

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360141

研究課題名(和文) r面サファイア基板への無極性a面GaNの結晶成長と高効率緑色LEDへの応用

研究課題名(英文) Crystal Growth of nonpolar a-plane GaN on r-plane sapphire substrate and the application to high efficiency green light emitting diodes

研究代表者

只友 一行 (TADATOMO KAZUYUKI)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：10379927

研究成果の概要(和文)：

r面サファイア加工基板(r-plane patterned sapphire substrate: r-PSS)上に高品質の半極性{11-22}面GaNを有機金属気相成長法(MOVPE)により成長する新しい技術を開発した。即ち、c面近傍側壁を有するストライプ状のr-PSSを作製し、露出したc面近傍側壁からc面GaNを成長することにより、r-PSS全面に低転位密度の{11-22}面GaNを成長した。転位密度は約 $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 程度まで低減した。このテンプレート上に試作した緑色LEDの電流注入の増加に伴うブルーシフトは(20 mAから100 mAまで)、c面GaN上のLEDのブルーシフトに比べて小さいことを実証した。

研究成果の概要(英文)：

The experimental crystal growth of a-plane GaN on r-plane sapphire substrate was carried out. Through this experiment, we have developed novel technology to grow semi-polar {11-22} plane GaN on the r-plane patterned sapphire substrate (r-PSS) with high quality and large diameter by metal-organic vapor phase epitaxy (MOVPE). We only use the basic and standard growth technology of c-plane GaN on the c-plane sapphire. Dislocation density of the {11-22} GaN is approximately  $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . The LED structure was fabricated on the {11-22} GaN template on the r-PSS. The blue-shift of the emission peak wavelength of the {11-22} LED as the increasing in injection current from 20 mA to 100 mA is smaller than that of c-plane LED.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2009年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2010年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：半導体デバイス

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：LED、発光ダイオード、GaN、無極性面、半極性面、結晶成長、MOVPE

## 1. 研究開始当初の背景

発光ダイオード(Light Emitting Diode: LED)が環境に優しいグリーンデバイスとし

て注目され始め、青色LEDを使った白色LEDの発光効率が目覚ましく向上しつつあった。しかし、緑色領域のLEDは外部量子効率が相

対的に低い状態にあり、その要因の一つである量子閉じ込めシュタルク効果 (Quantum Confined Stark Effect : QCSE) の低減効果が期待されている無極性、或いは半極性面 GaN が注目されていた。

なお、赤色 LED の材料である AlInGaP は短波長化すると間接遷移領域に入り、高効率緑色 LED の実現は難しい。したがって、550 nm 前後の緑色領域は高効率 LED が実現できていない領域であり、この問題はグリーンギャップ問題と呼ばれている。

## 2. 研究の目的

上記背景の下、QCSE を低減し、高効率緑色 LED の開発を目的に、高品質の無極性 a 面 GaN のサファイア基板上への結晶成長技術の開発と、高効率緑色 LED への応用を具体的な研究課題とした。r 面サファイア基板上へは無極性 a 面 GaN が成長することが知られており、我々にも a 面 GaN/r 面サファイア基板の結晶成長の実績があった。しかし、r 面サファイア基板上に成長した a 面 GaN には非常に多くの転位と積層欠陥が存在しており、LED の作製に使うにはエピタキシャル横方向成長技術 (Epitaxial Lateral Overgrowth : ELO) のような転位の低減技術の導入が不可欠であった。本研究では、ELO 用のマスク層として厚い SiO<sub>2</sub> を使うことを提案し、転位の低減のみならず、サファイア加工基板 (Patterned Sapphire Substrate : PSS) と同様の光散乱による光取出効率の向上効果の発現と高効率緑色 LED の実現を目的にした。

## 3. 研究の方法

結晶成長には、有機金属気相エピタキシャル成長法 (Metal-organic Vapor Phase Epitaxy) を用い、SiO<sub>2</sub> マスク層はプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 法で成膜した。マスクのパターンは通常のリソグラフィ技術と誘導結合プラズマ型反応性イオンエッチング装置 (Inductive Coupled Plasma Reactive Ion Etching : ICP-RIE) で作製した。これらの結晶成長およびウエハプロセス装置は全て大学で保有している。

