

内21-9

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

Development of UV-Emitting devices using III-nitrides single
crystal working at 300 nm wavelength range

(III族窒化物単結晶を用いた 300 nm 帯紫外発光デバイスの開発)

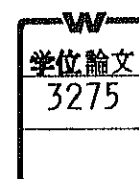
申請者

木下 敦寛

Atsuhiro Kinoshita

応用化学専攻 化学工学研究

2001 年 10 月



理 2645 (3275)

III族窒化物単結晶は橙から紫外域までの発光を示し、主に発光ダイオード(LED)、レーザーダイオード(LD)といった半導体発光デバイス用材料として研究が進められている。その中で、III族窒化物半導体を用いた紫外域の発光デバイスは未だ実用化されていない。半導体紫外発光デバイスは、ガスレーザーやランプなど現行の他の紫外発光装置に比べて、「小型」「高効率」「長寿命」「高信頼性」「連続動作」など多くの優位点を持ち、用途としても「超高密度光記録デバイスの読み書き用光源」「高効率・長寿命・高信頼性白色光源」「化学・生体応用の光活性プロセス光源」「殺菌などの医療用途」「高精細光学センサー」「レーザープリンター」など、様々な分野において期待できる非常に有用なデバイスである。しかしその実現には、紫外デバイス用の材料組成を持つ高品質の単結晶が必要で、「高発光強度の結晶の作製が難しい」「p型結晶の作製が困難である」「結晶中の貫通転位密度が高く、デバイスの寿命や効率がよくない」という三つの大きな技術的問題を解決する必要がある。

そこで本研究は、この三つの問題の解決と、III族窒化物を用いた紫外発光LEDの開発を目的として行った。

本論文は7章より構成されている。以下に各章の概要を述べる。

第1章では、III族窒化物系発光デバイスの開発に関するこれまでの研究をまとめ、先に述べた技術的問題点を整理し、本論文の目的・意義を明らかにした。

第2章では、超格子(SL)構造及び、AlGaInN結晶を利用することで、ワイドバンドギャップを有するp型結晶の作製を行った。p型結晶の作製が困難なのは、AlGaIn結晶中に作られるMgアクセプターの準位が深く、熱的に活性化されないためと考えられている。この問題に対し、バンドギャップの高い層と低い層を交互に堆積したSL結晶を作製すると、バンド揺らぎと高いピエゾ電界が結晶中に発生し、等価的にアクセプターレベルが小さくなることを明らかにした。この効果をホール測定によって確認したところ、超格子周期を大きくするに従ってホール濃度が上昇し、最大で $2 \times 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$ という、通常の結晶と比較して1桁以上の上昇が確認された。しかし、あまり超格子周期を大きくすると縦方向伝導に支障が出ることがわかり、超格子周期には最適値が存在することが明らかとなった。また、このSL-p型結晶は、ホール濃度の向上だけでなく、縦方向の伝導特性も改善することを明らかにした。これにより、SL-p型結晶が実用面でもデバイス作製に有用であることを示した。実際にSL-p型結晶の効果を検証するため、これを用いて330nm帯の紫外LEDの試作を行ったところ、333nmでシングルピークの電流注入発光を確認した。これはIII族窒化物半導体からの電流注入発光としては当時、世界最短の波長であり、SL-p結晶の有用性を示すものであった。しかしながら、SL-p型結晶では、平均Al組成が30%を超えるようなAlGaInのp型結晶を得るのは困難であった。そこで、次にAlGaInの代わりにAlGaInN結晶を材料としてp型結晶を作製した。これは、Inのセグリゲーション効果によってSLと同様

のバンドゆらぎが結晶中に発生すると考えられたからである。AlGaInN結晶に対してMgドーピングを試みたところ、AlGaInN:Mgでは、同じバンドギャップのAlGaInよりも浅いアクセプター準位が形成されている可能性が示唆された。また、このp型結晶を用いることで、340nm帯において、高効率の紫外LEDの試作に成功した。これらの結果より、これまで困難であった、300nm帯紫外LEDに用いることが可能なワイドバンドギャップをもつp型層を作成することが可能となった。

第3章では、AlGaInに比べて発光強度の高いAlGaInN結晶を活性層として用いることで、紫外発光デバイスの発光強度の改善を行った。紫外発光デバイスに通常用いられるAlGaIn結晶の室温における発光強度は、可視光域のデバイスで用いられているInGaIn結晶と比較して2桁以上弱く、実用化は難しいことがわかってきた。そこで発光特性の比較から、AlGaInに比べてInGaInの発光特性が著しく優れているのがInの効果であることを検証し、AlGaIn結晶中にInを導入したAlGaInN結晶を活性層として用いることで、発光強度が著しく向上することを見出した。また、この発光強度の向上は、温度特性の改善に起因するものであることを示し、それがInのセグリゲーション効果によるものであることを明らかにした。ただし、AlGaInN結晶は成長条件に対する品質の応答が複雑で、成長が難しい材料であることもわかり、実用レベルの紫外発光デバイス材料として用いるためには、良質なAlGaInN結晶の成長条件を解明する必要がある。以上の結果から、AlGaInN結晶を活性層として用いることで高輝度の紫外発光デバイスを開発することが可能であることを示したが、そのためには四元結晶の最適育成条件の確立が必要であることも明らかとなった。

