

定例記者会見

平成19年1月9日

高輝度発光ダイオード・レーザー用 次世代窒化ガリウム結晶の実現

東京大学生産技術研究所
神奈川科学技術アカデミー(KAST)
三菱化学株式会社

周期表の中の半導体

IV族 Si

III V 族 GaAs、InP、GaN(青色発光素子材料)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H 1																		He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10	
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36	
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54	
6	Cs 55	Ba 56		Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86	
7	Fr 87	Ra 88																	

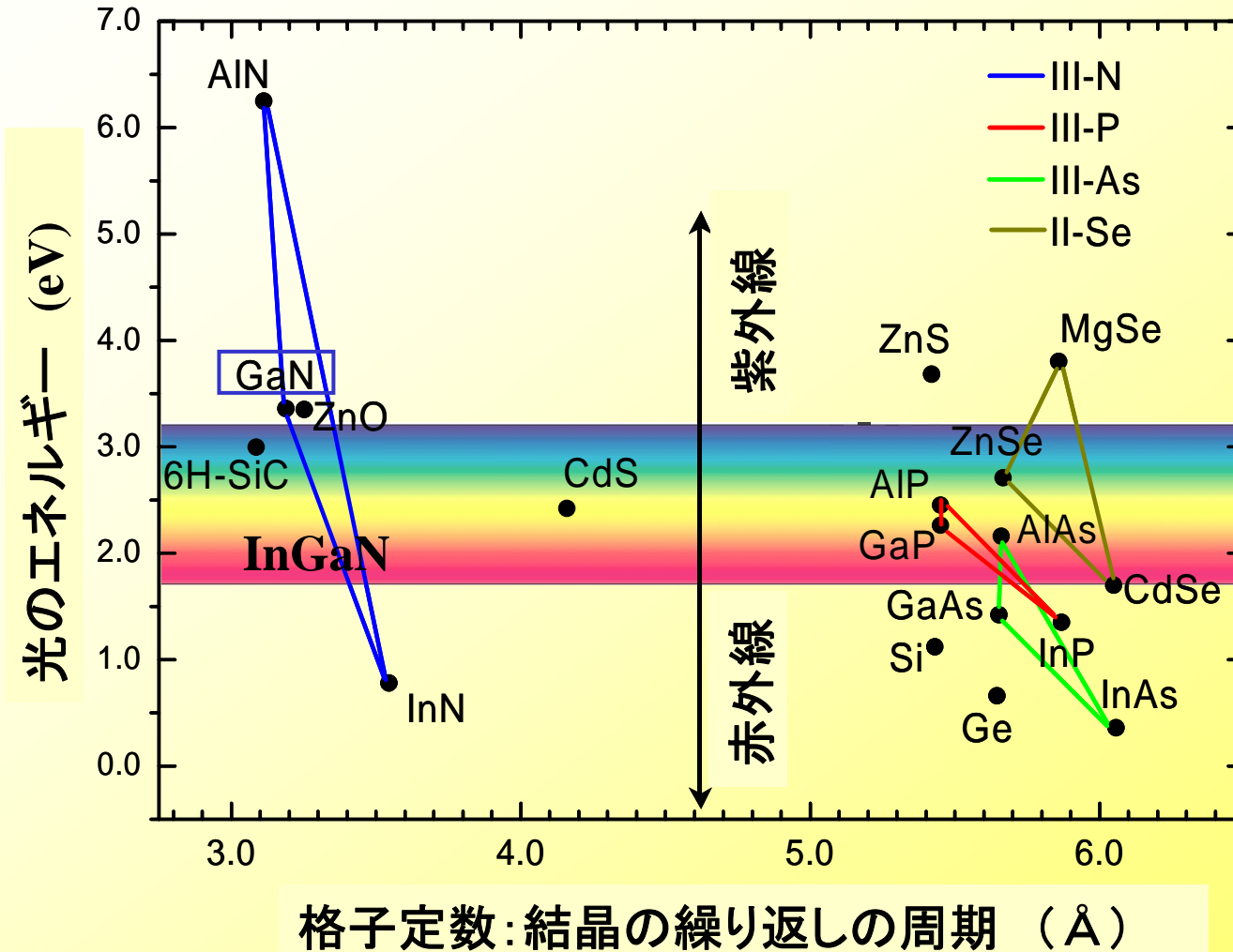
典型非金属元素

典型金属元素

遷移金属元素

³ 陽子数	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
⁸⁹ 陽子数	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

