

加工シリコン基板上半極性・無極性面窒化物半導体の  
選択 MOVPE 成長に関する研究

谷川 智之

## 目次

第1章	序論.....	1
1.1	Si に対する化合物半導体開発の特徴 .....	1
1.2	III 族窒化物半導体の特徴と結晶成長技術.....	3
1.2.1	III 族窒化物半導体の物性.....	3
1.2.2	III 族窒化物半導体の結晶成長技術の進展.....	4
1.2.3	III 族窒化物半導体のデバイス応用.....	6
1.3	III 族窒化物半導体の課題.....	7
1.3.1	III 族窒化物半導体系光デバイスの波長領域の拡大に向けた課題.....	7
1.3.2	半極性、無極性面結晶の作製方法と課題.....	10
1.4	加工 Si 基板上窒化物半導体結晶の作製.....	11
1.4.1	選択成長技術.....	11
1.4.2	Si 微細加工技術と GaN 選択成長技術への適用.....	13
1.5	本研究の目的と本論文の構成.....	16
第2章	加工 Si 基板上への選択 MOVPE 成長.....	22
2.1	はじめに.....	22
2.2	基板加工プロセス.....	22
2.3	有機金属気相エピタキシャル成長法(MOVPE 法)の特徴.....	27
2.4	MOVPE 装置の概略.....	27
2.5	典型的な成長プロセス.....	30
2.6	まとめ.....	31
第3章	半極性・無極性 GaN の MOVPE 選択成長.....	33
3.1	はじめに.....	33
3.2	(11 $\bar{2}$ )Si 基板上半極性(11-22)GaN の選択成長.....	34
3.2.1	基板加工条件の最適化.....	34
3.2.2	NH <sub>3</sub> 流量が結晶に与える影響.....	36
3.2.3	成長圧力が結晶に与える影響.....	39
3.2.4	(11-22)GaN の表面平坦性.....	44
3.2.5	(11-22)GaN の CL 発光特性.....	45

3.3	(110)Si 基板上無極性(11-20)GaN の選択成長 .....	48
3.3.1	基板加工条件の最適化.....	48
3.3.2	成長条件の最適化.....	49
3.3.3	(11-20)GaN の表面平坦性.....	54
3.3.4	(11-20)GaN の CL 発光特性の評価.....	54
3.4	まとめ.....	55
第4章	選択再成長法による半極性 GaN の欠陥低減 .....	59
4.1	はじめに.....	59
4.2	選択再成長による半極性(11-22)GaN レイヤーの作製 .....	59
4.2.1	実験方法.....	59
4.2.2	ストライプ、グリッドパターン上の GaN 成長過程の観察.....	61
4.2.3	(11-22)GaN レイヤー上に再成長した結晶の転位伝搬特性.....	62
4.2.4	(11-22)GaN ストライプ上への選択再成長 .....	65
4.2.5	再成長した(11-22)GaN の光学的特性の評価.....	69
4.3	選択再成長による GaN ストライプの作製 .....	71
4.3.1	実験方法.....	71
4.3.2	(11-22)GaN ストライプの SEM、CL 観察 .....	71
4.3.3	断面 TEM 観察.....	72
4.4	まとめ.....	74
第5章	半極性・無極性 InGaN 結晶の選択成長 .....	77
5.1	はじめに.....	77
5.2	結晶面の異なる GaN ストライプ上への InGaN/GaN 多重量子井戸の選択成長	78
5.2.1	試料構造および成長条件 .....	78
5.2.2	InGaN/GaN MQW の膜厚分布 .....	79
5.2.3	拡散方程式を用いた気相中における濃度場の数値解析 .....	82
5.2.4	InGaN/GaN MQW の In 組成分布 .....	84
5.3	半極性 GaN ストライプ上 InGaN/GaN MQW の成長圧力・成長温度が与える膜厚・組成揺らぎの影響.....	86
5.4	半極性 InGaN/GaN MQW の発光特性.....	89
5.4.1	表面 PL 測定 .....	89
5.5	(1-101)InGaN/GaN MQW の TEM 観察および X 線回折測定.....	95

