

GaN 系発光素子の高機能化に関する研究

2 0 1 2 年

折田 賢児

主論文の要旨

III 族窒化物化合物半導体、いわゆる GaN (Gallium Nitride) 系半導体は、GaAs や InP などの従来の化合物半導体と比較してバンドギャップが大きいため、紫外から緑色に至る可視域発光を実現できる材料として、研究開発が盛んに行われてきた。材料・プロセス技術におけるいくつかのブレークスルーにより、青色から緑色の発光ダイオード (Light-Emitting Diode: LED) や、高密度光ディスク (Blu-ray) 用光源として青紫色半導体レーザ (Laser Diode: LD) が実用化されるに至っている。さらに GaN 系青色 LED と黄色蛍光体を組み合わせた白色 LED が、電力変換効率の向上と低コスト化により LED 照明として普及し始めた。また、市場が立ち上がりつつあるレーザプロジェクトにおいて、光源として GaN 系青色 LD が商品化され、緑色 LD も盛んに開発されている。このように GaN 系半導体は 21 世紀を支える有望な半導体材料として期待され、さらなる材料・プロセス技術の進展及びデバイス特性・信頼性の向上が求められている。

GaN 系発光素子で最も広く用いられているのは、青色 LED である。その GaN 系青色 LED の課題は、電力変換効率の向上である。LED の電力変換効率を制限する最大の要因は、低い光取出し効率である。これは、チップ表面での全反射により、LED 内部で発生した光の大部分がチップ内部に閉じ込められる現象に起因する。従来、2 次元フォトリソニックバンドギャップにより光取出し効率が向上することは、光励起 (フォトルミネッセンス) での実験により GaAs 系や InP 系の赤外領域において研究されていた。しかし、フォトリソニックバンドギャップは発光層を貫通する 2 次元微細周期構造を必要とするため、LED 動作をさせるために電流注入を行う場合に課題が生じる。具体的には、側面が露出した発光層の表面非発光再結合により内部量子効率が低下する、という問題がフォトリソニックバンドギャップ構造にはあった。そこで、発光層を貫通せずチップ表面のみに 2 次元周期構造を形成する、表面フォトリソニック結晶が赤外 LED において提案された。

しかし、LED チップ表面の p 型 GaN 層にフォトリソニック結晶構造を形成した場合、p コンタクト面積低減によるコンタクト抵抗の増加という課題が生じる。また、シリーズ抵抗を低減するために p 型 GaN 層を薄膜化する LED 構造では、フォトリソニック結晶構造形成のためのドライエッチングが発光層へダメージを生じさせる可能性もある。発光層にダメージが生じた場合、フォトリソニック結晶による光取出し効率向上と、ダメージによる内部量子効率低下をどのように分離し評価するかも課題である。

また、上述の GaN 系半導体プロセス技術におけるブレークスルーは、具体的には Mg ドープ p 型 GaN に対する活性化アニール技術が検討され、低抵抗 p 型層が実現されたことである。このアニール技術は、Mg アクセプタを不活性化している残留水素を除去するものである。しかしながら、p 型 GaN 中の正孔密度には限界があり、p コンタクト抵抗や p 型 GaN の抵抗率が依然として高い、という課題があった。さらに、InGaN 発光層の発光波長が長波長の場合、アニールにより InGaN 発光層が分解し、内

部量子効率が低下するリスクがある。また、従来のアニール技術では、依然として半導体デバイス信頼性の常識では考えられないほど、高い濃度の水素が残留する。この高濃度の残留水素が、GaN 系発光素子の内部劣化に関与している可能性がある。

本論文では、表面フォトニック結晶を形成した GaN 系青色 LED について研究し、上述の課題を解決すべく検討した結果を述べる。具体的には、電流注入・電流拡散を考慮した表面フォトニック結晶の構造を検討した。フォトニック結晶材料としては、屈折率が高いために光取出し効率を効果的に向上できる GaN と ZnO を用いた。また、独自のフォトニック結晶構造形成プロセスを提案し実証した。さらに、デバイス物理に基づき、光取出し効率と内部量子効率を分離する解析手法も検討した。その結果、表面フォトニック結晶による GaN 系青色 LED の光取出し効率向上を実現した。

また、本論文では、p 型 GaN のコンタクト抵抗率の低減を目指し、Mg アクセプタを不活性化している残留水素のさらなる低減にも取り組んだ。その手法として、従来の N_2 中アニールに代わる新規水素除去技術を提案し検討した。水素除去が表面脱離により律速されている物理に基づき、水素の表面脱離を促進するアニール雰囲気として NF_3 ガスに着目した。 NF_3 ガス中でのアニール技術により、Mg ドープ GaN 系薄膜において残留水素除去の効率を向上し、残留水素の低減を実現した。

さらに本論文では、LED における光取出し効率と内部量子効率を分離する解析手法を応用し、GaN 系青紫 LD における内部劣化メカニズムを解明した結果を報告する。具体的には、内部劣化が非発光再結合中心の増加に起因することを初めて明らかにした。さらに、独自の拡散劣化モデルを提案し、非発光再結合中心の増加に、残留水素の内部拡散が関与している可能性を初めて指摘した。

これらの研究結果は、GaN 系発光素子の特性と信頼性のさらなる向上に対して、非常に重要な貢献をする成果であるといえる。

第 1 章は序論であり、GaN 系発光素子の必要性と GaN 系半導体の研究開発の歴史についてまとめた後、GaN 系発光素子の課題について述べる。さらに本学位論文の概要を説明する。

第 2 章では、表面フォトニック結晶による LED の光取出し向上技術について、光取出し効率向上の原理と、本論文で検討した表面フォトニック結晶の設計技術について解説する。その後、GaN 系 LED に対して、チップ表面の p 型 GaN 層にドライエッチングにより表面フォトニック結晶構造を形成することを検討する。LED を作製し、光取出し効率と内部量子効率を分離する解析を行い、表面フォトニック結晶により光取出し効率が向上することを実証した。なお、GaN 系 LED に対する表面フォトニック結晶の導入は、本研究が先駆的である。一方、ドライエッチングにより内部量子効率が低下し、コンタクト面積減少により p コンタクトが増加する課題についても述べる。その解決方法として 3 つの

アプローチを提案する。すなわち、フォトニック結晶構造として GaN 裏面フォトニック結晶もしくは ZnO 表面フォトニック結晶の採用、p コンタクト低減のためのさらなる残留水素除去を提案する。

第3章では、前章で提案した、GaN 裏面フォトニック結晶青色 LED を作製した結果について述べる。まず、GaN 裏面にフォトニック結晶構造を形成するための、新規プロセス技術を提案する。具体的には、凹凸を形成した Si 基板（モールド基板）に GaN 系 LED 薄膜を結晶成長させ基板をエッチング除去することにより、基板凹凸のパターンを GaN 裏面に転写するというモールド転写プロセスを検討する。上記の独自のモールド転写プロセスは、ダメージなくフォトニック結晶を形成できるだけでなく、凹凸基板上成長により結晶欠陥が低減できると期待できる。本章では、作製した発光ダイオードの構造、作製プロセス、得られたデバイス特性について述べる。デバイス試作を行い、モールド転写プロセスによる GaN フォトニック結晶の作製を初めて実現した。また、上記の検討により、活性層へのダメージ無しに光取出し効率の向上を実現した。さらに、光取出し効率と内部量子効率の分離解析により、結晶欠陥低減による内部量子効率向上も実証した。

第4章では、第2章で提案した、ZnO 表面フォトニック結晶青色 LED を作製した結果について述べる。ZnO 表面フォトニック結晶構造は、ZnO 透明 p 電極上に形成する。本研究での独自のアプローチは、垂直性の高い c 軸配向 ZnO を、選択成長により周期構造として形成することである。100℃未満という低温での溶液成長によりフォトニック結晶構造を形成することにより、下地 p 電極の p コンタクト抵抗を増加させることなく、光取出し効率を向上することができると期待した。本章では、作製した発光ダイオードの構造、作製プロセス、得られたデバイス特性について述べる。上記の結果、p コンタクト抵抗の増加なしに、フォトニック結晶構造の形成による光取出し効率の向上を実現した。なお、ZnO フォトニック結晶構造を GaN 系発光ダイオード上に形成し光取出し効率向上を実現したのは、本研究が初めてである。この成果は、溶液成長 ZnO フォトニック結晶と GaN とのハイブリッドによる発光デバイスの高機能化の可能性を示すものである。

第5章では、第2章での提案を踏まえつつ、GaN 系薄膜内における残留水素の問題と、従来の水素除去技術について解説する。そして、新規水素除去技術を検討した結果について述べる。本章では、残留水素を効果的に除去する新規技術として、NF₃ アニール法を提案する。同技術は、水素と反応しやすい NF₃ を用いることにより、GaN 系薄膜における水素除去の律速過程である表面からの水素除去を促進することを狙うものである。次に、NF₃ アニール法の検討結果を報告する。Mg ドープ GaN 薄膜や Mg ドープ AlGaIn/GaN 超格子薄膜といった試料の薄膜構造や、SiO₂ 表面保護の効果について検討した。その結果、従来の N₂ アニール法よりも、NF₃ アニール法が効果的に残留水素を除去することを実証した。また、残留水素と正孔濃度との相関についての実験結果を、半導体物理に基づき考察する。

第6章では、GaN 系青紫 LD の内部劣化を解析した結果を述べる。上述の、フォトニック結晶 LED に

において検討した内部量子効率の解析方法を用い、GaN 系青紫 LD 内部の非発光再結合がエージングにより増加していることを明確化した。さらに、第 5 章で課題提起したように GaN 系薄膜中に高濃度の水素が残留していることを踏まえ、非発光再結合に関与する点欠陥/不純物の拡散を解析するためのモデルを提案した。このモデルに基づき解析し、GaN 系青紫 LD の内部劣化に関与する非発光再結合中心の、拡散係数を初めて抽出した。その結果、GaN 系青紫 LD の内部劣化に残留水素が関与している可能性が高いことを見出した。

第 7 章は結論であり、本研究で取り組んだ GaN 系発光素子の高効率化と高信頼性にむけた、フォトリック結晶構造を形成した発光ダイオードの作製結果、新規水素除去技術の検討結果、さらにはレーザダイオードの信頼性解析結果、について要約する。最後に将来に向けての展望を添え、本論文の結びとする。

目次

第 1 章 序論

1.1	背景	1
1.1.1	初期のワイドギャップ化合物半導体の研究	1
1.1.2	GaN 系化合物半導体の開発	2
1.2	GaN 系発光素子の課題	4
1.2.1	GaN 系発光ダイオードにおける光取出し効率の向上	4
1.2.2	残留水素除去による Mg アクセプタの活性化	9
1.2.3	GaN 系レーザダイオードの信頼性向上	11
1.3	本研究の目的とアプローチ	13
1.4	本論文の構成と概要	14
	参考文献	16

第 2 章 GaN 表面フォトニック結晶発光ダイオード

2.1	緒言	19
2.2	表面フォトニック結晶による光取出し効率向上の原理	20
2.2.1	全反射とフォトニック結晶効果	20
2.2.2	フォトニック結晶構造の検討 I : バンドギャップ型	22
2.2.3	フォトニック結晶構造の検討 II : 導波路型と表面型	24
2.2.4	その他の全反射低減策と表面フォトニック結晶との比較	25
2.3	表面フォトニック結晶の設計技術	26
2.3.1	設計に用いた計算技術	26
2.3.2	光取出し効率の計算手法	27
2.3.3	表面フォトニック結晶の基本設計	31
2.4	GaN 表面フォトニック結晶発光ダイオード構造の設計	33
2.4.1	デバイス構造の検討	33
2.4.2	表面フォトニック結晶構造の検討	34
2.5	GaN 表面フォトニック結晶発光ダイオードの作製	38
2.6	GaN 表面フォトニック結晶発光ダイオードの特性	40
2.6.1	外部量子効率向上の実現	40

2.6.2	フォトリック結晶周期依存性の評価	4 2
2.7	実験結果の詳細な解析による課題抽出と解決策の提案	4 3
2.7.1	p コンタクト抵抗増加の解析	4 3
2.7.2	光取出し効率と内部量子効率の分離解析	4 4
2.7.3	フォトリック結晶構造形成による内部量子効率低下の解析	4 8
2.7.4	GaN 表面フォトリック結晶の課題解決策の提案	5 2
2.8	結言	5 5
	参考文献	5 6

第3章 GaN 裏面フォトリック結晶発光ダイオード

3.1	緒言	6 0
3.2	GaN 裏面フォトリック結晶発光ダイオード構造の検討	6 0
3.2.1	発光ダイオードにおける基板転写技術	6 0
3.2.2	GaN 裏面フォトリック結晶の提案	6 1
3.3	GaN 裏面フォトリック結晶構造の形成	6 3
3.3.1	モールド転写プロセスの提案	6 3
3.3.2	GaN 裏面フォトリック結晶発光ダイオードの作製プロセス	6 4
3.3.3	周期構造基板上成長による欠陥低減の実現	6 6
3.3.4	フォトリック結晶構造転写の実現	6 9
3.4	GaN 裏面フォトリック結晶発光ダイオードの特性	7 0
3.4.1	電流拡がり特性	7 0
3.4.2	GaN 裏面フォトリック結晶による外部量子効率向上	7 2
3.4.3	内部量子効率と光取出し効率との分離解析	7 3
3.5	結言	7 6
	参考文献	7 7

第4章 ZnO 表面フォトリック結晶発光ダイオードの作製

4.1	緒言	7 9
4.2	ZnO 表面フォトリック結晶発光ダイオード構造の提案	7 9
4.2.1	ZnO 透明 p 電極技術	7 9
4.2.2	ZnO 溶液成長技術	8 0

4.2.3	提案する ZnO 表面フォトニック結晶	8 0
4.3	ZnO 表面フォトニック結晶発光ダイオードの設計	8 1
4.3.1	ZnO 透明 p 電極の設計	8 1
4.3.2	ZnO 表面フォトニック結晶の設計	8 5
4.4	ZnO 表面フォトニック結晶発光ダイオードの作製	8 7
4.4.1	プロセス方法	8 7
4.4.2	作製した ZnO フォトニック結晶の評価	8 9
4.5	表面 ZnO フォトニック結晶発光ダイオードの特性	9 1
4.6	結言	9 4
	参考文献	9 5

第 5 章 NF_3 アニールによる GaN 系薄膜からの水素除去

5.1	緒言	9 7
5.2	GaN 中における残留水素と従来の水素除去技術	9 8
5.2.1	p 型 GaN を実現する従来技術	9 8
5.2.2	GaN 中における水素の物理	9 8
5.2.3	従来の水素除去アニール技術	1 0 0
5.3	水素除去のための雰囲気ガスとしての NF_3 の提案	1 0 4
5.4	実験方法	1 0 5
5.5	Mg ドープ GaN 系薄膜の水素除去（表面保護膜なし）の検討結果	1 0 6
5.5.1	GaN:Mg 薄膜	1 0 6
5.5.2	AlGaIn:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜	1 0 9
5.6	Mg ドープ GaN 系薄膜の水素除去（表面保護膜あり）の検討結果	1 1 1
5.6.1	表面保護膜/GaN:Mg 薄膜	1 1 2
5.6.2	表面保護膜/AlGaIn:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜	1 1 3
5.7	残留水素濃度と正孔濃度の理論的解析	1 1 5
5.7.1	解析モデル	1 1 5
5.7.2	解析結果と考察	1 1 5
5.8	結言	1 1 7
	参考文献	1 1 9

第6章 GaN系青紫レーザーダイオードの劣化解析

6.1 結言	1 2 2
6.2 GaN系青紫レーザーダイオード緩慢劣化に対する解析手法の提案	1 2 2
6.2.1 レーザダイオードのデバイス特性の解析的モデル	1 2 2
6.2.2 レーザダイオードの緩慢劣化の解析手法提案	1 2 4
6.3 GaN系青紫レーザーダイオードの劣化解析の結果	1 2 7
6.3.1 エージング前後での比較	1 2 7
6.3.2 エージング中の時間発展解析	1 3 2
6.4 結言	1 3 9
参考文献	1 4 0

第7章 総括

7.1 本研究のまとめ	1 4 2
7.2 将来展望	1 4 6
参考文献	1 4 8

謝辞	1 4 9
----	-------

研究業績	1 5 0
------	-------

学術論文

国際学会発表

国内学会発表

第1章 序論

1. 1 背景

本節では我々の生活を支える半導体発光デバイスである発光ダイオード (Light-Emitting Diode : LED) とレーザダイオード (Laser Diode : LD) について、本研究に関係する GaN (Gallium Nitride) 系半導体を中心に、その応用と歴史について述べる[1-3]。

LED は半導体における電子・正孔の再結合発光に基づくため、従来の熱発光や放電を利用した電球や蛍光灯より動作電圧が低く発光効率が高く、小型でありながら寿命が長く信頼性も高い、という特徴をもつ。発光波長が赤外 (波長 780nm~) の LED は赤外線リモートコントロールや短距離通信に、長波長可視域 (黄色 590nm~赤色 625nm) のものは表示機や電飾に用いられてきた。LED に用いられる化合物半導体は、赤外用には GaAs 系 III-V 族化合物[4]が、長波長可視域用には AlGaInP 系 III-V 族化合物[5]が発光層に用いられてきた。これらの材料は LED だけでなく赤外 LD[6]と赤色 LD[7]を可能とし、小型で高信頼性のレーザ光源として、コンパクト・ディスク (Compact Disk : CD) や DVD (Digital Versatile Disc) に用いられ、大量のデータを基礎とする現代生活において、不可欠な高密度データ記録装置の実現に寄与している。さらに、光の3原色 (red-green-blue : RGB) 光源を全て LED により実現するフルカラーの表示や、赤色よりも短波長の LD により高密度高精細映像を記録できる次世代光ディスクが望まれた。

LED や LD のように、発光層へ電氣的に注入した電子と正孔の再結合による発光を利用しているデバイスにおいて、発光波長は発光層材料の電子構造、具体的には伝導帯端と価電子帯端とのエネルギー差、バンドギャップによって決まる。緑色 (波長 550nm) や青色 (波長 450nm) の発光ダイオードを実現するためには、バンドギャップが 2.3~2.8eV の直接遷移の化合物半導体が必要である。しかし、バンドギャップが大きなワイドギャップの化合物半導体においては、材料特性の壁があった。

1. 1. 1 初期のワイドギャップ化合物半導体の研究

間接遷移である GaP 系 III-V 化合物へ、等電子 (isoelectronic) トラップとして N をドーピングすることで、緑色 LED が開発され[8, 9]、実用化された。GaP 系緑色 LED は等電子トラップを介した再結合発光であるため、バンド端再結合発光を用いる AlGaInP 系赤色 LED より内部量子効率が低かった。しかし、人間の視感度は緑色において最大で赤色よりも高いため、GaP 系緑色 LED は実用上必要な輝度を得ることが可能であった。ただし、緑色 LED の消費電力低減や、さらには青色 LED、青色/緑色 LD の実現には、直接遷移の半導体材料の開発が必要であった。

直接遷移の半導体材料として、ZnSe 系 II-VI 族化合物と GaN 系 III-V 族化合物が研究された。ZnSe

(正確には ZnS との混晶である ZnSSe) に対して格子整合する成長基板として、GaAs 基板が入手できた。一方、GaN は格子整合する適当な成長基板がなかったため、ZnSe 系の方が結晶成長開発において先行していた。ワイドギャップ半導体において困難と当初想定された p 型化が、ZnSe 系に対する N ドーピング技術を開発することにより実現した[10]。その結果、発光デバイスの高効率化に必須である pn 接合形成が ZnSe 系において可能となり、ZnSe 系を用いた青色 LED[11]や青緑色 LD が実現された[12]。

ZnSe 系の LED や LD の商品化のために多くの精力的な研究開発が行われたが、実用的な寿命を得ることが困難であった。当初は GaAs 基板/ZnSSe 成長層界面で発生した積層欠陥の低減が、課題であった[13]。なぜならば、デバイス動作中の非発光再結合により積層欠陥が増殖し、急速内部劣化が発生したからである[14, 15]。結晶成長技術の地道な改善により、LD の活性領域（電流注入し発光させる領域）中の積層欠陥が実質的になくなり、ZnSe 系 LED の寿命は室温で 1 0 0 時間まで伸びた[16]。次の課題は緩慢劣化の抑制であった。緩慢劣化の原因は、点欠陥が非発光再結合により増殖することであった[14, 15]。そこで発光層中の点欠陥の低減が懸命に実行され、ZnSe 系 LED の室温での動作時間は 5 0 0 時間まで到達した[17]。

しかし、1 9 9 6 年に室温においてパルス発振[18]、つづけて連続波 (Continuous-Wave : CW) モード発振[19]を達成した GaN 系 LD の急速な台頭により、ZnSe 系 LD の研究開発は下火となった。ZnSe 系化合物の脆弱性が、ZnSe 系発光デバイスの長寿命化において本質的な課題であった。その脆弱性を解決するために、脆弱な ZnSe へ原子結合力が強い BeSe や BeTe を混晶させた材料を p クラッド層と発光層に用いることが検討された。その結果、点欠陥の発生と増殖が抑制され、2004 年には ZnSe 系 LED の信頼性は劇的に向上した[20]。しかし、高輝度の青色 LED が GaN 系により 1 9 9 4 年に実現され[21]、青色/緑色 LED の研究開発の中心は GaN 系に移行した。

1. 1. 2 GaN 系化合物半導体の開発

GaN 系化合物の低欠陥ホモ・エピタキシャル成長に不可欠な GaN 基板は、開発当初は製造が困難であった。そこで、サファイア基板上で GaN の結晶成長が検討された。サファイア基板は結晶構造が菱面体晶系であるが、c 面内では c 軸成長 GaN と同じ六回対称性を有するためである。しかしながら、サファイアと GaN では格子定数差が大きいため、低欠陥の GaN 結晶を得ることが困難であった。AlN もしくは GaN の低温成長バッファ層の開発によって、ようやく欠陥密度を低減することに成功し[22, 23]、低抵抗の p 型化も実現した[24, 25]。発光デバイスに必要な pn 接合が可能となったことで、1 9 9 4 年には GaN 系青色 LED が商品化された[26]。GaN 系緑色 LED も 1 9 9 5 年には実用化され[27]、日中の屋外でも視認可能な高輝度フルカラー表示が可能となり、LED ディスプレイや信号灯などに GaN 系 LED が広く用いられるようになった。

さらに画期的な技術として、白色 LED が開発されたことが挙げられる[28]。この技術は、青色 LED チップ上に黄色蛍光体 YAG:Ce (Ce^{3+} 添加イットリウムアルミニウムガーネット) を集積させるものである。この白色 LED においては、青色 LED チップからの青色光と、青色の一部の光量で YAG:Ce を励起させて得られる黄色光とを組み合わせることにより、補色の関係を利用して白色光を得る。白色 LED は、従来のランプや蛍光体と比べて、小型で寿命が長く、駆動電圧が低いなどの特徴を有する。そのため、携帯電話やスマートフォンなどの携帯端末用に、小型液晶ディスプレイのバックライト光源として白色 LED は爆発的に普及した。さらに、青色 LED の高効率化と高出力化に伴い、白色 LED の用途は TV 用大型液晶ディスプレイのバックライトまで拡大している。また、医療用として、カプセル型内視鏡の光源 [29] や外科手術用ヘッドランプ [30] への白色 LED 応用が進んでいる。白色 LED の自動車応用として、日中走行中に安全のため点灯する DRL (Daytime Running Light) は 2004 年に[1]、ヘッドライトは 2008 年に商品化された。このような応用範囲の広がりによる量産の結果、GaN 系 LED は急速に低コスト化した。さらには、青色/白色 LED の電力変換効率が向上し白熱電球を超え、社会の省エネ意識が高まることにより、白色 LED を用いた照明 (LED 照明) が 2011 年、急激に市場を拡大した。

GaN 系 LED の代表的な応用例を、図 1-1 に示す。



図 1-1 GaN 系発光ダイオードの代表的な応用例

低抵抗 p 型化が達成されたことにより、GaN 系 LD も急速に開発が進んだ。1996 年にサファイア基板上成長 GaN 系青紫 LD が、室温発振を達成した[18, 19]。GaN 基板が 2001 年に商品化され、結晶成長膜の低欠陥化とデバイスの高放熱化などの技術革新により、GaN 系青紫 LD の長寿命化と高出力化が実現した[3]。その結果、DVD に次ぐ次世代高密度光ディスク (BD: Blu-ray Disc) が、2003 年に GaN 系青紫 LD を用いて商品化されるに至った。BD によりハイビジョン映画の録画も可能となり、我々の映像生活を大きく変えた。また、GaN 系青色 LD を用いたレーザプロジェクタも、商品化さ

れている。持ち運び用の小型プロジェクタや据え置き型の中型プロジェクタの青色光源として、GaN 系 LD が採用されている。さらには、現在は第二次高調波（SHG：Second Harmonic Generation）レーザが用いている緑色レーザ光源用に、GaN 系緑色 LD が盛んに研究開発されている。

このように GaN 系半導体発光素子は 21 世紀を支える有望な半導体材料として期待され、さらなる材料・プロセス技術の進展及びデバイス特性の向上が求められている。

1. 2 GaN 系発光素子の課題

上記のように GaN 系発光素子、特に LED は照明用途として急速に需要が拡大しているが、さらなる高効率化・消費電力低減・信頼性向上が必要である。LED においては、チップ内部で発生した光をチップ外部に取り出す光取出し効率の向上が課題である。また、GaN 系発光素子、特に p 型層をリッジ状に形成し電流狭窄させる LD においては、p 型層の低抵抗化によるジュール損失の低減が課題である。さらに、GaN 系 LD においてはデバイス劣化の物理に関しては不明な点が多く、信頼性向上には劣化メカニズムの解明が必須である。

本章では上記の課題である、LED における光取出し効率の向上、残留水素除去による Mg アクセプタの活性化、GaN 系 LD の信頼性向上について説明する。

1. 2. 1 GaN 系発光ダイオードにおける光取出し効率の向上

本節では、まず LED の発光効率の定義と、その制限要因について説明する[2]。その後、発光効率を制限する、チップ表面での全反射現象について述べる。

白色光源を前提とした照明工学での発光効率は、人間が感じる視感度を基準とした光量であるルーメン（lm、光束）を、投入したエネルギーである入力電力で割った値、lm/W で定義される。この効率はバックライトや照明に用いられる白色 LED の性能比較にとって重要な効率であるが、波長に対する人間の視感度に大きく依存する数値でもある。青色 LED と蛍光体を組み合わせる場合、同じ青色 LED チップを用いても、蛍光体の種類や量などによって色温度が異なり、lm/W の値が異なる。

青色 LED のように発光波長が例えば 450nm と決まっている場合、視感度の問題は無視でき、LED からの光出力を得るための電力の効率である電力変換効率、あるいはウォールプラグ効率を議論することができる（厳密には発光波長のスペクトル幅が電力変換効率の差異を生むが、実際上は無視できる）。この効率は、蛍光体と分離して LED チップのエネルギー効率を評価する値として用いられる。

本節で説明する LED における各種の効率を、図 1－2 に模式的にまとめる。図 1－2 において、上段が各種の効率を説明するための模式図であり、下段が各種の効率の定義と関係をまとめたものである。以下、LED における効率を詳細に説明する。

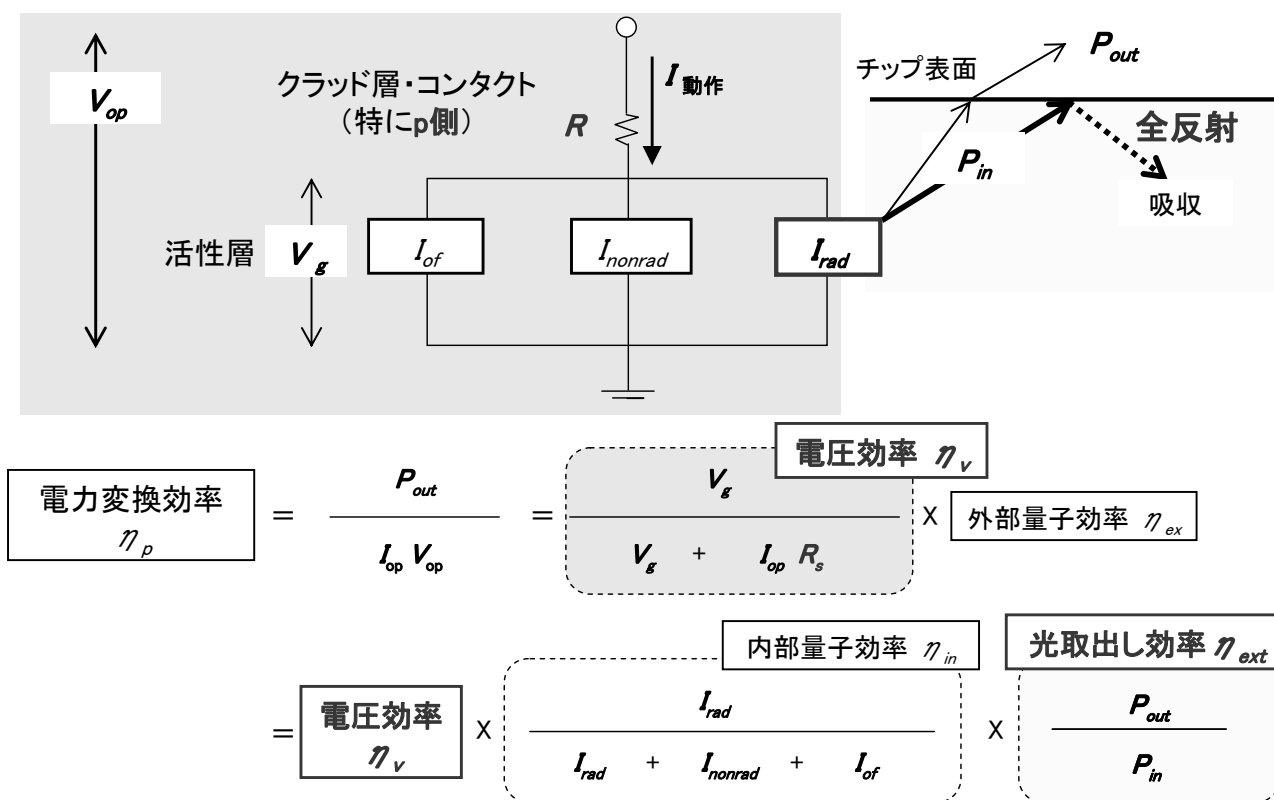


図 1-2 発光ダイオードにおける各種の効率

電力変換効率 η_p は、光出力を P_{out} 、動作電流 I_{op} と動作電圧 V_{op} を用いて、以下のように定義される。

$$\eta_p = \frac{P_{out}}{I_{op} V_{op}} \quad (1-1)$$

さらに LED においては、電力変換効率 η_p からシリーズ抵抗などの電気的特性に由来する電圧効率 η_v を分離し、光学的特性として外部量子効率 η_{ex} を評価することも多い。 η_v は、発光層からバンドギャップ端発光に必要な電圧 V_g (バンドギャップ・エネルギーを電圧に単位変換した値) に対して、LED チップに印加する電圧 V_{op} との比である。バンドギャップ端発光には発光スペクトル幅があるため、厳密には V_g を求めるにはその幅を考慮する必要がある。ただし、実際上は、発光波長の中心波長を代表値として、 V_g を近似的に求める。

LED のシリーズ (直列) 抵抗を R_s とすると、 η_v は

$$\eta_v = \frac{V_g}{V_g + I_{op} R_s} \quad (1-2)$$

である。 $V_{op} = V_g + I_{op} R_s$ であるので、(1-1) 式は、以下のように書き直すことができる。

$$\eta_P = \frac{P_{out}}{I_{op}V_{op}} = \frac{P_{out}}{I_{op}(V_g + I_{op}R_s)} = \frac{V_g}{V_g + I_{op}R} \frac{P_{out}}{I_{op}V_g} = \eta_v \eta_{ex} \quad (1-3)$$

ジュール損失 $I_{op}R_s$ は GaN 系 LED においては、素子構造にも因るが一般的には、p 型層のバルク抵抗とコンタクト抵抗に大半が起因する。なぜならば、p 型 GaN 層の正孔の移動度が低く、正孔密度が制限されているためである。p 型 GaN の低抵抗率化の課題については、1.2.2 節でさらに説明する。

外部量子効率 η_{ex} とは、発光層に注入した電子と正孔から、どれだけの割合のフォトンが LED チップ外に放出されるかを示す数値である。従って η_{ex} は、電子と正孔からどれだけの割合のフォトンが LED チップ内部で生成されるかを示す効率である内部量子効率 η_{in} と、生成されたフォトンが LED チップから取り出される光取出し効率 η_{ext} の積である ($\eta_{ex} = \eta_{in} \eta_{ext}$)。従って、(1-3) 式は下記のように書き直すことができる。

$$\eta_{ext} = \frac{P_{out}}{I_{op}V_g} = \frac{I_{rad}V_g}{(I_{rad} + I_{nonrad} + I_{of})V_g} \eta_{ext} = \eta_{in} \eta_{ext} \quad (1-4)$$

$$\eta_{in} = \frac{I_{rad}}{I_{rad} + I_{nonrad} + I_{of}} \quad (1-5)$$

ここで I_{rad} は発光層中においてフォトン発生に寄与する発光再結合電流、 I_{nonrad} は発光層中における欠陥などでの非発光再結合電流である。 I_{of} は発光層からキャリア（主に電子）がクラッド層へオーバーフローするオーバーフロー電流であり、オーバーフローが大きくなる高電流注入時や高温動作時には無視できない項である。

内部量子効率 η_{in} は、 I_{of} を無視できるとすれば、 $\eta_{in} \doteq I_{rad} / (I_{rad} + I_{nonrad})$ とみることができる。 η_{in} は LED 開発において、発光層結晶成長の高品質化の指標として用いることができる。実際には η_{in} は LED 内部で生じている過程の効率であり、直接測定することはできない。しかし、デバイス構造を同一として外部量子効率を比較する、あるいは極低温における η_{in} を 100% として室温での外部量子効率と比較するなどの工夫により、 η_{in} を見積もることができる。GaN 系青色 LED においては GaAs 系や AlInGaP 系の LED と同様に、結晶成長技術の向上とキャリア閉じ込めの設計により、 η_{in} は 90% 以上を達成していると報告されている。

光取出し効率 η_{ext} は、チップ表面における全反射により制限されている。LED を構成する半導体の屈折率が高いほど、全反射による制限が大きい。単純にチップ表面からの光取出し効率を見積もると、屈折率が 3.4 の GaAs 系 LED においては約 2%、屈折率が 2.5 の GaN 系 LED においては約 4% と非常に低い。この光取出し効率 η_{ext} の制限は赤外や長波可視域の LED 時代からの課題であるが、低コスト化の要求が厳しく、それほど高効率・高出力を求められなかったこともあり、そのまま持ち越されている。しかし、照明用途として省エネ要求が大きい白色 LED、すなわち青色 LED においては、 η_{ext} の向

上が強く要望されている。

前述したように、LED において最も電力変換効率 η_p を制限している光取出し効率 η_{ext} について、その物理を説明する。発光ダイオードが利用する光は、電子と正孔の再結合により発生する自然放出光である。そのため、発光層において発生した光は、基本的には全方位的に放射される。LED チップからの光取出しは、LED チップ表面への入射角 θ （垂直入射の場合を 0° ）によって決まる。 $\theta < \theta_c$ の場合、LED チップ内外の屈折率差によってフレネル反射が生じる。垂直入射の場合のフレネル反射率 $R(\theta=0)$ は

$$R(\theta=0) = \frac{(n_s - n_{air})^2}{(n_s + n_{air})^2} \quad (1-6)$$

である。ここで n_s 、 n_{air} はそれぞれ、LED チップを構成する半導体（GaN や GaAs など）と LED チップ外の空気の屈折率である。 n_s は GaN で 2.5、 n_{air} は 1 であるので、 $R(\theta=0) = 18\%$ である。逆に言えば、垂直入射した場合、82%の光量は LED チップ外部へ放射される。誘電体膜を LED チップ上に形成し無反射（Anti Reflection：AR）コートを施すことにより、比較的容易にフレネル反射は低減できる[1]。

光取出し効率 η_{ext} に深刻な影響を与えるのは、全反射である。 $\theta \geq \theta_c$ で入射した光は LED チップ表面で全反射（反射率 100%）され、LED チップ内部の発光層や金属電極により吸収され最終的には熱として失われる。 θ_c は、 n_s と n_{air} によって下式で決まる[1]。

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_{air}}{n_s}\right) \approx \frac{n_{air}}{n_s} \quad (1-6)$$

GaN 系 LED においては、 $\theta_c = 23.6^\circ$ となる。直感的には、 θ を最大 90° としても、 $23.6^\circ / 90^\circ = 26\%$ の光が全反射を受けず LED チップに取り出すことができるように思われる。しかし、第 2 章で詳述するように、 θ が大きいほど立体角が大きくなり、発光層から放射される全光束のうちに占める割合が多くなる。立体角が大きい光が全反射されるため、チップ外へ取出せる効率 η_{ext} は非常に小さくなる。具体的には、 $\theta < \theta_c$ 内でフレネル反射率 $I(\theta) = 100\%$ だと単純化した場合、 η_{ext} は

$$\eta_{ext} = \frac{1}{2}(1 - \cos\phi_c) \approx \frac{n_{air}^2}{4n_s^2} \quad (1-7)$$

と求めることができる[1]。上式で計算すると、GaN 系 LED においては、LED が立方体の場合に 6 面ある光取出し面のうち、1 面当たりに対する光取出し効率は、 $\eta_{ext} = 4.2\%$ と非常に低い値となる。

入射角 $\theta < \theta_c$

入射角 $\theta \geq \theta_c$

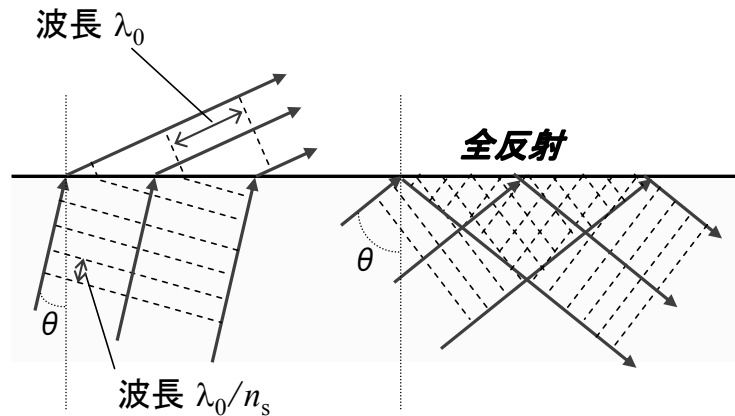


図 1 - 3 全反射現象の物理

全反射現象は図 1 - 3 のように、光の位相によって理解できる。屈折率 n である材料中の光の波長 λ は、真空中での波長を λ_0 とすると、 $\lambda = \lambda_0 / n$ となる。すなわち、 n が高い半導体 (GaN の場合 $n = 2.5$) からなる LED 内部で発生した光の λ は、空气中 (真空中) の波長 λ_0 と比べ非常に短い。LED チップ表面を光が透過する場合、位相条件、すなわちチップ表面に平行な方向に対する位相がチップ内外において整合する必要がある。そのため、LED チップ外へ伝搬する光は、LED チップ表面側へ屈折する。 $\theta \geq \theta_c$ の場合、チップ内の伝搬モードとチップ外部の伝搬モードとはどのように屈折しても位相が整合できないため、全反射が発生する。

このように全反射現象は、屈折率の高い半導体中で発生する光の本質的な性質に根ざしているため、根本的な解決が困難である。従来、LED チップ表面を荒らす技術により、LED チップ表面での光の位相を乱し全反射現象緩和させることが提案されている [31]。しかし、ウェハ面内で均一に再現性よく表面荒らしを行うことは困難であり、LED の製造歩留まりを低下させる要因となる。

1. 2. 2 残留水素除去による Mg アクセプタの活性化

GaN 系 LD のシリーズ抵抗 R_s は主に、p 型層のバルク抵抗と p コンタクト抵抗が占める。GaN 中の Mg アクセプタ準位は約 0.2 eV と深い[32-34]。また、Mg を高濃度ドーピングすると結晶成長中の表面偏析に由来する欠陥[34, 35]が発生するため、最適な Mg ドーピング量が存在する[33] (図 1-4)。その結果、GaN : Mg 中での室温での正孔密度は最大でも $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に留まる。Mg アクセプタを不活性化している残留 H の濃度の低減によって、正孔密度が増加することが期待されている[37]。正孔密度増加は p 型層のバルク抵抗だけでなく、p コンタクト抵抗を低減する上でも重要である。

第 5 章で詳述するが、結晶成長時の原料やキャリアガスから、Mg ドーピング濃度 (10^{20} cm^{-3} 台) と同じ濃度だけの H が GaN 系薄膜に取り込まれる。成長直後では、この残留 H が Mg アクセプタを不活性化している。残留 H を除去する技術として N_2 アニール法が開発され、p 型 GaN 系薄膜が実現したが、依然として 10^{18} cm^{-3} 台の H が残留している。第 6 章で明らかにするように、残留 H の拡散が GaN 系 LD の内部劣化を招いている可能性が高い。

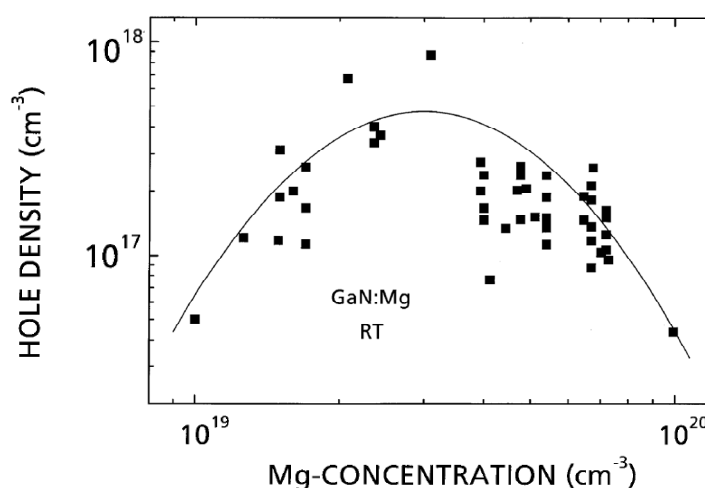


図 1-4 GaN 中における正孔密度の、Mg アクセプタ濃度依存性 [33]

残留 H の濃度をさらに低減させるための単純な手段は N_2 アニールの温度を上昇させることであるが、アニール温度の上昇には GaN 系薄膜へダメージを引き起こすリスクがある。実際に、高温処理により InGaN 発光層の内部量子効率が低下することが報告されている[38] (図 1-5)。図 1-5 から分かるように、In 組成が高いほど内部量子効率の低下が大きい。これは、In-N 間の化学結合力が Ga-N 間より弱いため、In 組成が高いほど InGaN 発光層が熱分解しやすくなるためである。あるいは、高温処理により表面が劣化することが知られており[39]、p コンタクト抵抗が増加するおそれもある。これらの制限のため、実際上は残留 H の濃度を 10^{18} cm^{-3} 以下に低減することは困難であった。

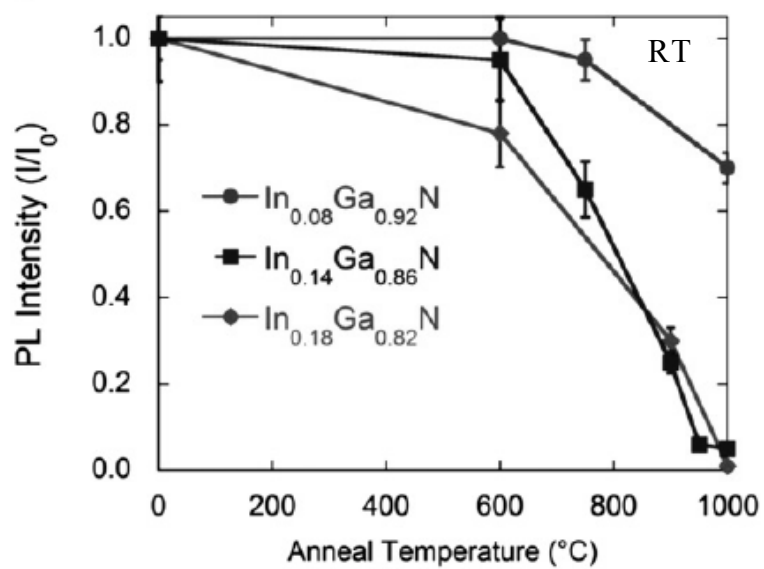


図 1 - 5 InGaN 発光層の PL 強度の、アニールによる低下 [38]
 アニール雰囲気は 1atm の N_2 、アニール時間は 15 分

1. 2. 3 GaN 系レーザダイオードの信頼性向上

GaN 系青紫 LD は、低貫通転位密度 (10^6cm^{-2} 台) GaN 基板の実現などにより信頼性が向上された[40]が、その劣化メカニズム、特に内部劣化は完全には解明されていない。ここで内部劣化とは、LD の光出力端面の劣化ではなく、動作電流がエージングにより徐々に増加する緩慢劣化である。GaAs 系や InP 系の従来 LD における故障モードを、図 1-6 に示す[14]。従来 LD においては、貫通転位の自己増殖による急速劣化は深刻な課題であった[14, 15]。一方、GaN 系 LD においては、貫通転位が 10^9cm^{-2} 台と高密度に存在するサファイア基板上成長の場合でも、貫通転位に由来する急速劣化は報告されていない[41]。GaN 中においては、貫通転位は非発光再結合中心として機能するもののほとんど移動しないため、エージング時に増殖しないと考えられている[42]。

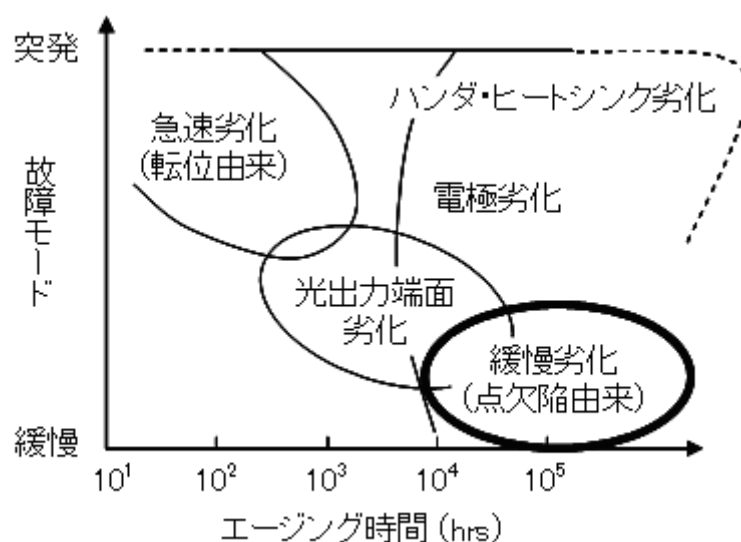


図 1-6 GaAs 系や InP 系におけるレーザダイオードにおける故障モード[14]

その一方、緩慢劣化は GaN 系 LD でも観測されている (図 1-7)。従来 LD と同様に、InGaN 発光層における非発光再結合がエージング中に増加することが、緩慢劣化の原因であると推測されていた[41, 43, 44, 45]。ただし、本研究の以前に、エージングにより GaN 系 LD 中において非発光再結合が増加することは実証されていなかった。また、GaN 系 LD の緩慢劣化を引き起こす非発光再結合中心が何であるかについて、解明されていなかった。

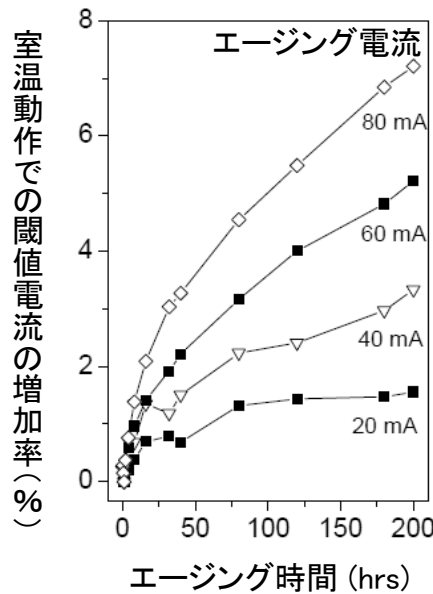


図 1-7 GaN 系青紫レーザダイオードにおける内部劣化による閾値電流の増加 [44]

エージング条件はケース温度 70°C での定電流駆動

従来の LD において緩慢劣化に関与する非発光再結合中心は点欠陥である。ここで述べる点欠陥は、結晶空孔、格子間原子だけでなく不純物も含む。GaN 系 LD においては Mg の拡散が、緩慢劣化の原因であると指摘されていた[41]。一般的に GaN 中における点欠陥のバルク拡散速度は小さいが、例外的に Mg が 900°C 以上の高温において、バルク拡散（転位ではなく結晶内部の点欠陥を介して拡散）の拡散速度が大きいことが知られているからである[46]。また、Mg は p 型層にアクセプタとして高濃度（ 10^{20}cm^{-3} 台）にドーピングされているため、緩慢劣化に関与する不純物として想定されることは自然であった。しかし、動作中にチップ温度が 200°C を超えない GaN 系 LD 中において、Mg がバルク拡散するとは考えにくい。そこで、Mg が貫通転位を通じて拡散していることが提案された[41]。実際に貫通転位が多数存在するサファイア基板上成長 GaN 系青色 LED において、エージングによる Mg 拡散が、二次イオン質量分析計（Secondary Ion Mass Spectroscopy：SIMS）により観測された[45]。しかしながら、貫通転位が低減し、不純物拡散が生じる活性領域（発光層へ電流注入し発光させる領域）が幅数 μm の GaN 系 LD においては、Mg 拡散の実証は困難である。なぜならば、この幅は SIMS 分析を行うには狭い。また、緩慢劣化に関与する点欠陥の密度は小さいと想定され、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscopy：TEM）を用いても点欠陥を検出することは困難である。

1. 3 本研究の目的とアプローチ

これまで述べたように、GaN 系青色 LED においては、全反射の緩和による光取出し効率向上が必須である。従来の表面荒らしよりも制御性よく、光取出し効率向上を実現することが実用化には重要である。GaN 系発光素子の電力変換効率を向上するためには、p 型層の低抵抗化も重要である。InGaN 発光層の熱分解を抑制しつつ残留水素を除去するためには、従来よりも効率的な水素除去プロセスが求められる。GaN 系 LD の信頼性向上には、緩慢劣化のメカニズムを解明し、効果的な対策を行うことが重要である。

本論文ではまず、GaN 系青色 LED における光取出し効率を向上するための手法として、フォトニック結晶について検討した結果を述べる。具体的には、チップ表面にフォトニック結晶構造を形成した GaN 系青色 LED について検討した。同技術は、2 次元周期構造であるフォトニック結晶の回折作用により、チップ表面での全反射を緩和し光取出し効率を向上させるものである。同技術を用いて、青色 LED へのフォトニック結晶構造の形成と、屈折率が高く光取出し効率を効果的に向上させるフォトニック結晶材料とを検討し、GaN 系青色 LED における光取出し効率の向上を目指す。

本研究では、化学的に安定でエッチングが困難な GaN に対して、表面フォトニック結晶構造の形成を検討する。さらに、GaN 系青色 LED 上に表面フォトニック結晶構造を形成するためのデバイス技術として、表面フォトニック結晶構造と両立する電極構造を検討する。また、従来の LED においても困難であった、光取出し効率と内部量子効率を分離する解析手法についても取り組む。その結果、表面フォトニック結晶による光取出し効率向上を、明確に実証する。

また本研究では、効率的な残留水素除去プロセスについて検討した結果を述べる。まず、水素除去が、GaN 表面からの水素脱離により律速されていることに着目する。そこで、水素脱離を促進する雰囲気ガスとして、 NF_3 を採用したアニール技術を提案する。そして実験により、従来の N_2 アニールよりも効率的な水素除去が、 NF_3 アニールにより可能であることを実証する。

さらに本研究では、GaN 系 LD の緩慢劣化を解明するための取組みについても報告する。まず、LD の緩慢劣化を解析する手法を提案する。そして、この解析手法を用いて、GaN 系 LD においてエージングにより非発光再結合が増加することを実証する。さらに、非発光再結合を増加させる原因と考えられる点欠陥の拡散について、拡散劣化モデルを提案し解析する。この解析により、緩慢劣化に関与する非発光再結合中心の拡散係数を抽出する。得られた解析結果により、GaN 系 LD における緩慢劣化のメカニズムを解明することを目指す。

1. 4 本論文の構成と概要

本章に続く第2章では、表面フォトニック結晶による光取り出し技術について、光取り出し効率向上の原理と、本論文で検討した表面フォトニック結晶の設計技術について解説する。波数概念により全反射現象を捉えなおし、フォトニック結晶による光取り出し効率向上を説明する。フォトニック結晶に関して様々な構造を検討し、本研究で取り組んだ表面フォトニック結晶の利点を述べる。また、表面フォトニック結晶の設計技術として採用した、厳密結合波解析法（Rigorous Coupled Wave Analysis: RCWA）法と呼ばれる電磁場解析手法について説明する。そして、光取り出し効率の計算方法と表面フォトニック結晶の基本的な設計結果を述べる。

次に、GaN 系 LED に対して、チップ表面の p 型 GaN をドライエッチングして表面フォトニック結晶構造を形成することを検討する。p 型 GaN を直接パターンニングする場合、p コンタクト面積低下によるシリーズ抵抗増加への対策が必要である。その対策として、透明電極により GaN 表面フォトニック結晶構造の表面全面を覆い、p コンタクト面積増加を狙う新規構造を提案する。実際に LED を作製し、GaN 表面フォトニック結晶による外部量子効率増加が実現したことを述べる。さらに、光取り出し効率と内部量子効率を分離する解析により、表面フォトニック結晶により光取り出し効率が向上することを実証する。一方、ドライエッチングにより内部量子効率が低下し、コンタクト面積低下により p コンタクトが増加する課題についても述べる。その解決方法として、GaN 裏面フォトニック結晶と ZnO フォトニック結晶、p コンタクト抵抗低減のための水素除去について提案する。

第3章では前章で提案した、GaN 裏面フォトニック結晶青色 LED について述べる。本章では、GaN 裏面にフォトニック結晶構造を形成するための、新規プロセス技術を提案し検討する。具体的には、凹凸を形成した Si 基板（モールド基板）上に GaN 系 LED 薄膜を結晶成長させ、選択エッチングにより基板のみを除去することにより、基板凹凸パターンを GaN 裏面に転写するというモールド転写プロセスを検討する。上記のモールド転写プロセスは、ダメージなくフォトニック結晶構造を形成できることに加え、凹凸基板上成長により結晶欠陥が低減できると期待できる。本章では、作製した発光ダイオードの構造、作製プロセス、得られたデバイス特性について述べる。本研究で初めて、モールド転写プロセスを用いたフォトニック結晶構造の形成を実現する。上記の検討により、発光層へのダメージ無しに、フォトニック結晶による光取り出し効率の向上を実現する。また、光取り出し効率と内部量子効率の分離解析により、結晶欠陥低減による内部量子効率向上も実証する。

第4章では第2章で提案した、ZnO 表面フォトニック結晶青色 LED を作製した結果について述べる。ZnO 表面フォトニック結晶構造は、透明 p 電極上に形成する。表面フォトニック結晶構造として、垂直性の良い c 軸配向 ZnO を、選択成長により周期構造状に形成する。溶液成長という低温プロセスを用いて ZnO 表面フォトニック結晶構造を形成することにより、下地の透明 p 電極の p コンタクトを増

加させることなく、フォトニック結晶により光取出し効率が向上できると期待できる。本章では、作製した発光ダイオードの構造、作製プロセス、得られたデバイス特性について述べる。上記の結果、pコンタクト抵抗の増加なしに、ZnO 表面フォトニック結晶による光取出し効率の向上を実現する。

第5章では、まず GaN 系薄膜における残留水素の問題と、従来の水素除去技術について解説する。すなわち、GaN 中へアクセプタとしてドーピングした Mg が、結晶中に残留した H によって不活性化されていることを述べる。水素除去としてアニール技術が一般的に普及し低抵抗化を実現しているが、GaN へのダメージのためにアニール時間・温度が制限され、高濃度の H が残留していることを述べる。さらに、GaN からの H 除去は、表面における H 脱離が律速していることを説明する。そして、これらの知見に基づき、残留水素を効果的に除去する新規技術として、NF₃ アニール法を提案する。同技術は、水素と反応しやすい NF₃ を用いることにより、GaN 系薄膜における水素除去の律速過程である表面からの水素除去を促進するものである。実験により NF₃ アニール法を検討し、従来の N₂ アニールよりも効率的に、残留水素濃度を除去できることを実証する。

第6章では、GaN 系青紫 LD の内部劣化を解析した結果を説明する。本章では、量産現場でも応用しやすい簡便なデバイス劣化解析技術として、LED と同様の内部量子効率の解析手法を用いる。上記の解析の結果、GaN 系青紫 LD の内部劣化が、非発光再結合中心の増加に起因することを初めて実証する。また、拡散モデルを提案し内部劣化を解析することにより、上記の非発光再結合中心増加に残留 H の拡散が関与している可能性が高いことを初めて指摘する。従って、本研究で実現した NF₃ アニール法による残留 H 濃度の低減技術が、LD だけでなく LED も含めて、Mg ドープ GaN 層を必須とする GaN 系発光デバイスのさらなる信頼性向上に寄与すると期待できる。

第7章は結論であり、本研究で取り組んだ GaN 系発光素子の高効率化と信頼性向上にむけた、フォトニック結晶構造を形成した LED の試作結果、新規水素除去技術である NF₃ アニールの検討結果、さらには LD 劣化解析結果について要約する。最後に将来に向けての展望を添え、本論文の結びとする。

参考文献

- [1] E. F. Shubert, *Light-Emitting Diodes*, second edition, Ch. 1, p. 156, Cambridge University Press, 2nd Edition, Cambridge, UK, 2006.
- [2] 高橋清 監修, 長谷川文夫・吉川明彦 編著, ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス, 森北出版, 東京, 日本, 2006.
- [3] T. Ueda, Ph.D. thesis, Ch. 1, Kyoto University, Kyoto, Japan, 2010.
- [4] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 9, p. 366, 1962.
- [5] C. P. Kuo, R. M. Fletcher, T. D. Osentowski, M. C. Lardizabal, M. G. Craford, and V. M. Robbins, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, p. 2937, 1990.
- [6] I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy, and S. Sumski, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 17, p. 109, 1970.
- [7] Y. Kawamura, H. Asahi, H. Nagai, and T. Ikegami, *Electron. Lett.*, vol. 19, p.163, 1983.
- [8] R. A. Logan, H. G. White, and F. A. Trumbore, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 10, p. 206, 1967.
- [9] R. A. Logan, H. G. White, and W. Wiegmann, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 13, p. 139, 1968.
- [10] K. Ohkawa, T. Karasawa, and T. Mitsuyu, *J. Cryst. Growth*, vol. 111, p. 797, 1991.
- [11] K. Ohkawa, A. Ueno and T. Mitsuyu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, p. 3873, 1991.
- [12] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, and H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, p. 1272, 1991.
- [13] S. Guha, J. M. DePuydt, J. Qiu, G. E. Hofler, M. A. Haase, B. J. Wu, and H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, p. 3023, 1993.
- [14] M. Fukuda, *Reliability and Degradation of Semiconductor Lasers and LEDs*, Artech House, Norwood, MA, USA, 1991.
- [15] O. Ueda, *Reliability and Degradation of III-V Optical Devices*, Norwood, Archtech House, Norwood, MA, USA, 1996.
- [16] S. Taniguchi, T. Hino, S. Itoh, K. Nakano, N. Nakayama, A. Ishibashi, and M. Ikeda, *Electron. Lett.*, vol. 32, p.552, 1996.
- [17] S. Itoh, K. Nakano, and A. Ishibashi, *J. Cryst. Growth*, vol. 214-215, p. 1029, 2000.
- [18] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, L74, 1996.

- [19] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, Appl. Phys. Lett., vol. 69, p. 4056, 1996.
- [20] T. Nakamura, S. Fujiwara, H. Mori and K. Katayama, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 43, p. 1287, 2004.
- [21] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Appl. Phys. Lett., vol. 64, p. 1687, 1994.
- [22] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett., vol. 48, p. 353, 1986.
- [23] S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 30, L1705, 1991.
- [24] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 28, L2112, 1989.
- [25] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 30, L1708, 1991.
- [26] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 32, L8, 1994.
- [27] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 34, L797, 1995.
- [28] K. Bando, K. Sakano, Y. Noguchi, and Y. Shimizu, J. Light and Vis. Env., vol. 22, p.2, 1998.
- [29] G. Iddan, G. Meron, A. Glukhovsky and P. Swain, Nature, vol. 45, p.417, 2000.
- [30] J. Shimada, Y. Kawakami and Sg. Fujita, Proceedings of SPIE, vol. 4278, p. 165, 2001.
- [31] I. Schnitzer and E. Yablonovitch, C. Caneau, T. J. Gmitter, and A. Scherer, Appl. Phys. Lett., vol. 63, p. 2174, 1993.
- [32] I. Akasaki and H. Amano, J. Electrochem. Soc., vol.141, p. 2266, 1994.
- [33] W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, and R. A. Street, Appl. Phys. Lett., vol. 68, p. 667, 1996.
- [34] P. Kozodoy, H. Xing, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, A. Saxler, R. Perrin, S. Elhamri, and W. C. Mitchel, J. Appl. Phys., vol. 87, p. 1832, 2000.
- [35] D. Cherns, M. Q. Baines, Y. Q. Wang, R. Liu, F. A. Ponce, H. Amano, and I. Akasaki, Phys. Status Solidi B, vol. 234, p. 850, 2002.
- [36] H. Obloh, K. H. Bachem, U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier, A. Ramakrishnan, P. Schlotter, J. Cryst. Growth, vol. 195, p. 270, 1998.
- [37] H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*, vol.1, Ch. 4.9.3, p. 1018, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2009.
- [38] G. T. Thaler, D. D. Koleske, S. R. Lee, K. H. A. Bogart, M. H. Crawford, J. Cryst. Growth, vol. 312, p. 1817, 2010.
- [39] S. M. Myers, B. L. Vaandrager, W. R. Wampler, and C. H. Seager, J. Appl. Phys., vol. 95,

p. 76, 2004.