半導体の格子定数と発光エネルギー

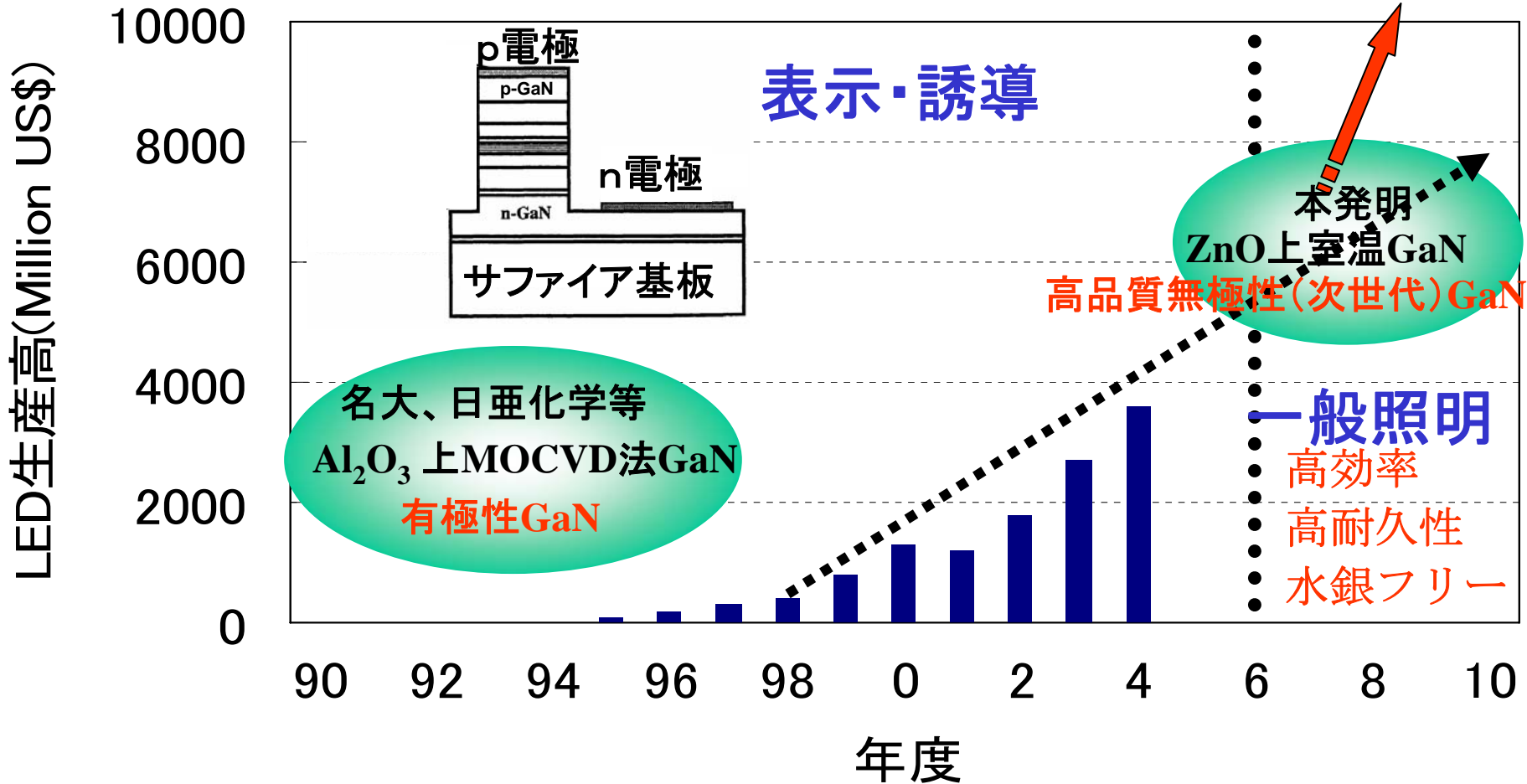


ZnOはGaNと同じ結晶構造(ウルツ鉱型構造)を持ち格子定数の近い唯一の材料!

(現在は格子定数も結晶構造も大きく異なるサファイア上にGaNは成長されている)

窒化物LED発展の歴史と展望

窒化物LED生産高の推移



従来型窒化ガリウム素子の問題点

GaNに代表されるⅢ族窒化物半導体は優れた光学的・電気的特性のため期待を集めてきた。

- ・赤外～紫外をカバーする発光
- ・高い飽和電子速度、耐圧
- ・環境親和性

しかし、通常のサファイア上Ⅲ有極性窒化ガリウムには以下の問題点が存在：

1. 極性に起因する内部電界のために発光効率が悪い。(特に青色以外)

(電子素子ではゲート電圧0Vでも導通してしまうノーマリーオン)

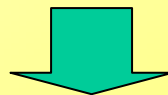
2. サファイアとGaNの格子定数(結晶の繰り返しの周期)が大きく違うため結晶品質が悪い。

