

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560362

研究課題名(和文) オール窒化物半導体による白色光源の実現に向けた赤色発光層の開発

研究課題名(英文) Development of red-color emission based on nitride semiconductor for white lighting

研究代表者

松岡 隆志 (Matsuoka, Takashi)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：40393730

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)：白色照明の効率化に向けて、蛍光材料を一切使わずに光の三原色全てを窒化物半導体で構成する白色LED実現の可能性を検証した。最も大きな課題となる赤色領域の発光波長を得るために、Inを取り込みやすい窒素極性面を成長面に用いた。窒素極性面成長においては、成長条件によっては、閃亜鉛鉱構造が混在し、結晶相純度が悪化することを確認した。成長温度およびV/III原料比の最適化によって、結晶相純度の制御が可能であることを明らかにした。青色・緑色・赤色の発光色を有する発光ダイオードを作製し、電流注入による発光を確認し、白色照明の効率化の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：In this study, the realization of III-nitrides-based light-emitting diodes (LEDs) with the whole visible emission wavelength was demonstrated. N-polar crystal plane was adopted for the crystal growth for promoting indium incorporation into an InGaN layer, in order to achieve the long-wavelength emission. In the growth of N-polar InGaN/GaN multiple quantum wells (MQWs), the metastable zincblende (ZB) structure was unintentionally incorporated. Several growth conditions such as growth temperature and V/III source ratio were effective to suppress the inclusion of the ZB structure. By optimizing the growth conditions, the InGaN/GaN MQWs LED structures were grown. Clear emission was clearly observed under the operation of the current injection. As growth temperature for MQWs growth decreased, the emission color was successfully controlled from blue to red. These results will expand the high-efficient lighting based on LEDs.

研究分野：半導体工学

キーワード：窒化物半導体 発光ダイオード 有機金属気相成長

1. 研究開始当初の背景

白熱電球や蛍光灯に代わる高効率白色照明として窒化物半導体を用いた発光ダイオード(LED)が実用化されている。白色LEDは、青色発光するLEDと、黄色から橙色で発光する蛍光粉体とを組み合わせ、補色の関係で白色を得ている。この構造では、青色LEDから放射されるエネルギーの高い青色光をエネルギーの低い黄色に変換するため、ストークス損が生じる。この損失が、LEDの発光効率を低下させる本質的原因となっている。従って、光の三原色毎にLEDで構成した場合、従来の方式と比較してストークス損を回避できることから高効率化が期待できる。さらに、演色性も高くすることができる。

従来のLEDにおいては、赤色はGaAs系、緑と青色は窒化物半導体で作製されていた。これらのLEDを用いて白色LEDを構成する場合には、ハイブリッドに集積化する必要がある。さらに、緑色については、輝度が低いため、複数の素子を必要とする。安価に白色LEDを提供するためには、モノリシックに光の3原色を発するLEDを集積化する必要がある。そのためには、光の三原色全てを窒化物半導体で構成する方法が考えられる。LEDの発光層には $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (以降、InGaNと記述)が広く用いられている。しかし、InGaNは相分離しやすく、InGaN結晶の高品質化も難しい。その理由は、InNの窒素平衡蒸気圧が極めて高いことから窒素が脱離しやすいためである。そのため、Inを多く含む緑色LEDは、Inの少ない青色LEDより暗い。もちろん、赤色LEDは実現されていない。

2. 研究の目的

青色、緑色に加えて、新たに高インジウム組成のInGaNからなる赤色発光層を作製し、窒化物半導体だけで高効率白色光源を目指す。高InNモル分率を有するInGaNを成長するため、Inの取り込み効率が高い窒素極性面を成長面として用いる。従来から用いられているIII族極性面ではIII族原子を3個の窒素原子で捕獲(1個の窒素原子が1個のIII族原子で捕獲)するのに対し、窒素極性面では窒素を3個のIII族原子で捕獲することになる。そのため、窒素極性面成長では、窒素の脱離を抑制することができ、InGaNの高品質化を期待できる。本研究では、インジウム組成と、エピタキシャル成長における温度・圧力および量子井戸中の歪みとの関係を明らかにし、最終的には窒素極性面GaN上にInGaN/GaN多重量子井戸を発光層とした赤色LEDを作製する。さらに、従来からあるInGaN青色発光層および緑色発光層に赤色発光層を積層成長し、蛍光材料を一切使わずに光の三原色全てを窒化物半導体で構成した白色LED実現の可能性を確認する。

