

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 29 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560010

研究課題名(和文)窒化物半導体の変調エピタキシャル成長と深紫外発光制御

研究課題名(英文)Control of Deep Ultra-violet Emission and Modulation Epitaxy of Nitride Semiconductors.

研究代表者

三宅 秀人(Miyake, Hideto)

三重大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70209881

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nは混晶比xを変えることで、波長210～365nmまでの広い紫外発光波長域をカバーできることから、新たな深紫外光源として研究が盛んに行われている。しかし、深紫外LEDに用いられている高Al組成のAlGa<sub>N</sub>においてはp型AlGa<sub>N</sub>が高抵抗化するため発光出力が極めて低いという課題を有する。UV-C領域(波長280nm以下)における光源開発を行うため、AlGa<sub>N</sub>をターゲットとして用いた電子線励起による深紫外光源の作製を試みてきた。本研究では、AlNとAlGa<sub>N</sub>多重量子井戸構造との間の緩衝層の緩衝層の検討、AlGa<sub>N</sub>量子井戸構造の作製条件に関する検討を行った。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the insertion of different lattice-relaxation layers between the AlGa<sub>N</sub> MQW layer and the AlN layer on sapphire. Lattice-relaxation layers using an AlN interlayer with a growth temperature of 1450 °C on two high-Al-mole-fraction AlGa<sub>N</sub> layers (structure (b)) presents the strongest emission intensity and also the highest crystal quality of AlGa<sub>N</sub> MQWs. Using high temperature AlN films as the lattice-relaxation layer improved crystal quality and emission intensity in AlGa<sub>N</sub> MQWs. The detailed mechanism will be discussed in a future study. A prototype ultraviolet-light-source tube was fabricated with an AlGa<sub>N</sub> film used as a target for electron-beam (EB) excitation. The deep-UV light output power and conversion efficiency of the AlGa<sub>N</sub> MQW target for EB pumping voltage of 10kV were investigated. The deep-UV light output power was 16 mW at a wavelength of 256 nm, when the EB input power of 2W, and that the conversion efficiency was 1% at the EB input power of 1W.

研究分野：結晶工学

キーワード：窒化物半導体 GaN AlN 電子線励起 紫外光源 組成変調 MOVPE

1. 研究開始当初の背景

紫外光源は可視光よりも大きなエネルギーを持つという特徴から、多くの工業用、医療用光源として広く用いられている。現在の紫外光源としては、水銀キセノンランプや重水素ランプ、深紫外LEDなどが挙げられるが、発光効率、大型、安定性や寿命の点で課題が残っており、水銀を使用していることから環境問題の観点からも課題とされている。III族窒化物 AlGaIn は深紫外光源への応用としてLEDの研究が盛んに行われており、受発光デバイスの短波長化にともない Al モル分率の高い AlGaIn 膜の高品質化や発光効率の向上が求められている。

2. 研究の目的

窒化物半導体の AlN 及び GaN を含む AlGaIn 混晶を研究対象に、有機金属気相エピタキシャル成長法(MOVPE 法)による成長の理解、混晶半導体の組成制御と転位密度の低減を目的とする。さらに、電子線励起による深紫外光源開発を1つの目標として、AlGaIn 混晶の組成を制御することで、単色発光のみでなく、スペクトル幅の調整も可能な発光特性を得る。変調エピタキシャル成長とは、1) 基板等のファセット形態による変調、2) 成長原料の供給・成長温度による変調、であり、これらの変調による組成制御、転位密度低減の効果を明らかにする。特に、AlGaIn 混晶成長における気相と表面の拡散の影響を理解し、明らかにする。