格子整合ZnO基板の無極性面を用いればこれらの問題は解決するがZnOは容易にⅢ族窒化物と反応するので利用できない

⇒ パルス励起による室温結晶成長技術を開発

従来技術： サファイア基板上にMOCVD法で1000°C以上の高温で結晶成長

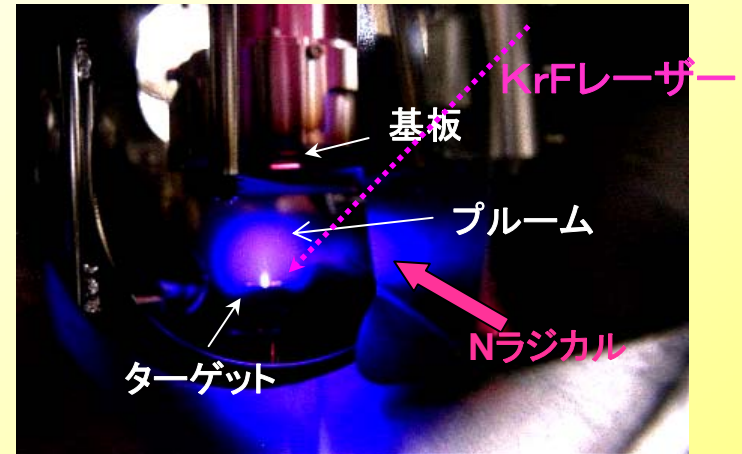
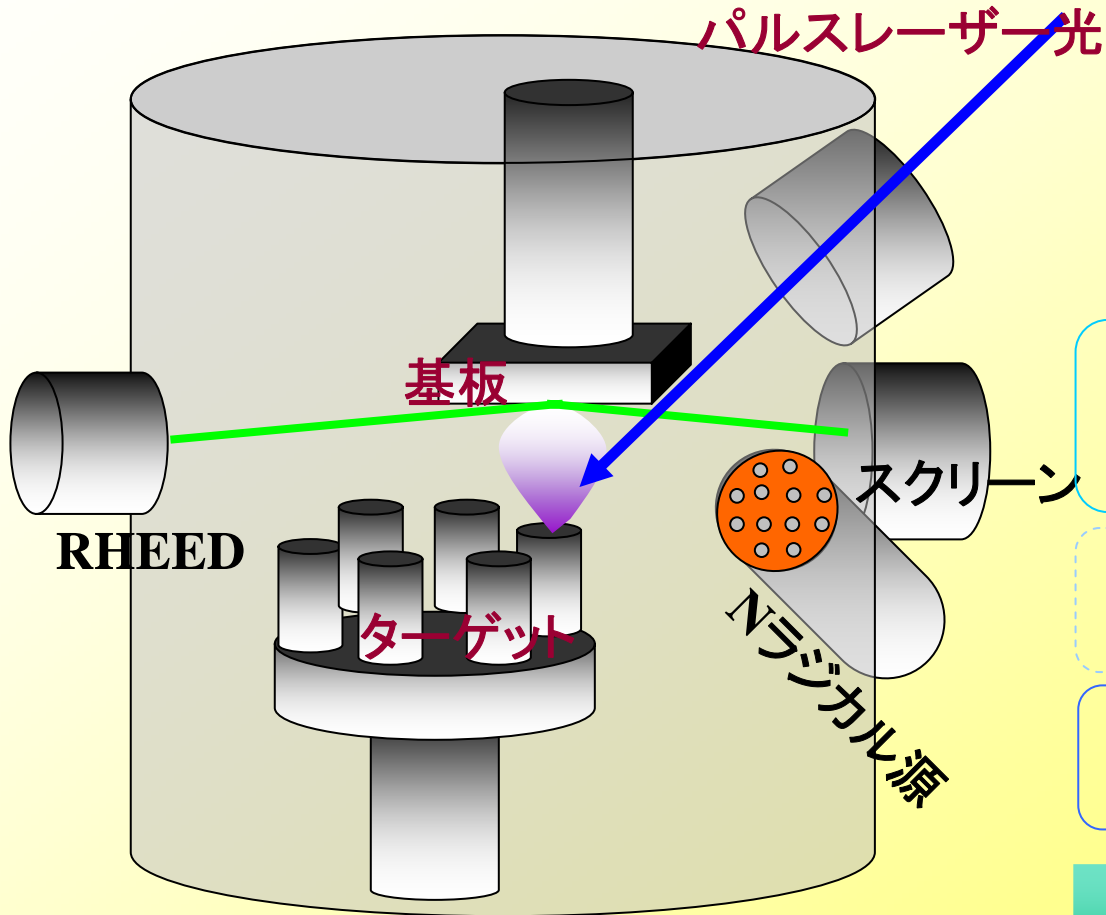
パルス励起技術： III族原料が大きな運動エネルギーで供給される



III族原子の基板表面での移動が活性化され室温での結晶成長が実現 ⇒ ZnOとGaNの反応が抑制

室温成長の方法

パルス励起成長装置



レーザー: KrF エキシマレーザー
レーザーパワー: $1 \sim 5 \text{ J/cm}^2$
繰り返し: $5 \sim 40 \text{ Hz}$

N_2 プラズマ電力: 380 W
周波数: 13.56 MHz

N_2 圧力: $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ Torr}$
基板温度 = $\text{RT} \sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$

結晶評価

RHEED, HRXRD, GIXR, AFM, TEM, EBSD

ZnO基板の特徴

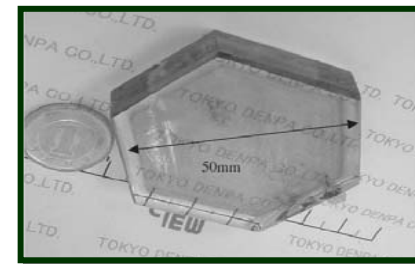
Ⅲ族窒化物へテロエピタキシャル成長用基板としてのZnO



- 小さい格子不整合→高品質化
- 同じウルツ鉱型→任意の面の成長(無極性)

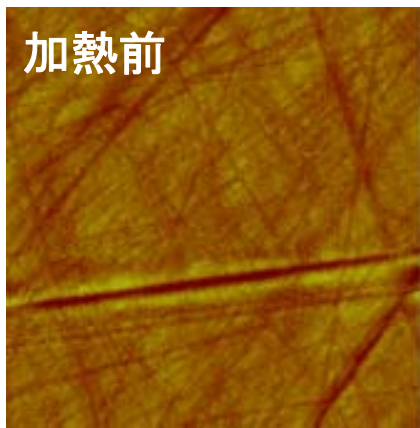


- 導電性基板→背面からの電極作製
- 結晶品質→水熱合成基板実用化
- 表面処理→ZnOボックスアニール
Znの蒸気圧は極めて高い
- 界面反応→パルス励起室温成長