結晶および LED の評価技術の大半は大学で保有しているが、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) による欠陥評価は、研究分担者である九州大学桑野教授との共同研究で行った。

この研究を推進する中で、サファイア基板をストライプ状の PSS に加工し、露出した c 面近傍の側壁から c 面 GaN を成長することで種々の面方位の GaN が成長可能であることを着想した。この方法を用いれば、具体的には r-PSS からは半極性 {11-22} 面 GaN が成長でき、a-PSS からは無極性 m 面 GaN が成長できる。ここでは、PSS をリソグラフィ技

術と ICP-RIE を使って作製した。

本研究では、r-PSS を使った半極性 {11-22} 面 GaN の結晶成長技術の研究と緑色 LED の試作研究を中心に進めた。

## 4. 研究成果

### (1) サファイア加工基板

サファイア加工基板 (PSS) は、サファイア基板の表面にストライプ状或いはコーン状の凹凸加工を施したものである。図-1 に PSS の一例を示す (SEM 像, ストライプ構造, 鳥瞰図) を示す。LED メーカーは、結晶成長用に研磨した表面が平坦なサファイア基板を LED 構造の結晶成長に使っていたが、このような加工を施すことで GaN 層の転位密度の低減及び LED の光取り出し効率の向上に有効であることが見出され、現在では InGaN 系 LED の高効率化の標準技術として広く世界中で使われている。

この PSS 技術は研究代表者らが中心になって開発した技術であり、山口大学では熱心に PSS の研究を進めている。

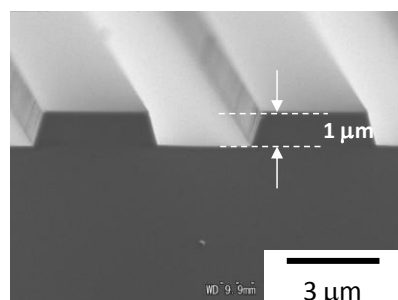


図-1 サファイア加工基板 (PSS) の一例 (ストライプ構造, 鳥瞰 SEM 像)

### (2) 非極性面 GaN

本研究の申請時で、InGaN 系青色 LED の発光効率はかなり高く、放射束 42.2 mW (@ 20 mA, 443 nm)、外部量子効率 75.5% が報告されている。しかしながら、InGaN-LED には、図-2 に示すような外部量子効率の発光中心波長依存性が存在する。その主たる要因は、高 InN 混晶比の InGaN 井戸層の結晶品質の低

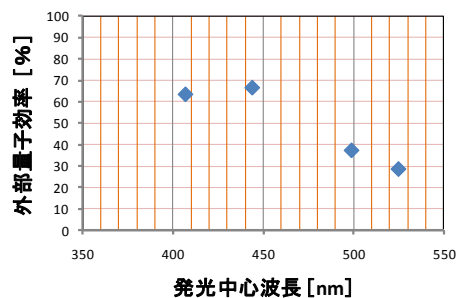


図-2 InGaN 系 LED の外部量子効率の発光中心波長依存性

下と、ピエゾ電界に起因した QCSE と考えら

れる。前者は InGaN 成長温度が比較的低いために生じる問題であるが、後者は GaN 系の結晶が本源的に有している性質に起因している。

QCSE の問題を回避する方法の一つが、m 面などの無極性面、あるいは {11-22} 面などの半極性面 GaN を使う方法である。以後、無極性面と半極性面を包括的に非極性面と呼ぶことにする。非極性面 GaN を得るには幾つかの方法がある。一つは HVPE で作製した c 面厚膜 GaN から特定の面を切り出す方法である。現在、報告されている高品質の非極性面 GaN は全てこの方法で作製されているが、厚膜 GaN の厚みに制約されて数 mm の短冊状の基板しか入手できない問題点がある。次の方法は、種々の面方位のサファイア基板あるいは SiC 基板などの上に GaN をエピタキシャル成長する方法である。例えば r 面サファイア基板には無極性 a 面 GaN が成長する。しかし、この方法で作製した a 面 GaN は鏡面が得られるものの、 $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  もの貫通転位が存在している。したがって、転位密度の低減に ELO などの工夫が必要な状況であった。

本研究で発案した非極性面 GaN の新しい成長方法は、図-1 に示す PSS 凸部の c 面側壁から選択的に、既存の c 面サファイアから c 面 GaN を成長させる基本的な成長技術だけを使って GaN を成長し、種々の面方位の GaN を基板上に成長させる技術である。そのコンセプトを図-3 に示す。

