〈一般研究課題〉 省エネ・高演色RGBモノリシック集積白色LED実現 に向けた赤色領域の高効率化と縦型LED構造の作製

助 成 研 究 者 豊橋技術科学大学 関口 寛人



省エネ・高演色RGBモノリシック集積白色LED実現 に向けた赤色領域の高効率化と縦型LED構造の作製 関ロ 寛人 (豊橋技術科学大学)

Improvement of Emission Efficiency in Red Region and Fabrication of Vertical

LED Structure for Realizing RGB Monolithic Integrated White LEDs

Hiroto Sekiguchi

(Toyohashi University of Technology)

Abstract:

In this study, we studied the GaN-based nanocolumns for fabricating the RGB integrated LEDs. GaN nanocolumns exhibit excellent optical properties due to dislocation-free nature and strain relaxation effect. At first, the selective area growth (SAG) of GaN nanocolumns was challenged directly on sapphire and silicon substrates. On sapphire substrate, the high growth temperature led to the successful SAG, obtaining the regularly arranged GaN nanocolumns with a diameter of 110 nm and a period of 400 nm. On the other hand, the SAG was obtained only on nanopatterns with a period of 400 nm and longer on the silicon substrate. Next, the validity of the model for emission color control with changing diameters was considered. This model is based on the molecular beam shadow effect and the sidewall diffusions of adatoms, which is expected that thicknesses in InGaN active layer are changed with column diameter. The thickness in GaN cap layer on InGaN active region was changed with nanocolumn diameter, indicating the validity of this suggested model. Finally, the novel material (Eu doped GaN) was investigated as another approach for improving the emission efficiency in red region. Eu concentration dependence of Eu doped GaN nanocolumns on optical properties was evaluated. The emission intensity with increasing Eu concentration until 3%, but decreased at more than 3%. However, the concentration quenching of nanocolumn was suppressed with that of thin film. Based on this result, a Eu doped GaN nanocolumn LED was fabricated on silicon substrate. A clear diode characteristic and a sharp red luminescence were observed.

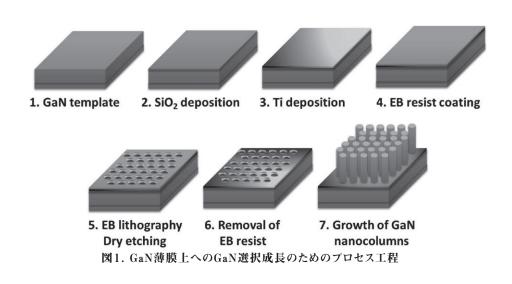
1. はじめに

現代の社会において光は照明・映像など豊かな生活環境を作り出しているが、日本の消費電力量の1/4が照明等の光機器によって占めており、照明機器やディスプレイ等の省エネ化は大きな課題である。省エネ照明として白色LEDが普及しつつあるものの、現在使われている白色LEDは青色LEDと黄色蛍光体を組み合わせたものであり、このような疑似白色LEDでは蛍光体によるストークスロスが発生する。青・緑・赤色の三原色のLEDを組み合わせれば高効率化は期待できる。青・緑色LEDは高い温度安定性が得られるInGaN系材料が用いられているが、赤色LEDでは特性劣化が大きいInGaP系が用いられているため、集積プロセスは複雑化しやすく、省エネを実現した集積化は難しい。窒化物半導体による赤色LEDが実現できればこの問題を解決しうるが、窒化物半導体ではIn組成の増大に伴い格子不整合による結晶欠陥の発生や内部電界の増大、In組成ゆらぎなど複数の問題が顕在化してくるため、赤色発光領域では急激な発光特性の低下が観測され、高効率な赤色LEDを得ることは難しい。