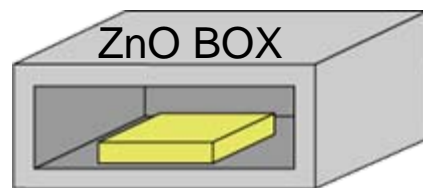


E. Ohshima *et al.*,
J. Cryst. Growth **260**, 166 (2004).

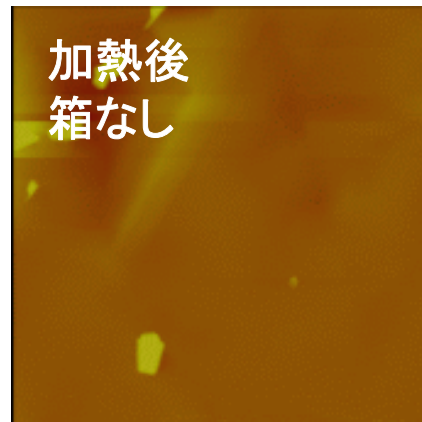
加熱前



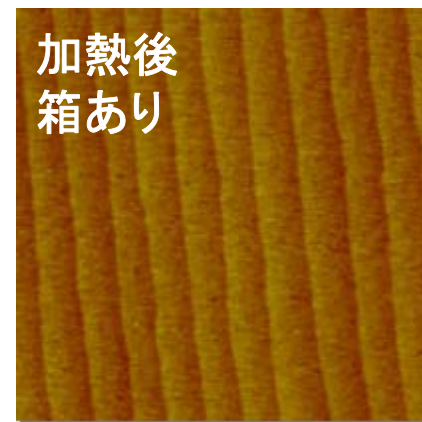
基板をZnOで囲み、
1150°Cで3.5時間
加熱



加熱後
箱なし



加熱後
箱あり

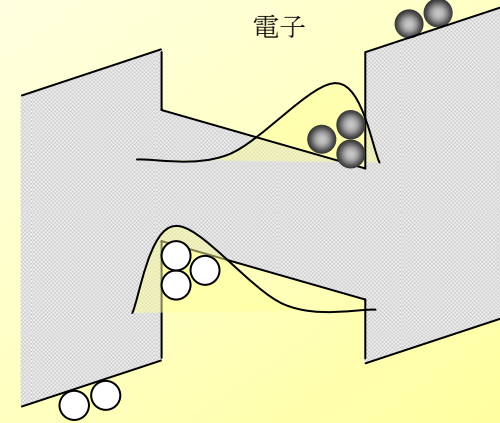
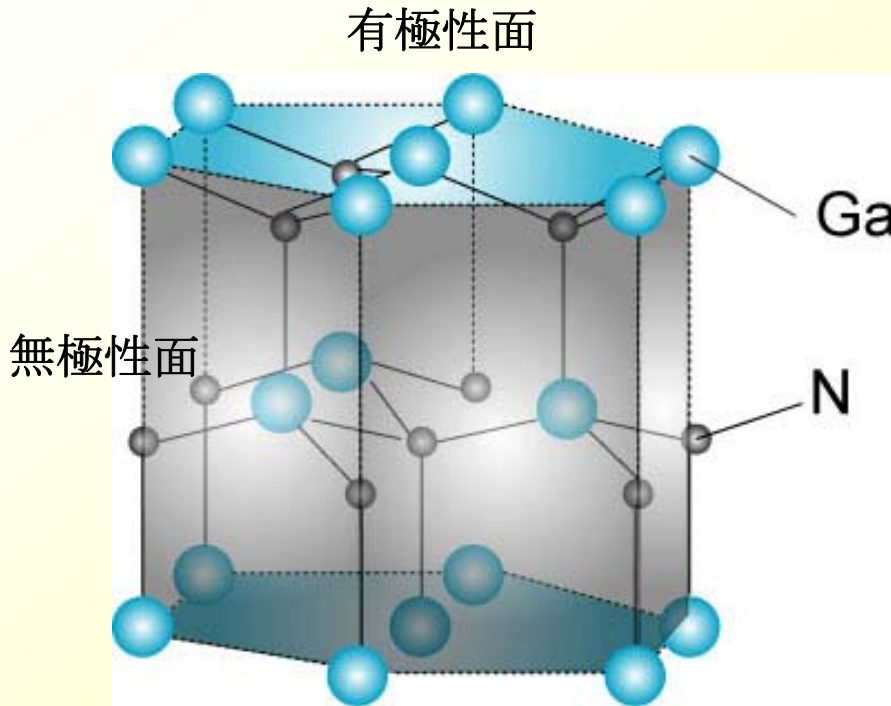


