

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月1日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360001

研究課題名（和文） ケミカル・リフト・オフを活用した縦型超高輝度紫外 LED への展開

研究課題名（英文） Application of chemical lift-off process to the fabrication of vertical ultra-violet LEDs

研究代表者 八百 隆文 (YAO TAKAFUMI)

東北大学・学際科学国際高等研究センター・客員教授

研究者番号：60230182

研究成果の概要（和文）：

高い発光強度が必要な照明等の LED 構造は縦型 LED 構造が望ましいが、絶縁体であるサファイアを基板として用いるため縦型構造作製が難しい。この問題解決として、我々は金属バッファ層とケミカル・リフト・オフ（CLO）技術によりサファイア基板を剥離して縦型高輝度紫外 LED を開発した。即ち、サファイア基板上に金属バッファ層を用いて高品質 GaN の MOVPE 成長が実現し、GaN 上に近紫外（385nm 帯）発光 InGa_xN/GaN/AlGa_{1-x}N LED 構造を試作した。発光層 In_yGa_{1-y}N/GaN 量子井戸（QW）層中の In 組成の精密制御ならびに LED の構造の最適化により LED 特性の大幅な向上も実現した。要するに、CLO 法による縦型高輝度深紫外発光 LED 開発のフィージビリティを示した。

研究成果の概要（英文）：

Recently, blue LEDs and white LEDs have been already in the commercial market and are widely used in our daily life. In order to apply the LED technology to general lighting, high-brightness LEDs emitting uv light are highly demanded. To this end, we propose to apply the chemical lift-off (CLO) technique to detach sapphire substrates after growing uv LED structures to fabricate vertical LED structures.

We have demonstrated the fabrication of 385-nm band high-brightness uv LEDs by means of CLO technique. The emitting wavelength can be tuned by adjusting the composition of In in the active InGa_xN/GaN QW layers. The emission intensity has been greatly improved by adapting proper AlGa_{1-x}N cladding structures. These achievements can be applied to the fabrication of deep uv LEDs.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,700,000	2,610,000	11,310,000
2010年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

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：窒化物半導体、LED、紫外LED、ケミカル・リフト・オフ

1. 研究開始当初の背景

近年の急速な半導体技術の発展により、窒化ガリウム系化合物半導体を活性層とした青色発光ダイオード(LED)、並びに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。比較的強い青色発光強度が取れるGa_xN系材料であるが、さらに高い発光強度が必要な照明等の用途への市場拡大が期待されている。高い発光強度を持つLED構造としては、縦型構造が望ましいが、通常Ga_xN系材料は絶縁体であるサファイアを基板として用いる事が多く、この縦型構造を作製する事が難しい。これら問題解決の手段として、我々のグループでは金属バッファ層とケミカル・リフト・オフ(CLO)技術に基づいた高品質Ga_xN自立基板作製技術を確立し、安価に作製できる導電性のGa_xN基板の上にLED構造を作製する事を提案してきた。

最近、この発光強度向上の要請は、新たな分野である紫外発光LEDにまで広がり始めている。ところが、高い発光強度を持つ縦型紫外発光LEDの製造には、青色LEDには無い別の問題が生じる。それは、紫外発光LEDに必要なAl_xGa_{1-x}N系化合物の格子定数がGa_xNより小さいことである。このため、紫外発光縦型LEDをGa_xN上に作製した場合、クラックが生じやすいという問題が生じるため、安価なGa_xN基板は解決方法になりえない。

2. 研究の目的

われわれは、独自のCLO技術を開発して、高輝度縦型青色LEDを開発してきたが、本研究の目的は、上述した縦型高輝度紫外LED作製の問題をCLO技術によって解決し、縦型高輝度紫外LED作製のフィージビリティを示すことにある。

