研 究

水素ラジカル照射による窒化ガリウム粉末の紫外発光特性の向上

小林 法夫^{☆1,2}, 叶 如彬^{☆1}, 渡辺 隆行^{☆2}, 石垣 隆正^{☆1,2}^{☆1}(独)物質・材料研究機構ナノセラミックスセンター, 〒305-0044 つくば市並木 1-1.^{☆2}東京工業大学総合理工学研究科化学環境学専攻, 〒226-8502 横浜市緑区長津田町 4259.Improvement of UV Luminescence Properties of Gallium Nitride Powder
by Hydrogen Radical IrradiationNorio Kobayashi^{☆1,2}, Rubin Ye^{☆1}, Takayuki Watanabe^{☆2} and Takamasa Ishigaki^{☆1,2}^{☆1}Nano Ceramics Center, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044, Japan.^{☆2}Department of Environmental Chemistry and Engineering, Tokyo Institute of Technology,
4259 Nagatsuta-cho Midori-ku, Yokohama 226-8502, Japan.

Received November 5, 2007

SYNOPSIS

Hydrogen plasma irradiation technique was applied to improve UV luminescence properties of commercial GaN powder which contained the dissolved oxygen in GaN lattice and a small amount of Ga₂O₃. RF induction thermal plasma of pulse-modulated mode was used to generate a high concentration of hydrogen radical species. The treatment of a green compact of GaN powder in the tail flame of Ar-H₂ PM-ICP gave rise to the increase of photo luminescent intensity at 380 nm. The strongest intensity was obtained when a GaN specimen was set in the plasma tail flame region, where the numerical analysis predicted the increase of hydrogen radical concentration and the decrease of heat flux. When the treatment time increased, partial decomposition of GaN took place in due to excess heat energy. A short time Ar-H₂ plasma irradiation gave the appropriate heating and the optimal emission efficiency. Raman scattering spectroscopy showed the impurity Ga₂O₃ in plasma-irradiated specimens.

KEY WORDS

RF thermal plasma, pulse-modulation, gallium nitride, photoluminescence property

1 緒 言

窒化ガリウム(GaN)はウルツ鉱型の結晶構造を持つワイドバンドギャップ半導体で、室温におけるバンドギャップは3.4 eVである。耐熱性を有し、青色から紫外光領域の光電子デバイスに適しており、GaN系薄膜は青色発光ダイオードとして利用されている¹⁾。また、GaNが持つ光触媒効果を利用し、水を電気分解して水素ガスを発生させるなどの応用研究が行われている²⁾。

発光材料として優れた特性を持つGaN粉末は大面積デバイスへの使用が検討されており、発光特性の制御されたものはディスプレイ用蛍光体への応用が考えられる。窒化ガリウムの発光特性は結晶中の格子欠陥に影響され、フォトルミネッセンス(PL)では近紫外領域にあるバンド端の発光以外にも格子欠陥や不純物に起因する発光が見られる³⁾。波長620–690 nm領域の赤色発光のメカニズムは十分な研究が行われていないが、格子欠陥による電子–正孔対の再結合が原因と考えられる^{4,5)}。窒化ガリウムに水素を照射することで、非発光再結合

の原因となる欠陥と水素が結びついて、格子欠陥の不活性化、あるいはバンド端発光効率の向上に寄与することが第一原理バンド計算により予想されている⁶⁾。また、過渡容量分光法により格子欠陥と水素が結びついた欠陥対の形成と、バンドギャップの変化が示唆されている⁷⁾。実際に低圧プラズマによる水素照射と外部熱源からの加熱処理を組み合わせることで、MBE法で合成した高純度GaNエピ薄膜中の格子欠陥による電子–正孔対の再結合発光を抑えられたことが報告されている⁸⁾。

高周波誘導熱プラズマはコイル電流をパルス変調することによりミリ秒オーダーでプラズマの発生状態が変化する^{9,10)}。パルスオン、オフにともなうプラズマ温度の急激な変化はプラズマに非平衡性を導入する効果があり、化学活性なラジカル濃度やプラズマ温度を時間制御することができる¹¹⁾。パルス変調高周波誘導熱プラズマを酸化亜鉛に照射し、試料の温度上昇を抑制しながら、水素を材料中に高濃度に溶解させて、酸化亜鉛中の格子欠陥を不活性化し、紫外領域で高発光効率

