

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、プロジェクト終了までに、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標とする。

東京大学のグループは、パルススパッタ堆積法によ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ている。東大グループの本年度における特筆すべき成果として、**グラファイトシート上への青色 LED 試作成功**が挙げられる。これは、グラファイトシート上における半導体素子の動作を世界で初めて実証したものである。この他、低温結晶成長技術による InGaN 及び GaN の高品質化に成功し、グラファイト基板上ではなく、通常の基板上ではあるが、パルススパッタを用いて**世界初の InGaN フルカラー発光素子の試作に成功**した。来年度以降は、グラファイトシート上にフルカラー発光素子や太陽電池、電子素子などの試作を行っていく。

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 年度に計算したグラフェン 1 枚の上に GaN が窒素面で成長するという研究成果を基に、平成 22 年度では、これがグラファイト基板上でも同様に成長することと、InN や AlN の成長の計算、グラフェン/グラファイト上に吸着する様々な原子種の計算を行った。グラファイト基板は 2 層グラフェンで代用して計算し、グラフェン一枚と GaN 成長の様子がほとんど変わらないことを確認した。これは様々な原子種の吸着でも同様である。原子吸着はスピン偏極も考慮し、遷移金属元素の大部分は磁性を示して吸着することが計算で明らかになった。また、AlN は恐らく GaN と同様にグラファイト基板表面上に成長するが、InN は成長しない可能性があることを示した。

## §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 (東京大学生産技術研究所、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・大学院工学研究科、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。

本年度、東大グループでは、グラファイト上半導体素子作製を実現するためにパルススパッタ堆積法(PSD 法)による高品質 GaN 薄膜の作製のための結晶成長プロセスと評価技術の基礎確立と、グラファイトシート上への発光素子試作を行った。具体的には、プロセス技術として PSD 法による反応バリア層、PN 制御、多層膜技術など高品質半導体結晶作製技術の開発を、また、グラファイトシート上への発光素子としては青色領域の発光ダイオードを試作した。

PSD 法は安価で大面積化可能な薄膜成長手法であるが、素子作製のためには成長した半導体薄膜のさらなる高品質化が必要である。そこで、基板前処理技術や薄膜成長条件を精密に制御することで、PSD 法による高品質 GaN 薄膜成長プロセスの確立を試みた。その結果、従来の有機金属気相成長法や分子線エピタキシー法などを用いた場合と同等の電気特性や光学特性を有する高品質 GaN 薄膜の成長が可能となった(A-11)。この成果は、安価で大面積化が可能なスパッタリングプロセスにおいても、高品質な半導体薄膜を得られることを示した初めての例であり、PSD 法が受発光素子のみならず電子素子の作製にも有望な結晶成長手法であることを示している。

従来、InGaN 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ため、青色以外の高効率受発光素子の作製は困難であった。一方、本研究では、PSD 法による低温結晶成長技術を用いれば相分離反応を抑制でき、高品質 InGaN 薄膜の作製が可能であることを見出してきた(A-3, A-4)。そこで、本年度において、様々な In 組成の InGaN を活性層に用いた LED 構造作製



図1 パルススパッタ法によって作製した窒化物半導体フルカラー発光ダイオード

プロセスを開発したところ、従来型の基板上ではあるが、図1に示すように**青、緑、赤色の電流注入発光を示すフルカラーLEDの作製に成功した**。この成果は、PSD 法による低温結晶成長技術を用いれば、青色以外の緑色から赤外域に対応する素子を作製でき、従来手法では困難であった長波長領域の高効率 LED や高効率太陽電池の開発が可能であることを示している。

さらに、これまでに開発した結晶成長プロセス・デバイスプロセスを統合して、**グラファイトシート上に世界で初めて青色 LED を試作することに成功した**。この素子からは、図2に示すように明瞭な青色発光が観察された。この成果は、グラファイトシート上において半導体素子動作を実証した世界初の例であり、将来の超低価格 LED 照明や大面積 GaN 発光・表示素子、低価格高効率半

導体太陽電池、低価格 GaN パワー素子等のグラファイト上エレクトロニクス実現に道を開くものと期待される。

また、平成22年度は東大のグループと東北大学寒川研究室との共同研究として中性粒子ビームを用いたダメージフリー窒化物半導体素子作製プロセスの開発を実施している。東大では東北大で使用する中性粒子ビーム評価試料を作製した。



図 2 グラファイトシート上に作製した青色発光ダイオード

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 年度に計算したグラフェン 1 枚の上に GaN が窒素面で成長するという研究成果を基に、平成 22 年度では、これがグラファイト基板上でも同様に成長することと、InN や AlN の成長の計算、グラフェン/グラファイト上に吸着する様々な原子種の計算を行った。