A. Kobayashi *et al.*,
Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L53 (2004).

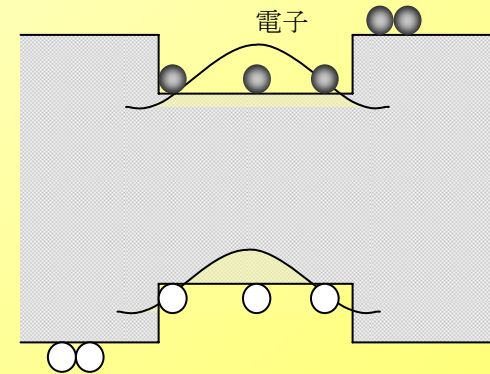
有極性GaNと無極性GaN

エネルギーバンド図

結晶構造



有極性窒化ガリウム（電界有）



無極性窒化ガリウム（電界無）

有極性窒化ガリウムでは電子が内部電界の効果で端に掃き寄せられ、効率よくエネルギーを失って発光することができない。トランジスタを作ると0Vでも導通してしまう。

パルス励起法によるZnO基板上GaNの室温成長 有極性ZnO

基板温度

室温

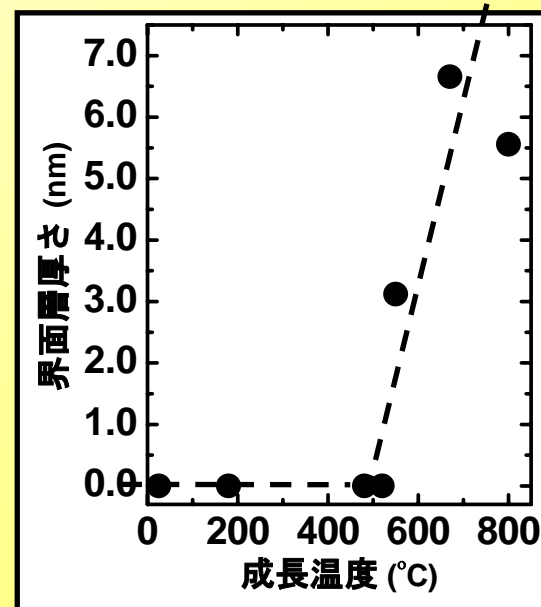
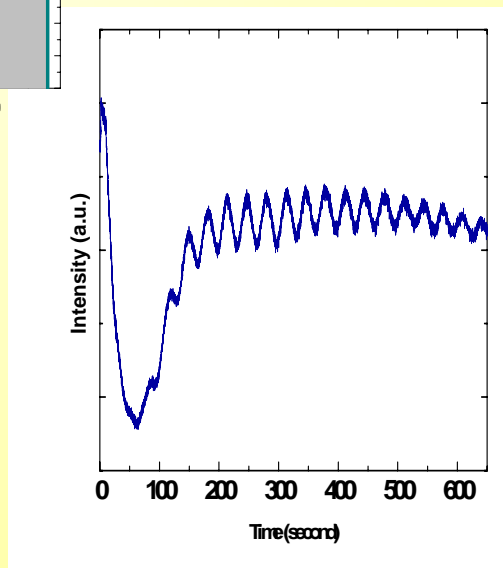
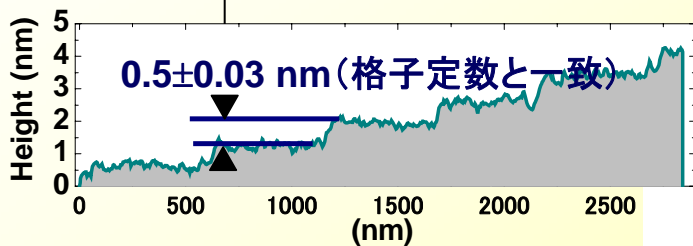
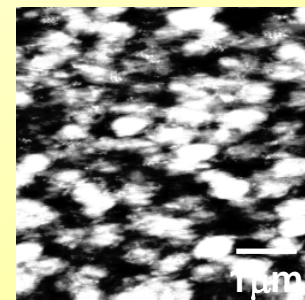
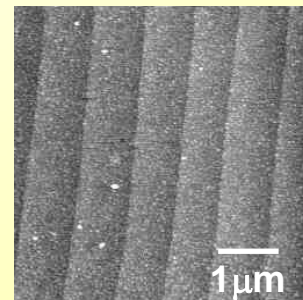
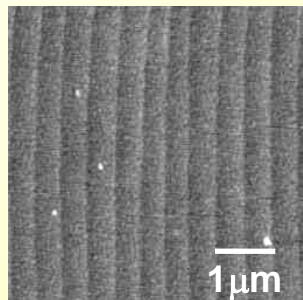
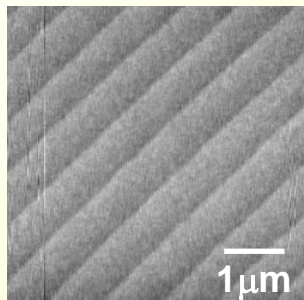
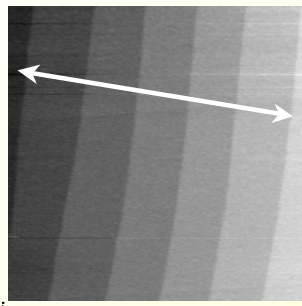
100 °C