- [40] T. Ueda, Ph.D. thesis, Ch. 7, Kyoto University, Kyoto, Japan, 2010.
- [41] S. Tomiya, T. Hino, S. Goto, M. Takeya, and M. Ikeda, IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron., vol. 10, p. 1277, 2004.
- [42] L. Sugiura, J. Appl. Phys., vol. 81, p. 1633, 1997.
- [43] L. L. Goddard, M. Kneissl, D. P. Bour, and N. M. Johnson, J. Appl. Phys., vol. 88, p. 3820, 2000.
- [44] M. Meneghini, N. Trivellin, L. -R. Trevisanello, K. Orita, M. Yuri, D. Ueda, E. Zanoni, G. Meneghesso, IEEE International Electron Devices Meeting, 2008 (IEDM 2008), p. 1
- [45] O. H. Nam, K. H. Ha, J. S. Kwak, S. N. Lee, K. K. Choi, T. H. Chang, S. H. Chae, W. S. Lee, Y. J. Sung, H. S. Paek, J. H. Chae, T. Sakong, J. K. Son, H. Y. Ryu, Y. H. Kim, and Y. Park, Phys. Status Solidi A, vol. 201, p. 2717, 2004.
- [46] C. J. Pan and G. C. Chi, Solid-State Electron., vol. 43, p. 621, 1999.

第2章 GaN 表面フォトニック結晶発光ダイオード

2. 1 緒言

第1章において、発光ダイオード (Light-Emitting Diode : LED) の電力変換効率が光取出し効率により大きく制限されており、その原因が全反射にあることを述べた。照明などに用いられている白色 LED のさらなる省エネルギー化には、この光取出し効率を向上することが必須である。光取出し効率向上は、従来 LED においても課題であった。半導体微細加工技術の進展を背景としたフォトニック結晶技術の出現により光取出し効率向上に大きな展望が見えてきたが、実際に GaN 系青色 LED にフォトニック結晶を導入するためには、いくつかの課題があった。

本章では、本研究で取り組む表面フォトニック結晶による光取出し向上技術について、光取出し効率向上の原理と、本論文で検討した表面フォトニック結晶の設計技術について報告する。フォトニック結晶を理解するうえで必要な波数概念を導入し、全反射現象を説明する。様々なフォトニック結晶構造を検討し、GaN 系 LED に導入する構造として表面フォトニック結晶を採用した理由を述べる。また、表面フォトニック結晶とその他の光取出し効率向上技術とを比較し、表面フォトニック結晶の優位点を説明する。次に、表面フォトニック結晶の設計に用いた、厳密結合波解析法 (Rigorous Coupled Wave Analysis: RCWA) と呼ばれる電磁場解析手法について解説し、基本的な表面フォトニック結晶の設計結果を述べる。

さらに、本章では GaN 系 LED に対して、チップ表面の p 型 GaN をドライエッチングして表面フォトニック結晶構造を形成した構造を検討する。そして、p 型 GaN を直接パターンニングすることに伴う、p コンタクト面積低下による p コンタクト抵抗増加への対策を提案する。具体的には、この構造は、透明電極により GaN 表面フォトニック結晶の表面全面を覆うものである。実際に発光ダイオードを作製し、GaN 表面フォトニック結晶による外部量子効率増加が実現したことを述べる。さらに光取出し効率と内部量子効率とを分離する解析により、表面フォトニック結晶により光取出し効率が向上したことを実証する。一方、p 型 GaN のドライエッチングにより内部量子効率が低下し、p コンタクト抵抗増加の回避が困難である課題についても述べる。その解決方法として、GaN 裏面フォトニック結晶と ZnO フォトニック結晶というフォトニック結晶構造と、p コンタクト抵抗低減のための更なる水素除去とを提案する。

2. 2 表面フォトニック結晶による光取出し効率向上の原理

2. 2. 1 全反射とフォトニック結晶

第1章で述べた位相の観点からの全反射の説明を、LED に周期構造がある場合にも拡張するため、波数（はすう、wave number）の概念で捉えなおす。その理由は、以下の通りである。自由空間中における光の伝搬とは異なり、周期構造により回折が発生する状況では、自由空間よりも位相が複雑となり理解が困難になるからである。一方、位相を抽象化した波数概念では、波数と同じ次元の回折ベクトルにより回折現象を扱うことができ、理解しやすい。

波数は元来、「単位距離中に観測される、波の腹（節）の数」との意味で考案されたものと、字義から考えられる。正確には、真空中での波長が λ_0 である光は、屈折率 n の空間において波数 $k = 2\pi n / \lambda_0$ を有すると定義される。係数 2π は、波動方程式中において空間項 $\vec{k} \cdot \vec{r}$ (\vec{k} は波数ベクトル、 \vec{r} は位置ベクトル) と時間項 ωt (t は時間、 ω は角周波数) とのスケールを合わせるためのものである。波数は定義だけを見れば単なる波長の逆数に思えるが、波数概念は波長概念よりも有用である。すなわち、波長は、波動が空間内で1周期分は振動しないと評価できない空間的な平均量であり、媒質がある程度、空間的に連続して広がっていることを前提にしている。一方、波数は、媒質が非連続に分布していても各空間内の位置毎に「単位距離当たりの位相変化」として評価が可能である。電磁場の単位距離当たりの位相変化が原子間距離よりも十分大きければ、屈折率 n は比誘電率 $\epsilon(r)$ と比透磁率 $\mu(r)$ から、 $n(r) = \{\epsilon(r) \mu(r)\}^{1/2}$ と位置毎に決めることができる。また、量子力学においては、波数は量子の運動量 $p (= \hbar k)$ の保存則と結びつき、本質的な物理量となっている。ここで、 \hbar はプランク定数 h を 2π で割った換算プランク定数である。

従って、波数 k は正確には、光学で用いられる波長 λ_0 ではなく光の振動数 ω を用いて、 $k = n\omega / c$ と記述すべきである (c は真空中の光速)。 ω はエネルギー保存則と結びつく時間的な物理量であり、波長変換現象（蛍光や高調波発生など）がない限り、一定値と扱うことができるからである。なお、 $k = n\omega / c$ の関係、すなわち ω - k 分散と呼ばれる場合での表記 $\omega = ck / n$ は、媒質が比較的一様な状況での関係であり、媒質材料によって決まるものである。この ω - k 分散を周期構造により人工的に制御して、高機能・高効率な光デバイスを実現しようとする技術が、フォトニック結晶と言える[1]。

LED チップ表面における全反射現象に議論を戻す。表面において光が屈折・反射する際には、入射する光と屈折・反射する光は、表面において、①振動数 ω の保存（波長変換現象が無い場合。フォトンエネルギー保存則）、②表面に対して平行な方向の波数 $k_{//}$ の保存（抽象化した位相条件、あるいは界面平行方向での並進対称性による運動量保存則）、③表面での電磁場の連続条件（マックスウェル方程式の境界条件）、を満足する必要がある。全反射は②の条件により、フレネル反射は③の条件により発生する。

図 2-1 を用いて、全反射現象とフォトニック結晶の機能について説明する。(a)は LED 表面が平坦である場合、(b)は LED 表面にフォトニック結晶構造が形成されている場合である。まず、図 2-1 (a)を用いて、LED 表面が平坦な場合を説明する。GaN 系 LED チップ内部（屈折率 n ）の発光層において、電子・正孔の発光再結合により発生した光は、大きさとして波数 $k_{\text{GaN}} (= 2\pi n / \lambda_0)$ を有する波数ベクトル \vec{k}_{GaN} により表される。チップ内部の光の波数 k_{GaN} は、チップ外（空気、屈折率は 1）での波数ベクトル \vec{k}_{air} の大きさである波数 $k_{\text{air}} (= 2\pi / \lambda_0)$ と比べて大きい。入射角 θ_i で光が表面に入射した場合、平行方向の波数が保存するように、透過角 θ_t が決まる（スネルの法則）。平行方向の波数は、チップ内では $|\vec{k}_{\text{GaN},\parallel}| = k_{\text{GaN}} \sin \theta_i$ 、チップ外では $|\vec{k}_{\text{air},\parallel}| = k_{\text{air}} \sin \theta_t$ である。したがって、平行方向の波数保存則 $k_{\text{GaN}} \sin \theta_i = k_{\text{air}} \sin \theta_t$ から、 $\sin \theta_t = n \sin \theta_i$ が得られる。入射角 θ_i が $\sin \theta_i = 1/n$ となる臨界角 θ_c 以上の場合、 $\sin \theta_t > 1$ となる。この条件を満たす θ_t は存在しないため、光は表面を透過できない。この状況は、 $|\vec{k}_{\text{air}}| < |\vec{k}_{\text{GaN},\parallel}|$ と表現できる。この場合、光は表面において全反射する。

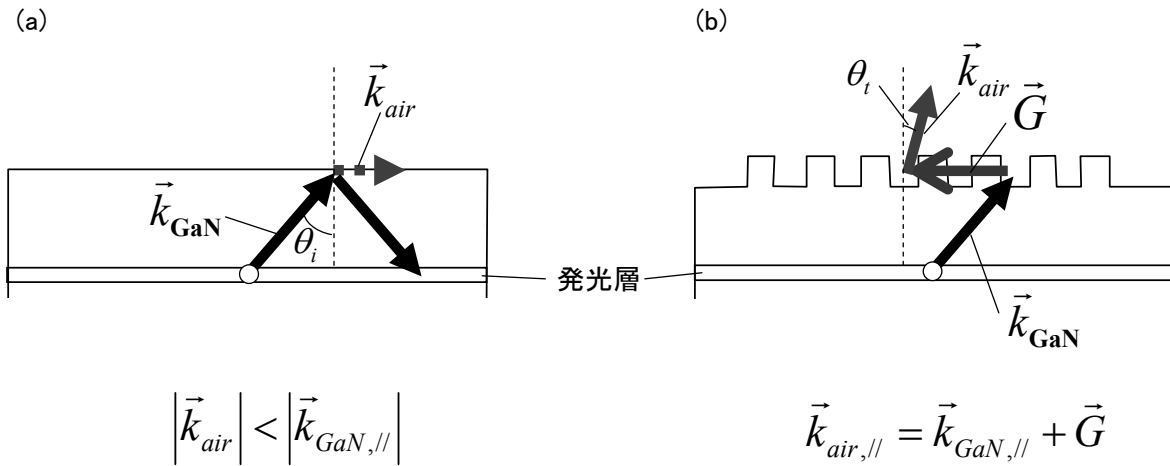


図 2-1 波数概念に基づく、全反射現象とフォトニック結晶の機能の説明

(a)は LED 表面が平坦な場合、(b)は LED 表面にフォトニック結晶構造が形成されている場合

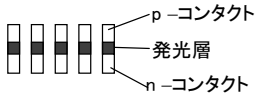
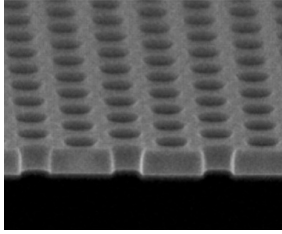
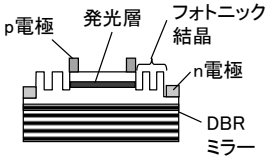
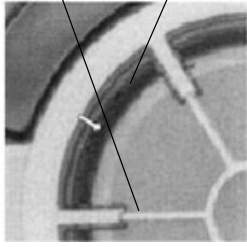
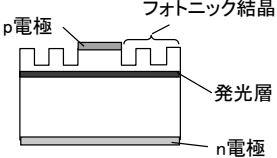
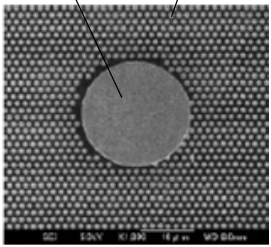
一方、図 2-1 (b)のように表面フォトニック結晶構造が LED 表面に形成されている場合、表面に入射した光は周期構造によって回折を受ける。この際、 $\vec{k}_{\text{air},\parallel} = \vec{k}_{\text{GaN},\parallel} + \vec{G}$ を満足するように光が回折される（ここで、 \vec{G} は表面フォトニック結晶の回折ベクトルであり、 $\vec{G} = l\vec{a} + m\vec{b}$ により定義される。なお、 \vec{a} と \vec{b} は表面フォトニック結晶の格子単位ベクトルであり、周期を Λ とすると $|\vec{a}| = |\vec{b}| = 2\pi/\Lambda$ 、 l と m は回折次数で $\pm 1, \pm 2, \dots$ である）。すなわち、全反射を引き起こす原因であった、チップ内の水平方向の波数 $|\vec{k}_{\text{GaN},\parallel}|$ が \vec{G} により低減する。その結果、 $|\vec{k}_{\text{GaN},\parallel} + \vec{G}| = k_{\text{air}} \sin \theta_t$ を満足する透過角 θ_t が存在するようになり、全反射されずに表面を透過する光が生じる。

もちろん周期構造の回折効率 $\sim 100\%$ ではないため、光の全反射を完全に防止することは表面フォトニック結晶では困難であるが、全反射を緩和することにより光取出し効率を向上することができる。

2. 2. 2 フォトニック結晶構造の検討Ⅰ：バンドギャップ型

上記の光取出し効率向上は表面フォトニック結晶による効果であるが、その他のフォトニック結晶構造が GaAs 系や InP 系の LED に対して提案されていた [2-4]。提案されたフォトニック結晶構造を、表 2-1 にまとめる。本節でこれらの先行する報告について説明し、本研究において表面フォトニック結晶を検討する意義について述べる。

表 2-1 様々なフォトニック結晶構造の比較

	バンドギャップ型	導波路型	表面型
構造	  参考文献[2]	  参考文献[3]	  参考文献[4]
光取出し効率* (全出射面合計)	$\sim 100\%$	$\sim 50\%$	$\sim 30\%$
特徴と課題	○高い光取り出し効率 ×内部量子効率の低下 ×電流注入が困難	○電流注入と高光取出し効率を両立 ×直列抵抗が大	○通常のLED構造を利用 △光取出し効率に限界

*チップ側面方向へ伝搬する光が、発光層や電極により再吸収される損出も考慮

まず、フォトニック結晶の特長としてよく知られているフォトニック・バンドギャップを用いた、バンドギャップ型 (Band Gap: BG) 構造での光取出し効率向上について説明する。前述の表面フォトニック結晶 LED では、発光層で発生する光は自由空間伝搬モードの自然放出光であり、基本的に全方

位的に放射されるため、全反射する成分が存在する。一方、BG 型構造は、発光層で発生する自然放出光のモードを制御し、垂直方向放射の光モードだけに限定させる。その結果、全反射が防止され、光取出し効率が劇的に向上することを狙うものである。具体的には、2 次元周期構造により BG を形成し、面内方向に伝搬する光モードそのものを“禁制”とする。そして、発光再結合は垂直伝搬光モードのフォトンへ量子エネルギー $\hbar\omega$ を集中的に受け渡す。

ただし、100%の光取出し効率が実現するためには、垂直方向に対してもスラブ構造により光を制御する必要があることが理論計算により示された[5]。スラブ構造とは、半導体層を $\lambda_0/(2n)$ 程度に薄膜化することによりコア層とし、空気や酸化物のような低屈折率材料からなるクラッド層を半導体層の上下に設け、強い光閉じ込めを有する光導波構造を実現するものである。スラブ構造においては横方向への光伝搬は導波モードに集中するため、BG 構造を組み合わせれば、原理的には全ての発光を垂直方向へ放射させることができ、高い光取出し効率が実現する[2]。しかし、スラブ構造は作製するプロセスが複雑であり、電流注入動作においてシリーズ抵抗が増加するため、実用性に乏しい。

BG 型の本質的な課題は、発光層を BG 構造中に形成しなければならないため、発光層を貫通するようにエッチングで掘り込む必要があることにある。そのため、発光層の側面が露出し、側面での非発光再結合(表面再結合)が発生する。BG 構造に必要な周期は、最小で 1 次の回折を利用する場合の $\lambda_0/(2n)$ 、最大でも 2 次の回折を利用する場合の λ_0/n である。そのため、 $\lambda_0 = 450\text{nm}$ 、 $n = 2.5$ である青色 LED においては、BG 構造に必要な周期は $90\text{nm} \sim 180\text{nm}$ と非常に小さくなる。発光波長が $1 \sim 2 \mu\text{m}$ と長く、表面再結合速度が $\sim 10^4\text{cm/sec}$ と比較的小さい InP [6]であれば BG 構造はまだ導入しやすく、非発光再結合増加による内部量子効率低下は比較的小さい。一方、GaN 系青色 LED における表面再結合速度は $\sim 10^4\text{cm/sec}$ と小さい[5]が、発光波長が短いために露出表面/体積率が高く、許容できないほど内部量子効率が低下する。従って、GaN 系青色 LED への BG 構造は困難である。

ただし、最近、H. Kitagawa 達からの注目すべき報告[7, 8]があったことについて触れなければならない。報告では、BG 構造ではないが、発光層を貫通するフォトリック結晶構造(周期 $1 \mu\text{m}$)を形成した場合でも、GaN 系緑色 LED ($\lambda_0 = 520\text{nm}$) においてはキャリア再結合寿命の低下は見られなかった。すなわち、フォトリック結晶構造の形成による内部量子効率の低下は、GaN 系緑色 LED においては回避される。彼らは GaN 系緑色 LED において、表面再結合速度が 10^3cm/sec と非常に小さいことを観測している[8]。この小さな表面再結合速度の理由は、発光層の InGaN の In 組成が高く In 不均一分布のため、発光層が量子ドットの的であり、キャリアの発光層露出面への拡散が抑制されているためと考えられている。その結果、内部量子効率の低下なくフォトリック結晶構造形成により光取出し効率が向上し、外部量子効率が約 3 倍増加したと報告されている[7, 8]。

一方、H. Kitagawa 達が GaN 系青色 LED ($\lambda_0 = 450\text{nm}$) にも同様のフォトリック結晶構造を形成し

た場合、GaN 系青色 LED ($\lambda_0 = 450\text{nm}$) において外部量子効率向上しなかった[7, 8]。彼らは時間分解エレクトロルミネッセンス測定を行い、フォトリック結晶構造の形成により GaN 系青色 LED のキャリア再結合寿命が 1/4 となっていると報告した。すなわち、GaN 系青色 LED においては、フォトリック結晶構造形成による光取出し効率の向上が、内部量子効率の低下により打ち消されたと彼らは考察している。

なお、H. Kitagawa 達は GaN 系緑色 LED においても、露出表面/体積率の増加に伴い表面再結合速度が増加することも観測している[8]。従って、GaN 系緑色 LED においても、BG 構造に必要な短周期では、内部量子効率の低下を招くと考えられる。H. Kitagawa 達の成果は、本論文の第 7 章の将来展望においても触れるように、GaN 系 LED において非常に有益である。しかし、ここでは、GaN 系 LED、少なくとも青色 LED において、発光層を貫通する BG 構造を用いる方法では、外部量子効率の増加は依然として困難であることを述べるに留める。

2. 2. 3 フォトリック結晶構造の検討 II：導波路型と表面型

BG 型に続いて提案されたのは、電流注入により発光させる領域（活性領域）に BG 構造を形成するのではなく、活性領域の周辺に BG 構造を形成するデバイス構造である[3, 9]。このデバイス構造は、空気/半導体薄膜層/ガラスあるいは空気/半導体薄膜層/Al_{0x}-GaAs ブラッグ反射層（Distributed Bragg Reflector: DBR）のスラブ構造を利用する。この構造を本論文では導波路型と呼ぶ。その理由は、スラブ構造による強い垂直方向の光閉じ込めを用いて光モードを横方向伝搬モードに集中させ、その横方向伝搬モードを BG により垂直方向へ放射させるからである。貫通する微細周期構造を活性領域の発光層には形成しないため、上述のような表面再結合による内部量子効率の低下は回避できる。この導波路型において、光励起ではあるが光取出し効率が 70%に達すると報告された[9]。なお、空気/半導体薄膜層/Al_{0x}層/AlGaAs-GaAs DBR のスラブ構造において、活性領域上の導波層に BG 構造を導入した場合にも、光励起で光取出し効率が向上することが報告された[10]。この構造も、表面再結合増加による内部量子効率低下の問題は回避される。

上記の報告はいずれも InP 系の赤外領域での光励起である（空気もしくは酸化物をクラッドとするため、本質的に電流注入が困難な構造であった）。本論文[11, 12]や T. N. Oder 達[13]の GaN 系青色 LED への表面フォトリック結晶導入の報告の後であるが、GaN 系青色 LED においても AlGaIn/発光層/AlGaIn の導波路型が提案され[14]、光取出し効率の向上が実現された[15]。ただし、この構造においてはスラブ構造作製プロセスの困難さは回避されているが、AlGaIn 層導入によるシリーズ抵抗増加・電圧効率低下という導波路型の課題は依然として残る。

より実用的な構造として、通常の LED 構造をそのまま採用し、2 次元周期の回折格子として LED チ

チップ表面にフォトニック結晶を形成する技術（表面型）が提案された。実際に、InP 系 LED において、表面フォトニック結晶による光取出し効率の向上が実証された[4, 16]。この表面フォトニック結晶では、BG 効果（1 次もしくは 2 次の回折による多重反射）ではなく、2. 2. 1 節で説明した効果（チップ表面通過時の回折）を利用している。そのため、表面フォトニック結晶の最適な周期 Λ はバンドギャップに必要な周期よりも長く（ $\Lambda \sim \lambda_0$ ）、光取出し効率が向上する Λ の範囲が広い。従って、発光波長 λ_0 が短い GaN 系青色 LED に対しても、フォトニック結晶構造形成が比較的容易である。また、通常の LED 構造をそのまま採用するため、スラブ構造でのプロセス困難性や抵抗増加の課題が回避できる。

本研究は、上記の InP 系の先行研究を基礎としつつも、GaN 系青色 LED への表面フォトニック結晶の導入を検討したものである。GaN 系は InP 系とは物性の差異があり、表面フォトニック結晶構造を形成する際には様々な課題を解決する必要があった。具体的には、化学的に安定でドライエッチングが困難な GaN 系材料に対して、どのように表面フォトニック結晶構造を形成するかが課題の一つであった。また、抵抗率が大きな p 型層を厚膜化できない GaN 系 LED 構造に対して、表面フォトニック結晶構造形成と電流注入・拡散をどのように両立するかも大きな課題であった。本研究は、GaN 系 LED に特有なこれらの課題を解決し、表面フォトニック結晶による光取出し効率向上の実現を目指した。

2. 2. 4 その他の全反射低減策と表面フォトニック結晶との比較

その他の全反射低減策として、単純に LED チップ表面をエッチングにより荒らす構造（表面荒し、surface roughening、surface texture）が GaAs 系 LED において提案されており[17]、GaN 系青色 LED においても表面荒しによる光取出し効率向上が報告された[18]。表面荒し技術は簡便であるが、均一性や再現性が課題である。一方でフォトニック結晶はリソグラフィ技術を基礎としているため、均一性や再現性に優れている。

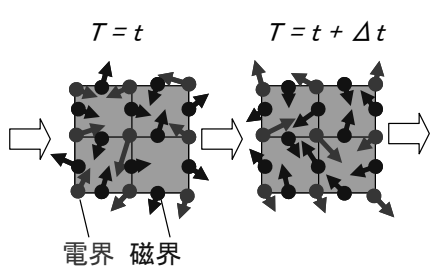
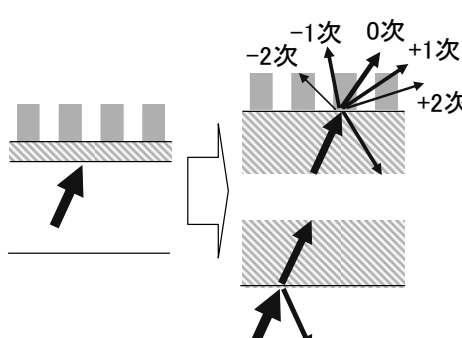
ただし、フォトニック結晶は表面フォトニック結晶であっても、サブ μm 周期の微細構造の加工が求められる。そのため、従来の半導体加工をそのまま適用する場合、ステッパなどの比較的高価な露光装置が必要であり、コスト要求が厳しい LED への適用は困難であると考えられていた。しかしながら、ナノインプリント技術が開発され、低コストで表面フォトニック結晶構造の形成が可能となった[19]。その結果、2006 年にはフォトニック結晶構造を形成した GaN 系青色 LED が米国で発売されるに至った[20]。従って、フォトニック結晶の最大の課題であった微細加工コストの増加は、許容できる範囲になったと言える。

2. 3 表面フォトニック結晶の設計技術

2. 3. 1 設計に用いた計算技術

本節では、電磁場解析のための代表的な計算手法である、有限差分時間領域法 (Finite-Difference Time-Domain: FDTD) [21, 22] と、厳密結合波解析法 (Rigorous Coupled Wave Analysis: RCWA) [23] を説明し、本研究において表面フォトニック結晶の設計に RCWA を採用した理由を述べる。表 2 - 2 に、FDTD 法と RCWA 法の概要を示す。

表 2 - 2 代表的な電磁場解析のための計算手法

	FDTD (Finite-Difference Time-Domain)	RCWA (Rigorous Coupled Wave Analysis)
基本方程式	マクスウェル方程式	
数値/解析的	数値計算	解析的計算
計算原理	<ul style="list-style-type: none"> ・時空間を差分化 ・全方向の伝播、反射、回折を考慮 ・ある時間での全領域の電界/磁界計算 ⇒ 次の時間の全領域の電界/磁界計算 	<ul style="list-style-type: none"> ・基本的な伝播軸を固定し、各層で輪切り ・伝播方向は転送行列で伝播計算 ・周期方向はフーリエ変換し、回折計算 
計算速度	遅い	速い

フォトニック結晶の設計には、FDTD 法が広く用いられている [24]。FDTD 法はマクスウェル方程式を直接、時間を追って数値的に解いていくものである。複雑な形状の誘電体中での電磁場伝搬であっても差分法を利用して解析するため、FDTD 法は非線形問題や広帯域特性を扱える汎用的な方法である [25, 26]。並列計算にも適しているため、CPU 計算時間が短縮できるという利点もある。一方で、FDTD 法において正確な計算を行うためには計算領域を大きくし、空間メッシュを細かく、また差分方程式の安定性を確保するためには時間メッシュも同程度細かく設定する必要がある。その結果、一般的に FDTD 法には比較的長い CPU 計算時間が必要 [27] となり、並列計算や CPU 計算時間のための資源が乏しい状況では FDTD 法を設計に用いにくいという課題もある。

FDTD 法を用いて表面フォトニック結晶 LED による光取出し効率の増加率を定量的に求める際 [16] に

は、多くの CPU 計算時間が必要となる。なぜなら、後述するが、光取出し効率を求めるには、入射角ごとに異なるチップ表面の透過率を求め、立体角の寄与を考慮する必要があるためである[28]。特定の伝搬モードに制限して動作させるレーザや導波路とは異なり、自然放出光を利用する表面フォトニック結晶 LED においては、発光層からほぼ全方位的に放射されるモードを全て考慮する必要があり、設計のための計算量が莫大となる。

FDTD 法は複雑な形状のフォトニック結晶構造における電磁場の多重回折を扱う際には不可欠であるが、本研究のように表面フォトニック結晶 LED の設計においては必ずしも必須ではない。表面フォトニック結晶 LED においては、発光層で発生した光が半導体中の自由空間を伝搬し、LED チップ表面において 2 次元回折格子によって回折を受けつつ透過するという、フォトニック・バンドギャップによる多重回折とは異なる現象を利用しているためである。そのため、本論文では計算の効率化を図るため、回折格子の設計に広く用いられる RCWA 法[23]を、表面フォトニック結晶の設計に用いる。

RCWA 法はマックスウェル方程式を基礎方程式として用い、周期構造の周期方向である水平方向にはフーリエ級数による固有モード展開を用い、計算時間を短縮させる計算手法である[26]。さらに RCWA 法では厚みの垂直方向は多層分割し、その分割領域内では固有モードに変化がないと仮定し、回折による固有モード間の結合を考慮する[26]。入射角ごとの透過率を計算し、表面フォトニック結晶の構造依存性を解析する場合には、計算時間を大幅に短縮できる RCWA 法は非常に有効である。波長より遥かに小さい形状を考慮するバンドギャップ型には不向きであるが、一般的な回折格子と同様に、表面フォトニック結晶の計算において RCWA 法は十分な精度を有する。

2. 3. 2 光取出し効率の計算手法

本節では、表面フォトニック結晶の設計に必要な、光取出し効率の計算手法について述べる。

上述したように、通常の LED において光は発光層から全方位的に放射される。LED チップ表面への入射角 θ が全反射臨界角 θ_c (屈折率 2.5 の GaN の場合、約 24°) 以上の光は全反射されるため、1 つの光出射面での光取出し効率は約 4% である。 θ_c 以下の入射角の光は LED チップ外へ取り出せるにも関わらず光取出し効率が非常に低い理由は、立体角効果のためである[28]。この効果は、発光層より放射される全光量に対して、入射角が大きい光ほど寄与する割合が大きい現象である。

立体角効果について、図 2-2 を用いて説明する。全方位に均一に放射される全光量は、半径 1 の球の表面積 4π 、すなわち全立体角で表現できる (簡略化のため、球面上の表面積当たりの光エネルギー密度は無次元数の 1 としている)。そのうち入射角 θ の成分が占める割合は、 $2\pi \sin \theta d\theta$ である。ここで $d\theta$ は入射角の微小幅である。球の中心 (発光点) から球面上の点に直線を引き、入射角が同じ θ となるように球面上の点を面内角 ϕ の走査により描かれる円周の微小幅に $2\pi \sin \theta d\theta$ は

相当する。すなわち、この円周の微小幅分が、全光量に対して入射角 θ の光が占める割合である。入射角 θ が大きいほど $\sin \theta$ が大きくなるため、その割合が大きい。

入射角 θ に対する LED チップ表面での透過率を $T(\theta)$ とすると、LED チップ表面が平坦な場合での光取出し効率 η_{ext} は、以下のように求めることができる[28]。

$$\eta_{ext} = \frac{\int_0^{\pi/2} T(\theta) \cdot 2\pi \sin \theta d\theta}{4\pi} = \frac{\int_0^{\pi/2} T(\theta) \cdot \sin \theta d\theta}{2} \quad (2-1)$$

入射角 θ が θ_c 以上では全反射により $T(\theta) = 0$ となるため、式(2-1)は

$$\eta_{ext} = \frac{\int_0^{\pi/2} T(\theta) \cdot \sin \theta d\theta}{2} = \frac{\int_0^{\theta_c} T(\theta) \cdot \sin \theta d\theta}{2} \quad (2-2)$$

となる。入射角 θ が θ_c 以上の光が全反射により取り出せない光量は非常に大きく、光取出し効率が非常に小さいことが $\sin \theta$ の因数の存在により分かる。逆にいえば、表面フォトニック結晶は臨界角 θ_c 以上の光を LED チップ外に取り出し、立体角効果を通じて光取出し効率を向上させる。

なお、LED チップ表面が平坦な場合は入射角 θ だけを考慮すればよいが、表面フォトニック結晶のように 2 次元周期の場合、面内角 ϕ によっても回折効率が異なるため、入射角 θ と面内角 ϕ ごとに透過率 $T(\theta, \phi)$ を計算して光取出し効率を求める必要がある。この場合、入射角 θ 、面内角 ϕ の光が占める立体角は $\sin \theta d\theta d\phi$ となり、光取出し効率 η_{ext} の計算は以下ようになる。

$$\eta_{ext} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} T(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi}{4\pi} \quad (2-3)$$

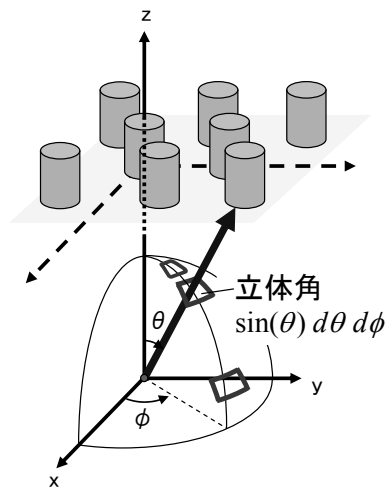


図 2-2 立体角効果の説明図

図 2-3 に、前述の RCWA 法を用いて、GaN 系 LED チップの発光層から伝搬した光がチップ表面に達する際の、透過率 T の入射角 θ / 面内角 ϕ 依存性を計算した結果を示す。図 2-3 (a) はチップ表面が平坦な場合（平坦構造）、(b) 表面フォトニック結晶構造をチップ上に形成した場合（表面フォトニック結晶構造）である。図 2-3 (c) は、面内角 ϕ を 30° に固定して、透過率 T の入射角 θ 依存性をプロットしたものである。計算では、GaN の屈折率は 2.5[29]、波長 λ_0 は青色 LED の発光波長と同じ 450nm、表面フォトニック結晶は 2 次元六方最密構造（周期 $\Lambda=0.6\mu\text{m}$ ）に配列した柱（屈折率は ZnO と同じ屈折率 2.0[30]、直径は $0.5\Lambda=0.3\mu\text{m}$ 、高さは $0.3\mu\text{m}$ ）とした。

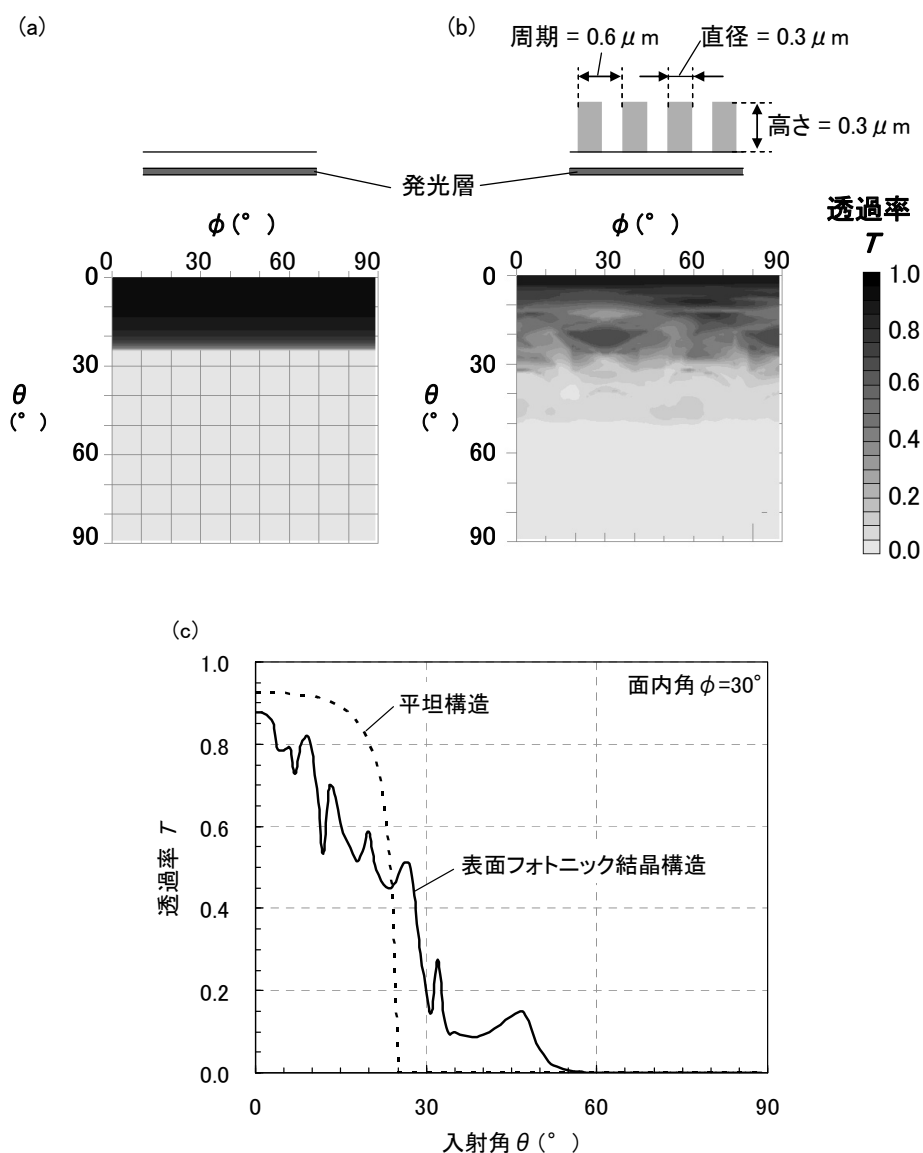


図 2-3 LED チップ表面での透過率 T の、入射角 θ / 面内角 ϕ 依存性

(a) は平坦構造、(b) は表面フォトニック結晶構造、(c) は面内角 $\phi = 30^\circ$ の場合の入射角 θ 依存性

図2-3 (a) (c)から分かるように、平坦構造においては、入射角 θ が 24° ($\approx \theta_c$) 未満では透過率 T は90%以上であるが、 24° 以上では T が0となり、全反射が発生していることが確認できる。一方、図2-3 (b) (c)を見ると、表面フォトニック結晶構造においては、 $\theta > 24^\circ$ においても T が0とならず、実質的な臨界角が 50° 程度まで拡大していることが分かる。一方、 $10^\circ < \theta < 24^\circ$ において T が50%~80%に低下している。しかし、上述の立体角効果のため、入射角 θ が小さい領域での T 低下よりも、入射角 θ が大きい領域での T 増加の寄与が上回る。そのため、平坦構造と比べて、表面フォトニック結晶構造での光取出し効率は21% (1.21倍) 増加する。

なお、FDTD法を用いた表面フォトニック結晶の計算では、CPU計算時間を短縮し光取出し増加率を概算するために、上述のように2次元周期構造を3次元計算するのではなく、2次元周期構造を1次元周期構造(回折格子)とし2次元計算することが行われてきた[12, 16]。そこで、2次元と3次元の計算空間の次元数が、光取出し効率の見積りに与える影響を計算により評価した。その結果を、図2-4に示す。(a)は3次元計算、(b)が2次元計算である。図2-4 (a)は図2-3 (b)と同じ結果を再掲している。2次元計算結果は、上述の2次元周期構造を1次元周期構造に変換し計算した場合の結果である。1次元周期構造が同心円状である理由については後述する。

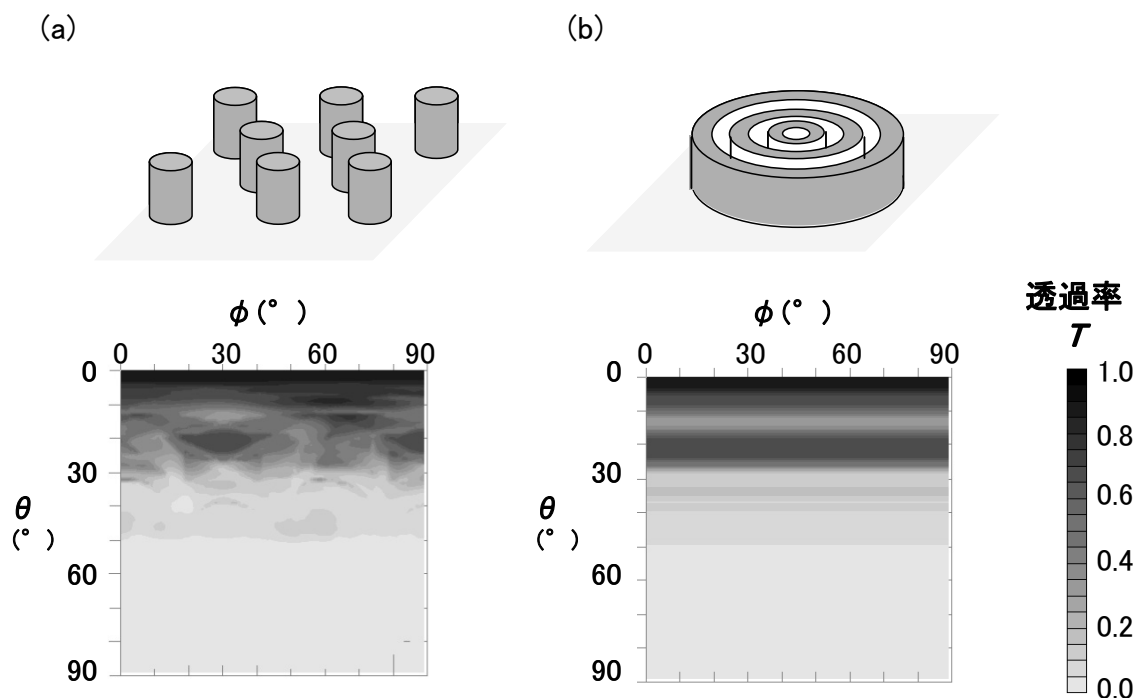


図2-4 光取出し効率計算における計算領域の次元の効果

(a)が3次元計算(回折格子は2次元周期構造)、(b)が2次元計算(回折格子は1次元周期構造)

図 2-4 (a) に示す 3 次元計算では、フォトニック結晶の最も回折効率が高い面内角 $\phi = 30^\circ$ において、入射角 θ が大きい領域での透過率 T が増加する臨界角拡大の効果が最大となる。しかし、それ以外の ϕ においては、その効果は低下する。一方、2 次元計算においてフォトニック結晶は 1 次元周期構造として取り扱われるため、 ϕ 依存性は概念上ない。その結果、図 2-4 (b) に示すように、1 次元周期構造は同心円状となり、臨界角拡大の効果は ϕ 依存性に対して一定の値となる。また、光の面内方向の伝搬方向に対して、同心円状である 1 次元周期構造の周期方向は常に垂直となるため、その回折効率は高い。従って、3 次元計算ではフォトニック結晶による光取出し効率の増加率は 21% (1.21 倍) であるが、2 次元計算では光取出し効率の増加率は 185% (2.85 倍) となる。すなわち、2 次元計算では、フォトニック結晶の効果を過大評価してしまう。

FDTD 法による 2 次元計算は表面フォトニック結晶による光取出し効率増加の効果を簡略に見積もることができるが、その効果については慎重な取り扱いが必要である。より正確に光取出し効率の増加率を設計するためには 3 次元計算が必須であり、その際に、計算時間が速い RCWA 法は非常に有用である。

2. 3. 3 表面フォトニック結晶の基本設計

前節までに、電磁場解析技術として RCWA 法を採用し、表面フォトニック結晶による光取出し効率を計算する方法について述べた。本節では、この方法によって、具体的に表面フォトニック結晶の設計を行う。設計するパラメータとしては、表面フォトニック結晶の結晶系（六方格子、正方格子など）、周期 A 、表面フォトニック結晶を構成する基本構造体（柱/孔）のサイズ（高さ h 、直径 D 、側面傾斜角）などがある。本研究では、結晶系は最密構造のため回折効率が高い六方格子を採用する。本節では、基本構造体を柱構造 ($D = 0.5A$ 、側面傾斜なし) として、 A と h を設計した結果について述べる。周期 A は回折ベクトル \vec{G} の大きさ G (1 次回折の場合、 $2\pi/A$) を決めるため、表面フォトニック結晶の性能に最も影響を与えるパラメータである。また、 h は A と合わせてリソグラフィ技術により表面フォトニック結晶構造を形成する上で重要なパラメータである。

図 2-5 に示すのは、GaN 系青色 LED チップの GaN 層表面に、表面フォトニック結晶構造を形成した場合の、光取出し効率の増加率の周期 A /高さ h 依存性を計算したものである。計算において、波長 λ_0 は 450nm、GaN の屈折率は 2.5 [29]、最大回折次数は 1 とした。基準となる構造は、表面フォトニック結晶構造を LED チップ上に形成していない、平坦な GaN 表面である。

図 2-5 から分かることは、 A がフォトニック・バンドギャップ形成に必要な周期 (約 180nm) よりも長く、波長 λ_0 より若干大きい値 ($0.5 \sim 0.6 \mu\text{m}$) において、光取出し効率の増加率が最大となることである。この現象については、以下のように説明されている [16]。すなわち、 A がこの範囲より

小さい場合、 G が大き過ぎ、全反射から免れる入射角 θ の範囲が小さい。一方、 Λ がこの範囲より大きい場合、 G が小さ過ぎ、全反射臨界拡大の効果が下がる。このように比較的大きな周期において光取出し効率が增加することは、フォトニック結晶の作製プロセスを容易とすることに繋がる結果である。

図 2-5 において柱高さ依存性を見ると、高さ $0.3 \mu\text{m}$ において光取出し効率の増加率が極大値となっていて、浅い構造でも光取出し効率の向上を見込むことができる。この点でも表面フォトニック結晶は、作製プロセスが容易と言える。高さがこれ以上になると光取出し効率の増加率が低下するが、再び高さ $1.0 \mu\text{m}$ において増加する。この高さ依存性は、表面フォトニック結晶中の干渉効果（柱の上部と底部における反射の干渉）と考えられる[12]。

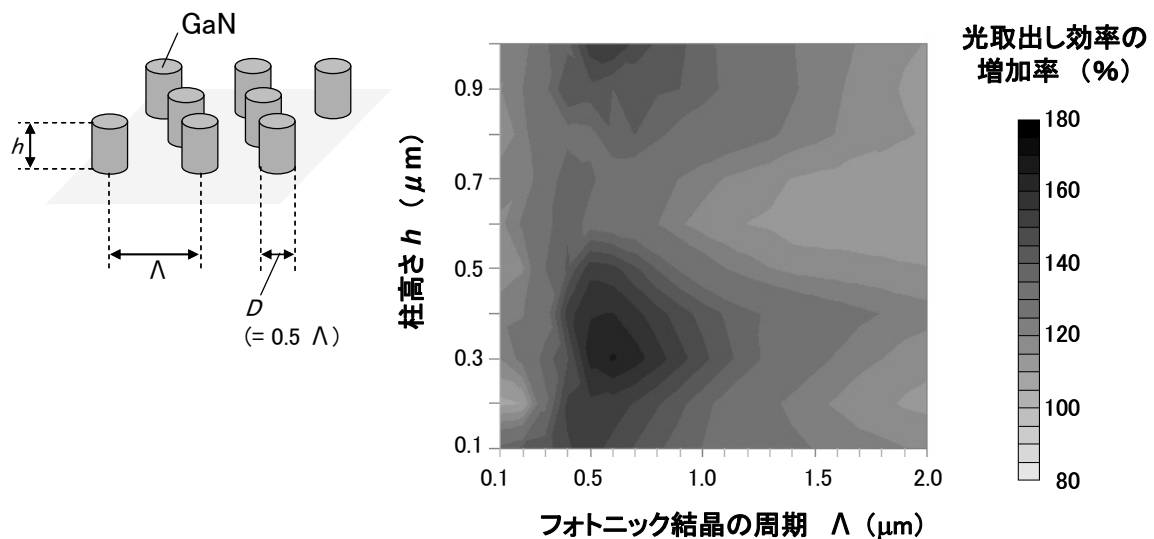


図 2-5 表面フォトニック結晶の設計例

2. 4 GaN 表面フォトリック結晶発光ダイオード構造の設計

2. 4. 1 デバイス構造の検討

LED をフェイス・アップ実装する場合、光出射面となる p 型層上に p 電極を形成する必要がある。このデバイス構造の場合、電流が p 電極直下に集中し、発光層で発生した光が p 電極で遮られ、光取出し効率が制限されるという課題がある[31]。そのため、AlGaInP 系 LED において光取出し効率を向上するために、以下の対策が取られた。すなわち、数 μm 以上の厚みの p 型 AlGaAs 層もしくは p 型 GaP 層からなる電流拡散層を設けることにより、p 電極から注入された正孔電流を広げて p 電極直下以外での発光成分を拡大させたことが報告された[31]。InGaAs 系あるいは InP 系の LED の表面にフォトリック結晶を形成した従来の報告でも、比較的抵抗率の低い p 型電流拡散層に 2 次元微細構造の孔が形成されていた[4, 10, 16]。

一方、同様の構成を GaN 系 LED に適用した場合、p 型 GaN 層の抵抗率が $0.1\ \Omega\text{cm}$ と高いため、電流拡散層を p 型 GaN 層で形成すると、動作電圧を増加させてしまう。そのため、従来の GaN 系 LED においては、p 型 GaN 層の厚さは $0.2\ \mu\text{m}$ 以下に設計されている。そして、電流拡散層として、透明 p 電極（主に錫添加酸化インジウム、Indium Tin Oxide : ITO）を p 型 GaN 層上に形成することが一般的である[32, 33]。しかしながら n 型である ITO を、p 型で正孔濃度が最大でも $3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ に制限されている p 型 GaN へオーミック接触させることは困難である。Ni や Ni 酸化膜などの中間層[33, 34]を導入することなどにより、ITO の p コンタクト抵抗が低減されているが、それでも約 $1 \times 10^{-3}\ \Omega\text{cm}^2$ 程度の p コンタクト抵抗率が一般的である。この p コンタクト抵抗率では、チップサイズが $300\ \mu\text{m}$ 角の場合、p コンタクト抵抗だけで約 $2\ \Omega$ となる。従って、p 型 GaN 層にフォトリック結晶構造を形成すると、p 電極が接触する面積が縮小し、p コンタクト抵抗が増加する課題が生じる[35, 36]。

そこで、本研究では、フォトリック結晶構造形成による p コンタクト面積低減を回避するために、フォトリック結晶全面を ITO 透明 p 電極で覆うという新規構造を提案した。図 2-6 (a) に示すのが、この新規構造の模式図である。このデバイス構造においては、フォトリック結晶構造を形成した p 型 GaN 層の側面にも p コンタクト形成を狙うものである。このような構造を提案し実際に実現したのは、本研究が初めてである。

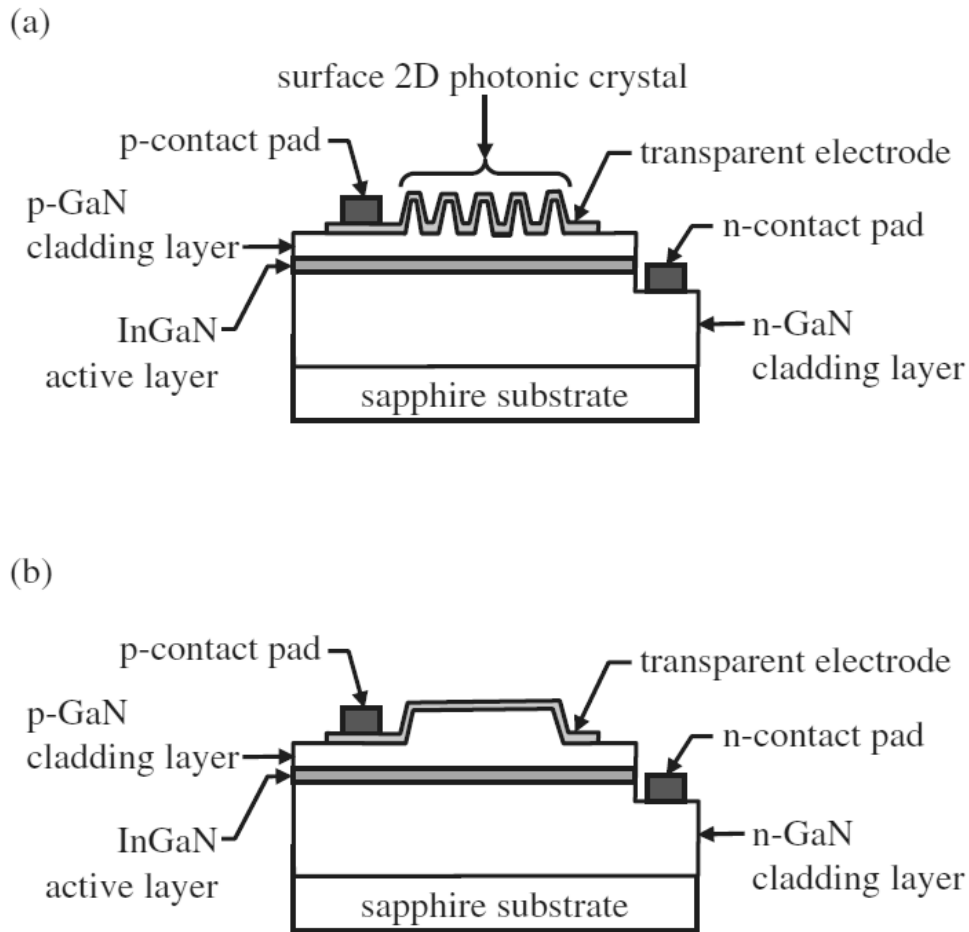


図 2-6 GaN 表面フォトニック結晶発光ダイオードの模式図。

(a)が本研究で提案する新規構造、(b)が比較のために作製する従来構造

2. 4. 2 表面フォトニック結晶構造の検討

表面フォトニック結晶の周期構造の基本単位として、柱もしくは孔の 2 種類がありえる。そこで、上記の 2 種類の GaN 表面フォトニック結晶における光取出し効率の周期依存性を、2. 3. 2 節で説明した手法により計算した。その結果を、図 2-7 に示す。ここに示すものは、孔もしくは柱の直径 D は周期 Λ の 50%、高さ/深さ h が $0.3 \mu\text{m}$ である場合の計算結果である。上記の計算において、光の波長 λ_0 は 450nm 、GaN の屈折率は 2.5 [29] とした。光取出し効率の基準は、平坦表面構造である。

図 2-7 のグラフより、孔型の方が柱型よりも光取出し効率の増加率のピーク値が高いが、ピークの幅（周期許容度）が狭いことが分かる。これは、 $D = 0.5 \Lambda$ の場合、GaN が単位周期に占める占有率が孔型は約 77%と柱型の約 23%よりも大きいため、表面フォトニック結晶の実効的な屈折率が孔型の方が大きいためと考えられる。その結果、孔型の方が空気との屈折率差に比例する回折効率が高い。

しかし、孔型の方が表面フォトニック結晶中の波長が短いため、最適な Λ の幅が狭いと考えられる。一方、柱型は光取出し効率の最大値は孔型よりも低い、比較的長周期側でも光取出し効率が高い。従って、化学的に安定していてドライエッチングが困難な GaN[37]にサブ μm サイズの微細周期構造を形成する場合には、柱型のフォトニック結晶が望ましいと判断した。

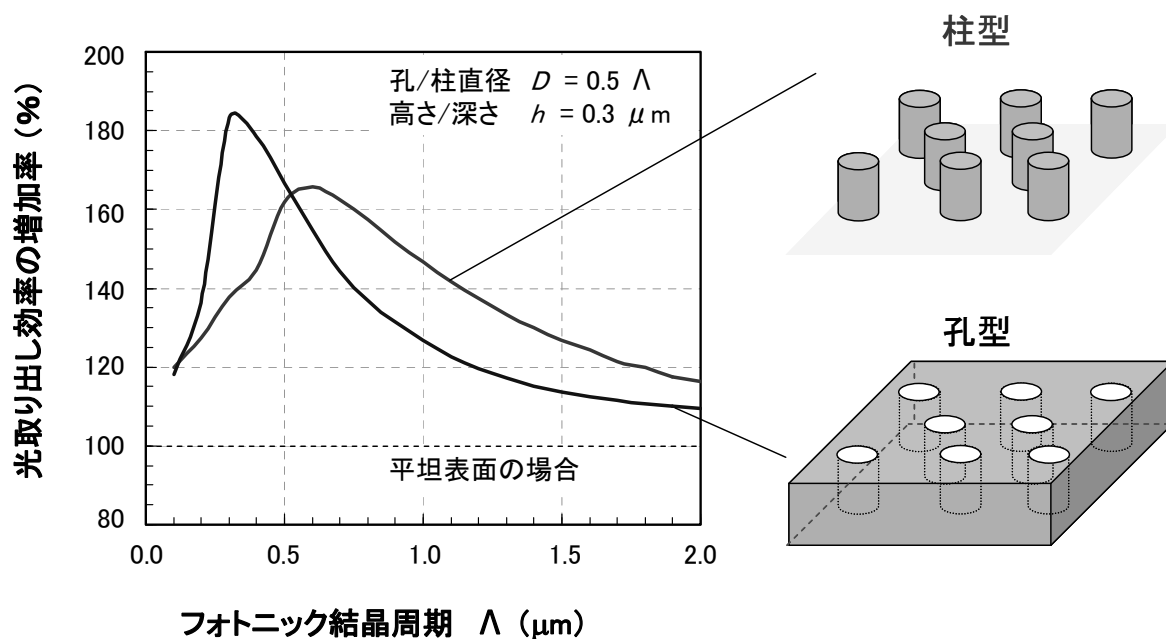


図 2-7 GaN 表面フォトニック結晶による、光取出し効率の増加率の理論計算結果

本研究では GaN 表面フォトニック結晶上の全面を、透明 p 電極である IT0 で被覆することを目指す。そのため、IT0 成膜における段差被覆性も考慮する必要がある。IT0 成膜には一般にスパタリング法や真空蒸着法などの PVD 法 (Physical Vapor Deposition) が用いられているが、PVD 法成膜においてはサブ μm サイズの構造体に対する被覆性が課題となることが知られている[38]。段差被覆性に関して、フォトニック結晶の構造による違いを予測した模式図を、図 2-8 に示す。PVD 法において段差が蒸着物質を遮る shadow 効果[39, 40]を考慮すると、柱間が連続的に開放されて遮蔽が少ない柱型のフォトニック結晶が、IT0 被覆の点で望ましいと予想される。

以上、GaN の微細構造形成と IT0 の被覆性の観点から、本研究では GaN 表面フォトニック結晶の構造として柱型を採用することとした。

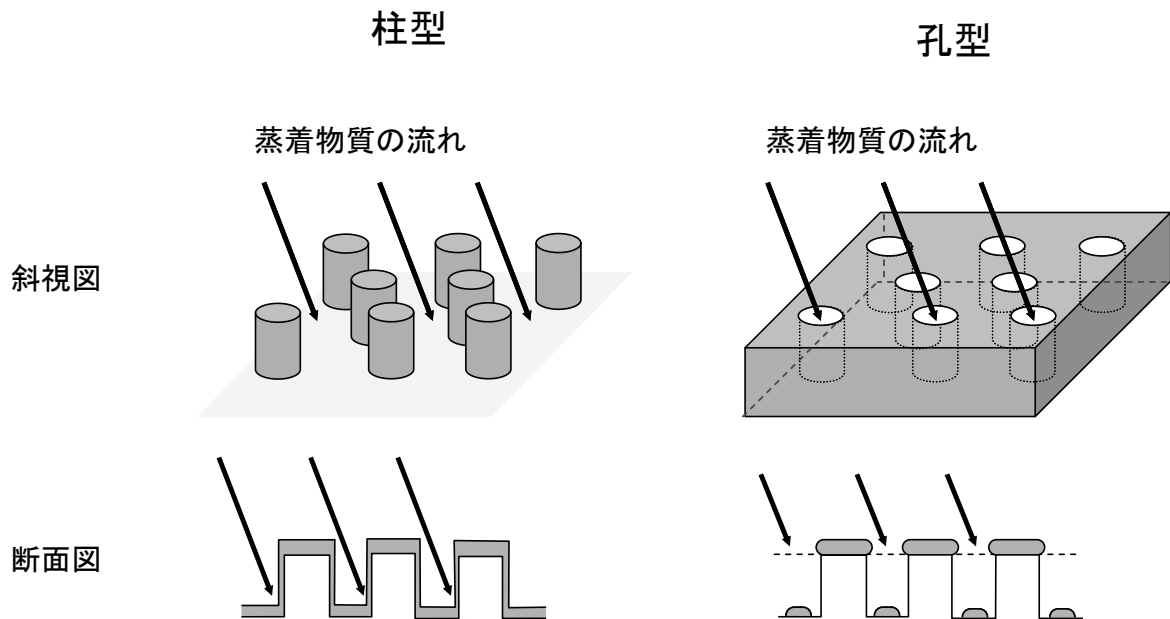


図 2－8 GaN 表面フォトニック結晶上への段差被覆性の予想

次に、GaN 表面フォトニック結晶構造上に透明 p 電極として ITO を被覆した場合に、光取出し効率に与える影響を理論計算により検討した。その結果を、図 2－9 に示す。計算においては、GaN 表面フォトニック結晶の柱の直径 D は周期 Λ の 50%、柱の高さ h は $0.3\ \mu\text{m}$ 、光の波長 λ_0 は 450nm とし、ITO 膜厚を $0\sim 100\text{nm}$ の範囲で検討した。光取出し効率の基準は、平坦 GaN 表面構造（ITO 被覆なし）である。なお、単純化のため、ITO 被覆膜厚は GaN 表面フォトニック結晶構造全体で同じ（柱の頂上と側面で同じ）と仮定した。ITO の屈折率 n_{ITO} は一般的に知られている値である 1.9 とした[41]。

図 2－9 を見ると、ITO に被覆されても、フォトニック結晶周期に対する光取出し増加率の依存性に大きな変化はない。これは GaN の屈折率が 2.5 と ITO の屈折率 1.9 と比べて大きいので、表面フォトニック結晶の基本特性は GaN の構造によって決まるためと考えられる。一方、ITO 膜厚によって光取出し効率の増加率の絶対値が増減することが分かる。光取出し効率の増加率が最大となる ITO 膜厚は 60nm とおおよそ $\lambda / (4 n_{\text{ITO}})$ であることから、ITO 被覆はフレネル反射に対する無反射（Anti-reflection：AR）コート[31]として機能すると考えられる。

