

研究成果報告書

研 究 題 目		窒化物系半導体とカーボンナノチューブのヘテロ接合に関する物性および応用研究	実 施 年 度
			27、28 年度
代 表 研 究 者	所 属	山口大学 大学院創成科学研究科	
	氏 名	横川 俊哉	印

1. 研究の目的・背景

近年 LED 照明が普及している。そして LED の高効率化が進展する。しかしヘッドライトやプロジェクタから更にはスタジアム照明やトンネル・道路照明など世の中の大パワー照明への要求は強い。そしてこの LED の性能が更に向上すれば市場の拡大は加速される。GaN-LED における課題は発熱による効率の悪化、すなわち熱ドループがある。これによって大パワー化に限界が生じる。カーボンナノチューブは類にない高い熱伝導性と電気伝導性を持つと言われる。一般に高出力の LED では熱を、金バンプを用いて基板に逃がす構造を用いる。ここで金の十倍以上の熱伝導性をもち高い電気伝導性をもつカーボンナノチューブは放熱に有効と考えられ、GaN とカーボンナノチューブの接合で更なる高出力化、高効率化が期待される。そこで本研究ではまず GaN-LED の熱ドループ改善を目指し、GaN とカーボンナノチューブのヘテロ接合の物性を明らかにするとともに、LED の放熱実証を行うことを目的とする。本研究により照明用 LED のみならずパワートランジスタへの熱劣化抑制へも新たな道が開ける。また最近 GaN の光触媒効果を用いた水素発生が報告され、一方でカーボンナノチューブの水素吸蔵の報告もされている。本研究により GaN とカーボンナノチューブのヘテロ接合の物性が明らかになれば、光触媒効果による水素発生 GaN デバイスと水素吸蔵カーボンナノチューブの融合デバイスが実現でき、超小型モバイル発電・蓄電への応用も期待できる。

研究の将来を含めた全体構想としては、GaN とカーボンナノチューブのヘテロ界面の物性物理を明らかにし、照明用 LED およびパワートランジスタの放熱への応用実証を行うこと、次にはこの GaN とカーボンナノチューブのヘテロ界面の本研究の実績をベースに、将来的な GaN の光触媒による水素発生とカーボンナノチューブ吸蔵の融合デバイス応用に展開することである。

本助成の研究で明らかにすることは、GaN 上への金属カーボンナノチューブの形成とそのヘテロ構造の電気伝導特性を実験的に求め、バンド構造や電子状態を明らかにすること、金属カーボンナノチューブ電極のコンタクト抵抗などの電気特性を定量的に評価し、カーボンナノチューブヘテロ構造との相関を明確にすること、最後に高出力 LED に金属カーボンナノチューブを用いたデバイス構造設計を行い、LED 特性実証を行うことである。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

はじめに n 型 GaN 上に形成した金属多層カーボンナノチューブにおけるカーボンナノチューブ/GaN 界面の電気特性とバンド構造について解析を行った。n 型 GaN とカーボンナノチューブとの間の電流・電圧特性においてはショットキー特性（図 1）が得られた。そして熱電界放出モデルを用いてショットキー特性を解析し、障壁高さ ϕ_B は 0.737 eV となることが分かった。これによってさらに図 2 に示すバンド構造が明らかになり、金属多層カーボンナノチューブの仕事関数は 4.84 eV であることが分かった。そして一般に p 型 GaN 電極として用いられている Ni や Pd などの値に近い仕事関数値となることが判明した。これによってカーボンナノチューブ/p 型 GaN 界面においてはオーミック接触が実現でき、CNT を p 型 GaN の電極に応用できる可能性をまず見出した。（研究業績：学会発表 5，6）