3. 研究の方法

MOVPE 法によりリアクタ圧力 50Torr で AlN/Sapphire テンプレート上に成長を行った。図1には AlN と AlGaIn 多重量子井戸構造との間の異なる3つの緩衝層の構造を示す。構造(a)として、AlN/Sapphire テンプレート上に高 Al 組成の AlGaIn 2 層と Si ドープ AlxGa1-xN を緩衝層として成長させた。構造(b)として、AlN/Sapphire テンプレート上に AlN 成長層と高 Al 組成の AlGaIn 2 層と Si ドープ AlxGa1-xN を緩衝層として成長させた。構造(c)として、AlN/Sapphire テンプレート上に AlN 成長層と AlN 中間層の成長温度から徐々に温度を下げながら Al 組成を減少させて行う Al 組成傾斜 AlGaIn 層と緩衝層として Si ドープ AlxGa1-xN を緩衝層として成長させた。そして各々の緩衝層上に活性層として Si ドープ AlyGa1-yN/Si ドープ AlxGa1-xN 多重量子井戸構造を成長させた。



図1 各緩衝層を用いた AlGaIn 多重量子井戸構造の構造図

AlN 成長層の成長温度は 1450°C であり、高 Al 組成の AlGaIn 2 層、Si ドープ AlxGa1-xN 層、活性層の成長温度は 1170°C である。それぞれの緩衝層の膜厚は高 Al 組成の AlGaIn を 2 層がそれぞれ 100 nm、Al 組成傾斜 AlGaIn 層、Si ドープ AlxGa1-xN 層が 200 nm である。

図3のように AlxGa1-xN MQW の井戸層と障壁層の各々の混晶組成を二次関数的に変調し、井戸層の伝導帯及び価電子帯がフラットバンドとなるように組成変調を行った場合と組成変調無しの場合と比較して検討を行った。井戸・障壁層に組成変調を行った場合と行わなかった場合のバンドプロファイル計算を、STR 社の SiLENSe を用いて行った。AlN 基板上に格子定数調整用の、混晶組成の異なる AlGaIn が 2 層、Si 添加ドープ AlGaIn からなる 20 周期 MQWs、p 型 AlGaIn 層が順次積層された素子構造である。

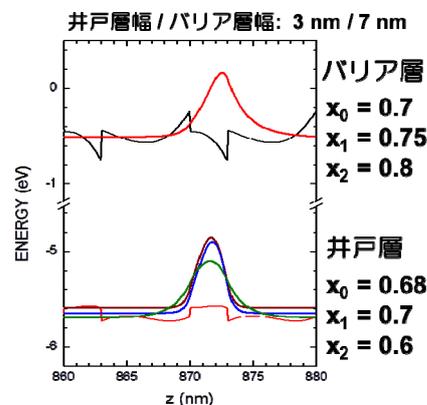


図2 量子井戸層における電子と正孔の波動関数の重なりが最大となる Al 組成変調のシミュレーション結果

最適な条件の Si-doped AlGaIn 多重量子井戸 (井戸層幅 1.5 nm, 障壁層幅 7.0 nm, Si ドープ量 1.5 sccm) を用いて電子線励起による深紫外光源の発光出力特性評価を行った。励起の電子線の加速電圧は 10kV である。

4. 研究成果

4-1) AlGaIn 多重量子井戸構造の緩衝層の検討

図1の3種の構造での AlGaIn MQWs の結晶性・発光特性を評価した。図3に各緩衝層を用いた CL 発光強度と(10-12)回折の X 線ロッギングカーブ(XRC)半値幅(FWHM)を示す。構造(b)で(10-12)XRC の FWHM が最小、すなわち結晶性が最も良好で、発光強度が最大であることが明らかとなった。

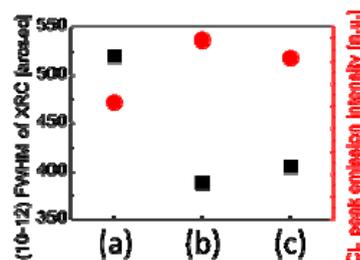


図3 各緩衝層での発光スペクトラム

#### 4-2) AlGa<sub>N</sub> 量子井戸構造の作製条件の検討

AlGa<sub>N</sub> 成長温度を変化させて発光ピーク波長の検討を行った。図3にその成長温度とCL発光波長・ピーク強度の特性を示す。温度が上昇するに従い発光波長が短波長化している。これは高い温度では、Gaの取り込み量が減少し、Al組成が増加したことが原因であると考えられる。また、温度上昇に伴いCL発光強度も減少している。これはAl組成が上昇することにより価電子帯のバンドが結晶場分離帯(CH)からヘビーホール(HH)へと遷移していくことによる発光特性の変化が原因であると考えられる。

