

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420341

研究課題名(和文)化学リフトオフ技術を用いたGa<sub>N</sub>系集積化面発光素子製作検討

研究課題名(英文) Fabrication processes of GaN-based integrated surface-emitting devices using a chemical liftoff techniques

研究代表者

本田 徹 (Honda, Tohru)

工学院大学・公私立大学の部局等・教授

研究者番号：20251671

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ・ディスプレイをめざし、高密度Ga<sub>N</sub>系近紫外発光ダイオード(LED)集積化と蛍光体を利用したRGB発光に関する検討が必要である。Ga<sub>N</sub>系近紫外LED集積化によるマイクロFPD製作のための要素技術である、素子一括集積化に必要な素子分離化技術を踏まえた結晶成長および近紫外透明導電膜の形成を行うことを検討した。化学リフトオフが可能である結晶Alをサファイア基板上に形成し、その上にGa<sub>N</sub>系薄膜の成長を行う手法を検討した。また、近紫外透明導電膜として酸化物透明電極を低コストに製作する手法を検討した。

研究成果の概要(英文)：The target of this project is for fabricating Ga<sub>N</sub> growth on Al templates, which can be separated from the sapphire substrate using chemical liftoff techniques, and near UV transparent conductive films for Ga<sub>N</sub>-based integrated surface emitting devices. The detailed research topics are the followings; (1) the fabrication of Ga<sub>N</sub> layers grown on Al templates, and (2) the realization of Ga<sub>N</sub>-based integrated surface emitting devices with transparent conductive films fabricated by molecular precursor method. In the topic 1, we grew Ga<sub>N</sub> films on pseudo Al substrates by molecular beam epitaxy (MBE) and investigated the growth mechanisms on the pseudo substrates. The surface cracks can be reduced using a low-temperature buffer deposition. In the topic 2, we fabricated GaInO<sub>x</sub> thin films by molecular precursor method, which is one of the solution techniques using spin coating. These films were also fabricated on a blue LED structure.

研究分野：光エレクトロニクス

キーワード：窒化ガリウム 発光ダイオード 分子線エピタキシャル成長法 結晶成長 リフトオフ 透明電極 酸化物 X線回折

1. 研究開始当初の背景

フラットパネル・ディスプレイ(FPD)の研究・実用化は、近年著しい進展があり、液晶ディスプレイのみならず、プラズマ・ディスプレイ、有機 EL など非常に多様にわたる方式が市場に出ている。屋外大型ディスプレイの分野では、窒化物半導体を利用した発光ダイオード(LED)を画素とする大きな市場を獲得している。これは、III-V 族窒化物半導体がディスプレイ応用に適していることを意味する。大型 LED ディスプレイの特徴は、光電変換効率の高さ、および太陽光に負けない高輝度発光が可能であることである。この GaN 系発光ダイオードを三原色発光(RGB)画素に使用できれば、屋外使用が想定されるモバイル・ディスプレイへの応用と同時に低消費電力が期待される。この際に解決されるべき問題は低コスト「集積化・高密度化」である。現状の液晶ディスプレイ・パネルのコストがおおよそ 10 ドル程度と考えると、GaN 系 LED の単価を 1 セント、および VGA 規格を想定すると 8,000 ドル程度となり、現在のディスプレイ(個別)半導体としての LED でディスプレイを構成することになると 800 分の 1 にまでコスト低減が要求される。個別素子としてのトランジスタに対して集積化回路(IC)中のトランジスタ 1 つあたりのコストは大幅に低減されている例もあるように、集積化は発光素子に対しても有効な方法であると考えられる。

これまでに、表示装置として紫外発光ダイオード集積化を試みた研究があるが[Y. K. Song et al., Phys. Stat. Sol. A 201, 2721 (1995).]、一次元配列であった。現在、Si 系 C-MOS ドライバー上へ配列するなどの  $\mu$ -FPD への応用をめざす研究も進んでいるが[J. J. McKendry et al., IEEE Photon. Technol. Lett., 21, 811 (2009).]、プロセスコストについては、未解決のままである。