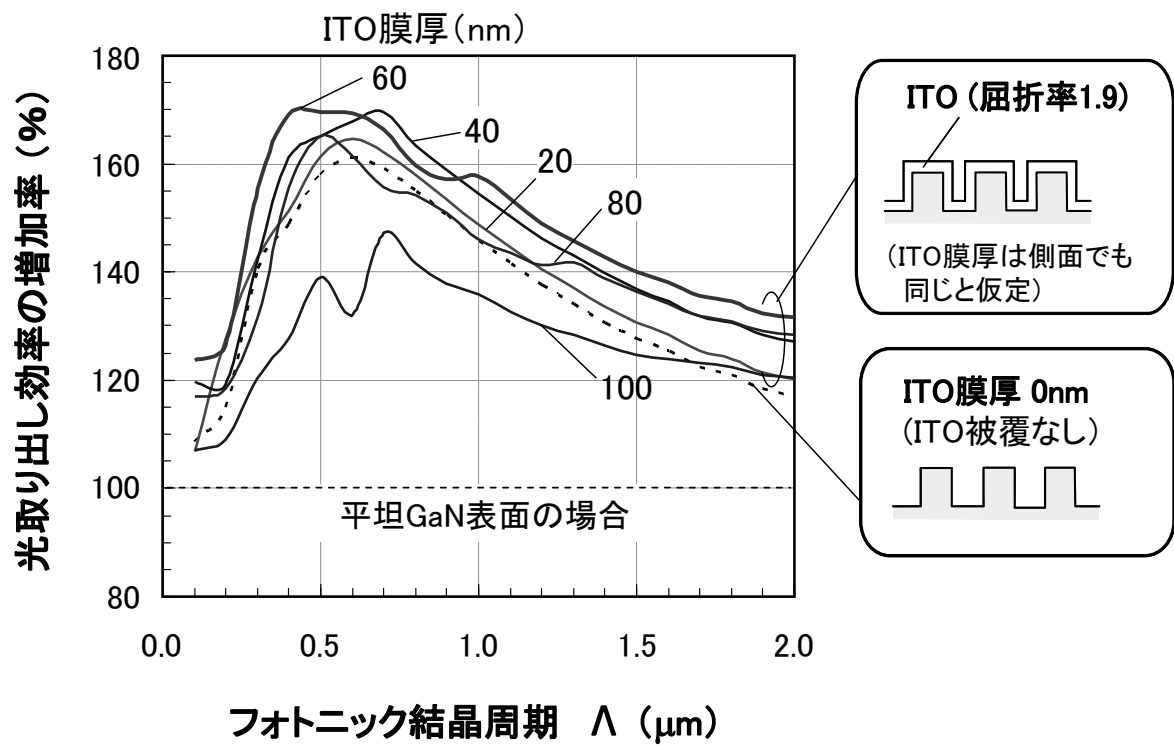


図 2 - 9 GaN 表面フォトニック結晶の光取り出し増加率に対する、ITO 被覆効果の理論計算結果

2. 5 GaN 表面フォトニック結晶発光ダイオードの作製

本節では、GaN 表面フォトニック結晶 LED の作製プロセスについて、図 2-10 を用いて述べる。作製プロセスは、GaN 表面フォトニック結晶構造形成を除いて、標準的なものである。

まずサファイア(0001)基板上に MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) 法を用いて、GaN 系 LED 多層膜を形成した。具体的には、低温成長 GaN バッファ層、 $2\mu\text{m}$ 厚の n 型 GaN 層、2nm 厚のアンダーブ $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 単一量子井戸 (Single Quantum Well: SQW) 発光層、 $0.1\mu\text{m}$ 厚の p 型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 電子オーバーフロー抑制層 (Mg ドーピング濃度 $2\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$)、 $0.4\mu\text{m}$ 厚の p 型 GaN 層を結晶成長した。InGa_N 発光層の発光波長は 450nm とした。

化学的に安定でドライエッチングが困難な GaN に表面フォトニック結晶構造を形成するために、ハードマスクとして Ni 膜を用いた。Ni ハードマスクは、電子ビーム露光とリフトオフによりパターンニングした。Ni ハードマスクは、電子ビーム露光でレジストに形成される孔型のパターンを反転し、柱型に GaN をエッチングさせるための役割も果たす。GaN に対してもエッチング速度が比較的高いと報告されている BCl_3 ガスを用いた RIE (Reactive Ion Etching) ドライエッチング法[42]により、p 型 GaN 層に高さ 250nm の柱型の GaN 表面フォトニック結晶構造を形成した。表面フォトニック結晶の周期依存性を検証するために、LED チップ毎に $0.6\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ の範囲で周期を変えた。

次に、表面フォトニック結晶構造上に、Ni (2nm 厚)/Au (3nm 厚)/ITO (60nm 厚) の透明 p 電極を形成した。この透明 p 電極は、p 型 GaN に対して p コンタクト抵抗率が $2.0\times 10^{-4}\Omega\text{cm}^2$ と低く、青色波長に対する透過率が 90% と高いと報告されている[43]。この電極においては、Ni/Au 層が中間層として機能し、p 型 GaN/ITO 間のコンタクト抵抗を低減すると報告されている[43]。本論文では、Ni/Au 層は真空蒸着により成膜し O_2 雰囲気中でアニール (500°C) して透過率を向上させた。その後、ITO ターゲットを用いたスパッタ法により ITO 層を成膜し、ITO の透過率向上と低 p コンタクト抵抗形成のために再びアニール (300°C) した。ただし、本研究においては、この透明 p 電極のプロセス条件が最適化できていなかったため、実際の p コンタクト抵抗率は $1.0\times 10^{-2}\Omega\text{cm}^2$ と比較的高い値に留まった。

基板が電氣的に絶縁性のサファイアのため、n コンタクトとして RIE ドライエッチング法により n 型 GaN を露出させ、露出した n 型 GaN 層上に Ti/Al/Pt/Au を n 電極として形成した。この Ti/Al/Pt/Au は透明 p 電極上にもボンデニング・パッドとして同時に堆積させた。

なお、チップサイズは $350\mu\text{m}$ 角であり、比較のために図 2-6 (b) のような、GaN 表面フォトニック結晶構造を形成していない LED も作製した。

図 2-11 は、作製した GaN 表面フォトニック結晶 LED の SEM (Scanning Electron Microscopy) 像である。当初の狙い通り、GaN 表面フォトニック結晶上への透明 p 電極の全面被覆が実現していることが、図 2-11 (b) の断面 SEM 観察から確認できた。

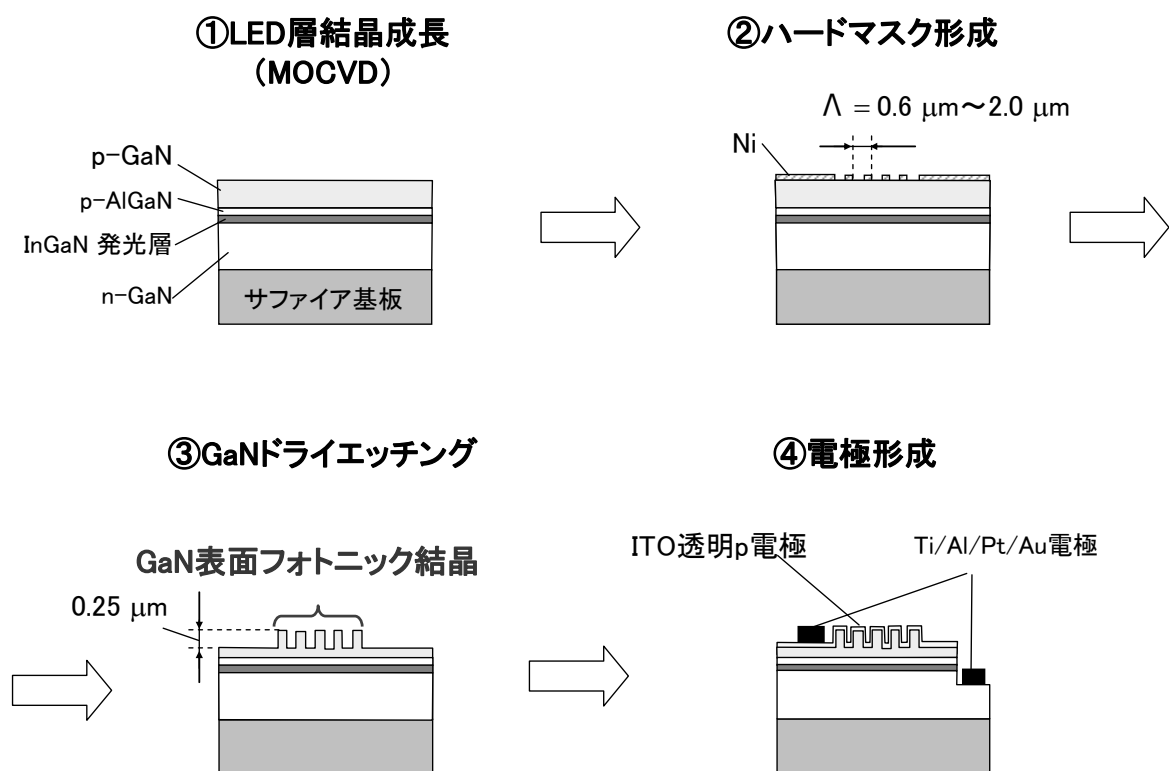


図 2 - 1 0 GaN 表面フォトニック結晶発光ダイオードの作製プロセス

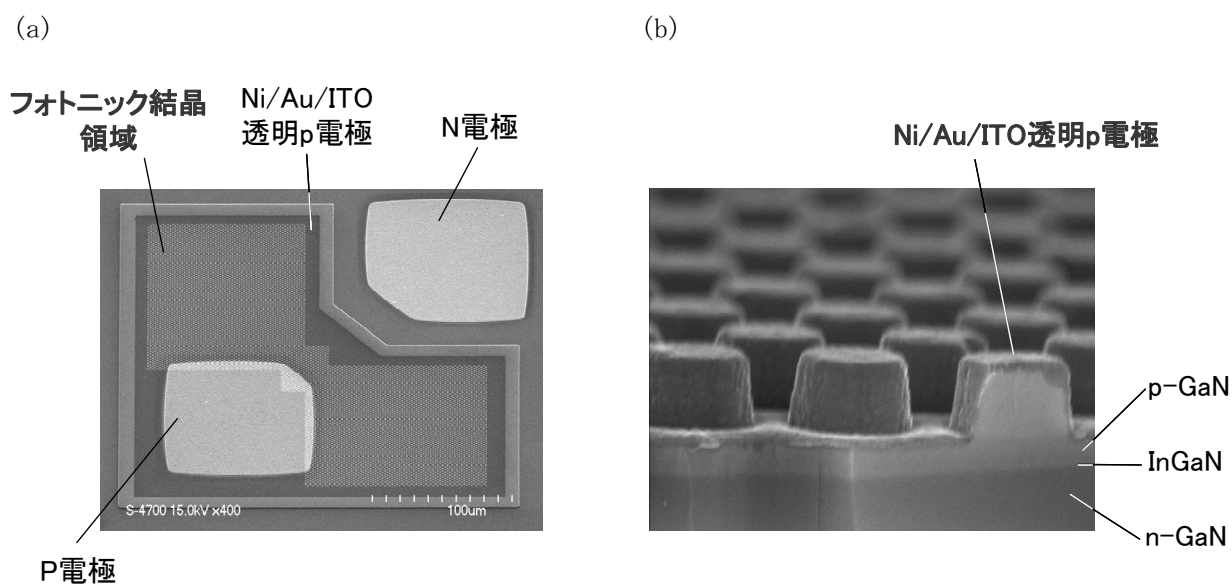


図 2 - 1 1 作製した GaN 表面フォトニック結晶発光ダイオードの SEM 像
(a)はデバイス全面の鳥瞰像、(b)は GaN 表面フォトニック結晶領域の断面像

2. 6 GaN 表面フォトニック結晶発光ダイオードの特性

2. 6. 1 外部量子効率向上の実現

作製した GaN 表面フォトニック結晶 LED のデバイス特性を評価した。デバイス特性はウェハ上チップに対して、プローブ評価により行った。光出力は、受光面が直径 1.8cm の Si フォトディテクタ (Photo detector : PD) をウェハ上 13mm に設置し測定した。

図 2-12 は、電流注入時の GaN 表面フォトニック結晶 LED を光学顕微鏡により観察した像である。今回提案した GaN フォトニック結晶全面を覆う透明 p 電極により、GaN 表面フォトニック結晶領域全面で発光していることが確認できた。ただし、GaN 表面フォトニック結晶構造全面に対して、透明 p 電極により電流注入できているかについては、さらに解析が必要である。なぜならば、GaN 表面フォトニック結晶領域の周辺の、GaN 表面フォトニック結晶構造を形成していないが透明 p 電極により被覆されている領域（図 2-12 中で*により示される領域）において、発光がほとんど観測されていないためである。この領域に見られる光は、そのドット状の分布から判断すると、GaN 表面フォトニック結晶領域で発光した光が横方向へ伝搬しバッファ層で散乱されているものと考えられる。

これらの結果は、GaN 表面フォトニック結晶構造形成のためにドライエッチングした領域には、電流注入できていない、あるいは InGaN 発光層に非発光再結合中心が導入されている可能性を示唆するものである。実際、ドライエッチングによる p-GaN へのコンタクト抵抗増加[44, 45]や、ドライエッチングによる GaN への非発光再結合中心の導入[46]について報告がある。上記の p コンタクト抵抗増加や非発光再結合中心導入については、2. 7 節において改めて議論する。

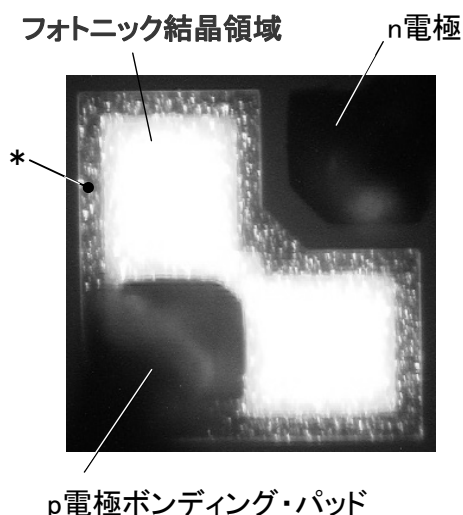


図 2-12 作製した GaN 表面フォトニック結晶発光ダイオードの、電流注入時の光学顕微鏡写真

*領域は、フォトニック結晶構造を形成していないが、透明 p 電極により被覆されている

図 2-13 は、GaN 表面フォトニック結晶 LED の電流-電圧-光出力特性である。GaN 表面フォトニック結晶構造の形成により、青色 LED において外部量子効率の 50%（1.5 倍）の増強を実現した。なお、本研究は GaN 系 LED へのフォトニック結晶の導入による外部量子効率向上の実現に関して、初めての報告となった[11]（ほぼ同時期に、米国 Kansas State University の T. N. Oder 達も GaN 系 LED に GaN 表面フォトニック結晶構造を形成し、外部量子効率向上を実現している [13]）。

図 2-13 の電流-光出力特性からだけでは、フォトニック結晶による光取出し効率向上は断定できない。フォトニック結晶による光取出し効率向上については、エッチングダメージによる内部量子効率の低下と併せて、後ほど、2.7.2 節と 2.7.3 節において議論する。

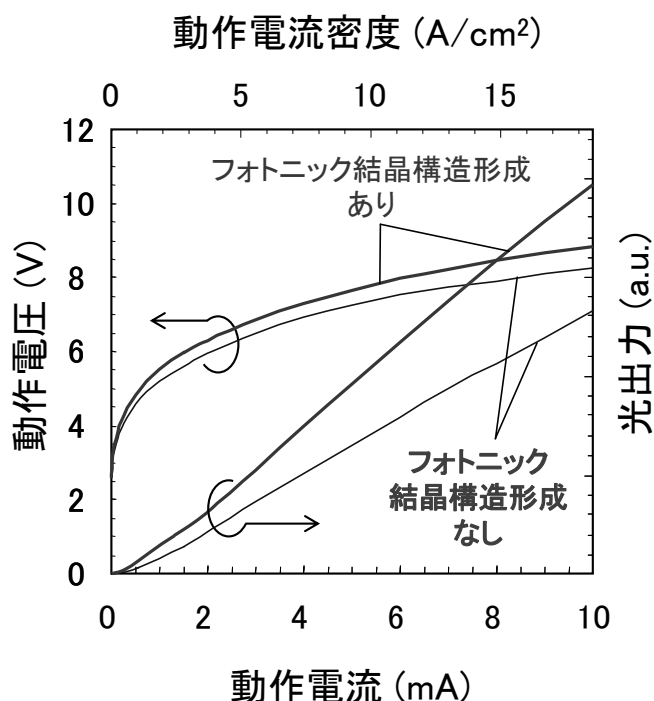


図 2-13 作製した GaN 表面フォトニック結晶発光ダイオードの、電流-電圧-光出力特性

図 2-13 の電流-電圧特性において、いずれの LED も動作電圧が動作電流 10mA において約 8V と高い。その原因は、前述したように、透明 p 電極による p コンタクト抵抗が $1.0 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}^2$ と高いためである。また、フォトニック結晶構造の形成により、動作電圧が増加した（動作電流 10mA において約 10% 増加）ことが図 2-13 より分かる。この原因は、N 空孔などのドナー性欠陥がドライエッチングされた p 型 GaN 層へ導入され[47]、ドライエッチングされていない場合と比べて p コンタクト抵抗が増加したためと考えられる。この p コンタクト抵抗の増加については、2.7.1 節において改めて議論する。

2. 6. 2 フォトニック結晶周期依存性の評価

フォトニック結晶構造形成による外部量子効率の増加率を、フォトニック結晶の周期に関してプロットした結果が図 2-14 である。図 2-14 には、理論計算により得られた光取出し効率のフォトニック結晶周期依存性も示す。外部量子効率の増加率はフォトニック結晶の周期に依らずほぼ一定で、約 1.5 倍であった。一方、理論計算（図 2-9 の ITO 膜厚 60nm の場合）では、光取出し効率の増加率は周期に依存し、周期 $0.7\mu\text{m}$ 付近で光取出し効率が最大と予想された。

光取出し効率の理論計算とは異なり、実験において外部量子効率が周期依存性を示さなかった原因は、フォトニック結晶構造形成ドライエッチングによる内部量子効率低下が短周期ほど大きいと考えられる。実際、GaN 系緑色 LED に対して発光層を貫通するフォトニック結晶構造を形成した場合、露出した発光層側面において非発光再結合が発生するため、フォトニック結晶の周期が小さいほど内部量子効率が低下すると報告されている[7]。本研究の表面フォトニック結晶は発光層を貫通してはいないが、エッチングダメージが発光層に生じている場合、同様に、フォトニック結晶の周期が小さいほど内部量子効率が低下し、フォトニック結晶による光取出し効率増加の効果を打ち消すと考えられる。その結果、外部量子効率の増加率にフォトニック結晶周期依存性が見られなかったと考えられる。

この内部量子効率低下に関しては、後ほど 2. 7. 3 節で改めて議論する。

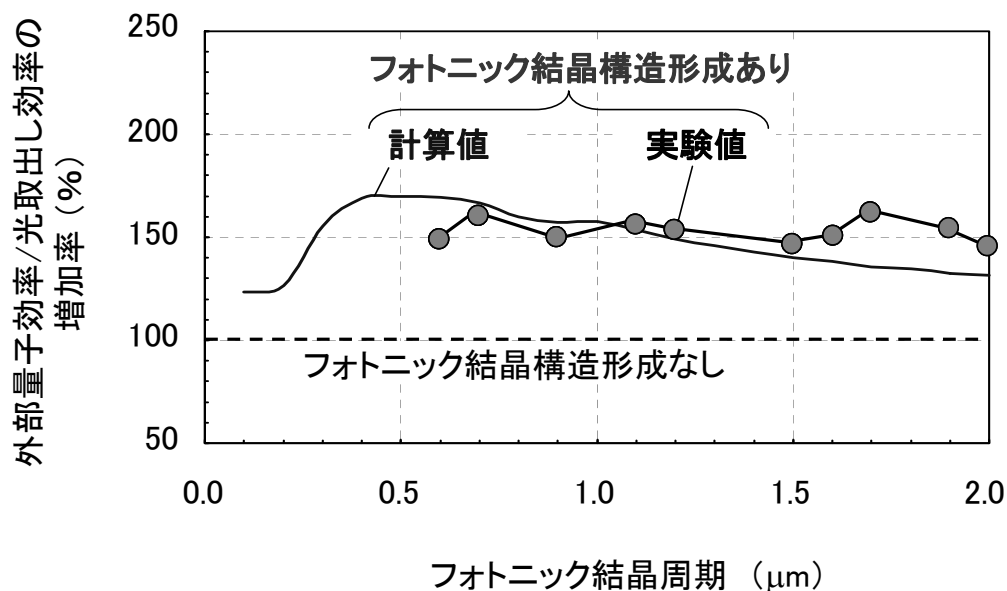


図 2-14 GaN 表面フォトニック結晶発光ダイオードの、光取出し効率の増加率の周期依存性

一方、長周期側において実験での外部量子効率の増加率が、理論計算の予測よりも高い傾向を示していることから、理論計算で想定していない2次以上の回折が光取出し増加に関与していると推測される。回折格子の高さ h が比較的低く、パラメータ $Q = D^2 h / k \ll 1$ の条件を満たす場合、Raman-Nath 現象により高次の回折が発生する[48]。ここで、 G は1次の回折ベクトルの絶対値 ($2\pi / \Lambda$ 、 Λ は回折格子の周期)、 k は伝搬光の真空中における波数である。本節の GaN 表面フォトニック結晶においては、 Q は約 0.1 であり、高次の回折が発生している可能性がある。実際に、本報告のように長周期表面フォトニック結晶において、高次回折に関与しているとの報告がある[49]。ただし、今回の結果ではフォトニック結晶の周期依存性が見られないことから、高次回折の関与を断定するためには、改めて詳細な実験と解析が必要である。

2. 7 実験結果の詳細な解析による課題抽出と解決策の提案

2. 7. 1 p コンタクト抵抗増加の解析

GaN 表面フォトニック結晶構造上を透明 p 電極により全面被覆したにも関わらず、2. 6. 1 節で述べたように、フォトニック結晶構造形成により動作電圧が増加した。本節では、透明 p 電極の全面被覆による p コンタクトについて、この動作電圧増加の実験結果を元に考察する。

フォトニック結晶構造形成による動作電圧増加 ΔV が p コンタクト抵抗のみに起因すると仮定した場合、p コンタクト抵抗率を ρ_c 、コンタクト面積を A 、動作電流を I_{op} とすると、 $\Delta V = \Delta(\rho_c / A) I_{op}$ と記述できる。本章においては、ドライエッチングされていない GaN 微小柱上と、ドライエッチングされた GaN 微小柱の側面や底面では、 ρ_c が異なると予想され、フォトニック結晶構造の形成有無によって A も変化しているため、複雑な状況である。そこで、フォトニック結晶を導入した LED において GaN 微小柱の上のみコンタクトしていると単純化して、 ΔV の ρ_c 依存性を計算し解析する。

その結果が図 2-15 (a) である。狙い通りに GaN 微小柱の側面や底面に対して p コンタクトが形成できている場合には、 ΔV の実測値を与える ρ_c は、平坦面での値よりも低減しているはずである。しかしながら、図 2-15 (a) から、 ΔV の実測値 (0.5V@10mA) を与える ρ_c は $2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}^2$ であることが分かった。この ρ_c 値は、2. 5 節で述べたように、フォトニック結晶構造を形成していない平坦面での ρ_c 値と同じであった。すなわち、p コンタクトが GaN 微小柱の頂上のみに対して形成されていると想定すると、 ΔV の実験結果を説明することができる。

以上の解析により、今回の検討では、GaN 表面フォトニック結晶構造上を透明 p 電極により全面被覆したにも関わらず、p コンタクトは GaN 微小柱の頂上のみに対して形成されていると考えられる。すなわち、図 2-15 (b) に模式的に示すように、GaN 微小柱の頂上のみから電流注入されていると推測される。

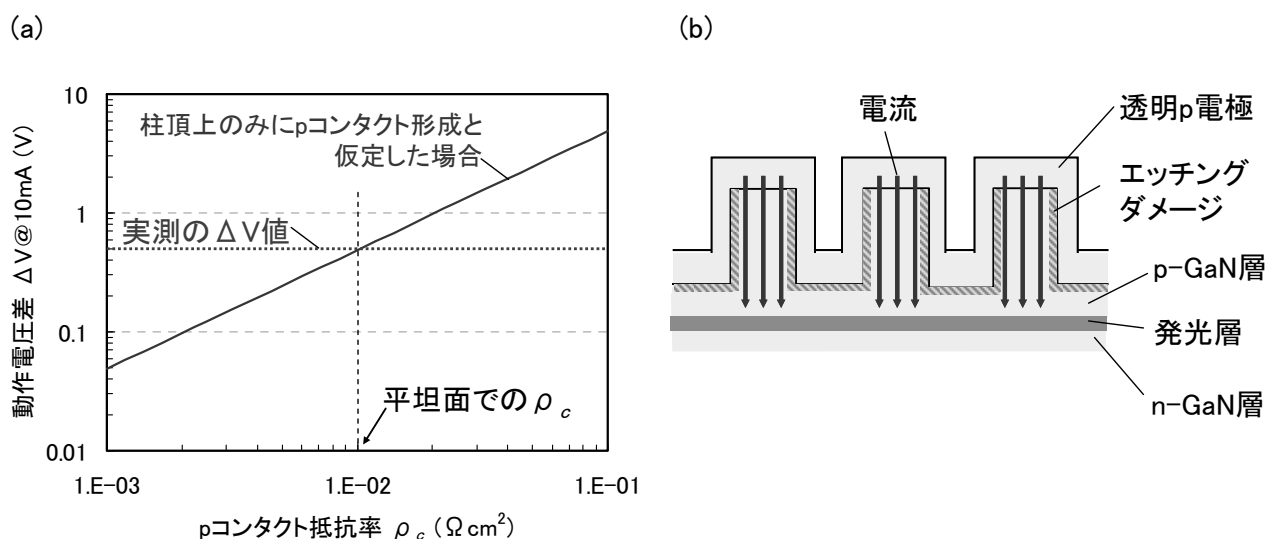


図 2-15 GaN 表面フォトニック結晶発光ダイオードの p コンタクト抵抗の解析

(a) はフォトニック結晶構造形成による動作電圧増加を解析するグラフ

(b) は解析により推定される p-GaN 層への電流注入の模式図

p 型 GaN 層をドライエッチングした面に対しては、エッチングダメージによりドナー性欠陥が導入されるため p コンタクト抵抗率が増加し、単純にアニールするだけでは p コンタクト抵抗率を再び低下させることは困難であることが報告されている [45, 46]。従って、p 型 GaN 層に表面フォトニック結晶を形成する場合、p コンタクト抵抗率が高い状況においては、コンタクト面積低減による p コンタクト抵抗増加は必然となる。一方、LED の消費電力低減には、表面フォトニック結晶による光取出し効率向上だけでなく、この動作電圧増加を回避する必要がある。そのためにはプロセス技術として、低ダメージのドライエッチング技術や、エッチングダメージの回復技術の開発が必要である。

ただし、本研究では、ドライエッチングにより表面フォトニック結晶を形成することを回避すべきと考えた。なぜならば、2. 7. 2 節で解析するように、ドライエッチングにより内部量子効率が低下しているからである。そこで本研究では次章以降において、GaN 表面フォトニック結晶の新規形成プロセスや、GaN 以外の新規表面フォトニック結晶構造について検討していく。これらの対策案の詳細は、2. 7. 4 節において述べる。

2. 7. 2 光取出し効率と内部量子効率の分離解析

本節では、フォトニック結晶構造形成により光取出し効率が向上したことを明確化するための解析を行う。LED において内部量子効率と光取出し効率の分離は一般に困難であるが、本研究では、電流－光出力特性から非発光再結合寿命 τ_{nr} を抽出する解析手法 [50] に着目した。この解析手法は、時間

分解発光特性などの大掛かりな装置を必要とせず、作製した LED における標準的な評価項目である電流－光出力特性を利用するために、LED 産業において非常に有用な解析手法であると考ええる。

以下では、本研究で採用する解析手法の概要について、参考文献 53 を元に図 2－16 に示すデバイスモデルを用いて説明する。このモデルは、発光層中のキャリア密度を n とした場合、キャリア再結合過程を $An + Bn^2 + Cn^3$ と表現する、いわゆる ABC モデル[51]を利用している。ここで、係数 A は欠陥に由来する非発光再結合に関して、係数 B は発光再結合に関して、係数 C は Auger 再結合に関して、それぞれの再結合のキャリア密度依存性の係数である。本モデルでは図 2－16 に示すように、係数 A は非発光再結合寿命 τ_{nr} を用いて $1/\tau_{nr}$ と表現している。なお、このモデルではキャリアの再結合は非発光再結合と発光再結合だけであり、Auger 再結合を含んでいない。この解析手法の特徴は、①数値計算によるフィッティングを用いずに、実験結果をプロットしたグラフから係数を抽出できるため、迅速にかつ直感的にデバイス特性を把握できこと、②Auger 再結合などの他の要因を無視できるかがグラフから容易に判断できること、である。この特徴に関しては、後ほど実際の解析の中で説明する。

図 2－16 に戻って、まず、発光層への注入電流 $I\eta_i$ を考える。ここで η_i はキャリア注入効率であり、素子に注入した電流 I からオーバーフロー電流 I_{of} を除いた、発光層でのキャリア再結合により消費される効率である。すなわち、 $\eta_i = (I - I_{of})/I$ である。なお本節では低電流密度の LED における解析のため、キャリア注入効率 η_i を解析する電流範囲では一定とし、さらに単純化のため $\eta_i = 100\%$ とする。

発光層への注入電流 $I\eta_i$ は、非発光再結合 n/τ_{nr} と発光再結合 Bn^2 によるキャリア再結合を用いて、以下のように表すことができる。

$$\frac{I\eta_i}{q} = (n/\tau_{nr} + Bn^2)V \quad (2-4)$$

ここで q は単位電荷、 V は発光層の全体積である。

発光層中において生成されるフォトン数を考えると、単位時間当たり Bn^2V である。生成されたフォトンのうち、光出射面における反射などで失われず LED から取出され光出力検出器に集められる割合を、測定光取出し効率 H_{ext} で表す。なお、測定光取出し効率 H_{ext} は、LED の光取出し効率 η_{ext} と光出力検出器の集光率 (<1) の積となるため、光取出し効率 η_{ext} よりは低い。

結局、外部で測定される単位時間当たりのフォトン数は、 $L/h\nu = H_{ext}Bn^2V$ である。ここで L は測定光出力、 h はプランク定数、 ν は発光波長に相当する光の振動数である。従って、測定光出力 L から発光層内部のキャリア密度 n を、以下のように求めることができる。

$$n = \frac{1}{\sqrt{H_{ext}BV}} \frac{1}{\sqrt{L/h\nu}} \quad (2-5)$$

上記の式(2-4)と式(2-5)を用いて、光出力検出器により集められる光出力 L を基にした、「測定外部量子効率」 H_{ex} が、以下のように記述できる [50]。

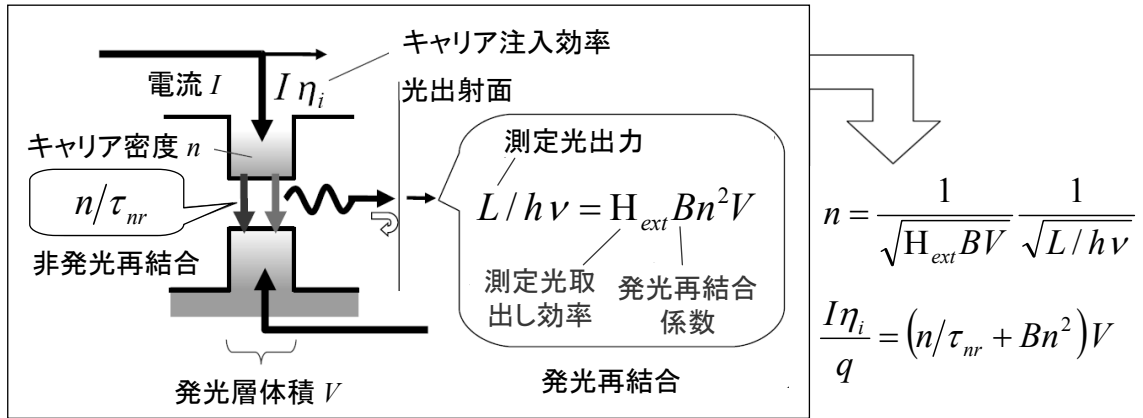
$$\frac{1}{H_{ex}} \equiv \frac{I/q}{L/h\nu} = \frac{n/\tau_{nr} + Bn^2}{\eta_i H_{ext} B n^2} = \frac{1}{\eta_i \tau_{nr}} \sqrt{\frac{V}{H_{ext} B}} \frac{1}{\sqrt{L/h\nu}} + \frac{1}{\eta_i H_{ext}} \quad (2-6)$$

測定した電流－光出力特性を用い式(2-6)に従って $1/H_{ex} - 1/\sqrt{L/h\nu}$ をプロットすれば、直線が得られる。本論文では、本解析の提案者である C. van Oordorp と G. W. 't Hooft にちなんで、上記プロットを van Oordorp-'t Hooft プロット、van Oordorp-'t Hooft プロットにより得られる直線を van Oordorp-'t Hooft 線と名づける。

van Oordorp-'t Hooft 線の y 切片から、 $1/H_{ext}$ ($\propto 1/\text{光取出し効率 } \eta_{ext}$) が得られる (η_i は一定値、ここでは 1 と仮定)。得られた H_{ext} と、van Oordorp-'t Hooft 線の傾き $\Delta(1/H_{ex})/\Delta(1/\sqrt{L/h\nu})$ から、非発光再結合寿命 τ_{nr} を下式より求めることができる。

$$\frac{1}{\tau_{nr}} = \sqrt{\frac{H_{ext} B}{V}} \frac{\Delta(1/H_{ex})}{\Delta(1/\sqrt{L/h\nu})} \quad (2-7)$$

式(2-6)から分かるように van Oordorp-'t Hooft プロットにおいては、光取出し効率 η_{ext} ($\propto H_{ext}$) が高い LED に関する van Oordorp-'t Hooft 線は下方に位置し、非発光再結合が小さいために τ_{nr} が長く ($1/\tau_{nr}$ が小さく) 内部量子効率が高い LED に関する van Oordorp-'t Hooft 線は傾きが小さい。



$$\text{測定外部量子効率 } \frac{1}{H_{ex}} \equiv \frac{I/q}{L/h\nu} = \frac{n/\tau_{nr} + Bn^2}{\eta_i H_{ext} B n^2} = \frac{1}{\eta_i \tau_{nr}} \sqrt{\frac{V}{H_{ext} B}} \frac{1}{\sqrt{L/h\nu}} + \frac{1}{\eta_i H_{ext}}$$

図 2－1 6 内部量子効率と光取出し効率の分離の解析に用いたデバイスモデル

本研究において、GaN 表面フォトニック結晶構造形成あり/なしの 2 種類の LED に対して、van Opdorp-t Hooft プロットした結果を、図 2-17 に示す（フォトニック結晶の周期は、 $1.5\mu\text{m}$ である）。このプロットは、図 2-13 に示した電流-光出力特性の結果から得たものである。いずれの LED に対しても低電流領域（グラフの右側）においてプロットは直線となり、想定したモデルの仮定が妥当である（解析範囲ではキャリア注入効率 η_i が一定で、Auger 再結合が無視できる）と判断できる。また、注入電流が増加すると（グラフの左側方向）、プロットが直線から上方に外れ、 $1/H_{ex}$ が増加していることが分かる。これは、この電流領域において、外部量子効率が低下する”droop”と呼ばれる現象が発生していることを意味している。フォトニック結晶構造形成ありの LED は形成なしの場合と比較して、プロットが下方に位置していることから、フォトニック結晶構造形成により光取出し効率が向上していることが分かる。

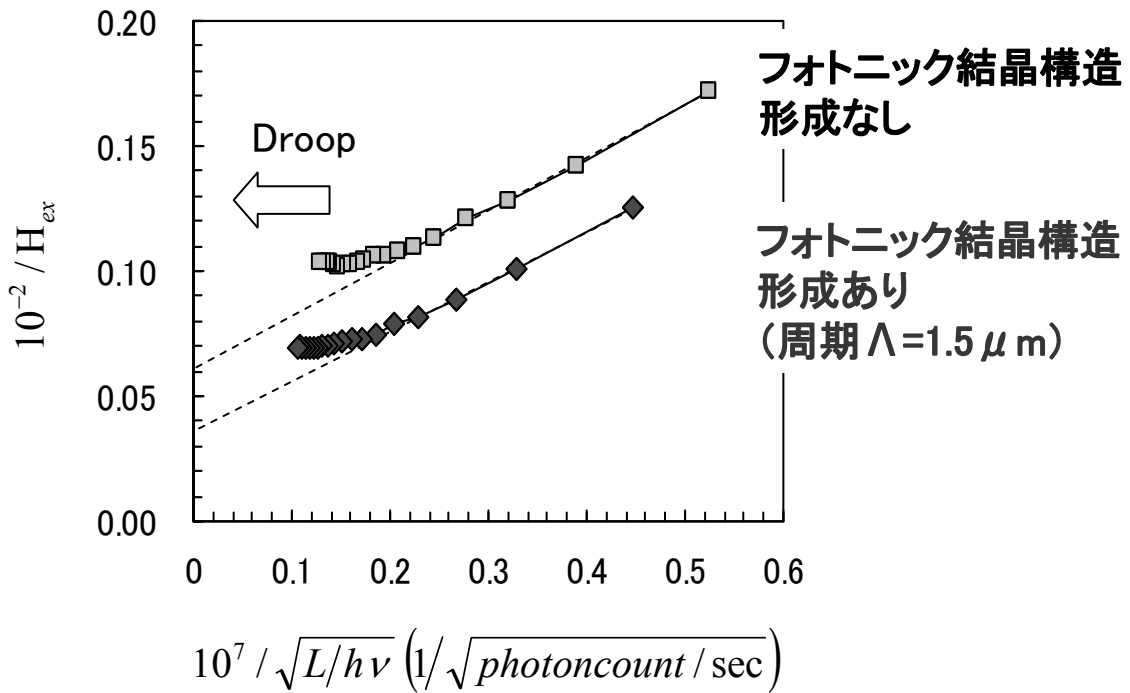


図 2-17 GaN 表面フォトニック結晶 LED における、内部量子効率と光取出し効率の分離解析

具体的に、図 2-17 から、測定光取出し効率 H_{ext} 、非発光再結合速度 $1/\tau_{nr}$ 、内部量子効率 η_{in} (@5mA) を求めた結果を、表 2-3 にまとめる。なお、 η_{in} は、下式を元に計算できる。

$$\eta_{in} = \frac{Bn^2}{Bn^2 + n/\tau_{nr}} = \frac{Bn}{Bn + 1/\tau_{nr}} \quad (2-8)$$

ここで n は発光層中のキャリア密度であり、式 (2-5) より求めることができる。

式 (2-8) から分かるように、内部量子効率 η_{in} はキャリア密度 n 、すなわち電流に依存する。図 2-17 から分かるように、x 軸 ($10^7/\sqrt{L/h\nu}$) の値が約 0.2 以下 (電流値で約 5mA 以上) から droop が始まっている。droop の問題を避けるため、表 2-3 に示した内部量子効率は droop が始まる前の電流 5mA で求めた。なお、発光係数 B の値として、GaN 系青色 LED での実験値として報告されている、 $7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{sec}$ [52] を用いた。

表 2-3 から分かるように、フォトニック結晶構造形成により光取出し効率が 1.6 倍増加しているが、非発光再結合速度が増加し、内部量子効率が 0.9 倍低下している。この内部量子効率の低下は、前節での p コンタクト抵抗増加の解析も踏まえると、フォトニック結晶形成のためのドライエッチングによるダメージが原因と推定される。その詳細については、次節で考察する。

表 2-3 内部量子効率と光取出し効率の解析結果

	測定光取出し効率 H_{ext} [%]	非発光再結合速度 $1/\tau_{nr}$ [$10^{-2}/\text{nsec}$]	内部量子効率 @ 5mA [%]
フォトニック結晶構造形成なし (エッチングなし)	15	5.7	75
フォトニック結晶構造形成あり (周期 $\Lambda=1.5 \mu\text{m}$)	24	10.5	68
フォトニック結晶構造 形成による変化	$\times 1.6$	$+4.8$	$\times 0.9$

2. 7. 3 フォトニック結晶構造形成による内部量子効率低下の解析

本節では、フォトニック結晶構造を形成した LED における内部量子効率低下について考察する。

この内部量子効率の低下を引き起こした原因として、まず、p-GaN 層のダメージを考慮する必要がある。これまで述べたように、ドライエッチングにより p-GaN 層にダメージが生じた領域 (フォトニック結晶の凹領域) へは透明 p 電極から正孔注入ができていない、と考えられる。このことから、内部量子効率低下の原因として、以下の 2 つが想定される。

- ① フォトニック結晶の凹領域には十分に正孔注入されないため、フォトニック結晶の凸領域に注入キャリアが集中しオーバーフローなどで droop が生じている。あるいは、凹領域の発光層において光吸収損失が発生している。
- ② ドライエッチングによるダメージが発光層にも発生し、非発光再結合が増加している

まず、①に関して、議論する。フォトリック結晶の凸領域から注入された正孔は、凹領域の p-GaN 層（厚さ $0.15 \mu\text{m}$ ）において横方向に拡散する。この拡散距離 L_s は、以下の式[53]より見積もることができる。

$$L_s = \sqrt{\frac{tn_{ideal}kT}{qJ_0\rho}} \quad (2-9)$$

ここで t 、 n_{ideal} 、 k 、 T 、 J_0 、 ρ は、それぞれ p-GaN 層の膜厚、LED の理想因子（ideality factor）、ボルツマン定数、チップ温度、電流密度、p-GaN 層の抵抗率である。 n_{ideal} として pn 接合以外のヘテロ接合を含む場合の InGaN 青色 LED の文献値 6.9[54]、 ρ として $0.42 \Omega\text{cm}$ （正孔濃度 $1.5 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、正孔移動度 $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ に相当）を用いると、式(2-9)から電流 5mA における拡散距離 L_s は $2.9 \mu\text{m}$ と求まる。正孔は凹領域の両側（正確には周辺全域）から拡散するため、この拡散距離であれば、凹領域（凹凸周期 $1.5 \mu\text{m}$ の場合、幅 $0.75 \mu\text{m}$ ）の発光層にも均一に注入できると考えられる。

すなわち、フォトリック結晶構造形成による内部量子効率の低下は、凹領域へ正孔注入されていないことが原因ではないと考えられる。

また、図 2-17 を見ると、フォトリック結晶構造形成あり/なしとも、droop が始まる x 軸（ $10^7/\sqrt{L/h\nu}$ ）の値は約 0.2 と、大きく変化していない。すなわち、フォトリック結晶を形成した LED において、フォトリック結晶構造を形成した LED よりも droop が悪化したとは考えにくい。

次に、ドライエッチングのダメージにより凹領域の p-GaN 層が高抵抗になり正孔が拡散できていず、凹領域の発光層において光吸収損失が発生している可能性について考察する。この場合は、発光層中でのキャリア拡散を考慮する必要がある。発光層中では高密度に注入された正孔と電子とが一種のプラズマ状態となり、ambipolar 拡散により同じ拡散速度で拡散する[55, 56]。ambipolar 拡散においては、移動度 μ_p の遅い正孔が移動度 μ_n の速い電子によりクーロン力で加速されるため、ambipolar 拡散の移動度 μ_{eff} は下式のように μ_p と μ_n の平均となる。

$$\frac{1}{\mu_{eff}} = \frac{1}{\mu_p} + \frac{1}{\mu_n} \quad (2-10)$$

アインシュタインの関係をを用いると、移動度 μ_{eff} から ambipolar 拡散定数 D_{am} が以下のように求まる。

$$D_{am} = \frac{kT}{q} \mu_{eff} \quad (2-11)$$

拡散定数 D_{am} と電子・正孔の再結合寿命 τ_n から、ambipolar 拡散長 L_{am} が下式のように決まる。

$$L_{am} = \sqrt{D_{am}\tau_n} \quad (2-12)$$

μ_p 、 μ_n として、それぞれ GaN 中の値 $1000\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、 $200\text{cm}^2/\text{Vs}$ [57]を採用する。また、2. 7. 2 節の解析モデルから、キャリア寿命 τ_n は下式により 4.4nsec （電流 5mA 時）と求めることができる。

$$\tau_n = \frac{n}{\tau_{nr}} + Bn^2 \quad (2-13)$$

上記の値を式 (2-10) ～ (2-12)に代入すると、ambipolar 拡散長 $L_{am} = 1.4\mu\text{m}$ が得られる。この値は、凹領域の幅（凹凸周期 $1.5\mu\text{m}$ の場合、 $0.75\mu\text{m}$ ）より十分大きい。従って、フォトニック結晶の凸部領域のみに正孔注入されたとしても、発光層中における ambipolar 拡散によりキャリア密度は十分に均一化すると考えられる。

また、非注入領域が光吸収となる場合、2. 7. 2 節の解析においては、内部量子効率が低下するのではなく、光取出し効率が低下する結果が得られるはずである。しかしながら、表 2-3 に示すように、フォトニック結晶構造の形成により、光取出し効率が向上している。

すなわち、フォトニック結晶の凹領域の発光層中においてキャリア密度が不足し、そのため光吸収損失が発生して内部量子効率が低下する可能性は考えにくい。

以上の考察から、フォトニック結晶構造形成による内部量子効率低下は、原因として推定した①ではないと考えられる。

次に、フォトニック結晶構造形成による内部量子効率低下の原因として推定した②、すなわち、ドライエッチングにより発光層へダメージが発生し、非発光再結合が増加している可能性について考察する。凹部領域において発光層は、p-GaN 層表面から深さ $0.15\mu\text{m}$ に位置する。この点に関しては、GaN 系に対するドライエッチングに伴うイオン照射のダメージが、表面から深さ 100nm の InGaN 量子井戸に生じることが報告されている[58, 59]。この報告で E. D. Haberere らは、GaN の[0001]方向におけるチャネリング効果によって、GaAs よりも GaN はダメージが入る深さが大きくなると、イオン照射角度依存性の実験を根拠に主張している。本研究では発光層の表面からの位置は彼等の実験よりもさらに深い、ドライエッチングによるダメージが生じる可能性は充分あると考えられる。また、図 2-17 の解析において、フォトニック結晶構造を形成した LED において非発光再結合が増加している結果が得られているため、発光層にダメージが生じていると判断するのは自然と言える。

実際に、発光層にドライエッチングダメージが生じているとの結論を得るためには、さらに詳細な評価と解析が必要であるが、以下、発光層にドライエッチングダメージが生じているとの前提でさらに考察を進める。

発光層へのエッチングダメージ（非発光再結合中心の発生）は図 2-18 (a) のように発生していると考えられる。ここでは、図 2-18 (b) のように、“エッチングダメージを発光層側面が露出した場合の表面（非発光）再結合として実効的に表現した単純化モデル”により解析を行う。この場合、

エッチングによる非発光再結合中心の増加を、表面再結合速度 v_s による非発光再結合速度 ($1/\tau_{nr}$) の増加 $\Delta(1/\tau_{nr})$ として取り扱うことができる。具体的には、発光層側面が露出した場合[60]と同様に、下式で簡便に取り扱うことができる。

$$\Delta(1/\tau_{nr}) = \frac{A}{V} v_s = \frac{1}{L} v_s \quad (2-14)$$

ここで A は“発光層の露出する側面の全面積”、 V は発光層の全体積である。 L は“発光層において露出する領域の全辺”であり、本研究では“エッチング領域に接触する発光層の全辺”である。この単純化モデルによる解析には、発光層側面が露出するフォトニック結晶を実際に形成した場合[7]と比較し、発光層側面の露出を避けた効果を議論できるという利点がある。

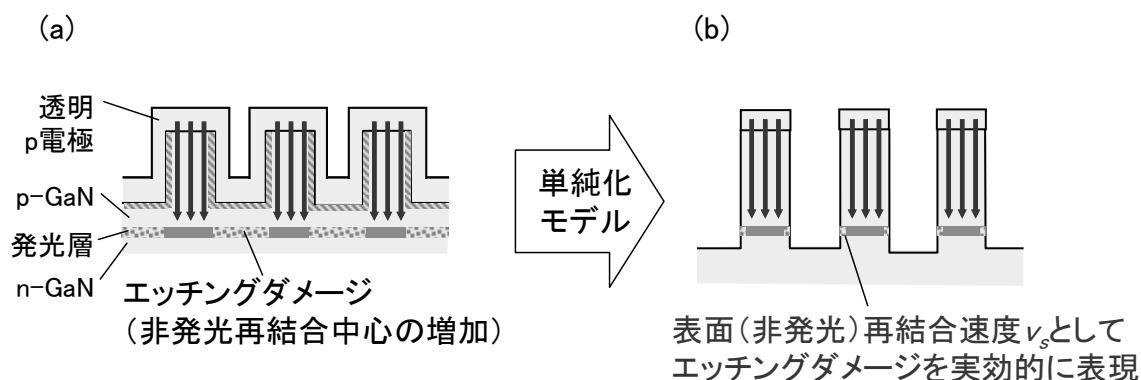


図 2-18 エッチングによる内部量子効率低下を解析するモデル

フォトニック結晶構造形成による非発光再結合速度の増加 $\Delta(1/\tau_{nr})$ は、前述の van Oopdorp-'t Hooft 線により非発光再結合速度 $1/\tau_{nr}$ を見積もり、フォトニック結晶構造形成有無による差分として求めた。 $\Delta(1/\tau_{nr})$ のフォトニック結晶周期 Λ 依存性をグラフにまとめたものを、図 2-19 に示す。 $\Delta(1/\tau_{nr})$ のプロットにおいては、パラメータとして用いた表面再結合速度 v_s の値も示している。表 2-3 で得られたフォトニック結晶構造形成による非発光再結合速度の増加 $\Delta(1/\tau_{nr})$ の実験値を与える v_s は、図 2-19 から 2.7×10^3 cm/sec と見積もることができた。この v_s 値は、実際に発光層を貫通するフォトニック結晶構造を GaN 系青色 LED に形成した場合の値 5.0×10^3 cm/sec[7] の約半分にも達する大きな値である。従って、今回の試作ではエッチングダメージが大きく、発光層の貫通を避けた効果が十分得られていないといえる。

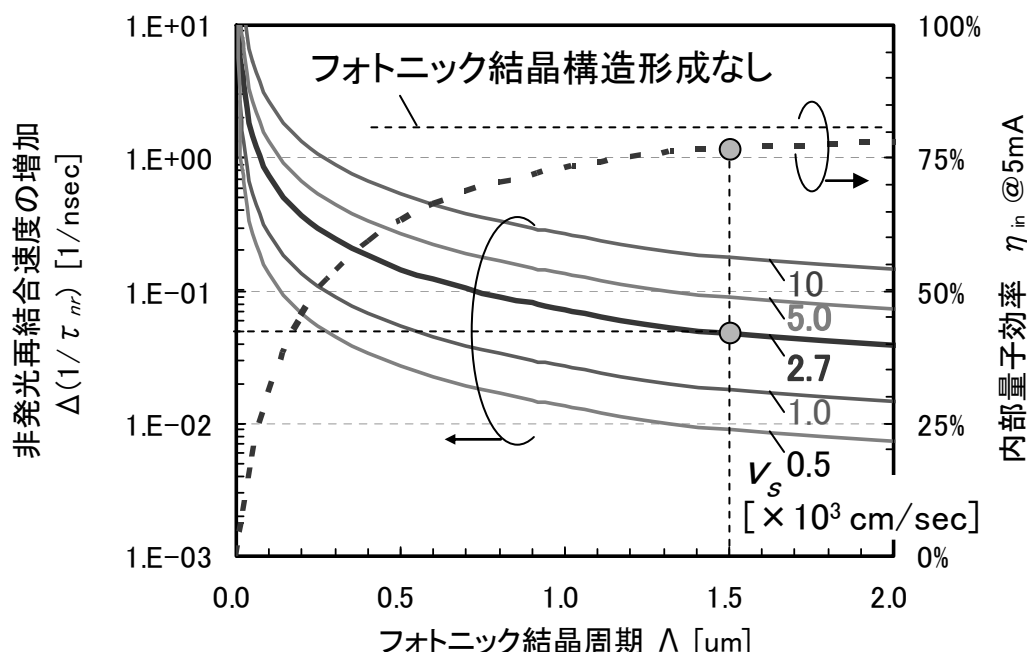


図 2-19 エッチングによる非発光再結合速度の増加と内部量子効率低下の解析

さらに、 v_s を前述の見積もり値 2.7×10^3 cm/sec とした場合の内部量子効率 η_{in} (動作電流 5mA) を、式(2-8)式を用いて計算した。このように見積もった内部量子効率 η_{in} のフォトニック結晶周期 Λ 依存性を図 2-19 に示す。その結果を見ると、周期 Λ が小さくなるほど η_{in} が低下していることが分かる。一方、図 2-9 に示したように、周期 Λ が $0.6 \mu\text{m}$ に向けて小さくなるほど、理論的には光取出し効率が增加する。以上の考察から、GaN 表面フォトニック結晶構造の形成による外部量子効率の増加率において周期依存性が見られなかった実験結果 (図 2-14) は、以下のように説明できると考えられる。すなわち、フォトニック結晶による光取出し効率向上が、フォトニック結晶構造形成時のドライエッチングダメージが招いた内部量子効率低下により打ち消されたためと考えられる。

2. 7. 4 GaN 表面フォトニック結晶の課題解決策の提案

本章では、GaN 表面フォトニック結晶による光取出し効率向上を実証したが、①動作電圧が増加する、②ドライエッチングのダメージにより内部量子効率が低下する、という課題も見出した。これらの課題を解決すべく、本論文の次章以下では以下のようなアプローチにより検討を進める。GaN 表面フォトニック結晶の課題を解決するために取り組み、第 3 章以降において本論文で述べる内容を、図 2-20 にまとめた。

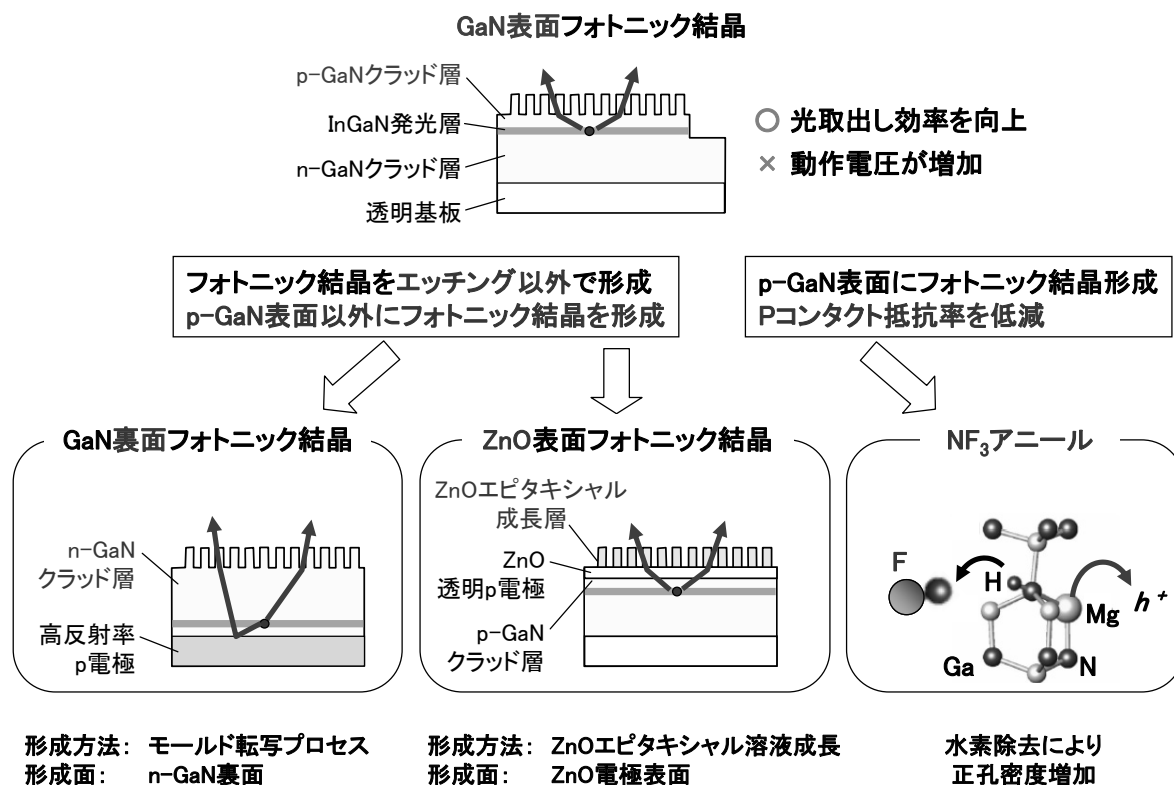


図 2 - 2 0 GaN 表面フォトニック結晶の課題解決策の提案

まず、動作電圧の増加を避ける手段を 2 つ検討する。一つ目は、コンタクト抵抗率が高い p 型層以外に表面フォトニック結晶を形成する方向である。具体的には、n 型層もしくは透明 p 電極上に表面フォトニック結晶を形成することに取り組む。また、動作電圧の増加を避ける手段の二つ目として、ドライエッチングのダメージを回避することを狙い、ドライエッチング以外の低ダメージプロセスによりフォトニック結晶を形成することも検討する。

n 型層は LED 薄膜の裏面側であるので、n 型層に表面フォトニック結晶を形成する構造を、「GaN 裏面フォトニック結晶」と呼ぶことにする。通常、GaN 系 LED 薄膜は、透明だが絶縁性のサファイア基板、もしくは不透明だが導電性の Si 基板の上に結晶成長される。そこで GaN 裏面フォトニック結晶構造を GaN 系 LED に形成する場合、GaN 系 LED 薄膜を成長基板から別の支持基板に表裏反転して転写（基板転写）する必要がある。そこで本研究では、この基板転写に着目して、フォトニック結晶形成プロセスとしてモールド転写プロセスを提案し実現を目指す。モールド転写プロセスとは、凹凸を表面に形成した成長基板（モールド基板）上に GaN 系 LED 薄膜を成膜し、成長基板をエッチング除去することにより基板上の凹凸パターンを GaN 裏面に転写するものである。この構造と新規プロセスにより、動作電圧の増加なしに光取出し効率向上を実現する。その詳細は、第 3 章において述べる。

本研究では、表面フォトニック結晶構造を形成する透明 p 電極として ITO ではなく、ZnO を採用する。ZnO は ITO のような資源問題がなく、ITO よりも高い透過率の透明電極材料として注目されている。本研究では、100℃以下の溶液中においても ZnO 単結晶を c 軸エピタキシャル成長できる技術に着目した。低温の溶液成長を用いた選択成長により、ZnO 表面フォトニック結晶構造を GaN 系 LED 上にダメージなしに形成し、光取出し効率の向上を目指す。その詳細は、第 4 章において述べる。

さらには、p 型層に GaN 表面フォトニック結晶を形成することによる電圧増加を抑制するために、本論文では p コンタクト抵抗率の低減を目指す。その具体的な方法として、本研究では p 型層の正孔密度増加のために、Mg アクセプタを不活性化している残留水素の低減に取り組む。従来の N₂ アニールよりも効率的に残留水素を除去するために、新規アニールガスとして NF₃ を提案し検討する。第 5 章において、NF₃ アニールによる効率的な残留水素の除去を実証する取組みを報告する。

2. 8 結言

本章では、表面フォトニック結晶による光取出し効率向上の原理について説明した。さらに、GaN 表面フォトニック結晶 LED を作製した。その内容と結果は、次の通りである。

- 1) 全方位に放射する自然放出光を利用する LED において、光取出し効率を大きく制限する全反射の物理に関して説明した。この理解に基づき、フォトニック結晶が光取出し効率向上に有用であることを述べた。本研究ではフォトニック結晶構造を検討し、実際上の観点から LED への導入が比較的容易な表面フォトニック結晶を採用したことを説明した。
- 2) 表面フォトニック結晶の設計技術として RCWA 法について解説し、基本的な表面フォトニック結晶の設計結果を述べた。フォトニック・バンドギャップにおいて必要とされる周期よりも長い周期において、表面フォトニック結晶による光取出し効率向上の効果が最大となることを説明した。また、アスペクト比が低い表面フォトニック結晶により光取出し効率が向上することを述べ、表面フォトニック結晶が作製プロセス上、比較的容易であることを述べた。
- 3) p 型 GaN 層へ表面フォトニック結晶構造を形成する場合、p コンタクト面積の低減により、シリーズ抵抗が増加することが懸念された。この課題を解決する方法として、表面フォトニック結晶の全面を透明電極で覆う新規デバイス構造を提案した。透明電極による無反射コート効果と、透明電極被覆のための堆積プロセスを考慮して、表面フォトニック結晶の基本構成単位を柱型と設定した。
- 4) GaN 表面フォトニック結晶 LED を試作し、透明電極全面被覆を実現した。LED チップ全面への電流注入と発光を実現し、 $1\mu\text{m}$ を超えるような長周期においても、フォトニック結晶構造形成により外部量子効率の 50% (1.5 倍) 向上を達成した。この外部量子効率向上は光取出し効率の向上に由来することを、デバイス特性の詳細な解析により明確化した。
- 5) ただし、上記の透明電極にも関わらず、表面フォトニック結晶構造の形成により動作電圧が増加し、電圧効率の面で課題があることを見出した。一方、表面フォトニック結晶構造の形成により内部量子効率が低下していること、光取出し効率の増加率はフォトニック結晶の周期にあまり依存しない、という結果であった。この結果の要因として、a) 表面フォトニック結晶構造形成のためのドライエッチングにより、InGaN 発光層に非発光再結合中心が導入され内部量子効果が低下した、b) 内部量子効率の低下はフォトニック結晶の周期が短いほど顕著になった、と考察した。
- 6) 最後に、GaN 表面フォトニック結晶で見出した課題を解決する方法として、GaN 裏面フォトニック結晶と ZnO 表面フォトニック結晶の 2 種類の構造と、p コンタクト低減のための更なる水素除去を提案した。これらについて、次章以降で検討する。

参考文献

- [1] J. D. Joannopoulos, R. D. Maede, and J. N. Winn, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, Princeton University Press, Princeton, USA, 1995.
- [2] M. Fujita, S. Takahashi, Y. Tanaka, T. Asano, and S. Noda, *Science*, vol. 308, p. 1296, 2005.
- [3] H. Benisty, R. P. Stanley, J. -F. Carlin, R. Houdre, U. Oesterle, C. J. M. Smith, C. Weisbuch, and T. F. Krauss, *IEEE J. Select. Topics in Quantum Electron.*, vol. 8, p. 238, 2002.
- [4] H. Ichikawa and T. Baba, *Integr. Photon. Res. Conf.*, Vancouver, 2002, IFF3.
- [5] S. Fan, P. R. Villeneuve, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, p. 3294, 1997.
- [6] H. C. Casey Jr. and E. Buehler, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 30, p. 247, 1977.
- [7] H. Kitagawa, M. Fujita, T. Suto, T. Asano, and S. Noda, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, p. 181104, 2011.
- [8] H. Kitagawa, T. Suto, M. Fujita, Y. Tanaka, T. Asano, and S. Noda, *Appl. Phys. Exp.*, vol. 1, p. 032004, 2008.
- [9] M. Boroditsky, T. F. Krauss, R. Coccioli, R. Vrijen, R. Bhat, and E. Yablonovitch, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, p. 1036, 1999.
- [10] A. A. Erchak, D. J. Ripin, S. Fan, P. Rakich, J. D. Joannopoulos, E. P. Ippen, G. S. Petrich, and L. A. Kolodziejski, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 563, 2001.
- [11] K. Orita, S. Tamura, T. Takizawa, T. Ueda, M. Yuri, S. Takigawa, and D. Ueda, 2003 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2003), Sep.16-18, Tokyo, Japan, F-8-3.
- [12] K. Orita, S. Tamura, T. Takizawa, T. Ueda, M. Yuri, S. Takigawa, and D. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, p.5809, 2004.
- [13] T. N. Oder, K. H. Kim, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, p.466, 2004.
- [14] A. David, T. Fujii, R. Sharma, K. McGroddy, S. Nakamura, S. P. DenBaars, E. L. Hu, C. Weisbuch, and H. Benisty, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 061124, 2006.
- [15] K. McGroddy, A. David, E. Matioli, M. Iza, S. Nakamura, S. DenBaars, J. S. Speck, C. Weisbuch, and E. L. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, p. 103502, 2008.
- [16] H. Ichikawa and T. Baba, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, p. 457, 2004.