図-3 (a) は、a-PSS の表面に m 軸平行のストライプ状の凹凸加工を施した場合の断面模式図である。この時、凸部の側壁には c 面近傍の面が露出している。「近傍の」というのは、ICP-RIE によるエッチング加工で凸部を形成している限りエッチング面の制御には限界があり、 $\pm 10^\circ$  ものオフ角が存在しているからである。(以後「近傍の」とは断らないことにする。c 面サファイア上には c 面 GaN が成長し、サファイアの a 軸と m 軸が

それぞれ GaN の m 軸と a 軸に平行になることはよく知られている。したがって、(a) の c 面側壁から成長した c 面 GaN は、(b) に示すように基板と平行な面は m 面となるので、a-PSS 上に無極性 m 面 GaN が成長するのである。

さらに、c 軸が傾斜したサファイア基板を考えると、(c) に示すように半極性面 GaN を成長させることができる。例えば、(c) のサファイアの r 面 [ $\{10\bar{1}2\}$ ] と c 面の成す角は  $57.61^\circ$  であり、GaN の {11-22} 面と c 面の成す角は  $58.41^\circ$  である。したがって、r-PSS の c 面側壁から GaN を成長させると、基板と平行な面として GaN の {11-22} 面が現れる。このコンセプトを基に r-PSS に

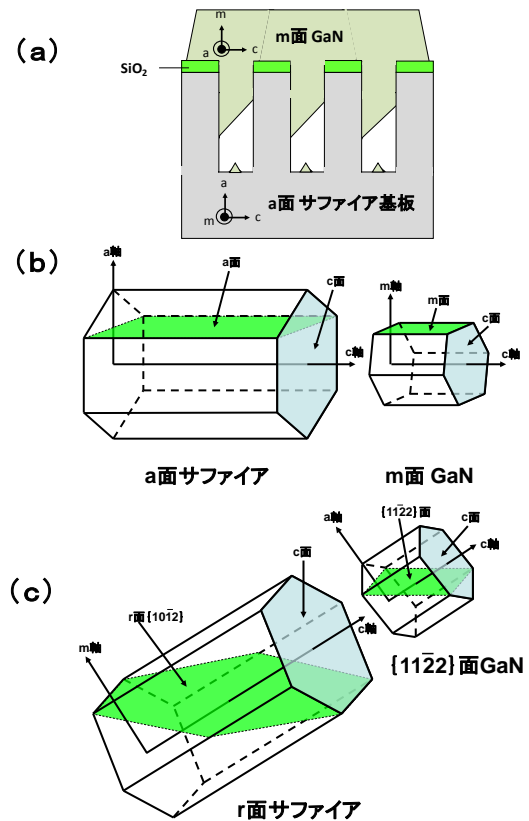


図-3 (a) a-PSS 上に m 面 GaN を成長させる時のコンセプト図と (b) 結晶の方位関係の説明図、および (c) r-PSS と {11-22} 面 GaN の結晶方位関係の説明図

{11-22} 面 GaN を成長させ、結晶品質の評価を行った。図-4 (a) は r-PSS 上に成長させた {11-22} 面 GaN の断面 SEM 像である。r-PSS の c 面側壁から成長した GaN は完全に

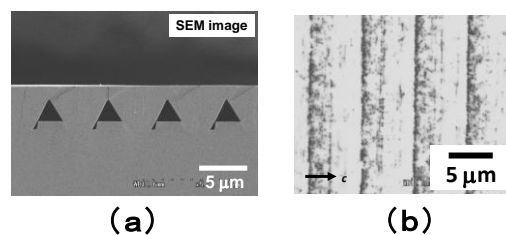


図-4 (a) {11-22}面 GaN/r-PSS の断面 SEM 像と (b) カソードルミネッセンス像

会合し、平坦な {11-22} 面 GaN が得られている。また、XRD の解析結果より {11-22} 面 GaN だけが成長していることが確認されている。しかしながら、図-4 (b) に示すカソードルミネッセンス (Cathode-luminescence : CL) 像から暗点密度は約  $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  であり、転位の集中している領域の存在が確認された。図-5 に断面 TEM 像を示す。GaN のサファイア c 面側壁からの成長