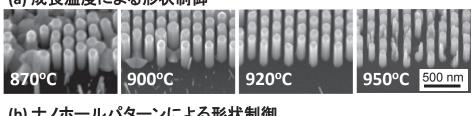
研究代表者は直径100~300nmの柱状結晶である窒化物ナノコラム結晶に着目して研究を進めてきた。ナノコラム結晶は結晶中に転位性の欠陥を含まず、端面での歪み抑制効果により内部電界が抑制されるため、非発光成分が抑制され高い発光効率を示す[1-3]。このナノコラム結晶を用いれば、長波長化に伴う材料的課題が解決され、赤色LEDの発光効率の改善が期待できる。これまでにTiマスク選択成長法を開拓することで[4,5]、ナノコラムの位置・形状制御を実現し、発光色の均一化や位置・形状制御による同一基板上へのRGB発光の集積化を世界に先駆けて実現してきた[6]。本研究では、縦型LED実現に向けてシリコン基板上への選択成長技術の開発にチャレンジしながら、設計指針を得るためにRGB発光制御メカニズムの検討を進めた。また赤色領域の高効率化の別手法として、窒化物半導体への希土類添加手法を用いた新材料の開拓と縦型発光デバイスの作製を行った。

2. サファイア基板およびシリコン基板への規則配列GaNナノ結晶の作製

シリコン基板上への選択成長技術の開発に先駆けて、ホモ成長となる従来のGaN 薄膜(テンプレート基板)上への選択成長のための成長条件範囲を調べ、ナノコラム位置・形状の制御性について調べた。図1にMBE法におけるGaNナノコラム選択成長のプロセス工程を示す。GaNテンプレート基板を用意し、その基板上にプラズマCVD法および電子ビーム蒸着法を用いて SiO_2 薄膜および Ti 薄膜をそれぞれ20nmおよび10nm成膜した。その後、基板表面に電子線レジストをスピンコート法で塗布し、電子ビーム描画装置によってナノパターニングを形成し、 CF_4 ガスを用いたドライエッチングプロセスにより三角格子配列のナノホールパターンを作製した。ナノホールパターンが形成された基板を有機洗浄しMBEチャンバーへと投入し、GaN結晶の成長を2時間行った。Gaフラックスは 1.5×10^4 Pa、窒素流量は0.4sccmにそれぞれ固定し、成長温度を880 $\mathbb C$ から950 $\mathbb C$ の範囲で変化させた。図2(a)に各成長温度における周期200nm、直径120nmのナノホールパターン上に作製したGaNナノコラム結晶の鳥瞰SEM像を示す。いずれの成長温度でも選択成長されたナノ



(a) 成長温度による形状制御



(b) ナノホールパターンによる形状制御

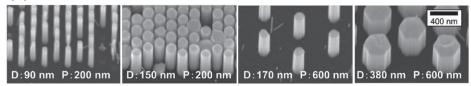
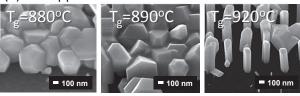


図2. (a) GaN薄膜上に形成したナノホールパターン上GaNナノコラムの鳥瞰SEM像の成長温度依存性、 (b) 異なるナノホールパターン上での規則配列GaNナノコラムの鳥瞰SEM像

コラム結晶が得られたが、成長温度の増大に伴ってナノコラム直径は150nmから120nmへと減少 し、横方向成長が抑制される傾向を示した。また成長レートは成長温度880 ℃から920 ℃の範囲で は大きく変わらず300 nm/hであったが,950 ℃では200nm/hへと減少した。実際,880 ℃での成長 では隣接ナノコラム同士の結合が観測され、950℃でのナノコラムが成長しないナノホールが多く 散見されたりナノコラムの一部が欠けたものが観測された。したがって,GaN薄膜上へのGaNナノ コラムの選択成長を実現するには900 \mathbb{C} から920 \mathbb{C} の範囲が最適であることがわかった。また選択 成長の制御性を確認するため異なる周期,直径を有するパターンについても観測した。図3(b)に直 径・周期の異なる代表的な4つのパターン上に成長したGaNナノコラムの鳥瞰SEM像を示す。いず れの周期・直径においても高い選択性を有したGaNナノコラムが得られていることが観測された。 ナノホール周期が200nm以下と短い場合には、わずかながらナノコラム成長が観測されないナノ ホールが観測された。これは成長初期の条件を見直すことで解決できると考えている。