- [17] I. Schnitzer, E. Yablonovitch, C. Caneau, T. J. Gmitter, and A. Scherer, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, p. 2174, 1993.
- [18] T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E. L. Hu, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, p. 855, 2004.
- [19] R. Hershey, G. Doyle, C. Jones, D. LaBrake, and M. Miller, *Phys. Status Solidi C*, vol. 4, p. 21, 2007.
- [20] LEDs Magazine, On-line News, <http://www.ledsmagazine.com/news/3/5/3>, 03 May 2006.
- [21] K. S. Yee, *IEEE Trans. Antennas Propag.*, AP-14, p. 302, 1966.
- [22] A. Taflove and S. C. Hagness, *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method*, Artech House, Boston, USA, 1995.
- [23] M. G. Moharam and T. K. Gaylord, *J. Opt. Am.*, vol. 72, p. 1385, 1982.
- [24] 迫田和彰, *フォトニック結晶入門*, 森北出版, 東京, 日本, 2004.
- [25] 橋本修, *実践FDTD時間領域差分法*, 森北出版, 東京, 日本, 2006.
- [26] (社) 応用物理学会 分科会 日本光学会 光設計研究グループ, *光学技術者のための電磁場解析入門*, オプトロニクス社, 東京, 日本, 2010.
- [27] K. Sakoda, N. Kawai, Ito, A. Chutinan, S. Noda, T. Mitsuyu, and K. Hirao, *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 045116, 2001.
- [28] E. F. Shubert, *Light-Emitting Diodes*, second edition, Ch. 5.3, p. 92, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006.
- [29] G. Yu, G. Wang, H. Ishikawa, M. Umeno, T. Soga, T. Egawa, J. Watanabe and T. Jimbo, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, p. 3209, 1997.
- [30] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Ch. 3.7.3, p. 230, Wiley-VCH, Darmstadt, Germany, 2009.
- [31] E. F. Shubert, *Light-Emitting Diodes*, second edition, Ch. 9.5, p. 156, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006.
- [32] T. Margalith, O. Buchinsky, D. A. Cohen, A. C. Abare, M. Hansen, S. P. DenBaars, and L. A. Coldren, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, p. 3930, 1999.
- [33] R. H. Horng, D. S. Wu, Y. C. Lien, and W. H. Lan, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, p. 2925, 2001.
- [34] S. M. Pan, R. C. Tu, Y. M. Fan, R. C. Yeh, and J. T. Hsu, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, vol. 15, p. 646, 2003.

- [35] S. X. Jin, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, Appl. Phys. Lett., vol. 77, p. 3236, 2000.
- [36] H. W. Choi, C. W. Jeon, and M. D. Dawson, IEEE Photon. Technol. Lett., vol. 16, p. 33, 2004.
- [37] X. A. Caoa, S. J. Pearton, and F. Renb, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, vol. 25, p.279, 2000.
- [38] I. A. Blech and H. A. Vander Plas, J. Appl. Phys., vol. 54, p. 3489, 1983.
- [39] S. K. Yao, J. Appl. Phys., vol. 50, p.3390, 1979.
- [40] A. C. Adams, “Dielectric and Polysilicon Film Deposition,” in *VLSI Technology*, edited by S. M. Sze, McGraw-Hill, New York, USA, 1983.
- [41] I. Hamberg, A. Hjortsberg, and C. G. Granqvist, Appl. Phys. Lett., vol.40, p.362, 1982.
- [42] G. F. McLane, L. Casas, S. J. Pearton and C. R. Abernathy, Appl. Phys. Lett., vol. 66, p.3328, 1995.
- [43] S. Y. Kim, H. W. Jang and J. L. Lee, Appl. Phys. Lett. vol. 82, p. 61, 2003.
- [44] D. G. Kent, K. P. Lee, A. P. Zhang. B. Luo, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, F. Ren, K. D. Mackenzie, S. J. Pearton, and Y. Nakagawa, Solid State Electron., vol. 45, p. 467, 2001.
- [45] H. W. Jang and J-L. Lee, J. Electrochem. Soc., vol. 150, G513, 2003.
- [46] S. J. Pearton, R. J. Shul and F. Ren, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., vol. 5, p. 11, 2000.
- [47] Y. J. Lin and Y. L. Chu, J. Appl. Phys., vol. 97, p. 104904, 2005.
- [48] W. R. Klein and B. D. Cook, IEEE Trans. Sonics Ultrason., SU-14, p. 123, 1967.
- [49] C. Xiong, B. Zhang, X-N. Kang, X-X. Fu, and G-Y. Zhang, SCIENCE CHINA Technological Sciences, vol. 54, p. 23, 2011.
- [50] C. van Opdorp and G. W. ’ t Hooft, J. Appl. Phys., vol. 52, p. 3827, 1981.
- [51] L. A. Coldren and S. W. Corzine, *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits*, Ch.2.2, p.31, Wiley, New York, NY, USA, 1995.
- [52] A. David and M. J. Grundmann, Appl. Phys. Lett, vol. 96, p. 103504, 2010.
- [53] E. F. Shubert, *Light-Emitting Diodes*, second edition, Ch. 8.2, p. 133, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006.
- [54] J. M. Shah, Y.-L. Li, Th. Gessmann, and E. F. Schubert, J. Appl. Phys., vol. 94, p. 2627, 2003.

- [55] J. Y. Dubozza, F. Bineta, D. Dolfia, N. Laurenta, F. Scholzb, J. Offb, A. Sohmerb, O. Briotc, and B. Gilc, *Materials Science and Engineering B*, vol. 50, p.289, 1997.
- [56] L. A. Coldren and S. W. Corzine, *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits*, Ch. 4, p.182, Wiley, New York, NY, USA, 1995.
- [57] Y. J. Wang, Q. Li, X. H. Zhang, W. Liu, and S. J. Chua, *Appl. Phys. Lett*, vol. 86, p. 071905, 2005.
- [58] E. D. Haberera, C. H. Chen, A. Abare, M. Hansen, S. Denbaars, L. Coldren, U. Mishra, and E. L. Hu, *Appl. Phys. Lett*, vol. 76, p. 3941, 2000.
- [59] E. D. Haberera, C. H. Chen, M. Hansen, S. Keller, S. P. DenBaars, U. K. Mishra and E. L. Hu, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 19, p.603, 2001.
- [60] L. A. Coldren and S. W. Corzine, *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits*, Ch. 4.5.2, p.149, Wiley, New York, NY, USA, 1995.

第3章 GaN 裏面フォトリック結晶発光ダイオード

3. 1 緒言

前章で述べたように、p 型 GaN 層表面にフォトリック結晶構造を形成した場合、p コンタクト抵抗が増加し、p 型 GaN 層直下の InGaP 発光層へダメージが導入される、という課題がある。上記の課題を解決する方法として前章で提案した、n 型 GaN 層裏面にフォトリック結晶構造を形成する発光ダイオードについて、本章で述べる。

まず、基板転写技術を用いて、通常の結晶成長方法では基板に覆われている n 型 GaN 層裏面を露出させる方法について説明する。次に、基板転写技術を応用し、n 型 GaN 裏面にフォトリック結晶構造を形成する新規技術を提案する。この新規技術は、具体的には、凹凸を形成した Si 基板（モールド基板）上に GaN 系 LED 薄膜を結晶成長させ、その後、基板をエッチング除去することにより、凹凸パターンを GaN 裏面に転写するものである。本研究では、このフォトリック結晶構造を形成する新規技術を、モールド転写プロセスと呼ぶことにする。上記のモールド転写プロセスは、ダメージなくフォトリック結晶構造を形成できるだけでなく、凹凸基板上成長により結晶欠陥密度が低減し、内部量子効率が向上することも期待できる。

本章では、作製した発光ダイオードの構造、作製プロセス、得られたデバイス特性について述べる。そして、モールド転写プロセスを用いてフォトリック結晶構造を形成することにより、内部量子効率の向上と光取出し効率の向上を実現したことを報告する。

3. 2 GaN 裏面フォトリック結晶発光ダイオード構造の検討

3. 2. 1 発光ダイオードにおける基板転写技術

発光ダイオード（Light-Emitting Diode：LED）における基板転写技術は、AlGaInP 系可視域（560～660nm）LED の高出力化が検討された 90 年代半ばまで遡る。AlGaInP 系 LED は、格子整合する結晶成長基板として GaAs を用いている。しかし、GaAs のバンドギャップは 1.42eV であり吸収端波長は 870nm に相当する。従って、AlGaInP 発光層から基板側へ放射される光が GaAs 基板に吸収されるため、AlGaInP 系 LED の光取出し効率は低く留まっていた[1]。そこで F. A. Kish 達は赤色光に対して透明な半導体である GaP 基板へ AlGaInP 系 LED 薄膜をウェハ接合した後に、GaAs 基板を除去する技術を開発し、光取出し効率の向上（1.5～3.0 倍）を実現した [2, 3, 4]。上記技術は半導体接合面に光を透過させ出射させるため、ウェハの高度な清浄化や精密な接合制御技術などが必要であった[5]。そのため、安価な AlGaInP 系可視域 LED においては高効率化／製造コスト上昇（コスト・パフォーマンス）が低く、本格的に実用化はされなかった。

一方、GaN 系 LED においては、紫外域まで透明なサファイア基板を成長基板として用いている。そのため、フリップ・チップ実装により光取出し面をサファイア基板裏面としても、基板による光吸収は問題とならない。また、透明 p 電極を形成し p 型 GaN 層表面を光取出し面とするフェイス・アップ実装においても、基板による光吸収は問題とならない。なぜならば、サファイア基板裏面に高反射率金属膜を形成することにより、発光層から基板側へ放射する光も上面側に反射させて取り出すことができる。したがって、コストを重視する低出力品の場合、GaN 系 LED において基板転写は必ずしも必須ではない。

一方、サファイア基板の屈折率は約 1.8 であり、発光層からサファイア基板へ入射した光が、全反射によりサファイア基板内部に閉じ込められるため、サファイア基板上 GaN 系 LED の光取出し効率が制限されている。また、サファイア基板は絶縁性であるため、電流経路を垂直方向とすることがサファイア基板上 GaN 系 LED では不可能である。そのため、サファイア基板上 GaN 系 LED では、基板上の GaN 系薄膜（厚さ数 μm ）の水平方向に電流を流す必要がある。その結果、直列抵抗が低減できず、消費電力削減を困難としていた。また、フェイス・アップ実装品を高出力動作させた場合、サファイア基板の低い熱伝導性により発光層の温度が上昇するため、光出力が飽和する。

以上の課題を解決し GaN 系 LED の高効率化・高出力化を目指すために、サファイア基板上成長 GaN 系 LED 薄膜を金属などの高放熱基板に転写する技術が開発された[6, 7]。この技術は GaN 系 LED 薄膜からサファイア基板を剥離する方法として、GaN/サファイア基板におけるレーザ吸収による GaN 分解を利用するレーザリフトオフを用いている。この技術におけるウェハ接合技術は AlGaInP 系 LED における基板転写とは異なり半田金属（AuSn など）を介して行うため、ウェハ接合面の高度な清浄化を必要とせず接合界面のシリーズ抵抗も無視できるほど低い。その結果、高出力 GaN 系 LED の量産品において、この基板転写技術は広く採用されている。

3. 2. 2 GaN 裏面フォトリソニック結晶の提案

基板転写 GaN 系 LED において、光出射面は n 型 GaN 層となる。移動度の高い電子の高濃度化は、GaN において Si ドナーのドーピングにより容易である。そのため、n 型 GaN 層は抵抗率が低く、n 型 GaN 層が数 μm もの厚膜であっても、シリーズ抵抗はほとんど増加しない。また、n 型 GaN 層においては、数 μm の厚膜と低抵抗率により電流拡散が容易である。そのため、不透明な金属から構成される n 電極により n 型 GaN 層の裏面が一部覆われても、デバイス設計によりチップ全面への電流注入・発光が可能である[1]。そのため、基板転写 GaN 系 LED のさらなる高効率化を狙い、光出射面である n 型 GaN 層の裏面をランダムに荒らすこと（表面荒らし、surface roughening, surface texture）により、光取出し効率を向上させることが試みられた[8]。サファイア（0001）基板上に結晶成長した GaN 系薄膜

はc軸成長する。表面側のGaN(0001)面(Ga面)は化学的に安定でありウェットエッチングが困難であるが、裏面側のGaN(000-1)面(N面)は紫外線照射によりKOH水溶液中において比較的容易に光化学エッチングされる。N面の光化学エッチングを用いると、GaNの結晶構造においてエッチング速度の遅い面が露出することにより、特徴的な六角錐を有する微小な凹凸が表面に形成される[9]。しかしながら、表面荒らし技術は従来のGaAs系LEDにおいて既に試みられてきた[10]が、表面荒らしの制御性が悪く実用化されなかった。

本研究では、表面荒らしよりも高い制御性を有するフォトリソグラフィ技術を基盤とし、フォトニック結晶をn型GaN裏面に形成することにより、GaN系LEDの光取出し効率向上を目指す。従来のSi基板上LEDと、本研究で提案するGaN裏面フォトニック結晶LEDの模式図を、図3-1に示す。図3-1(a)の従来デバイス構造においては、上述したように、発光層で発生した光がSi基板により吸収、あるいはチップ表面で全反射されるという課題がある。それらの課題を解決する新規デバイス構造の模式図が、図3-1(b)である。チップ表面において光取出し効率を向上させるフォトニック結晶構造は、GaN/AlN超格子多層膜に形成されている。後述するように、この超格子多層層は、Si基板上GaN成長におけるバッファ層として必須である[11, 12]。なお、発光層から転写基板側へ放射される光を反射させ上面から出射させるために、高反射率p電極をp型GaN層側に設ける。

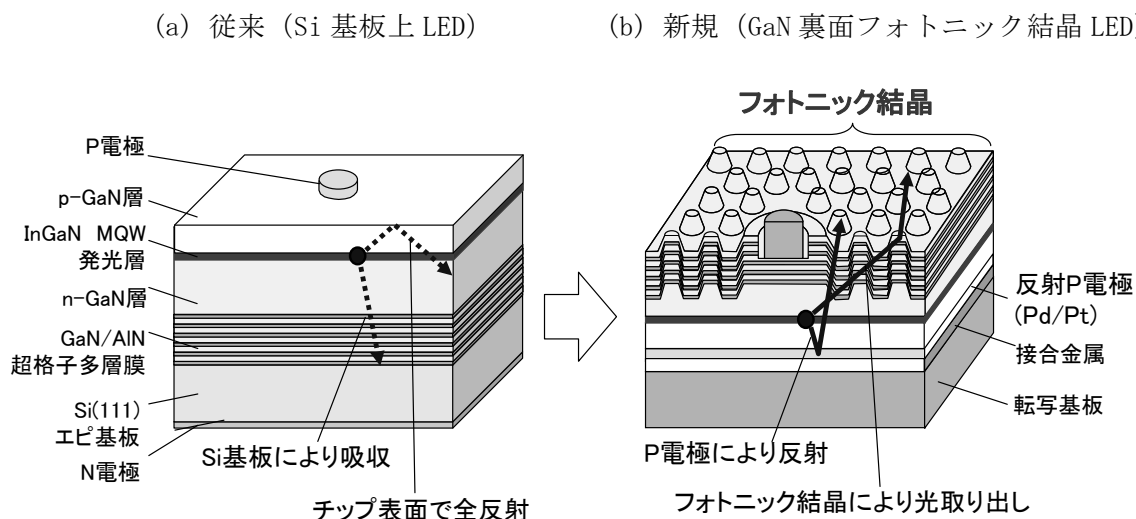


図3-1 提案するGaN裏面フォトニック結晶発光ダイオードの模式図

3. 3 GaN 裏面フォトニック結晶構造の形成

3. 3. 1 モールド転写プロセスの提案

以下では、n 型 GaN 裏面にフォトニック結晶構造を形成するプロセスにおける、パターン形成方法と成長基板の選択について検討する。

本章では、パターン形成方法として「モールド転写プロセス」を提案する。このプロセスは、以下の工程からなる。すなわち、①2次元周期の微細凹凸構造を予め成長基板に形成し、②その微細凹凸構造上に GaN 系 LED 薄膜を結晶成長させる、③GaN 系 LED 薄膜を他の基板にウェハ接合し転写させた後に成長基板をエッチング除去する。このプロセスにより、成長基板側の裏面に凹凸パターンが転写され、GaN 裏面フォトニック結晶構造が形成される。従来技術の延長として、ウェハ接合し基板転写した後にフォトニック結晶を形成する場合、ウェハ接合での基板並行性や基板転写後の表面荒れなどが、n 型 GaN 裏面への微細パターンニングを阻害することがある。一方、本研究のモールド転写プロセスにおいては、表面が平坦な成長基板を微細パターンニングするため、上記のような課題は生じない。また、モールド転写プロセスはドライエッチングを用いずに GaN 薄膜に微細構造を形成するため、第2章で述べたようなフォトニック結晶構造の形成によるダメージ発生を回避できる。

次に、モールド転写プロセスを採用した場合の、成長基板を検討する。成長基板としてサファイアを用いた場合、レーザリフトオフ技術[6]により GaN 系 LED 薄膜を基板から剥離することが広く行われている。しかし、モールド転写プロセスにレーザリフトオフ技術を用いると、レーザリフトオフ時の GaN 溶解により、微細パターンが崩れやすいという課題があった[13]。

そこで、本研究では成長基板として Si を使い、GaN 系 LED 薄膜を転写することとした[14]。GaN 系 LED 薄膜から Si 基板を除去することは、フッ酸などを用いた Si 選択エッチングにより比較的容易である。また、Si 基板を用いた場合、凹凸形成に量産 Si 加工技術を利用できる。そのため、フォトニック結晶を実用化する際に課題となる微細構造形成のコストを、量産 Si 加工技術により低減することができる。また、低コストで大口径の Si 基板上に GaN 系薄膜を結晶成長し LED を作製することには、LED の製造コストを低減できるメリットもある。さらに、基板転写を用いれば、Si 基板の光吸収という Si 基板上成長 GaN 系 LED の問題を解決できる。

ただし、Si 基板上 GaN 成長には、Si と GaN との間の格子定数差が大きいため、高密度の貫通転位が発生し、サファイア基板上成長と比べて内部量子効率が低いという課題がある。この点に関しても、モールド転写プロセスにおける段差上 GaN 成長による貫通転位の低減[15]が、内部量子効率を向上すると期待できる。

なお、このようなモールド転写プロセスにより、GaN に対してフォトニック結晶構造を形成したのは、本研究が世界で初めてである[16, 17]。

3. 3. 2 GaN 裏面フォトニック結晶発光ダイオードの作製プロセス

本節では、GaN 裏面フォトニック結晶 LED の作製プロセス方法を説明する。図 3-2 に、作製プロセスの中核である、モールド転写プロセスの模式図を示す。まず、i 線（波長 365nm）ステッパによりレジスト・パターニングを行い、 Cl_2 ガスを用いたドライエッチングにより、Si(111) 基板上に 2 次元周期の孔を形成した。孔の周期は LED チップ領域内では一定であるが、LED チップごとに異なるように $0.8\mu\text{m}\sim 1.6\mu\text{m}$ とした。孔の深さは、モールド転写が容易なように 150nm とした。この Si 成長基板上の 2 次元周期の孔が、後述するように、フォトニック結晶構造の形成においてモールドとして機能する。

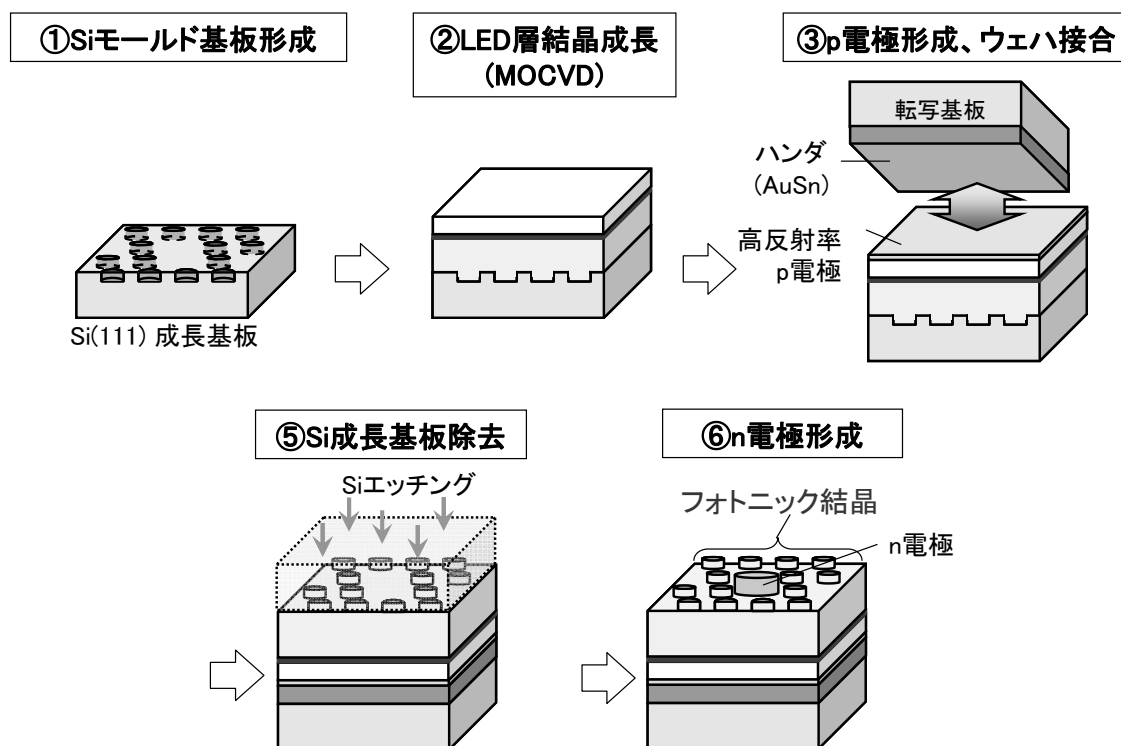


図 3-2 提案するモールド転写プロセスによるフォトニック結晶構造の形成

次に、GaN 系 LED 薄膜を凹凸 Si 成長基板上に、MOCVD 法 (Metal-Organic Chemical-Vapor Deposition) により結晶成長させた（成長温度は約 1100°C ）[11, 12]。なお結晶成長のバッファ層として、アンドープ AlN 初期層と Si ドープ GaN/AlN 超格子多層膜を用いた。これらのバッファ層は、結晶成長時の約 1100°C の高温により GaN 成長膜と Si 成長基板が GaN/Si 界面において反応することを防止し、GaN と Si の熱膨張係数や格子定数の差に起因する応力を緩和する重要な機能を果たす[18, 19]。

Pt/Pd からなる高反射率 p 電極を p 型 GaN 層上に形成した後に、GaN 系 LED 薄膜ウェハと Si 支持基板とを AuSn 半田を介してウェハ接合させた。その後、HF/HNO₃ を用いたウェットエッチングにより、選択的に Si 成長基板を除去する。この際、AlN 初期層はエッチングされないため、Si 成長基板上の凹凸パターンが GaN 系 LED 薄膜裏面に忠実に転写される。最後に、GaN 系 LED 薄膜裏面側に Ti/Pt/Au からなる n 電極を形成した。

なお、本研究では以下のように、n 型層での電流拡がりを検討した。GaN 系青色 LED を基板転写した構造においては、n 電極から注入した電子電流を n 型層の横方向に拡散させる必要がある。サファイア基板上結晶成長の場合、異種基板由来の応力が Si 基板上より小さいため、n-GaN クラッド層を 4 μm 程度の膜厚まで成膜できる。厚い n-GaN クラッド層を用いることにより、チップ全面に渡る電流拡散が実現されている[7]。一方、本研究では、Si 基板上成長に起因する応力によりクラックが発生することを防止するために、GaN/AlN 超格子多層膜（全膜厚 0.5 μm ）と n-GaN クラッド層（0.2 μm ）とを合わせた Si ドープの n 型層の膜厚を 0.7 μm と比較的薄くしている。そのため、n 型層での電流拡がりが不十分になる可能性がある。

そこで、本研究では、n 電極を形成する層（n コンタクト）として、(a)n-GaN クラッド層もしくは (b)Si ドープ GaN/AlN 超格子多層膜の 2 種類を検討した。具体的には、(a)AlN 初期層だけ、もしくは (b)AlN 初期層と GaN/AlN 超格子多層膜をドライエッチングにより除去し露出させた領域に、n 電極を形成した。(a)より (b)の方が n 型層の膜厚が厚く、ヘテロ接合により垂直方向の抵抗率が大きくなるため、横方向に電流拡散しやすくなると予想した。

なお、本研究では、n 型層での電流拡散を促進するために、図 3-3 のように、ボンディング・パッドから斜め十字型に n 電極を延長させた構成[1]を採用した。

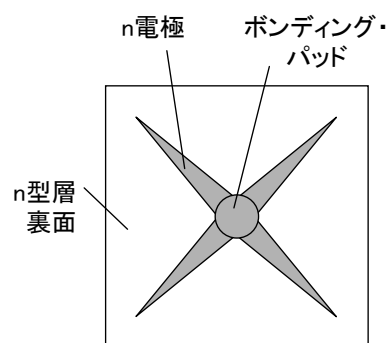


図 3-3 n 電極の模式図

なお、チップサイズは 300 μm 角とし、比較のために同じ Si 成長基板上の平坦領域に結晶成長させた GaN 系 LED 薄膜からも同様に LED を作製した。

3. 3. 3 周期構造基板上成長による欠陥低減の実現

周期構造 Si 基板上に結晶成長した GaN 系 LED 薄膜の構造を透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy : TEM) により断面観察し、InGaN 発光層の発光特性をカソードルミネッセンス (Cathodo-Luminescence : CL) 法により評価した。

図 3-4 に示すのは、2 次元周期凹凸 Si 基板（凹凸の周期は $0.8\mu\text{m}$ ）上に成長した GaN 系 LED 薄膜の断面 TEM 像である。凹凸上成長にも関わらず、AlN 初期膜が Si 凹凸を全面被覆し、GaN と Si の反応を防止していることが確認できた。また、AlN 初期膜と GaN/AlN 超格子多層膜からなるバッファ層の膜厚は、凹部領域上（約 610nm ）の方が凸部領域上（約 540nm ）よりも約 11% 厚いことが分かった。すなわち、凹部領域において、垂直方向の成長速度が大きくなっている。しかしながら、凹部領域も凸部領域も同じ結晶面（c 面）であるため、垂直方向（c 軸）の成長速度は同じであるはずである。一方、本研究での GaN 系 LED 薄膜の結晶成長は、原料供給律速条件で行っている。すなわち、表面全体が平坦な基板の場合、垂直方向の成長速度は原料供給量に依存する。従って、凹部領域において垂直方向の成長速度が大きくなっている原因として、結晶成長の原料が凹部（孔部）領域に滞留したことが考えられる。この凹部領域と凸部領域の成長速度の違いの解明に関しては、さらに詳細な実験と考察が必要である。

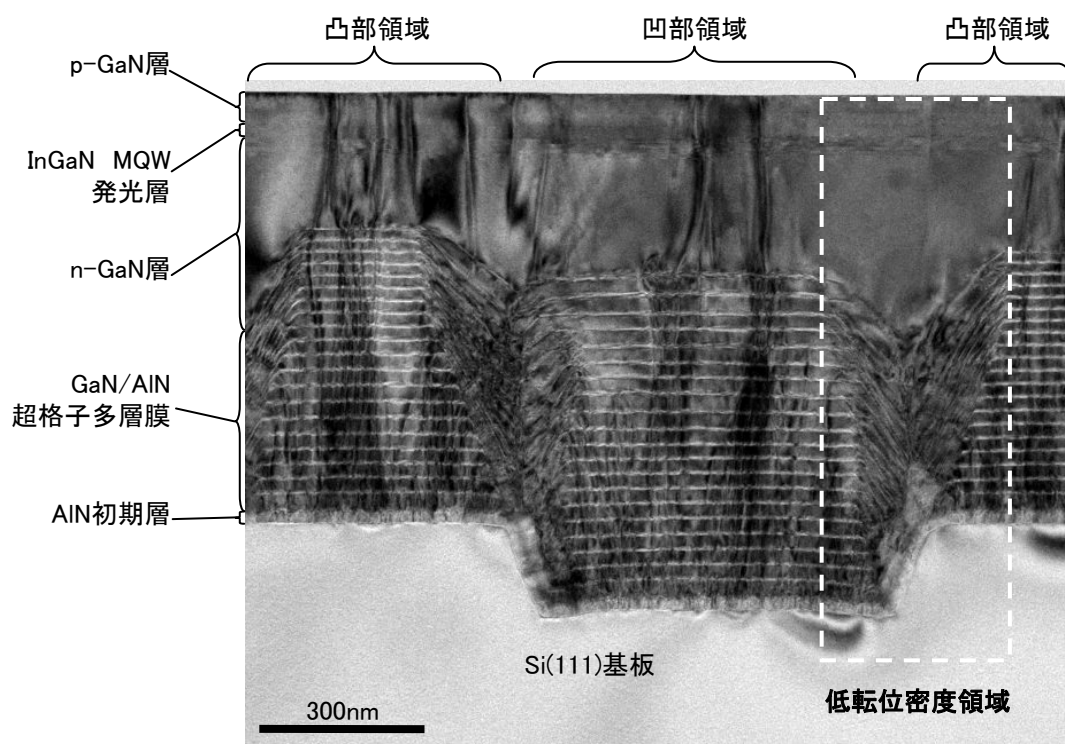


図 3-4 2 次元周期凹凸 Si 基板上に結晶した GaN 系 LED 薄膜の断面 TEM 像
(凹凸の周期は $0.8\mu\text{m}$)

次に、断面 TEM 像から、発光層内部に存在する貫通転位を数え上げ、凹凸を含む全体での平均として貫通転位密度を評価した。その結果、貫通転位の平均密度は、平坦基板上成長において $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ だったが、凹凸基板上成長において $6 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ と 1/3 に低減したことが分かった。ただし、凹凸基板上成長の場合でも、凸部領域や凹部領域の平坦部における貫通転位密度は、平坦基板上成長の場合とほぼ同じであった。凹凸基板上成長において貫通転位の平均密度が低減している理由は、凹凸の側面領域（図 3－4 における低転位密度領域）において貫通転位が低減されているためである。

凹凸の側面領域上において貫通転位密度が低減した要因として、GaN/AlN 超格子多層膜における微小ファセット形成と、n-GaN 層における横方向成長、の 2 点があると考えられる。まず、一点目の要因について説明する。図 3－4 の断面 TEM 像を見ると、凹凸の側面領域上における GaN/AlN 超格子多層膜は傾いて成長し、凸部領域や凹部領域よりも多層膜構造のコントラストが低下している。斜め成長の場合、GaN と AlN の格子定数差による応力が解放しやすいため、2 次元成長モードだけでなく 3 次元成長モードも混在するような成長となり、多層膜構造のコントラストが低下したと考えられる。この 3 次元成長モードの混在により、GaN/AlN 超格子多層膜に微小なファセットが発生し、微小ファセットにより貫通転位が曲げられる現象[20]により、貫通転位密度が低減した可能性がある。

次に、凹凸の側面領域上において貫通転位密度が低減した要因の二点目として挙げた、n-GaN 層における横方向成長について考察する。図 3－4 の断面 TEM 像を見ると、GaN/AlN 超格子多層層表面は基板の凹凸を反映しているが、InGaN 発光層では平坦成長となっている。すなわち、n-GaN 層における横方向成長により成長表面が平坦化し、その平坦面上に InGaN 発光層が成長したと考えられる。狙い膜厚 $0.2 \mu\text{m}$ と薄い n-GaN 層の成長により成長面が平坦化したことは、n-GaN 層の横方向成長速度が大きいことを意味する。GaN の横方向成長速度が大きいほど貫通転位が曲げられ、貫通転位密度が低減することが報告されている[15]。

このように、凹凸基板成長により貫通転位の密度が低下した効果を、CL 特性により評価した。図 3－5 に、2 次元周期凹凸 Si 基板上に結晶成長した InGaN 発光層の CL パンクロ像を示す。なお、評価したサンプルは InGaN 発光層の CL 評価のために、LED 薄膜とは別に、InGaN 発光層まで結晶成長したものである（p-GaN 層は成膜していない）。図 3－5 (a) は平坦領域上に、(b) は凹凸領域（凹凸の周期は $1.6 \mu\text{m}$ ）上に成長したサンプルの評価結果である。図 3－5 (a) から、平坦領域上に成長した発光層においては、ドット状に暗い部分が分散して観察されており、貫通転位が非発光再結合として機能していることが分かる。一方、図 3－5 (b) の凹凸領域上成長した発光層において、明るい環状部分が 2 次元周期的に観察された（その周期は $1.6 \mu\text{m}$ と基板上凹凸の周期と一致する）。また、明るい環状部分の周囲に、暗い網目状部分が見られる。上記の明るい環状部分は貫通転位密度が低減した凹凸側面領域に、暗い網目状部分は貫通転位密度が比較的大きい平坦領域上に相当する。

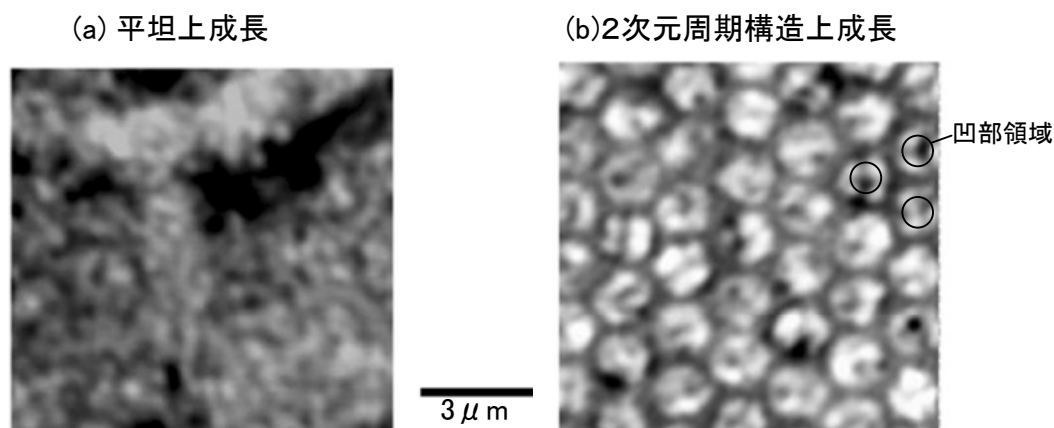


図 3-5 2次元周期凹凸 Si 基板上に結晶した InGaN 発光層の CL パンクロ像（凹凸周期は $1.6\ \mu\text{m}$ ）

図 3-6 に、上記の CL 強度を観察領域（ $7\ \mu\text{m}$ 角）において積分した値（領域積分強度）をまとめたものを示す。グラフにおける横軸は、凹凸（フォトニック結晶）の周期である。なお、平坦領域上に成長したサンプルの領域積分 CL 強度も併記している。上述のように、凹凸側面上の貫通転位密度が低減した部分において CL 強度が増加したにも関わらず、平坦領域上成長と比較して、領域積分強度は微増である。従って、LED としてチップ全域における内部量子効率の向上は僅かであると考えられる。これは本研究における Si 基板上成長の条件が最適化されていず、貫通転位以外の非発光再結合中心が依然として多数存在するためと考えられる。凹凸基板上成長 LED における内部量子効率に関しては、後ほど 3.4.3 節において詳しく議論する。

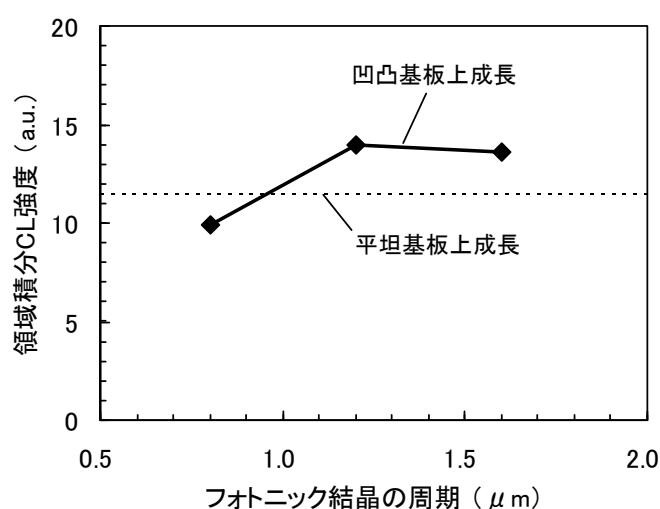


図 3-6 2次元周期凹凸 Si 基板上に結晶した InGaN 発光層の領域積分 CL 強度

3. 3. 4 フォトニック結晶構造転写の実現

モールド転写プロセスにより形成した、GaN 裏面フォトニック結晶構造の SEM (Scanning Electron Microscopy) 像を図 3-7 に示す。(a) は、表面に 2 次元周期の孔を形成した Si (111) 成長基板、(b) はモールド転写法により実現した GaN 裏面フォトニック結晶を鳥瞰的に SEM 観察したものである。(c) は、基板転写した GaN 系 LED 薄膜の断面 SEM 像である。Si 表面の孔の深さと GaN 裏面フォトニック結晶の柱の高さは、ほぼ同じ 150nm であった。以上の SEM 観察から、Si 凹凸のパターンが忠実に転写され、GaN 裏面フォトニック結晶の形成が実現したことを確認した。なお、基板転写において課題となることも多いクラック発生は、本研究においては回避できている (ウェハサイズ 2 インチ)。このように、基板転写を利用した GaN フォトニック結晶構造の形成は、本研究が初めてである。

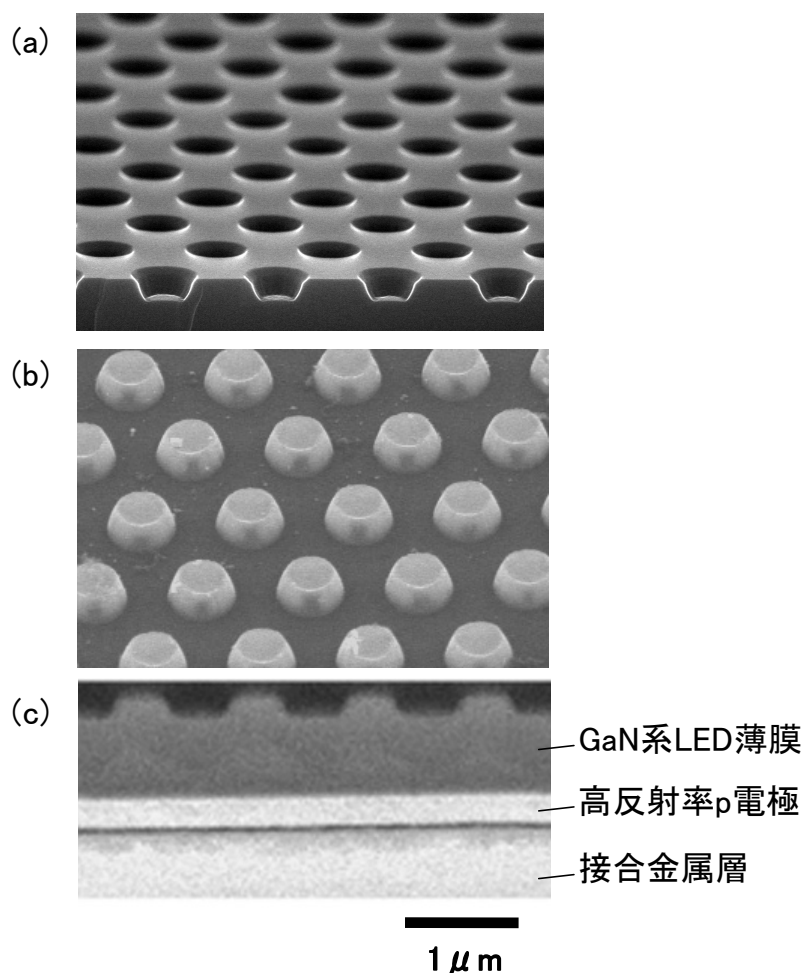


図 3-7 実現した転写フォトニック結晶の SEM 像。

(a) はモールドとして利用した Si 成長基板、(b) (c) は作製した転写フォトニック結晶。

(a) (b) は鳥瞰からの、(c) は断面からの観察結果。

3. 4 GaN 裏面フォトニック結晶発光ダイオードの特性

3. 4. 1 電流拡がり特性

n コンタクトを (a) n-GaN クラッド層上に、もしくは (b) Si ドープ GaN/AlN 超格子多層膜上に形成したデバイス構造に対して、電流注入した際の発光の様子を図 3-8 に示す。図における上段がデバイス構造の模式図、図の下段が発光時（注入電流は 20mA）の LED の顕微鏡写真である。顕微鏡写真において、中央の暗い斜め十字部分が n 電極である。図 3-8 (a) に示すように、n-GaN クラッド層上コンタクトの場合、斜め十字型の n 電極近傍（約 $10\mu\text{m}$ ）に発光は限られ、チップ全面の発光を得ることができなかった。一方、図 3-8 (b) に示すように、GaN/AlN 超格子多層膜上コンタクトではチップ全面（チップサイズ $300\mu\text{m}$ ）で発光し、約 $100\mu\text{m}$ 以上の電流拡がりが実現できた。すなわち、Si ドープ GaN/AlN 超格子多層膜の膜厚は $0.5\mu\text{m}$ と薄いながら、電流拡がりに高い効果があることが分かった。

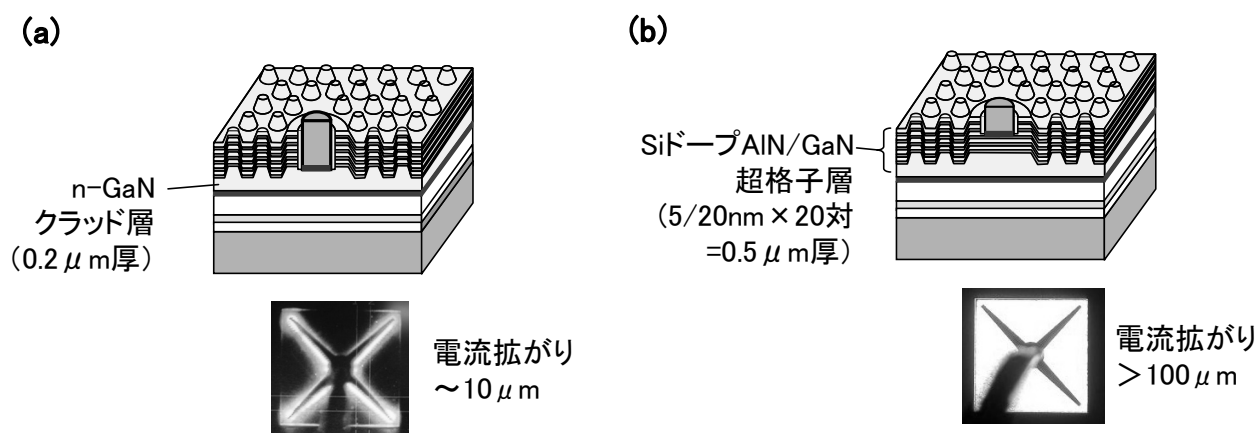


図 3-8 n 型層における電流拡がりのデバイス構造依存性の試作結果

図 3-8 で得られた、n 層における電流拡がりの結果について、以下、考察する。電流拡散層（導電率 σ 、膜厚 t ）での電流拡がり距離 L_s （電流密度が電極領域での J_0 に対して $1/e$ に減衰する電極端からの距離）は、次式により見積もることができる[1]。

$$L_s = \sqrt{\frac{\sigma t n_{ideal} k T}{J_0 q}} \quad (3-1)$$

ここで n_{ideal} は LED の理想因子、 k はボルツマン定数、 T はチップ温度、 q は単位電荷である。 L_s の計算結果をプロットしたものが、図 3-9 である。グラフでは、n 型層の厚さ t と導電率 σ に対する依存性をプロットしている。このグラフでは、n-GaN クラッド層の電子密度（ \approx Si ドーピング濃度）を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、電子移動度を $200 \text{ cm}^2 / \text{V s}$ [21] とし求めた導電率 σ (160 S/cm) を基準として表示した。また、 n_{ideal} として pn 接合以外のヘテロ接合も含む場合の文献値 6.9 [22] を用いた。

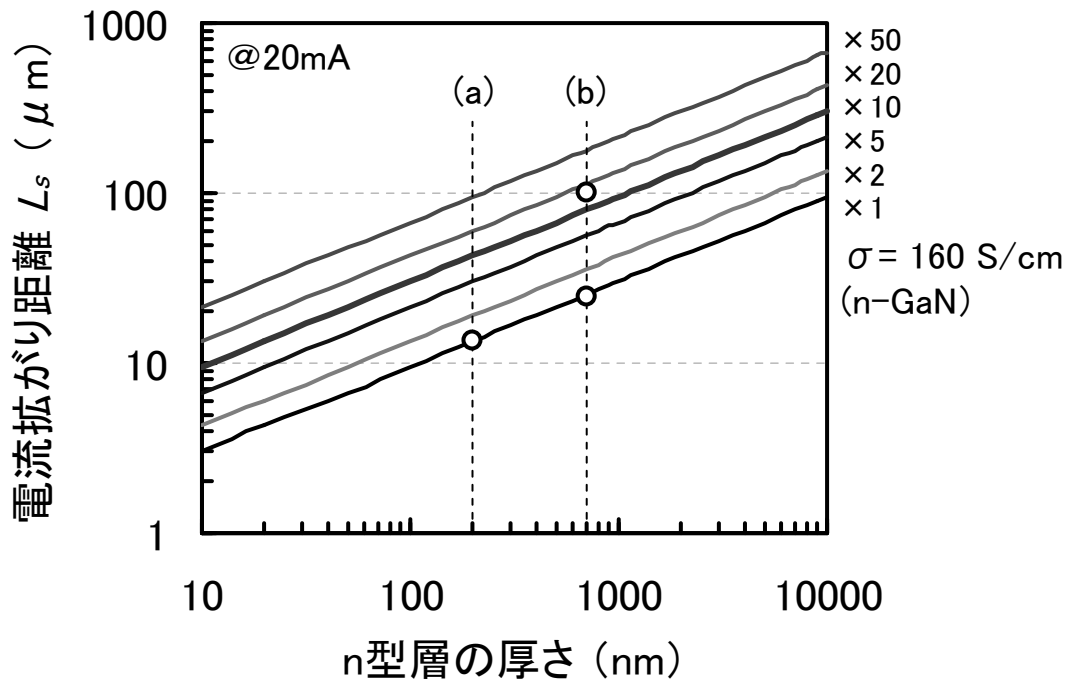


図 3-9 n 型層の厚さ/導電率に対する、電流拡がり距離の依存性

(a) は n-クラッド層に、(b) は Si ドープ GaN/AlN 超格子多層膜に、n コンタクトを形成した場合に相当

図 3-9 中の (a) から分かるように、n-GaN クラッド層の膜厚が $0.2\ \mu\text{m}$ である場合、計算での L_s は $13\ \mu\text{m}$ であった。この計算は、n コンタクトを n-GaN クラッド層上に形成した場合の実験値 (約 $10\ \mu\text{m}$) と同じオーダーであり、計算に用いたパラメータが妥当であると判断した。

次に、Si ドープ GaN/AlN 超格子多層膜に n コンタクトを形成した場合の L_s を見積もる。まず、式 (3-1) の計算において、n 型層の厚さ t を $0.7\ \mu\text{m}$ (n-GaN クラッド層の膜厚 $0.2\ \mu\text{m}$ と GaN/AlN 超格子多層膜の膜厚 $0.5\ \mu\text{m}$ を合わせた値) とする。導電率 σ は、n-GaN と同じ $160\ \text{S/m}$ とした場合、図 3-9 中の (b) に示す計算結果では、 L_s は $25\ \mu\text{m}$ となる。この L_s 値は、図 3-8 (b) で示した実験値 ($100\ \mu\text{m}$ 以上) よりも短い。すなわち、Si ドープ GaN/AlN 超格子多層膜に n コンタクトを形成した場合の、チップ全面に渡る電流拡がりは、n 型層が厚くなったことだけでは説明できない。

図 3-9 中の (b) から判断して、 $L_s > 100\ \mu\text{m}$ を与える導電率 σ は、n-GaN クラッド層の約 20 倍以上である。すなわち、単純に考えれば、GaN/AlN 超格子多層膜における横方向の導電率は、n-GaN クラッド層よりも 20 倍以上大きいとなる。しかし、その可能性は低いと考えられる。確かに、GaN/AlN ヘテロ接合においてはピエゾ電界により 2 次元電子ガスが発生し、移動度として $1000\ \text{cm}^2 / \text{V s}$ が報告されている [23]。ただし、この報告はアンダーの HEMT 構造であり、本研究での採用した Si ドープ構

造においては不純物散乱のため高い移動度は実現しない。一方、垂直方向の抵抗が増加すると、横方向の電流拡がりが増加することが知られている[1]。従って、Si ドープ GaN/AlN 超格子多層膜への n コンタクト形成による電流拡がりの向上は、GaN/AlN ヘテロ界面に起因する垂直方向の抵抗率増加が要因であると考えられる。

実際、試作した LED のシリーズ抵抗は、(a)n コンタクトを n-GaN クラッド層に形成した場合で $25\ \Omega$ 、(b)Si ドープ GaN/AlN 超格子多層膜に形成した場合で $33\ \Omega$ であり、後者のほうが若干高い。今後、シリーズ抵抗を増加させることなく、n 型層での電流拡散を検討することが必要である。そのためには、ITO などの n 型透明電極を電流拡散層として、n 型層上に形成することが有効であろう。

3. 4. 2 GaN 裏面フォトニック結晶による外部量子効率向上

図 3-10 (a)に、電流注入時の GaN 裏面フォトニック結晶 LED の EL (Electroluminescence) スペクトルを示す。フォトニック結晶の周期 Λ は、 $0.8\ \mu\text{m}$ である。中心波長 475nm の青色発光を確認した。

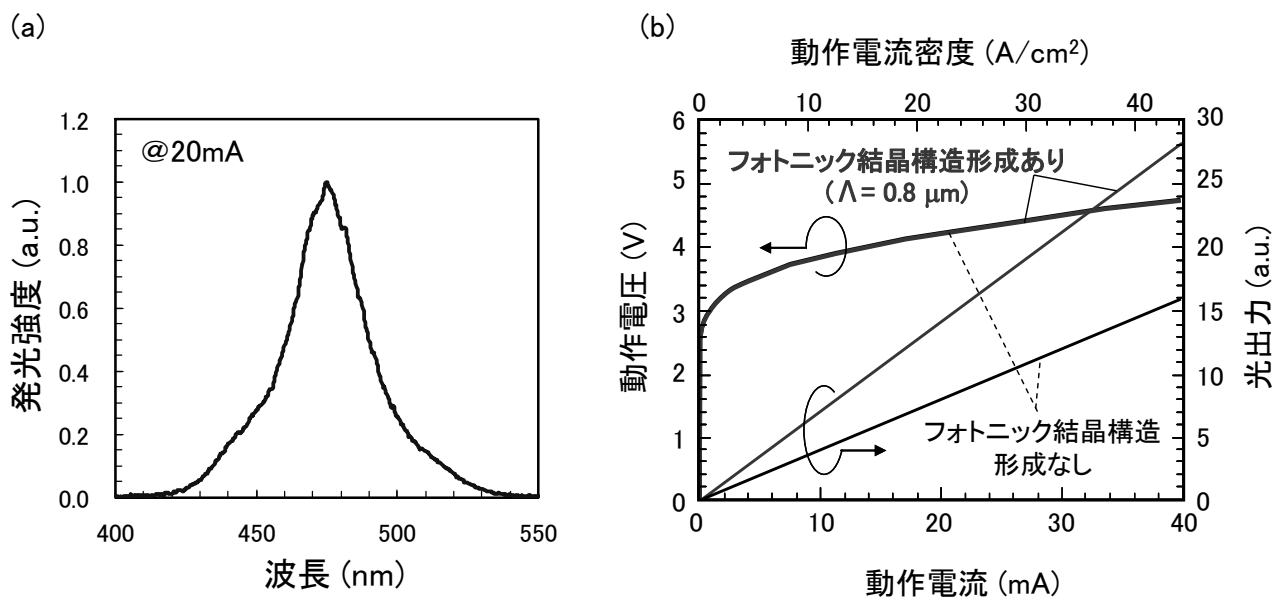


図 3-10 実現した転写フォトニック結晶 LED の発光特性

(a)は EL スペクトル、(b)は電流-電圧-光出力特性

図 3-10 (b)が作製した GaN 裏面フォトニック結晶 LED の、電流-電圧-光出力特性である。フォトニック結晶構造を形成していない LED に対して、モールド転写プロセスによりフォトニック結晶構造を形成した LED は、外部量子効率が 80% (1.8 倍) 増加した。一方、図 3-10 (b)において、フォトニック結晶構造形成ありとなしの場合では、電流-電圧カーブは重なっている。すなわち、

フォトニック結晶構造形成によっては電流－電圧特性は変化せず、第2章で課題となったフォトニック結晶導入による動作電圧増加が GaN 裏面フォトニック結晶により解決できた。また、GaN 裏面フォトニック結晶 LED では p-GaN 層への p コンタクトに金属電極を使用できるため p コンタクト抵抗率が低く、第2章で試作した GaN 表面フォトニック結晶 LED と比べて、動作電圧が低減している。

GaN 裏面フォトニック結晶 LED における外部量子効率の増加率を、図3-11にまとめた。図の横軸は、フォトニック結晶の周期である。グラフには、2.3.2節の手法で理論計算した光取出し効率の増加率も同時にプロットした。実験結果の外部量子効率と理論計算の光取出し効率は、フォトニック結晶周期依存性の傾向が一致している。また、3.3.3節で述べたように、凹凸上成長による内部量子効率の向上は小さいと考えられる。以上の結果から、作製した GaN 裏面フォトニック結晶 LED における外部量子効率増加は、主に光取出し効率向上が寄与しており、内部量子効率向上の寄与は小さいと考えられる。なお、理論計算結果から、フォトニック結晶を狭ピッチとすることにより、さらに光取出し効率が向上する可能性が分かる。

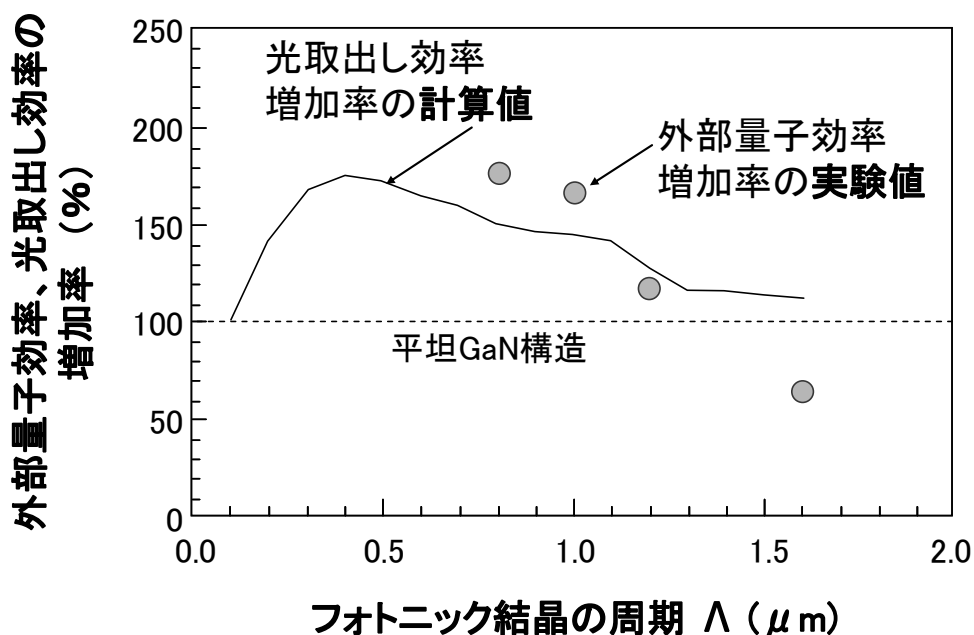


図3-11 フォトニック結晶の周期に対する、外部量子効率/光取出し効率の増加率の依存性

3.4.3 内部量子効率と光取出し効率との分離解析

3.3.3節で述べたように本研究の取組みでは、非発光再結合中心となる貫通転位の密度が 1/3 に低減した。それにも関わらず、InGaN 発光層における CL 積分強度の増加は微増にとどまる。本節では、この実験結果について考察する。具体的には、2.7.2節において用いた解析手法[24]（本研

究では van Opdorp-'t Hooft プロットと名付けた手法) により、内部量子効率と光取出し効率を分離して解析する。

GaN 裏面フォトニック結晶構造形成あり/なしの2種類のLEDに対して、van Opdorp-'t Hooft プロットした結果を図3-12に示す。なお、van Opdorp-'t Hooft プロットに用いたデータは、図3-10(b)で示した電流-光出力特性の結果である。横軸における L は測定光出力、 ν は発光波長に相当する振動数、縦軸における H_{ex} は測定外部量子効率である。なお、フォトニック結晶の周期は、 $0.8 \mu\text{m}$ である。このプロットは、動作電流 $10 \sim 30\text{mA}$ の範囲における、電流-光出力特性から得たものである。いずれのLEDに対してもプロットは直線となり、第2章と同様に、想定したモデルの仮定が妥当である(解析範囲ではキャリア注入効率が一定で、Auger再結合が無視できる)と判断できる。

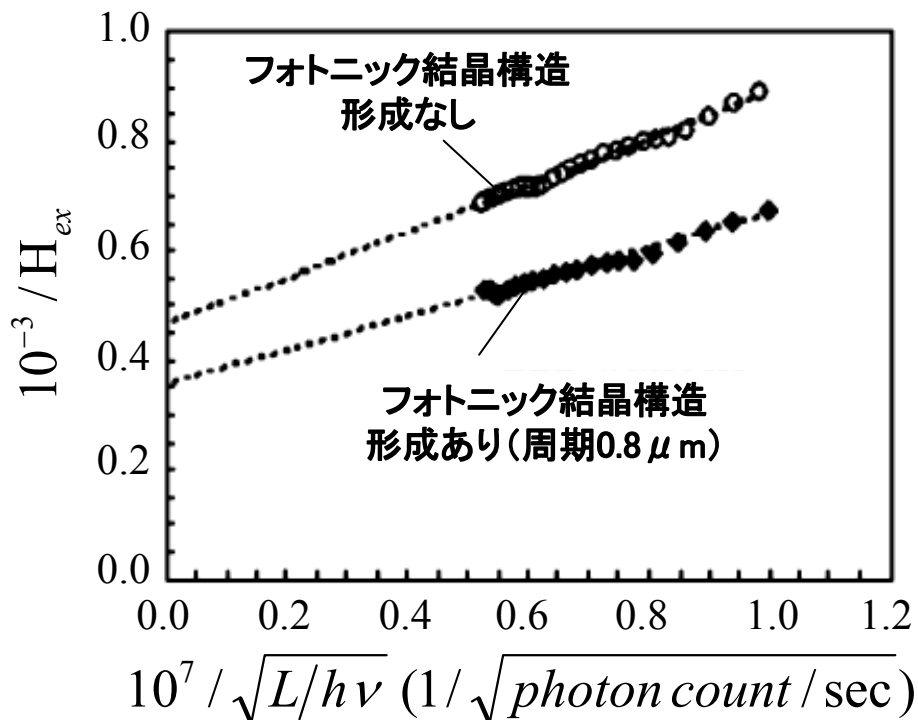


図3-12 GaN 裏面フォトニック結晶LEDにおける、内部量子効率と光取出し効率の分離解析

2. 7. 2節と同様に、図3-12から、測定光取出し効率 H_{ext} 、非発光再結合速度 $1/\tau_{nr}$ 、内部量子効率 η_{in} を求めた。その結果を、表3-1にまとめる。ここではキャリア注入効率 η_i を100%と仮定した。発光係数 B の値として、報告されている実験値 $7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{sec}$ [25]を用いた。表3-1から分かるように、フォトニック結晶構造形成による光取出し効率向上は1.4倍、内部量子効率向上は1.1倍であった。すなわち、フォトニック結晶による外部量子効率向上には、光取出し効率向上が

主に寄与していることが明確化できた。

また、貫通転位密度低減により非発光再結合速度が低減されているが、内部量子効率の増加は微小である。この結果は、平坦基板上成長と比較して、CL 積分強度が凹凸基板上成長において微増していることと整合性している。この結果は、①貫通転位以外の欠陥（例えば点欠陥や量子井戸/障壁層界面の欠陥など）が依然として多数存在し、主な非発光再結合中心として機能している、②そのために、貫通転位密度を低減しても内部量子効率向上が微増であったこと、を示唆している。従って、本研究で得られた貫通転位密度低減に加え、今後、Si 上 InGa_N 成長条件を最適化し貫通転位以外の欠陥も低減することにより、光取り出し効率向上だけでなく内部量子効率のさらなる向上も実現すると期待できる。

表 3－1 GaN 裏面フォトニック結晶における、内部量子効率と光取り出し効率の解析結果

	測定光取り出し効率 H_{ext} [%]	非発光再結合速度 $1/\tau_{nr}$ [$10^{-2}/\text{nsec}$]	内部量子効率 η_{in} [%]
フォトニック結晶構造 形成なし	0.21	5.3	68
フォトニック結晶構造 形成あり	0.29	4.6	72
フォトニック結晶構造 形成による変化	$\times 1.4$	-0.7	$\times 1.1$

3. 5 結言

本章では、フォトリソニック結晶構造形成の新規プロセス技術としてモールド転写プロセスを提案・検討し、GaN 裏面フォトリソニック結晶 LED を実現した。その内容と結果は以下の通りである。

- 1) GaN 表面フォトリソニック結晶での課題である電圧効率低下と内部量子効率低下を解決する構造として、GaN 裏面フォトリソニック結晶 LED を提案した。この構造は、高出力 GaN 系 LED において標準的となった基板転写技術を応用し、支持基板に転写した LED 薄膜の裏面にフォトリソニック結晶構造を形成するものである。
- 2) 本研究では 1) を実現する方法として、2 次元周期の凹凸を形成した成長基板（モールド基板）上に GaN 系 LED 薄膜を成長し、成長基板を除去することにより、GaN 裏面フォトリソニック結晶を形成する、モールド転写プロセスを考案した。GaN 系 LED 作製と表面フォトリソニック結晶作製の低コスト化のために、成長基板として Si 基板を採用した。本研究でのモールド転写プロセスは、Si 基板上 GaN 成長での課題である貫通転位の低減と Si 基板による光吸収回避を、段差上成長と基板転写により実現させるものである。
- 3) Si モールド基板上への結晶成長を検討し、GaN 中の貫通転位密度を 1/3 に低減することに成功した。また、基板転写モールドプロセスによる GaN 裏面フォトリソニック結晶構造の形成を初めて実証した。
- 4) GaN 裏面フォトリソニック結晶構造の形成により、GaN 系青色 LED の外部量子効率を 80%（1.8 倍）向上させることができた。また、外部量子効率の増加率のフォトリソニック結晶周期依存性が、光取出し効率の理論計算結果と一致した。
- 5) 2 章で用いた解析手法により、段差基板上成長効果（貫通転位密度低減）による内部量子効率向上と、裏面フォトリソニック結晶による光取出し効率向上とを分離して解析した。その結果、内部量子効率向上は微増であり、今回作製した GaN 裏面フォトリソニック結晶 LED における外部量子効率増加は、光取出し効率向上に主に起因することを明確化した。
- 6) 貫通転位密度低減に関わらず内部量子効率向上が微増であった原因を考察し、今回の Si 基板上 InGaN 成長が最適化されていないため、貫通転位以外の点欠陥などの非発光再結合中心が依存として高濃度に存在している可能性が高いことを指摘した。逆に言えば、Si 上成長条件をさらに検討することにより、本章で提案した GaN 裏面フォトリソニック結晶 LED は光取出し効率向上だけでなく、内部量子効率の更なる向上も期待できることを述べた。

参考文献

- [1] E. F. Shubert, *Light-Emitting Diodes*, second edition, Ch. 9.5., p. 156, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006.
- [2] F. A. Kish, F. M. Steranka, D. C. DeFevere, D. A. Vanderwater, K. G. Park, C. P. Kuo, T. D. Osentowski, M. J. Peanasky, J. G. Yu, R. M. Fletcher, D. A. Steigerwald, M. G. Craford, and V. M. Robbins, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, p. 2839, 1994.
- [3] F. A. Kish, D. A. Vanderwater, M. J. Peanasky, M. J. Ludowise, S. G. Hummel, and S. J. Rosner, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, p. 2060, 1995.
- [4] F. A. Kish, and R. M. Fletcher, “AlGaInP light-emitting diodes” in *High Brightness Light-Emitting Diodes*, edited by G. B. Stringfellow and M. G. Craford, Semiconductors and Semimetals 48, Academic, San Diego, USA, 1997.
- [5] G. E. Hoefler, D. Vanderwater, D. C. DeFevere, F. A. Kish, M. Camras, F. Steranka, and I.-H. Tan, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, p. 803, 1996.
- [6] T. Ueda, M. Ishida, and M. Yuri, *Appl. Surface Science*, vol. 216, p.512, 2003.
- [7] T. Ueda, M. Ishida, S. Tamura, Y. Fujimoto, M. Yuri, T. Saito, and D. Ueda, *Phys. Status Solidi C*, vol. 0, p.2219, 2003.
- [8] T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E. L. Hu, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, p. 855, 2000.
- [9] Y. Gao, T. Fujii, R. Sharma, K. Fujito, S. P. Denbaars, S. Nakamura, and E. L. Hu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 43, L637, 2004.
- [10] I. Schnitzer, E. Yablonovitch, C. Caneau, T. J. Gmitter, and A. Scherer, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, p. 2174, 1993.
- [11] B. Zhang, T. Egawa, H. Ishikawa, Y. Liu, and T. Jimbo, *J. Jpn. Appl. Phys.*, vol. 42, L226, 2003.
- [12] T. Egawa, B. Zhang, and H. Ishikawa, *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 26, p. 169, 2005.
- [13] 高瀬裕志、折田賢児、池戸教夫、福島康之、油利正昭、瀧川信一、「レーザリフトオフ法による GaN フォトニック結晶の形成」、第 52 回応用物理学会学術講演会 予稿集 2005.3.
- [14] H. Lahrèche, G. Nataf, E. Feltin, B. Beaumont, and P. Gibart, *J. Cry. Growth*, vol. 231, p. 329, 2001.