を持つ酸化亜鉛が得られている^{12,13)}。

数値シミュレーションを用いたプラズマ温度, 流れの分布の解析で, パルス変調 Ar-H₂ プラズマの時間的, 空間的な熱挙動, 化学的な非平衡性が予想されており, プラズマの高エネルギーを制御して, 高い化学反応性の利用に最適な照射位置が存在することが示された^{14,15)}。最適な照射位置でプラズマ処理を行えば試料の温度上昇を抑制して, 高濃度の水素ラジカル照射ができる。本実験では, 高濃度の水素ラジカル源としてパルス変調 Ar-H₂ 高周波誘導熱プラズマを利用した。Ar-H₂ 熱プラズマを酸化物および格子中酸素を多量に含む窒化ガリウム粉末の圧粉体に照射して, プラズマ照射位置と照射時間による圧粉体の発光特性の変化を調べた。

2 実験方法

市販の窒化ガリウム粉末(4N up-metal basis, Aldrich, U.S.A.)を一軸成型した厚さ約1 mmの圧粉体に, パルス変調 Ar-H₂ プラズマを照射した。反応装置の概略図とプラズマ照射位置を Fig.1 に示す。

プラズマ発生部は石英の二重管構造となっており, 石英管の長さは160 mm である。内管外管の隙間に水を流すことで石英管を冷却している。石英管の内管と外管の直径はそれぞれ55, 70 mm である。高周波誘導コイルとして, 水冷した銅管が石英管の周りに13巻きされている。プラズマ発生ガスはトーチ上部のガス流量コントローラーを通して, 石英管の内壁に沿ってらせん状に供給される。水素とアルゴンの混合ガスをプラズマ発生ガスとして用いて, 反応容器内の圧力は26 kPa で一定に保持した。ガス流量はそれぞれ水素流量6 l/min, アルゴン流量98 l/min である。

固体素子インバータ電源(MP-22CDY, 電気興業株)からパルス化した高周波出力をプラズマトーチに導入してパルス変

調プラズマを発生させた。この電源は周波数1 MHz, 最大電力22 kW であり, 90% 近い電気的結合効率を持つ。高周波電力はシグナルジェネレータ(8116A, Agilent, U.S.A)の外部パルス信号によって変調される。高周波コイル電流にミリ秒オーダー周期でパルス変調を与えた場合の供給電力はハイレベル, ローレベルでそれぞれ13 kW, 4 kW である。13 kW の高温場10 ms と4 kW の低温場5 ms が繰り返し発生することで, 熱プラズマのイオン・中性粒子温度と電子温度との相違が大きくなり(熱的非平衡性), かつ, イオン・中性粒子・電子濃度は, これらの生成・消滅反応によって速度論的に支配される(化学的非平衡性)¹⁴⁾。

窒化ガリウム圧粉体はモリブデン合金製の上下位置可変式水冷ホルダーに設置し, プラズマ照射位置をコイル下端から75, 80, 85 mm とした。この領域ではプラズマはパルス変調することによりプラズマ温度が低下し, 水素ラジカル濃度が増大する。特に位置75 mm では, パルス変調しない場合と比較してプラズマ温度, 水素ラジカル濃度の相対変化が最も大きいことが数値解析から予想された¹⁵⁾。プラズマ照射時間を5分に固定して照射位置を75, 80, 85 mm と変化させた。また, 照射位置75 mm でのプラズマ照射時間を2.5, 5, 10分と変化させた。