GaN薄膜上への規則配列GaNナノコラムのための最適な成長条件が掴めたので、この知見を基礎 にサファイア基板上およびシリコン基板上への選択成長を試みて、ヘテロエピタキシャルによるナ ノ結晶の選択成長の可能性について模索した。シリコン基板上への選択成長が最終目的となるが、 単純にシリコン基板上に結晶成長した場合には1つのナノホールから複数のナノコラムが成長して しまうことが報告されているため[7]、図1に示したGaN薄膜上への選択成長プロセスにおいてSiO2

(a) on Sapphire sub.



(b) on Si Sub.

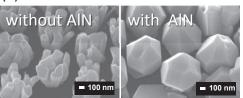


図3. (a) サファイア基板上へのGaN選択成長の成長温度依存性, (b) シリコン基板上へのGaN選択成長のAIN薄膜の有無

成膜前にAIN薄膜を作製する工程を加えた。AINはGaNとの整合性が高く、初期成長を制御し異な る結晶上における選択成長を容易にする可能性が高いと考えたためである。AIN薄膜はEB蒸着法 によりAl薄膜を20nm成膜し、アンモニア雰囲気下600 ℃において5分間アニールすることによっ て作製した。まずはサファイア基板上への選択成長を試みた。GaN薄膜上での選択成長条件を参考 にして、次のような成長条件を選択した。Gaフラックス 1.5×10^4 Pa、窒素流量0.4sccmと固定し、 880 ℃から920 ℃の範囲の異なる成長温度でGaNを成長させた。図3(a)に直径80 nm, 周期400nm をもつナノホールパターン上に成長させたGaNの鳥瞰SEM像を示す。成長温度880 ℃および890 ℃ではナノコラム結晶の選択成長は得られなかったが,920 ℃では一部にナノコラム同士の結合が 観測されたものの,直径110nm程度の規則配列GaNナノコラムが得られた。最後に,シリコン基板 上において選択成長を試みた。AlN薄膜を導入した効果を観測するために、ここではSiO₂薄膜の下 にAINを導入した基板と導入しなかった基板の両試料に対して結晶成長を行った。ここではサファ イア基板上とシリコン基板上での表面温度の違いを考慮して、成長温度890 ℃にてGaNを結晶成長 させた。図3(b)に周期800nm,ホール直径360nmのナノホールパターン上に成長したGaNナノ結晶 の鳥瞰SEM像を示す。AIN薄膜を導入しなかった場合には報告例にあるように1つのナノホールか ら複数のナノコラムが成長している様子が観測された。一方で、AIN薄膜を用いた場合には複数の ナノコラムが成長するのではなく、1つの結晶としての成長が観測される様子が観測された。しか しながら、ここには示していないが、400nm以下の周期の狭いナノパターンでは選択成長は観測さ れなかった。シリコン基板上における成長条件の最適化を進めるとともに,今回導入したAIN薄膜 の平坦性や結晶性の制御が今後求められると考えられるので、AlN薄膜の成膜方法としてスパッタ 法やCVD法を導入することを今後検討する必要がある。

3. 発光色制御メカニズム解明に向けた検討

GaN薄膜上で実現している規則配列ナノコラムでは活性層となるInGaN/GaN量子井戸の成長条件をある条件に制御した場合においてナノコラムの位置・形状と発光色が相関し、同一基板上の隣接領域にRGBを集積化することができることを示してきた。図4に示すようにTiマスク選択成長法を用いればGaN薄膜上に位置・形状が制御されたGaNナノコラムを容易に作製することができ、周

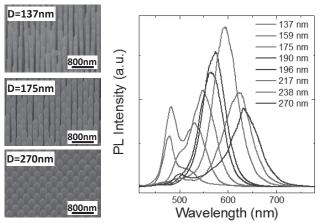


図4. 異なるナノコラム直径をもつ規則配列ナノコラムの鳥瞰SEM像および各ナノコラム直径とPLスペクトルの関係[6]