300 °C

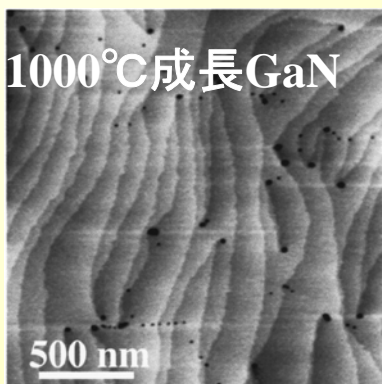
480 °C

650 °C

AFM像



参考:
MOCVD サファイア上



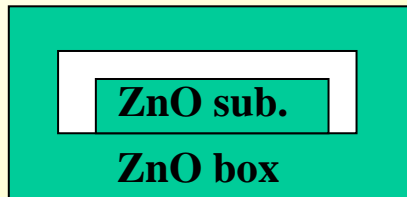
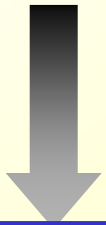
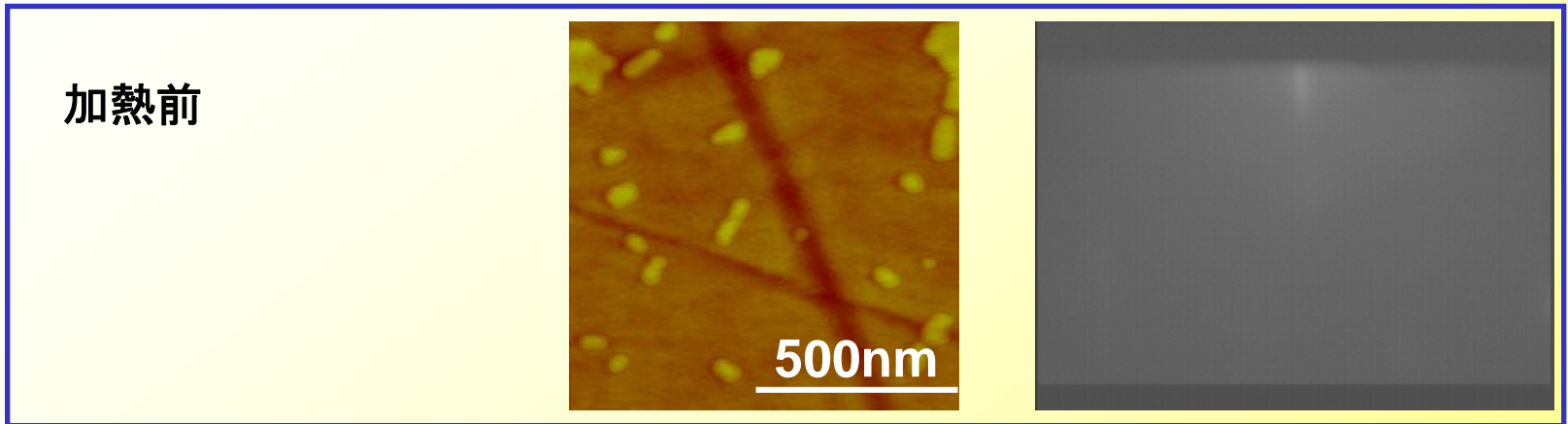
室温では分子が一層一層順序良く堆積！