3. 研究の方法

サファイア基板上有機金属気相成長(MOVPE)法を用いて赤色・緑色・青色で発光するInGaN/GaNLED構造を結晶成長した。発光波長を長波長化するためには、InGaN/GaN量子井戸のInNモル分率を増大させる必要がある。しかし、InGaNは相分離するため高InNモル分率を有するInGaNの結晶成長が難しい。そこで本研究では、In取り込み効率の高い窒素極性面を成長面として用いた。窒素極性面成長を行うため、窒化物半導体を結晶成長する直前にサファイア基板表面を窒化した。基板表面の酸素を窒素に置換しAlNを形成することによって窒素極性面成長が可能となる。本技術は、当研究室のオリジナルの技術である。本手法を用いて、以下の項目毎に研究を進めた。

(1)窒素極性面InNおよびInGaN成長

窒素極性面成長の優位性を確認するため、サファイア基板に窒素極性GaNをMOVPE法を用いて成長し、それらの上にInGaNおよびInN薄膜をMOVPE法を用いて再成長した。比較としてGa極性GaN上にも同様の結晶成長を行った。

(2)InGaN/GaN多重量子井戸の作製

発光素子の活性層となるInGaN/GaN多重量子井戸構造の結晶成長を試み、成長条件の最適化を行った。サファイア基板にノンドープの窒素極性GaNを成長後、5周期のInGaN/GaN多重量子井戸構造を成長した。InGaNおよびGaNの膜厚をそれぞれ2nmおよび9nmとし、多重量子井戸成長時の成長温度とV/III原料比を変え、最適化を図った。成長した試料を走査型電子顕微鏡(SEM)と電子線後方散乱(EBSD)測定を用いて評価した。

(3)窒素極性InGaN/GaNLEDの作製

窒素極性InGaN/GaNLEDの作製を試みた。サファイア基板にノンドープの窒素極性GaNを成長した後、n型GaN、InGaN/GaN多重量子井戸、p型GaNの順に成長した。n型ドーパントとしてテトラメチルシランを、p型ドーパントとしてビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウムを用いた。InGaN/GaN多重量子井戸のInNモル分率を変えるため、成長温度を790から880まで変えた。InGaN井戸層およびGaN障壁層の膜厚を、それぞれ、2nmおよび9nmとした。

4. 研究成果

(1)窒素極性面InNおよびInGaN成長

発光層となるInGaNの結晶成長を、当研究室で独自に開発した加圧型MOVPE装置を用いて試みた。この装置を用いることによって、結晶の高品質化に必須である高温成長が可能となる。より高In組成の結晶を得るため、結晶成長の面方位について着目した。

従来の面方位である(0001)面と、反対の方位である(000 $\bar{1}$)面を用いて、同一成長条件でInGa \bar{N} を成長した。(0001)面ではInN組成で4%であるのに対し、(000 $\bar{1}$)面では12%と高インジウム組成の結晶を得ることができた。これは再表面の構成原子の違いに起因する。すなわち、(0001)面ではIII族原子(Ga, In)のなかのInが再蒸発しやすいのに対し、(000 $\bar{1}$)面ではV族原子(N)で、表面を被覆することで脱離を防ぐためと考えられる。さらに表面モフォロジーはなだらかな凹凸を有するヒロック構造をとり、比較的平坦な結晶が得られることが分かった。

赤色発光を有するInGa \bar{N} を得るには、より高InNモル分率のInGa \bar{N} が必要である。そこでまずは基本材料であり最も成長の難しいInNの結晶成長を試みた。従来の(0001)面上に成長したInNはドット状の構造を示しているのに対し、(000 $\bar{1}$)面上に成長したInNはプレート状で、平坦性に優れていることが分かった。つまり、高InNモル分率InGa \bar{N} を平坦に作製するには(000 $\bar{1}$)面が適していることが分かった。