5.6	まとめ.....	98
第6章	半極性(1-101)GaN 上 InGaN 厚膜成長 .....	101
6.1	はじめに.....	101
6.2	実験方法.....	101
6.3	(1-101)InGaN/GaN の格子関係の観察 .....	103
6.4	(1-101)InGaN の格子緩和に関する考察.....	105
6.5	(1-101)InGaN/GaN の緩和過程と表面モフォロジーの相関 .....	110
6.6	まとめ.....	115
第7章	総括.....	117
謝辞	.....	123
研究業績	.....	124

# 第1章 序論

## 1.1 Si に対する化合物半導体開発の特徴

現代の我々の生活の大部分を支えているのは半導体材料を基にした電子機器である。この半導体技術の中核を担うのは Si 半導体を用いた集積回路、電子デバイスと化合物半導体を用いた光デバイス、高周波デバイス、大電力デバイスである。この発端は 1947 年に W. Shockley、J. Bardeen、H. Brattain によって発明されたトランジスタ、1959 年に J. Kilby により発明された集積回路である。1960 年代に Si 集積回路が作製されると、驚異的な速さでその集積度は増加し続けた。Si 系材料における電子デバイスは主にバルク基板に酸化膜などの成膜過程、回路を作るリソグラフィ、不純物を添加する過程により作製されるトップダウン方式である。そのため、これらのプロセスの微細化における精度の向上により集積度の増加が図られており、現在ではナノスケールのデバイスを作製することが可能となっている。この微細化を可能としているのはシリコンウェハがほとんど結晶欠陥を含まない高純度な結晶で素子を高密度に集積しても性能のばらつきが発生しないためであり、バルク単結晶を作製する結晶成長技術が根底を支えているとも言える。Si 系デバイスはトップダウン方式であるためにバルク成長技術はより高品質で大面積な結晶を得るための開発が行われた。結晶成長法はチョクラルスキー法(CZ 法)あるいはフローティングゾーン法(FZ 法)が用いられており、熔融したシリコンから単結晶化を行うことで高純度化を果たしている。

一方で化合物半導体技術は 1952 年に Welker によって化合物が半導体の特性を示すことが発見されたことを発端として開発が進められた<sup>1)</sup>。化合物半導体は多種の材料があるが、最も研究、開発が盛んで且つ産業界に大きく貢献したのは III-V 族系の化合物である。Si 系半導体材料は間接遷移型のエネルギーバンドをとるのに対し III-V 族半導体の多くは直接遷移型のエネルギーバンド構造を有するため光半導体材料としての利用が有望視された。また、GaAs を例にとると電子移動度が Si の 5 倍以上と高いことから高速動作の電子デバイスとしても注目された。光デバイスとして化合物半導体を用いる場合、

発光波長は材料のエネルギーバンドギャップにより決定されるため、バンドギャップが 1.4 eVであるGaAsは赤外線発光素子に向けて開発が進められた。一方で、GaPは赤色から緑色の発光素子に向けて開発が進められた。バンドギャップが 2.21 eVであるGaPは間接遷移ではあるが窒素を添加することで良好な発光特性を実現した<sup>2)</sup>。化合物半導体の特長は混晶半導体の組成を変化させることにより自由にバンドギャップや屈折率などを変化させることができ、混晶組成の異なる材料を積層させることでヘテロ接合の形成が可能な点にある。そのため化合物半導体のデバイス作製には結晶成長でナノスケールのデバイス構造を設計するボトムアップ方式が主に用いられる。研究初期段階ではpn接合型の発光ダイオード(Light Emitting Diode : LED)が開発され、1960年代にGaAsPを用いた赤色LED<sup>3)</sup>、GaAsPやGaPを用いた赤色LEDが作製された。これらのデバイスは非常に外部量子効率が低かったが、後にダブルヘテロ構造や量子井戸構造により効率の劇的な向上が見られた。

