

「プロセスインテグレーションによる
機能発現ナノシステムの創製」
平成 20 年度採択研究代表者

平成 21 年度 実績報告

藤岡 洋

東京大学 生産技術研究所 教授

自己組織化グラファイトシート上エレクトロニクスの開発

§ 1. 研究実施の概要

本研究では自己組織化グラファイトシート(ボトムアップ)基板を用いた新しい半導体(トップダウン)エレクトロニクスを展開するが、5年間でこのプロジェクトを終了するまでに、フレキシブル自己組織化グラファイトシート上へ、InGa_Nを用いた青色LEDや太陽電池といった半導体デバイスを作製し、その動作を実証する。

東京大学のグループはパルス励起堆積法に関する結晶技術開発とデバイス作製技術の開発、グラファイトシート上半導体の評価技術に関する研究を担当した。我々の平成21年度における最も特筆すべき成果として、**世界で初めてパルススパッタ法という安価な大面積成長手法を用いて多重量子井戸(MQW)構造を持つ青色 GaN-LED の試作成功が挙げられる**。この成果は、LEDの製造コストの大幅低減に直結するもので、将来の超低価格 LED 照明や大面積 GaN 発光・表示素子、低価格高効率多層化合物半導体太陽電池、低価格 GaN パワー素子等の新デバイスの実現に道を開くものと期待される。この試作は一般的なサファイア基板を用いて行われたが、来年度は開発した技術をグラファイトシートに適用し、グラファイト上 LED の試作を目指す。この他、結晶成長技術に関しても、電子線回折ピークの半値幅として 0.5° を切るような高品質 GaN 結晶や In 濃度 50%に達する高 In 濃度 InGa_N 成長技術も開発した。

一方、理論を担当する鳥取大のグループでは、第一原理計算を用いて、グラファイトなど二次元層状物質の表面上の三次元物質の成長を調べ、その一般論の構築を目指すことを目的として研究を行っている。平成 21 年度の研究成果として、グラフェン上に成長した窒化ガリウムの最安定構造を第一原理計算で求め、最安定は窒素終端窒化ガリウム(0001)として成長することを、窒化ガリウムの積層数依存性まで含めて明らかにした。また、グラフェン上に単原子吸着させた場合の、吸着原子の吸着の原子構造、電子構造を主要な64原子種について明らかにした。

§ 2. 研究実施体制

(1)「東大」グループ

- ① 研究分担グループ長： 藤岡 洋（東京大学、教授）
- ② 研究項目
自己組織化グラファイトシート上半導体成長技術と素子作製技術の開発

(2)「鳥取大」グループ

- ① 研究分担グループ長： 石井 晃（鳥取大学、教授）
- ② 研究項目
2次元物質上の3次元半導体の結合と成長の理論的解明

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

本研究では自己組織化グラファイトシート(ボトムアップ)基板を用いた新しい半導体(トップダウン)エレクトロニクスを展開するが、5年間でこのプロジェクトを終了するまでに、フレキシブル自己組織化グラファイトシート上へ、InGaNを用いた青色LEDや太陽電池といった半導体デバイスを作製し、その動作を実証することを目的としている。この目的を達成するために、東大グループ鳥取大グループが実験と理論の両面から研究を推進している。

東大グループは、反応性の高いグラファイトシートを基板として利用するために、パルス励起堆積法と呼ばれる、新しい低温結晶成長技術^(原著論文 4)を開発してきたが、平成21年度はIn濃度50%を超える高In濃度InGaNやInN等の成長技術を開発した。^(原著論文 1, 2, 3, 5, 6) これまでInGaNの成長においては、InNとGaNの相分離により高In濃度InGaNの実現が難しかった。このため、青色以外の高効率受発光は困難であったが、今回の低温成長による相分離抑制の結果は青色以外の緑色から赤外域に達する高効率LEDや高効率太陽電池の実現に向けた第一歩となる大きな成果と考えられる。また、実際の素子作製にはInGaNとGaNとの急峻なヘテロ構造の実現が重要となるが、パルス励起低温成長を用いることによって、極めて急峻な多層ヘテロ界面^(原著論文 7)を作製する技術を開発した。東大でプロセスを担当するグループは、グラファイト上半導体の結晶性評価技術開発を担当するグループやグラファイトシートの作製方法を開発する研究グループと協力して、電子線回折ピークの半値幅として 0.5° を切る高品質GaN結晶をグラファイトシート上に実現した。^(知財出願 1)

これらのユニットプロセス技術を統合して、東大のデバイス作製を担当するグループは、**世界で初めてパルススパッタ法という安価な手法を用いて多重量子井戸(MQW)構造を持つ青色GaN-LEDの試作に成功した。(図1)** この成果は、従来LEDの製造コストを大幅に下げるもの

で、将来の超低価格 LED 照明や大面積 GaN 発光・表示素子、低価格高効率の多層化合物半導体太陽電池、低価格 GaN パワー素子等の新デバイスの実現に道を開くものと期待される。この試作は一般的なサファイア基板上であったが、来年度は開発した技術をグラファイトシートに適用し、グラファイト上 LED の試作を目指していく。