グラフェンで代用させたグラファイト基板上に GaN を成長させる計算で、平成 21 年度の計算は原子層 2~5 層の GaN を載せた場合の計算だったが、今年度はバルク GaN がグラファイト基板上で窒素終端で成長することを示した。その代表的な結果を図3に示す(論文 B-4)

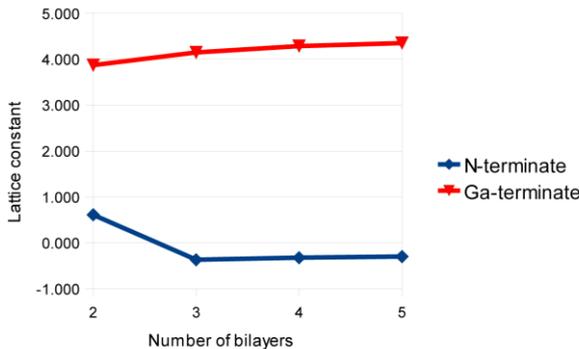


図 3 グラファイト基板上の窒化ガリウム積層数と格子定数の関係

また、グラファイト基板は 2 層グラフェンで代用して計算し、グラフェン一枚と GaN 成長の様子がほとんど変わらないことを確認した。グラフェンが GaN の吸着によって120%に格子定数が伸ばされる計算も実際に行い、120%伸ばされてグラフェンがグラフェンを保っていて、グラファイトの下層に歪みを及ぼさないことも計算で確認した。図4が計算結果3次元図にしたものである(論文 B-5)また、AlN は恐らく GaN と同様にグラ

ファイト基板表面上に成長するが、InN は成長しない可能性があることを示した。

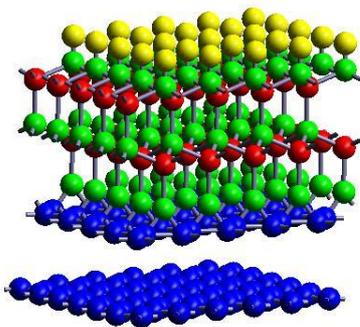


図 4 窒化ガリウム/グラファイト基板の界面構造模式図

表 1 各原子の吸着エネルギー

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
H																	He	
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
1.36	0.12												1.77	3.43	4.56	4.79	2.90	
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.72	0.03												1.62	1.86	2.20	2.34	1.27	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
0.81	0.52	2.08	3.27	3.88	3.99	3.82	3.83	3.64	3.08	0.97	0.13	1.52	1.61	1.65	1.65	0.98		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
0.75	0.33	1.98	3.42	4.68	5.71	5.22	4.43	3.32	1.90	0.35	0.10	1.29	1.34	1.19	1.08	0.75		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi				
0.85	0.67	2.45	3.12	3.90	4.52	4.51	4.08	3.53	2.88	0.77	0.20	1.26	1.30	1.07				

グラフェン 1 枚への吸着とグラファイトへの吸着が同じなのは様々な原子種の吸着でも同様である。原子吸着はスピン偏極も考慮し、遷移金属元素の大部分は磁性を示して吸着することが計算で明らかになった。スピンを含めない場合の各原子の吸着エネルギーが表1である(論文 B-1、B-2)。スピンを含めた場合の吸着エネルギーの計算結果もまとめ、その結果の一部を表2として掲げる。これは、スピンを考慮した場合としない場合とで吸着エネルギーの差が大きかったいくつかの遷移金属元素についての計算値で、右端に磁気モーメントも掲げてある。この結果はグラファイト表面の修飾やナノ構造形成、そして窒化ガリウム形成の際の不純物ドーピングなどに有益な計算結果である。

表2 代表的遷移金属元素の吸着エネルギーと磁気モーメント

adatom	migration	B-site	H-site	T-site	moment
Ti	0.78	1.76	2.55	1.77	1.65
V	0.45	1.46	1.91	1.41	1.36
Cr	0.12	0.65	0.77	0.65	4.16
Mn	0.14	-0.01	0.26	0.12	0.78
Fe	1.06	1.20	2.31	1.25	1.86
Co	0.73	1.88	2.61	1.83	0.92
Ni	0.43	2.22	2.65	2.17	0.00

## §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)

[A-1] K.Ueno, A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka, "Improvement in the crystalline quality of semipolar AlN (1-102) films using ZnO substrates with self-organized nanostripes", Appl. Phys. Express 3, 041002-1-3, 2010(DOI: 10.1143/APEX.3.041002)