粉末 X 線回折測定(RINT2200, 株式会社リガク)と酸素窒素定量分析(EMGA-550, 株式会社堀場製作所)の結果から, 市販窒化ガリウム粉末中の酸化ガリウム(Ga₂O₃)の含有率と窒化ガリウム結晶中の酸素の固溶率を見積もった。市販窒化ガリウム粉末に市販Ga₂O₃粉末を任意割合で添加・混合してXRD測定を行い, 添加割合とGa₂O₃, GaNのピーク強度比の関係を求めて, 市販窒化ガリウム中のGa₂O₃の含有率を求めた¹⁶⁾。また, 酸素窒素分析では, 市販窒化ガリウム粉末中に含まれる酸素及び窒素を不活性ガスーインパルス加熱融解法により抽出し, 酸素含有率を一酸化炭素として赤外検出器にて, 窒素含有率を熱伝導度検出器にて測定した。市販の窒化ガリウム粉末は酸化物と窒化物の混合粉末であり, Ga₂O₃が10 mol%程度含まれ, 窒化ガリウム中には酸素が15%程度固溶していた。プラズマ照射圧粉体の発光特性はPLで評価した。PL測定(Renishaw plc., U.K.)は波長325 nmのHe-Cdレーザを励起光源として用いて室温で計測した。試料表面の組成評価はラマン散乱分光法で行った。

3 結果と考察

実験に使用した市販窒化ガリウム粉末にGa₂O₃が含まれていることがXRDで確認されているので, 窒化物と酸化物のPLピークを区別する必要がある。Ga₂O₃のバンドギャップは4.8 eV であり, バンド端の発光波長は約260 nm に相当する。また, 格子欠陥を含むGa₂O₃は波長364, 420, 500 nm の発光がみられる¹⁷⁾。市販のGa₂O₃粉末(5N, 株式会社高純度化学研究所)のPL発光波長を測定したところ, 波長580 nm にブロードな発光がみられた(Fig.2)。今回使用した市販窒化ガリウムにおいて観測された発光は波長380, 650, 760 nm 付近なのでGa₂O₃の

Fig.1 Schematic of the RF plasma torch and the sample position in the reactor.

Fig.2 PL spectra of the Ga_2O_3 and no-irradiated GaN compact, compacts irradiated at the sample position of 75, 80 and 85 mm below the RF coil for 5 minutes.

Fig.3 Powder XRD patterns for no-irradiated GaN compact and compact irradiated at the sample position of 75 mm below the RF coil for 5 minutes.

発光の寄与はなく窒化ガリウムからの発光と考えられる。

プラズマ未照射試料と照射位置 75 mm で 5 分間プラズマ照射した試料の XRD 回折パターンを Fig.3 に示す。プラズマ照射による構成相の変化を評価するために、未照射試料と照射試料の XRD 測定を行ったが、回折パターンに変化が見られなかった。ごくわずかな深さしか水素は拡散しないので、試料全体としての構成相の割合に影響しなかった。そこで、試料表面の組成評価はラマン散乱分光法で行った。紫外線に対する窒化ガリウムの吸収係数や窒化ガリウムからの脱出深さなどを考慮すれば、ラマン散乱分光法は試料表面の 100 nm 程度の深さの変化を分析できる。

Fig.4 Raman scattering spectra of the no-irradiated GaN compact and compacts irradiated at the sample position of 75, 80 and 85 mm below the RF coil for 5 minutes.

水素プラズマ照射による窒化ガリウムへの水素溶解と酸化ガリウムの除去には水素ラジカル濃度とプラズマ温度が関係すると考えられるので、プラズマ照射位置と照射時間を変えることによってそれらを制御した。

プラズマ照射位置による発光特性の変化を PL で評価した。波長 650 nm の発光強度で規格化した PL 発光強度比の変化を Fig.2 に示す。プラズマ未照射の窒化ガリウム圧粉体は、バンド端の発光波長に近い 380 nm でわずかに発光が見られ、最大発光強度は波長 650 nm 付近であった。波長 650 nm 付近の発光は格子欠陥に起因する発光と考えられる⁴⁾。水素ラジカル濃度が高い照射位置 75 mm では発光特性に変化が現れた。プラズマ照射位置 75 mm の試料は 650 nm 付近の発光が抑えられ、相対的に波長約 380 nm の発光と、その 2 次光である波長 760 nm の発光が明瞭に見られるようになった。水素照射によって可視発光や非発光再結合の原因となる格子欠陥と水素が結びついて、格子欠陥が電子-正孔対の消滅に寄与する割合が減少したと考えられる⁸⁾。今回使用した試料と同様に酸素が固溶した窒化ガリウムであっても、バンド端の発光波長に近い 380 nm の発光が示されているが、可視波長領域での発光は見られない¹⁸⁾。酸素の固溶にかかわらず水素プラズマ照射が窒化ガリウム中の格子欠陥と水素の結合に寄与して可視発光が抑制されたことが示唆される。