個別半導体素子としての LED は、発光に対して指向性があるが、これは、全ての方向から放出される発光を反射鏡により集光している結果である。集積化利用では、反射鏡の集積設計・製作と LED 配列を一括形成できる手法の確立が必要である。また、素子構造としては、集積化された一方向から効率よく光を取り出す必要がある。現在、低コスト化を考える場合、LED のエピタキシャル成長プロセスは少ないことが要請されると考えるため、近紫外 LED の集積化と RGB 蛍光材料(ナノ蛍光体、量子ドット蛍光体)との組み合わせによる画素の構成を念頭に置いている。つまり、LED による  $\mu$ -FPD の製作の要素技術として、(1) 素子一括集積化に必要な化学リフトオフによる素子分離化技術 (2) および近紫外透明導電膜の形成が第一に考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、GaN 系近紫外 LED 集積化に

よる  $\mu$ -FPD 製作のための要素技術である(1)素子一括集積化に必要な化学リフトオフによる素子分離化技術 (2) および近紫外透明導電膜の形成を行うことである。

具体的には、(1)結晶 Al をサファイア基板上に形成し、その上に GaN 系薄膜の成長を行う手法を確立すること、また化学リフトオフが可能であることを示すことを目的とする。また、(2)近紫外透明導電膜として酸化物質透明電極を低コストに製作する手法を検討することも目的とした。

3. 研究の方法

(1)については、塩酸水溶液に対して Al は容易に化学エッチングできることから Al 結晶上への GaN 薄膜成長を検討する。Al の融点が 660°C程度と低温であることから、低温成長が可能な分子線エピタキシャル成長法(MBE)により研究を行う。

(2)については、スピコーティングを用いる、溶液法の一つである、分子プレカーサー法(MPM)をもちいて酸化物質透明電極の形成を検討する。近紫外に透明な導電膜材料として、MgZnO 薄膜および GaInO<sub>3</sub> 薄膜を対象にすることにした。どちらも将来的に薄膜トランジスタ(TFT)への展開が期待される材料であり、低コスト画素駆動回路への展開が期待される材料であるからである。

4. 研究成果

本研究以前に Al テンプレート上に GaN 薄膜の形成に初めて成功しているが[T. Honda et al., Phys. Stat. Sol. C 10, 385 (2013).]、薄膜にクラックが生じていた。この原因を検討し、対策を講じた。

GaN の結晶成長は、MBE 法により行った。Al、Ga 金属セルおよび N 供給源として RF ラジカルセルを用いて結晶成長した。Al 層の表面酸化を防止するため、(0001)サファイア基板上に Al 結晶を成長し、その後、同一チャ

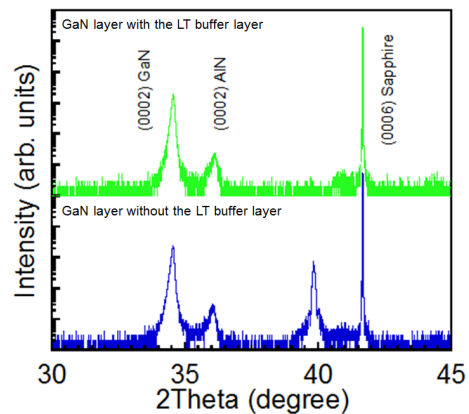


図 1 GaN on Al の X 線回折結果. 2θ=40°付近のクラックより析出する Al ピークが観測されなくなる。

ンバーにて GaN 薄膜の成長を行った。GaN 薄膜を Al 結晶上に成長すると Ga 金属と Al 間に反応が起こり、GaN 結晶は多結晶となる。そのため、Al 表面を 400°C 程度で窒化し、表面に AlN 薄膜を形成した。その後 GaN 薄膜を形成していた。単結晶 GaN 薄膜が形成できるが、クラックが生じていた。詳しい検討を行うため、ケルビン・フォース顕微鏡 (KFM) にて表面の仕事関数分布の観測をした。その結果、クラックと思われる場所には Al 単結晶が存在していることがわかった。これは、表面窒化による AlN 形成が完全に 2 次元薄膜として形成されていないと考えた。そこで Al の表面窒化後、AlN 薄膜を 400°C 程度の低温堆積し、GaN 薄膜の製作を試みた。この結果、クラックの量は低減できたが、さらなる検討が必要である状態であった。そこで更に、GaN 低温堆積層を導入し GaN 薄膜製作を検討した。この結果、薄膜中に生じるクラックは激減し、素子応用に道筋をつけることができた。

また、透明導電膜製作については、MgZnO 薄膜を MPM によって製作することが本研究以前に実証することができていたが、その抵抗率低減が大きな課題であった [T. Honda et al., Phys. Stat. Sol. C7, 2471 (2010).]。そこで、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および GaInO<sub>x</sub> 薄膜に焦点をあて、MPM 法による透明導電膜形成を検討した。また、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および GaInO<sub>x</sub> (GIO) は、物性も明らかでない点も多いのでその光物性についても検討を行った。