- [15] M. Ishida, M. Ogawa, K. Orita, O. Imafuji, M. Yuri, T. Sugino, and K. Itoh, J. Cryst. Growth, vol. 221, p. 345, 2000.
- [16] K. Orita, Y. Takase, Y. Fukushima, M. Usuda, T. Ueda, S. Takigawa, T. Tanaka, D. Ueda, and T. Egawa, The 52nd International Electron Devices Meeting (IEDM 2006), Dec. 11-13, San Francisco, CA, #32.6.1.
- [17] K. Orita, Y. Takase, Y. Fukushima, M. Usuda, T. Ueda, S. Takigawa, T. Tanaka, D. Ueda, and T. Egawa, IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. 44, p.984, 2008.
- [18] A. Watanabe, T. Takeuchi, K. Hirose, H. Amano, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, J. Cryst. Growth, vol. 128, p.391, 1993.
- [19] E. Feltin, B. Beaumont, M. Laugt, P. de mierry, P. Venegues, H. Lahreche, M. Leroux, and P. Gibart, Appl. Phys. Lett., vol. 79, p. 3230, 2001.
- [20] H. Lahreche, P. Venegues, B. Beaumont, and P. Gibart, J. Cryst. Growth, vol. 205, p. 245, 1999.
- [21] D. K. Gaskill, L. B. Rowland, and K. Doverspike, “Electrical properties of AlN, GaN, and AlGa_N” , in *Properties of Group III-Nitrides*, EMIS Data Review Series, No.11, edited by J. H. Edgar, p. 101, INSPEC, The Institution of Electrical Engineering, London, UK, 1994.
- [22] J. M. Shah, Y.-L. Li, Th. Gessmann, and E. F. Schubert, J. Appl. Phys., vol. 94, p. 2627, 2003.
- [23] Y. Cao and D. Jena, Appl. Phys. Lett., vol. 90, p. 182112, 2007.
- [24] C. van Opdorp and G. W. ’ t Hooft, J. Appl. Phys., vol. 52, p. 3827, 1981.
- [25] A. David and M. J. Grundmann, Appl. Phys. Lett, vol. 96, p. 103504, 2010.

第4章 ZnO 表面フォトニック結晶発光ダイオード

4. 1 緒言

本章では第2章で提案した、ZnO 表面フォトニック結晶発光ダイオードを作製した結果について述べる。表面フォトニック結晶構造として、透明 p 電極上に ZnO の 2 次元周期構造を溶液成長により形成した。溶液成長は 100℃以下の成長温度で行う低ダメージのプロセスであり、p コンタクトの増加を招かない。そのため、第2章のドライエッチングにより GaN フォトニック結晶構造を形成した場合とは異なり、ZnO 表面フォトニック結晶は動作電圧を増加させることなく光取出し効率を向上できると期待できる。本章では、作製した発光ダイオードの構造、作製プロセス、得られたデバイス特性について述べる。その結果、動作電圧の増加なしに、ZnO フォトニック結晶構造形成により光取出し効率の向上を実現したことを述べる。

4. 2 ZnO 表面フォトニック結晶発光ダイオード構造の提案

4. 2. 1 ZnO 透明 p 電極技術

まず、ZnO (Zinc Oxide: 酸化亜鉛) の基本的な物性に関して説明する[1, 2]。ZnO はバンドギャップが 3.3eV と広いワイドギャップの II-VI 族半導体であり、紫外 (波長 380nm) ~ 可視域における光透過性が高い。ZnO は酸化物半導体の中では電子移動度は比較的高い (アンドープの残留キャリア密度 10^{16}cm^{-3} 台において最大 $400\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 10^{20}cm^{-3} 台の n 型ドーピングで約 $200\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)。また、Ga や Al などのドナードーピングも比較的容易である (10^{21}cm^{-3} 台までのキャリア濃度が実現)。そのため IT0 に匹敵する低抵抗率 ($\sim 10^{-4}\Omega\text{cm}$) の n 型半導体が、ZnO を用いて得られている。ZnO 成膜に必要な原料の Zn は比較的埋蔵量が豊富な材料であるため、希少金属の In を用いる IT0 に替わる透明電極としても ZnO は期待されている。また、結晶構造が GaN と同じウルツ (wurtzite) 鉱構造であり、格子定数も $a = 0.325\text{nm}$ と GaN との格子不整合が 1.8%と小さい。また、Zn 面/0 面が交互に積層する c 軸成長する傾向が強い。これらの物性のため、GaN(0001) 上への ZnO のエピタキシャル成長も可能である。

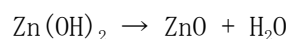
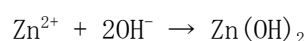
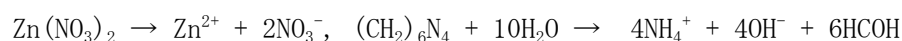
ZnO の結晶成長方法として、PLD (Pulse-Laser Deposition) 法[3]やスパッタ法[4]、MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法[5]、MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) 法[6]などの気相成長技術が報告されている。このうち、PLD 法は、高出力レーザ光が発生させた原料流 (プルーム) が高エネルギーであるため、基板温度が 200℃程度の低温でも単結晶 ZnO 膜が成長できるという特徴がある。また、ターゲットとほぼ同じ組成の膜が得られるため、高濃度のドーピングも容易である。これらの特徴を生かし、p 型 GaN 上にエピタキシャル成長した PLD 成膜 n 型 ZnO により透明 p 電極を実現したことが報告された[7, 8]。

本研究では上記 PLD 成膜 ZnO に着目し、GaN 系 LED の透明 p 電極として採用した。このエピタキシャル成長 ZnO 層を利用して、ZnO 表面フォトニック結晶を形成する。なお、エッチングよりも低ダメージで表面フォトニック結晶構造を形成する方法として、溶液中での ZnO 選択成長を検討する。

4. 2. 2 ZnO 溶液成長技術

ZnO 成長は上記の気相成長技術だけでなく、水溶液中での化学反応を利用した方法、具体的には CBD (Chemical Bath Deposition) [9] や電界析出 (Electrochemical deposition) 法 [10]、水熱合成 (Hydrothermal synthesis) 法 [11] などによっても実現されている。これらの溶液成長法の中では CBD 法が最も簡便で、製造コストの点で優位である。なぜならば CBD 法は、電界析出法のような通電や水熱合成のような高圧を必要とせず、100℃未満での低温、大気圧下で ZnO 成長を実現できるからである。

CBD 法において成長原料として硝酸亜鉛 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ と HMT (ヘキサメチレン・テトラアミン) $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ を用いた場合、以下のような化学反応が進行し、ZnO が成長すると考えられている [9]。



また、ZnO は c 軸方向の成長速度が大きい傾向があるため、低温の CBD 法においても、積層方位が c 軸に揃った多結晶 ZnO 膜（面内方位はランダム）を得ることができると報告されている [9]。さらに、CBD 法でも、成長基板に単結晶を用い ZnO 成長結晶の面内方位を配列させることにより、ZnO のエピタキシャル成長が実現されている [12]。なお、文献 12 の ZnO エピタキシャル成長においては、成長下地として、a 面サファイア (11-20) 基板上に MOCVD 法成長した ZnO(0001) 単結晶層が用いられている。

4. 2. 3 提案する ZnO 表面フォトニック結晶

本研究において提案する、ZnO 表面フォトニック結晶構造の形成プロセスと ZnO 表面フォトニック結晶 LED 構造を、図 4-1 と図 4-2 に示す。本研究では、4. 2. 1 節で説明した p 型 GaN 上 PLD 成膜 ZnO を成長用下地とし、ZnO 表面フォトニック結晶構造を CBD 法により形成する。本研究でのポイントは、フォトニック結晶に必要な 2 次元周期構造を形成するために、ZnO を選択成長させることにある。低温プロセスの CBD 法は、選択成長のための成長マスクとしてフォトレジストを用いることができるため、選択成長プロセスが簡便である利点がある。

ZnO 透明 p 電極の PLD 成膜時における基板温度は 400℃であり、成長下地である GaN 系 LED へのダメージは発生しない。また、100℃以下の CBD 法による選択成長を用いるため、GaN のドライエッチングとは異なり、p コンタクトや発光層に悪影響を及ぼさずに ZnO 表面フォトニック結晶を形成できる。

さらに、エピタキシャル成長のため、垂直性の良い周期構造が ZnO により実現でき、回折効率の高いフォトニック結晶を得ることができる[13]。

溶液成長法による ZnO 選択成長は報告されているが[14, 15]、GaN 系 LED 上に ZnO 表面フォトニック結晶を集積し光取り出し効率向上を実現したのは、本研究が初めてである[16, 17]。

なお、ITO 上に溶液成長 ZnO ナノロッド（直径数 10nm）を自発的に形成させ、GaN 系 LED の光取り出し効率を向上させたことが報告されている [18-20]。しかし、この微細構造はフォトニック結晶ではなく、波長より十分小さい構造により光取り出し効率を向上させる技術である。2. 2. 4 節で述べたように、このような微細構造よりはフォトニック結晶の方が、制御性の点で優れている。さらに、本研究で採用した ZnO 透明電極は、透明 p 電極として ITO 代替も視野にした検討として位置づけできる。

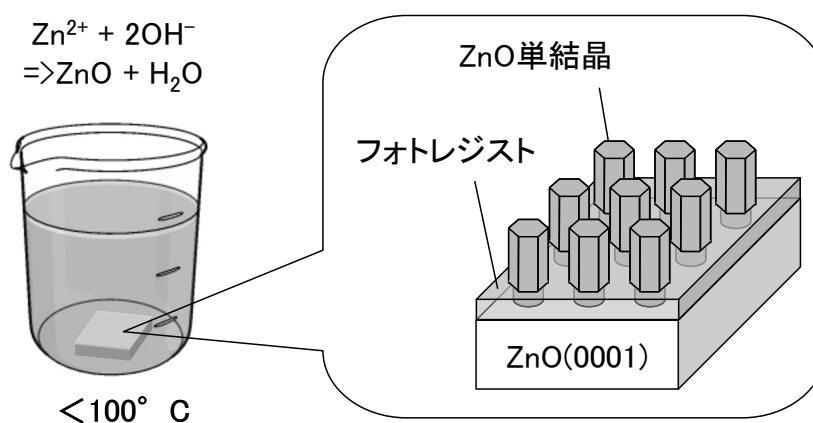


図 4-1 提案する ZnO 表面フォトニック結晶構造の形成プロセス

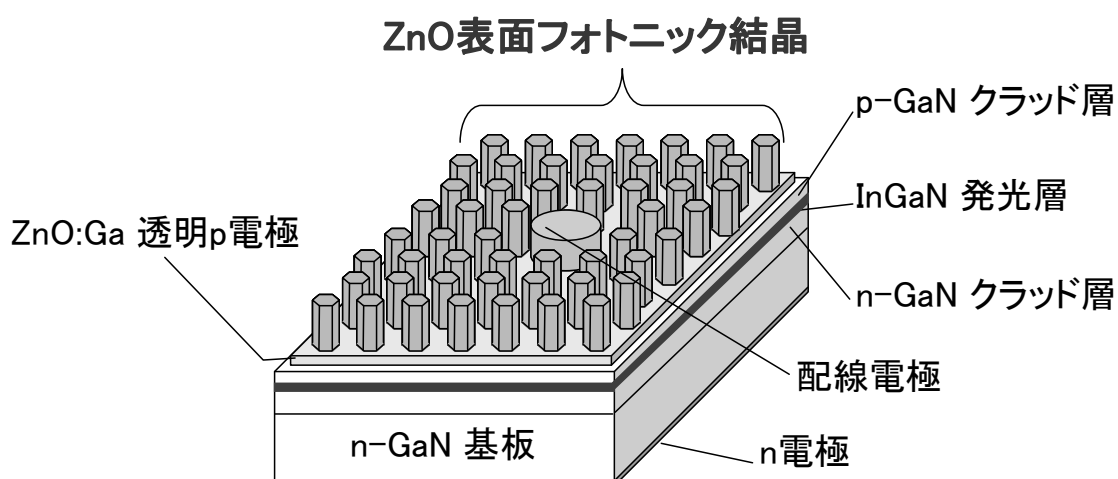


図 4-2 提案する ZnO 表面フォトニック結晶発光ダイオードの構造

4. 3 ZnO 表面フォトニック結晶発光ダイオードの設計

4. 3. 1 ZnO 透明 p 電極の設計

本節では ZnO 透明 p 電極について光学的/電氣的な観点で設計を行う。まず、光学設計を行った。そのために、無反射 (Anti-Reflection: AR) コートにより、LED チップからの光取出し効率が向上すること [21]に着目した。ZnO 透明 p 電極を AR コートとして機能させるために、ZnO 透明 p 電極の膜厚 t を設計することとした。光取出し効率の増加率の t 依存性を計算した結果を、図 4-3 に示す。計算には 2. 3. 2 節で説明した手法を用いた。計算においては、ZnO の屈折率 n_{ZnO} は 2.0 とした[22]。光取出し効率の増加率は、ZnO 透明 p 電極を形成していない構造 (平坦 GaN 構造) を基準として求めた。

図 4-3 から、ZnO 透明 p 電極の膜厚が 180nm において、光取出し効率が最大で 20% (1.2 倍) 増加することが分かる。垂直方向に入射する光に対する ZnO 膜厚の AR 条件 (垂直入射 AR 条件) は、 $\lambda / (4 n_{\text{ZnO}}) \times n$ ($n=1, 2, 3 \dots$) $\div 169\text{nm}$ ($n=3$) であり、図 4-3 の最適膜厚値 (180nm) より若干大きい。この理由は、立体角効果により説明できる。すなわち、垂直入射よりも斜め入射する光の方が光取出し効率に寄与する量が多いので、最適膜厚値が増加した。

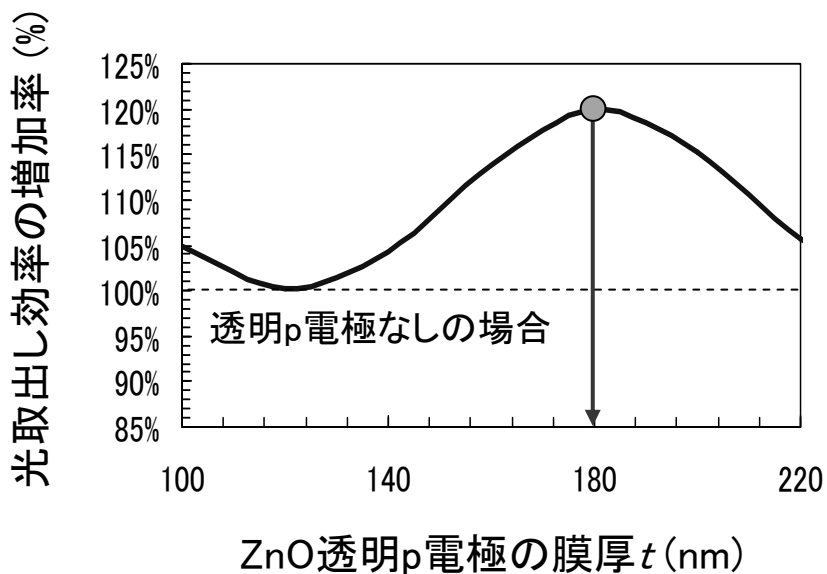


図 4-3 光取出し効率増加率の、ZnO 透明 p 電極の膜厚 t に対する依存性

また、透明 p 電極中における電流拡散は、チップ全面への電流注入を実現する上で重要である。従って、AR 効果と電流拡散のいずれも考慮して、ZnO 透明 p 電極の膜厚を設計する必要がある。透明 p 電極における電流拡散を設計するために、A. Porch らによって AlGaInP 系 LED のために提案されたモデル[23]を採用した。その概念図を、図 4－4 に示す。

上記のモデルでは、円形電極からの電流拡散を回転対称な系で解析的に記述する。この場合、配線電極の端部から電流密度が $1/e$ 減衰する電流拡散距離 r_d は、以下のように求めることができる。

$$r_d = 1/\sqrt{R_{sq}G} \quad (5-1)$$

ここで、 R_{sq} は透明 p 電極のシート抵抗（＝抵抗率/ t 、 t は透明 p 電極膜厚）、 G は単位面積当たりの LED の微分コンダクタンス（ dI/dV ）である。 r_d を大きくするには t を大きくすればよい。ただし、ITO のように透過率が低い（～80%）透明 p 電極の場合、透明 p 電極での光吸収による損失との兼ね合いを考慮しなければならない。なお、本研究における ZnO 透明 p 電極の透過率は、波長 400nm 以下で 95%以上であるため[7, 8]、透明 p 電極による光吸収損失は無視できる。

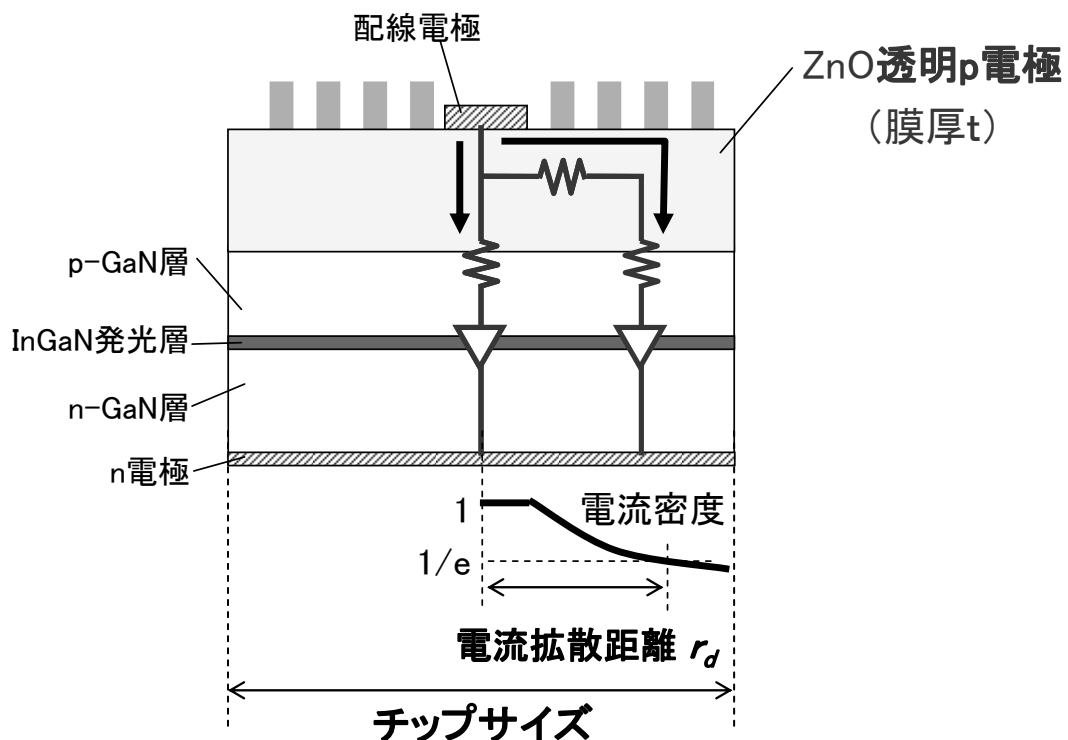


図 4－4 ZnO 透明 p 電極による電流拡散の設計に用いたモデル

本研究に採用した透明 p 電極の抵抗率は $8.1 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 、p コンタクト抵抗率 $\rho_{c,p}$ は $7.9 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^2$ である[7, 8]。比較的高い p コンタクト抵抗が LED の直列抵抗 R_s の大部分を占めるため、 $G \doteq 1/R_s \doteq S / \rho_{c,p}$ とすることができる (S は LED チップ面積)。チップサイズを $310 \mu\text{m}$ 角とした場合、 $R_s = 10 \sim 20 \Omega$ である。

電流拡散距離 r_d をプロットしたものが、図 4－5 である。グラフは、ZnO 透明 p 電極膜厚 t と LED 直列抵抗 R_s に対する依存性を示す。なお、図 4－5 には、電流拡散と同時に考慮すべき、光取出し効率増加率の t 依存性も改めて示す。図 4－5 より、光取出し効率増加率が最大となる $t = 180 \text{ nm}$ において、上述のように $R_s = 10 \sim 20 \Omega$ の場合、 $r_d = 150 \sim 210 \mu\text{m}$ である。チップ中心からチップ端までの距離 $160 \mu\text{m}$ であるため、ZnO 透明 p 電極の膜厚を 180 nm と設計することにより、チップ全面への全面電流注入が可能と判断した。

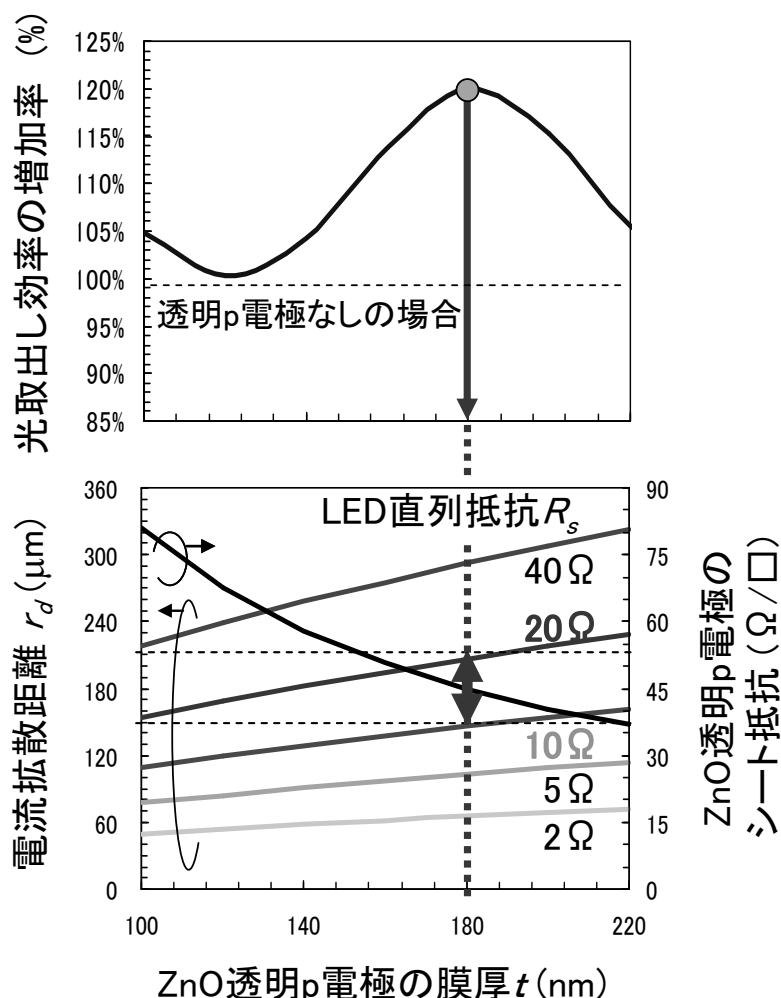


図 4－5 ZnO 透明 p 電極の設計

4. 3. 2 ZnO 表面フォトニック結晶の設計

次に、ZnO 表面フォトニック結晶の設計を行った。ZnO 透明 p 電極上に ZnO 表面フォトニック結晶構造を形成した場合の、光取出し効率の増加率を 2. 3. 2 節で説明した手法により計算した。その結果を、図 4－6 に示す。前節で設計したように、ZnO 透明 p 電極の膜厚は 180nm とした。表面フォトニック結晶の基本構造体である柱は、高さ $0.4\mu\text{m}$ 、直径は周期の 0.5 倍とした。グラフは、表面フォトニック結晶の材料として、ZnO（屈折率 2.0）[22]と GaN（屈折率 2.5）[24]とを比較したものである。光取出し効率の増加率の基準は、平坦 GaN（透明電極形成なし）構造である。ZnO 表面フォトニック結晶に対しては、ZnO 透明 p 電極を形成していない場合と形成した場合の 2 種類をプロットしている。なお、計算における波長は 450nm とした。

透明 p 電極を形成していない ZnO 表面フォトニック結晶の場合（グラフ中の太い実線）、光取出し効率の増加率は最大で約 30%（約 1.3 倍）である。一方、GaN 表面フォトニック結晶の場合（グラフ中の細い実線）、光取出し効率の増加率は最大で約 70%（約 1.7 倍）である。この光取出し効率の差の原因は、表面フォトニック結晶の回折効率が空気との屈折率差 Δn によって決まり、ZnO の方が $\Delta n = 1.0$ と GaN の $\Delta n = 1.5$ と比べて 50%低いためと考えられる。ただし、上記の比較において、ZnO 表面フォトニック結晶の効果は、ZnO 透明 p 電極を形成していない場合に対する増加率を求めたものである。本研究の ZnO 表面フォトニック結晶 LED においては、4. 3. 1 節で述べたように、ZnO 透明 p 電極を形成すると AR コート効果により光取出し効率が約 20%（約 1.2 倍）増加する。この分を考慮すると、図 4－6 に示すように、透明 p 電極上に形成した ZnO 表面フォトニック結晶の場合（グラフ中の破線）、光取出し効率の増加率は約 60%（約 1.6 倍）まで改善する。

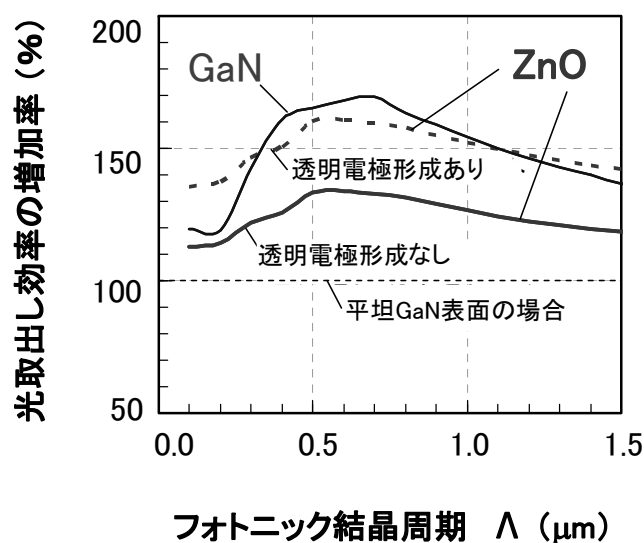


図 4－6 ZnO 表面フォトニック結晶と GaN 表面フォトニック結晶の比較

さらに、本研究の ZnO 表面フォトニック結晶が GaN 表面（裏面）フォトニック結晶に対して優位な点は、ZnO の c 軸成長を利用できることにより、垂直性の良い周期構造を形成することが可能であることである。エッチングや転写などのプロセスでは、垂直性の高い GaN 表面（裏面）フォトニック結晶構造を形成することは困難である。図 4－7 に、表面フォトニック結晶による光取出し効率の増加率の、側面傾斜角度（テーパ角）依存性を計算した結果を示す。計算は、フォトニック結晶の基本構造体を ZnO 柱（高さ $0.4\mu\text{m}$ 、直径は周期の 0.5 倍）とし、波長 450nm において比較したものである。比較構造は、膜厚 180nm の ZnO 透明 p 電極を形成し、ZnO 表面フォトニック結晶構造は形成していない平坦 GaN 表面の場合である。図 4－6（b）より、テーパ角が小さいほど、すなわち垂直性の高い基本構造体であるほど、光取出し効率の増加率が高いことが確認できる。これは、回折効率が垂直性に比例しているためと考えられる。ただし、テーパ角 10° 近傍において、光取出し効率が局所的に増加している。この原因は、回折格子層が一種の導波路層として機能することにより回折効率が向上する現象（共鳴回折）[25]が生じているためと考えられる。

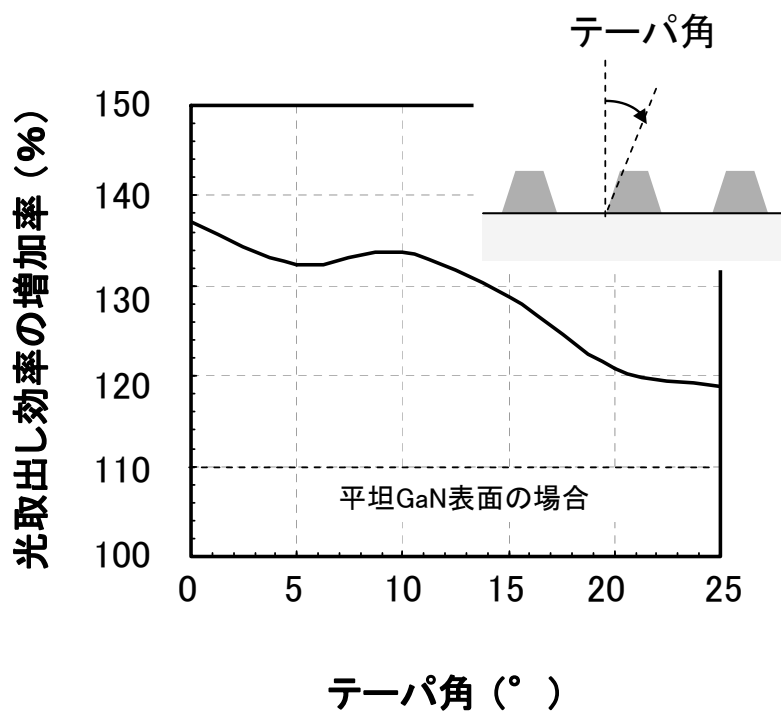


図 4－7 光取出し効率の増加率のテーパ角に対する依存性

以上の検討により、本節で提案する ZnO 表面フォトニック結晶構造は、ZnO 透明 p 電極の AR コート効果と、垂直性の良い構造体による高い回折効率を利用することにより、GaN 表面フォトニック結晶より若干劣るものの、光取出し効率の大きな向上が見込めることが分かった。

4. 4 ZnO 表面フォトリソニック結晶発光ダイオードの作製

4. 4. 1 プロセス方法

本研究で用いた、ZnO 表面フォトリソニック結晶 LED のプロセスフローの概略を図 4-8 に示す。

GaN 系 LED 多層膜は、MOCVD 法により n 型 GaN 基板上に成長した。具体的には、n 型 GaN 層、InGaN 量子井戸発光層、p 型 GaN 層を結晶成長した。ZnO 透明 p 電極には作製が容易な n 型 ZnO を用い、ドナーとして Ga を 8mol% ドープした ZnO を原料ターゲットとし、PLD 法により成膜した[7, 8]。なお、n 型であっても ITO は p 型 GaN に対してオーミックコンタクトを形成することが知られており[26]、n 型 ZnO も同様に比較的低い p コンタクトが実現できると報告されている[27]。

本研究では、p 型 GaN 層と ZnO:Ga 層とのコンタクト抵抗を低減しつつ、p 型 GaN 層上での ZnO : Ga 層のエピタキシャル成長を実現するために、n 型 Ga ドープ ITO 層（膜厚 1nm）を中間層として堆積した（原料ターゲットは 2mol% Ga ドープ ITO）[7, 8]。ITO はバルク結晶では立方晶系の Bixbyite 構造であり[28]、GaN や ZnO のウルツ鉱構造とは異なるにも関わらず、ITO 中間層上に成膜した ZnO:Ga 層は GaN に対して、(0001)[11-20]ZnO:Ga // (0001)[11-20]GaN の方位でエピタキシャル成長していることが、電子線回折評価により報告されている[7, 8]。また、高分解断面 TEM (Transmission Electron Microscopy) 解析でも、ITO:Ga 中間層を介して、ZnO:Ga 層が p 型 GaN 層に対してエピタキシャル成長していることが確認されている[7, 8]。なお、本試作における ZnO 透明 p 電極の p 型 GaN に対するコンタクト抵抗率は、 $7.9 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^2$ であった。

以下、ITO 中間層による p コンタクト抵抗低減の物理について述べる。n 型 ZnO (In_2O_3 ドープ) で p-GaN に対してオーミックコンタクトを実現したことが報告されている[29]。この報告では、アニール後に InGaN 中間層が ZnO/GaN 界面に形成されオーミックコンタクトが得られていることから、J. H. Lim 達は InGaN 中間層がコンタクト抵抗を低減していると主張している。彼らは、エピ形成の InGaN コンタクト層と同様の効果[30, 31, 32]が、 In_2O_3 ドープ n 型 ZnO でも生じていると考察している。すなわち、InGaN 中間層が下地 GaN により歪み、その結果生じるピエゾ電界が p-GaN 表面に正孔を蓄積させる。その結果、バリア障壁が薄くなり、n 型 ZnO による p-GaN へのオーミックコンタクトが実現すると彼らは考察している。近年、GaN 系において、ピエゾ電界を利用して、トンネル接合を実現できることが報告されている[33, 34]。我々が中間層に用いている ITO 自身は材料の特性上ピエゾ電界を発現しないが、ITO 中間層を介して ZnO が GaN にエピ成長する結果、ITO/GaN と ZnO/ITO との 2 つの界面において GaN 側と ZnO 側にピエゾ電界が発生する。このピエゾ電界が、コンタクト抵抗を低減していると考えている。ITO 中間層上に成膜した n 型 ZnO:Ga が p-GaN に対してオーミックコンタクトを形成するメカニズムについては、今後、詳細を報告する予定である[8]。

ZnO 表面フォトニック結晶は、上記 ZnO 透明 p 電極上に塗布したレジストに 2 次元周期の開口部をパターニングし、開口部より柱状に c 軸 ZnO を選択成長することにより形成した[13]。レジストのパターニングには電子ビーム露光を用い、LED チップ領域ごとに周期を $0.3\mu\text{m}$ ~ $2.0\mu\text{m}$ の範囲で変化させた。c 軸 ZnO 成長は、硝酸亜鉛と HMT の水溶液を原料として用いる CBD 法により、 100°C 未満の溶液温度において行った [12]。また、成長した c 軸 ZnO の高さが $0.4\mu\text{m}$ となるように、成長時間を制御した。なお、比較のために、ZnO 表面フォトニック結晶構造を形成しない LED も作製した。

チップ中央に p 電極パッド（直径 $90\mu\text{m}$ ）として、ZnO 透明 p 電極上へ Al/Ti/Pt/Au を蒸着法により堆積した。Al は熱処理なしで n 型 ZnO に対してオーミックコンタクトを形成することが報告されている [35]。実際、今回のデバイス作製においても熱処理なしで、Al/Ti/Pt/Au の ZnO 透明 p 電極に対してコンタクト抵抗率は $2.4\times 10^{-5}\Omega\text{cm}^2$ と低い値であった。なお、n 電極は n 型 GaN(0001) 基板裏面、N 面(000-1)上に形成した。

なお、チップサイズは $310\mu\text{m}$ 角である。ウェハに対してチップ全面発光などの基本特性をプローブ評価により確認した後にダイシングし、チップを T0 型パッケージに実装した。実装後、電流－電圧－光出力特性を評価した。

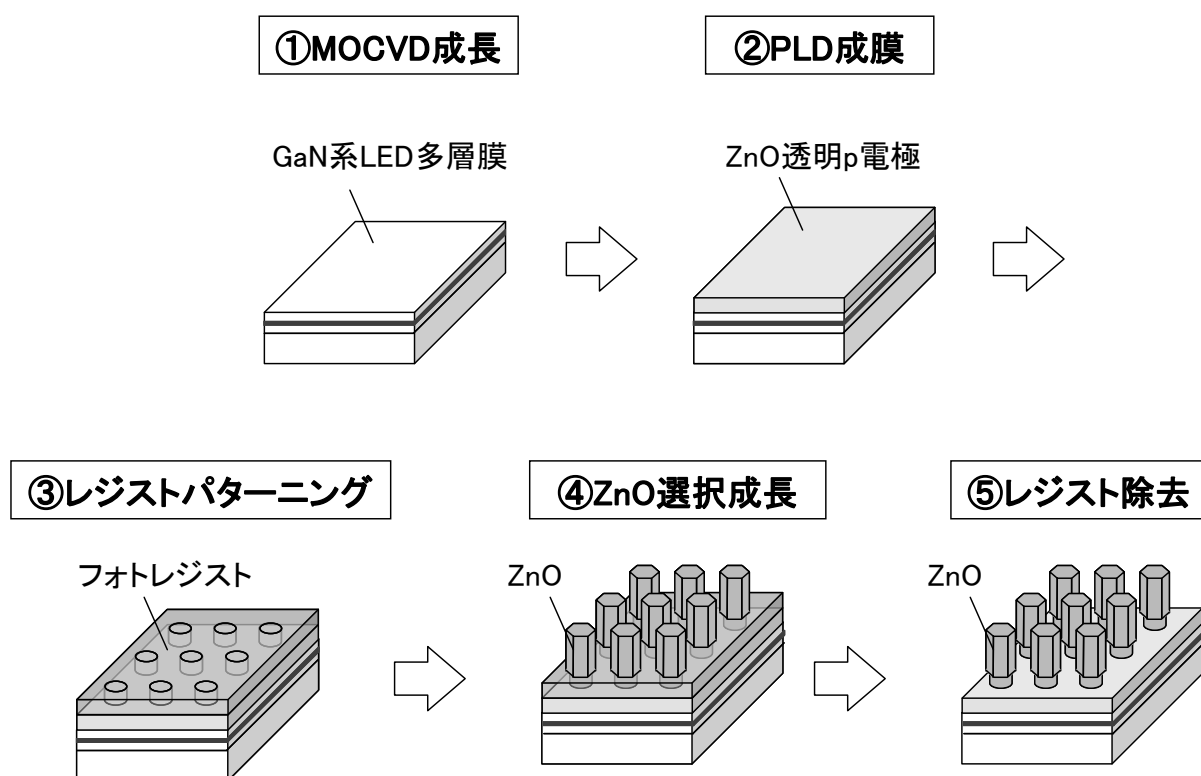


図 4－8 ZnO 表面フォトニック結晶発光ダイオードの作製プロセス

4. 4. 2 作製した ZnO フォトニック結晶の評価

図 4-9 に、作製した ZnO フォトニック結晶の SEM (Scanning Electron Microscopy) 像を示す[13]。図 4-9 (a) が直上から、(b) が斜めから SEM 観察した像である。図 4-9 (a) を見ると、ZnO 結晶柱が狙い通り 2 次元周期的に形成されていることが確認できる。また 1 本 1 本の ZnO 結晶柱がウルツ鉱構造の六回対称性を反映した特徴的な六角柱形状をしており、また ZnO 結晶柱の側面が揃っていることが分かる。また、図 4-9 (b) から ZnO 六角柱が基板面に対して垂直であることが確認できた。前述したように、PLD 法により成膜した下地 ZnO:Ga 層は、ITO 中間層を介して p 型 GaN に対して単結晶でエピ成長していた[7, 8] (なお、ITO 中間層も p 型 GaN に対してエピ成長していると考えられる)。これらの事実は、得られた ZnO 六角柱が下地 ZnO:Ga 層に対して、ホモ・エピタキシャル成長していることを示唆している。

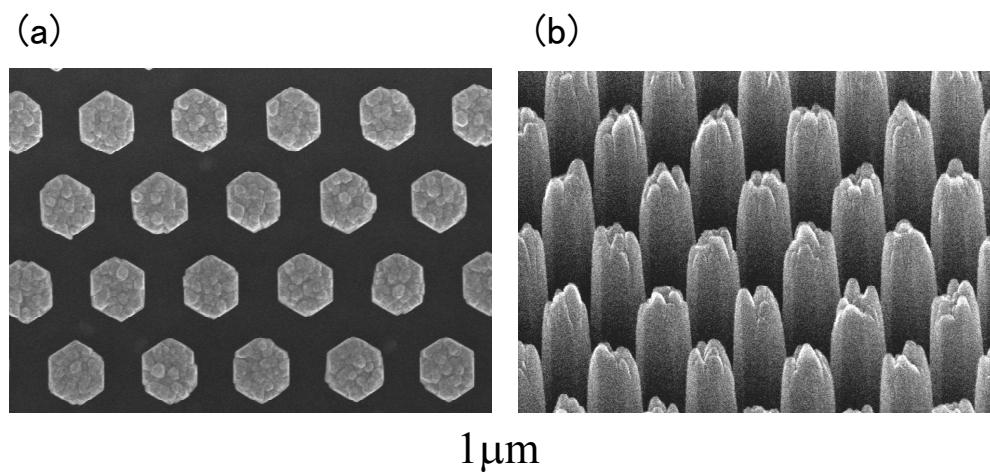


図 4-9 作製した ZnO 表面フォトニック結晶の SEM 観察像 [13]

(a) 直上から、(b) 斜めから観察。フォトニック結晶の周期は、 $0.6 \mu\text{m}$ 。

ZnO 六角柱がエピタキシャル成長していることを確認するために、サンプルを薄片化し ZnO 六角柱の透過電子線の回折を観測した。その結果を、図 4-10 に示す[13]。図 4-10 (a) に示すように電子線は ZnO[11-20] 方向に入射させ、(b) のような電子線回折パターンを得ることができた。電子線回折から ZnO 六角柱が単結晶 ZnO からなり、下地 ZnO:Ga 層に対してホモ・エピタキシャル成長していることを確認できた。

作製した ZnO 六角柱が表面フォトニック結晶として機能することを確認するために、光学的な回折評価を行った。サンプルは、両面研磨サファイア (0001) 基板上に結晶成長したアンドープ GaN 上に、デバイスと同様に、PLD 成膜 ZnO:Ga 層と CBD 成長 ZnO 表面フォトニック結晶構造を形成したものである (周期は $0.6 \mu\text{m}$)。サファイア基板の裏面よりコリメートしたレーザ光 (波長 405nm) を入射した際

の、回折パターンを観測した結果を、図 4-11 に示す。六回対称の回折光（1 次回折）がスポット状に観測され、作製した ZnO 2 次元周期構造が表面フォトニック結晶として機能していることが確認できた。

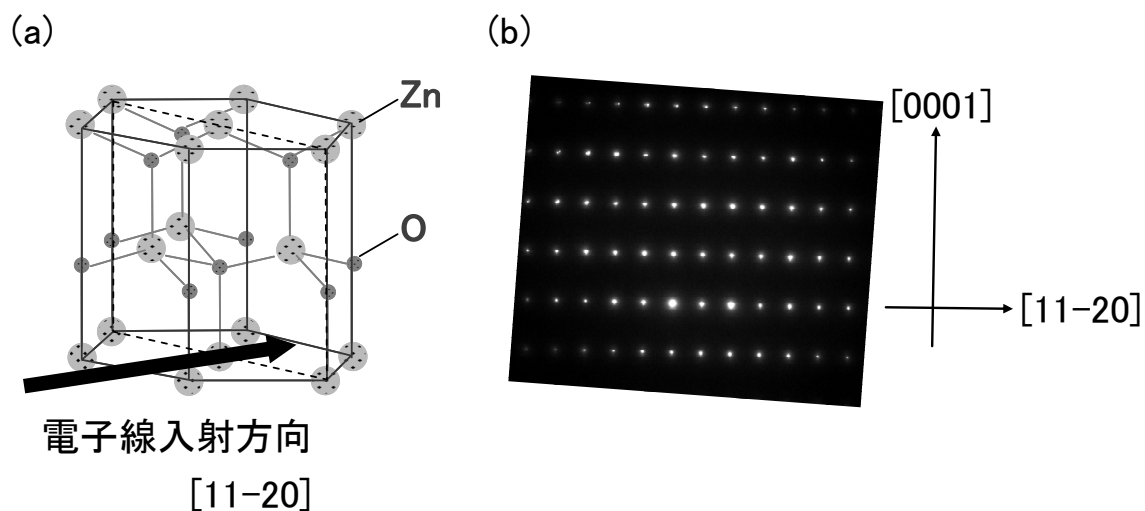


図 4-10 作製した ZnO 柱の電子線回折解析 [13]

(a) ZnO の結晶構造と電子線入射角度、(b) 得られた電子線回折パターン

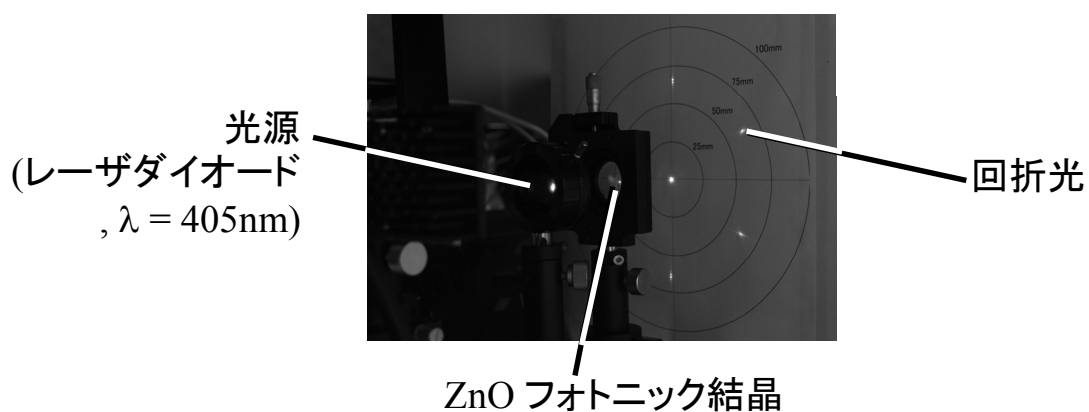


図 4-11 作製した ZnO フォトニック結晶の光回折評価

4. 5 ZnO 表面フォトニック結晶発光ダイオードの特性

プローブ検査において、電流注入時の ZnO 表面フォトニック結晶 LED を光学顕微鏡で観察した像が、図 4-12 (a) である。チップ全面が発光していることが確認でき、ZnO 透明 p 電極によるチップ全面への電流注入が設計通りに実現できた。図 4-12 (b) は実装後の写真である。

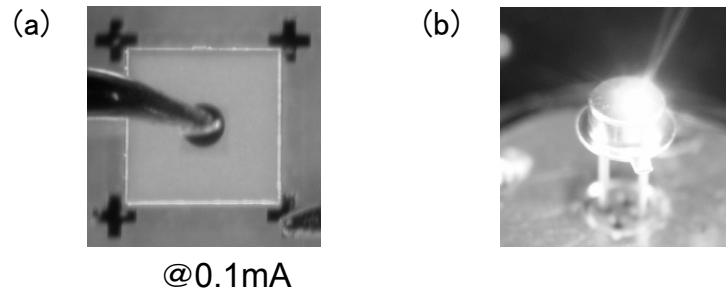


図 4-12 作製した ZnO フォトニック結晶発光ダイオードの動作確認

(a) プローブ検査時、(b) パッケージ実装後

測定した、ZnO 表面フォトニック結晶 LED の電流-電圧-光出力特性を、図 4-13 に示す。フォトニック結晶の周期は $0.6\ \mu\text{m}$ である。比較のために、ZnO 表面フォトニック結晶構造を形成していない LED のデバイス特性も評価した。電流-電圧特性はフォトニック結晶構造形成の有無に依らず同一であり、ZnO 表面フォトニック結晶構造の形成による電気特性変化は発生していないことを確認できた。ただし、20mA 時の動作電圧は 5V と高いため、ZnO 透明 p 電極の p コンタクト抵抗率を現状の $7.9 \times 10^{-3}\ \Omega\text{cm}^2$ から、ITO と同等程度 ($10^{-3}\ \Omega\text{cm}^2$ 台の前半) まで低減することが課題である。今後、ITO 中間層やアニール導入も含めた、ZnO 透明 p 電極の形成プロセスを検討することが必要である。

一方、電流-光出力特性を比較すると、ZnO 表面フォトニック結晶構造の形成により、外部量子効率の 40% (1.4 倍) 増加が実現した。

実験で得られた外部量子効率の増加率をまとめたものが、図 4-14 である。横軸は、ZnO 表面フォトニック結晶の周期である。グラフには、光取出し効率の理論計算結果も同時にプロットしている。実験も計算も、比較対象として ZnO 透明 p 電極を形成しているが、ZnO 表面フォトニック結晶構造は形成していない、表面が平坦な LED を用いている。実験で得られた外部量子効率の増加率は、その周期依存性が光取出し増加率の理論計算と傾向が一致し、周期が $0.6\ \mu\text{m}$ 近傍において最大となる。すなわち、ZnO 表面フォトニック結晶による外部量子効率の増加は光取出し効率向上によるものであり、垂直性の良い ZnO 六角柱を表面フォトニック結晶の基本構造として用いることにより、ほぼ理論計算通りの性能を実現できた。

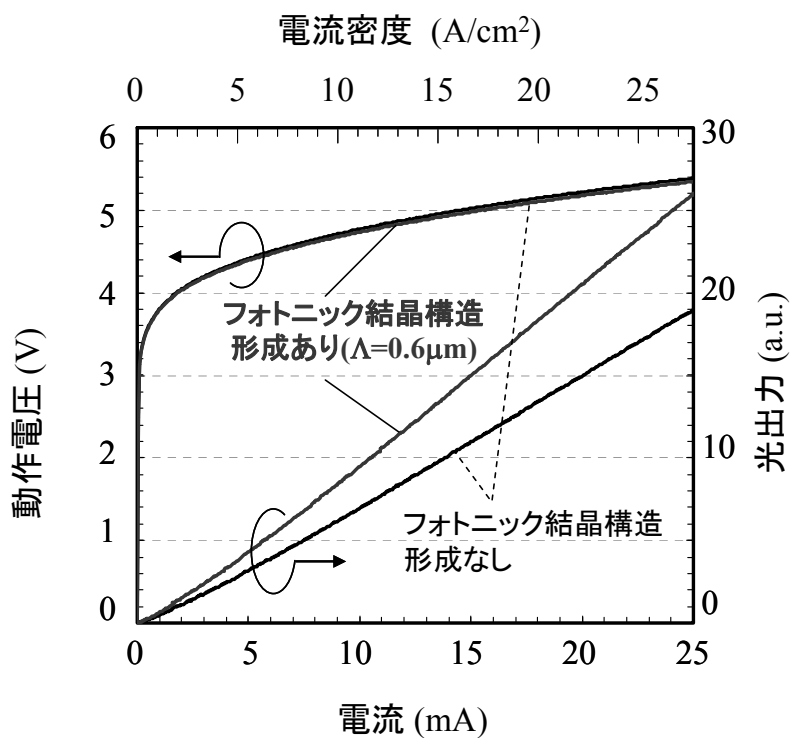


図 4－1 3 作製した ZnO 表面フォトニック結晶発光ダイオードのデバイス特性

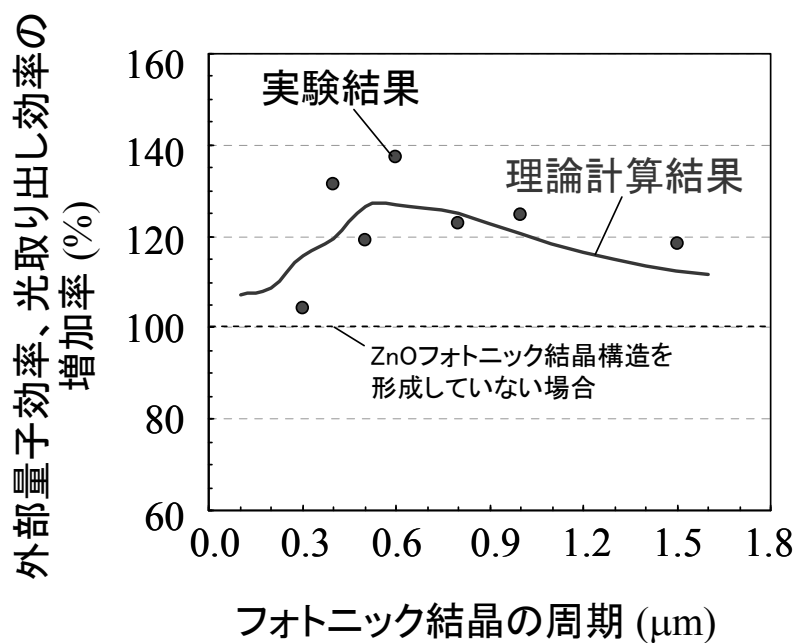


図 4－1 4 ZnO 表面フォトニック結晶発光ダイオードにおける発光増加率の周期依存性
(比較対象は ZnO 透明 p 電極を形成し、フォトニック結晶構造を形成していない場合)

第2章の GaN 表面フォトニック結晶の課題を解決するために、第3章では GaN 裏面フォトニック結晶を、本章では ZnO 表面フォトニック結晶を検討した。光取出し効率向上の点では、4.3.2節の理論計算結果で述べたように、屈折率の高い GaN を用いた GaN 裏面フォトニック結晶の方が優れている。実験結果としても、フォトニック結晶を同じ周期 ($0.8\mu\text{m}$) で比較すると、光取出し効率の増加率は GaN 裏面フォトニック結晶で GaN 平坦構造との比較で約 80% (1.8 倍)、ZnO 表面フォトニック結晶で ZnO 平坦構造との比較で約 30% (1.3 倍) である。ZnO 透明 p 電極による AR 効果として光取出し効率の約 20% (1.2 倍) 増加を見込んでも、光取出し効率向上は約 60% (約 1.6 倍) に留まる。従って、GaN 系 LED の光取出し効率の点では、GaN 裏面フォトニック結晶が望ましいと言える。

しかしながら、GaN 裏面フォトニック結晶 LED の場合、Si 基板上 GaN 結晶成長に由来する低い内部量子効率を改善する必要がある。また、GaN 裏面フォトニック結晶構造の形成には、基板転写工程が必要である。一方、ZnO 表面フォトニック結晶は、GaN 基板あるいはサファイア基板の上へ成長し、内部量子効率が高い GaN 系 LED をそのまま利用できる利点がある。さらに、フォトニック結晶構造形成プロセスも簡便である。ZnO 透明 p 電極の p コンタクト抵抗を低減できれば、ZnO 表面フォトニック結晶 LED は実用性が高いと期待できる。

4. 6 結言

ZnO 表面フォトニック結晶 LED を検討した結果について述べた。その内容と結果は、以下の通りである。

- 1) GaN 表面フォトニック結晶での課題である電圧効率低下と内部量子効率低下を解決する構造として、ZnO 表面フォトニック結晶 LED を提案した。この構造は、GaN に格子整合して結晶成長する ZnO を選択成長させることにより、表面フォトニック結晶構造を形成する。ZnO 選択成長として、100℃以下の水溶液中で結晶成長させる技術を採用することにより、下地の透明電極の p コンタクトや InGaN 発光層へのダメージを回避することができる。透明電極として p 型 GaN 層上にエピシヤル成長した ZnO 膜を採用し、ZnO 表面フォトニック結晶構造形成の下地として使用するプロセスを提案した。
- 2) ZnO 透明電極の AR コート効果による光取出し効率と、電流拡がりを両立する設計を行った。AR コート効果も含めることにより、ZnO 表面フォトニック結晶の光取出し効率は、GaN 表面フォトニック結晶と同程度の設計値が得られた。
- 3) 提案したプロセスにより、垂直性の高い ZnO フォトニック結晶を選択成長により形成できることを実証した。成長した ZnO の柱は単結晶であることを電子線回折で、ZnO フォトニック結晶の機能を光回折で確認した。
- 4) ZnO 透明 p 電極を有する GaN 系 LED 上に表面 ZnO フォトニック結晶構造を形成することにより、動作電圧増加無しに光取出し効率の約 40% (約 1.4 倍) 向上を実現した。試作した ZnO 表面フォトニック結晶による外部量子効率の増加率は、フォトニック結晶周期に対する依存性の傾向が光取出し効率の理論計算結果とほぼ一致した。すなわち、ZnO 表面フォトニック結晶による光取出し効率向上を実証できた。なお、ZnO を用いたフォトニック結晶構造を GaN 系青色 LED 上に形成し、光取出し効率向上を実現したのは本研究が初めてである。
- 5) また、ZnO 表面フォトニック結晶 LED においては、フォトニック結晶導入によって動作電圧は増加しなかった。ただし、ZnO 表面フォトニック結晶 LED の動作電圧は従来の ITO 電極に比べて高く、ZnO 透明電極と p 型 GaN 層間の p コンタクト抵抗低減が課題である。

参考文献

- [1] *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications*, edited by C. Jagadish and S. J. Pearton, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2006.
- [2] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH, Darmstadt, Germany, 2009.
- [3] H. Kim, J. S. Horwitz, S. B. Qadri, and D. B. Chrisey, *Thin Solid Films*, vol. 420-421, p.107, 2002.
- [4] P. Kuppusami, G. Vollweiler, D. Rafaja, and K. Ellmer, *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process.*, vol. 80, p. 183, 2005.
- [5] K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, R. Hunger, and S. Niki, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, vol. 40, p. 250, 2001.
- [6] Y. Liu, C. R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen, and M. Wraback, *J. Electron. Mater.*, vol. 29, p. 69, 2000.
- [7] A. Itou, H. Tanaka, and N. Nagao, the 71st Autumn Meeting of The Japan Society of Applied Physics, 14p-ZT-13, Nagasaki, Japan, 2010.
- [8] A. Itou, H. Tanaka, and N. Nagao, unpublished.
- [9] D. Chu, T. Hamada, K. Kato, and Y. Masuda, *Phys. Status Solidi A*, vol. 206, p. 718, 2009.
- [10] M. Izaki and T. Omi, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, p. 2439, 1996.
- [11] D. Andeen, L. Loeffler, N. Padture, and F. F. Lange, *J. Cryst. Growth*, vol. 259, p. 103, 2003.
- [12] T. Hamada, A. Ito, E. Fujii, D. Chu, K. Kato, and Y. Masuda, *J. Cryst. Growth*, vol. 311, p. 3687, 2009.
- [13] T. Hamada, K. Orita, N. Suzuki, and N. Nagao, unpublished.
- [14] M. Matsuu, S. Shimada, K. Masuya, S. Hirano, and M. Kuwabara, *Adv. Mater.*, vol. 18, p. 1617, 2006.
- [15] J. H. Kim, D. Andeen, and F. F. Lange, *Adv. Mater.*, vol. 18, p. 2453, 2006.
- [16] K. Orita, T. Hamada, A. Itou, N. Nagao, and A. Tsujimura, 17th Microoptics Conference (MOC' 11), PD-3, Sendai, Japan, 2001.
- [17] K. Orita, T. Hamada, A. Itou, N. Nagao, and A. Tsujimura, submitted to *IEEE Trans. Electron Devices*, 2012.