開始点から転位が発生し、すべり面の c 面を a 軸方向に伝播している様子が観測される。

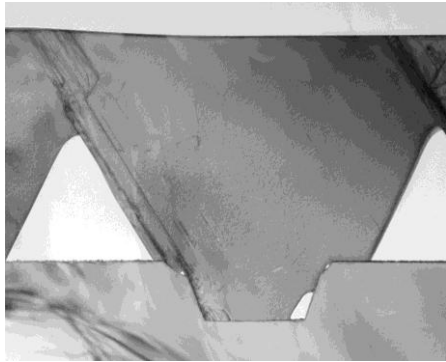


図-5 {11-22} 面 GaN/r-PSS の断面 TEM 像

(3) 転位密度低減の試み

転位密度の低減を目的に、

- ① テラス幅を広げることで平均的な転位密度を下げる
- ② 凹凸の加工溝を浅くし、GaN の成長初期過程で発生する転位の数を減少させる事を検討した。ここでは後者の検討結果に付

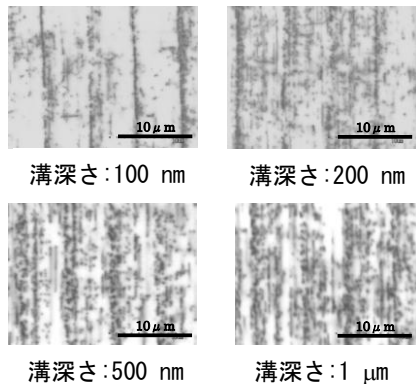


図-6 {11-22} 面 GaN/r-PSS の CL 像

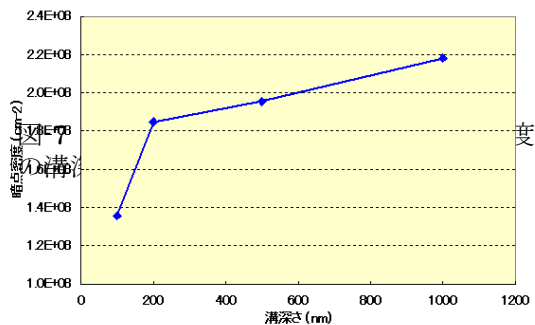


図-7 {11-22} 面 GaN の r-PSS の転位密度の溝深さ依存性

いて述べる。通常は  $1 \cdot \mu\text{m}$  程度の溝深さを設定するが、100 nm、200 nm、500 nm、 $1000 \cdot \mu\text{m}$  の 4 種類の溝深さの r-PSS を作製し、これらの基板上に GaN の成長を行った。得られたサンプルの CL 測定を行った。CL 像を図-6 に示す。得られた CL 像より暗点密度を算出した。図-7 に暗点密度の加工基板の溝深さ依存性を示す。このように、暗点密度は、溝深さが浅いほど小さい値となった。これは、狙い通り溝深さを浅くすることにより、結晶成長の起点となる面積が低減し、GaN/サファイア界面に由来する転位が減少したためと考えられる。また、溝深さ 100 nm と 200 nm との間で大きく転位密度が変化していることより、溝深さ 100 nm の加工基板は転位密度低減に有効であると考えられる。

(4) 緑色 LED の試作

図-8 に r-PSS 上に作製した {11-22} InGaN-LED と c-PSS 上に作製した極性面である c 面 InGaN-LED の発光の様子を示す。LED 構造は