第4章では、高濃度Si導入超格子を用いた、貫通転位密度の低減手法の開発を行った。III族窒化物系のデバイスは現在のところホモ基板がなく、ヘテロエピタキシャルによる成長で作製するため、結晶中の貫通転位密度が高く、デバイス寿命や効率が伸びない原因となっていた。しかしながら、既存の貫通転位の低減手法では、「複雑なプロセスが必要で手間が掛かる」「厚膜成長が必要で基板によっては採用できない」「結晶にひずみが生じてしまう」などの問題点があった。そこで、Siの結晶品質の改質効果を最大限に利用して、貫通転位密度を低減させる手法を開発した。通常結晶とSiを高濃度に導入した結晶を超格子状に積み重ねた結晶をバッファ層として用いることで、結晶品質は落とさず、貫通転位密度だけを低減することに成功した。サンプル断面を透過型電子顕微鏡により観察したところ、貫通転位がSi含有AlGaIn層で終端されていることが確認された。また、操作条件が貫通転位密度に及ぼす影響として超格子周期、TESi流量の依存性を調べた。超格子周期、TESi流量には最適値が存在したが、これは臨界膜厚が原因と考えられた。超格子数6周期、Si濃度 $1.2 \times 10^{20} [\text{atoms}/\text{cm}^3]$ のとき最小貫通転位密度である $7 \times 10^7 [\text{cm}^{-2}]$ が得られた。これにより、簡便なIn-situプロセスで3桁程度の貫通転位密度を低減する手法を開発できた。

第5章では、III族窒化物系の結晶成長条件と結晶性について実験及び数値解析を行い、最適な成長条件を明らかにした。第3章で述べたように、III族窒化物、特に AlGaInN 結晶は結晶成長が難しく、「結晶性の改善」「表面平坦性と結晶性の両立」「界面状態の制御」などを実現するために、最適成長条件の確立と結晶劣化を起こさない成長方法の開発が必要であった。そこで、結晶成長条件と育成結晶の品質について調べたところ、結晶の組成に依存して、最適な成長温度が著しく異なることがわかった。特に、In を含む結晶と含まない結晶とでは最適な成長温度に 300[K]以上の差があることがわかり、四元結晶の成長の難しさは、成長温度の高い Al と成長温度の低い In の両方を含む結晶であることに起因することが明らかとなった。しかし、その中間領域に良質な InAlGaInN 結晶が成長できる条件が存在することがわかり、AlGaInN 結晶の品質が飛躍的に向上した。また、結晶成長リアクター内の流動状態に対して数値解析を行ったところ、サセプター上でガスが急激に加熱・膨張し、非定常的な流動状態や、流れのよどみ領域が発生することを明らかにした。このような速度場は、副反応や濃度場の時間的・空間的不均一などをもたらす、育成結晶に悪影響を及ぼす可能性が高い。このような流動状態は、成長圧力・ガス流速・系のサイズ・リアクター形状等の影響を強く受け、それぞれに最適条件が存在することが示唆された。特に、成長圧力とリアクター形状を制御し、サセプター上で流路を狭めることで、系を層流状態に保てることわかった。以上より、III族窒化物の MOVPE 成長では、結晶成長の最適温度が組成によって大きく異なること、また、高い成長温度により不安定な流動状態が生じやすいことなどから、成長条件を慎重に選択する必要があることが示された。

第6章では、これまでに開発してきた技術を用いて、実際に 340nm 帯において動作する紫外発光デバイス試作し、そのデバイス特性について述べた。第2章から第5章までの成果から、デバイス開発に対する技術的な問題点はほぼ解決できたため、これらの技術を用いて紫外 LED を試作した。その結果、340nm 帯において単一波長を持つ、高輝度・高効率 LED の作製に成功した。また、発光強度を他の組成の活性層を持つサンプルと比較して、AlGaInN 活性層を用いたサンプルの発光強度が他のものと比べて著しく大きいことを示した。これにより、一連の研究で開発されてきた技術がデバイス作製に有用であること、300nm 帯での III 族窒化物を用いた紫外発光デバイスの開発が実用レベルで十分可能であることを示した。

第7章は本論文の総括である。

以上、本論文は、様々な応用が期待されながらも技術的な問題点により実現されていなかった、III族窒化物を用いた紫外発光デバイスの開発を行ったものである。それらの問題点の解決方法はほとんどが本研究の成果であり、本成果がIII族窒化物半導体デバイスの研究分野に大きく寄与することを期待するものである。