- [18] K-K. Kim, S-d. Lee, H. Kim, J-C. Park, S-N. Lee, Y. Park, S-J. Park, and S-W. Kim, Appl. Phys. Lett., vol. 94, p. 071118, 2009.
- [19] C. H. Chao, W. H. Lin, C. H. Chen, C. H. Changjean, and C. F. Lin, Semicond. Sci. Technol., vol. 24, p. 105017, 2009.
- [20] C. B. Soh, C. B. Tay, S. J. Chua, H. Q. Le, N. S. S. Ang, and J. H. Teng, J. Cryst. Growth, vol. 312, p. 1848, 2010.
- [21] E. F. Shubert, *Light-Emitting Diodes*, second edition, Ch. 9.7, p. 159, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006.
- [22] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Ch. 3.7.3, p. 230, Wiley-VCH, Darmstadt, Germany, 2009.
- [23] A. Porch, D. V. Morgan, R. M. Perks, M. O. Jones, and P. P. Edwards, J. Appl. Phys., vol. 96, p. 4211, 2004.
- [24] G. Yu, G. Wang, H. Ishikawa, M. Umeno, T. Soga, T. Egawa, J. Watanabe, and T. Jimbo, Appl. Phys. Lett., vol. 70, p. 3209, 1997.
- [25] L. Mashev and E. Popov, Opt. Commun., vol. 55, p. 377, 1985.
- [26] J. O Song, J. S. Ha, and T. Y. Seong, IEEE Trans. Electron Devices, vol. 57, p. 42, 2010.
- [27] J. -H. Lim, D. -K. Hwang, H. -S. Kim, J. -Y. Oh, J. -H. Yang, R. Navamathavan, and S. -J. Park, Appl. Phys. Lett., vol. 85, p. 6191, 2004.
- [28] M. Marezio, Acta Crystallogr., vol. 20, p. 273, 1966.
- [29] J.H. Lim, D. K. Hwang, H. S. Kim, J.Y.g Oh, J. H. Yang, R. Navamathavan, and S. J. Park, Appl. Phys. Lett., vol. 85, p. 6191, 2004.
- [30] K. Kumakura, T. Makimoto, and N. Kobayashi, Appl. Phys. Lett., vol. 79, p. 2588, 2001.
- [31] Th. Gessmann, J. W. Graff, Y. -L. Li, E. L. Waldron, and E. F. Schubert, J. Appl. Phys., vol. 92, p. 3740, 2002.
- [32] J. O. Song, J.S.k Ha, and T. Y. Seong, IEEE Trans. Electro Devices, vol. 57, p. 42, 2010.
- [33] J. Simon, Z. Zhang, K. Goodman, T. Kosel, P. Fay, and D. Jenaar, Xiv:0903.2901v1, 2009.
- [34] D. Jena, J. Simon, A. Wang, Y. Cao, K. Goodman, J. Verma, S. Ganguly, G. Li, K. Karda, V. Protasenko, C. Lian, T. Kosel, P. Fay, and H. Xing, physica status solidi (a), vol. 208, p. 1511, 2011.
- [35] H-K. Kim, K-K. Kim, S-J. Park, T-Y. Seong, and I. Adesida, J. Appl. Phys., vol. 94, p. 4225, 2003.

第5章 NF_3 アニールによる GaN 系薄膜からの水素除去

5. 1 緒言

本章では、GaN 系薄膜における残留水素の物理と従来の水素除去技術[1, 2]を解説し、本論文で新規に提案した NF_3 アニールの狙いについて説明する。次に、 NF_3 アニールを GaN 系薄膜に適用した結果について述べる。GaN 薄膜や AlGaIn/GaN 超格子薄膜における水素除去の詳細検討結果について、 SiO_2 表面保護の効果も含めて報告する。さらに実験結果に対して、残留水素と正孔密度との相関について考察する。

1. 1. 2 節で述べたように、発光ダイオード (LED) やレーザダイオード (LD) などの発光デバイスにおいて p 型層は不可欠である。GaN 系発光デバイスの量産に用いられている結晶成長は、スループットの高い MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) 法である。しかし MOCVD 法で成膜した Mg アクセプタドープ GaN 系薄膜には、Mg ドーピング濃度と同程度の水素が残留し、Mg アクセプタを不活性化している。Mg アクセプタを活性化し p 型層を低抵抗化するには、この残留水素の低減が必要である。残留水素濃度の低減のために、結晶成長後の GaN 系薄膜を窒素や空气中で熱アニール処理することが行われているが、発光層の熱分解や表面酸化が残留水素濃度のさらなる低減に対して制限となる。

そこで本研究では、GaN 系薄膜からの水素除去が表面からの H 脱離に律速されている物理に着目する。そして、効率的な水素除去技術として、 NF_3 ガス中でのアニール (NF_3 アニール) を提案する。

水素除去を検討するサンプルとして、Mg ドープ GaN 薄膜だけでなく、GaN 系 LD の p 型クラッド層として用いられる Mg ドープ AlGaIn/GaN 超格子薄膜も検討する。LD においてはレーザ発振のために、発光層や光ガイド層から構成される SCH (Separate-Confinement Heterostructure) 領域にキャリアと光を効率的に閉じ込める必要があり、バンドギャップが大きく屈折率が小さい半導体によりクラッド層を形成する[3]。GaN 系青紫 LD においてクラッド層は AlGaIn によって構成されるが、Al 組成の増加に伴い GaN との格子定数差が拡大し、光閉じ込めに必要な膜厚 ($0.5 \mu\text{m}$ 以上) 結晶成長させると、クラックが発生するという課題があった。そこで、クラック発生防止する厚膜クラッド層として、AlGaIn/GaN 超格子構造が提案され、GaN 系青紫 LD の商品化につながった[4]。従って、AlGaIn/GaN 超格子薄膜に対する Mg アクセプタ活性化技術は、GaN 系 LD において重要な位置づけといえる。

5. 2 GaN 中における残留水素と従来の水素除去技術

5. 2. 1 p 型 GaN を実現する従来技術

以下では、本研究に関わる p 型 GaN に関する従来技術を説明する。

p 型 GaN のためのアクセプタとして、一般的に用いられ、実用的なデバイスに採用されているのは Mg である。アクセプタとして当初 Zn が検討されたが、Mg はアクセプタ準位がより浅く [5-7]、また結晶成長によるドーピング制御がしやいため広く用いられている。GaN への Mg ドーピングが最初に報告された際には、GaN の結晶性が低いために残留ドナーが高濃度に存在したため、Mg アクセプタが電子を補償して高抵抗化するものの、p 型化は実現できなかった [8]。その後、H. Amano 達がサファイア基板上成長における低温成長バッファ層を採用し低欠陥化・残留ドナー低減を実現したが [9]、単純に Mg をドーピングするだけでは依然として GaN は高抵抗のままであった。H. Amano 達はカソードルミネッセンス (Cathode luminescence : CL) 評価中の偶然 [10] を活用し、低加速電子線照射により GaN の p 型化を初めて実現した [11]。さらに S. Nakamura 達が、 N_2 アニール処理により p 型化を実現した [12]。これらの取り組みの結果、残留 H による Mg アクセプタの不活性化が GaN の p 型化を阻害している原因であることが広く知られるようになった [13]。

MOCVD 法や HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法などの気相成長法の雰囲気中には、 H_2 キャリアガスや原料ガスの NH_3 から発生した大量の H が存在し、GaN 結晶中に取り込まれ Mg アクセプタを不活性化する。一方、H は Mg ドープ GaN の気相成長に不可欠でもある。Mg アクセプタ準位が 0.2 eV と深いため、低抵抗率 p 型化には Mg ドーピング濃度は $10^{19} cm^{-3}$ も必要である。高濃度の Mg ドーピングを実現するには、H の存在が必要であると報告されている [14]。また、1000°C 前後と高温の結晶成長中での Mg ドーピングによりドナー性欠陥 (N 空孔) が生成される現象を、H が防止していると考えられている [15]。従って、MOCVD 成長では (Mg ドーピング濃度と同じ) 高濃度の H が残留することを許容し、アニール処理によって残留 H 濃度を低減し GaN : Mg を p 型化させることが広く行われている。成長雰囲気中に H を含まない状態で結晶成長が可能な MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法では、アニール処理なしに p 型 GaN を得ることが可能であると知られている [16]。しかし量産では、生産性を律速する結晶成長工程にスループットの高い MOCVD 法を採用することが一般的である。そのため、残留 H 濃度を低減するプロセスは、産業上重要である。

5. 2. 2 GaN 中における水素の物理

当初、H は Mg に直接結合し、Mg-H のような状態であると想定されていたが、その後、正確な姿が明らかとなった。Mg ドープ GaN からの H 除去に取り組むために、GaN 中の H の物理について説明する。

GaN 結晶中における H の安定位置は複雑であり、H の荷電状態によっても異なることが理論的に提案

されている。H の荷電状態での安定性を、第一原理計算により求めた結果が報告されている[17] (図 5-1)。図 5-1 から分かるように、 H_2 分子や中性の H^0 は GaN 中では不安定であり、H は p 型層では H^+ 、n 型層では H^- の状態で存在するのが安定である。すなわち、Mg は Ga サイトにドーピングされてアクセプタとして正孔を放出する [18] が、H が正孔を捕獲し H^+ として存在するために、MOCVD 法で結晶成長した Mg ドープ GaN が高抵抗であることが理解できる。第 1 原理計算により求めた H の荷電状態ごとの安定位置も報告されている [17, 19] (図 5-2)。p 型 GaN 中での H^+ の安定配置として、図 5-2 の上段に示す 2 種類が提案された。すなわち、Mg に隣接する N の sp^3 混成軌道のうち結合とは反対側に H が配位する AB (Anti Bonding) サイト[20]と、Ga-N 結合に H が割り込む BC (Bond Center) サイト [21]の 2 つである。BC サイトは GaN 以外の半導体において H の安定位置であるにも関わらず、Mg ドープ GaN 中では H は AB サイトにいたことが実験的に明らかとなった[17]。その原因は、Ga-N 結合における共有結合力が強いと説明されている[20]。

以上を踏まえると、Mg ドープ GaN 中から残留 H を除去するには、N-H 結合を切断することが必要であることが分かる。

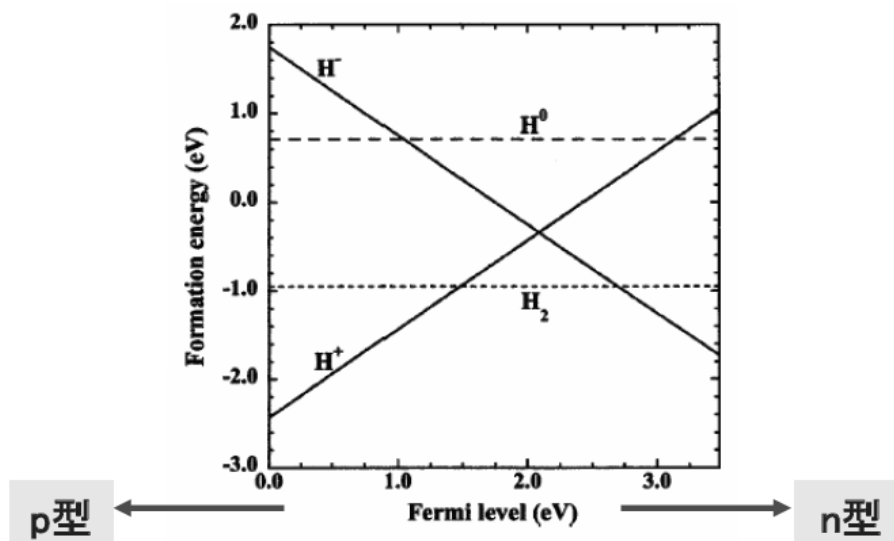


図 5-1 GaN 中における各種の H 配置に対する生成エネルギー [17]

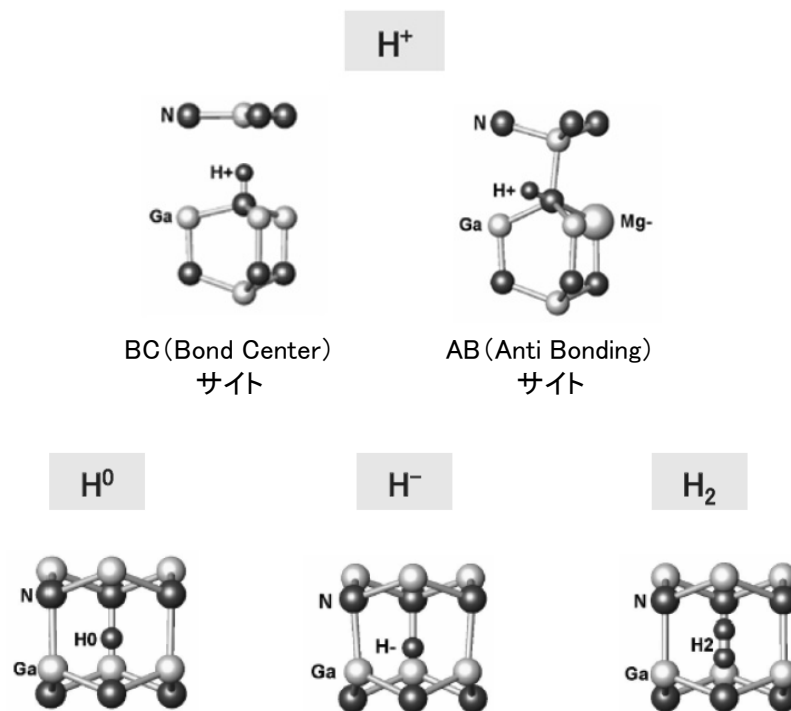


図 5 - 1 GaN 中における H の安定な配置 [17, 19]

5. 2. 3 従来の水素除去アニール技術

アクセプタを不活性化している H^+ は GaN 中を 200°C 程度でも容易に拡散することが観察されているが[22]、GaN からの水素除去には 600°C 以上の熱処理が必要であると報告されている[12]。GaN からの水素除去の律速過程について提案されている物理[19, 23, 24]を、図 5 - 3 の模式図を用いて説明する。Mg に隣接する N から H^+ が離脱する活性化エネルギー ΔE_{MgH} は、約 0.6eV である。また、GaN 格子中を H^+ が拡散するための活性化エネルギー E_d は、約 1.0eV である。GaN 表面において H^+ は、電子を捕獲して中性状態の H^0 として存在する。GaN 表面において H^0 が拡散し互いに会合して H_2 として脱離するために必要な活性化エネルギー ΔE_{des} は、約 1.8eV である。すなわち、このように GaN 表面からの H 脱離に必要な活性化エネルギーが GaN 内部での H 拡散の活性化エネルギーよりも大きいために、GaN からの水素除去は GaN 表面からの H 脱離過程が律速する。また、水素除去アニール後の GaN : Mg 薄膜中における H 濃度分布が深さに依存しない理由も、この表面律速により説明されている。

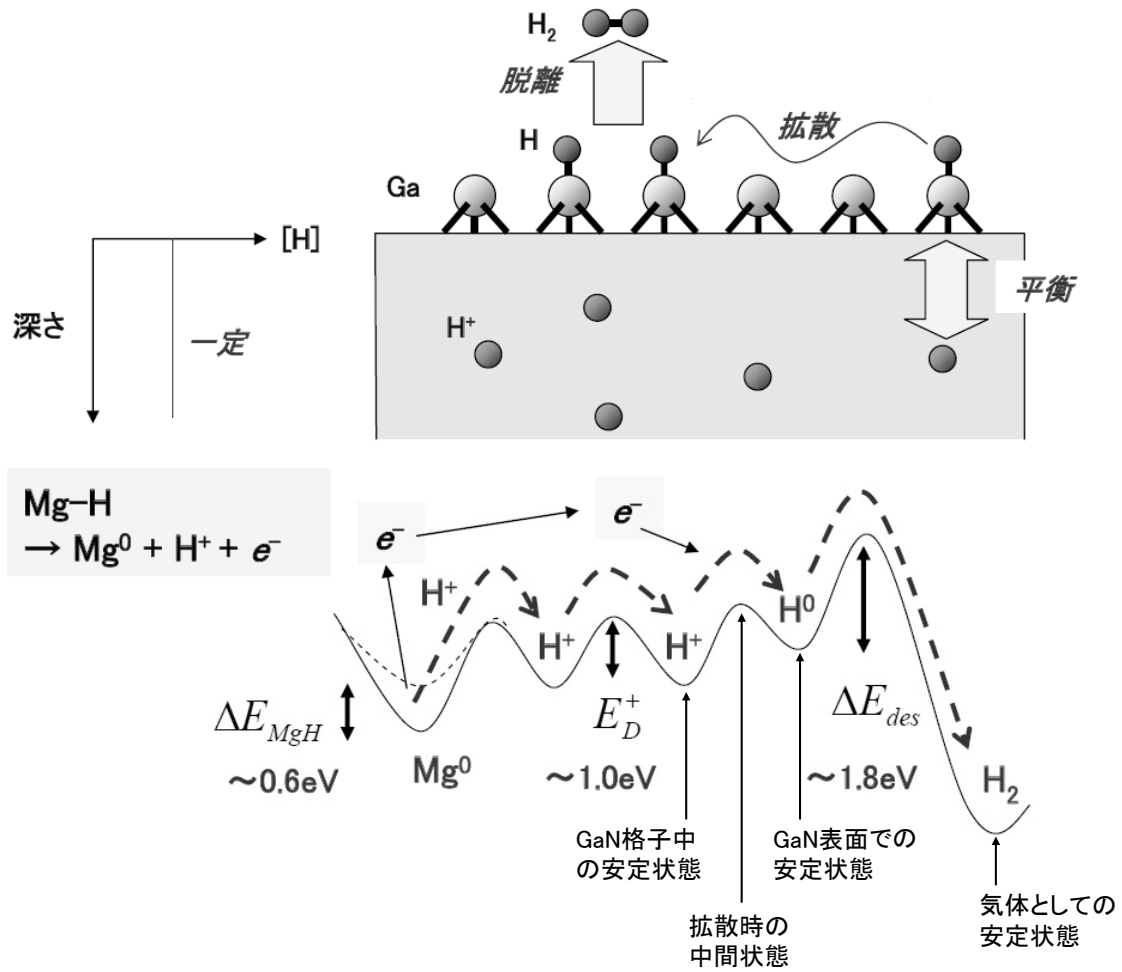


図 5 - 3 GaN からの水素除去の律速過程 [17, 23, 24]

実際に、表面での H_2 会合が水素除去の律速過程であることを、次のようなモデルを用い実験結果を解析することにより確認する。このモデルでは、GaN:Mg 薄膜中における H 濃度分布は深さに依らず一定の値 $[H]$ とし、表面と内部の H の移動も表面からの脱離よりも十分速いとし、H の会合が水素除去の律速過程とすれば、

$$\frac{d[H]}{dt} = -A(T) \cdot [H]^2 \quad (5-1)$$

とできると提案されている[23]。ここで $A(T)$ は H の会合に関わる係数であり、温度 T に依存する。上記の微分方程式の解は、以下になる。

$$[H] = \frac{1}{A(T)t + 1/[H]_{t=0}} \quad (5-2)$$

ここで、 $[H]_{t=0}$ は、アニール時間 $t=0$ 、すなわちアニール前の残留 H 濃度である。

サファイア(0001)基板上に MOCVD 法で成膜した GaN:Mg 薄膜 ($\text{Mg 濃度} = 1.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) に対して、 N_2 雰囲気中で水素除去アニールを施した際の、GaN:Mg 薄膜中における H 濃度 $[H]$ のアニール時間依存性を評価した結果を、図 5-4 に示す。なお、アニール温度は 750°C である。GaN:Mg 薄膜中の H 濃度の評価には、二次イオン質量分析計 (Secondary Ion Mass Spectroscopy: SIMS) を用いた。アニール前 (アニール時間 0) においては、 $[H]$ は Mg 濃度と同じ $1.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ であり、その深さ方向分布は Mg ドーピング分布と重なっていた。アニール時間が増加するに伴い、 $[H]$ は GaN:Mg 薄膜から除去され減少するが、その減少速度は $[H]$ の減少に伴い低下する。この現象は、式 (5-1) 式の微分方程式により理解できる。図 5-4 における曲線はフィッティング結果であり、 $A(t)$ として $1.5 \times 10^{-20} \text{cm}^3/\text{sec}$ の値を用いた。グラフより、実験での $[H]$ のアニール時間依存性が、上記のモデルによって再現されていることが分かる。すなわち、GaN:Mg 薄膜中からの H 除去が表面での H 会合に律速されていることが確認できた。

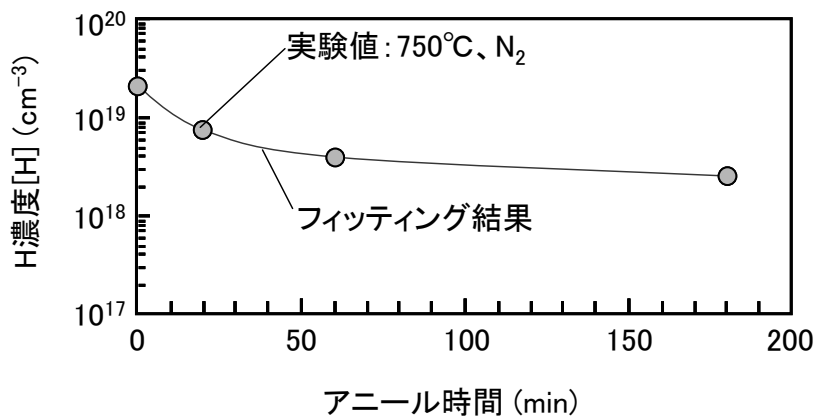


図 5-4 GaN からの水素除去に関する H 会合律速モデルの確認

GaN:Mg 中から効率的に H を除去するためには、表面からの H 脱離を促進する必要がある、そのためにはアニール処理の雰囲気が必要であることが報告された [25, 26]。この現象について、図 5-5 の模式図を用いて説明する。すなわち、水素除去に対する雰囲気効果は、真空 < 窒素 < 酸素の順で向上する。これは、真空中では GaN 表面において H 同士が会合されるまで H_2 として H 除去がされないが、真空中以外は雰囲気ガスが GaN 表面の H と反応することにより、H 脱離を促進するためと考えられている [25]。酸素は水素除去に最も効果的であるが、GaN 表面の酸化を招きコンタクト抵抗を増加する副作用もある。そのため、実用上は、 N_2 ガス、もしくは $\text{N}_2 + \text{O}_2$ 混合ガス (すなわち空気) 中で水素除去アニールされることが多く、残留水素は依然として 10^{18}cm^{-3} 台の濃度である。また、第 1 章で説明し

たように、800℃以上の高温での長時間の熱処理は、高 In 組成の InGaN 発光層の熱分解を招き、非発光再結合の増加を通じて内部量子効率を低下させる危険性がある[27]。従って、Ga_N:Mg からの水素除去を効率的に行い、処理温度を低減させつつ、残留水素濃度を低減させる技術が望まれる。

次節以降では、従来の N₂ アニールよりも残留水素の濃度を低減、あるいは熱アニール温度の低減を目指し、新たな雰囲気ガスを検討した結果を述べる。

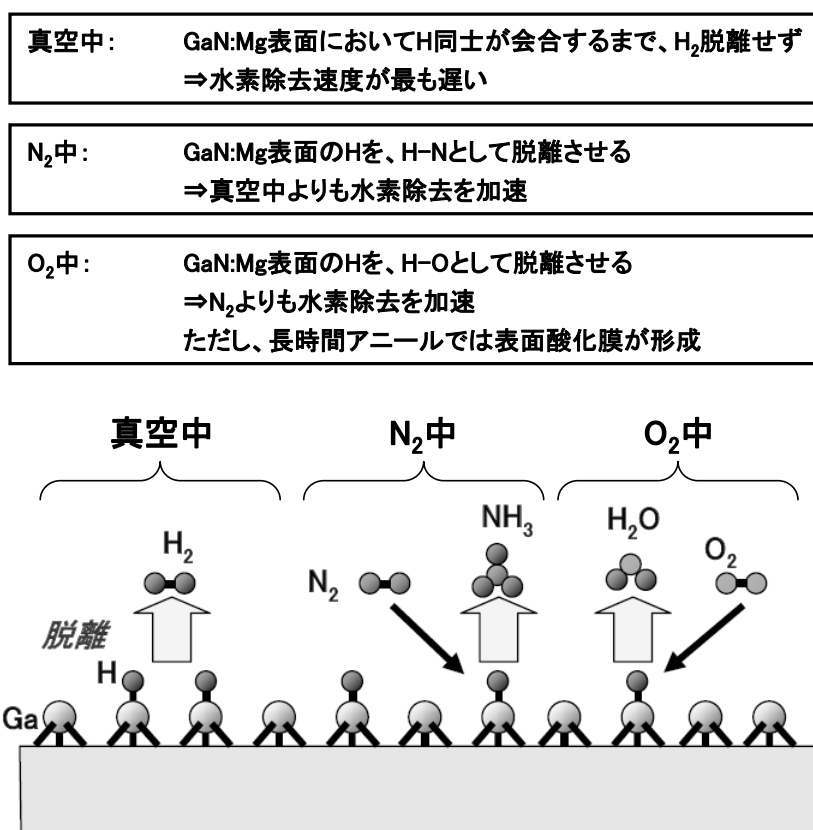


図 5 - 5 GaN からの水素除去アニールの従来技術のまとめ

5. 3 水素除去アニールのための雰囲気ガスとしての NF_3 の提案

GaN 系薄膜からの水素除去アニールのための雰囲気ガスとしては、水素との反応性が高い元素を熱分解により発生しやすく、かつアニール中の GaN 表面酸化や分解を防止できるガスが望ましい。そこで本研究では、水素除去アニールの雰囲気ガスとして、水素と反応しやすい元素として F を含み、GaN 表面酸化・分解を防止する元素として期待できる N を含む、 NF_3 に着目した。期待する NF_3 アニールの特徴について、従来の N_2 アニールと比較した模式図を図 5－6 に示す。 NF_3 は 350°C の低温から熱分解し、また分解により生成された F と H の結合エンタルピーは 570kJ/mol と、N-H の 339kJ/mol よりも高い[28]。結合エンタルピーが高いほど水素と結合しやすいため、 NF_3 アニールは従来の N_2 アニールよりも効率的に GaN 表面から水素を脱離させることができると期待した。なお、 NF_3 ガスは CVD 装置のクリーニングガスとして広く使用されているため、入手は容易である。

GaN 中からの水素除去として NF_3 アニールを提案したのは本研究が初めてであり、従来の N_2 アニールよりも効率的な水素除去を実現した[29, 30]。その結果について、次節以降にて述べる。

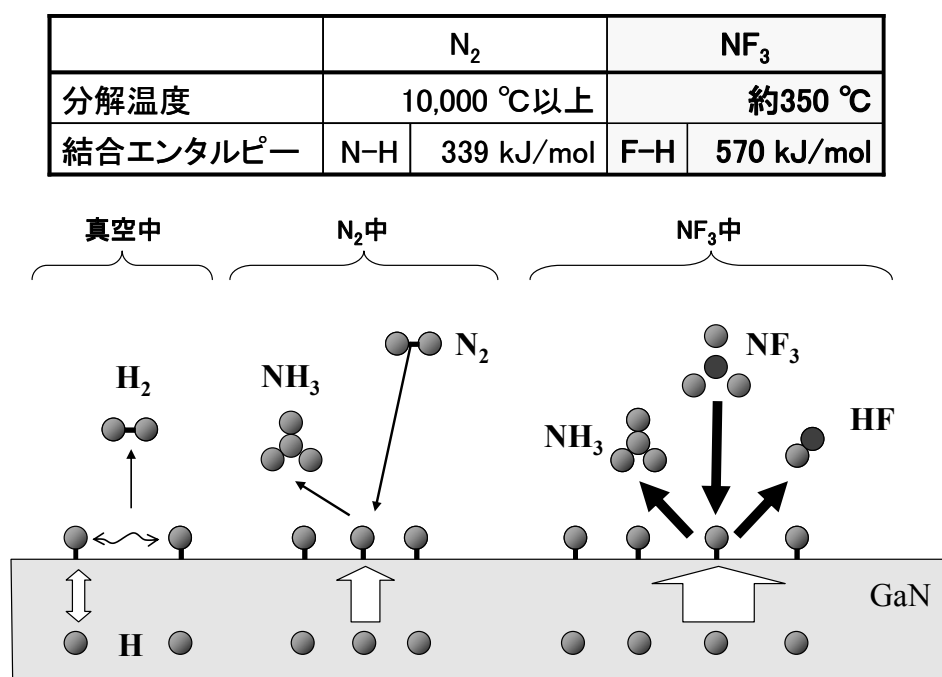


図 5－6 GaN からの水素除去のための NF_3 雰囲気中アニールの提案

5. 4 実験方法

実験に用いたサンプルを、図5－7に示す。サンプルとして、LEDに用いられるMgドープGaN(GaN:Mg)層($1\mu\text{m}$)/サファイア基板、LDのp型クラッド層/p型コンタクト層に用いられるGaN:Mg層/Mgドープ超格子層/GaN基板の2種類を用意した。以降、前者をGaN:Mg薄膜、後者をAlGaN:Mg/GaN:Mg超格子薄膜と呼ぶこととする。AlGaN:Mg/GaN:Mg超格子薄膜中の超格子層は $\text{Al}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N:Mg}$ (膜厚 1.5nm)とGaN:Mg層(膜厚 1.5nm)の200対の多層構造であり、総膜厚は $0.6\mu\text{m}$ である。いずれのサンプルも成膜方法はMOCVD法である。Mgドープ量は 10^{18}cm^{-3} (GaN:Mg薄膜)もしくは 10^{19}cm^{-3} (AlGaN:Mg/GaN:Mg超格子薄膜)である。それぞれの薄膜に対して、 SiO_2 表面保護層(膜厚 200nm)を設けたサンプルも用意した。

熱処理は NF_3 ガスと、比較のため N_2 ガスの2種類を同じ圧力(20Pa)において行った。処理温度は $750\sim 850^\circ\text{C}$ 、処理時間は $20\sim 40$ 分とした。熱処理後にバッファードHF処理とHCl処理により SiO_2 表面保護層と表面酸化層を除去した。

サンプル評価として、不純物分布の深さ方向分析に二次イオン質量分析計(Secondary-Ion Mass Spectroscopy: SIMS)を用いた。電気的特性評価のためにp電極を形成し、正孔密度とシート抵抗値をホール測定法により測定した。

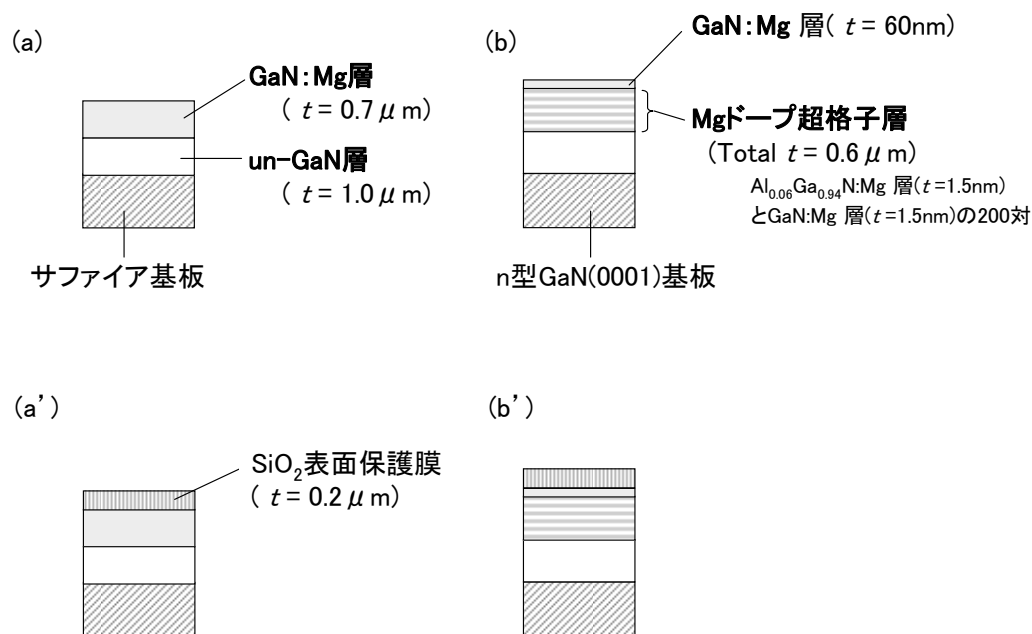


図5－7 水素除去アニールを検討したサンプル

(a) はGaN:Mg薄膜、(b) (b') はAlGaN:Mg/GaN:Mg超格子薄膜

(a') (b') はそれぞれ(a) (b)のサンプル上に、 SiO_2 表面保護層を設けている

5. 5 Mg ドープ GaN 系薄膜の水素除去（表面保護膜なし）の検討結果

5. 5. 1 GaN:Mg 薄膜

図 5－8 は、水素除去アニール処理を施した GaN:Mg 薄膜の SIMS 深さ方向プロファイルである。図 5－8 (a) はアニール前、(b) (c) はアニール後である。(b) (c) のアニール雰囲気はそれぞれ N_2 、 NF_3 であり、アニール温度と時間はそれぞれ 750°C 、20 分である。図 5－8 (a) で示しているように、アニール処理前のサンプルでは、H のプロファイルが Mg とほぼ重なる。すなわち、MOCVD 成長した as-grown の GaN:Mg 薄膜において、Mg ドーピングのために高濃度の H が残留している。図 5－8 (b) から、 N_2 アニールにより、残留 H 濃度がアニール前よりも低下していることが分かる。なお、これらのサンプル中において O や F のプロファイルが見られるが、いずれもバックグラウンドレベル（O は約 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、F は約 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ）である。また、F は表面近傍で濃度が上がっているが、プロセス上 F が GaN 中に取り込まれる工程はないため、表面吸着したコンタミであると考えられる。

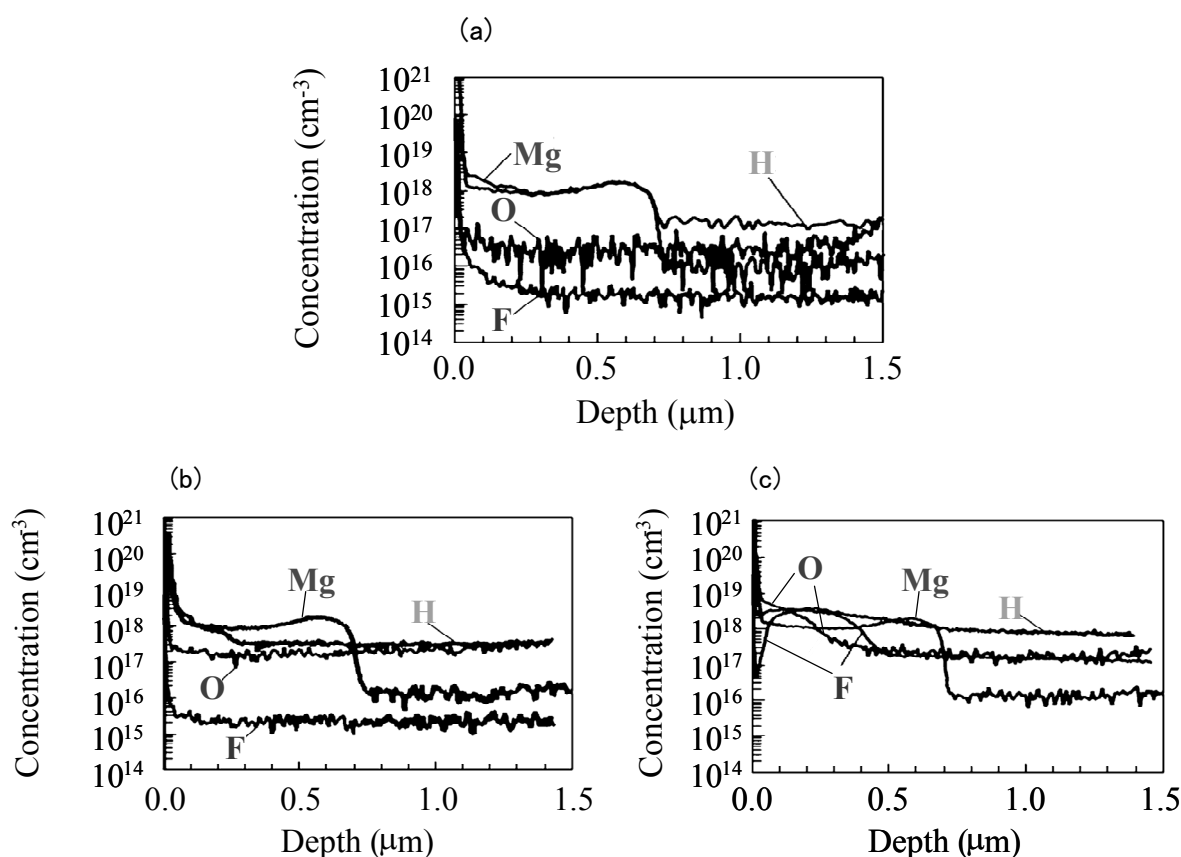


図 5－8 水素除去アニール（ 750°C 、20 分）を検討した GaN:Mg 薄膜の SIMS プロファイル
(a) はアニール前、(b) (c) はアニール後。(b) はアニール雰囲気が N_2 、(c) はアニール雰囲気が NF_3

一方、図 5-8 (c) から分かるように、 NF_3 アニールにより F が内部拡散し、最大 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の高濃度の F ピークが表面から深さ $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲に観測される。深さ $0.5 \mu\text{m}$ 以上においても、約 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の濃度で F が内部拡散し、深さ $1.5 \mu\text{m}$ 以上まで達している。この濃度プロファイルから GaN 中への F 内部拡散には、2 成分あると考えられる。すなわち、高濃度で遅い拡散と、低濃度で速い拡散である。このような 2 成分の拡散は、例えば GaAs や GaP 中での Zn 拡散のような格子置換拡散と格子間拡散 [31, 32] の可能性がある。

ただし、上記の Zn 拡散とは異なり、図 5-8 (c) においては表面近傍での F の高濃度分布は見られず、F 濃度は深さ $0 \sim 0.1 \mu\text{m}$ において逆に低下している。一方、表面近傍では 0 濃度が高く、0 の内部拡散が F の内部拡散に続くように発生している。この原因として、高濃度の F 内部拡散が格子置換拡散であり、F が GaN 結合を切断するため酸化しやすい状態になった可能性が考えられる。また、この 0 内部拡散がなければ、F 濃度プロファイルは表面近傍において高濃度となり、表面から深さ $0.5 \mu\text{m}$ まで緩やかな分布であった可能性が高い。

F の内部拡散に関しては、5. 5. 2 節で考察するように貫通転位を介した拡散の可能性もあり、その解明にはさらなる実験と解析が必要である。

なお、上記の内部拡散 0 は、 NF_3 ガス中に含まれる残留 H_2O に由来していると考えられる。なぜならば、 NF_3 ガスの高純度化は難しく、商品として販売されているもので純度は 99.9% に留まり、高純度 N_2 ガスの値 (99.9999%) より遥かに低いためである。

また、当初の狙いとは異なり、アニール前や N_2 アニール後より NF_3 アニール後の方が残留 H 濃度は高いことが、図 5-8 から見て取れる。図 5-8 (c) から分かるように、H 濃度は表面から深さ $0.5 \mu\text{m}$ において Mg 濃度よりも大きく、深さ $0.5 \mu\text{m} \sim 0.7 \mu\text{m}$ において Mg ドープ濃度とほぼ同じである。それに関わらず、ホール測定により正孔濃度を求めると、 NF_3 アニールしたサンプルでは $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であり、 N_2 アニールしたサンプルでの値 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ よりも高い。

この現象の原因は、内部拡散した F が Mg に隣接する N から H を奪い結合したためと考えられる。この考察について、図 5-9 (a) の模式図を用いて説明する。 NF_3 ガスから熱分解により発生した F は、このままでは開殻状態のため未結合手がある。そのため、F は GaN 格子との相互作用が大きく、GaN 中に内部拡散することが困難であると考えられる。一方、元素の中で最も電気陰性度が 4.0 と高く陰イオン化しやすい F [33] は、GaN から電子を捕獲し F^- に変化すると考えられている [34]。実際、 F_2 ガスもしくは XeF_2 ガスに Si を晒した場合、Si 中へ F が F^- として内部拡散することが報告されている [35]。イオン化した F は閉殻状態で未結合手がないため、GaN 格子との相互作用が小さい。また、GaN 中における F の最も安定な位置は、格子間であると考えられている [36]。これらの点から、F は GaN 格子間を比較的容易に内部拡散すると考えられる。実際、Si 中では F^- は格子間を容易に拡散し、その拡散

の活性化エネルギーは 0.7eV と低いことが報告されている[37]。

上述のように GaN 格子間を内部拡散する F が、H と結合すると考えられる。前述のように、H は Mg に隣接する N に結合している。また、F-H の結合エンタルピー (570kJ/mol) は N-H 結合の値 (339kJ/mol) よりも大きい。そのため、内部拡散する F が、N から H を奪い結合し、図 5-9 (b) に示すように Mg アクセプタが活性化したと考えられる。

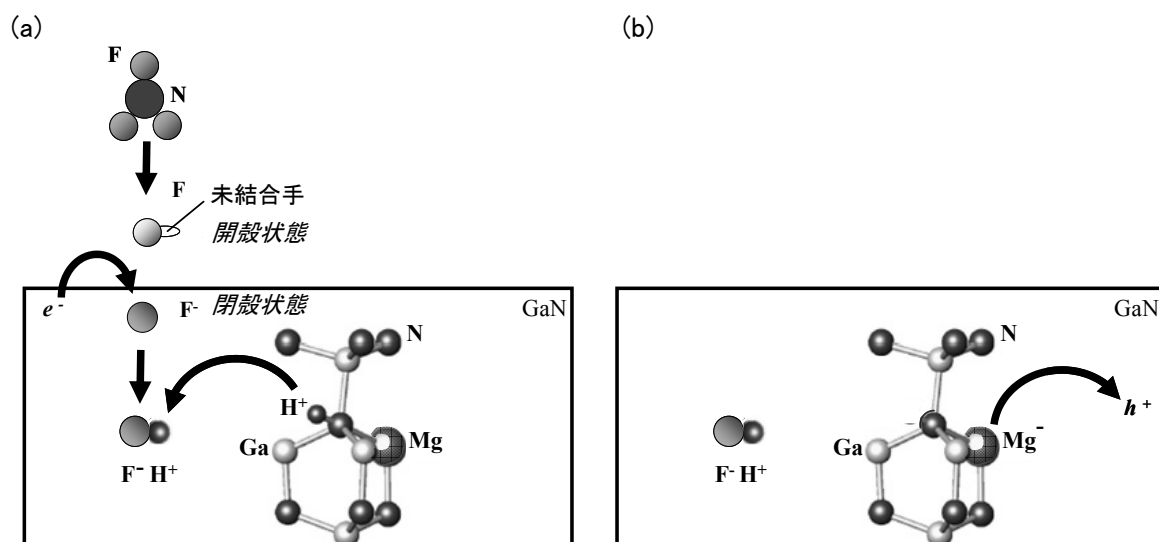


図 5-9 GaN:Mg 薄膜への内部拡散 F により Mg アクセプタが活性化するモデル

(a)は内部拡散した F が H と結合する図、(b)は Mg アクセプタが活性化し正孔を放出する図

ただし、NF₃ アニールにより GaN 中での H 濃度は Mg ドープ層とアンドープ層ともアニール前よりも増加していることから、H の由来は Mg ドーピングだけでなく、GaN 外部からも取り込まれたと考えられる。GaN 外部からの由来として、上述した NF₃ ガス中の残留 H₂O である可能性が高い。

図 5-8 (c) を見ると、深さ 0.1 μm~0.3 μm において H と F のプロファイルは、ほぼ重なる。したがって、F 1 原子が H 1 原子と結合していると考えられる。一方、深さ 0.5 μm 以上において H は F よりも濃度が高いが、H と F のプロファイルは傾きが一致している。従って、この領域においても、F が H の分布に影響を与えていると考えられる。特に着目すべきは、アンドープ GaN 層中において、NF₃ アニールにより H 濃度が増加していることである (N₂ アニールではアンドープ GaN 層における H 濃度は変化しなかった)。この理由として、格子間拡散する F が H と結合し、アンドープ GaN 層まで H を運搬したと推測できる。格子間位置においては、F は H と結合し HF 分子を形成しても、高い分子分極に起因する水素結合[38]により、さらに複数 H を周囲に配位させる可能性が考えられる。

なお、図 5-8 (c) を見ると、表面近傍の F 濃度が低下している領域にも、10¹⁸cm⁻³ 台の高濃度の H が存在している。このように高濃度に H が存在する理由は F との結合による効果ではなく、GaN 表面

酸化層が水分を含有している（水酸化している）ためと考えられる。実際、熱処理により表面が活性化した GaN は、容易に水酸化されるとの報告がある[39]。

5. 5. 2 AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜

次に、AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜に対して、N₂ 雰囲気もしくは NF₃ 雰囲気での水素除去アニールを施した結果を述べる。アニールの温度と時間はそれぞれ 750°C、20 分である。アニール処理した AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜に対してシート抵抗測定を行うと、N₂ アニールの場合で $1.6 \times 10^4 \Omega/\square$ であったシート抵抗率が NF₃ アニールでは $1.0 \times 10^4 \Omega/\square$ に低減した。このようにシート抵抗率が低減した理由は、N₂ アニールと比べて NF₃ アニールにより Mg アクセプタの活性化率が増加したためと考えられる。

この現象を解析するために、アニール処理した AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜に対して SIMS 分析をした。その結果を、図 5-10 に示す。図 5-10 (a) が N₂ アニール、図 5-10 (b) が NF₃ アニールした場合の結果である。Mg をドーピングしている超格子層 (Superlattices: SLs) 内において、N₂ アニールでは $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ に留まっていた残留 H 濃度が、NF₃ アニールにより $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ まで低減できている。しかし、F 濃度についてみると、GaN:Mg 薄膜で観測された NF₃ アニールによる F の内部拡散 (図 5-8 (c)) が、AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜では図 5-10 (b) に示すように見られなかった (F 濃度は SIMS 測定におけるバックグラウンドレベル)。

このことから、N₂ アニールと比べて NF₃ アニールにより AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜中の Mg アクセプタの活性化率が向上している原因は、GaN:Mg 薄膜の場合と異なることが分かる。すなわち、内部拡散した F による H の結合が原因ではない。それにも関わらず、AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜中の Mg アクセプタの活性化率が向上した理由は、薄膜中から H が除去され気相中に排出されたためと考えられる。すなわち、5.3 節で述べたように、NF₃ が GaN 系薄膜表面の H と結合して H 脱離を促進した結果、GaN 系薄膜内部からの H 除去の効率が向上したためと考えられる。

以下では、GaN:Mg 薄膜で生じた F 内部拡散が AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜において防止された理由を、貫通転位密度もしくは分極の効果の観点で考察する。本研究で用いた GaN:Mg 薄膜は、サファイア基板上に成長させたものであるため、GaN:Mg 薄膜中の貫通転位は 10^8cm^{-2} の半ばの密度で存在する。一方、本研究で用いた AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜は、低欠陥 GaN 基板上にホモ・エピタキシャル成長させたものであり、貫通転位密度は GaN 基板と同じく 10^6cm^{-2} の半ばである。また、GaN 中の貫通転位を通じた拡散は、活性化の活性化エネルギーがバルク拡散よりも低いことが知られている[40]。従って、AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜において F の内部拡散が見られなかった理由の一つとして、この貫通転位が少ないことが挙げられる。

F 内部拡散が AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜において防止された理由は、貫通転位密度が小さかった

ことに加えて、分極による内蔵電界の効果も考えられる。例えば、内蔵電界によりドーパント不純物の拡散が結晶成長中に起こることが知られている[41]。図5-11に、AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜における、分極による内蔵電界の模式図を示す。図5-9で述べたように、NF₃の熱分解により生成したFは、GaN系薄膜への取り込みの際にF⁻イオンに変化すると考えられる。図5-11に示したように、分極による表面での内蔵電界の向きは負電荷が表面に向かう方向であり、このためF⁻イオンのGaN中への内部拡散が抑制されている可能性も考えられる。実際、AlGa_N/GaNヘテロ構造中でのF拡散に、分極による内蔵電界が関与している可能性が指摘されている[42]。

GaN:Mg薄膜で生じたF内部拡散がAlGa_N:Mg/GaN:Mg超格子薄膜において防止された原因を以上のように考察したが、その物理を解明するためには、さらなる実験と解析が必要である。

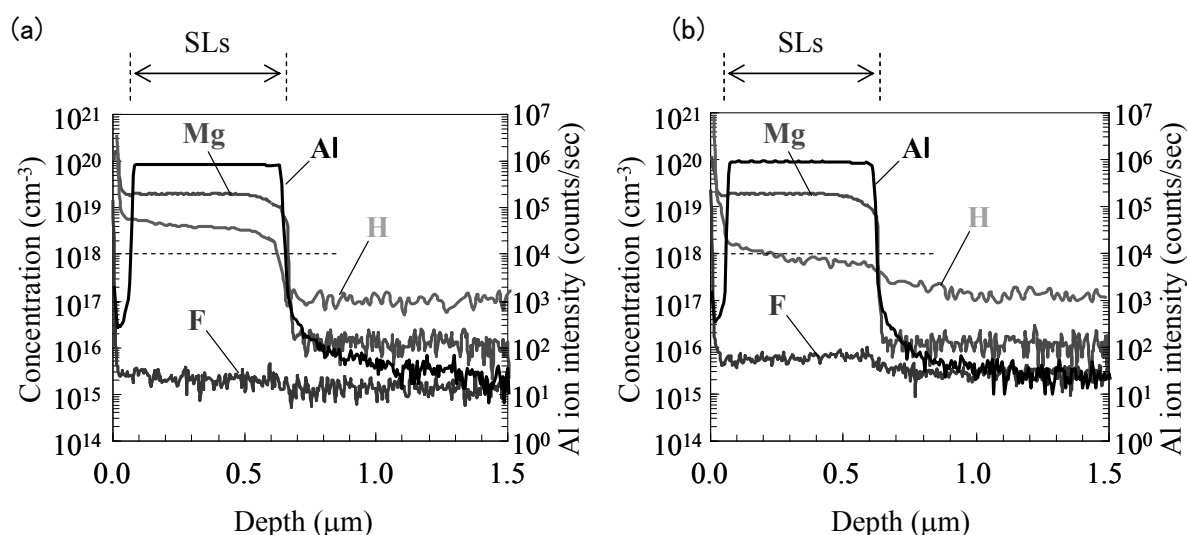


図5-10 水素除去アニール後のAlGa_N:Mg/GaN:Mg超格子薄膜のSIMSプロファイル

(a)がN₂雰囲気、(b)がNF₃雰囲気。アニール条件は750℃、20分

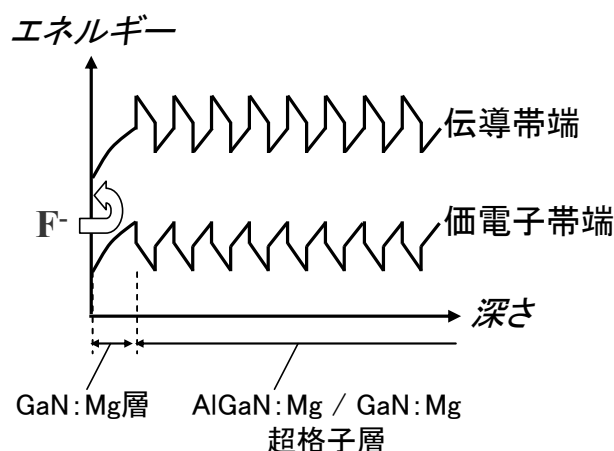


図5-11 分極の内部電界を利用したF内部拡散防止のモデル

5. 6 Mg ドープ GaN 系薄膜の水素除去（表面保護膜あり）の検討結果

5. 6. 1 表面保護膜/GaN:Mg 薄膜

図 5-12 に示すのが、SiO₂ 表面保護膜を形成した GaN:Mg 薄膜をアニールした後に、SIMS 評価した結果である。アニール雰囲気は図 5-12 (a) が N₂、(b) が NF₃ であり、アニール温度・時間は 850℃、40 分である。GaN:Mg 薄膜に対する NF₃ アニールであっても、SiO₂ 表面保護膜がある場合、F の内部拡散がほとんど見られないことが、図 5-12 (b) より分かる（F 濃度は SIMS 測定におけるバックグラウンドレベル）。すなわち、狙い通りに、SiO₂ 膜が F 内部拡散を防止する表面保護膜として機能している。さらに、NF₃ アニールにより残留 H 濃度が $4.9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ と、同じ温度・時間の N₂ アニールでの値 $2.9 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ と比べて 83% 低減できた。これらの結果から、SiO₂ 表面保護膜を介しても、NF₃ アニールにより H が効率的に除去されていると考えられる。

SiO₂ 表面保護膜を介しても NF₃ アニールの効果がある理由は、次のように考えられる。すなわち、H は SiO₂ 中を容易に拡散するが、SiO₂ からの H 除去も GaN と同様に、表面からの H 脱離が律速している。結局、GaN 中からの H 除去は、SiO₂ 表面からの H 脱離が律速している。そのため、NF₃ による H 脱離促進が、SiO₂ 表面保護膜の場合でも GaN 中からの H 除去向上に効果がある、と考えられる。

一方、SiO₂ 表面保護膜を形成しても、NF₃ アニールにより O が内部拡散していることが図 5-12 (b) から分かる。900℃での N₂ アニールによって O が SiO₂ 表面保護膜から GaN に内部拡散することが報告 [40] されているが、本節で観測された内部拡散 O の由来は SiO₂ 表面保護膜ではないと考えられる。なぜならば、図 5-12 (a) を見ると、SiO₂ 表面保護膜を形成した N₂ アニールにおいては、サンプル中の O 濃度はバックグラウンドレベル程度だからである。O の由来は、前述したように、NF₃ ガスが含有する H₂O であると考えるのが妥当である。なお、NF₃ アニールにより内部拡散した O は Mg アクセプタが生成する正孔を補償すると考えられる。なぜならば、GaN 中において O はドナーとして機能すると報告されている [43] からである。

図 5-13 に、SiO₂ 保護膜/GaN:Mg 薄膜に対する水素除去アニール後の、残留 H 濃度と正孔密度のアニール条件（温度と雰囲気）依存性をまとめる。NF₃ アニールにおいて温度は 750℃、800℃、850℃の 3 種類を検討した。アニール時間は 40 分で統一してある。850℃の NF₃ アニールにより、850℃の N₂ アニールと比較して残留 H 濃度はほぼ 1 桁低減できた。また、750℃の NF₃ アニールでの残留 H 濃度は、850℃の N₂ アニールの場合よりも低い。これらの事実から、雰囲気ガスを NF₃ とすることにより、GaN:Mg からの水素除去効率を N₂ アニールと比べて増加できることを実証した。

一方、NF₃ アニールにおいてアニール温度の増加に伴い残留 H 濃度が低減できているにも関わらず、正孔密度が低下している。この理由は、前述のように内部拡散 O による正孔補償と考えられる。この結果は、N₂ アニールにより SiO₂ 表面保護膜から内部拡散した O が正孔を補償しなかったとの S. J.