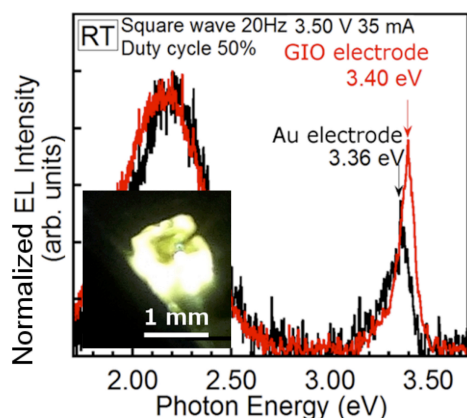


図 2 Au 電極と GIO 透明導電膜を用いた GaN 系 MIS 型 LED の EL スペクトル。GIO 透明導電膜を用いた場合の発光写真も示す。

この結果、Ga が 60 モル%、In が 40 モル% で仕込んだ GaInO<sub>x</sub> 薄膜は、GaN のバンド端発光に相当する 360–370 nm 帯の近紫外領域において透過率 80 % 以上を実現し、抵抗率 10<sup>-2</sup> Ω cm 程度を実現した。実際に GaN 系 MIS 型 LED に搭載した際の発光写真を示す。金属電極の場合には、電極反射され、GaN 自己吸収が起こるために紫外領域の GaN バンド端付近の発光が弱くなる蛍光にあるが、GaInO<sub>x</sub> 薄膜を近紫外透明電極として用いた場合には、

GaN バンド端付近の発光がより明確に強く観測されるようになった。これは、LED を画素に用いた μ-FPD 製作に対して有効な部材となり得ることを示している。

## 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. T. Onuma, S. Saito, K. Sasaki, K. Goto, T. Masui, T. Yamaguchi, T. Honda, A. Kuramata, and M. Higashiwaki, “Temperature-dependent exciton resonance energies and their correlation with IR-active optical phonon modes in β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals,” *Applied Physics Letters* **108**, 101904 (2016). [DOI: 10.1063/1.4943175]
2. R. Cuscó, N. Domènech-Amador, T. Hatakeyama, T. Yamaguchi, T. Honda and L. Artús, “Lattice dynamics of a mist-chemical vapor deposition-grown corundum-like Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal,” *Journal of Applied Physics* **117**, 185706 (2015). [DOI: 10.1063/4921060]
3. H. Nagai, S. Mita, I. Takano, T. Honda and M. Sato, “Conductive and semi-transparent Cu thin film fabricated using molecular precursor solutions,” *Materials Letters*, vol. 141, pp. 235-237 (2015). [DOI: 10.1016/j.matlet.2014.11.056]
4. T. Onuma, Y. Sugiura, T. Yamaguchi, T. Honda and M. Higashiwaki, “Impacts of AlO<sub>x</sub> formation on emission properties of AlN/ GaN heterostructures,” *Applied Physics Express* **8**, 052401 (2014). [DOI: 10.7567/APEX.8.052401]
5. Y. Sugiura, T. Honda and M. Higashiwaki, “Growth of crystallized AlO<sub>x</sub> on AlN/GaN heterostructure by in-situ RF-MBE,” *Journal of Crystal Growth* **405**, 64-67 (2014). [DOI: 10.1016/j.crysgro.2014.07.055]
6. T. Onuma, T. Yasuno, S. Takano, R. Goto, S. Fujioka, T. Hatakeyama, T. Oda, H. Hara, C. Mochizuki, H. Nagai, T. Yamaguchi, M. Sato and T. Honda, “Cathodoluminescence spectra of Ga–In–O polycrystalline films fabricated by molecular precursor method,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 05FF02 (2014). [DOI: 10.7567/JJAP.53.05FF02]
7. T. Yamaguchi, N. Uematsu, T. Araki, T. Honda, E. Yoon, Y. Nanishi, “Growth of thick InGaN films with entire alloy composition using droplet elimination by radical-beam irradiation,” *Journal of Crystal Growth* **377**, 123-126 (2013). [DOI 10.1016/j.jcrysgr.2013.05.009.]
8. T. Onuma, T. Yamaguchi and T. Honda, “Electron-beam incident-angle-resolved cathodoluminescence studies on bulk ZnO

crystals,” *Physica Status Solidi (C)* **10**, no. 5, 869-872 (2013). [DOI 10.1002/pssc.201200598.]