すなわち、化物縦型青色LED構造をサファイア基板から剥離する方法としては、サファイア基板側からGa_xNが吸収する強いレーザー光を照射することでGa_xNを分解、窒素を遊離し、Gaを液体状にして剥離するレーザー・リフト・オフ(LLO)法が多く用いられる。紫外LEDではGa_xNの代わりにAl_xGa_{1-x}N系化合物を用いて構造を作製する。このAl_xGa_{1-x}N系化合物は、分解後にAl-Ga化合物となり室温で液体状にならないため、LLO法では剥離が出来ない。その点、CLO法はバッファ層自体を化学的に融解するためAl_xGa_{1-x}N系化合物にも適用可能である。しかし、CLO法は水素化物気相成長法(HVPE)用に開発した技術で、有

機金属気相成長(MOVPE)法による結晶成長に応用可能かどうかさえ明確ではない。そこでAl_xGa_{1-x}N系への応用の第一歩として、金属バッファ層上のMOVPE法を用いたGa_xN成長を確立する事を主な目的に、Al_xGa_{1-x}N系化合物を多用しなくとも十分動作する近紫外LED構造の試作を行う事とした。サファイア基板上に積層した金属バッファ層上にMOCVD法によって紫外縦型LEDデバイス構造を形成し、CLO法によりサファイア基板を剥離して縦型LED構造を作製しLED特性を評価することとした。

3. 研究の方法

紫外発光縦型LED構造の作製のため、スパッタ法により数~数十nmのCrを蒸着した(0001)サファイアを基板として用いた。この金属薄膜をMOVPE炉内で窒化し、量子井戸構造を持つ発光層活性領域を含む近紫外(400nm付近以下)のLED構造を作製、ウエハー構造のまま簡易電極を作製しLEDとしての特性を簡易的に評価した。

MOVPE法で用いたキャリアガスは水素もしくは窒素で、III族原料はトリメチルガリウム((CH₃)₃Ga:TMGa)、トリメチルアルミニウム((CH₃)₃Al:TMAI)、トリメチルインジウム((CH₃)₃In:TMIIn)を、V族原料はNH₃を、n型のドーパント原料はシラン(SiH₄)を、p型のドーパント原料はビスシクロペンタジエニルマグネシウム((C₅H₅)₂Mg:Cp₂Mg)を用いている。LEDの構造としては一般的なもので全層厚で4-6μm程度のものであるが、近紫外発光を狙っているため、In_yGa_{1-y}N系発光層のIn組成が数%と低く、活性領域の設計自体は以前同様な構造を提案した青色LEDに比べて難しくなっている。

評価としては、サファイア上のデバイスの発光を確認する最も簡便な手法として用いられている簡易電極を用いた評価とした。これは、MOVPEで成長した層の一部を削り下地にあるn型のGa_xNを露出させる事でこの部分にn型の電極としてInをつけることで形成、近くの削っていない部分にp型の電極を同様にInをつけることで形成し、発光の状況を確認するものである。電極を簡易的に設けているため、正確な印可電圧等は評価しづらいが、ウエハー状態で簡便に確認できるため、この方法を用いる事とした。

4. 研究成果

1) サファイア上への金属バッファ層を用

いた GaN 成長

金属バッファ層を用いたサファイア基板への窒化物半導体の結晶成長は HVPE 法で検討された技術である。この手法、①金属バッファ層として用いる Cr をスパッタ法によりサファイア表面に蒸着する、②サファイア表面にある Cr を成長炉内で窒化し、CrN にする、③CrN 上に GaN を成長する。その際、最初に中温度領域 (900°C) での成長を行い、その後、高温成長 (1080°C) を行う、といった三つのプロセスを経る事が特徴である。HVPE 法の場合、III 族の供給原料としては GaCl を、V 族原料としては NH₃ を用いる。MOVPE 法では、III 族原料が TMGa に変わる以外、原料としては大きな違いが無い。HVPE 法とほぼ同じプロセスを用いて金属バッファ層上の GaN 結晶成長を試みた。その結果、非常に荒れた表面となり、鏡面は得られなかった。そこで、金属バッファ層の窒化や GaN 結晶成長の時の圧力、温度、時間、雰囲気ガス等を変化させて最適な条件を調査した。その結果、MOVPE 法を用いても、図 1 に示すような鏡面を得る事が出来た。