Pearnton らとの報告[40]と異なる。S. J. Pearnton らは、その理由として O は貫通転位を通じ内部拡散しているためと説明している。本研究での内部拡散 O が正孔補償しているとすれば、貫通転位を通じて拡散するだけではなく、バルク中にも格子置換拡散している可能性が考えられる。逆に言えば、 NF_3 ガスの純度を向上することにより、 O 内部拡散を防止し正孔補償が回避できる可能性がある。

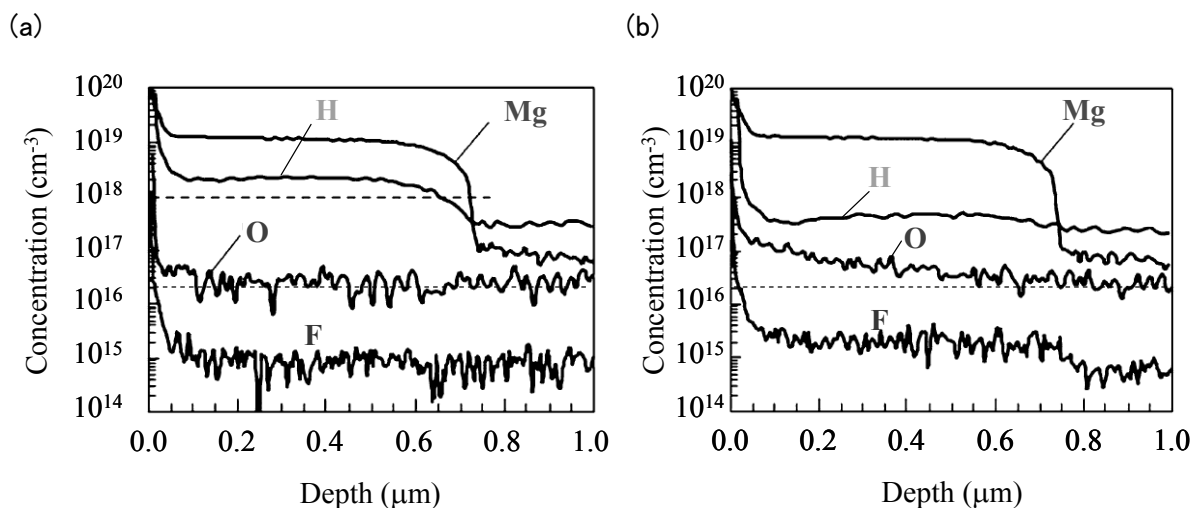


図 5 - 1 2 水素除去アニール後の SiO_2 保護層/ GaN:Mg 薄膜の SIMS プロファイル

(a) が N_2 雰囲気、(b) が NF_3 雰囲気。アニール条件は 850°C 、40 分

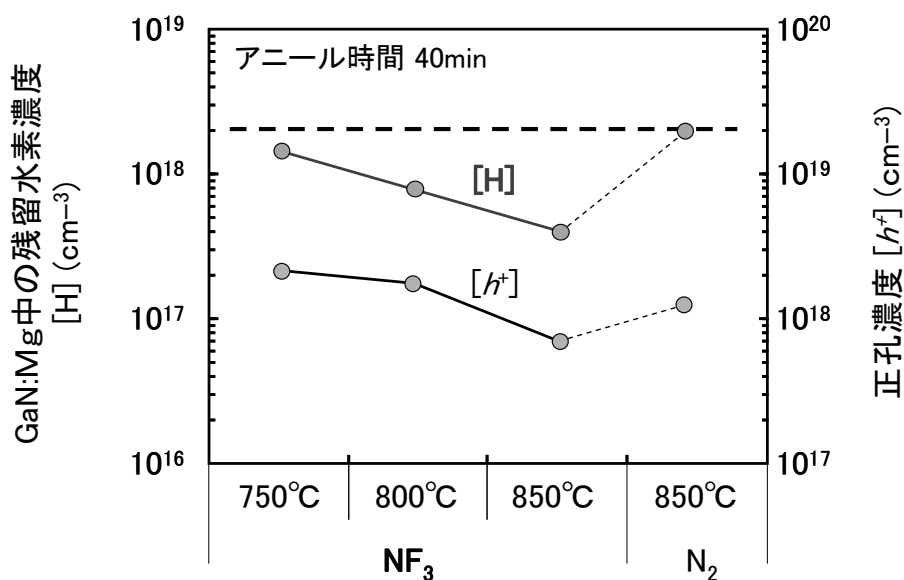


図 5 - 1 3 SiO_2 保護層/ GaN:Mg 薄膜における、残留水素濃度と正孔密度のアニール条件（雰囲気ガス、温度）依存性

NF_3 アニールにおいて温度は 750°C 、 800°C 、 850°C の 3 種類を検討した

5. 6. 2 表面保護膜/AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜

図 5-14 に示すのが、SiO₂ 表面保護膜を形成した AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜を NF₃ アニールした後に、SIMS 評価した結果である。アニール温度・時間は 850℃、40 分である。前節の SiO₂ 表面保護膜/GaN:Mg 薄膜とは異なり、SiO₂ 表面保護膜/AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜においては、O の内部拡散は観測されなかった。この理由は、前述の F の内部拡散での議論と同様に、貫通転位密度や内部電界によって説明できる。

注目すべきは、AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜において SLs 層（超格子層）内での残留 H 濃度が $2.9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ と劇的に低減していることである。この値は、同じ条件で NF₃ アニールした、5. 6. 1 節の GaN:Mg 薄膜での残留 H 濃度 ($4.9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) よりも低い。この理由として、アニール中での GaN:Mg 薄膜の表面酸化の影響が考えられる。図 5-12 (b) を改めてみると、NF₃ アニールした GaN:Mg 薄膜において深さ $0.2 \mu\text{m}$ から表面近傍にかけて、O 濃度が増加している。SIMS は表面分析法ではないが、この O 濃度増加は表面の部分的な酸化を示唆している。一方、図 5-14 に示すように、NF₃ アニールした AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜には、そのような表面における O 濃度増加は見られない。また、O₂ アニールでは表面酸化により、GaN:Mg 薄膜からの水素除去が阻害されると報告されている[44]。従って、AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜においては O 内部拡散や表面酸化が抑制されているために、GaN:Mg 薄膜よりも効率的に水素除去できたと考えられる。

図 5-15 に、SiO₂ 保護膜/AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜に対する水素除去アニール後の、残留 H 濃度とシート抵抗率のアニール条件（温度と雰囲気）依存性をまとめる。NF₃ アニールにおいて温度は 750℃、800℃、850℃の 3 種類を検討した。アニール時間は 40 分である。5. 6. 1 節で述べた GaN:Mg 薄膜に対してと同様に、AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜に対しても、NF₃ アニールの方が同じ温度での N₂ アニールよりも残留 H 濃度が低下していることが図 5-15 より分かる。すなわち、AlGa_N:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜に対しても、NF₃ アニールにより水素除去効率を増加することができた。

一方、残留 H 濃度が一桁近く低減しているにもかかわらず、シート抵抗率は微減しかしていない。この理由は単純には、以下のように理解できる。すなわち、Mg ドーピング濃度は $1.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であるため、残留 H 濃度が $1.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以下であれば、さらに残留 H 濃度を低減し Mg を活性化させても、正孔密度増加に寄与する効果は 10% 以下となる。実際には、Mg アクセプタ準位の深さも正孔密度に関与するため、残留水素と正孔密度に関しては、次節で定量的に議論する。

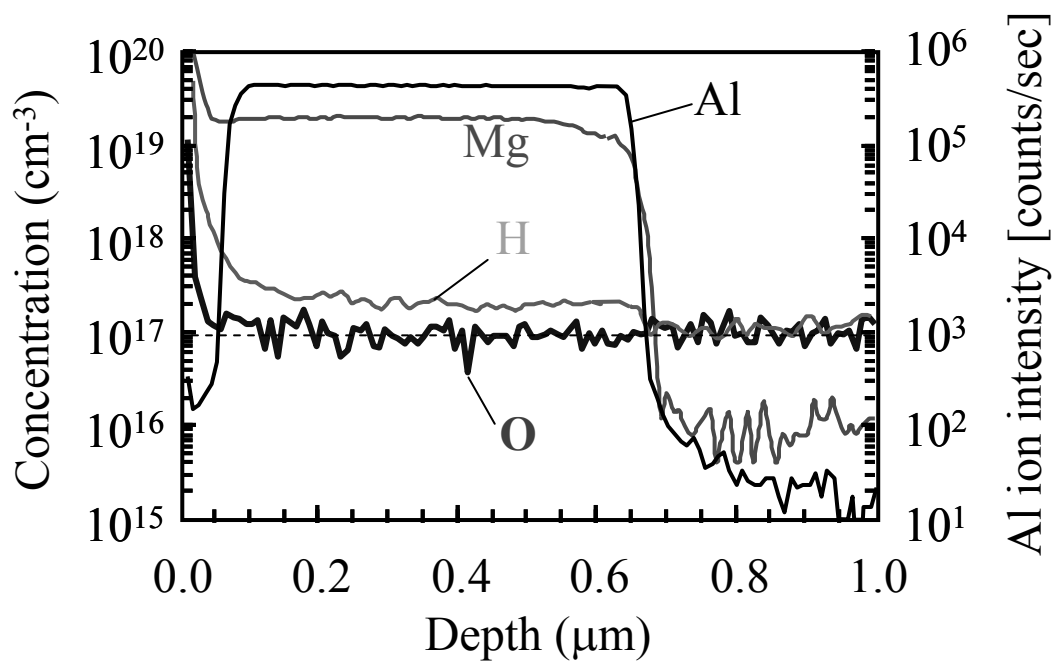


図 5 - 1 4 NF_3 アニール後の SiO_2 保護層/ AlGaIn:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜の SIMS プロファイル
(アニール条件は 850°C 、40 分)

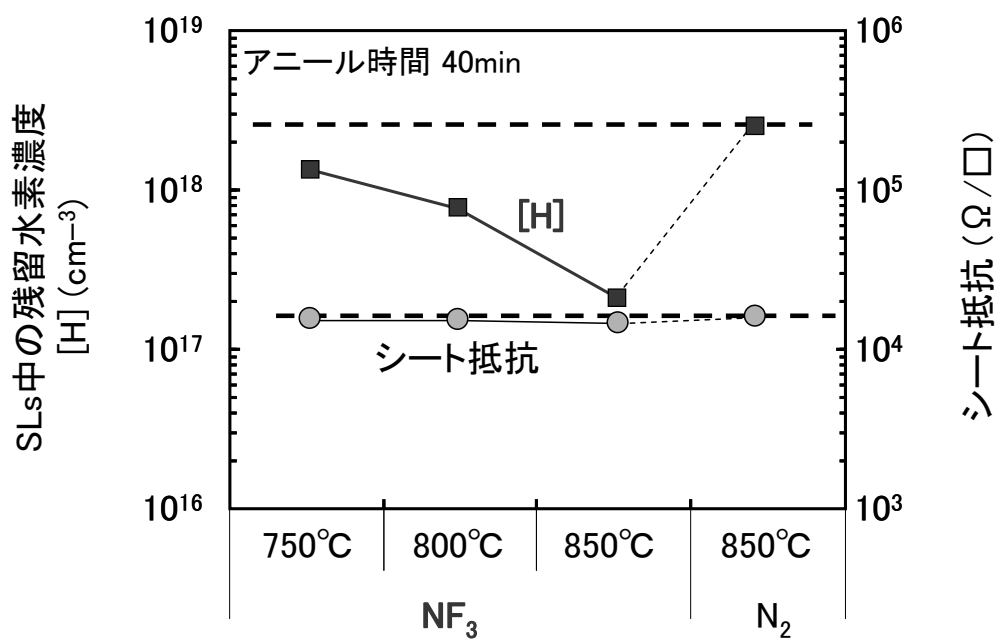


図 5 - 1 5 SiO_2 保護層/ AlGaIn:Mg/GaN:Mg 超格子 (SLs) 薄膜における
残留水素濃度と正孔密度のアニール条件 (雰囲気ガス、温度) 依存性
 NF_3 アニールにおいて温度は 750°C 、 800°C 、 850°C の 3 種類を検討した。

5. 7 残留水素濃度と正孔濃度の理論的解析

5. 7. 1 解析モデル

標準的な半導体物理[45]を元に、残留水素濃度と正孔濃度を考察する。正孔密度 $[h^+]$ はフェルミ統計から以下のように記述できる。

$$[h^+] = N_v F_{1/2} \left(\frac{E_v - E_F}{k_B T} \right) \quad (2-3)$$

ここで N_v は価電子帯の実効状態密度、 $F_{1/2}$ はフェルミ積分、 E_v は価電子帯端のエネルギー準位、 E_F はフェルミ準位、 k_B はボルツマン定数、 T は半導体の格子温度である。

熱平衡状態では、以下の電荷中性条件を満たす必要がある。

$$[h^+] + [n_D] = [e^-] + [n_A] \quad (2-4)$$

ここで、 $[n_D]$ と $[n_A]$ はそれぞれ、イオン化したドナーとアクセプタの密度である。 $[e^-]$ は電子密度である。正孔密度が高い p 型半導体においては、 $[h^+], [n_D] \gg [e^-], [n_A]$ であるので、式(2-4)は以下のように簡略化できる。

$$[h^+] = [n_A] \quad (2-4')$$

アクセプタのイオン化は以下の式で記述できるため、 $[h^+]$ は

$$[h^+] = [n_A] = N_A \left\{ 1 + g_A \exp \left(\frac{E_A - E_F}{k_B T} \right) \right\}^{-1} \quad (2-5)$$

とも記述できる。ここで、 g_A はアクセプタの縮退数であり、 E_A がアクセプタ準位である。(2-3) 式と(2-5)式を連立することで、 E_F と $[h^+]$ が求まる。

本節での解析においては $[n_A] = [\text{Mg}] - [\text{H}]$ として扱った。ここで $[\text{Mg}]$ と $[\text{H}]$ はそれぞれ、Mg ドーピング濃度と残留 H 濃度である。今回の実験では、 $[\text{Mg}] = 1.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ である。また、 $g_A = 4$ 、 $E_A = E_v + 0.2 \text{ eV}$ 、正孔の有効質量は $2m_0$ (m_0 は自由電子質量) と、一般的な値を仮定した。

5. 7. 2 解析結果と考察

上記のモデルに基づき、Ga_{0.99}N_{0.01}:Mg 中における正孔密度の残留 H 濃度依存性を計算した結果を、図 5-16 に示す。グラフから分かるように、正孔密度 $[h^+]$ はイオン化しているアクセプタ密度 $[n_A] = [\text{Mg}] - [\text{H}]$ で決まり、残留 H 濃度 $[\text{H}]$ が $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以下では、 $[\text{H}]$ をさらに低減しても $[h^+]$ は微増に留まる。

5. 6. 2 節の実験結果が理論計算と整合するか検証する。理論計算では残留 H 濃度 $[\text{H}]$ が $2.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ と $2.9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の場合、正孔密度 $[h^+]$ は前者に比べて後者では 22% 高い。この残留 H 濃度の差は、AlGa_{0.99}N_{0.01}:Mg/GaN:Mg 超格子薄膜 (SiO₂ 表面保護膜あり) における 850℃での N₂ アニールと NF₃ アニ

ールでの実験結果に対応する。すなわち、実験で測定したシート抵抗率の逆数 ($\propto [h^+]$) の差は 21% であり、上記の理論計算での見積もりと良く一致する。従って、5. 6. 2 節での実験結果は妥当であると判断できる。

以上のことから、残留 H 濃度を 10^{17}cm^{-3} まで低減しても、残留 H 濃度低減に比べて導電率が微増であった実験結果が説明できた。すなわち、残留 H 濃度が $2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 以上においては、H による Mg アクセプタ不活性化が正孔密度を制限する主な原因である。従って、Mg ドープ GaN 系薄膜の導電率を向上するためには、残留 H 濃度を低減する必要がある。一方、残留 H 濃度が $2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 以下の領域では、Mg アクセプタ準位が深いことが正孔密度増加の主な制限要因となっている。そのため、残留 H 濃度の低減が導電率向上に及ぼす効果は、残留 H 濃度が $2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 以下では飽和する。

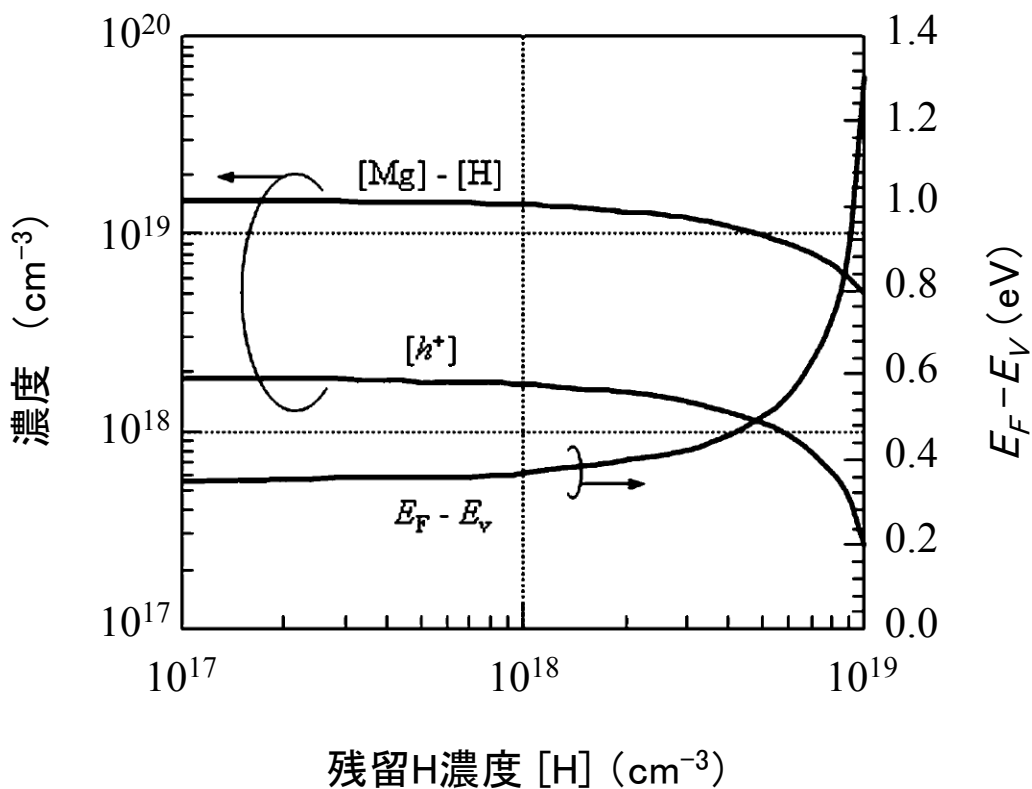


図 5 - 1 6 GaN:Mg 中における正孔密度 $[h^+]$ の残留 H 濃度 $[H]$ に対する依存性の理論計算結果

フェルミ準位 E_F と価電子帯端 E_V との差 $E_F - E_V$ と、
ドーピングした Mg のうち水素で不活性化されていない濃度 $[Mg] - [H]$ も
プロットしている

5. 8 結言

本章において、GaN 系薄膜における残留水素の物理と、従来の水素除去技術として熱処理技術を説明した。そして、GaN 系薄膜からの H 脱離が、水素除去の律速過程であることを述べた。これらの知見を踏まえ、GaN 中の残留水素濃度を効率的に低減するために NF_3 アニール技術を提案し、Mg ドープ GaN 系薄膜に適用した。 NF_3 アニールにおいて、GaN 系薄膜の構造や表面保護膜を検討した。さらに、残留水素濃度と正孔密度に関して理論的に考察した。その内容は、以下の通りである。

- 1) 量産において GaN 系薄膜結晶成長に用いられる MOCVD 法では、Mg アクセプタをドーピングした GaN:Mg 層には高濃度の H が残留する。GaN:Mg 層を p 型化させるためには、GaN:Mg から残留 H を除去する必要がある。その方法としては、アニールが一般的である。GaN:Mg 中において H は、N の Anti bonding サイトに存在し、Mg を不活性化している。従って、Mg の活性化には、N-H 結合を切断することが必要である。
- 2) GaN:Mg からの H 除去は、GaN 表面からの H 脱離が律速しているため、 600°C 以上のアニール温度が必要である。しかしながら、高温アニールには InGaN 発光層の熱分解の危険性がある。効率的な H 除去のためのアニール雰囲気としては、GaN 表面の H と結合し H 脱離を促進するガス（例えば O_2 ）が望ましいが、GaN 表面の酸化が課題となる。そこで新規の水素除去プロセスとして、H と結合しやすい F を熱分解で放出する NF_3 中でのアニールを提案し、検討した。
- 3) NF_3 アニールにより F や O が、サファイア基板上成長した GaN:Mg 薄膜中へ拡散することを見出した。GaN 中への F 内部拡散において、高濃度で拡散速度が遅い拡散と、低濃度で拡散速度が速い拡散の、2 種類の拡散が生じていることが分かった。F の内部拡散は Mg アクセプタを活性化させるが、GaN:Mg 薄膜表面を酸化させる課題が生じた。上記の F や O の内部拡散を抑制するには、 SiO_2 表面保護膜や、GaN 基板上成長した AlGaN/GaN 超格子構造が効果的であることを見出した。後者の効果として、低い貫通転位密度に加えて、分極による内蔵電界が要因であると推測した。
- 4) 上記の取組みにより、F と O の内部拡散を抑制することにより、 NF_3 アニールが従来の N_2 アニールよりも残留 H を効率的に除去できることを実証した。その結果、従来よりも処理温度を低減できることを示した。また、残留 H 濃度を 10^{17}cm^{-3} 台まで低減することに成功した。
- 5) ただし、1 桁近い残留 H 濃度低減にも関わらず、抵抗率は微減であった。その理由について、半導体理論に基づき考察し、残留 H 低減が正孔密度増加に寄与するのは $2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ までであり、それ以下の残留 H 濃度では、Mg アクセプタ準位の深さが正孔密度増加を制限していることを明らかにした。

本章で取組んだ NF_3 アニールにより残留 H 濃度の大幅な低減を達成したが、抵抗率の低減は 21% であり、当初目標とした p 型低抵抗化には大きく寄与することはできなかった。しかしながら、本研究により、残留 H 低減の必要濃度を明確化することができた。また、従来の N_2 熱処理技術と比較して、 NF_3 アニールにより処理温度を低減することができた。このことは、In 組成が高い InGaN 発光層を有する発光デバイス、特に緑色より長波長帯において、Mg アクセプタ活性化時の発光層分解を抑制し、高い内部量子効率の LED を実現することに寄与すると考えている。

さらに、第 6 章で述べるように、残留水素が GaN 系発光デバイスの内部劣化に関与している可能性があり、本研究で見出された水素除去技術が、GaN 系発光デバイスの信頼性向上に寄与すると期待できる。

また、本論文の検討において、GaN 中における不純物の拡散、特に F の拡散について、新たな実験結果を得ることができた。この結果は、GaN 中における F 拡散現象の解明に、基本的データを提供するものと考えている。

参考文献

- [1] H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*, vol.1, Ch. 4, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2009.
- [2] 高橋清 監修, 長谷川文夫・吉川明彦 編著, ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス, 森北出版, 東京, 日本, 2006.
- [3] L. A. Coldren and S. Q. Corzine, *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits*, Ch. 1, Wiley-Interscience, New York, USA, 1995.
- [4] S. Nakamura, J. Selected Topics in Quantum Electronics, vol. 4, p. 483, 1998.
- [5] I. Akasaki and H. Amano, J. Electrochem. Soc., vol.141, p. 2266, 1994.
- [6] W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, and R. A. Street, Appl. Phys. Lett., vol. 68, p. 667, 1996.
- [7] P. Kozodoy, H. Xing, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, A. Saxler, R. Perrin, S. Elhamri, and W. C. Mitchel, J. Appl. Phys., vol. 87, p. 1832, 2000.
- [8] H.P. Maruska, W.C. Rhines, and D.A. Stevenson, Materials Research Bulletin, vol. 7, p. 777, 1972.
- [9] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett., vol. 48, p. 353, 1986.
- [10] H. Amano, I. Akasaki, T. Kozawa, K. Hiramatsu, N. Sawaki, K. Ikeda, and Y. Ishii, J. Lumin., vol. 40-41, p. 121, 1988.
- [11] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 28, L2112, 1989.
- [12] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 31, p. 1258, 1992.
- [13] J. A. Van Vechten, J. D. Zook, R. D. Horning, and B. Goldenberg, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 31, p. 3662, 1992.
- [14] C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B, vol. 56, R10020, 1997.
- [15] U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier, H. Obloh, A. Ramakrishnan, B. Santic, and P. Schlotter, Appl. Phys. Lett., vol. 72, p. 1326, 1998.
- [16] S. N. Mohammad and H. Morkoç, Progress in Quantum Electronics, vol.20, p. 361, 1996.
- [17] S. M. Myers, A. F. Wright, G. A. Petersen, C. H. Seager, W. R. Wampler, M. H. Crawford, and J. Han, J. Appl. Phys., vol. 88, p. 4676, 2004.
- [18] J. I. Pankove and J. A. Hutchby, J. Appl. Phys., vol. 47, p. 5387, 1976.
- [19] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, J. Appl. Phys., vol. 95, p. 3851, 2004.

- [20] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett, vol. 75, p. 4452, 1995.
- [21] Y. Okamoto, M. Saito, and A. Oshiyama, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 35, L807, 1996.
- [22] S. J. Pearton, *GaN and Related Materials; Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices*, vol. 2, edited by M. O. Manasreh, Gordon and Breach, New York, 1997.
- [23] S. M. Myers, A. F. Wright, G. A. Petersen, W. R. Wampler, C. H. Seager, M. H. Crawford, and J. Han, J. Appl. Phys., vol. 89, p. 3195, 2001.
- [24] A. F. Wright, C. H. Seager, S. M. Myers, D. D. Koleske, and A. A. Allerman, J. Appl. Phys., vol. 94, p. 2311, 2003.
- [25] S. M. Myers, B. L. Vaandrager, W. R. Wampler, and C. H. Seager, J. Appl. Phys., vol. 95, p. 76, 2004.
- [26] Y. Nakagawa, M. Haraguchi, M. Fukui, S. Tanaka, A. Sakaki, K. Kususe, N. Hosokawa, T. Takehara, Y. Morioka, H. Iijima, M. Kubota, M. Abe, T. Mukai, H. Takagi, and G. Shinomiya, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 43, p. 23, 2004.
- [27] G.T. Thaler, D.D. Koleske, S.R. Lee, K.H.A. Bogart, and M.H. Crawford, J. Cryst. Growth, vol. 312, p. 1817, 2010.
- [28] <http://www.webelements.com/>.
- [29] K. Orita, M. Kawaguchi, Y. Kawaguchi, S. Takigawa, and D. Ueda, 2008 Electronic Materials Conference, Santa Barbara, CA.
- [30] K. Orita, M. Kawaguchi, Y. Kawaguchi, S. Takigawa, and D. Ueda, Journal of Electronic Materials, vol. 38, p. 538, 2009.
- [31] K. Weiser, J. Appl. Phys., vol. 34, p. 3387, 1963.
- [32] L.L. Chang and G.L. Pearson, J. Appl. Phys., vol. 35, p. 374, 1964.
- [33] R.J. Puddephatt and P.K. Monaghan, *The Periodic Table of the Elements*, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, NY, 1986.
- [34] Y. Cai, Y. Zhou, K. J. Chen, and K. M. Lau, IEEE Electron Device Lett., vol. 26, p. 435, 2005.
- [35] H. F. Winters, D. B. Graves, D. Humbird, and S. Tougaard, J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 25, p. 96, 2007.
- [36] L. Yuan, M. J. Wang, and K. J. Chen, J. Appl. Phys., vol. 104, p. 116106, 2008.
- [37] C. G. Van de Walle, F. R. McFeely, and S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett., vol. 61, p. 1867, 1988.

- [38] J. C. Kotz, P.M. Treichel Jr., and G.C. Weaver, *Chemistry and Chemical Reactivity*, 6th edition, GENGAGE Learning, Florence, Kentucky, 2006.
- [39] S. N. Mohammad, J. Appl. Phys., vol. 95, p. 4856, 2004.
- [40] S. J. Pearton, H. Chu, J. R. LaRoche, F. Ren, R.G. Wilson, and J. W. Lee, Appl. Phys. Lett., vol. 75, p. 2939, 1999.
- [41] E.F. Shubert, *Doping in III-V Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1993.
- [42] A. Basu and L. Adesida, J. Appl. Phys., vol. 105, p. 033705, 2009.
- [43] H. Morkoç, Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, vol.1, Ch. 4.9.2, p.1013, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008.
- [44] B. A. Hull, S. E. Mohny, H. S. Venugopalan, and J. C. Ramer, Appl. Phys. Lett., vol. 76, p. 2271, 2000.
- [45] J. Piprek, *Semiconductor Optoelectronic Devices*, Academic Press, Ch. 1.3, p. 8, San Diego, CA, 2003.

第 6 章 GaN 系青紫レーザダイオードの劣化解析

6. 1 緒言

GaN 系青紫レーザダイオード (Laser diode: LD) は、低貫通転位密度 (10^6cm^{-2} 台) GaN 基板の実現などにより信頼性が向上した[1]。しかしながら、その劣化メカニズム、特に動作電流がエージングにより徐々に増加する緩慢劣化のメカニズムは、完全には解明されていない。GaN 系 LD の緩慢劣化は、従来の LD と同様に[2, 3]、InGaN 発光層において非発光再結合がエージング中に増加するためと推測されていた[4-6]。しかし、この非発光再結合の増加は実証されていなかった。また、GaN 系 LD の緩慢劣化を引き起こす非発光再結合中心が何かについて、解明されていなかった。

本章では、GaN 系青紫 LD の緩慢劣化に関する、簡便な解析手法を提案し、エージング試験におけるデバイス特性の変化を解析した。その結果、まず GaN 系 LD の緩慢劣化において、非発光再結合が増加することを実証した[7]。さらに、その原因と考えられる点欠陥の拡散について、拡散劣化モデルを提案し解析することにより、劣化メカニズムの解明に取り組んだ。その結果、緩慢劣化に関与する非発光再結合中心の拡散係数を初めて抽出し、それが残留水素である可能性が高いことを明らかにした[8]。

6. 2 GaN 系青紫レーザダイオード緩慢劣化に対する解析手法の提案

6. 2. 1 レーザダイオードのデバイス特性の解析的モデル

緩慢劣化の特徴は、閾値電流がエージングに伴い徐々に増加することである。LD の閾値電流 I_{th} は、以下のように表すことができる [9]。

$$I_{th} = \frac{qVN_{th}}{\eta_i\tau_n} \quad (6-1)$$

ここで q は単位電荷、 V は活性領域の InGaN 量子井戸層の全体積、 N_{th} はキャリア密度、 η_i はキャリアを閉じ込める SCH (Separate confinement heterostructure) 領域へのキャリア注入効率、 τ_n は (レーザ発振閾値での) キャリア寿命である。エージング中に変化する可能性があるパラメータは、 N_{th} と τ_n だけである。

I_{th} を決める他の要因である η_i は、キャリア、特に電子の p クラッド層への漏れ電流に依存するが、この漏れ電流は SCH 領域と p クラッド層の構造によって決まるため、エージング中に η_i が変化することは考えにくい。実際、後述するように、エージングによる電流-電圧特性の変化が観測されないことから、上記の想定は妥当であると考えられる。また、 η_i は水平方向の電流拡散に起因する無効電流にも依存する。水平方向の電流拡散がエージングにより変化すれば、LD からの放射レーザ光の水平方向遠視野像も変化するが、本研究においては、そのような放射パターンのエージング変化は見られなか

った。従って、以下では η_i は変化しないと想定する。

閾値キャリア密度 N_{th} は、以下のように近似できる [9]。

$$N_{th} = N_{tr} \exp\left[\frac{\alpha_i + \alpha_m}{\Gamma g_0}\right] \quad (6-2)$$

N_{tr} は InGaN 量子井戸層が光学利得を生じ始めるキャリア密度（透明化キャリア密度）、 α_i はレーザ共振器内部でレーザ出力に寄与しない損失（内部損失）である。 α_m はレーザ共振器を構成するミラーから外部へ漏れる光に起因する項であり、レーザ出力に寄与するが共振器としては損失（ミラー損失）である。 Γ は導波光が InGaN 量子井戸層に閉じ込められる割合（光閉じ込め係数）、 g_0 は InGaN 量子井戸層の利得特性係数である。これらのパラメータのうち、 N_{tr} と g_0 は InGaN の材料特性で決まる量であり、 Γ は LD の光導波路構造により決まる。すなわち、これらの値はエージングによって変化しない。従って、式(6-2)においてエージングによって変化しうるのは、 α_i と α_m である。

発振閾値でのキャリア寿命 τ_n は、Auger 再結合を無視できる場合、以下のように記述される[9]。

$$\frac{1}{\tau_n} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} = BN_{th} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (6-3)$$

ここで、 τ_r と τ_{nr} はそれぞれ発光再結合と非発光再結合の寿命、 B は発光再結合確率がキャリア密度の二乗に比例するという一般的なモデルにおける発光再結合確率に関する係数（発光再結合係数）である。 B は発光層材料によって決まる物性値である。式(6-3)においてエージング中で変化する可能性があるパラメータは、 N_{th} 以外では τ_{nr} である。なぜなら、 $1/\tau_{nr}$ で表される非発光再結合速度が、以下のように非発光再結合中心の密度 N_T により記述でき[10]、この N_T の増加が閾値電流の増加をもたらすと考えられるからである。

$$\frac{1}{\tau_{nr}} = N_T \nu \sigma \quad (6-4)$$

ここで ν はキャリアの熱速度、 σ は非発光再結合中心の捕獲断面積である。

式(6-1)、(6-3)、(6-4)を結びつけると、エージング中の閾値電流増加 (ΔI_{th}) は、エージング中に変化するパラメータが N_T 増加 (ΔN_T) のみであれば、下式のようになる。

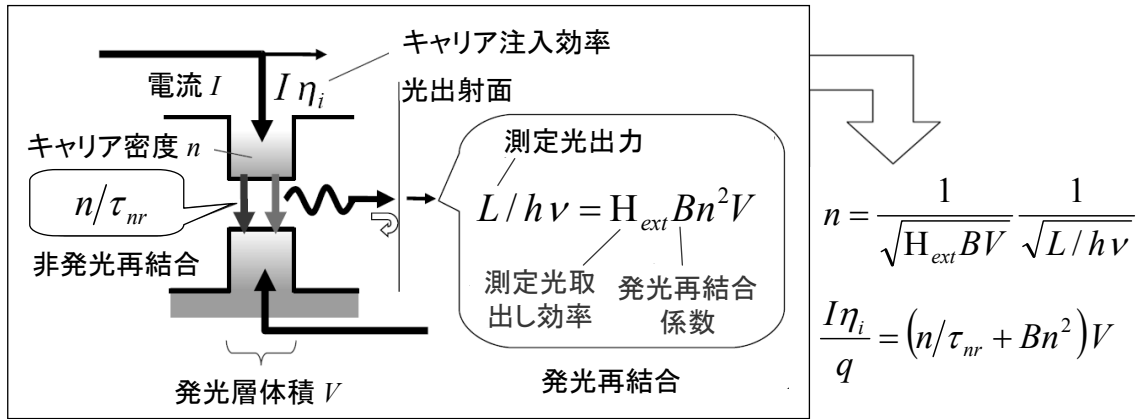
$$\Delta I_{th} = \Delta \left(\frac{qV N_{th}}{\eta_i \tau_n} \right) = \frac{qV}{\eta_i} \Delta \left(\frac{N_{th}}{\tau_n} \right) = \frac{qV N_{th}}{\eta_i} \Delta \left(\frac{1}{\tau_n} \right) \propto \Delta N_T \quad (6-5)$$

上式では ΔN_T が ΔI_{th} に与える影響を明確化するために、 N_{th} の変化 ΔN_{th} を考慮していない。しかしながら、6. 3. 2 節で議論するように、 ΔN_{th} も ΔI_{th} に寄与する。

6. 2. 2 レーザダイオードの緩慢劣化の解析手法提案

前節の議論から、緩慢劣化の解析において、(発振閾値での) キャリア寿命 τ_n と発振閾値キャリア密度 N_{th} を評価することが重要であることが分かる。 τ_n は時間分解エレクトロルミネッセンス (Electroluminescence: EL) 測定や LD 動作における発振遅れ解析[9]などから評価できる。ただし、これらの評価には、高価な装置や複雑な測定が必要である。一方、 N_{th} は直接測定することが困難であり、 τ_n 評価から逆算して求めることが一般的である。

本件研究では簡便な解析手法として、①エージング中に変化する非発光再結合寿命 τ_{nr} の解析、② N_{th} 解析手法としてレーザ発振波長の評価、について取り組んだ。①の手法は、第2章や第3章において発光ダイオードの特性解析に用いたものであり、発振前の LD が LED として取り扱うことができることを活用する。詳細は2. 7. 2節で述べたので、ここではモデル図を、図6-1として再掲する。



$$\text{測定外部量子効率} \quad \frac{1}{H_{ex}} \equiv \frac{I/q}{L/h\nu} = \frac{n/\tau_{nr} + Bn^2}{\eta_i H_{ext} Bn^2} = \frac{1}{\eta_i \tau_{nr}} \sqrt{\frac{V}{H_{ext} B}} \frac{1}{\sqrt{L/h\nu}} + \frac{1}{\eta_i H_{ext}}$$

図6-1 レーザダイオードにおける非発光再結合の解析モデル [11]

$1/\tau_n$ で表されるキャリア再結合速度の変化 $\Delta(1/\tau_n)$ は、 N_{th} が変化しないとき、以下ようになる。

$$\Delta\left(\frac{1}{\tau_n}\right) = \Delta\left(BN_{th} + \frac{1}{\tau_{nr}}\right) = \Delta\left(\frac{1}{\tau_{nr}}\right) \quad (6-6)$$

この①の τ_{nr} 解析手法は、元来、GaAs 系 LD において発光層結晶成長の簡便な評価方法として C. van Opdorp と G. W. 't Hooft によって提案された[11]。この解析方法は、GaN 系 LED[12, 13]および LD[14]の初期特性解析に用いられたが、GaN 系 LD の劣化解析に適用したのは本研究が初めてである。この手法は、LD において基本特性として必ず測定され、エージング中でも容易に測定することができる、電

流-光出力特性を解析するものであるため、非常に汎用性が高い。

②の N_{th} 解析手法は N_{th} を直接測定するのではなく、 N_{th} 増加に伴うバンド・フィリング現象[15]に基づくものである(図6-2)。すなわち、 N_{th} が増加すれば電子と正孔の擬フェルミ準位の差が拡大し、光利得最大となる発振波長 λ_I が短波長化することに着目した。実際には、 N_{th} と λ_I の関係は複雑で、 N_{th} 増加に伴いキャリアによるポテンシャルの遮蔽効果が増加し、電子構造の再構成によりバンドギャップが縮む、バンド・シュリンク現象が発生する場合もある[9, 15]。従って、 N_{th} 増加により λ_I が短波化/長波化のいずれに変化するかは、一概には言えない。一方、後述するように本研究での評価結果では、エージングにより激しく劣化した LD において λ_I が短波長化しており、 N_{th} 増加によるバンド・フィリング現象が発生したと考えられる。

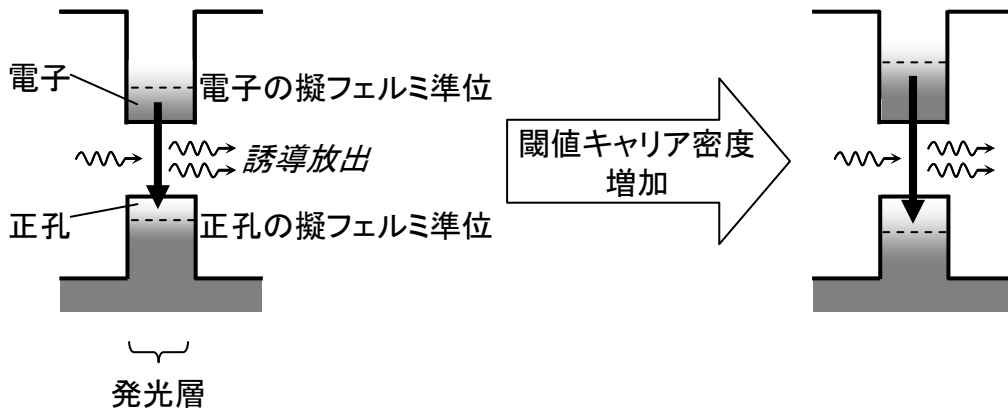


図6-2 エージングによる閾値キャリア密度増加

本論文ではさらに、③非発光再結合中心の拡散に基づき、緩慢劣化を解析する手法を提案する。解析に用いたモデルを図6-3に示す。これは、クラッド層から点欠陥がSCH領域へ拡散することにより非発光再結合中心が増加する、というモデルである。この場合、拡散距離 z における不純物濃度 $N_{diff}(z)$ は拡散方程式の解として、エラー関数 $erfc$ を使い、以下のように記述できる。

$$N_{diff}(z) = N_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (6-7)$$

ここで N_0 は SCH 領域/クラッド層界面における不純物濃度、 D は拡散係数、 t はエージング時間である。式(6-4)における N_T が上記の N_{diff} 平均密度に相当するので、 $\Delta(1/\tau_{nr})$ は以下のように記述できる。

$$\Delta\left(\frac{1}{\tau_{nr}}\right) = \frac{KN_0}{w} \int_0^w \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) dz \quad (6-8)$$

ここで $K = v \sigma$ であり (v はキャリアの熱速度、 σ は非発光再結合の捕獲断面積)、 w は SCH 領域の厚

さである。

これまでの研究は、閾値電流 I_{th} の増加率がエーijing時間の平方根にほぼ比例することから、拡散が内部劣化に関与していると主張していた。本研究では上述のように、 $\Delta(1/\tau_{nr})$ を解析し、拡散を定量的に評価するモデルを提案することにより、緩慢劣化に関与する非発光再結合中心の拡散係数の抽出に初めて成功した。

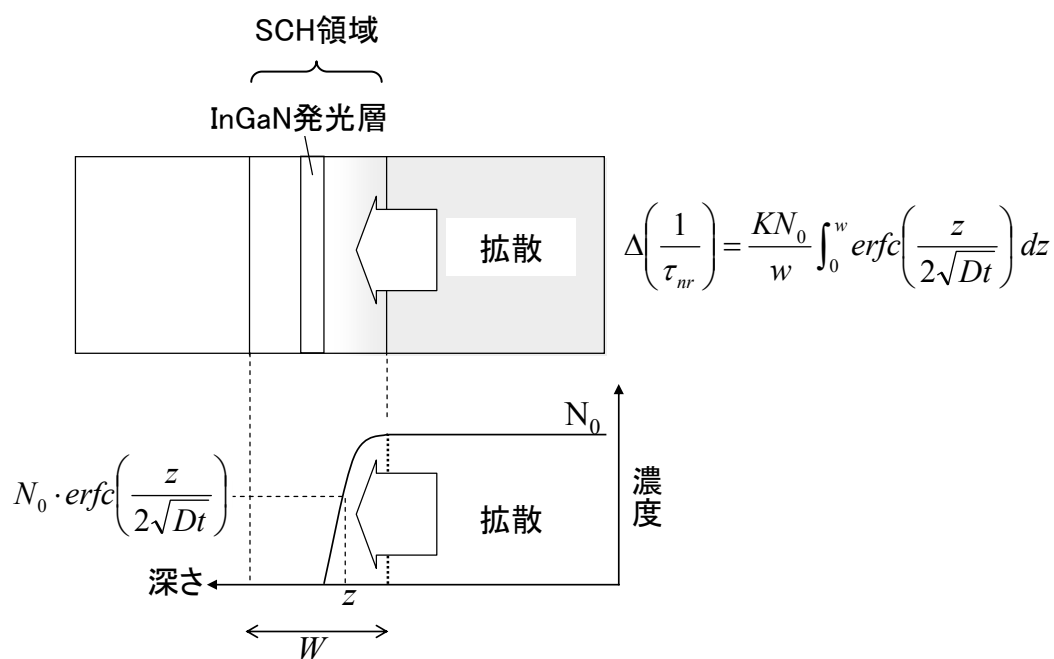


図 6 - 3 GaN 系レーザダイオードの拡散劣化モデル

6. 3 GaN 系青紫レーザダイオードの劣化解析の結果

6. 3. 1 エージング前後での比較

本研究では、まずエージング前後で GaN 系青紫 LD のデバイス特性を解析する。そして、動作電流増加の主要因である閾値電流増加が非発光再結合の増加によることを、上述①の手法により明らかにする。さらに、非発光再結合の増加以外に、発振閾値キャリア密度の増加が動作電流増加に関与していることを、上述②の手法により明らかにする。

用いたサンプルは、n 型 GaN(0001) 基板（貫通転位密度は $\sim 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ）上に MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) 法で結晶成長した、発振波長 405nm の GaN 系青紫 LD である。成長した結晶構造は、図 6-4 (a) に示すように、n 型 AlGaIn クラッド層、n 型 GaN 光導波層、InGaIn/GaN 三重量子井戸発光層 (TQW: Triple Quantum-Well、井戸層の厚みは 3.5nm)、p 型 AlGaIn 電子漏れ防止層、p 型 AlGaIn/GaN 超格子 (SLs: Superlattices) クラッド層、p 型 GaN コンタクト層である。図 6-4 (b) に示すように、リッジ型光導波路（リッジ幅 $1.5 \mu\text{m}$ 、導波路長 $600 \mu\text{m}$ ）と上下に電極を形成した LD エピウェハをバー状に 1 次へキ開した後に、導波路端面の光出力側の端面には無反射 (Anti-Reflection: AR) コートを、反対側の端面に高反射率 (high-reflection: HR) コートを施した。コートした LD バーを 2 次へキ開してチップ状にダイシングした後、LD チップを標準的な CAN 型金属パッケージ（レーザ光を取り出す窓付）の内部に気密実装した。

実装後、バーン・イン工程（高温でデバイスを動作させ、初期不良を除去する工程）で電流-電圧特性を安定化させた。その後、エージング試験を行った。エージング条件は DC 電流による通電 (CW: continuous-wave) モードであり、光学的損傷に結びつく端面劣化を無視できるよう、10mW の低出力の光出力一定 (APC: Automatic Power Control) 駆動で、 85°C のエージング炉中で 800 時間行った。

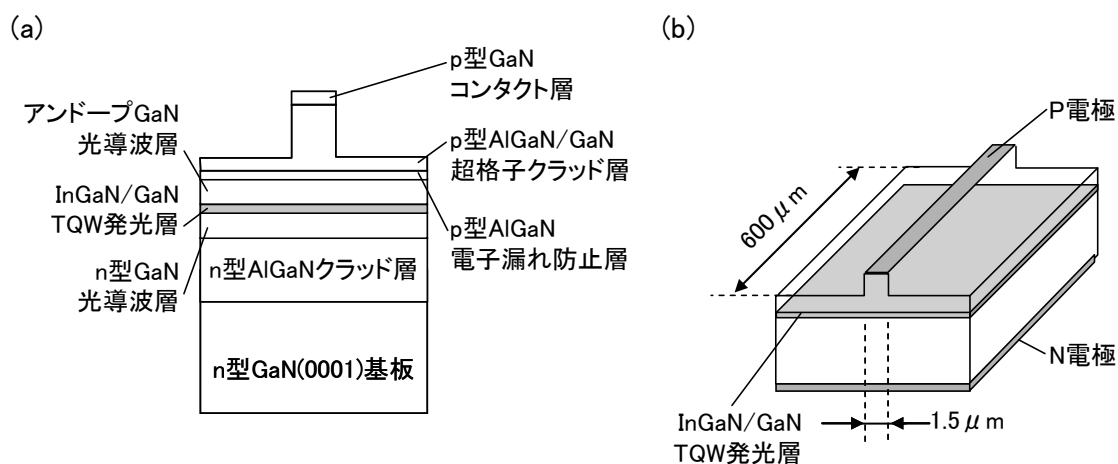


図 6-4 緩慢劣化解析に用いた GaN 系青紫レーザダイオードの構造

(a) は成長した結晶構造、(b) はデバイス構造

図6-5に、エージング前後での電流-電圧-光出力特性の代表的な結果を示す。測定は室温において、CWモードで行った。レーザ発振を開始する閾値電流 I_{th} がエージングにより増加し、緩慢劣化が生じていることが分かる。このサンプルでは、光出力-電流曲線の傾き（電流増加率に対する光出力増加率）で定義されるスロープ効率 Se (Slope efficiency) が低下している。しかしながら、後述するように、必ずしも全てのサンプルで Se が低下しているわけではない。一方、バーン・イン工程が適切に施されている結果、電流-電圧特性はほとんど変化がない。従って、このLDのヘテロ接合などのバンドダイアグラムはエージングで変化せず、キャリア注入効率 η_i はエージング前後で一定と判断した。

図6-5に示したサンプルにおける電流-光出力特性を、上述の C. van Oopdorp と G. W. 't Hooft によって提案されたプロットし直す（このプロットを、2.7.2節と同様に van Oopdorp - 't Hooft プロットと名づける）。具体的には、式(2-6)と同様に、測定した電流-光出力特性データを

$$\frac{1}{H_{ex}} \equiv \frac{I/q}{L/h\nu} = \frac{1}{\eta_i \tau_{nr}} \sqrt{\frac{V}{H_{ext} B}} \frac{1}{\sqrt{L/h\nu}} + \frac{1}{\eta_i H_{ext}} \quad (6-9)$$

によりプロットする。その結果が、図6-6である。まず確認すべきことは、発振前の状態においては van Oopdorp - 't Hooft プロットが、モデルで想定しているように直線であることである。すなわち、今回の GaN 系青紫 LD 解析においても、モデルで想定したように Auger 再結合が無視できるということが確認できた。

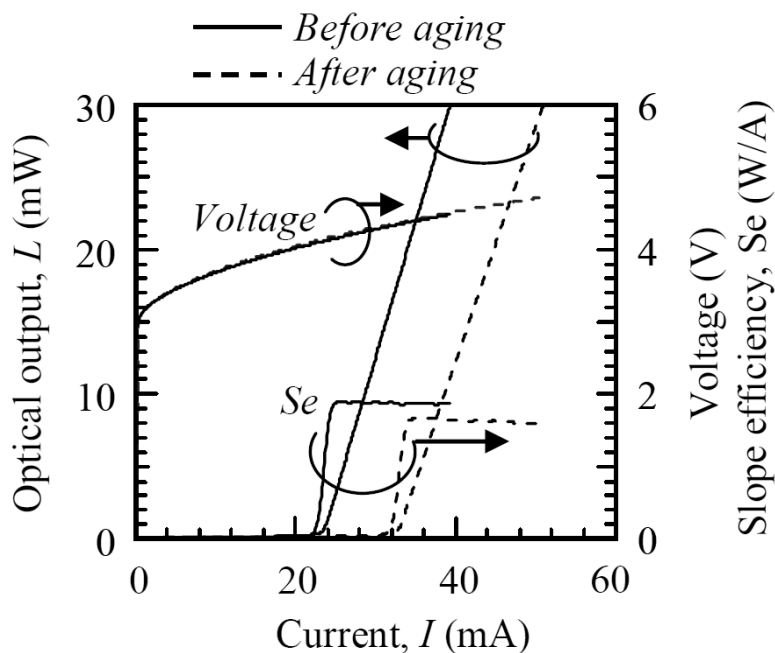


図6-5 GaN系青紫レーザダイオードのAPC駆動エージング前後における電流-電圧-光出力特性

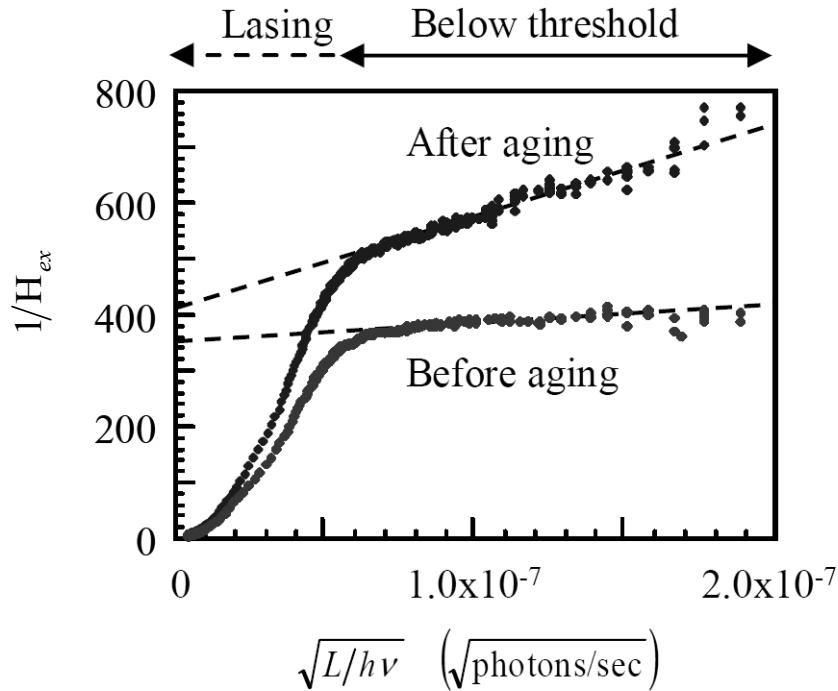


図 6－6 GaN 系青紫レーザダイオードの APC 駆動エージング前後における
van Opdorp - t Hooft プロット

さらに、図 6－6 から分かるように、発振前における Opdorp - t Hooft プロットの直線（以下でも 2．7．2 節と同様に van Opdorp - t Hooft 線と名づける）の傾きが、エージングにより増加している。2．7．2 節で説明したように、van Opdorp - t Hooft 線における傾き増加は、非発光再結合速度 $1/\tau_{nr}$ が増加していることを意味している。すなわち、本研究により初めて、GaN 系 LD においてエージングによる非発光再結合の増加が実証された[7]。

なお、van Opdorp - t Hooft 線の y 切片も、エージングにより増加している。2．7．2 節で説明したように、van Opdorp - t Hooft 線における y 切片増加は、外部量子効率が低下していることを示している。外部量子効率低下は、レーザ共振器における損失 ($\alpha_i + \alpha_m$) が増加していることを意味しており、このサンプルでは非発光再結合速度が増加しているだけでなく、閾値キャリア密度 N_{th} も増加していると考えられる。この N_{th} 増加については、後に詳しく解析する。

次に、エージングによる I_{th} 増加における、キャリア再結合速度 $1/\tau_{nr}$ 増加と N_{th} 増加の効果を分離して考察する。そのために、エージングした複数サンプルにおいて、横軸に $1/\tau_{nr}$ 増加率 $\Delta(1/\tau_{nr})$ を、縦軸に I_{th} 増加率 ΔI_{th} をプロットして解析する。そのプロット結果が、図 6－7 である。グラフ中の白抜きの点 (\diamond) は、 ΔI_{th} が $\Delta(1/\tau_{nr})$ にほぼ正比例しているサンプルである。すなわち、

これらのサンプルでは、 I_{th} 増加がキャリア再結合速度 $1/\tau_{nr}$ 増加に起因していることを意味している。一方、黒塗りの点（◆）は、 ΔI_{th} が $\Delta (1/\tau_{nr})$ 以上に増加しているサンプルである。これらのサンプルでは、キャリア再結合速度 $1/\tau_{nr}$ 増加と N_{th} 増加の両方が I_{th} 増加を招いていることを示唆している。

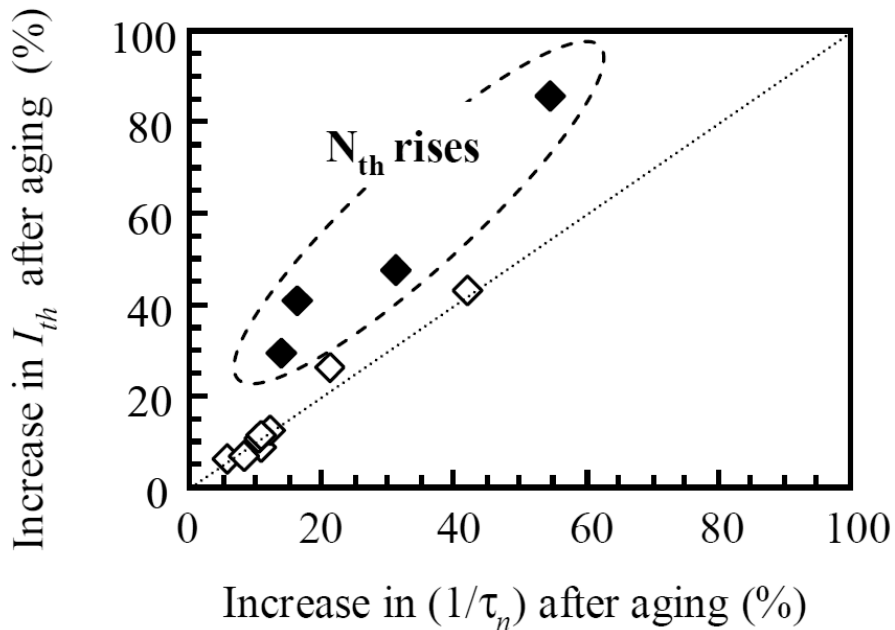


図 6－7 GaN 系青紫レーザダイオードの APC 駆動エージングによる
閾値電流 I_{th} 増加率のキャリア再結合速度 $1/\tau_{nr}$ 増加率依存性

そこで、図 6－7 の黒塗りの点のサンプルにおいてエージングにより N_{th} が増加しているかどうかを検証するために、エージング前後での発振波長の変化を分析する。その結果を、図 6－8 に示す。グラフではバンド・フィリング効果の有無が把握しやすいように、発振波長変化は光子エネルギー変化でプロットしている。黒塗りの点のサンプルにおいて、発振波長が短波長化（光子・エネルギーが増加）している。従って、これらのサンプルにおいては N_{th} が増加していることが分かる。このように GaN 系青紫 LD において、エージングによるキャリア再結合速度 $1/\tau_{nr}$ 増加と N_{th} 増加を分離し、 N_{th} 増加を明確化した報告は本研究が初めてであった[7]。

図 6－7 における白塗りの点のサンプルは、スロープ効率 Se や van Opdorp -'t Hooft 線の y 切片はほとんど変化していなかった。一方、図 6－7 中の黒塗りの点のサンプルにおいては、図 6－5 や図 6－6 に示したように、 Se （光出力/電流曲線の傾き）が低下し、van Opdorp -'t Hooft 線の y 切片が

増加（外部量子効率が低下）していた。すなわち、黒塗り点のサンプルにおいては、エージングによりレーザ共振器において損失（ $\alpha_i + \alpha_m$ ）が増加していることが分かった。本研究のサンプルのように AR/HR コートしている LD においては、導波光はほぼ 100% 光出力端面側から放射される。そのため、 $Se \doteq \alpha_m / (\alpha_i + \alpha_m) \cdot q / h\nu$ とすることができ、

$$\Delta\left(\frac{1}{Se}\right) = \Delta\left(1 + \frac{\alpha_i}{\alpha_m}\right) \quad (6-10)$$

と記述できる。従って、 Se の低下は、内部損失 α_i が増加したことを意味している。

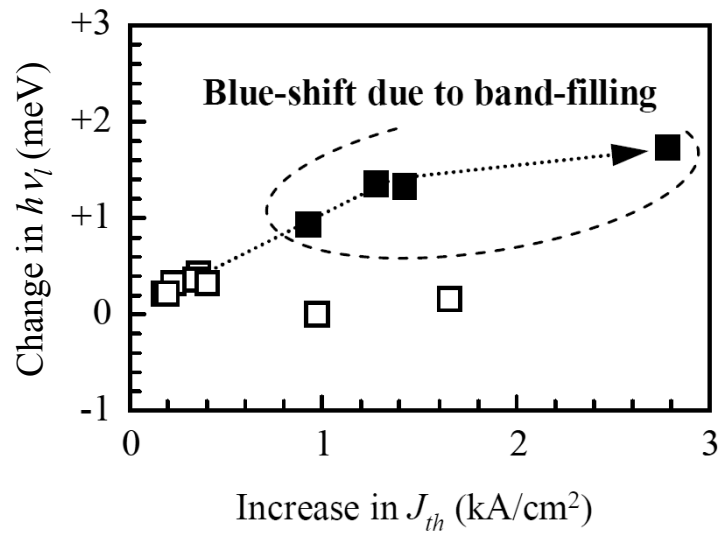


図 6－8 GaN 系青紫レーザダイオードの APC 駆動エージングによる
発振波長の光子エネルギー $h\nu_l$ 増加率の閾値電流密度 J_{th} 増加率依存性

図 6－7 中の黒塗り点サンプルは、非発光再結合速度 $1/\tau_{nr}$ 増加が大きい領域に分布している。一方、 $1/\tau_{nr}$ 増加が大きいにも関わらず、 N_{th} 増加がそれほど見られないサンプルも存在している。従って、 α_i 増加に非発光再結合中心の増加が関与しているものの、非発光再結合中心の増加が必ずしも α_i 増加を招かないと考えられる。

GaAs 系 LD において、内部劣化により非発光再結合速度が増加した領域では局所にキャリア密度が透明化キャリア密度より低下し、光利得ではなく光吸収が発生することが報告されている [16, 17]。この報告を参考にすると、上述の $1/\tau_{nr}$ 増加が α_i を増加させる現象は、図 6－9 のように解釈できる。すなわち、非発光再結合中心の密度が増加すると、非発光再結合によりキャリア再結合が増加する。そのため、非発光再結合中心近傍の局所的なキャリア密度 n が低下する。局所的に n が n_{tr} より低下した場合、臨界的に光吸収が発生し α_i を増加させると推測できる。

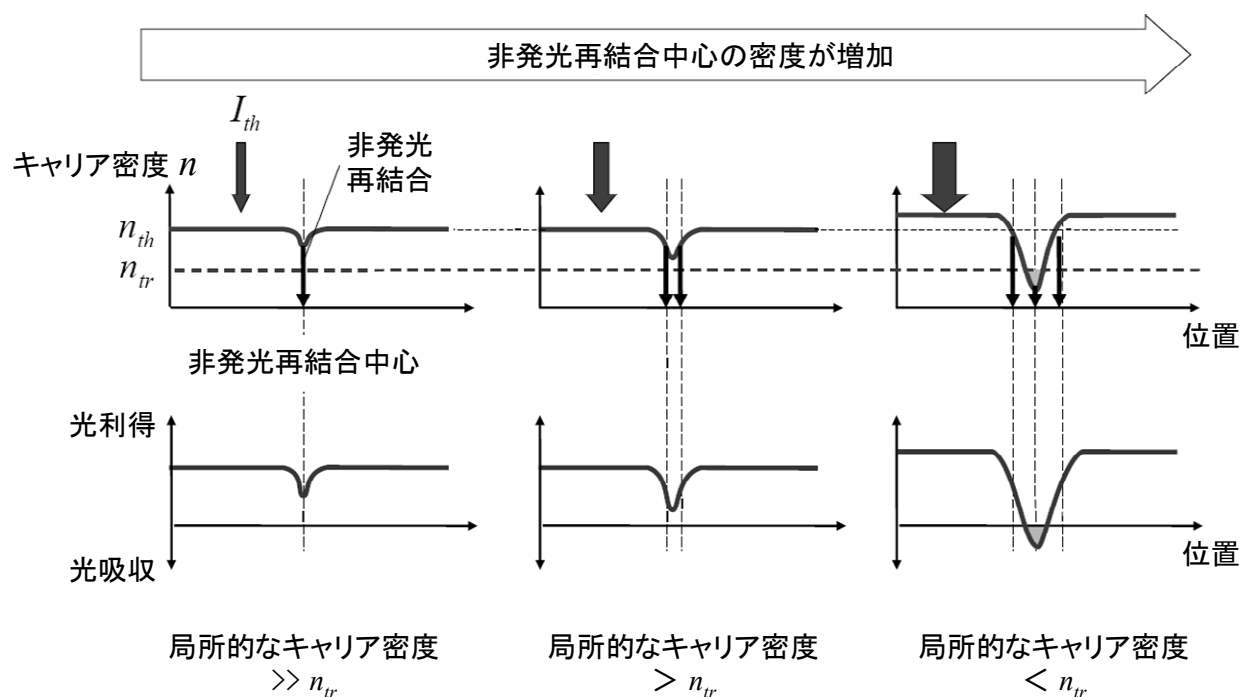


図 6－9 非発光再結合中心増加による臨界的な内部損失増加のモデル図

横軸の“位置”は、積層方向や共振器方向と平行/垂直の全てを

1次元で抽象的に表現したもの

6. 3. 2 エージング中の時間発展解析

本節では、前述の非発光再結合中心の拡散劣化モデル（図 6－3）により非発光再結合の増加が説明できることから、GaN 系青紫 LD の内部劣化に非発光再結合中心の拡散が関与していることを明らかにする。また、内部劣化に関与する非発光再結合中心の拡散係数を初めて抽出し、その値が水素のバルク拡散に近いことを見出す。すなわち、残留水素が p 型層から発光層へ拡散し、内部劣化を引き起こしている可能性を指摘する。

用いたサンプルは、前節と同じである。ただし、CW モードでのエージング条件を 120mA の電流一定（ACC： Automatic Current Control）駆動で行った。通常の品質試験においては、光ディスク上の信号の読み出し・書き込みに必要な光出力を保証するため、エージングは前節のように光出力一定の APC 駆動で行う。しかしながら APC 駆動では一定光出力を維持するため、緩慢劣化に伴い動作電流が増加する。一方、本研究ではイタリアの Padova 大との共同研究により、GaN 系青紫 LD の緩慢劣化速度の主要因は光出力ではなく動作電流であることを明らかにした[6]。従って、エージング中に動作電流が

増加する APC 駆動では、劣化が加速することになる。これを避け、本節ではエージング中での劣化を図 6-3 のモデルにより解析するため、ACC 駆動でエージングを行った。なお、この動作電流は、室温でのデバイス動作において、光出力がエージング前の約 140mW (50% デューティのパルス駆動で 280mW 相当) に相当する高光出力でのストレス試験条件となる。エージング中の温度制御にはペルチェ素子を用い、パッケージ温度を 70℃ に一定とした。エージング中に都度、室温まで戻して van Opdorp - 't Hooft プロットのために電流-光出力特性を測定した。