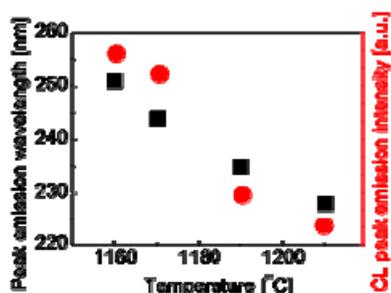


図3 成長温度とCL発光波長/ピーク強度

次に、AlGa<sub>N</sub> MQWsの井戸層と障壁層の各々の混晶組成を変調することにより電子と正孔の重なり積分を向上させ、発光の改善を試みた。井戸幅が2nm、障壁幅7nmで組成変調を行った試料では、シミュレーション通りに発光効率の改善が見られず、量子構造で組成制御を行う成長条件の再検討が必要である。

#### 4-3) AlGa<sub>N</sub> 多重量子井戸へ電子線励起による深紫外光源

最適な条件のSi-doped AlGa<sub>N</sub> 多重量子井戸(井戸層幅1.5nm、障壁層幅7.0nm、Siドープ量1.5sccm)を用いて電子線励起による深紫外光源の発光出力特性評価を行った。図4にAlGa<sub>N</sub> 多重量子井戸のターゲット構造の概略図を示す。10kVの加速電圧で励起し、サファイア裏面からの光出力を測定した。図5にAlGa<sub>N</sub> 量子井戸をターゲットとした電子線励起による発光出力特性を示す。深紫外発光出力は線形的に増加傾向を示し、入力2.0W(電流200μm)で発光出力19.8mWであった。また電気-光変換効率は約1.0%である。

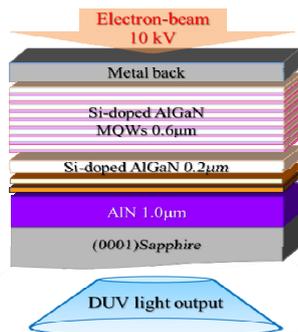


図4 電子線励起深紫外光源

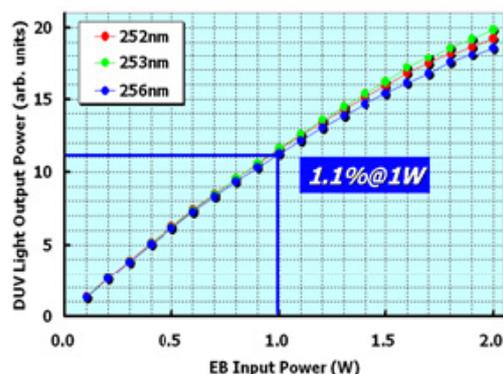


図5 電子線励起による発光出力特性

#### 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 17 件)

① S.Kurai, K.Anai, H.Miyake, K.Hiramatsu, Y.Yamada

Si concentration dependence of structural inhomogeneities in Si-doped Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>N multiple quantum well structures (x=0.6) and its relationship with internal quantum efficiency, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS、査読有、116 巻、235703、2014

DOI: 10.1063/1.4904847

② Y.Hayakawa, T.Fukuno, K.Nakamura, H.Miyake, K.Hiramatsu, Y.Yamada

Binding energy of localized biexcitons in AlGa<sub>N</sub>-based quantum wells, APPLIED PHYSICS EXPRESS、査読有、7 巻、2014、122101

DOI: 10.7567/APEX.7.122101

③ T.Saito, K.Ozaki, K.Fukui, H.Iwai, K.Yamamoto, H.Miyake, K.Hiramatsu、Vacuum ultraviolet ellipsometer using inclined detector as analyzer to measure stokes parameters and optical constants - With results for AlN optical constants, THIN SOLID FILMS、査読有、571 巻、2014、517-521