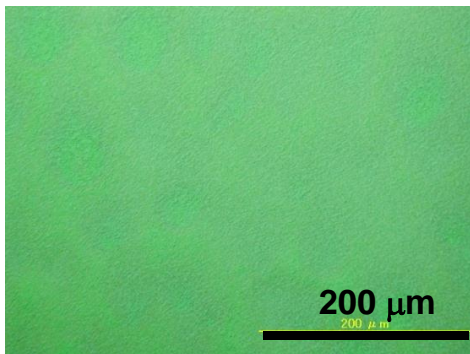


図 1 MOVPE 法によるサファイア基板上の金属バッファ層を用いた GaN 結晶成長の表面写真。MOVPE 法用に最適化した成長条件。GaN 層の厚みは 4 μm 程度である。

2) 近紫外 LED 構造の作製

MOVPE 法によりサファイア基板上に金属バッファ層を用いて GaN の平坦な結晶成長が出来たので、この上に近紫外発光の LED 構造を成長する事とした。この設計構造を図 2 に示す。構造としては青色発光などで用いられる窒化物系 LED で一般的なものである。すなわち、発光を司る活性領域 (active) には In_yGa_{1-y}N/GaN の三層の量子井戸構造を用い、その上の p 型層には電子のオーバーフローを抑制する Al_xGa_{1-x}N を用いている。

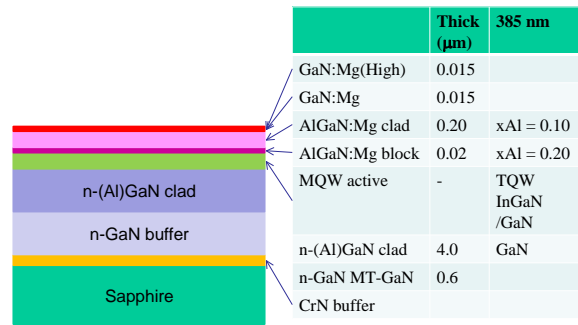


図 2 MOVPE 法を用いて試作する 385 nm 付近に発光波長ピークをもつ LED 構造の設計模式図。

活性領域で発光層となる In_yGa_{1-y}N 系の In 組成制御は、In が Ga に比べて再蒸発し易いため、成長温度を制御して行われる事が多い。ここで試作する LED は、近紫外系を狙っているため In 組成が数%と特に少なく、この In 組成制御が難しい事が予想された。そこで、In_yGa_{1-y}N を厚めに成長し、この In 組成と成長温度の関係を調べた。この結果を図 3 に示す。このときの TMGa と TMIIn の供給量は、それぞれ、1.81×10⁻⁴ mol/L、7.07×10⁻⁴ mol/L であり、[TMIIn]/([TMGa]+[TMIIn]) = 0.8 としている。結果として、成長温度の制御で低い In 組成の In_yGa_{1-y}N まで In 組成制御が可能なる事が判った。そのため、In 組成は供給している III 族供給比は変更せずに成長温度を変化させて In 組成を制御する事とした。

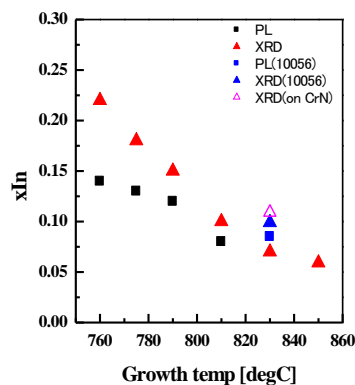


図 3 In_yGa_{1-y}N 系の成長温度と In 組成の関係。

In の組成制御方法が明確になったので、図 2 の LED 構造の試作を行った。この LED 構造

の活性領域成長温度は 830°C としている。この LED から得られた X 線 ω -2 θ scan による格子定数の測定結果を図 4 に示す。In の組成は厚膜の $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ から得られる約 0.08 前後 (図 3) から比べるとかなり低く、0.026 と見積もられた。これは、量子井戸構造を作製した際に生じるひずみの影響によると思われる。また、量子井戸構造の周期性から生じるサテライトピークから求められる量子井戸の周期性は $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ と GaN を足した厚みで 30.9 nm と設計値よりかなり厚くなっていた。この理由は、成長後の検証により、活性領域の結晶成長速度の推算間違いであった事が判明している。一方、少し厚めで設計していた $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の p 型クラッド層の Al 組成も測定できており、0.079 と設計値の 0.10 近くの値が得られた。この結果から、窒化物系 LED のような格子定数が異なる構成材料の場合は、ひずみの影響で物性値の推算が難しい場合がある事が判る。いずれにしても、この LED 構造を用いてウエハー上の簡易電極評価で、395 nm をピークとする発光が観測された。