化合物半導体デバイスの開発ではエピタキシャル結晶成長技術が主役となった。これはSi系デバイスと比べ成長中に材料の混晶組成あるいは伝導制御を行う技術がデバイス特性の向上に重要であったためである。薄膜成長技術には主に液相エピタキシャル成長(Liquid Phase Epitaxy : LPE)法、気相エピタキシャル成長(Vapor Phase Epitaxy)法、分子線エピタキシャル成長(Molecular Beam Epitaxy : MBE)法に分類され、後者になるほど膜厚の制御性が高くなる。1960年代の研究初期段階ではLPE法が結晶欠陥の少ない結晶が得られやすく、特に光デバイスを作製するために用いられてきた。実際にGaAs/AlGaAsを用いた半導体レーザーダイオード(Laser Diode : LD)が実現されたのがLPE法である<sup>4)</sup>。しかしながら数 $\mu\text{m}$ 以下のエピタキシャル層を均一かつ再現よく成長させることが難しかった。これを解決したのが有機金属化合物を原料ガスとして用いた有機金属化合物気相エピタキシャル成長(Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy : MOVPE)法で、原料ガス流量やフローパターンを精度よく制御することで再現性よくデバイス構造が得られた。現在ではデバイス作製はMOVPE法あるいはMBE法が最も主流となっている。

## 1.2 III 族窒化物半導体の特徴と結晶成長技術

### 1.2.1 III 族窒化物半導体の物性

III 族窒化物半導体とは化合物半導体の一種で、V 族元素として窒素を用いた半導体であり、III 族元素としてホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウムを用いた窒化ホウ素(BN)、窒化アルミニウム(AlN)、窒化ガリウム(GaN)、窒化インジウム(InN)およびそれらの混晶を指す。表 1.1 に示すように、窒化物半導体のうち窒化ホウ素を除いた材料は六方晶でエネルギーバンド構造が直接遷移型であり、エネルギーバンドギャップが InN で 0.64 eV、GaN で 3.4 eV、AlN で 6.2eV と広いギャップを有する。これは混晶組成を変化させることで光の波長として深紫外領域から近赤外領域をカバーすることができ、他の材料と比較して非常に幅広い発光波長を実現しうる魅力的な材料である。特に高効率な青色 LED が実現されていなかったことから、1960 年代後半から AlGaAs を用いた赤色 LED、GaP を用いた緑色 LED に続いて青色 LED 用の材料として注目が集められた。また絶縁破壊電界は GaN で  $3.3 \times 10^6$  V/cm と GaAs の約 8 ~ 10 倍も大きい。電子移動度は  $1200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  とあまり大きくないが飽和電子速度が  $2.5 \times 10^7 \text{ cm/s}$  と大きく、ヘテロ構造によりバンドオフセットを利用できることから高周波デバイスやパワーエレクトロニクスデバイス用としても優れた特徴を有している。さらに熱的にも、化学的にも、機械的にも安定であり、GaAs のような有害物質を含まないことから環境に優しく高温、耐環境性、耐放射線デバイスとしての特徴も有している。III 族窒化物半導体と他の代表的な半導体の物性定数を表 1.1 に示す。

表 1.1 主な半導体の物性定数<sup>5)</sup>

材料	バンド ギャップ(eV)	比誘 電率	電子有効 質量/ $m_0$	電子移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	絶縁破壊電界 ( $10^6\text{V/cm}$ )	飽和電子速度 ( $10^7\text{cm/s}$ )	熱伝導率 ( $\text{W/cmK}$ )	遷移型
InN	0.6~0.7	15.0	0.04	4000	2.0	4.2	0.8	直接
GaN	3.4	9.5	0.22	1200	3.3	2.5	2.1	直接
AlN	6.2	8.5	0.29	-	-	2.0	2.9	直接
BN	6.1~6.4		0.26					間接
Si	1.1	11.8	0.19	1500	0.3	1.0	1.5	間接
GaAs	1.4	12.8	0.067	8500	0.4	2.0	0.5	直接
4H-SiC	3.3	10.0	0.3	1000	3.0	2.0	4.9	間接