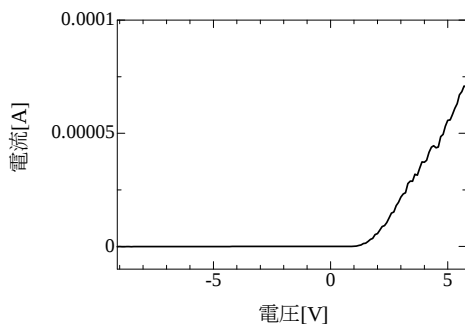


図 1. カーボンナノチューブ/GaN 界面の
ショットキー電流－電圧特性

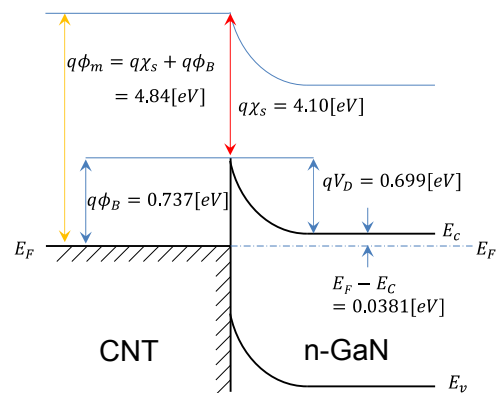


図 2. CNT/n-GaN エネルギーバンド図

次に p 型 GaN 電極への応用可能性から、p 型 GaN 上に金属性多層カーボンナノチューブを形成し、そのコンタクト抵抗などの解析を行った。そして表面処理の違いがコンタクト抵抗率に作用することが判明した。具体的な例を示すと表面処理を行わない場合は、コンタクト抵抗率は $8.8 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ であったが、p 型 GaN 表面を弗酸系薬液により処理を行うとコンタクト抵抗率は悪化し、 $2.2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}^2$ となった。しかし、塩酸系薬液により処理を行った場合は、 $2.6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ と実用上遜色のない良好な値が得られた。このようにバンド構造の基礎的知見と界面解析から、p 型 GaN と金属多層カーボンナノチューブのヘテロ界面における接触電気抵抗が低減でき、低コンタクト抵抗率の電極を実現した。（研究業績：学会発表 2，3，4）

最終的に、低コンタクト抵抗の電極を確認できたことから、高出力 GaN-LED におけるカーボンナノチューブ電極の実証を行った。電気・熱伝導特性の基礎的データベースを用いてデバイスシミュレーションによってカーボンナノチューブ電極の放熱構造を設計した。そして次に、実際の高出力 GaN-LED の試作・評価を行った。そして電流・電圧特性、大電流における光出力、発光波長の動きなどを調べ、その LED 特性とカーボンナノチューブの構造との相関を明らかにした。そして LED の総合的な高出力、高効率 LED 特性の実証を実現

した。カーボンナノチューブの構造に特性は依存するが、具体的な特性の例としては、電流-電圧特性の立ち上がり電圧は 2.7 V (図 3)、立ち上がり付近での抵抗は $1.3\text{ m}\Omega$ (図 4) と極めて良好な LED 特性が得られた。光出力は 1 W 近くの値が得られ、W 級出力の LED の実用化が期待される特性が実証された。(研究業績：学会発表 1)

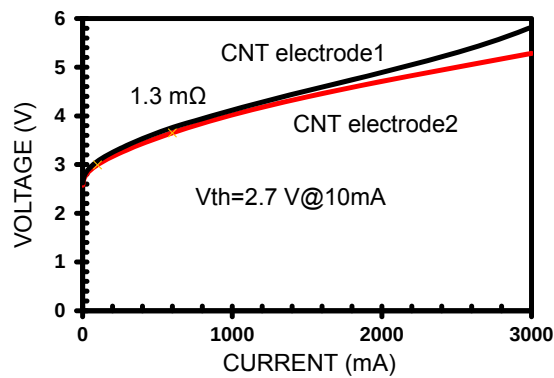


図 3 LED の電流-電圧特性

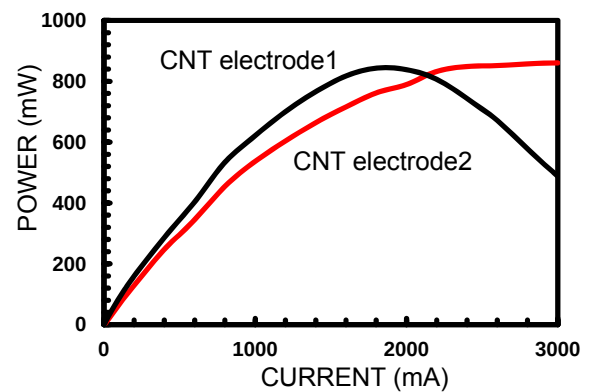


図 4 LED の電流-光出力特性

以上のように、GaN 上への金属カーボンナノチューブの形成とそのヘテロ構造の電気伝導特性を実験的に求め、バンド構造や電子状態を明らかにした。また金属カーボンナノチューブ電極のコンタクト抵抗などの電気特性を定量的に評価し、カーボンナノチューブヘテロ構造との相関を明確にした。最後に高出力 LED に金属カーボンナノチューブを用いた LED 構造設計を行い、LED 特性実証を行った。世界トップクラスの LED 特性が実証できたことにより、計画に対する達成率は 90%程度と考える。残る 10%は、実用化に必要な長期信頼性や安定性を課題とし、設備面で大学の限界はあるものの協力先も視野に今後本課題の解決も進める。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

消耗品のほとんどは計画通り、カーボンナノチューブを形成し、デバイスを試作するための原料（GaN 基板、CNT、窒素ガスおよびそのガスボンベ関連部材）、プロセス用部材（カーボンナノチューブの塗布用部材、化学処理用部材）の購入に充てた。計画に含まれていた分析共通機器使用料は他の財源から補うことができたため、およびカーボンナノチューブを用いた GaN-LED において予想以上の特性の向上が実現できたため、LED 特性の測定システムをその好特性に適応するための電気部品、光学部品（同軸プローブ針、ポジショナー（設備備品費）、精密ピンホールなど）が必要となり、その購入に充てた。これらの部品は当初の計画には入れてなかったが、これによって世界的にトップクラスの LED 特性が実証でき、大きく貢献した。