室温成長によって界面反応が抑制！

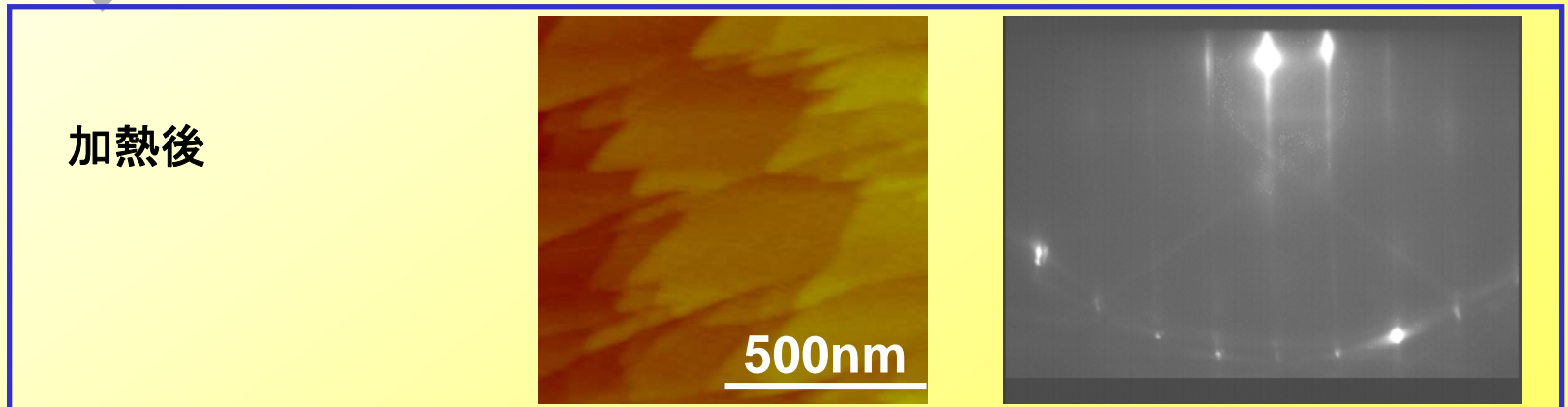
パルス励起法によるZnO基板上GaNの成長

無極性ZnO

*m*面(無極性)ZnO基板の表面処理



ZnO ボックス中 1250°C、3.5時間の加熱

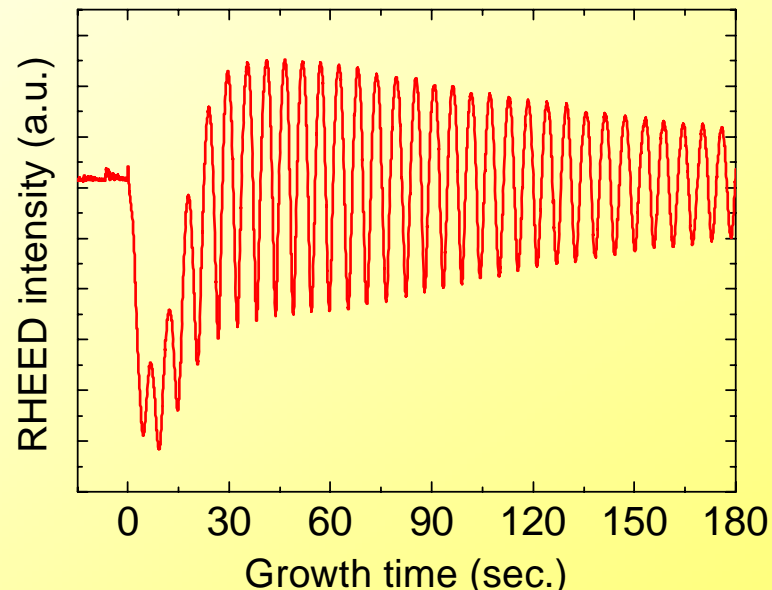
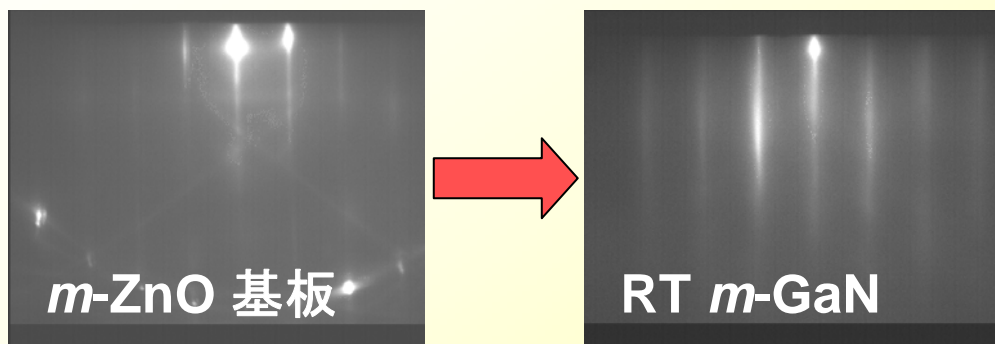