期を400 nmに固定し直径を137 nmから270 nmへと増加させればその発光ピーク波長は480 nmから632 nmへと青色から赤色へと変化する[6]。このメカニズムがきちんと解明されれば、白色LEDに求められる発光色制御のための設計指針を得ることが可能となる。発光色の変化はInGaN活性層のIn組成が変化したことを示唆している。本研究ではこれまでに検討してきたIn組成変化のモデルの妥当性の検証を行い、これまでに考慮されていなかった活性層膜厚への影響について明らかにした。

図5上部にナノコラム直径に伴うIn組成変化のモデル図を示す。InGaN活性層の成長は直接ナノ コラム上部に供給される過程とナノコラム側面からナノコラム上部への拡散による供給される過程 の2つの異なる過程によってIn原子とGa原子の供給が行われていると考えられる。1つのナノコラ ムは他のナノコラムによって囲まれており、近接するナノコラムが側面に入射されるGa原子とIn 原子の分子線を遮蔽するようにはたらく。ナノコラム直径の違いにより側面に供給される原子分布 がどのようになるか図5の中に示している。このとき,供給されたGa原子とIn原子はナノコラム上 部のInGaN層に取り込まれるように側面を拡散していくが,成長温度が650 ℃ と高いためにIn原 子の多くは結晶表面から素早く離脱していくのでIn原子の拡散長はGa原子の拡散長に比べ短いと 考えられ,両原子の拡散長に大きな差が生じているものと予測される。つまり,側面に供給された In原子は離脱してしまうため活性層への成長の寄与は小さく、一方でGa原子は活性層の成長に寄 与していくため、同周期においてナノコラム直径の減少し側面への供給が多くなると、上部への Ga原子の供給が多くなるためIn組成の減少が起こると考えられる。このモデルが正しければ、活 性層膜厚はナノコラム直径の増大により減少していくと考えられる。そこで,同一基板上の異なる 直径(95 nm, 138 nm, 175 nm)を有するナノコラムの活性層の膜厚を透過電子顕微鏡(TEM)を用い て評価した。得られたTEM像を図5下部に示している。ナノ構造のもつ立体的な複雑構造のために 活性層膜厚の直接評価は困難となったが,InGaN活性層成膜後のGaNキャップ層の評価は可能で あった。モデルから予測されるようにGaNキャップ層はナノコラム直径95 nm, 138 nm, 175 nmに 対して、それぞれ10.8 nm、7.2 nm、4.2 nmと徐々に減少していくことが明らかとなった。ここで 提唱しているモデルによりIn組成変化を説明した場合に,数値解析的に予測される膜厚変化は今回 のTEM評価から観測された膜厚変化とよい一致を示し、今回の提唱モデルが妥当であることを示 す結果となった。

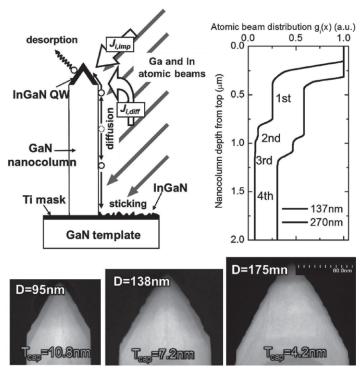


図5. 発光色変化メカニズムのための結晶成長モデル、ナノコラム直径の違いによる側面 に供給される原子分布および異なるコラム直径の活性層付近のTEM像

4. 希土類イオンを用いた新たな窒化物半導体材料の開発と縦型発光デバイスの作製

窒化物半導体における赤色発光の高効率化を図る別手法として希土類イオンを用いた新たな窒化物半導体材料の可能性を調べた。赤色発光を実現する希土類イオンとしてEuイオンに着目した。Eu添加したGaN結晶は超狭線幅・発光波長の温度安定性等の優れた発光特性を示す。この材料を用いて発光効率および発光出力を高めるためには取り込まれた希土類イオンの光学的活性化と希土類元素の高濃度ドーピングによる発光中心の増加の2つが課題として挙げられる。これらを実現するためには、希土類イオン周囲に存在する点欠陥や線欠陥などの結晶欠陥の抑制することが求められる。ここでは、窒化物ナノコラム結晶に着目し、Eu濃度依存性を調べてEu添加GaNにおけるナノコラムの有用性を明らかにするとともに、デバイスへの応用を検討した。