(2)InGa \bar{N} /Ga \bar{N} 多重量子井戸の作製

極性による比較として、N極性Ga \bar{N} 上とGa極性Ga \bar{N} 上に、成長温度770およびV/III比13,200で多重量子井戸構造を成長し、表面モフォロジーと結晶構造の面内分布を調べた。窒化物半導体の最も安定な結晶構造はウルツ鉱(WZ)構造であるが、N極性面の成長では準安定相である閃亜鉛鉱(ZB)構造が混在することが分かった。表面に三角形の凸な領域が見られるところにZB構造が発生している。これはZB-Ga \bar{N} の成長速度がWZ-Ga \bar{N} と比較して速いことによると考えられる。N極性面成長におけるZB構造の混在を抑制するために成長条件とWZ構造の相純度との関係を調べた。V/III比と相純度に相関が見られ、V/III比が低いほどZB構造の割合が減少した。低V/III比では、Nとの結合が起こりにくくIII族の吸着原子の表面マイグレーションが阻害されず、準安定相原子サイトへのIII族原子の吸着が抑制され、ZB構造混在割合が減少したことによると考えられる。また、成長温度が高いほどZB構造の割合が減少した。これは、成長条件が平衡状態、すなわち、熱力学的な安定相のWZ構造形成に適する条件に近づいたことを示している。この結果をもとに、III族原子の表面マイグレーションを促進する低いV/III比かつ熱平衡に近づける高い成長温度の領域において、成長条件を最適化した。この結果、表面平坦性を原子レベルまで向上し、ZB構造混在を抑制でき、WZ構造の相純度ほぼ100%を達成できた。

(3)窒素極性InGa \bar{N} /Ga \bar{N} LEDの作製

上記の結果を踏まえ、LED構造を作製した。InGa \bar{N} /Ga \bar{N} 多重量子井戸構造の結晶成長の

際に、高InNモル分率を有し、ZB構造の混在のない成長を実現するために、InGa \bar{N} 層の成長とGa \bar{N} 層の成長においてそれぞれ成長条件の最適化を行った。具体的には、InGa \bar{N} 成長中にはInNモル分率を高めるためにV/III比を高くし、Ga \bar{N} 成長中にはZB構造の混在を抑制するためにV/III比を低くした。さらに、Ga \bar{N} 成長中に表面平坦性を向上するために水素を導入した。その結果、X線回折測定によって衛星線を有する多重量子井戸構造からの回折を得ることができた。InGa \bar{N} 成長温度を880から790まで減少させることでInNモル分率を増加でき、電流注入によって、発光色(波長)を青色(450nm)から赤色(720nm)までの発光を確認できた。

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11件)

T. Aisaka, T. Tanikawa, T. Kimura, K. Shojiki, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Improvement of surface morphology of nitrogen-polar Ga \bar{N} by introducing indium surfactant during MOVPE growth", *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 085501 (2014), DOI: 10.7567/JJAP.53.085501(査読あり).

J. H. Choi, K. Shojiki, T. Tanikawa, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Effect of Sapphire Nitridation and Group-III Source Flow Rate Ratio on In-Incorporation into InGa \bar{N} Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy", *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **14**, 6112 (2014), DOI: 10.1166/jnn.2014.8306(査読あり).

T. Tanikawa, K. Shojiki, T. Kimura, S. Kuboya, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Enhancement of Surface Migration by Mg doping in the Metalorganic Vapor Phase Epitaxy", *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 05FL07 (2014), DOI: 10.7567/JJAP.53.05FL05(査読あり).

K. Shojiki, J. H. Choi, H. Shindo, T. Kimura, T. Tanikawa, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Effect of c-plane Sapphire Substrate Miscut-angle on Indium Content of MOVPE-grown N-polar InGa \bar{N} ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 05FL05 (2014), DOI: 10.7567/JJAP.53.05FL07(査読あり).

V. T. Zhang, T. Kimura, K. Prasertsuk, T. Iwabuchi, S. Kumar, Y. H. Liu, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Optical Properties of InN films Grown by Pressurized-reactor Metalorganic Vapor Phase Epitaxy", *Thin Solid Films*, **536**, 152 (2013), DOI: 10.1016/j.tsf.2013.04.04(査読あり).