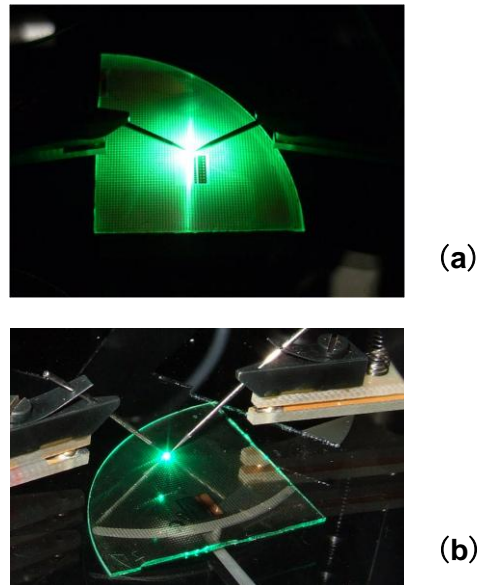


図-8 (a) r-PSS 上に作製した緑色 LED と (b) 平坦な c 面サファイア基板上に作製した緑色 LED

標準的な c 面 InGaN-LED と同一で作製し、素子のサイズは  $350 \cdot \mu\text{m} \times 350 \cdot \mu\text{m}$ 、発光波長は約 500 nm に設定した。c-PSS 上に作製した緑色 LED は一点からの発光が観察されるが、r-PSS 上の {11-22} 面緑色 LED は成長過程で形成されるボイドによる光散乱が生じている様子が観察された。図-9 に各 LED の発光ピーク波長の注入電流依存性を示す。{11-22} 面 InGaN-LED の発光ピーク波長は、注入電流を 20 mA から 100 mA まで変化させた時 8.9 nm のブルーシフトが観測された。一方、c 面 InGaN-LED は 20 nm のブルーシフトが観測された。半極性面 InGaN-LED では

QCSEの低減が期待されるが、r-PSS上に作製した{11-22}面InGaN-LEDの小さいブルーシフト量はQCSE低減効果が観測されたものと推測される。

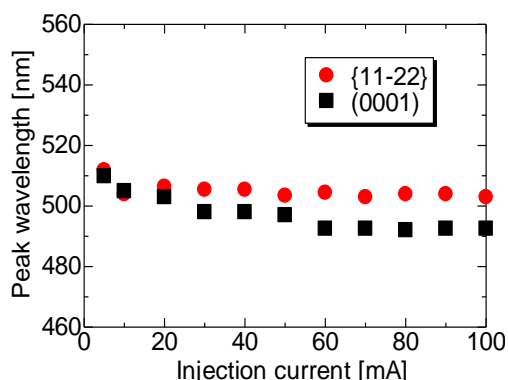


図-9 試作した緑色LEDの発光中心波長の注入電流依存性

#### (5) まとめ

- ① サファイア加工基板のc面近傍側壁からc面GaNを成長させる基本的な結晶成長技術を使って無極性面および半極性面GaNを結晶成長する新規な技術開発に成功した。
- ② r面サファイア基板には半極性{11-22}面GaNが成長する。
- ③ テラス幅の広いr-PSSを用いて{11-22}面GaNの転位低減を図り、平均転位密度が $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ の{11-22}GaNテンプレートを得ることに成功した。
- ④ 溝の浅いr-PSSを使用することによる転位低減効果を確認した。
- ⑤ {11-22}面GaNテンプレートを使って緑色InGaN-LEDを試作した。試作したInGaN-LEDはQCSEの低減効果を有すること、{11-22}面GaNテンプレートは光散乱効果を有することを確認した。

#### (6) 成果の位置付け・インパクト

非常に単純な手法であるが、簡単に比較的高品質な非極性面GaNが得られる。海外ではドイツのウルム大学が我々の追試を始めている。国際会議での招待講演の依頼も来ており、国内、国外ともに大きなインパクトを与えている。

#### (7) 今後の展望

本研究で確立した非極性面GaNの更なる転位密度の低減を達成する必要がある。転位密度は $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 未満が必要と推定される。