原子レベルで平坦な無極性ZnOが露出！

パルス励起法によるZnO基板上GaNの室温成長 無極性ZnO

室温成長の電子線回折強度観測

室温成長時の電子線回折像



1周期 0.276nm=1分子層

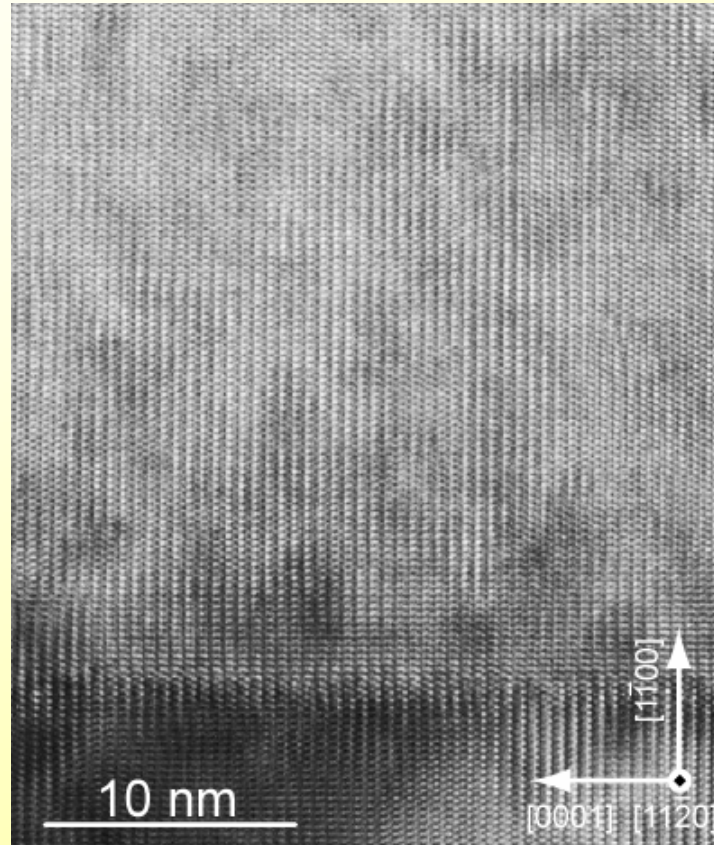
X線回折による結晶品質の評価

結晶の乱れ角	
本手法によるZnO基板上無極性GaN	0.04~0.07°
従来手法無極性GaN	0.5°

極めて品質の高い無極性 GaN が実現している

電子顕微鏡写真

無極性窒化ガリウム



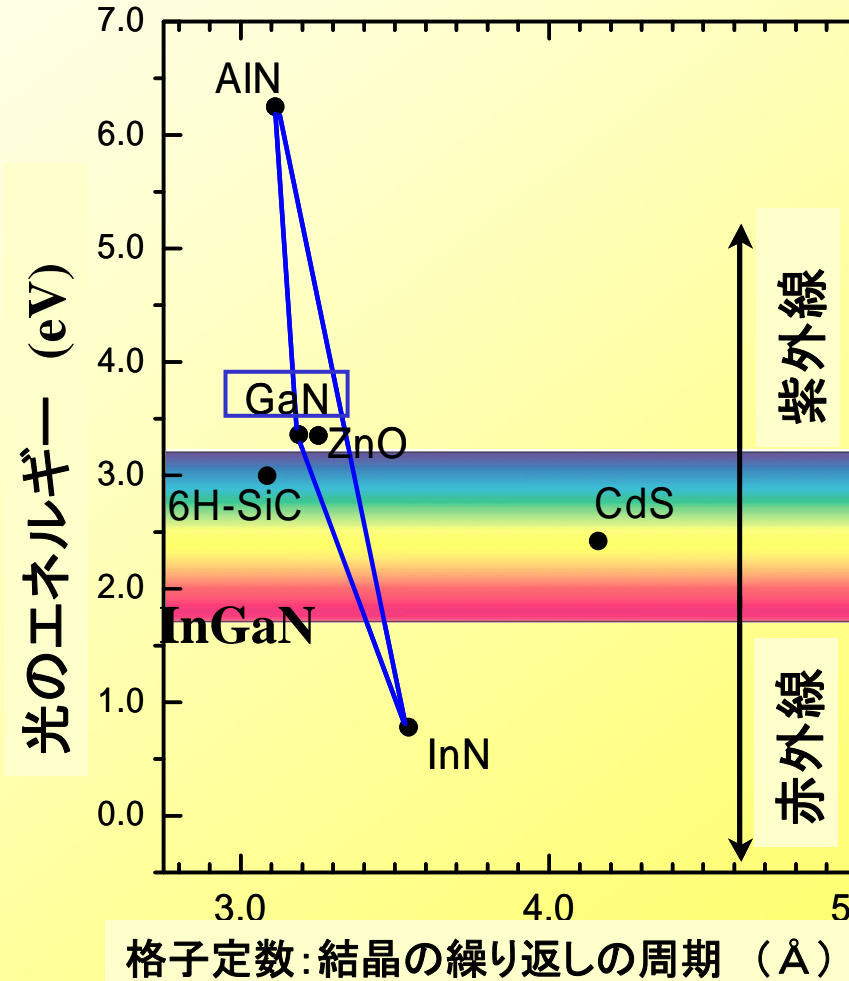
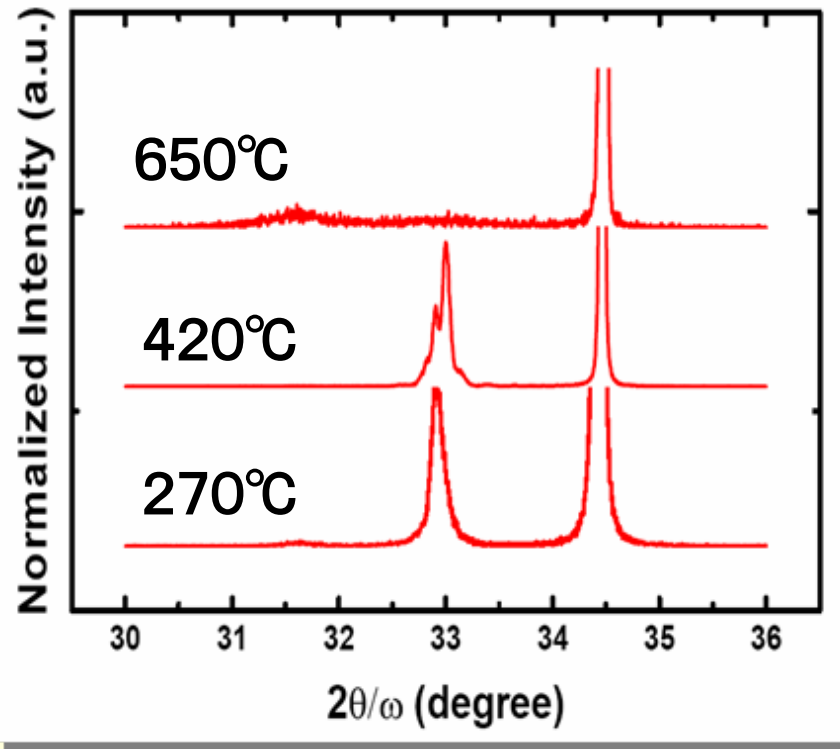
無極性酸化亜鉛

酸化亜鉛上に結晶成長した次世代窒化ガリウムの電子顕微鏡写真； 原子間隔の近い酸化亜鉛上に規則正しく窒化ガリウム分子が並んでいることがわかる。

<http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/~hfujioka/news6>

低温成長の副次的メリット

低温での $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 成長



従来手法では InN と GaN が上手く混ざり合わないため窒化ガリウム系LEDは青色でしか良く光らなかった。(相分離反応)

低温成長により、相分離反応が抑制⇒赤外から紫外まで！

今回の発明の要点

1. ZnOボックスの中でZnO基板を加熱処理することによって原子レベルで平坦な基板表面を得ることに成功した。
2. パルス励起成長技術を用いることによって室温でのGa₂N結晶の成長が可能となり、ZnOとGa₂Nの反応が抑制され極めて高品質な次世代(無極性)Ga₂Nの成長が可能となった。
3. 成長温度を低減することによってInGa₂Nの相分離反応が抑制でき品質の高いInGa₂Nの成長が可能となった。



今回発明した技術によって従来に比べ、任意の波長で大幅に効率の高い発光素子の実現すると期待される。また、ゲート電圧0Vで電流の流れない(ノーマリーオフ)エンハンスメント型トランジスタの実現すると期待される。