^2$  であった。また、GaN 膜の c 軸の傾きを示す 0002 反射 XRD ロッキングカ

ープの半値幅は 332 arcsec であった。以上の結果より、CrN バッファ層を用いることにより結晶性の良い GaN 膜が得られることが分かった。原子間力顕微鏡 (AFM) による観察で表面荒さを示す高さ変動の RMS 値は 0.471nm であり、非常に平坦な表面が得られた。



図 1 選択的に化学エッチングされた CrN バッファ層の走査電子顕微鏡像

CrN バッファ層を用いることにより、GaN 自立基板を得るためのケミカルリフトオフ (CLO) 技術を開発した。サファイヤ c 面基板上的厚さ 20nm の CrN バッファ層上に厚さ 40  $\mu\text{m}$  の GaN を HVPE 成長した。GaN とサファイヤ基板は耐化学性が強く、図 1 に示すように界面に存在する CrN 層は  $\text{H}_2\text{O}$  (200ml) :  $\text{HClO}_4$  (60%, 13ml) :  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  (50g) の混合溶液により 70°C で選択的に化学エッチングされ、GaN 膜をサファイヤから分離できた。図 2 に示すように CLO に伴って部分的に基板から分離された GaN 膜の面内位置に依存した  $\mu$  ビーム PL 測定の結果を図 3 に示す。基板からの分離によって励起子発光エネルギーは約 9meV レッドシフトし (図 4)、c 軸格子定数は 0.056%減少した。GaN の熱膨張係数係数がサファイヤのそれより小さいことにより、CLO 前の GaN は面内に圧縮歪を受けており、レッドシフトは GaN の変形ポテンシャルと格子定数変化から予想される値とほぼ一致した。CLO で得た自立 GaN の格子定数と束縛励起子発光エネルギーは無歪 GaN の文献値と一致した。CLO により X 線回折ロッキング曲線の半値幅は僅かに改善された。これらの結果から CLO により無歪