### 1.2.2 III 族窒化物半導体の結晶成長技術の進展

III 族窒化物半導体の当初の研究の進展を支えたのは、塩化物を用いる化学気相成長技術(ハイドライド気相成長、hydride vapor phase epitaxy : HVPE)法であり、1970 年ごろから Maruska や Tietjen らにより結晶成長が試みられ、光吸収によるバンドギャップの測定<sup>6)</sup>、MIS 型 LED の試作<sup>7)</sup>が行われた。しかしこの時点での GaN 結晶には問題が山積していた。結晶成長において高品質な結晶を得るためには、格子整合する基板を用いることが当時の原則であり、AlGaAs や GaP 結晶はそれらのバルク結晶を基板とし、その上に成長されていた。GaN においては自然界に存在しない材料であり、異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長が必須とされた<sup>8)</sup>。代表的な成長用基板と GaN の諸物性を表 1.2 に示す。このように GaN と格子整合する基板は存在せず、熱膨張係数などの物性が異なることから成長後の結晶には非常に多くの貫通転位、積層欠陥を含み、また残留ドナー濃度も非常に高いため p 型結晶を得ることはできず、デバイスの実現には至らなかった。

高品質な GaN 結晶を得るきっかけとなったのは、1986 年に Amano らによって開発された MOVPE 法における低温緩衝層の導入であった<sup>9)</sup>。GaN を MOVPE 法で成長する際、低温 AlN 膜をバッファ層として導入することで結晶品質の劇的な改善に成功し、クラックやピットのない GaN 単結晶が得られることを見出した。結晶品質の向上とともに残留ドナー濃度も著しく低減したが<sup>10)</sup>、p 型結晶を得るのは困難であった。これは結晶中にドーピングした Mg が水素によって補償されている影響であることが後に分かった<sup>11)</sup>。p 型結晶を得るきっかけとなったのが、1989 年に Mg をドーピングした結晶に電子線照射アニールすることで低抵抗の p 型結晶が得られることを発見し<sup>12)</sup>、その後、熱アニールによっても p 型結晶が得られることが明らかになった<sup>13)</sup>。これらの技術をブレイクスルーとして、青色 LED、LD などのデバイスが実現し、近年では Blu-Ray Disc の LD、青色 LED、白色 LED などに実用化されるに至った。これらデバイスの特徴については次項で詳しく述べる。

低温緩衝層技術により結晶品質の向上に成功したものの、表 1.2 に示すように支持基板と GaN は格子定数、熱膨張係数などが大きく異なる。そのため結晶中には格子ひずみや熱ひずみ加わり、結晶表面には  $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  程度の非常に高密度の転位が発生する。他の III-V 族半導体の LED と比べ 6 桁程度も高密度であるのに、作製した試料が



高効率である<sup>14)</sup>のは、少数キャリアの拡散長が短いことが理由として指摘されている<sup>15)</sup>。しかしより高効率なLEDあるいはLDを作製するには転位密度を $10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以下にする必要があり、GaN 薄膜中の転位を2~3桁程度低減する必要があるため、次の中心的課題となった。転位を低減する技術として、主に二つの技術が開発された。その一つは中間層の導入である。GaN 成長中にSiN<sup>16)</sup>あるいは低温 GaN 層<sup>17)</sup>などの材料を挿入し歪を加えることで転位を屈曲させる効果が確認されている。