旅費は国内学会での発表、情報収集および研究協力先との議論に使用し、それらの議論を基にしてカーボンナノチューブを用いた GaN-LED の実証が実現し、その成果を発表することができた。

資料費、印刷費、謝礼金に関しては、申請時の計画も、使用実績もない。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

今回の助成期間では、高出力、高効率 LED におけるカーボンナノチューブ電極の原理実証はほぼ完了できた。次の段階の実用化には、長期信頼性や安定性がカーボンナノチューブ電極に求められる。そのため現在、カーボンナノチューブの形成方法の適正化、GaN の表面処理条件やカーボンナノチューブ熱処理条件など後処理条件の適正化、カーボンナノチューブ電極の LED 構造の安定化設計など、実用化に向けた取り組みも行っている。

今後の発展性としては、この GaN とカーボンナノチューブのヘテロ界面の研究実績をベースに、高出力、高効率 LED のみならずパワートランジスタの熱マネジメントへも新たな道が開ける。パワートランジスタは家電製品、ハイブリッド・電気自動車、電車、太陽光発電、電力インフラなどに多く用いられ、その低消費電力化や大出力化、小型化が求められている。これらにも GaN とカーボンナノチューブの基本技術が大きく寄与すると考えられる。さらに将来的には GaN の光触媒による水素発生とカーボンナノチューブの水素吸蔵の融合デバイス応用にも展開を考えている。最近 GaN の光触媒効果を用いた水素発生が報告され、一方でカーボンナノチューブの水素吸蔵の報告もされている。本研究をベースに光触媒効果による水素発生 GaN デバイスと水素吸蔵カーボンナノチューブの融合デバイスが実現でき、超小型モバイル発電・蓄電への応用も期待できる。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学会発表

1. Toshiya Yokogawa, Syota Miyake “Electrode of metallic carbon nanotube for p-GaN and its application for LED” European Materials Research Society (E-MRS) 2017 Spring Meeting, May 22-26, 2017, Convention Centre of Strasbourg (Strasbourg, France), Symposia SEMICONDUCTORS O: Wide bandgap semiconductors for LEDs, solar and related energy technologies, May 24, 08:45 AM, O.8.2
2. Toshiya Yokogawa, Shota Miyake, Yuji Mouri, Masaharu Nakayama “Electrical property and band-structure in carbon nanotubes/GaN hetero-interface and thier application for p-GaN electrode” 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit, November 27 -December 2, 2016, Hynes Convention Center, Boston, Massachusetts (MRS), Symposium NM3— Nanotubes and Related Nanostructures, November 29, 2:30 PM, NM3.6.04
3. 二木佐知、前川順子、青木正彦、山本雄大、横川俊哉 ” AlGaIn/GaN ヘテロ構造における転位観察と歪解析” 第 6 4 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、2017 年 3 月 15 日(水) 17:45 ～ 18:00 [15p-503-15]
4. 横川 俊哉、三宅 祥太、毛利 裕治、中山 雅晴 ”カーボンナノチューブ/GaN 界面 p-GaN 電極への応用” 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、 朱鷺メッセ、2016 年 9 月 16 日（金） 9 : 30～11 : 30[16a-p5-24]
5. T. Yokogawa, S. Miyake, A. Yamashita “Characterization of electrical property and band-structure in carbon nanotube/GaN hetero-interface” NANOTECH 2016 CONFERENCE & EXPO, May 22-25, 2016, Washington DC (TechConnect), Carbon Nano Structures & Devices, Carbon Nano Structures: Electronics Applications, Tuesday May 24, 2:30 p.76-78 TechConnect Briefs 2016, TechConnect.org, ISBN 978-0-9975-1170- 3
6. 横川 俊哉、三宅 祥太、山下 輝、毛利 裕治、中山 雅晴 “カーボンナノチューブ/GaN 界面の電気特性とバンド構造の評価” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会、東工大 大岡山キャンパス、2016 年 3 月 19 日(土) 17:30 ～ 17:45 [19p-H121-15]

学術誌

1. Toshiya Yokogawa, Sachi Niki, Junko Maekawa, Masahiko Aoki and Masaki Fujikane “Dislocation Formation via an r-Plane Slip Initiated by Plastic Deformation during Nano-Indentation of a High Quality Bulk GaN Surface” MRS Advances, 1 巻, 58 号, 3847 頁～3852 頁, 2016 年, DOI:<https://doi.org/10.1557/adv.2016.165>