まずはEu添加GaNナノコラムの特性を調べるため、RF-MBE法にてEu濃度の異なるEu添加GaNナノコラムの成長を行い、その構造評価および光学特性評価を行った。(111)Si基板上に成長温度860℃にて自己形成GaNナノコラムを成長し、その後成長温度600℃にてEu添加GaNナノコラムを成長した。試料中のEu濃度は走査型電子顕微鏡に付属されたエネルギー分散型X線分光法(SEM-EDX)により評価した。図6(a)にEu濃度0.15%のEu添加GaNナノコラムの断面SEM像を示す。GaNナノコラムの高さは650nm程度であり、Eu添加GaN層は300nm程度となった。ナノコラム形状はEu濃度に伴い大きく変化し、Eu濃度が低いときには横方向成長が促進され、やや太くなるものの柱状結晶を維持していたが、Eu濃度が増大し1.5%以上となると先端が複数に割れて様々な方位へと成長した様子が確認された。次に、Euの発光特性を調べるために室温PL測定を行った。Eu濃度が3%まではEu濃度に伴って発光強度が増加する傾向を示したが、それ以上では発光強度の減少が観察された。一般にEu添加GaNからの発光はEuイオン発光中心からの発光であるため、Eu濃度に応じて発光強度は増加するはずである。Eu濃度に対する発光強度の変化を定量的に評価するた

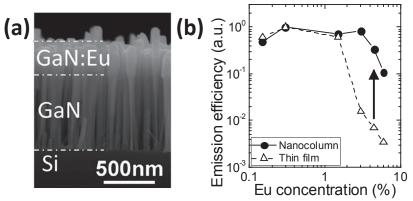


図6. (a) Eu添加GaNナノコラムの断面SEM像, (b) Eu添加GaN薄膜およびナノコラムの PL効率のEu濃度依存性

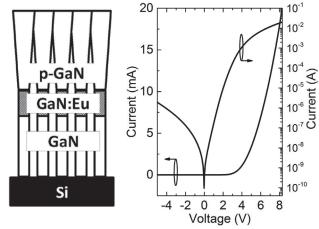


図7. Eu添加GaNナノコラムLEDの構造図および電流一電圧特性

めに、PL発光強度をEu濃度で割ったものを発光効率と定義して、発光効率のEu濃度依存性について調べた。図6(b)にナノコラムおよび薄膜の発光効率のEu濃度依存性を示す。いずれもEu濃度の増大に伴い発光効率の低下が観察されたが、濃度消光の割合はナノコラムと薄膜で大きく異なり、ナノコラムの方が濃度消光の程度が抑制される傾向を示した。これはナノコラムが高濃度領域での高品質化に寄与しうる可能性を示唆した結果であると考えられる。

上記に示すように、Eu添加GaNにおいてナノコラムの優位性が示されたので、デバイスへの応用の検討を開始した。図7にEu添加GaNを活性層としたナノコラムLEDの構造図を示す。n型(111) Si基板上に860℃にて残留ドナーによるn型GaNナノコラムを650nm成長後、活性層となるEu添加GaN層を640℃にて50nm成長した。Eu濃度は設計値で1.5%である。最後に680℃にてMgドープによるp型GaNを800nm成長させた。従来のナノコラムLEDと同様に、p型GaN領域において横方向成長が観測され、上部で結合し連続膜に近い構造が得られた。p型GaN上にEB蒸着法を用いて、Ni/Ag/Ni(5nm/10nm/5nm)p型電極を形成した。Eu添加GaNナノコラムLEDのV-I特性を調べたところ、立ち上がり電圧3.6V程度の整流特性が観察され、PN接合が形成されていることが観察された。Eu添加GaNナノコラムLEDの各電流値におけるELスペクトルを図8に示す。Euイオンからの発光を起因とするシャープなスペクトルが発光波長620nm付近に観測された。また1 mAから20 mAの範囲で電流注入に伴う波長シフトを評価したところ、0.2nm以下の波長シフト量であることが分かった。