り).

J. H. Choi, K. Shojiki, T. Tanikawa, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka “Investigation of Indium Incorporation into InGaN by Nitridation of Sapphire Substrate in MOVPE”, *phys. stat. sol. (c)* **10**, 417 (2013), DOI: 10.1002/pssc.201200667(査読あり).

J. H. Choi, K. Shojiki, T. Tanikawa, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, “Investigation of indium incorporation into InGaN by nitridation of sapphire substrate in MOVPE”, *phys. stat. sol. (c)* **10**, 417 (2013), DOI: 10.1002/pssc.201200667(査読あり).

K. Shojiki, T. Hanada, T. Shimada, Y. H. Liu, R. Katayama, and T. Matsuoka, “Tilted Domain and Indium Content of InGaN Layer on m-plane GaN Substrate Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 04DH01 (2012), DOI: 10.1143/JJAP.51.04DH01(査読あり).

J.H. Choi, S. Kumar, S.Y. Ji, K. Shojiki, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, “Effect of Nitridation on Indium composition of InGaN Films”, *Key. Eng. Mater.* **508**, 193 (2012), DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.508.193(査読あり).

K. Prasertsuk, Y. H. Liu, T. Kimura, Y. T. Zhang, T. Iwabuchi, R. Katayama, and T. Matsuoka, “Relationship between Residual Carrier Density and Phase Purity in InN Grown by Pressurized-Reactor MOVPE”, *phys. stat. sol. (c)* **9**, 681 (2012), DOI: 10.1002/pssc.201100404(査読あり).

T. Kimura, K. Prasertsuk, Y. Zhang, Y. Liu, R. Katayama, and T. Matsuoka, “Phase Diagram on Phase Purity of InN grown Pressurized-Reactor MOVPE”, *phys. stat. sol. (c)* **9**, 654 (2012), DOI: 10.1002/pssc.201100390(査読あり).

[学会発表](計 17 件)

T. Matsuoka, T. Tanikawa, T. Kimura, K. Shojiki, T. Iwabuchi, and R. Katayama, “Crystallographic Polarity in Nitride Semiconductors”, 2014 Intern. Symp. Crystal Growth and Crystal Technol., (2014 年 11 月 12 日 ~ 14 日, Wonju, Korea).

T. Tanikawa, K. Shojiki, T. Aisaka, T. Kimura, S. Kuboya, T. Hanada, T. Matsuoka, Y. Honda, and H. Amano, “Control of GaN growth orientation by MOVPE” 2nd Intensive Discussion on Growth of Nitride Semiconductors (IDGN-2), (2014 年 10 月 29 日 ~ 31 日, 仙台, 東北大学).

T. Matsuoka, T. Tanikawa, T. Kimura, K. Shojiki, T. Iwabuchi, and R. Katayama,

“Overview on Crystallographic Polarization”, 2nd Intensive Discussion on Growth of Nitride Semiconductors (IDGN-2), (2014 年 10 月 29 日 ~ 31 日, 仙台, 東北大学).

正直花奈子, 崔正焄, 谷川智之, 窪谷茂幸, 花田貴, 片山竜二, 松岡隆志, “サファイア基板上 MOVPE 成長 N 極性面 (000-1)InGaN を用いた赤・緑・青色発光ダイオードの作製”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, (2014 年 9 月 17 日 ~ 20 日, 札幌, 北海道大学).

K. Shojiki, J. H. Choi, T. Tanikawa, S. Kuboya, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, “Emission Wavelength Extension of Light Emitting Diode Using MOVPE-Grown N-Polar (000-1) InGaN”, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2014), (2014 年 8 月 24 日 ~ 29 日, Wroclaw, Poland).

K. Shojiki, J. H. Choi, T. Iwabuchi, N. Usami, T. Tanikawa, S. Kuboya, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, “Suppression of Metastable-Phase Inclusion in MOVPE-Grown N-Polar (000-1) InGaN/GaN Multiple Quantum Wells”, 第 33 回電子材料シンポジウム, (2014 年 7 月 9 日 ~ 11 日, 伊豆, ラフォーレ修善寺).