GaN が得られ、CLO の過程で新たな欠陥が導入されることはないと考えられる。

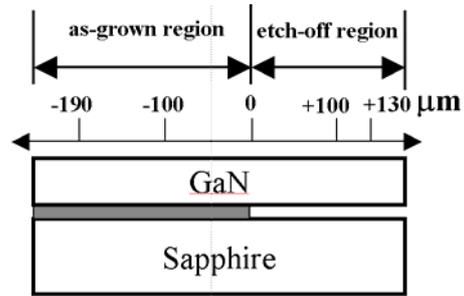


図 2 CrN バッファ層 (グレイ部分) を部分的にエッチングした GaN の  $\mu$  ビーム PL 測定を行った面内位置を示す模式図

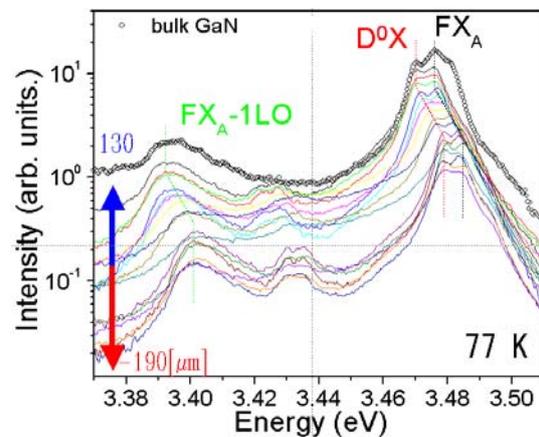


図 3 図 2 に示す面内位置での GaN の  $\mu$  ビーム PL スペクトルの変化

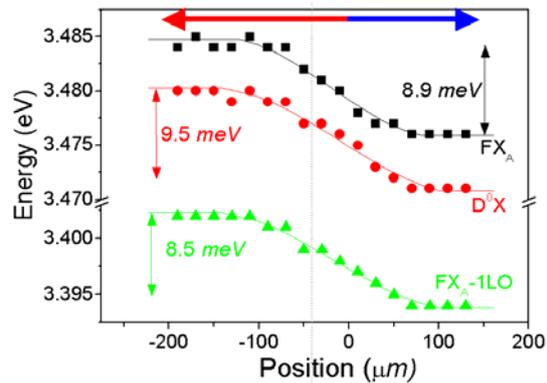


図 4 図 2 に示す面内位置での  $\mu$  ビーム PL で観測された自由励起子 (■) と束縛励起子 (●) のピークエネルギーの変化

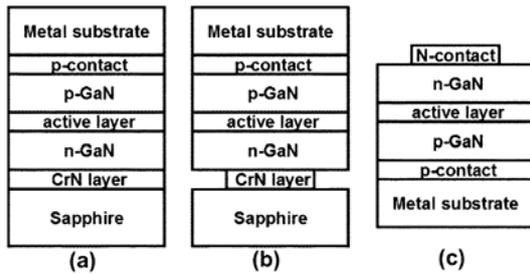


図 5 CrN バッファ層 CLO による LED 作製

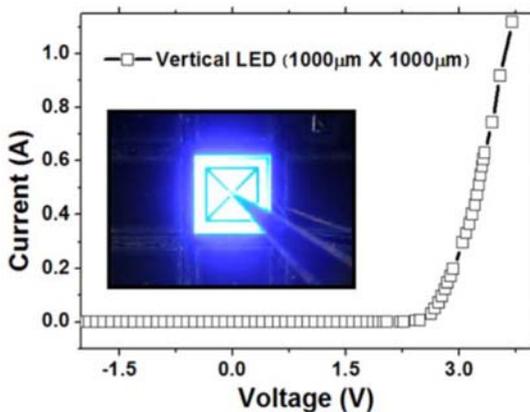


図 6 縦型 LED の I-V 特性と青色発光

縦型 LED は以下のように作製した (図 5)。(1) サファイヤ c 面上に CrN バッファ層を形成した後、LED 構造 (n-GaN 層上に InGaN 多重量子井戸、p-GaN 層の順に成長) を MOVPE で作製 (2) p-GaN 上に Ni/Au を電子ビーム蒸着し 5 分間 600°C の大気圧アニールでオーミック電極を形成 (3) その上に厚さ 50 μm の Au を金属サポータとして蒸着 (4) CLO によってサファイヤ基板から LED 構造を剥離 (5) 光を取り出す側の n-GaN 表面に Ti/Al/Ti/Au のオーミック電極を形成。図 6 に示すように 1mm×1mm の LED の順方向ビルトイン電圧は 2.27V であり、I-V 曲線の傾きより直列抵抗は 0.65 Ω と小さかった。CLO によって剥離した GaN とサファイヤ表面を AFM で観察すると平坦であった。CLO によって多数枚基板の一括処理、およびサファイヤ基板の再利用が可能になり、従来の GaN-LED 作製法に比べ大幅なコスト低減が可能となる。高輝度縦型 LED は低消費電力照明等への応用が可能であり、エネルギー消費節減に寄与出来ると期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

S. W. Lee, J. S. Ha, Hyun-Jae Lee, Hyo-Jong Lee, H. Goto, T. Hanada, T. Goto, K. Fujii, M. W. Cho, and T. Yao, "Lattice strain in bulk GaN epilayers grown on CrN/sapphire template", Appl. Phys. Lett. **94**, 082105-1-3 (2009) 査読有。

〔学会発表〕 (計 1 件)

H. J. Lee, J. S. Ha, S. K. Hong, S. W. Lee, H. J. Lee, S. H. Lee, T. Minegishi, T. Hanada, M. W. Cho, and T. Yao, "Crystallographic Investigation of Nitride C-Sapphire Substrate by Grazing Incidence X-ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy", The International Conference on the Textures of Materials, 1-6, June, 2008, Pittsburgh, USA

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

【2007年度】

ちょ 明煥 (CHO MEOUNG-WHAN)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号: 00361171

【2008年度】

花田 貴 (HANADA TAKASHI)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号: 80211481

### (2) 研究分担者

【2007年度】

花田 貴 (HANADA TAKASHI)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号: 80211481