転位低減のもう一つの技術は選択成長(Selective Area Growth : SAG)技術<sup>18)</sup>と横方向成長(Epitaxial Lateral Overgrowth technology : ELO)技術である<sup>19)</sup>。選択成長とは、結晶表面をSiO<sub>2</sub>やSiN など成長用原料と反応しない材料を用いて部分的に被覆し、開口部からのみ結晶を再び成長させる手法をいう。この手法は目的がはっきりと分かれているが、ELO 技術と合わせた転位低減手法はNishinagaにより提案されたマイクロチャネル成長(MicroChannel Epitaxy : MCE)と呼んだ方が分かり良い。概念図を図 1.1 にしめす<sup>20)</sup>。格子定数の異なる基板の上に結晶を成長する際には、下地の結晶情報を引き継いでエピタキシャルな膜が得られるが、界面から無数の転位が発生し、これらも表面に伝搬する。このとき誘電体膜などアモルファスな膜で表面を覆い、細い線状の窓部のみから結晶情報を取り出し成長層に伝えることで、他の領域の欠陥を誘電体膜で遮断することができる。この微細窓から成長した結晶を図 1.1(a)のように横方向に成長することで下地結晶の転位をほとんど遮断し平坦な膜を得ることができる。あるいは図 1.1(b)のように縦方向に大きく成長させると欠陥をほとんど含まないナノコラムやナノウォールなどの立体構造を得ることができる<sup>21)</sup>。こうした ELO 技術を用いて現在では $10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以下の低転位結晶が得られており、GaN 基板の提供に至っている。

表 1.2 一般的な成長用基板の物性値と GaN との比較

	GaN	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	6H-SiC	Si (111)	GaAs (111)
結晶構造	WZ	コランダム	ZnS-6H	ダイヤモンド	ZB
格子定数 (Å)	a = 3.189 c = 5.185	a = 4.758 c = 12.99	a = 3.08 c = 15.17	a = 3.84 ((111)換算)	a = 3.997 ((111)換算)
格子不整合度 (%)	-	16.1	3.5	-17	-20.2
熱膨張係数 ( $10^{-6}/\text{K}$ )	$\Delta a/a = 5.59$ $\Delta c/c = 3.17^{22)}$	$\Delta a/a = 7.5$	$\Delta a/a = 4.3^{23)}$	$\Delta a/a = 2.73$ (300 K) $\sim 4.44$ (1300 K) <sup>24)</sup>	$\Delta a/a = 5.73$
熱膨張係数差 (%)	-	-25.5	33.1	105 (300 K) $\sim 25.9$ (1300 K)	2.44
GaN 結晶中の貫通転位密度( $\text{cm}^{-2}$ )	-	$10^8 \sim 10^{10}$	$10^8 \sim 10^9$ <sup>25)</sup>	$\sim 10^{10}$ <sup>26)</sup>	$\sim 10^9$