DOI: 10.1016/j.tsf.2014.02.099

④ S.Kitagawa, H.Miyake, K.Hiramatsu、High-quality AlN growth on 6H-SiC substrate

using three dimensional nucleation by low-pressure

hydride vapor phase epitaxy, JAPANESE

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS、査読有、53 卷、2014、05FL03

DOI: 10.7567/JJAP.53.05FL03

⑤ S.Okada, H.Miyake, K.Hiramatsu, Y.Enatsu, S.Nagao、Selective-area growth of GaN on non- and semi-polar bulk GaN substrates, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS、査読有、53 卷、2014、05FL04

DOI : 10.7567/JJAP.53.05FL04

⑥ T.Arauchi, S.Takeuchi, K.Nakamura, K.Dinh, Y.Nakamura, H.Miyake, K.Hiramatsu, A. Sakai、Anisotropic crystalline morphology of epitaxial thick AlN films grown on triangular-striped AlN/sapphire

Template, PHYSICA STATUS SOLIDI

A-APPLICATIONS AND MATERIALS

SCIENCE、査読有、211 卷、2014、731-735

DOI: 10.1002/pssa.201300461

⑦ P.Lefebvre, C. Brimont, P.Valvin, B. Gil,

H.Miyake, K.Hiramatsu、Transient

photoluminescence of aluminum-rich (Al, Ga) N low-dimensional structures, PHYSICA STATUS SOLIDI A-APPLICATIONS AND MATERIALS SCIENCE、査読有、211 卷 2014、765-768

DOI: 10.1002/pssa.201300505

⑧ D.Khan, S.Takeuchi, Y.Nakamura, K.Nakamura, T.Arauchi, H.Miyake,

K.Hiramatsu, Y.Imai, S.Kimura, A.Sakai、

Microscopic crystalline structure of a thick AlN film grown on a trench-patterned

AlN/alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Template, JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH、

査読有、411 卷、2015、38-41

DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.10.052

⑨ S.F. Chichibu, H. Miyake, Y. Ishikawa, M. Tashiro, T. Ohtomo, K. Furusawa,

K. Hazu, K. Hiramatsu, A. Uedono、Impacts of

Si-doping and resultant cation vacancy formation on the luminescence dynamics for the

near-band-edge emission of Al<sub>0.6</sub>Ga<sub>0.4</sub>N films

grown on AlN templates by metalorganic vapor phase epitaxy, Journal of Applied Physics、査読有、114 卷、2013、213

DOI: 10.1063/1.4807906

⑩ D.T. Khan, S. Takeuchi, J. Kikkawa, Y. Nakamura, H. Miyake, K. Hiramatsu,

Y. Imai, S. Kimura, O. Sakata, A. Sakai、Cross-sectional X-ray microdiffraction study of a thick AlN film grown on a trench-patterned

AlN/alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> template, Journal of Crystal Growth、査読有、381 卷、2013、37-42

DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2013.07.012

⑪ S. Kurai, F. Ushijima, H. Miyake, K. Hiramatsu, Y. Yamada、Inhomogeneous distribution of defect-related emission in Si-doped AlGa<sub>N</sub> epitaxial layers with different

Al content and Si concentration, Journal of Applied Physics、査読有、115 卷、2013、53509

DOI: 10.1063/1.4864020

⑫ N. Goriki, H. Miyake, K. Hiramatsu, T.

Akiyama, T. Ito, O. Eryu、AlN Grown on a- and n-Plane Sapphire Substrates by Low-Pressure Hydride Vapor Phase Epitaxy, Japanese Journal of Applied Physics、査読有、52 卷、2013、UNSP08JB31

DOI: 10.7567/JJAP.52.08JB31

⑬ S. Kurai, F. Ushijima, Y. Yamada, H. Miyake, K. Hiramatsu、Cathodoluminescence Study of Optical Inhomogeneity in Si-Doped AlGa<sub>N</sub> Epitaxial Layers Grown by

Low-Pressure Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy, Japanese Journal of Applied Physics、査読無、52 卷、2013、P08JL07