図 6-10 に、電流-光出力特性 (室温、CW モード) のエージングによる変化を示す。図から分かるように、閾値電流 I_{th} が増加している。一方、スロープ効率 Se (光出力-電流曲線の傾き) の低下は僅かである。

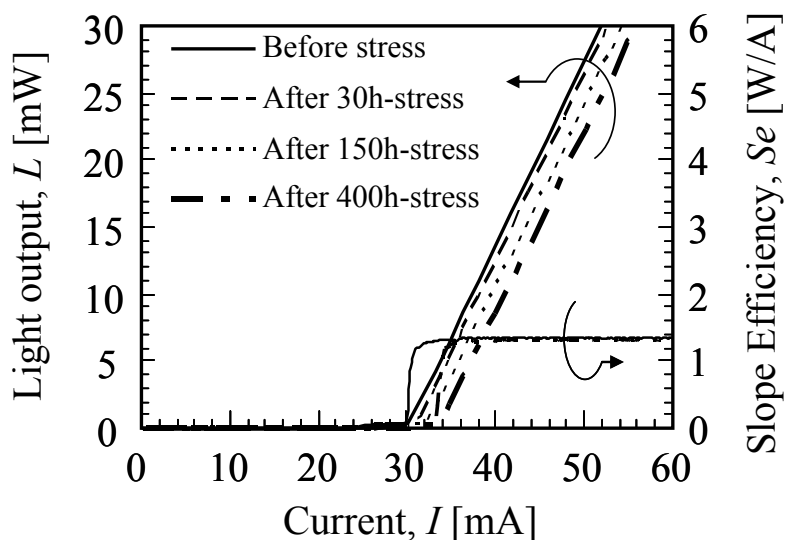


図 6-10 ACC 駆動エージングによる GaN 系レーザダイオードの電流-光出力特性劣化
グラフの分かりやすさのためスロープ効率は、エージング前と 400 時間エージング後の
2 つの結果のみをプロットしている

図 6-11 に、エージング前と 400 時間 ACC 駆動エージング後での van Opdorp - 't Hooft プロットを示す。前節で議論したように、発振以下での van Opdorp - 't Hooft 線の傾きと y 切片が増加していることから、非発光再結合速度 $1/\tau_{nr}$ と内部損失 α_i が増加していることが分かる。

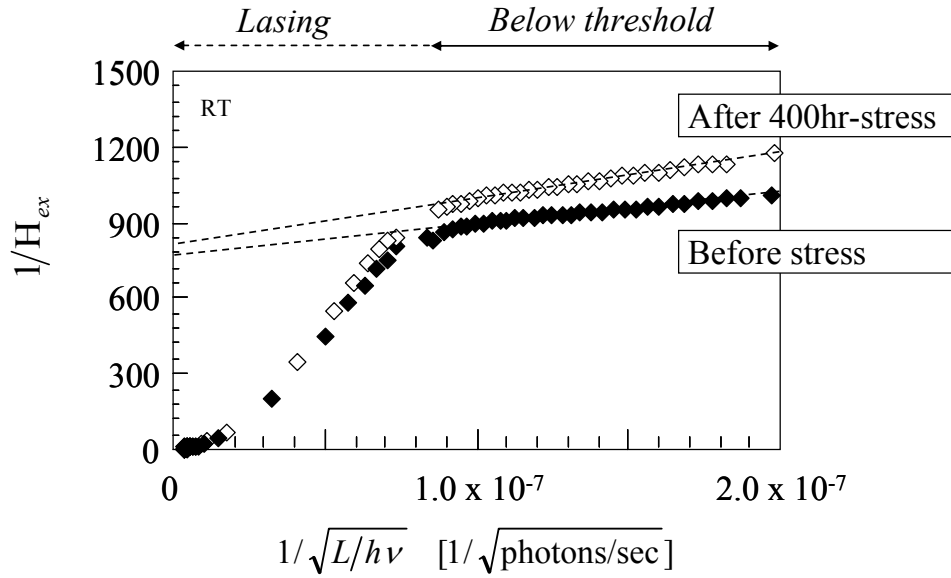


図 6 - 1 1 ACC 駆動エージングによる GaN 系レーザダイオードの
van Opdorp - 't Hooft プロット変化

図 6 - 1 2 に、閾値電流 I_{th} 、スロープ効率 Se 、発振閾値でのキャリア再結合速度 $1/\tau_n$ のエージング時間変化を示す。ここでキャリア再結合速度 $1/\tau_n$ は下式[9]から求めた。

$$\frac{1}{\tau_n} = Bn_{th} + \frac{n_{th}}{\tau_{nr}} \quad (6-11)$$

ここで、 n_{th} は発振キャリア密度であり、2. 7. 2 節の式 (2-4) と同様の下式より求めることができる。

$$n_{th} = \frac{1}{\sqrt{\eta_{ext}BV}} \frac{1}{\sqrt{L_{th}/h\nu}} \quad (6-11)$$

なお、ここ L_{th} は、発振閾値での自然放出光の光出力である。

図 6 - 1 2 を見ると、エージング初期においては I_{th} 増加に伴い $1/\tau_n$ も増加し、これらの 2 つの値の増加率がほぼ一致している。従って、このエージング時間帯では、 I_{th} 増加は非発光再結合中心の増加に主に起因している。一方、エージング時間が 100 時間より長くなると I_{th} 増加率は $1/\tau_n$ 増加率以上となる。前節で議論したように、この段階で $1/\tau_n$ 増加以外に N_{th} 増加も生じ、 I_{th} を増加させたと考えられる。実際、 $1/Se$ はエージング初期ではほとんど増加していないが、 I_{th} 増加率と $1/\tau_n$ 増加率が乖離を始める 100 時間前後から、 $1/Se$ が増加している。すなわち、この時間領域において、非発光再結合中心の密度が臨界値を超えたため内部損失 α_i が増加し、 Se が減少したと考えられる。

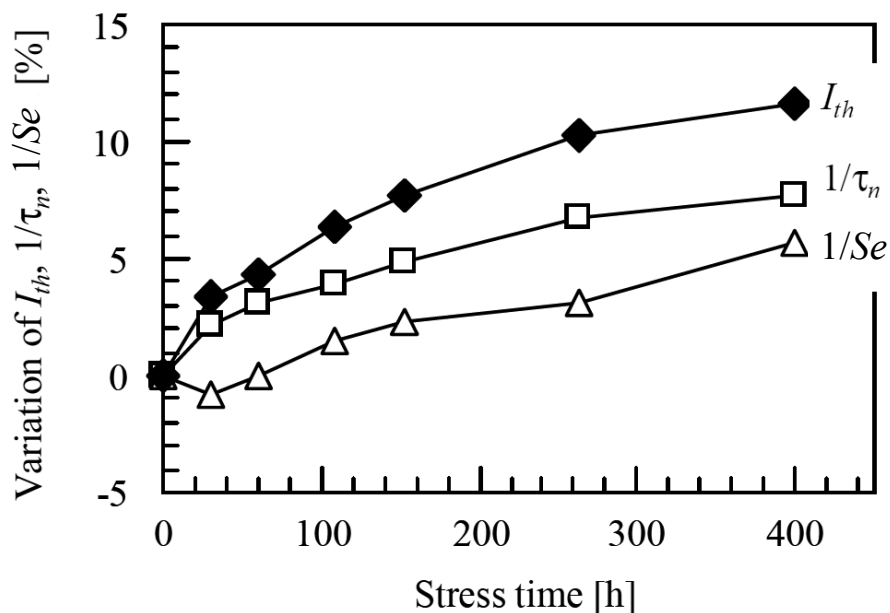


図 6 - 1 2 ACC 駆動エージングによる GaN 系レーザダイオードの閾値電流 I_{th} 、
キャリア再結合速度 $1/\tau_n$ 、スロープ効率 Se の逆数の変化

非発光再結合速度 $1/\tau_{nr}$ のエージング時間依存性の実験値を、図 6 - 1 3 に示す。6. 2. 2 節で提案した拡散劣化モデルに基づき、上記の実験値を式 (6-4) でフィッティングした結果もグラフ中に示す。フィッティングにおいて $w = 229\text{nm}$ (SCH 領域の厚さ) であり、 KN_0 と D をフィッティングパラメータとしてそれぞれ、 14cm 、 $1.9 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の値を用いた。フィッティング結果は良好であり、提案したモデルが妥当であることを示している。フィッティングにより得られた非発光再結合中心の拡散係数 D の値 $1.9 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{sec}$ は、動作時の温度上昇分として 20°C を想定した接合温度 90°C (パッケージ温度 70°C) における Mg のバルク拡散値 $1.7 \times 10^{-30} \text{ cm}^2/\text{sec}$ [18] より遥かに大きい。

表 6 - 1 に報告されている GaN 中の点欠陥の拡散係数の値をまとめた。バルク拡散の D の値はいずれも非常に小さいが、唯一ほぼ同じ桁であるのが H[22] である。

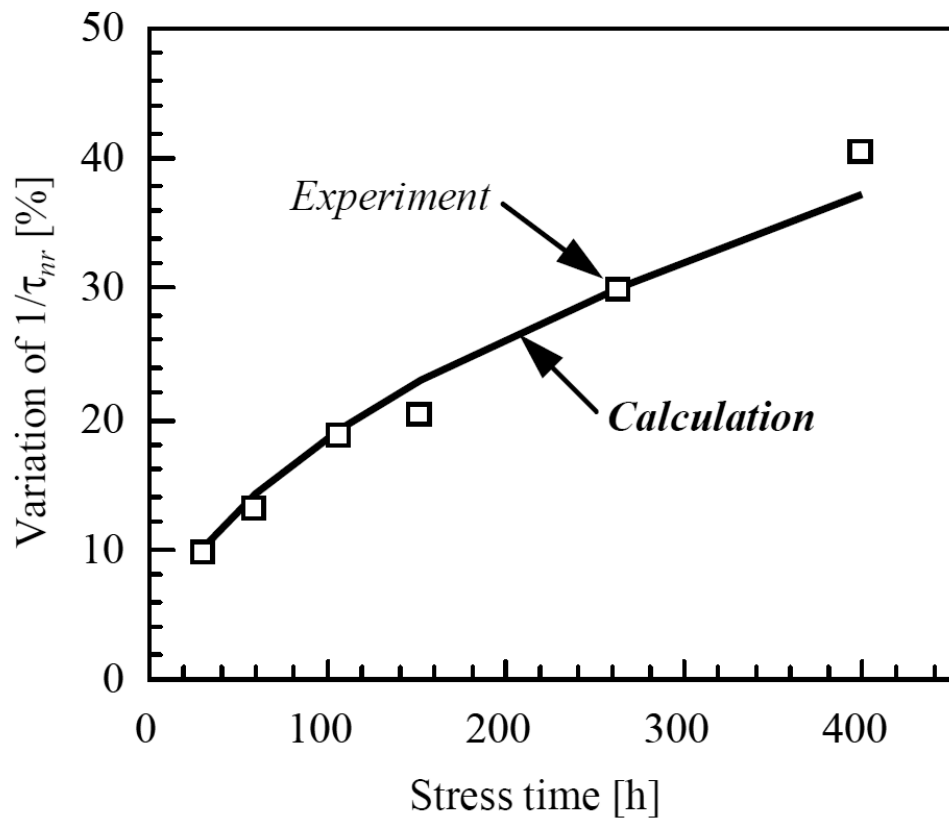


図 6－1 3 GaN 系レーザダイオードの緩慢劣化に關与する非発光再結合中心の、拡散係数の抽出

表 6－1 GaN 中における拡散係数

	D_0 [cm ² /sec]	E_a [eV]	D @ 90 °C [cm ² /sec]	Ref.
N 空孔 (バルク中)	1.0×10^{-13}	4.1	1.3×10^{-70}	19
Mg (バルク中)	1.2×10^{-3}	1.23	1.7×10^{-30}	18
Si (バルク中)	9.1×10^{-8}	1.55	2.8×10^{-29}	21
格子間 N (バルク中)	19	1.99	4.6×10^{-27}	21
格子間 Ga (バルク中)	1.0×10^{-13}	0.9	3.2×10^{-26}	19
H (バルク中)	2.4×10^{-5}	0.96	7.4×10^{-19}	22
O (貫通転位中)	4.5×10^{-12}	0.12	9.7×10^{-14}	23
Mg (貫通転位中)	4.0×10^{-5}	0.28	5.2×10^{-9}	24
抽出した内部劣化に關与する非発光再結合中心の拡散係数			1.9×10^{-19}	本研究

一方、貫通転位中の拡散は、活性化エネルギーがバルク拡散の半分程度に小さくなり、バルク拡散より D の値が大きくなると考えられている。実際、GaN の貫通転位中を O や Mg が非常に速い速度で拡散することが報告されている [23, 24]。GaN 基板上結晶成長膜中の貫通転位は $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ まで低減しているが、それでもこの値は GaN 系 LD の活性領域中に数個の貫通転位が依然として存在することを意味する。従って、貫通転位中の不純物拡散が GaN 系 LD の緩慢劣化を引き起こす可能性はある。しかしながら、貫通転位中の O や Mg の D 値は、本研究で抽出した値よりも遥かに大きい。 D 値から判断すれば、緩慢劣化に H のバルク拡散が関与している可能性の方が高い。

また、GaN 系 LD に対して、 180°C の高温での熱ストレスだけでは緩慢劣化はほとんど発生せず、電流注入によるデバイス動作が緩慢劣化の発生要因であることを共同研究において見出した [6]。すなわち、デバイス動作させた際には緩慢劣化は温度によって加速するが、熱は緩慢劣化発生の主要因ではないという結果を得ている。従って、単純に熱エネルギーによって拡散が発生し非発光再結合が増加する、というモデルは成立が困難である。一方、H は p 型 GaN 中において正イオンとして存在している [25] ので、上記のデバイス動作が緩慢劣化の発生の引き金となることを説明できる。なぜなら、無バイアス状態では、pn 接合における逆向きの内蔵電界によって正孔の拡散が抑制されるのと同様に H^+ は p 型層に留まっているが、順バイアス時に n 型層へ拡散することが報告 [26, 27] されているからである。一方、GaN 系 LD の緩慢劣化への関与がよく指摘される Mg は、アクセプタとして負に帯電しているため、上記のようなデバイス動作による緩慢劣化発生を説明することは困難である。

また、H は深いドナーとして機能することが指摘されている [28]。H が直接的に非発光再結合中心として機能していない場合でも、点欠陥の拡散を促進させる [29]、あるいは点欠陥を安定化させる [30] ことが理論的に予想されている。これらのことから、非発光再結合中心の増加に H が関与していることは十分に考えられる。

さらに、考察を進めれば、GaN 系 LD での緩慢劣化は、従来の化合物半導体発光素子と同様に、Recombination Enhanced Defect Reaction (REDR) [31] が関与している可能性が高い。REDR とは、非発光再結合中心が以下の過程により自己増殖する現象である。

- 非発光再結合中心において、注入キャリアが非発光再結合
- 非発光再結合により、バンドギャップ程度の高いエネルギーが放出
- 放出エネルギーにより、局所的に格子が変形
- 非発光再結合中心近傍に、新たな格子欠陥（非発光再結合中心）が生成

これまでの化合物半導体発光素子での緩慢劣化の研究 [2, 3] を踏まえると、GaN 系 LD でも REDR が緩慢劣化を引き起こしていると考えるのは自然である。GaN 系発光素子における REDR の報告はないが、上述の報告（高温熱ストレスでは緩慢劣化が生じず、電流注入により緩慢劣化が生じる） [6]

は、REDR を支持するものと言える。

一方、GaN 系 LD における緩慢劣化のメカニズムが REDR であっても、H が非発光再結合中心の増加に関与しているとの本研究の指摘とは矛盾しない。なぜならば、H が点欠陥の形成エネルギーを低下することが理論的に指摘[30]されているからである。すなわち、H 拡散した領域において点欠陥が生成しやすくなり、REDR が生じていると考えられる。

また、上述したように、H は p 型 GaN 中では H^+ であるため正孔と同様に、順バイアス下でなければ、pn 接合の逆向きの内蔵電界に阻まれ発光層側へ拡散しない。さらに、バイアス電界と p 電極の存在のため、p 電極側を通じて LD 外へ拡散することもないと考えられる。すなわち、順バイアス下において H が発光層側へ拡散することにより REDR を促進すると考えられる。また、H の拡散係数を報告した引用文献 22 は、順バイアス下での H の発光層側への拡散を報告するものであり、本研究の主張を支持すると言える。

これらのことから、p 型中に 10^{18}cm^{-3} と高濃度に残留する H が SCH 領域内部へ拡散し、GaN 系青紫 LD の緩慢劣化を引き起こしている可能性は高いと考えられる。既に GaN 系青紫 LD は実用上十分な信頼性を達成しているが、残留 H 濃度の低減によってさらに長寿命化できると期待できる。

なお、本研究で得られた拡散係数 D の値を元に、拡散フロントの拡散距離を見積もると、400 時間のエージングにおいて 5.2nm であった。この値は発光層の総膜厚 (10.5nm) の約半分であり、閾値電流の増加を引き起こすに十分と考えられる。一方、このような短い距離の拡散が表面から深さ約 1 μm 程度で生じている状況を、SIMS などの物理的解析で検出することは困難である。それに対して、本研究で用いたデバイス特性そのものの変化を解析する手法が、このような微小な拡散を検出する上で有効である。さらに本研究での解析手法は非破壊であり特殊な装置は不要のため、エージング中のデバイス評価が容易である。

また、GaN 系 LED における緩慢劣化についても、LD と同程度の大電流密度での動作において、GaN 系 LD と同様に拡散が関与していると考えられる緩慢劣化が生じることも、共同研究において明らかにしている[32]。従って、GaN 系 LED においても、LD と同様に、残留 H の拡散が緩慢劣化に関与していると考えられる。GaN 系 LED において、封止樹脂やパッケージの劣化が現在では大きな課題であるが、今後、さらなる大出力化のために電流密度が増加すれば、GaN 系 LD と同様に緩慢劣化が顕著になると予想される。従って、大出力 GaN 系 LED のさらなる高信頼化においても、本研究の結果が寄与すると期待できる。なお、GaN 系発光素子における緩慢劣化のメカニズムをさらに解明するためには、今後、Deep-Level Transient Spectroscopy (DLTS) などによる詳細な解析も必要である。

6. 4 結言

本章では GaN 系青紫 LD の内部劣化に関する、簡便な解析手法を提案し、エージング試験におけるデバイス特性の変化を解析した。その内容と結果は、以下の通りである。

- 1) レーザ発振閾値以下の電流-光出力特性から、非発光再結合寿命を見積もる解析手法を検討した。この解析手法は Auger 再結合を考慮しないモデルであるが、GaN 系青紫 LD の実際のデバイス特性はモデルと一致し、解析手法の妥当性を確認した。
- 2) 上記手法を用い、エージング前後、およびエージング中でのデバイス特性評価を解析することにより、GaN 系青紫 LD の閾値電流増加（デバイス内部での緩慢劣化）に伴う非発光再結合の増加を、初めて実証した。
- 3) 発振波長のエージングによる変化を解析することにより、閾値電流増加に対する非発光再結合増加とキャリア密度増加の効果を分離することに成功した。
- 4) エージングによる非発光再結合増加が、必ずしもキャリア密度増加を招かないことが分かった。この現象の説明として、非発光再結合中心の増加により局所的にキャリア密度が低下し、その領域の発光層での状態が光利得から光吸収に反転し、その結果、内部損失が増加する、というメカニズムを提案した。
- 5) 点欠陥/不純物の拡散による非発光再結合中心増加の劣化モデルを提案し、非発光再結合増加率のエージング時間依存性を解析した。その結果、GaN 系青紫 LD の緩慢劣化に関与する非発光再結合中心の、拡散係数を初めて抽出することに成功した。抽出した拡散係数は残留水素のバルク拡散値に近く、この水素が緩慢劣化に関与している可能性が高いことを初めて指摘した。従って、本論文の第 5 章で実現した NF_3 アニールによる残留水素低減技術が、GaN 系 LD の信頼性向上に寄与すると考える。

参考文献

- [1] T. Ueda, Ph.D. thesis, Ch. 1, Kyoto University, Kyoto, Japan, 2010.
- [2] M. Fukuda, *Reliability and Degradation of Semiconductor Lasers and LEDs*, Artech House, Norwood, MA, USA, 1991.
- [3] O. Ueda, *Reliability and Degradation of III-V Optical Devices*, Norwood, Archtech House, Norwood, MA, USA, 1996.
- [4] S. Tomiya, T. Hino, S. Goto, M. Takeya, and M. Ikeda, IEEE J. Sel. Topics in Quantum Electron., vol. 10, p. 1277, 2004.
- [5] L. L. Goddard, M. Kneissl, D. P. Bour, and N. M. Johnson, J. Appl. Phys., vol. 88, p. 3820, 2000.
- [6] M. Meneghini, G. Meneghesso, N. Trivellin, E. Zanoni, K. Orita, M. Yuri, and D. Ueda, IEEE Electron Device Lett., vol. 29, p. 578, 2008.
- [7] K. Orita, H. Ohno, N. Ikeda, S. Takigawa, and M. Yuri, 21st Annual Meeting of the IEEE Lasers Electro-Optics Society (LEOS 2008), Nov. 9–13, Newport Beach, CA, Tu02.
- [8] K. Orita, S. Takigawa, M. Yuri, T. Tanaka, M. Meneghini, N. Trivellin, L. Trevisanello, E. Zanoni, and G. Meneghesso, IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. 48, p. 1169, 2012.
- [9] L. A. Coldren and S. W. Corzine, *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits*, Wiley, New York, NY, USA, 1995.
- [10] E.F. Shubert, *Light-Emitting Diodes*, second edition, Ch. 2.6, p. 37, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1993.
- [11] C. van Oopdorp and G. W.'t Hooft, J. Appl. Phys., vol. 52, p. 3827, 1981.
- [12] G. B. Ren, H. Summers, P. Blood, R. Perks, and D. Bour, Proc. SPIE 4283, p. 78, 2001.
- [13] K. Orita, Y. Takase, Y. Fukushima, M. Usuda, T. Ueda, S. Takigawa, T. Tanaka, D. Ueda, and T. Egawa, IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. 44, p. 984, 2008.
- [14] H. Y. Ryu, K. H. Ha, J. H. Chae, K. S. Kim, J. K. Son, O. H. Nam, Y. J. Park, and J. I. Shim, Appl. Phys. Lett., vol. 89, p. 171106, 2006.
- [15] 栖原 敏明, *半導体レーザの基礎*, 第3章, 共立出版, 東京, 1998.
- [16] H. Yonezu, M. Ueno, T. Kamejima, and I. Sakuma, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 13, p. 835, 1974.
- [17] I. Hayashi, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 19, suppl. 19-1, p. 23, 1980.

- [18] C. J. Pan and G. C. Chi, Solid-State Electron., vol. 43, p. 621, 1999.
- [19] S. Limpijumnong and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B., vol. 69, p. 035207, 2004.
- [20] R. Jakiela, A. Barcz, E. Dumiszewska, and A. Jagoda, Phys. Status Solidi C, vol. 3, p. 1416, 2006.
- [21] R. M. Fleminga and S. M. Myers, J. Appl. Phys., vol. 100, p. 043513, 2006.
- [22] A. F. Wright, C. H. Seager, S. M. Myers, D. D. Koleske, and A. A. Allerman, J. Appl. Phys., vol. 94, p. 2311, 2003.
- [23] S. J. Pearton, H. Cho, J. R. LaRoche, F. Ren, R. G. Wilson, and J. W. Lee, Appl. Phys. Lett., vol. 75, p. 2939, 1999.
- [24] K. Harafuji and K. Kawamura, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 44, p. 6495, 2005.
- [25] S. M. Myers, A. F. Wright, G. A. Petersen, C. H. Seager, W. R. Wampler, M. H. Crawford, and J. Han, J. Appl. Phys., vol. 88, p. 4676, 2004.
- [26] S. M. Myers and A. F. Wright, J. Appl. Phys., vol. 90, p. 5612, 2001.
- [27] C. H. Seager, S. M. Myers, A. F. Wright, D. D. Koleske, and A. A. Allerman, J. Appl. Phys., vol. 92, p. 7246, 2002.
- [28] J. Neugebauer and C.G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett., vol. 75, p. 4452, 1995.
- [29] R. R. Wixoma and A. F. Wright, Appl. Phys. Lett., vol. 87, p. 201901, 2005.
- [30] C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B, vol. 56, R10020, 1997.
- [31] P. J. Deana and W. J. Choykeab, Advances in Physics, vol. 26, p. 1, 1977.
- [32] M. Meneghini, C. De Santi, N. Trivellin, K. Orita, S. Takigawa, T. Tanaka, G. Meneghesso, and E. Zanoni, Appl. Phys. Lett., vol. 99, p. 093506, 2011.

第7章 総括

7. 1 本研究のまとめ

本論文は、GaN 系発光素子、すなわち発光ダイオード (Light-Emitting Diode : LED) とレーザダイオード (Laser Diode : LD) の高性能化と信頼性に関して取り組んだ研究をまとめたものである。GaN 系青色 LED は RGB 表示機や信号機などへの応用に留まらず、蛍光体を集積した白色 LED として液晶バックライトや照明に広く用いられている。また、GaN 系青紫 LD が Blu-ray 光ディスクの再生・記録光源として、GaN 系青色 LD がプロジェクタ光源として実用化されている。さらに、半導体発光素子による緑色レーザ光源の実現を目指して、GaN 系緑色 LD が盛んに研究開発されている。このように、GaN 系発光素子は、現代社会を支える非常に重要な半導体発光デバイスである。

本研究では、GaN 系青色 LED に対して、電力変換効率を制限している光取出し効率の向上を目的とし、表面フォトニック結晶構造の GaN 系青色 LED への形成を検討した。さらに、GaN 系発光素子に不可欠な、p 型層を実現するための水素除去プロセスとして、従来よりも効率的な水素除去を実現するために、 NF_3 アニールを提案し検証を行った。また、GaN 系青紫 LD の信頼性を向上するために、エージングにより動作電流が増加する緩慢劣化を解析する手法を提案し、劣化メカニズムの解明を目指した。

以下に本研究の内容および、検討によって得られた結果を総括する。

第2章 GaN 表面フォトニック結晶青色 LED の研究

LED において光取出し効率を大きく制限する全反射に関して説明した。本研究では光取出し効率向上に有用なフォトニック結晶構造を検討し、実際上の観点から LED への形成が比較的な表面フォトニック結晶構造を採用した。

表面フォトニック結晶の設計技術として、厳密結合波解析法について解説した。基本的な表面フォトニック結晶の設計結果を述べ、フォトニック・バンドギャップにおいて必要とされる周期よりも長周期において、光取出し効率向上の効果が最大となることを説明した。また、アスペクト比が低い表面フォトニック結晶により光取出し効率が向上することを述べ、表面フォトニック結晶構造が作製プロセス上、比較的容易であることを報告した。

p 型 GaN 層へ表面フォトニック結晶構造を形成する場合、p コンタクト面積の低減により、シリーズ抵抗が増加することが懸念された。この課題を解決する方法として、p 型 GaN に形成した表面フォトニック結晶の全面を透明電極で覆う新規デバイス構造を提案した。透明電極による無反射コート効果と、堆積プロセスを考慮して、表面フォトニック結晶の基本構成単位を柱型と設計した。

GaN 表面フォトニック結晶 LED を試作し、透明電極全面被覆を実現した。LED チップ全面への電流注入と発光を実現し、 $1\mu\text{m}$ を超えるような長周期においても、フォトニック結晶構造形成による外部量子効率の 50% (1.5 倍) 向上を達成した。この外部量子効率向上は光取出し効率の向上に由来することを、デバイス特性の詳細な解析により明確化した。

しかし、上記の透明電極にも関わらず、表面フォトニック結晶構造の形成により動作電圧が増加し、電圧効率の点で課題があることを見出した。一方、表面フォトニック結晶構造の形成により内部量子効率が低下していること、光取出し効率の増加率はフォトニック結晶の周期にあまり依存しない、という結果が得られた。この要因として、a) 表面フォトニック結晶構造の形成のためのドライエッチングにより、InGaN 発光層に非発光再結合中心が導入され内部量子効果が低下した、b) 内部量子効率の低下は、フォトニック結晶の周期が短いほど顕著になった、と考察した。

最後に、GaN 表面フォトニック結晶で見出した課題を解決する方法として、GaN 裏面フォトニック結晶と ZnO 表面フォトニック結晶の 2 種類の構造と、p コンタクト低減のための更なる水素除去を提案した。

第 3 章 GaN 裏面フォトニック結晶青色 LED の研究

GaN 表面フォトニック結晶での課題である電圧効率低下と内部量子効率低下を解決する構造として、GaN 裏面フォトニック結晶 LED を検討した。この構造は、基板転写技術を応用し、支持基板に転写した LED 薄膜の裏面にフォトニック結晶を形成するものである。本研究では上記の構造を実現する方法として、2 次元周期の凹凸を形成した成長基板（モールド基板）上に GaN 系 LED 薄膜を成長し、成長基板をエッチング除去することにより、GaN 裏面フォトニック結晶構造を形成する、基板転写モールドプロセスを考案した。GaN 系 LED 作製と表面フォトニック結晶作製の低コスト化を目的に、成長基板として Si 基板を採用した。

Si モールド基板上への結晶成長を検討することにより、GaN 中の貫通転位密度を 1/3 に低減することに成功した。また、基板転写モールド法による GaN 裏面フォトニック結晶構造形成を実証した。このように基板転写モールド法によりフォトニック結晶構造を形成したのは本研究が初めてである。

GaN 裏面フォトニック結晶構造を形成することにより、GaN 系青色 LED の外部量子効率を 80% (1.8 倍) 向上させた。また、外部量子効率の増加率のフォトニック結晶周期依存性は、光取出し効率の理論計算結果と傾向が一致した。

2 章で用いた解析手法により、段差上成長効果（貫通転位密低減）による内部量子効率向上と、裏面フォトニック結晶による光取出し効率向上とを分離して解析した。その結果、内部量子効率向上は微増であり、今回作製した GaN 裏面フォトニック結晶 LED における外部量子効率増加は、主に光取出

し効率向上に起因することを明確化した。

貫通転位密度低減に関わらず内部量子効率向上が微増であった原因を考察し、今回の Si 基板上 GaN 成長が最適化されていないため、貫通転位以外の点欠陥などの非発光再結合中心が依存として高濃度に存在している可能性を指摘した。逆に言えば、Si 上成長条件をさらに検討することにより、本章で提案した GaN 裏面フォトリック結晶発光ダイオードは光取出し効率向上だけでなく、内部量子効率向上も期待できることを述べた。

第4章 ZnO 表面フォトリック結晶 LED の研究

GaN 表面フォトリック結晶での課題である電圧効率低下と内部量子効率低下を解決する構造として、ZnO 表面フォトリック結晶 LED を検討した。この構造は、GaN に格子整合して結晶成長する ZnO を選択成長させることにより、表面フォトリック結晶構造を形成する。ZnO 選択成長として、100℃以下の水溶液中で結晶成長させる技術を採用することにより、下地の透明電極の p コンタクトや InGaN 発光層へのダメージを回避することができる。透明電極として p 型 GaN 層上にエピシヤル成長した ZnO 透明 p 電極を採用し、ZnO 表面フォトリック結晶形成の下地として使用するプロセスを提案した。

ZnO 透明 p 電極の AR コート効果によるフレネル反射低減と、電流拡がりを両立する設計を行った。ZnO 透明 p 電極による AR コート効果も含めることにより、ZnO 表面フォトリック結晶の光取出し効率は、GaN 表面フォトリック結晶と同程度の設計値が得られた。

提案したプロセスにより、垂直性の高い ZnO フォトリック結晶を選択成長により形成できることを実証した。成長した ZnO の柱は単結晶であることを電子線回折で、ZnO フォトリック結晶の機能を光回折で確認した。

ZnO 透明 p 電極を有する GaN 系 LED 上に表面 ZnO フォトリック結晶構造を形成することにより、動作電圧の増加無しに光取出し効率を約 40% (約 1.4 倍) 向上させることに成功した。ZnO 表面フォトリック結晶の光取出し効率の増加率は、フォトリック結晶周期に対する依存性の傾向が理論予想とほぼ一致した。すなわち、ZnO 表面フォトリック結晶による光取出し効率向上を実証できた。なお、ZnO を用いたフォトリック結晶構造を GaN 系青色 LED 上に形成し、光取出し効率向上を実現したのは本研究が初めてである。

また、ZnO 表面フォトリック結晶 LED においては、フォトリック結晶構造形成によって動作電圧は増加しなかった。ただし、ZnO 表面フォトリック結晶 LED の動作電圧は従来の ITO 電極に比べて高く、ZnO 透明電極と p 型 GaN 層間の p コンタクト抵抗低減が課題であることも述べた。

第5章 NF_3 アニールによる残留水素除去の研究

MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) 法で結晶成長した Mg ドープ GaN 系薄膜には、 10^{20}cm^{-3} 台の高濃度の水素が残存し Mg アクセプタを不活性化しており、低抵抗の p 型 GaN を得ることを困難にしていた。LED やレーザーダイオードに不可欠な p 型層の低抵抗化には、残留水素密度の低減が必須であった。アニール技術による水素除去技術が開発されたが、依然として 10^{18}cm^{-3} 台の水素が残留していた。そこで本研究では、この残留水素の低減により正孔密度を向上することにより、p 型層の低抵抗化を目指した。

本研究では、Mg ドープ GaN 系薄膜からの水素除去が表面からの H 脱離に律速されている物理に着目し、効率的な水素除去技術として、 NF_3 ガス中でのアニール (NF_3 アニール) を初めて提案した。表面保護層や薄膜構造を検討することにより、 NF_3 アニールが残留水素除去に効率的であり、従来の N_2 アニールと比較してアニール温度を低減できることを実証した。また、残留水素濃度を 10^{17}cm^{-3} 台まで低減することに成功した。

ただし、残留水素濃度が一桁近く低減したにも関わらず、p 型層の抵抗率の低減は約 20% に留まった。その物理を考察し、正孔密度増加に効果がある残留水素濃度低減は $2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ までであり、それ以下の残留 H 濃度では、Mg アクセプタ準位の深さが正孔密度増加を制限していることを明らかにした。

第6章 青紫 LD における劣化解析の研究

GaN 系青紫 LD の内部劣化に関する、簡便な解析手法を提案し、エージング試験におけるデバイス特性の変化を解析した。具体的には、レーザー発振閾値以下の電流-光出力特性から、非発光再結合寿命を見積もる解析手法を検討した。GaN 系青紫 LD の実際のデバイス特性は解析モデルと一致し、解析手法の妥当性を確認した。上記手法を用い、閾値電流増加に伴う非発光再結合の増加を、初めて実証した。また、発振波長のエージングによる変化を解析することにより、閾値電流増加に対する非発光再結合増加とキャリア密度増加の効果を分離することに成功した。ただし、エージングによる非発光再結合増加が、必ずしもキャリア密度増加を招かないことが分かった。この現象の説明として、非発光再結合中心の増加により局所的にキャリア密度が低下し、その領域の発光層での状態が光利得から光吸収に反転し、その結果、内部損失が増加する、というメカニズムを提案した。

さらに、点欠陥/不純物の拡散による非発光再結合中心増加の劣化モデルを提案し、非発光再結合増加率のエージング時間依存性を解析した。その結果、GaN 系青紫 LD の緩慢劣化に関与する非発光再結合中心の、拡散係数を初めて抽出することに成功した。抽出した拡散係数は残留水素のバルク拡散値に近く、残留水素が緩慢劣化に関与している可能性が高いことを初めて指摘した。従って、本論文の

第5章で実現した NF_3 アニールによる残留水素低減技術が、GaN 系 LD の信頼性向上に寄与すると考える。

7. 2 将来展望

GaN 系青色 LED は照明用白色 LED 光源として益々その重要度が高まっており、省エネルギーの観点から電力変換効率の低減が望まれる。特に光取出し効率の向上は依然として課題である。

本研究の取り組みの後、GaN 系青色 LED への表面フォトリソニック結晶の導入が盛んとなり、様々な構造が提案され、商品化もされた[1]。本研究で取り組んだ Si 基板上成長 GaN による LED の研究も盛んである[2]。今後、基板転写モールドプロセスを最適化された GaN 結晶成長技術と組み合わせることで、低欠陥化による内部量子効率向上と GaN 裏面フォトリソニック結晶による光取出し効率向上を同時に達成し、外部量子効率が非常に高い GaN 系 LED が実現できると期待している。

一方で、基板転写を用いないフェイス・アップ構造は、低コストの観点から低出力品を中心として依然として重要である。この構造において透明 p 電極として、ITO が広く用いられている。しかしながら ITO は透過率が ZnO よりも低く、光取出し効率を制限している。また、ITO は希少金属の In を含んでいる。そのため、デバイス特性と資源の観点から、代替材料として ZnO 透明電極の実用化が検討されている[3, 4]。本研究で提案し実証した、ZnO 表面フォトリソニック結晶/ZnO 透明電極構成は高い光取出し効率を実現するための有力な候補と考えている。ZnO 透明電極の p コンタクト抵抗低減が実現できれば[5]、商品化が可能と期待している。

一方で、単純な表面フォトリソニック結晶による光取出し効率向上の限界が、見えてきたことも事実である。その限界を原理的に突破できる、発光層を貫通するフォトリソニック結晶は、本研究では当初の段階において内部量子効率低下の点で候補として除いた。しかし、その後、 $1\ \mu\text{m}$ の長周期フォトリソニック結晶により GaN 系緑色 LED に対して高い光取出し効率向上が実現できることが報告された[6]。一方、GaN 系青色 LED においては、発光層貫通フォトリソニック結晶が内部量子効率を低下させ、光取出し効率向上の効果を打ち消すことも報告された[7]。青色 InGaIn 発光層の In 組成は緑色よりも小さく、緑色発光層とは異なり、高濃度 In 組成の量子ドットの構造への電子・正孔対の閉じ込めが弱い。その結果、青色 LED においては、発光層の露出した側面における非発光再結合の増加により、内部量子効率が低下したと考えられている[7]。フォトリソニック・バンドギャップを有するフォトリソニック結晶による全発光の取出し[8, 9]が、究極の光取出し効率を実現する LED 構造と言える。しかしながら、上記の緑色 LED においても、フォトリソニック・バンドギャップに必要な短周期では表面積/体積の割合が増加し、非発光再結合増加による内部量子効率の低下は避けられない。

ただし、H. Kitagawa らの報告[6]は、GaN 系においてもフォトリソニック・バンドギャップを有するフォ

トニック結晶 LED を実現する上で、研究者に勇気を与えるものである。バンドギャップを有するフォトニック結晶による光取出し効率を GaN 系 LED において実用化するためには、表面再結合を低減するためのパシベーション技術の進展が不可欠である。また、表面プラズモンによる発光増強機構[10]を利用して、表面再結合による内部量子効率低下を回避する[11]などの、デバイス構造も含めた検討も必要である。

今後、更なる技術開発により、フォトニック・バンドギャップによる究極の光取出し効率が、GaN 系 LED において実用化されるであろう。

また、本研究で実現した NF_3 アニールによる GaN 中の残留水素の除去技術は、従来の N_2 アニールよりもアニール温度を低減できる。従って、高温で熱分解しやすい高 In 組成 InGaN 発光層の緑色 GaN 系発光デバイス (LED や LD など) に対して、 NF_3 アニールは従来よりも低温での Mg 活性化方法を提供し、Mg 活性化時の発光層へのダメージを回避する技術として有望である。

また、 NF_3 アニールは、p 型層での残留水素濃度を従来よりも一桁低減できる。本研究で指摘したように、残留水素が GaN 系発光デバイスの内部劣化に関与している可能性が高い。従って、 NF_3 アニールによる残留水素濃度低減は、GaN 系発光デバイスの内部劣化の抑制に寄与すると期待できる。

本研究において検討した表面フォトニック結晶構造の設計技術は、LED 設計において標準的な手法となり、商品化ソフトに組み込まれている。さらに、本研究で検討した、デバイス解析方法 (LED に対する内部量子効率/光取出し効率の分離、LD における劣化解析) は、非常に簡便で高価で複雑な測定装置を必要としないため、発光素子の高性能化や信頼性向上を支える基本的な手法として広く用いられると期待する。

参考文献

- [1] LEDs Magazine, On-line News, <http://www.ledsmagazine.com/news/3/5/3>, 03 May 2006.
- [2] EETimes Japan, On-line News, <http://eetimes.jp/ee/articles/1103/11/news082.html>
- [3] *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications*, edited by C. Jagadish and S. J. Pearton, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- [4] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH, Darmstadt, Germany, 2009.
- [5] A. Itou, H. Tanaka, and N. Nagao, unpublished.
- [6] H. Kitagawa, T. Suto, M. Fujita, Y. Tanaka, T. Asano, and S. Noda, Appl. Phys. Exp., vol. 1, p. 032004, 2008.
- [7] H. Kitagawa, M. Fujita, T. Suto, T. Asano, and S. Noda, Appl. Phys. Lett., vol. 98, p. 181104, 2011.
- [8] S. Fan, P. R. Villeneuve, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett., vol. 78, p. 3294, 1997.
- [9] M. Fujita, S. Takahashi, Y. Tanaka, T. Asano and S. Noda, Science, vol. 308, p. 1296, 2005.
- [10] K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai, and A. Scherer, Nature Materials, vol. 3, p. 601, 2004.
- [11] 折田賢児、米国特許出願 11/703646、出願日 2007 年 2 月 8 日。

謝辞

本学位論文を完遂するにあたり、ご親切なご指導とご鞭撻を賜りました、名古屋大学大学院工学研究科量子情報システム工学専攻 水谷孝教授に謹んで感謝の意を表します。また、本論文をまとめるにあたり、ご親切なご指導とご鞭撻を賜りました、名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻 岩田聡教授、名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻 天野浩教授、名古屋大学シンクロトロン光研究センター 田渕雅夫教授に心から感謝の意を表します。

本研究の遂行の機会を与えて頂きました、パナソニック株式会社 本社 R&D 部門 先端技術研究所 所長 上田大助博士、パナソニック株式会社 デバイス社 半導体デバイス開発センター所長 田中毅博士に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行と論文をまとめるにあたり、終始ご激励とご支援を頂きました、パナソニック株式会社 本社 R&D 部門 先端技術研究所 ナノテク領域研究グループグループマネージャー 辻村歩氏に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり終始温かい励ましを頂きました、パナソニック株式会社 デバイス社 半導体デバイス開発センター 電子デバイス研究グループグループマネージャー 上田哲三博士に深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり、共同研究者として終始ご親切なご指導、ご討論を賜りました、以下の方々に、深く感謝いたします。

瀧川信一博士、油利正昭氏、石田昌宏氏、田村聡之氏、薄田学博士、高瀬裕志氏、福島康之氏、能崎信一郎氏、長尾宣明博士、鈴木信靖氏、濱田貴裕氏、伊藤彰宏氏、長谷川義晃氏、持田篤範氏、池戸教夫氏、大野啓博士、吉田真治博士（以上、パナソニック株式会社）、Gaudenzio Meneghesso 教授、Enrico Zanoni 教授、Matteo Meneghini 博士、Nicola Trivellin 博士（以上、University of Padova, Italy）。

また、日頃より終始ご討論と温かい励ましを頂きました、パナソニック株式会社 デバイス社 半導体デバイス開発センター、本社 R&D 部門 先端技術研究所の皆様にも深く感謝致します。

本研究は、妻 折田文子博士、息子 皓をはじめとして、以上に書ききれなかった多くの方々のご理解とご支援により達成されたものであり、ここに心から厚く御礼申し上げます。

研究業績

(本研究に関する学術論文)

1. Kenji Orita, Satoshi Tamura, Toshiyuki Takizawa, Tetsuzo Ueda, Masaaki Yuri, Shinichi Takigawa, and Daisuke Ueda., “High-Extraction-Efficiency Blue Light-Emitting Diode Using Extended-Pitch Photonic Crystal” , Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 43 (2004) , p.5809.
2. Kenji Orita, Yuji Takase, Yasuyuki Fukushima, Manabu Usuda, Tetsuzo Ueda, Shinichi Takigawa, Tsuyoshi Tanaka, Daisuke Ueda, and Takashi Egawa, “Integration of Photonic Crystals on GaN-Based Blue LEDs Using Silicon Mold Substrates” , IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. 44 (2008), p.984.
3. Kenji Orita, Masao Kawaguchi, Yasutoshi Kawaguchi, Shinichi Takigawa, and Daisuke Ueda, “Efficient Outdiffusion of Hydrogen from Mg-doped Nitrides” , Journal of Electronic Materials, Vol. 38 (2009), p.538.
4. Kenji Orita, Shinichi Takigawa, Masaaki Yuri, Tsuyoshi Tanaka, Matteo Meneghini, Nicola Trivellin, Lorenzo Trevisanello, Enrico Zanoni, and Gaudenzio Meneghesso, “Analysis of Diffusion Involved Degradation in InGaN-based Laser Diodes” , IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. 48, p. 1169, 2012.

(本研究に関する国際会議発表)

1. Kenji Orita, Satoshi Tamura, Toshiyuki Takizawa, Tetsuzo Ueda, Masaaki Yuri, Shinichi Takigawa, and Daisuke Ueda, “Enhanced Light Extraction Efficiency of GaN-Based Blue LED Using Extended-Pitch Surface Photonic Crystal” , 2003 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2003), Sep.16-18, Tokyo, Japan, F-8-3.
2. Kenji Orita, Satoshi Tamura, Toshiyuki Takizawa, Tetsuzo Ueda, Masaaki Yuri, Shinichi Takigawa, and Daisuke Ueda, “Realization of Photonic Crystal Blue LED by means of Extended-Pitch Design” , 9th Microoptics Conference (2003), Oct. 29-31, Yokohama, Japan, D2.
3. Kenji Orita, Yuji Takase, Yasuyuki Fukushima, Manabu Usuda, Tetsuzo Ueda, Shinichi Takigawa, Tsuyoshi Tanaka, Daisuke Ueda, and Takashi Egawa, “Highly Efficient GaN-Based LEDs with Photonic Crystals Replicated from Patterned Si Substrates” , The 52nd International Electron Devices Meeting (IEDM 2006), Dec. 11-13, San Francisco,

CA, #32.6.1.

4. Kenji Orita, Masao Kawaguchi, Yasutoshi Kawaguchi, Shinichi Takigawa, and Daisuke Ueda, “Efficient Outdiffusion of Hydrogen from Mg-doped GaN in NF_3 Ambient”, 2008 Electronic Materials Conference, June 25-27, Santa Barbara, CA.
5. Kenji Orita, Hiroshi Ohno, Norio Ikeda, Shinichi Takigawa, and Masaaki Yuri, “Increase of Nonradiative Recombination Centers in GaN-based Laser Diodes during Aging”, 21st Annual Meeting of the IEEE Lasers Electro-Optics Society (LEOS 2008), Nov. 9-13, Newport Beach, CA, Tu02.
6. Kenji Orita, Shinichi Takigawa, Masaaki Yuri, Tsuyoshi Tanaka, Matteo Meneghini, Nicola Trivellin, Lorenzo Trevisanello, Enrico Zanoni, and Gaudenzio Meneghesso, “Analysis of Diffusion Involved in Degradation of InGaN-based Laser Diodes”, 47th Annual International Reliability Physics Symposium (IRPS 2009), April 26-30, Montreal, Canada, #736.
7. Kenji Orita, Takahiro Hamada, Akihiro Itou, Nobuaki Nagao, and Ayumu Tsujimura, “Improving Light Output of Blue Light-Emitting Diodes by Photonic Crystal of Epitaxially-Grown Zinc Oxide”, 17th Microoptics Conference (MOC’ 11), Oct. 30-Nov. 2, Sendai, Japan, PD-3.

(本研究に関する国内会議発表)

1. 折田賢児、田村聡之、瀧澤俊幸、上田哲三、油利正昭、瀧川信一、「長周期フォトニック結晶による青色 GaN LED の光取り出し向上」、第 64 回応用物理学会学術講演会 予稿集 2003.8 福岡大学, 31p-ZM-17.
2. 折田賢児、「フォトニック結晶を用いた青色 LED の高効率化」、光産業技術振興協会 湘南シンポジウム報告書「フォトニック結晶：真のブレークスルーには何が必要か（微細構造光デバイス・ブレークスルー技術フォーラム）、2004. 12.

(本研究に関する解説論文/セミナー)

1. 折田賢児、「フォトニック結晶を用いた青色 LED の高効率化」、月刊ディスプレイ 11 巻 5 月号 45 頁 (2005).
2. 折田賢児、田村聡之、瀧澤俊幸、上田哲三、油利正昭、瀧川信一、「フォトニック結晶による青色 LED の高効率化」、第 16 回月刊ディスプレイ技術セミナー「ハイパワーLED とその応

用技術」 東京、2005 年 4 月.

3. Kenji ORITA, Satoshi TAMURA, Toshiyuki Takizawa, Tetsuzo Ueda, Masaaki YURI, Shinichi TAKIGAWA “Photonic Crystal Blue LEDs”, 2005 高亮度白色 LED 市場現況研討會 OPTOTECH (光電科技) seminar, April, Taipei, Taiwan.
4. 折田賢児, 「青色 LED の発光効率向上」、フォトニック結晶技術の新展開、第 6 章、シーエムシー出版、2005 年 9 月.
5. 折田賢児, 「フォトニック結晶による発光効率の向上」、LED 革新のための最新技術と展望、第 6 章 2 節、情報機構、2008 年 11 月.

(その他の学術論文)

1. Kenji Orita, Takashi Morimura, Toshihisa Horiuchi, and Kazumi Matsushige, “In Situ Energy-Dispersive X-Ray Reflectivity Measurements of Structural Changes in Thin Films for Organic Electroluminescent Devices”, Synthetic Metals, Vol. 91 (1997), p.155.
2. Masahiro Ishida, Masahiro Ogawa, Kenji Orita, Osamu Imafuji, Masaaki Yuri, Takashi Sugino, Kunio Itoh, “Drastic reduction of threading dislocation in GaN regrown on grooved stripe structure”, J. Cryst. Growth, Vol. 221 (2000), p.345.
3. Yasuo Kitaoka, Akihiro Morikawa, Toshihumi Yokoyama, Kazuya Sugita, K. Mizuuchi, K. Kasazumi, K. Yamamoto, Toru Takayama, Kenji Orita, Atsunori Mochida, Shinichi Takigawa, Masaki Yuri, and Hirokazu Simizu, “High Power SHG Blue-Violet Laser Distributed Bragg Reflector Laser Diode and Waveguide-Type Wavelength Conversion Device”, Laser Soc. Japan, Review of Laser Engineering, Vol. 30(2002), p.676.
4. Toru Takayama, Atsunori Mochida, Kenji Orita, Satoshi Tamura, Toshikazu Ohnishi, Masaki Yuri, and Hirokazu Shimizu, “100mW High-Power Three-Section Tunable Distributed Bragg Reflector Laser Diodes with a Real Refractive-Index-Guided Self-Aligned Structure”, Novel In-Plane Semiconductor Lasers, Proceeding of SPIE, Vol. 4651(2002), p.49.
5. Matteo Meneghini, Gaudenzio Meneghesso, Nicola Trivellin, Lorenzo .-R. Trevisanello, Kenji Orita, Masaaki Yuri, and Enrico Zanoni, “Extensive Analysis of the Degradation of Blu-Ray Laser Diodes”, IEEE Electron Device Lett., Vol.29 (2008), p.578.
6. Shinji Yoshida, Kenji Orita, Yoshiaki Hasegawa, Atsunori Mochida, and Shinichi Takigawa,, “Compositional Phase Transition of Amorphous AlON”, ECS Transactions,

Vol.12 (2008), Issue 21 (Science and Technology of Dielectrics for Active and Passive Devices), p.1.

7. Matteo Meneghini, Nicola Trivellin, Kenji Orita, Takigawa Shinichi, Masaaki Yuri, Tanaka Tsuyoshi, Daisuke Ueda, Enrico Zanoni, and Gaudenzio Meneghesso, “Degradation of InGaN-Based Laser Diodes Related to Nonradiative Recombination” , IEEE Electron Device Letters, Vol.30 (2009), p.356.
8. Matteo Meneghini, Nicola Trivellin, Kenji Orita, Masaaki Yuri, Daisuke Ueda, Enrico Zanoni, and Gaudenzio Meneghesso, “Analysis of the Role of Current, Temperature, and Optical Power in the Degradation of InGaN-Based Laser Diodes” , IEEE Transactions on Electron Devices, Vol.56 (2009), p.222.
9. Matteo Meneghini, Nicola Trivellin, Gaudenzio Meneghesso, Lorenzo -R. Trevisanello, Enrico Zanoni, Kenji Orita, Masaaki Yuri, Daisuke Ueda, and, “Analysis of the role of current in the degradation of InGaN-based laser diodes” , physica status solidi, Vol.6, Issue Supplement 2 (2009), S844.
10. Nicola Trivellin, Matteo Meneghini, Gaudenzio Meneghesso, Enrico Zanoni, Kenji Orita, Masaaki Yuri, Tsuyoshi Tanaka, and Daisuke Ueda, “Reliability analysis of InGaN Blu-Ray laser diode” , Microelectronics Reliability, Vol. 49 (2009), p.1236.
11. Nicola Trivellin, Matteo Meneghini, Enrico Zanoni, Gaudenzio Meneghesso, Kenji Orita, Masaaki Yuri, Tsuyoshi Tanaka, and Daisuke Ueda, “Degradation of InGaN-based laser diodes due to increased non-radiative recombination rate,” physica status solidi (a), Vol.207 (2010), p.41.
12. Matteo Meneghini, Nicola Trivellin, Kenji Orita, Shinichi Takigawa, Tsuyoshi Tanaka, Gaudenzio Meneghesso, and Enrico Zanoni, “Degradation of InGaN-based laser diodes analyzed by means of electrical and optical measurements,” Appl. Phys. Lett., Vol.97 (2010), p.263501.
13. Matteo Meneghini, Nicola Trivellin, Kenji Orita, Masaaki Yuri, Tsuyoshi Tanaka, Daisuke Ueda, Enrico Zanoni, and Gaudenzio Meneghesso, “Reliability evaluation for Blu-Ray laser diodes” , Microelectronics Reliability, Vol.50 (2010), p.467 .
14. Nicola Trivellin, Matteo Meneghini, C. De Santi, S. Vaccari, Gaudenzio Meneghesso, Enrico Zanoni, Kenji Orita, Shinichi Takigawa, Tsuyoshi Tanaka, and Daisuke Ueda, “Degradation of InGaN lasers: Role of non-radiative recombination and injection

efficiency” , Microelectronics Reliability, Vol.51 (2011), p.1747

15. Matteo Meneghini, C. De Santi, Nicola Trivellin, Kenji Orita, Shinichi Takigawa, Tsuyoshi Tanaka, Gaudenzio Meneghesso, and Enrico Zanoni, “Investigation of the deep level involved in InGaN laser degradation by deep level transient spectroscopy.” , Appl. Phys. Lett., Vol.99 (2011), p.093506.
16. Masao Kawaguchi, Hideki Kasugai, Katsuya Samonji, Hiroyuki Hagino, Kenji Orita, Kazuhiko Yamanaka, Masaaki Yuri, Shinichi Takigawa, “Catastrophic-Optical-Damage-Free InGaN Laser Diodes With Epitaxially-Formed Window Structure” , IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 17 (2011), p.1412.

(その他の国際会議発表)

1. Masahiro Ishida, Kenji Orita, Tadao Hashimoto, Shinji Nakamura, Osamu Imafuji, Masaaki Yuri, Takashi Sugino, Kunio Itoh, “Regrowth of GaN and AlGaN on grooved stripe structure” , Proceedings of the 25th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 1998), p.657.
2. Toru Takayama, Atsunori Mochida, Kenji Orita, Satoshi Tamura, Toshikazu Ohnishi, Masaki Yuri, and Hirokazu Shimizu, “100mW High-Power Three-Section Tunable Distributed Bragg Reflector Laser Diodes with a Real Refractive-Index-Guided Self-Aligned Structure” , SPIE - The International Society for Optical Engineering, Novel In-Plane Semiconductor Lasers, 2002.
3. Matteo Meneghini, Gaudenzio Meneghesso, Nicola Trivellin, Lorenzo .-R. Trevisanello, Kenji Orita, Masaaki Yuri, and Enrico Zanoni, “Electro-Thermally Activated Degradation of Blu-Ray GaN-Based Laser Diodes.” 46th Annual IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS 2008), Apr. 27-May 1, Phoenix, AZ, p.424.
4. Shinji Yoshida, Kenji Orita, Yoshiaki Hasegawa, Atsunori Mochida, and Shinichi Takigawa,, “Compositional Phase Transition of Amorphous AlON,” 214th Electrochemical Society (ECS 2008), Oct.12-17, Honolulu, Hawaii, #2150 .
5. Matteo Meneghini, Nicola Trivellin, Lorenzo .-R. Trevisanello, Kenji Orita, Masaaki Yuri, Daisuke Ueda, Enrico Zanoni, and Gaudenzio Meneghesso, “Role of non-radiative recombination in the degradation of InGaN-based laser diodes” , 46th IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM 2008), Dec. 15-17, San Francisco, CA.

6. Matteo Meneghini, Gaudenzio Meneghesso, Enrico Zanoni, Nicola Trivellin, Kenji Orita, Shinichi Takigawa, Tsuyoshi Tanaka, and Daisuke Ueda” Recent results on the physical origin of the degradation of GaN-based LEDs and lasers” , Proc. SPIE 7939 (2010), Jan. 24, San Francisco, CA, 79390W
7. Nicola Trivellin, Matteo Meneghini, Enrico Zanoni, Kenji Orita, Masaaki Yuri, Tsuyoshi Tanaka, Daisuke Ueda, and Gaudenzio Meneghesso, “A review on the reliability of GaN-based laser diodes.” , IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS 2010), May 2-6, Anaheim, CA.
8. Masao Kawaguchi, Hideki Kasugai, Katsuya Samonji, Hiroyuki Hagino, Kenji Orita, Kazuhiko Yamanaka, Masaaki Yuri, Shinichi Takigawa, “Catastrophic-optical-damage-free InGaN laser diodes with epitaxially-formed window structure” , 22nd IEEE International Semiconductor Laser Conference (ISLC2010), Sept. 26-30, Kyoto, Japan, MC7.
9. Hiroshi Ohno, Kenji Orita, Masao Kawaguchi, Kazuhiko Yamanaka, and Shinichi Takigawa, “200mW GaN-based Superluminescent Diode with a Novel Waveguide Structure” , IEEE Photonics 2011 (IPC11), Oct.9-13, Arlington, Virginia.

(その他の国内会議発表)

1. 折田賢児、石田昌宏、中村真嗣、今藤修、油利正明、杉野隆、伊藤国雄、「N プラズマ照射による Mg ドープ GaN の Mg アクセプタ活性化」、第 59 回応用物理学会学術講演会 予稿集 1998. 9.
2. 石田昌宏、折田賢児、中村真嗣、今藤修、油利正明、杉野隆、伊藤国雄、「溝形ストライプ構造上への Al Ga N の再成長」、第 59 回応用物理学会学術講演会 予稿集 1998. 9.
3. 石田昌宏、折田賢児、中村真嗣、今藤修、油利正明、杉野隆、伊藤国雄、「溝型構造上への再成長による Ga N の貫通欠陥密度の低減」、第 46 回応用物理学会学術講演会 予稿集 1999. 3.
4. 中村真嗣、石田昌宏、折田賢児、今藤修、油利正明、杉野隆、伊藤国雄、「Ga N 系内部ストライプ型レーザのための埋め込み再成長技術の検討」、電子情報通信学会技術研究報告 CPM98 Vol.136-150 (1998), p. 89.
5. 石田昌宏、折田賢児、中村真嗣、今藤修、油利正明、杉野隆、伊藤国雄、「周期的溝型構造上への再成長による Ga N のエッチピット密度の低減」、第 59 回応用物理学会学術講演会

予稿集 1999. 9.

6. 石田昌宏、折田賢児、今藤修、油利正明、杉野隆、伊藤国雄、「溝形ストライプ構造上への AlGaIn の再成長」、電子情報通信学会技術研究報告 ED99 Vol.198-208 (1999), p. 21.
7. 北岡康夫、杉田和也、水内公典、笠澄研一、山本和久、高山徹、折田賢児、持田篤範、清水裕一、「SHG 青紫色レーザの現状」、電気学会 光・量子デバイス研究会 OQD-01 (2001), 53-62 号, P. 1
8. 北岡康夫、森川顕洋、横山敏史、杉田和也、山本和久、高山徹、折田賢児、持田篤範、清水裕一、「分布ブラッグ反射型半導体レーザーと導波路型波長変換素子を用いた高出力 SHG 青紫レーザー」、レーザー研究 30 号 (2002), P. 676.
9. 高瀬裕志、折田賢児、池戸教夫、福島康之、油利正昭、瀧川信一、「レーザーリフトオフ法による GaN フォトニック結晶の形成」、第 52 回応用物理学会学術講演会 予稿集 2005. 3.
10. 福島康之、高瀬裕志、薄田学、折田賢児、上田哲三、田中毅、「高 In 組成 InAlGaIn 活性層を有する Si 基板上高輝度紫外 LED」、電子情報通信学会技術研究報告 LQE2007 Vol. 57-79 (2007), p. 19.
11. 川口真生、春日井秀紀、左文字克哉、萩野裕幸、折田賢児、山中一彦、瀧川信一、「端面非吸収窓構造を用いた超高出力青紫レーザ」、電子情報通信学会技術研究報告 LQE2010 Vol. 114-128 (2010), p. 59.
12. 春日井秀紀、川口真生、左文字克哉、萩野裕幸、折田賢児、山中一彦、瀧川信一、「端面窓構造を用いた超高出力青紫レーザ」、第 58 回 春季応用物理学会学術講演会 予稿集 2011. 03.