また、{20-21}面、{1-101}面、{11-22}面、m面などのGaN上のLEDの試作研究を推

進し、発光過程の面方位依存性の物理を明確にするとともに、緑色LEDの外部量子効率5%以上を早期に達成することを次の目標とする。

HVPEを用いて種々の面方位の厚膜GaNを成長し、各面方位のGaN基板の実現を目指す。

#### 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7件)

- ① K. Tadatomo and N. Okada, Development of patterned sapphire substrate and the application to the growth of non-polar and semi-polar GaN for light-emitting diodes, Proceedings of SPIE, 査読有, Vol. 7954 pp. 795416-1-10, (2011).
- ② N. Okada, H. Oshita, A. Kurisu, and K. Tadatomo, Growth Mechanism of Nonpolar and Semipolar GaN Layers from Sapphire and Semipolar GaN Layers from Sapphire Sidewalls on Various Maskless Patterned Sapphire Substrates, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 50, pp. 035602-1-7 (2010).
- ③ A. Kurisu, K. Murakami, Y. Abe, N. Okada, and K. Tadatomo, Characterization of semipolar (11-22) GaN on c-plane sapphire sidewall of patterned r-plane sapphire substrate without SiO<sub>2</sub> mask, Physica Status Solidi (c), 査読有, Vol. 7, pp. 2059-2062 (2010).
- ④ N. Okada, A. Kurisu, K. Murakami, and K. Tadatomo, Growth of Semiconductor (11-22) GaN Layer by Controlling Anisotropic Growth Rates in r-Plane Patterned Sapphire Substrate, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 2, pp. 091001-1-3 (2009).
- ⑤ N. Okada, Y. Kawashima, and K. Tadatomo, Direct Growth of m-plane GaN with Epitaxial Lateral Overgrowth from c-plane Sidewall of a-plane Sapphire, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 1, pp. 111101-1-3 (2008).

[学会発表] (計29件)

- ① K. Tadatomo, Development of patterned sapphire substrate and the application to the growth of nonpolar and semipolar GaN for light-emitting diodes, Workshop on Frontier Photonics and Electronic Materials and Devices, 2011 German-Japanese-Spanish Joint Workshop, 2011年3月17日, Granada,

Spain.

- ② K. Tadatomo, Development of patterned sapphire substrate and the application to the growth of nonpolar and semipolar GaN for light-emitting diodes, SPIE Photonics West 2011, 2011年1月27日, San Francisco, USA.
- ③ 只友一行, サファイア加工基板を用いた非極性面 GaN 成長とその成長機構, 第146回 KASTEC セミナー, 2010年12月16日, 九州大学, 福岡県.
- ④ 只友一行, サファイア加工基板上の窒化物半導体成長, (財)科学技術交流財団 分野別研究会 LED 応用研究会(第2回), 2010年10月19日, 名城大学, 愛知県.
- ⑤ H. Oshita, Selective area growth of semipolar and nonpolar GaN from sapphire sidewall on patterned sapphire substrate using low-temperature GaN buffer layer, International Workshop on Nitride semiconductors (IWN2010), 2010年9月23日, Tampa, Florida, USA.
- ⑥ 古家大士, サファイア基板の浅いエッチングによる GaN の選択成長, 2010年秋季第71回応用物理学会関係連合学術講演会, 2010年9月15日長崎大学, 長崎県.
- ⑦ 栗栖彰宏, テラス幅の広い r 面サファイア加工基板を用いた {11-22} GaN の成長, 2010年春季第57回応用物理学関係連合講演会, 2010年3月18日, 東海大学, 神奈川県.
- ⑧ K. Kurisu, Epitaxial lateral overgrowth of semipolar (11-22) GaN from c-plane sapphire sidewall of patterned r-plane sapphire substrate without SiO<sub>2</sub> mask, The 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), 2009年10月21日, Jeju, Korea.
- ⑨ N. Okada, Direct growth of m-plane GaN on grooved-patterned a-plane sapphire substrate with SiO<sub>2</sub> mask, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2008), 2008年10月6日, Montreux, Switzerland.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計6件)

①名称: 多波長発光素子及びその製造方法

発明者: 只友一行, 岡田成仁

権利者: 国立大学法人 山口大学

種類: 特許権

番号: 特願 2011-053393

出願年月日: H23年3月10日

国内外の別: 国内

②名称: 窒化ガリウム結晶積層基板及びその製造方法

発明者: 古家大士, 東正信, 只友一行, 岡田成仁

権利者: 株式会社 トクヤマ, 国立大学法人 山口大学

種類: 特許権

番号: 特願 2011-049487

出願年月日: H23年3月7日

国内外の別: 国内

③名称: 半導体基板およびその製造方法

発明者: 只友一行, 岡田成仁

権利者: 国立大学法人 山口大学

種類: 特許権

番号: PCT/JP2009/003960 (国際特許出願), W02010/023846 (国際公開番号)

出願年月日: H21年8月20日

国内外の別: 国外

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://device.eee.yamaguchi-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

只友 一行 (TADATOMO KAZUYUKI)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 10379927

(2) 研究分担者

桑野 範之 (KUWANO NORIYUKI)

九州大学・産学連携センター・教授

研究者番号: 50038022

岡田 成仁 (OKADA NARIHITO)

山口大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 70510684

(3) 連携研究者

なし