DOI: 10.7567/JJAP.52.08JL07

⑭ G. Nishio, S. Yang, H. Miyake, K. Hiramatsu、Effects of Si doping in high-quality AlN grown by MOVPE on trench-patterned

template、Journal of Crystal Growth、査読有、  
370 卷、2013、74-77

DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.10.038

⑮F. Fukuyo, S. Ochiai, H. Miyake, K. Hiramatsu,  
H. Yoshida, Y. Kobayashi、Growth and  
Characterization of AlGa<sub>N</sub> Multiple Quantum  
Wells for Electron-Beam Target for Deep-  
Ultraviolet Light Sources、Japanese Journal of  
Applied Physics、査読有、52 卷、2013、01AF03  
DOI: 10.7567/JJAP.52.01AF03

⑯G. Nishio, S. Yang, H. Miyake and K.  
Hiramatsu、Effects of Si doping in high-quality  
AlN grown by MOVPE on trench-patterned  
template、Journal of Crystal Growth、査読有、  
370 卷、2012、74-77

DOI :

[http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/  
S0022024812007439](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024812007439)

⑰Fumitsugu Fukuyo, Shunsuke Ochiai,  
HidetoMiyake, Kazumasa Hiramatsu, Harumasa  
Yoshida, and Yuji Kobayashi、Growth and  
Characterization of AlGa<sub>N</sub> Multiple Quantum  
Wells for Electron-Beam Target for Deep-  
Ultraviolet Light Sources、Japanese Journal of  
Applied Physics、査読有、52 卷、2013、01AF03  
DOI:<http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/52/01AF03>

〔学会発表〕(計 21 件)

①H. Miyake, G. Nishio, S. Suzuki, F. Fukuyo, K.  
Hiramatsu, H. Yoshida, Y.

Kobayashi, H. Fukuyama, Y. Tokumoto、MOVPE  
growth of AlN and AlGa<sub>N</sub> multiple-quantum  
wells on sapphire for electron-beam-excitation  
UV light source、International Conference on  
Metamaterials and Nanophysics (招待講演)、  
2014 年 4 月 22 日～5 月 1 日、Varadera(Cuba)

② Yoshinobu Watanabe, Hideto Miyake,  
Kazumasa Hiramatsu, Yosuke Iwasaki,  
Shunro Nagata、HVPE Homoepitaxy on  
Freestanding AlN Substrate with Trench Pattern、

5th International Symposium on Growth of  
III-Nitrides、2014 年 05 月 19 日～2014 年 05  
月 22 日、Atlanta (USA)

③ Kazuhiro Nakahama, Fumitsugu Fukuyo,  
Hideto Miyake, Kazumasa Hiramatsu, Harumasa  
Yoshida, Yuji Kobayashi、Fabrication of AlGa<sub>N</sub>  
multiple quantum wells on sapphire with  
lattice-relaxation layer、5thInternational  
Symposium on Growth of III-Nitrides、2014 年  
05 月 19 日～2014 年 05 月 22 日、Atlanta (USA)

④ H. Miyake, F. Fukuyo, K. Hiramatsu, Y.  
Kobayashi、AlGa<sub>N</sub> Growth for  
Electron-Beam-Excitation Ultraviolet Light  
Source、CIMTEC2014 (招待講演)、2014 年  
06 月 15 日～2014 年 06 月 19 日、Montecatini  
Terme (Italy)

⑤ Hideto Miyake, Shunsuke Okada, Kazumasa  
Hiramatsu、Thermal treatment of HVPE-grown  
Ga<sub>N</sub> substrate surface、WUPP 2014 (招待講演)、  
2014 年 08 月 20 日～2014 年 08 月 22 日、Bath  
(UK)

⑥ H. Miyake, G. Nishio, S. Suzuki, K. Hiramatsu,  
and H. Fukuyama、Growth of high-quality AlN  
on sapphire with thermally annealed AlN buffer  
layer in N<sub>2</sub>-CO、The International Workshop on  
Nitride Semiconductors (IWN2014)、2014 年 08  
月 24 日～2014 年 08 月 29 日、Wroclaw (Poland)

⑨ H. Miyake, F. Fukuyo, Y. Kobayashi, K.  
Hiramatsu、MOVPE growth of high-quality  
AlGa<sub>N</sub> for Deep-ultraviolet Light Source、2014  
Asia Communications and Photonics Conference  
(招待講演)、2014 年 11 月 09 日～2014 年 11  
月 13 日、Shanghai(China)