[A-2] K.Ueno, A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka, "Structural properties of semipolar Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (1-103) films grown on ZnO substrates using room temperature epitaxial buffer layers", Phys. Status Solidi (a) 207, 2010 (DOI 10.1002/pssa.201026209)

[A-3] K. Shimomoto, A. Kobayashi, K. Ueno, J. Ohta, M. Oshima, and H. Fujioka, "Characteristics of thick m-plane InGaN films grown on ZnO substrates using

room temperature epitaxial buffer layers", *Appl. Phys. Express*, 3, 061001-1-3, 2010 (DOI: 10.1143/APEX.3.061001)

- [A-4] A. Kobayashi, K. Shimomoto, J. Ohta, H. Fujioka, M. Oshima, "Optical polarization characteristics of m-plane InGaN films coherently grown on ZnO substrates", *Phys. Status Solidi (RRL)* 4, No8–9, 188–190, 2010 (DOI 10.1002/pssr.201004204)
- [A-5] K. Ueno, A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka, "Structural and optical properties of nonpolar AlN (11<sub>2</sub>0) films grown on ZnO (11-20) substrates with a room-temperature GaN buffer layer", *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 100202-1-3, 2010 (DOI:10.1143/JJAP.49.060213)
- [A-6] T. Fujii, A. Kobayashi, J. Ohta, M. Oshima, H. Fujioka, "Structural characteristics of semipolar InN (11<sub>2</sub>l) films grown on yttria stabilized zirconia substrates", *Phys. Status Solidi A* 207, No. 10, 2269–2271, 2010 (DOI 10.1002/pssa.201026215)
- [A-7] T. Kajima, A. Kobayashi, K. Ueno, K. Shimomoto, T. Fujii, J. Ohta, H. Fujioka, and M. Oshima, "Room-temperature epitaxial growth of high quality m-plane InAlN films on nearly lattice-matched ZnO substrates", *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 070202-1-3, 2010 (DOI: 10.1143/JJAP.49.070202)
- [A-8] T. Fujii, K. Shimomoto, J. Ohta, M. Oshima and H. Fujioka, "Growth orientation control of semipolar InN films using yttria-stabilized zirconia substrates", *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 080204-1-3, 2010 (DOI: 10.1143/JJAP.49.080204)
- [A-9] K. Shimomoto, A. Kobayashi, K. Mitamura, K. Ueno, J. Ohta, M. Oshima, and H. Fujioka, "Characteristics of m-plane InN films grown on ZnO substrates at room temperature by pulsed laser deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 080202-1- 3, 2010 (DOI: 10.1143/JJAP.49.080202)
- [A-10] W. Liu, A. Kobayashi, S. Toyoda, H. Kamada, A. Kikuchi, J. Ohta, H. Fujioka, H. Kumigashira, and M. Oshima, "Band Offsets of Polar and Nonpolar GaN/ZnO Heterostructures Determined by Synchrotron Radiation Photoemission Spectroscopy", *Phys. Status Solidi B*, 1–4, 2010(DOI 10.1002/pssb.201046459)

[A-11] A.Kobayashi, S. Kawano, K. Ueno, J. Ohta, H. Fujioka, "Improvements in optical properties of semipolar r-plane GaN films grown using atomically flat ZnO substrates and room temperature epitaxial buffer layers", Jpn. J. Appl. Phys. 49, 100202-1-3, 2010 (DOI: 10.1143/JJAP.49.100202)

(鳥取大グループ)

[B-1] K.Nakada and A.Ishii, Solid State Commun. 151 (2010) 13-16 "Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation" (DOI:10.1016/j.ssc.2010.10.036 )

[B-2] Kengo Nakada and Akira Ishii, ICPS-30 (2010) proceedings "First-principles investigation of charge density analysis of various adatom adsorptions on graphene" (DOI: 印刷中 )

[B-3] A.Ishii, T.Tatani, H.Asano and K.Nakada, phys.stat.sol. (c) 7 347-350 (2010) "Computational study for growth of GaN on graphite as 3D growth on 2D material" (DOI: 10.1002/pssc.200982430)

[B-4] A.Ishii, T.Tatani and K.Nakada, phys.stat.sol. (c)8 (2011) 1585-1588 "Density Functional Calculation for growth of GaN on graphite as 3D growth on 2D material" (DOI: 10.1002/pssc.201000918)

[B-5] A.Ishii, T.Tatani, S.Hirai and K.Nakada, ICPS-30 (2010) proceedings "Growth of GaN on Graphite Substrate as Growth on Graphene using the Density Functional Thoery" (DOI: 印刷中 )