[学会発表] (計 145 件)

1. T. Honda, T. Yamaguchi, and T. Onuma, "Technical issues of GaInN growth with high indium composition for LEDs", The Collaborative Conference on Crystal Growth 2015 (3CG 2015), C12, Hong Kong, Dec. 14-17 (2015). (Invited)
2. T. Onuma, S. Saito, K. Sasaki, K. Goto, T. Masui, T. Yamaguchi, T. Honda, and M. Higashiwaki, "Valence band structure of monoclinic gallium oxide studied by polarized optical measurements", The Collaborative Conference on Crystal Growth 2015 (3CG 2015), B20, Hong Kong, Dec. 14-17 (2015). (Invited)
3. Y. Hoshikawa, T. Onuma, T. Yamaguchi, and T. Honda, "Study of nitridation conditions of Al layer for GaN growth by RF-MBE", Materials Research Society, 2015 Fall Meeting & Exhibit, Symposium RR: Wide-Bandgap Materials for Energy Efficiency—Power Electronics and Solid-State Lighting, RR9.18, Boston, MA, USA, Dec. 3, (2015).
4. K. Tanuma, T. Yamaguchi, T. Onuma, and T. Honda, "Growth temperature dependence of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> growth rates in Mist CVD", Materials Research Society, 2015 Fall Meeting & Exhibit, Symposium FF: Integration of Functional Oxides with Semiconductors, FF7.29, Boston, MA, USA, Dec. 2, (2015).
5. N. Toyomitsu, Y. Harada, J. Wang, L. Sang, T. Yamaguchi, T. Honda, Y. Nakano, and M. Sumiya, "Defect characterization in GaInN on compressive and strain-free GaN underlying layer", The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-6), We-B39, Hamamatsu, Japan, Nov. 11 (2015).
6. Y. Hoshikawa, S. Osawa, Y. Matsumoto, T. Onuma, T. Yamaguchi, and T. Honda, "Impact of nitridation on GaN growth on (0001)sapphire with an Al layer as a release layer by RF-MBE", The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-6), Tu-A27, Hamamatsu, Japan, Nov. 10 (2015).
7. T. Onuma, S. Saito, K. Sasaki, K. Goto, T. Masui, T. Yamaguchi, T. Honda, and M. Higashiwaki, "Optical Anisotropy in (010) Plane of β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystals", 1st International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials, I3, Kyoto, Japan, Nov. 6 (2015).
8. M. Takahashi, T. Hatakeyama, T. Onuma, T. Yamaguchi, and T. Honda, "Growth of α-(AlGa)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by mist CVD and evaluation of its thermal stability", 1st International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials, E16, Kyoto, Japan, Nov. 4 (2015).
9. K. Tanuma, T. Onuma, T. Yamaguchi, and T. Honda, "Growth temperature dependence of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> growth rate by mist CVD", 1st International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials, E44, Kyoto, Japan, Nov. 4 (2015).
10. R. Goto, T. Onuma, T. Yamaguchi, H. Nagai, M. Sato, and T. Honda, "Fabrication of p-type NiO thin films by molecular precursor method", 1st International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials, E45, Kyoto, Japan, Nov. 4 (2015).
11. T. Yamaguchi, T. Sasaki, K. Narutani, M. Sawada, R. Deki, T. Onuma, T. Honda, M. Takahashi, and Y. Nanishi, "In-situ X-ray Reciprocal Space Mapping Measurements in GaInN Growth on GaN by RF-MBE", The 31st North American Conference on Molecular Beam Epitaxy (NAMBE 2015), We-06, Mayan Riviera, Mexico, October 7 (2015).
12. Y. Hoshikawa, S. Osawa, Y. Matsumoto, T. Yamaguchi, T. Onuma, T. Honda, "Aluminum growth on sapphire substrate with surface nitridation by RF-MBE", Conference on LED and its industrial application '15 (LEDIA'15), LEDp2-18, Yokohama, Japan, April 23 (2015).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

本田 徹 (HONDA, Tohru)  
工学院大学・先進工学部・教授  
研究者番号：20251671

##### (2) 研究分担者

山口 智広 (YAMAGUCHI, Tomohiro)  
工学院大学・先進工学部・准教授  
研究者番号：50454517