⑩ H. Miyake, S. Suzuki, G. Nishio, K. Hiramatsu,  
H. Fukuyama、Fabrication of high quality AlN on  
sapphire for deep-UV-LED substrate、2nd  
Intensive Discussion on Growth of Nitride  
Semiconductor (招待講演)、2014 年 10 月 30  
日～2014 年 10 月 31 日、東北大学 (仙台)

⑪ H. Miyake, S. Suzuki, G. Nishio, K. Hiramatsu、

Fabrication of high quality AlN on sapphire for deep-UV-LED substrate、ISSLED2014、2014年12月14日～2014年12月19日、Kaohsiung(Taiwan)

⑫C.-H. Lin, S. Suzuki, H. Miyake, K. Hiramatsu, Formation of atomic steps on sapphiresubstrates for AlN epitaxy、ISSLED2014、2014年12月14日～2014

年12月19日、Kaohsiung(Taiwan)

⑭H. Miyake, F. Fukuyo, S. Ochiai, M. Takagi, K. Hiramatsu, H. Yoshida,

Y.Kobayashi、Fabrication of high Al content AlGa<sub>N</sub> MQWs on AlN/sapphire by MOVPE、E-MRS (招待講演)、2013年05月28日、Strasbourg, France

⑯三宅秀人、平松和政、福世文嗣、吉田治正、小林祐二、MOVPE法によるAlGa<sub>N</sub>成長とその深紫外光源への応用、日本学術振興会「結晶加工と評価技術」第145委員会(招待講演)、2014年01月17日、明治大学

⑰F. Fukuyo, H. Miyake, K. Hiramatsu, H. Yoshida, Y. Kobayashi、Improvement of Light Extraction Efficiency with Periodic Light-extraction Structures on Sapphire Substrate for Electron-beam-pumped Deep-ultraviolet Light Sources、ISPlasma 2014 (招待講演)、2014年03月03日、名城大学

⑲H. Miyake, F. Fukuyo, S. Ochiai, M. Takagi, K.Hiramatsu, H. Yoshida, Y.Kobayashi、Fabrication of high Al content AlGa<sub>N</sub> MQWs on AlN/sapphire by MOVPE、European Materials Research Society (招待講演)、2013年05月26日～2013

年05月31日、ストラスブール

⑳H. Miyake, F. Fukuyo, S. Ochiai, K. Hiramatsu, H. Yoshida, Y. Kobayashi、Epitaxy of AlGa<sub>N</sub> Multiple-Quantum Wells by MOVPE and Its Application of Ultraviolet Light Source、SPIE Photonics West (招待講演)、2013年02月04日～2013年02月07日、サンフランシスコ(米

国)

㉑ H.Miyake, S.Ochiai, Y.Shimahara, K. Hiramatsu, F.Fukuyo, H.Yoshida, Y.Kobayashi, Epitaxy of AlGa<sub>N</sub> Multiple-Quantum Wells by MOVPE and Its Application of Ultraviolet Light Source、Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG) (招待講演)、2012年12月09日～2012年12月14日、フロリダ(米国)

[図書] (計1件)

①Hideto Miyake、Oxford University Press、III-nitride semiconductors and their modern devices、2013、619

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

名称:窒化アルミニウム(AIN)膜を有する基板および窒化アルミニウム(AIN)膜の製造方法  
発明者:福山博之、三宅秀人  
権利者:福山博之、三宅秀人  
種類:特許、特願  
番号:2013-174057  
出願年月日:2013年08月28日  
国内外の別:国内

○取得状況(計0件)

なし

[その他]

ホームページ等

<http://www.opt.elec.mie-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

三宅秀人(MIYAKE, Hideto)  
三重大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号:70209881

### (2)研究分担者

平松和政(HIRAMATU, Kazumasa)  
三重大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号:50165205

直井弘之(NAOI, Hiroyuki)  
和歌山工業高等専門学校・電気情報工学科・准教授  
研究者番号:10373101

### (3)連携研究者

なし