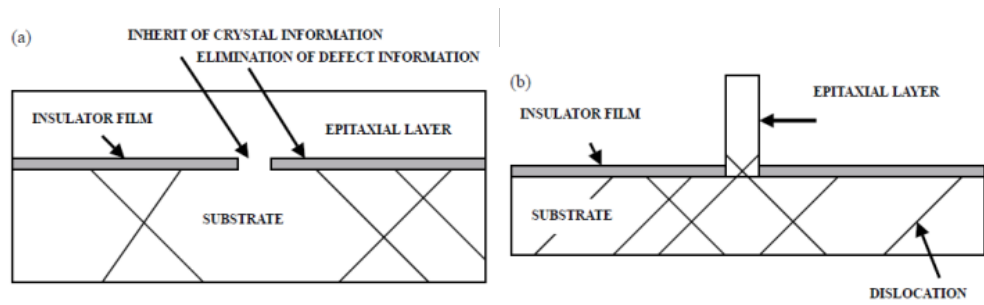


図 1.1(a)横方向マイクロチャネル成長と(b)縦方向マイクロチャネル成長の模式図<sup>20)</sup>

### 1.2.3 III 族窒化物半導体のデバイス応用

III 族窒化物半導体を用いた良質なデバイスが実現されたのは、結晶品質と p 型伝導制御性が改善された後であり、1989 年、pn 接合型 GaN LED が実現され<sup>27)</sup>、1995 年には青紫 LD も実現されている<sup>28)</sup>。同時に電子デバイスの作製も可能となり、1994 年には AlGaIn/GaN HFET が報告されている<sup>29)</sup>。実用化に向けて最もインパクトを与えたのは、やはり発光デバイスである。III 族窒化物を用い初めて青色発光を持つ LED が本格的に実用化したことで他の LED や蛍光体と合わせて様々な色を実現することが可能となった。LED の低消費電力、長寿命、小型という利点と相まって信号機や照明器具、大型ディスプレイ、自動車のランプなど多岐に渡って利用されるようになった。発振波長が他の LD と比較して短波長であるために光学ディスクの記録容量が DVD と比べて 5 倍以上と飛躍的に向上し、Blu-ray 用レーザ光源として利用されている。また受光デバイスとしては可視光領域に対して透明であることから紫外領域の波長に対するセンシングが有効であり、炎センサや太陽光中の有害紫外線センサなどへ利用される。

将来的なデバイスとしては高耐圧、高温動作可能で低損失のデバイス作製が期待されることからパワーデバイスやインバータ、コンバータ等への利用が可能であり、実現目前まで迫っている。また AlInGaIn の混晶組成により太陽光のスペクトルを網羅することができるため太陽電池としても大変魅力的な材料であるが、変換効率が既存の Si や GaAs などの太陽電池を上回ることができるかが実用化に向けて鍵を握っている。

## 1.3 III 族窒化物半導体の課題

### 1.3.1 III 族窒化物半導体系光デバイスの波長領域の拡大に向けた課題

これまで不可能とされてきた青色発光デバイスを実現した III 族窒化物半導体であるが、前述の通り  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  のバンドギャップは深紫外から近赤外と幅広く変化させるため、より短波長あるいは長波長の発光波長を持った光デバイスの作製が可能である。発光波長を拡大することができると既存のデバイスのさらなる高効率化や新規デバイスへの応用が期待できるが、その物性が与える様々な理由により課題は山積している。本項では  $\text{AlGaN}$  系および  $\text{InGaN}$  系において波長領域の拡大に伴う新たな応用と課題について述べる。

短波長領域では  $\text{AlGaN}$  を材料とした紫外発光素子の開発が試みられており、白色照明、高密度光記録用光源などに加え、殺菌や医療への応用が考えられ、その実現への期待が高い。紫外領域の光デバイスは、よりバンドギャップの広い材料を必要とするため、 $3.4\text{ eV}$  から  $6.2\text{ eV}$  と広い紫外領域をカバーする  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  を主軸としている。しかし波長が短くなるにつれて発光効率は急激に低くなる<sup>30)</sup>。高効率化が困難な理由は、 $\text{AlGaN}$  層の貫通転位密度が高いこと、 $\text{AlGaN}$  の p 型ドーピングが難しいこと<sup>31)</sup>、 $\text{GaN}$  層による光吸収が発生することなどが挙げられる。これらの解決に向けて現在は高品質な  $\text{AlN}$  基板の作製や低転位  $\text{AlGaN}$  結晶の作製が試みられている。また、 $\text{AlInGaN}$  四元混晶では  $\text{In}$  混入の効果により  $\text{InGaN}$  と同様に貫通転位がある場合でも高効率な発光が可能となっており<sup>32)</sup>、注目が集められている。

可視光デバイスにおいては、光の三原色である赤、青、緑色を実現すると、フルカラーディスプレイ、LED による白色光源が可能となる。しかしながら青色系や赤色系においては発光効率の高い光デバイスが実現されているものの、緑領域においてはそれらと比べ発光効率は低いのが現状である。 $\text{InGaN}$  結晶を活性層として利用した場合、バンドギャップを  $0.62\text{ eV}$  から  $3.4\text{ eV}$  まで変化させることができ、可視光領域を全てカバーすることができるため、大変魅力のある材料である。LED においては青色から緑色、黄色の  $\text{GaN}$  系 LED が報告されているが<sup>33,34)</sup>、長波長になるほど発光強度は低下している。この原因の一つとしてあげられるのが結晶内に発生する分極電場である。III 族窒化物半導体の結晶内に発生する分極電場は自発分極と圧電分極に分類される。自発分極