プラズマ照射による圧粉体表面組成の変化を評価するためにラマンスペクトル分析を行った。Fig.4 に照射位置によるラマンスペクトルの変化を示す。文献によって調べた GaN と

Ga_2O_3 のピーク位置を図中に示す^{19,20)}。プラズマ未照射試料のラマンスペクトルには酸化ガリウム Ga_2O_3 が含まれている。プラズマ照射位置85 mmではわずかに酸化物のピークがあるが、照射位置80 mm, 75 mmとプラズマフレームに近い位置では、酸化物のピークが消えて窒化物のピークのみ観察された。高濃度の水素ラジカルと反応場の温度制御によって圧粉体表面の酸化物が除去されたと考えられる。酸化物の除去には、数値解析によって予想された照射位置75 mmでの高濃度の水素ラジカルと表面反応のための熱エネルギーが必要であることが示唆された。

圧粉体に対するプラズマの熱的影響を調べるために照射位置を75 mmに固定して照射時間を変えて発光強度比の変化を調べた。照射時間によるPL発光強度比の変化をFig.5に示す。水素プラズマをわずか2.5分程度照射することで、バンド端の発光波長付近380 nmの発光強度比が0.65程度まで向上した。水素照射によって窒化ガリウム結晶中の格子欠陥や不純物準位に起因する発光が抑えられて、バンド端の発光波長付近の発光が相対的に強くなった。照射時間を増やすことでバンド端の発光強度比が低下した。照射時間増加による発光強度比の低下は窒化ガリウムの熱的ダメージによるものと考えられる。

Fig.6に照射時間によるラマンスペクトルの変化を示す。いずれの試料も原料中に含まれている酸化ガリウムのピークがなくなり、窒化ガリウムのピークのみ観察されたので、水素プラズマ照射により酸化物が除去されたことが示された。照射時間10分の試料は窒化物のスペクトルがブロードになり

ピークシフトすることが確認された。照射時間の増加にともなう、熱的ダメージによる結晶性の低下と格子欠陥生成が起こり、スペクトルがブロードになりピークシフトしたと考えられる。

著者らは酸化亜鉛にパルス変調熱プラズマを用いた水素ラジカル照射をすることで、格子欠陥などによって形成されたドナー準位やアクセプター準位を不活性化し、紫外領域のバンド間遷移発光効率を改善したことを報告している^{12,13)}。酸化亜鉛の発光特性の向上は、熱プラズマをパルス化することで熱的ダメージによる格子欠陥生成を抑えて、結晶中に高濃度の水素原子をドーピングすることで実現された。窒化ガリウムでも同じように、パルス変調熱プラズマを用いた水素ラジカル照射によって非発光再結合の原因となる格子欠陥と水素が結合し、発光特性が変化することが示唆された。

4 結 言

本実験ではパルス変調高周波誘導熱プラズマで、市販の窒化ガリウム粉末中の酸化物と窒化ガリウム結晶中の酸素の除去、あるいは格子欠陥や不純物による発光を抑制して、窒化ガリウムのバンドギャップに相当する波長付近の発光を効率化することができた。理論的に解析された水素ラジカル濃度が高く、プラズマ温度の比較的低い位置で、窒化ガリウムにパルス変調高周波 Ar- H_2 プラズマを照射することで、熱的損傷を抑えながら、酸素の除去と格子欠陥の発光抑制が実現でき、発光効率が向上することが示された。

Fig.5 PL spectra of the no-irradiated GaN compact and compacts irradiated for different plasma irradiation time of 2.5, 5 and 10 minutes at the sample position of 75 mm below the RF coil.

Fig.6 Raman scattering spectra of the no-irradiated GaN compact and compacts irradiated for different plasma irradiation time of 2.5, 5 and 10 minutes at the sample position of 75 mm below the RF coil.