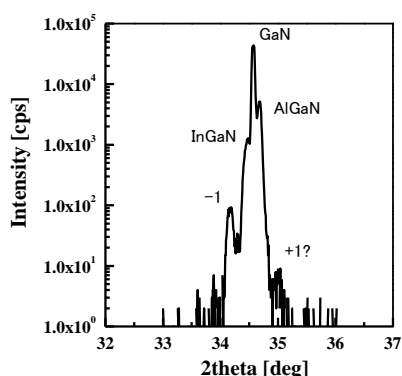


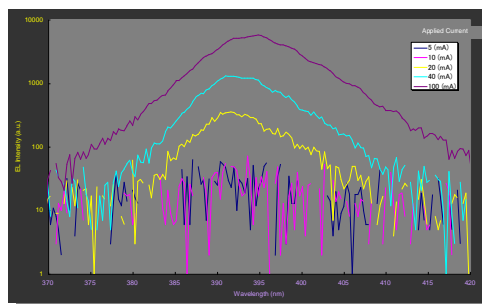
図 4 MOVPE 法によるサファイア基板上の金属バッファ層上に作製した LED 構造の X 線 ω -2 θ scan の測定結果。構造は図 3 の示したものである。-1, +1 は活性領域の周期構造により生じたサテライトピークを示す。

3) 構造最適化

前項で LED 構造自体の試作は出来たが、発光強度は弱いものであったため、構造の最適化を試みた。全体の厚みや $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ clad 層の Al 組成等は設計値に近いものであったため、活性領域の厚みや組成の調整を行った。試作した LED のウエハー上の簡易評価における電流に対する発光スペクトルと 100 mA 通電した際の発光の様子を図 5 に示す。最初

の試作に比べ発光強度はかなり改善しており、構造の最適化により発光強度の向上を行う事が可能であることがわかった。

a)



b)



図 5 試作した紫外 LED 構造の a) 各電流の発光スペクトルと b) 100 mA 通電時の発光。活性領域は構造改善を試みたものの結果である。

4) 結論

本研究の結果、MOVPE 法であっても HVPE 法同様、サファイア基板上に金属バッファ層を用いて平坦な GaN の結晶成長が可能である事が判った。また、この結晶成長条件は HVPE 法とは異なっており、MOVPE 法用に最適化する必要があった。さらに、この GaN 上に近紫外発光を行う LED 構造を試作した。発光層として用いる $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ の In 組成は青色発光領域と同様に成長温度によって制御可能であった。また、発光強度は LED の構造を改良する事により向上する結果も得られた。この結果を応用して、さらに深紫外発光の LED に用いる $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 系化合物を使った場合においても CLO 法は有効に働くと考えられる。以上要するに、CLO 技術の高輝度縦型紫外 LED のフィージビリティを示した。

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 10 件)