は窒化物半導体のウルツ構造の非対称性により双極子が相殺されないことに起因し、InN, GaN, AlN でそれぞれ電界の大きさが 2.5 MV/cm、3.1 MV/cm、8.5 MV/cm と AlN 系材料において顕著に増大する<sup>35)</sup>。また窒化物半導体をヘテロ成長した際、格子定数が異なることから結晶内に歪が発生し、双極子モーメントのバランスが崩れることから圧電分極が発生する。電子デバイスにおいては分極電場によりヘテロ界面に  $10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  と高密度の二次元電子ガス層が形成され<sup>36)</sup>、高電力密度動作が可能となっているがデバイスはノーマリオン型となる。光デバイスにおいては分極電場が活性層内に存在すると、電子と正孔が活性層内において空間的に分離され、結合状態密度が低下することにより内部量子効率の低下を招く。GaN 上に InGaN を作製した場合、In 組成が高くなるにつれて格子不整合度は増加し最大で 9.9%程度と、AlGaIn の場合(2.5%)と比べて大きくなるため圧電分極の寄与が大きくなる<sup>37)</sup>。

分極電場を低減することができれば、電子デバイスにおいてはノーマリオン動作に向けて、光デバイスにおいては結合状態密度の改善により内部量子効率の増加が期待できる。そこで結晶の面方位に着目し、表 1.3 に示す弾性定数テンソル  $C_{ij}$  および圧電定数  $e_{ij}$ 、自発分極  $P_{sp}$  を用いて GaN 上に AlGaIn および InGaIn を作製した際に発生する自発分極と圧電分極の面方位依存性を計算すると図 1.2 のようになる。分極電場は(0001)面方向に最も強く発生し、六方晶の斜めの面方位(半極性面)や側面(無極性面)において低減することが分かる<sup>38,39)</sup>。そのため従来の(0001)面とは異なる面方位の利用が注目された。これらの面方位結晶の作製方法については次項で詳しく述べることにする。

長波長領域の効率を制限するもう一つの要因は InGaIn と GaN の非常に大きな格子不整合である。GaN 上に InGaIn を成長すると結晶内には非常に大きな圧縮応力がかかり、臨界膜厚を超えて成長すると結晶の格子緩和が起こり膜内には多数の転位が発生する。

表 1.3 III 族窒化物半導体の機械的性質<sup>5)</sup>

		AlN	GaN	InN
弾性定数	$C_{11}$ (GPa)	396	367	223
	$C_{12}$ (GPa)	137	135	115
	$C_{13}$ (GPa)	108	103	92
	$C_{33}$ (GPa)	373	405	224
	$C_{44}$ (GPa)	116	95	48
圧電定数	$e_{33}$ (GPa)	1.55	0.73	0.73
	$e_{31}$ (GPa)	-0.58	-0.49	-0.49
	$e_{15}$ (GPa)	-0.48	-0.4	-0.4
自発分極	$P_{sp}$ (C/m <sup>2</sup> )	-0.081	-0.029	-0.032