文 献

- 1) S.Nakamura, T.Mukai and M.Senoh: "High-Power GaN P-N Junction Blue-Light-Emitting Diodes", Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, **30**(1991)L1998-L2001.
- 2) K.Fujii and K.Ohkawa: "Hydrogen gas generation by splitting aqueous water using n-Type GaN photoelectrode with anodic oxidation", Jpn. J. Appl. Phys., **44**(2005)L543-L545.
- 3) J.Neugebauer and C.G.Van de Walle: "Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN", Appl. Phys. Lett., **69**(1996) 503-505.
- 4) M.A.Reshchikov and H.Morkoç: "Luminescence properties of defects in GaN", J. Appl. Phys., **97**(2005)061301-1-95.
- 5) M.A.Reshchikov and H.Morkoç: "Luminescence from defects in GaN", Physica B, **376-377**(2006)428-431.
- 6) C.G.Van de Walle: "Interactions of hydrogen with native defects in GaN", Phys. Rev. B, **56**(1997)10020-10023.
- 7) A.Hierro, S.A.Ringel, M.Hansen, J.S.Speck, U.K.Mishra and S.P.DenBaars: "Hydrogen passivation of deep levels in n-GaN", Appl. Phys. Lett., **77**(2000)1499-1501.
- 8) T.W.Kang, S.H.Park, H.D.Cho, M.Y.Kwak, G.S.Eom and T.W.Kim: "Hydrogenation and annealing effect on GaN epilayers grown on sapphire substrates", Jpn. J. Appl. Phys., **37**(1998)4417-4418.
- 9) T.Ishigaki, X.Fan, T.Sakuta, T.Banjo and Y.Shibuya: "Generation of pulse-modulated induction thermal plasma at atmospheric pressure", Appl. Phys. Lett., **71**(1997)3787-3789.
- 10) R.Ye, T.Ishigaki and T.Sakuta: "Controlled generation of pulse-modulated RF plasmas for materials processing", Plasma Sources Sci. Technol., **14**(2005)387-396.
- 11) T.Ishigaki, N.Okada, N.Ohashi, H.Haneda and T.Sakuta: "Nonthermal and nonequilibrium effects in high-power pulsed ICP and application to surface modification of materials", Pure Appl. Chem., **74**(2002)435-439.
- 12) N.Ohashi, T.Ishigaki, N.Okada, T.Sekiguchi and I.Sakaguchi: "Effect of hydrogen doping on ultraviolet emission spectra of various types of ZnO", Appl. Phys. Lett., **80**(2002)2869-2871.
- 13) T.Ishigaki, N.Ohashi, H.Taguchi, R.Ye, H.Haneda and S.Ito: "Improved UV emission of zinc oxide through hydrogen doping in pulse-modulated high-power ICP", Thin Solid Films, **506-507**(2006)303-306.
- 14) R.Ye, T.Ishigaki, H.Taguchi, A.B.Murphy, H.Lange and S.Ito: "Characterization of the behavior of chemically reactive species in a nonequilibrium inductively coupled argon-hydrogen thermal plasma under pulse-modulated operation", J. Appl. Phys., **100**(2006)103303-1-10.
- 15) R.Ye and T.Ishigaki: "Nonequilibrium situations in a pulse-modulated Ar-H₂ inductively coupled thermal plasma for hydrogen doping", Thin Solid Films, in press.
- 16) F.H.Chung: "Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures", J. Appl. Cryst., **7**(1974)526-531.
- 17) E.S.Villora, T.Atou, T.Sekiguchi, T.Sugawara, M.Kikuchi and T.Fukuda: "Cathodoluminescence of undoped β -Ga₂O₃ single crystals", Solid State Commun., **120**(2001)455-458.
- 18) S.Cho, J.Lee, I.Y.Park and S.Kim: "Structural and optical properties of GaN fine particles prepared from GaOOH", Jpn. J. Appl. Phys., **41**(2002)5533-5537.
- 19) H.D.Li, S.L.Zhang, H.B.Yang, G.T.Zou, Y.Y.Yang, K.T.Yue, X.H.Wu and Y.Yan: "Raman spectroscopy of nanocrystalline GaN synthesized by arc plasma", J. Appl. Phys., **91**(2002)4562-4567.
- 20) H.J.Chun, Y.S.Choi, S.Y.Bae, H.W.Seo, S.J.Hong, J.Park and H.Yang: "Controlled structure of gallium oxide nanowires", J. Phys. Chem. B, **107**(2003)9042-9046.