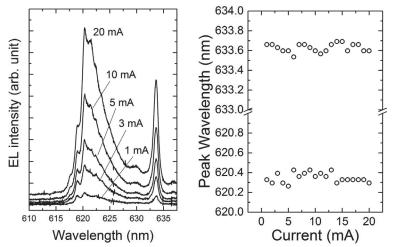


図8. Eu添加GaNナノコラムLEDのELスペクトルと注入電流に伴う発光波長シフト

5. まとめ

本研究では、直径数百nmのGaNナノコラム結晶に着目し、RGB集積型LEDの実現に向けてこれまでほとんど報告例のないへテロエピタキシャル選択成長となるサファイア基板上およびシリコン基板上へのGaNナノ結晶の選択成長を目指した。サファイア基板上では成長温度を最適化することで規則配列ナノコラムが実現されたが、シリコン基板上ではAlN薄膜を導入により選択成長は観測されたものの周期400nm以下の微細パターンでは十分な選択性は得られなかった。次に、これまで実証してきた位置・形状制御による発光色制御モデルの再検証を行った。研究代表者らが提唱してきたモデルから予測されるナノコラム直径に伴う活性層膜厚が実際に起きていることをTEM評価により明らかにし、提唱モデルの妥当性を確かめた。最後に、InGaN系で困難な赤色発光領域の発光効率改善の別のアプローチとしてEuイオン添加によるGaN結晶に着目し、研究を行った。ナノコラム構造とすることで高Eu濃度領域において発光効率が改善することを明らかにし、ナノコラムLEDデバイスを作製し、室温においてシャープな赤色発光を得た。これらの研究により窒化物半導体を用いたRGB集積型LED実現に向けた新たな知見が得られた。

参考文献

- [1] M. Yoshizawa, A. Kikuchi, M. Mori, N. Fujita, and K. Kishino, "Growth of self-organized GaN nanostructures on Al₂O₃ (0001) by RF-radical source molecular beam epitaxy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, pp. L459–L462 (1998).
- [2] M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Monroy, F. J. Sanchez, F. Calle, E. Muñoz, and R. Beresford, "The effect of the III/V ratio and substrate temperature on the morphology and properties of GaN- and AlN-layers grown by molecular beam epitaxy on Si (111)", J. Cryst. Growth, 183, pp. 23-30 (1998).
- [3] H. Sekiguchi, T. Nakazato, A. Kikuchi and K. Kishino, "Structural and optical properties of GaN nanocolumns grown on (0001) sapphire substrates by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy", *J. Cryst. Growth*, **300**, pp. 259-262 (2007).
- [4] H. Sekiguchi, K. Kishino, A. Kikuchi, "Ti-mask Selective-Area Growth of GaN by RF-Plasma-

- Assisted Molecular-Beam Epitaxy for Fabricating Regularly Arranged InGaN/GaN Nanocolumns", *Appl. Phys. Express* 1, pp. 124002-1-3 (2008).
- [5] K. Kishino, H. Sekiguchi, A. Kikuchi, "Improved Ti-mask selective-area growth (SAG) by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy demonstrating extremely uniform GaN nanocolumn arrays", J. Cryst. Growth, 311, pp. 2063-2068 (2009).
- [6] H. Sekiguchi, K. Kishino, A. Kikuchi, "Emission color control from blue to red with nanocolumn diameter of InGaN/GaN nanocolumn arrays", Appl. Phys. Lett. 96, pp. 231104-1-3 (2010).
- [7] K. Kishino, T. Hoshino, S. Ishizawa, and A. Kikuchi, "Selective-area growth of GaN nanocolumns on titanium-mask-patterned silicon (111) substrates by RF-plasma-assisted molecular-beam epitaxy", *Electron. Lett.*, 44, pp. 819-821 (2008).