1. Cho, Y ; Choi, S ; Kil, GS ; Lee, H J ; Yao, T ; Yoo, J ; Kwon, J ; Chang, J , Effects of the inclination direction of vicinal m-plane sapphire substrate on the crystal quality of m-plane GaN film, JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH 325 (2011) 85-89 (査読あり) .
2. Tokumoto, Y ; Lee, HJ ; Ohno, Y; Yao, T ; Yonenaga, I , Misoriented grains with a preferential orientation in a-plane oriented GaN layers, JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH 334 (2011) 80-83. (査読あり)
3. Jeong, M ; Lee, HS ; Han, SK ; Shin, EJ ; Hong, SK ; Lee, JY ; Song, JH ; Yao, T , Suppression of composition modulation in In-rich In_xGa_{1-x}N layer with high In content (x similar to 0.67), PHYSICA STATUS SOLIDI A-APPLICATIONS AND MATERIALS SCIENCE 208 (2011) 2737-2740. (査読あり)
4. Jung, M; Chang, J; Lee, H; Ha, JS ;Park, JS ; Park, S; Fujii, K ; Yao, T; Kil, GS ; Lee, S; Cho, M; Whang, S , Correlation between structural and optical properties of a-plane GaN films grown on r-plane sapphire by metal organic chemical-vapor deposition, JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B28, (2010) 623-626. (査読あり)
5. Lee, SW ; Ha, JS ; Lee, HJ ; Lee, HJ ;Goto, H; Hanada, T; Goto, T; Fujii, K ; Cho, MW; Yao, T , An empirical equation including the strain effect for optical transition energy of strained and fully relaxed GaN films, JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS 43 (2010) 175101. (査読あり)
6. Lee, HJ ; Yao, T; Kim, C; Chang, J , Use of Polytypes to Control Crystallographic Orientation of GaN, CRYSTAL GROWTH & DESIGN 10 (2010) 5307-5311. (査読あり)
7. Fujii, K, Lee S, Ha JS, Lee HJ, Lee HJ, Lee SH, Kato T, Cho MW, Yao T, Leakage current improvement of nitride-based light emitting diodes using CrN buffer layer and its vertical type application by chemical lift-off process, Applied Physics Letters 94 (2009) 2420108. (査読あり)
8. Chang JH, Jung MN, Park JS, Park SH, Im IH, Lee HJ, Ha JS, Fujii K, Hanada T, Yao T, Murakami

Y, Ohtsu N, Kil GS, X-ray photoelectron spectroscopy study on the CrN surface grown on sapphire substrate to control the polarity of ZnO by plasma-assisted molecular beam epitaxy, Applied Surface Science, 255 (2009) 8582- 8586. (査読あり)

9. Lee SW, Ha JS, Lee HJ, Lee HJ, Goto H, Hanada T, Goto T, Fujii K, Cho MW, Yao T, Lattice strain in bulk GaN epilayers grown on CrN/sapphire template, Applied Physics Letters, 94 (2009) 082105. (査読あり)
10. Lee HJ, Ha JS, Lee HJ, Lee SW, Lee SH, Goto H, Hong SK, Cho MW, Yao T, Fujito K, Shimoyama K, Namita H, Nagao S, Hydride vapor phase epitaxy of GaN on the vicinal c-sapphire with a CrN interlayer, Journal of Crystal Growth 311 (2009) 470-473. (査読あり)

[学会発表] (計 2 件) (うち招待講演計 1 件)

1. Fujii, K., Goto, T., Yao, T., Photo-electro-chemical properties of GaN, International Workshop on Nitride Semiconductor 2010, 2010年9月21日, Tampa, Florida, USA.
2. HJ Lee, SW Lee, JS Ha, C Kim, JH Chang, K. Fujii, and T. Yao, Growth of free-standing GaN substrates (Invited), SPIE Photonics West, 2010年1月25日, The Moscone Center, San Francisco, USA.

[図書] (計 2 件)

1. 八百隆文, 藤井克司, 神門賢二, 発光ダイオード, 朝倉書店 (2011) 352 ページ. (内、1~157 ページ担当)
2. T. Yao and S.K. Hong, Oxide and Nitride Semiconductors, Springer (2009) 517 ページ. (全ページ担当)

[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 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]
ホームページ等
<http://www.ir.tohoku.ac.jp/yao>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八百 隆文 (YAO TAKAFUMI)
東北大学・学際科学国際高等研究センター・客員教授
研究者番号：60230182

(2) 研究分担者

後藤 武生 (GOTO TAKENARI)
東北大学・学際科学国際高等研究センター・研究支援者
研究者番号：10004342
藤井 克司 (FUJII KATSUSHI)
東北大学・学際科学国際高等研究センター・客員准教授
研究者番号 80444016
李 賢宰 (LEE HYUNJAE)
東北大学・学際科学国際高等研究センター・寄附研究部門研究員
研究者番号：10584063