T. Tanikawa, J. H. Choi, K. Shojiki, S. Kuboya, R. Katayama, and T. Matsuoka, “Realization of p-Type Conduction in Mg-Doped N-Polar (000-1) GaN Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy”, Conference on LED and Its Industrial Application (LEDIA'14), (2014 年 2 月 22 日 ~ 24 日, 横浜, パシフィコ横浜).

K. Shojiki, J. H. Choi, T. Iwabuchi, N. Usami, T. Tanikawa, S. Kuboya, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, “Suppression of Metastable-Phase Inclusion in MOVPE-Grown N-Polar (000-1) InGaN/GaN Multiple Quantum Wells”, Conference on LED and Its Industrial Application (LEDIA'14), (2014 年 2 月 22 日 ~ 24 日, 横浜, パシフィコ横浜).

T. Tanikawa, K. Shojiki, J. H. Choi, R. Katayama, and T. Matsuoka, “Comparison of growth behavior in thick InGaN on (000-1) and (0001) GaN/Sapphire by metalorganic vapor phase epitaxy”, 5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials, (2013 年 1 月 28 日 ~ 2 月 1 日, 名古屋, 名古屋大学).

J. H. Choi, K. Shojiki, T. Tanikawa, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, “Effect of Sapphire Nitridation and Group-III Source Flow Rate Ratio on In-incorporation into InGaN Grown by

MOVPE”, International Conference and Nano Science and Nano Technology, (2012年11月8日～9日, Guangju, Korea).

T. Tanikawa, R. Katayama, and T. Matsuoka, “Comparison of crystalline quality in InGaN grown on (000-1) and (0001) GaN/Sapphire by metalorganic vapor phase epitaxy”, International Workshop on Nitride Semiconductors 2012, (2012年10月14日～19日, 札幌, 札幌コンベンションセンター).

J. H. Choi, K. Shojiki, T. Shimada, T. Tanikawa, T. Hanada, R. Katayama, Y. Imai, S. Kimura, and T. Matsuoka, “Study on In-composition on faceted InGaN on m-plane GaN substrate using high-resolution microbeam XRD”, International Workshop on Nitride Semiconductors 2012, (2012年10月14日～19日, 札幌, 札幌コンベンションセンター).

正直花奈子, 崔正焄, 新藤裕文, 木村健司, 谷川智之, 花田貴, 片山竜二, 松岡隆志, “MOVPE成長N極性InGaNにおけるIn組成のc面サファイア基板微傾斜角依存性”, 第60回応用物理学会春季学術講演会, (2013年3月27日～30日, 神奈川, 神奈川工科大学)

逢坂崇, 正直花奈子, 岩淵拓也, 木村健司, 谷川智之, 花田貴, 片山竜二, 松岡隆志, “MOVPE成長(000-1)GaNのステップフロー成長の促進”, 第67回応用物理学会東北支部講演会, (2012年12月6日～7日, 仙台, 東北大学).

正直花奈子, 崔正焄, 新藤浩文, 木村健司, 谷川智之, “MOVPE成長N極性InGaNにおけるIn組成のc面サファイア基板微傾斜角依存性”, 第67回応用物理学会東北支部講演会, (2012年12月6日～7日, 仙台, 東北大学).

谷川智之, 正直花奈子, 崔正焄, 片山竜二, 松岡隆志, “(0001)面、(000-1)面上へMOVPE成長したInGaNの表面モフォロジーとIn取り込み”, 第67回応用物理学会東北支部学術講演会, (2012年12月6日～7日, 仙台, 東北大学).

谷川智之, 片山竜二, 松岡隆志, “(0001)および(000-1)面GaN上へMOVPE成長したInGaNの結晶品質比較”, 第73回応用物理学会学術講演会, (2012年9月11日～14日, 松山, 愛媛大学・松山大学).

〔図書〕(計 0件)

〔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：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

松岡 隆志 (MATSUOKA Takashi)
東北大学 金属材料研究所 教授
研究者番号：40393730

(2)研究分担者

花田 貴 (HANADA Takashi)
東北大学 金属材料研究所 助教
研究者番号：80211481

(3)連携研究者

()

研究者番号：