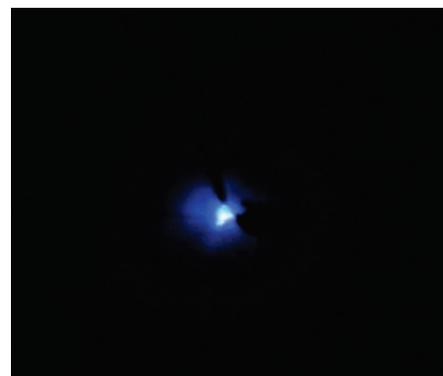
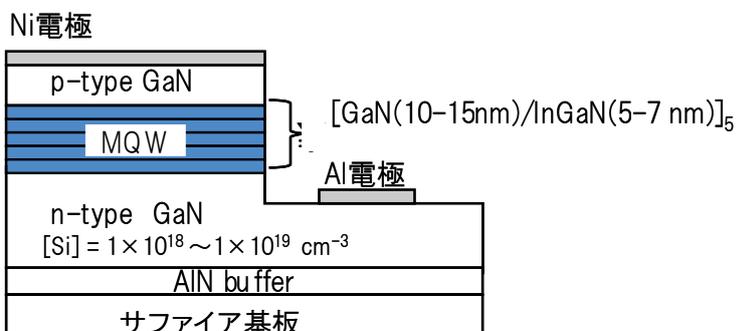


図1 パルススパッタ法を用いた多重量子井戸構造を持つ青色 GaN-LED の構造と発光

一方、理論を担当する鳥取大のグループでは、第一原理計算を用いて、グラファイトなど二次元層状物質の表面上の三次元物質の成長を調べ、その一般論の構築を目指すことを目的として研究を行っている。グラファイトは 2 次元層状物質であってそれぞれの層はグラフェンである。層と層の間の相互作用はきわめて弱いので、グラファイト表面への吸着系の取り扱い、ほぼ、グラフェンシート上への吸着系として扱って大差ない。そこで、21 年度は 20 年度に引き続いてグラフェンシート上に窒化ガリウムを載せた系の第一原理計算を行い、グラファイト基板表面上への窒化ガリウム成長を研究した。窒化ガリウムの層をガリウムと窒素によるバイレイヤーを 1 層として、20 年度は 2 層載せた場合の計算しか行わなかったが、21 年度は 2 層～5 層を積んだ系で計算した。その計算結果が以下の図2で、横軸が積層数、縦軸が形成エネルギーである。この結果から、窒素極性(図2の青)が安定に形成されることがわかり、また、積層数を増やしても、形成エネルギーはあまり変化がないことがわかる。

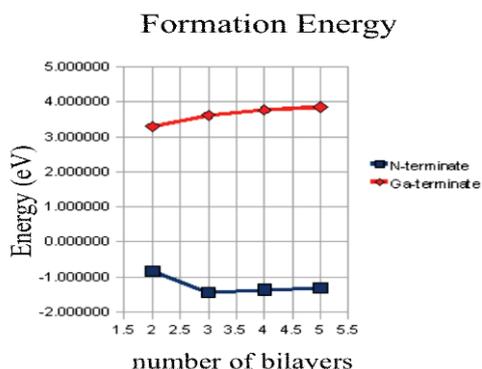


図2 窒化ガリウム形成エネルギーの積層数依存性

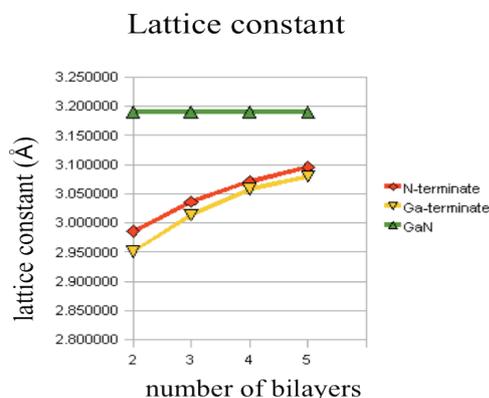


図3 グラフェンシート上窒化ガリウムの格子定数の積層数依存性(原著論文 1')

図3に示したのは、窒化ガリウム積層数による格子定数の変化である。グラフェンシート一枚に窒化ガリウムを2層～5層積み、最安定な格子定数を決めたのが図3で、積層数が増えるに従って、格子定数がバルクの窒化ガリウムの格子定数に近づいていくことがわかる。(原著論文1')

以上の結果から、グラフェン上に積層した窒化ガリウムは窒素終端表面を上にして成長するという、すでに東大グループの実験で示された実験事実を理論計算から説明することに成功した(印刷中の原著論文1'に発表)。また、グラファイト基板上に3次元構造を成長させる一般的な基礎として、グラフェン上に64種の原子種を単原子吸着させ、その吸着サイト、吸着エネルギー、価電子数を第一原理計算で決めた。以下にその成果の表を掲げる。この結果は現時点では未発表で、現在、論文を作成中である。図4はグラフェンシート上に単原子吸着させた場合の吸着エネルギーと吸着サイトを示す。金属原子など大部分の原子種はH6サイト(グラフェンの六角形の中心)に吸着するのに対し、気体原子などはブリッジサイトに吸着する。また、遷移金属原子ではdバンドが半分占有された原子種が最も結合が強いこともわかる。図5はグラフェン上に吸着した原子種の電子移動を計算したもので、電気陰性度を反映させた結果となっている。

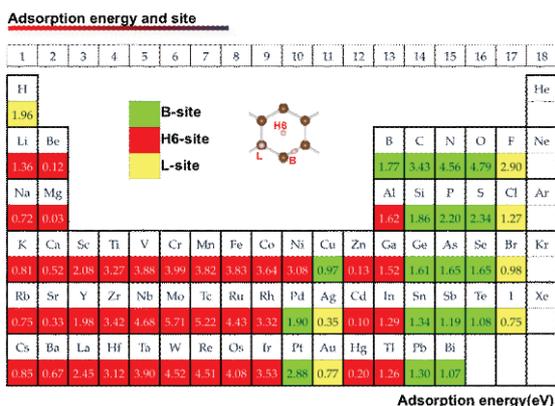


図4 グラフェン上の単原子吸着の吸着エネルギー

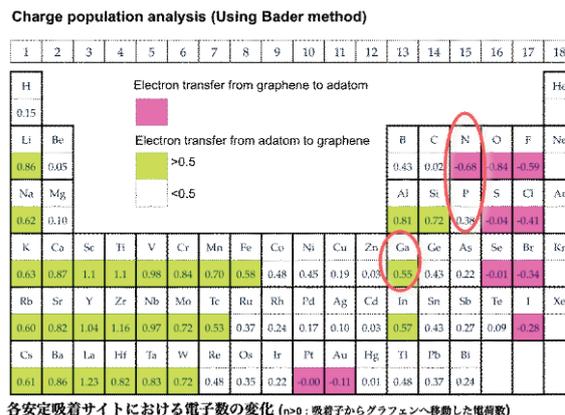


図5 グラフェン上に単原子吸着させた場合の、吸着原子の価電子数

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

「東大グループ」

(1) R. Ohba, K. Mitamura, K. Shimomoto, T. Fujii, S. Kawano, J. Ohta, H. Fujioka, and M. Oshima, "Growth of cubic InN films with high phase purity by pulsed laser deposition", J. Cryst. Growth 311 (2009) 3130.

DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2009.03.010

(2) R. Ohba, J. Ohta, K. Shimomoto, T. Fujii, K. Okamoto, A. Aoyama, T. Nakano, A. Kobayashi, H. Fujioka, and M. Oshima, "Epitaxial growth of high purity cubic InN films on MgO substrates using HfN buffer layers by pulsed laser deposition", *J. Solid State Chemistry* **182** (2009) 2887.

DOI: 10.1016/j.jssc.2009.08.002

(3) K. Shimomoto, A. Kobayashi, K. Ueno, J. Ohta, M. Oshima, H. Fujioka, H. Amanai, S. Nagao, and H. Horie, "Room-temperature epitaxial growth of high-quality m-plane InGaN films on ZnO substrates", *Phys. Status Solidi Rapid Research Letter* **3** (2009) 124.

DOI: 10.1002/pssr.200903072

(4) J. Ohta, K. Sakurada, F.- Y. Shih, A. Kobayashi, and H. Fujioka, "Growth of group III nitride films by pulsed electron beam deposition", *J. Solid State Chem.* **182** (2009) 1241.

DOI: 10.1016/j.jssc.2009.01.028

(5) K. Shimomoto, J. Ohta, , T. Fujii, R. Ohba, A. Kobayashi, M. Oshima, and H. Fujioka, "Epitaxial growth of InN films on lattice matched EuN buffer layers", *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 4483.

DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2009.08.020

(6) T. Kajima, A. Kobayashi, K. Shimomoto, K. Ueno, T. Fujii, J. Ohta, H. Fujioka, and M. Oshima, "Layer-by-layer growth of InAlN films on ZnO (000-1) substrates at room temperature", *Applied Physics Express* **3** (2010) 021001.

DOI: 10.1143/APEX.3.021001

(7) T. Fujii, A. Kobayashi, K. Shimomoto, J. Ohta, M. Oshima, and H. Fujioka, "Structural Characteristics of GaN/InN Heterointerfaces Fabricated at Low Temperatures by Pulsed Laser Deposition", *Applied Physics Express* **3** (2010) 021003.

DOI: 10.1143/APEX.3.021003

「鳥取大グループ」

(1') A.Ishii, T.Tatani, H.Asano, and K.Nakada, "Computational study for growth of GaN on graphite as 3D growth on 2D material", *phys.stat.sol. (c)* **7**, 347 (2009).

DOI: 10.1002/pssc.200982430

(4-2) 知財出願

① 平成21年度特許出願件数 (国内 1 件)

② CREST 研究期間累積件数 (国内 1 件)