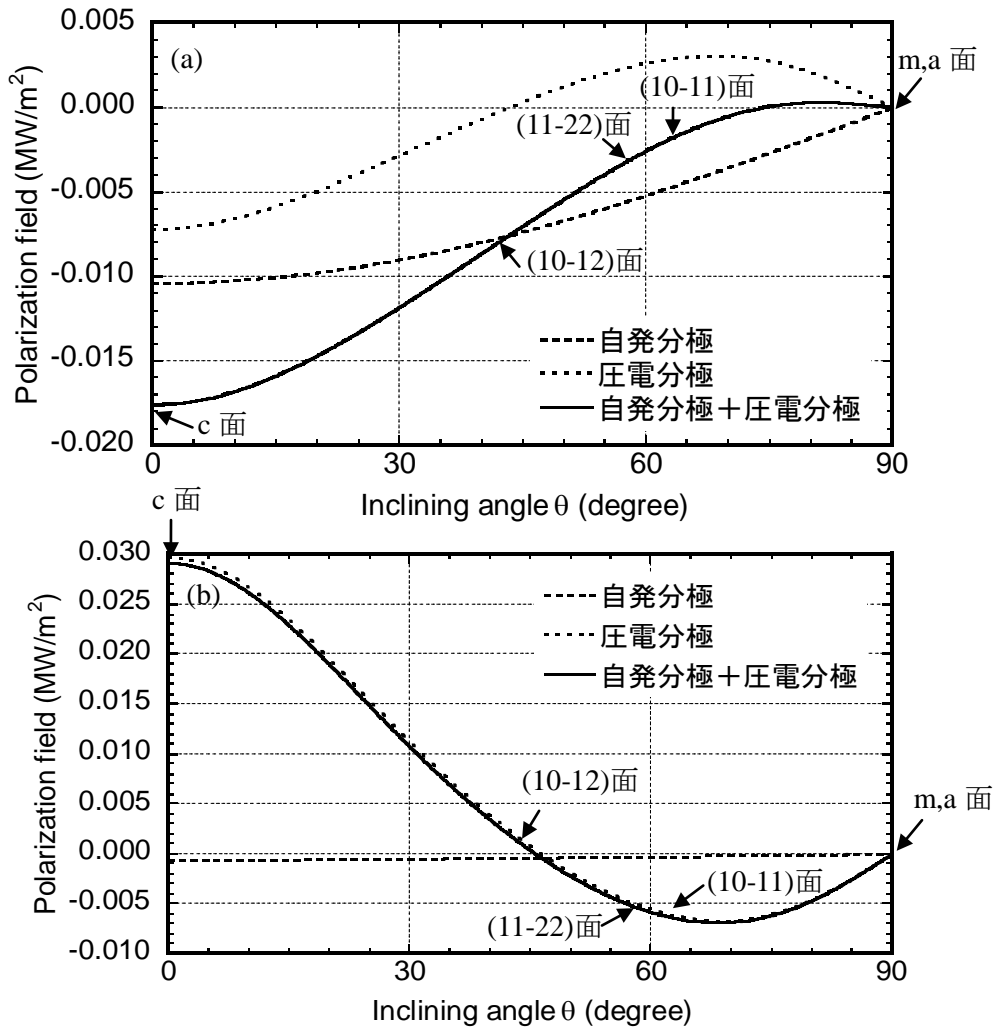


図 1.2 (a) $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$  および (b) $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$  における自発分極と圧電分極の  $c$  軸に対する傾斜角依存性

この臨界膜厚は In 組成の増大に伴い減少する。特に In 組成が 0.2 以上になると臨界膜厚は 10 nm 以下に達し、発光層の膜厚程度(2~3 nm)でさえも格子緩和が起こってしまう。そのため内部量子効率は発光層の転位密度の増加に伴い減少し<sup>40)</sup>、下地の GaN 結晶がいくら高品質でも発光層の転位密度は下地層との格子不整合度によって制限されてしまう。そのため高 In 組成の InGa<sub>N</sub> 発光層とするためには下地層の格子定数をより近いものにする必要があり、InGa<sub>N</sub> 厚膜の結晶成長が試みられているが、貫通転位上でピットを形成してしまい平坦な結晶を得ることは難しい<sup>41)</sup>。

### 1.3.2 半極性、無極性面結晶の作製方法と課題

図 1.3 に示すような半極性面結晶や無極性面結晶を作製するための成長用基板としては c 面成長とは異なる結晶面を持つ基板が利用されている。半極性面結晶として (1-101)GaN が  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  スピネル基板上に<sup>42)</sup>、(11-22)GaN が r 面サファイア基板上に<sup>43)</sup>、無極性面結晶では(11-20)GaN が r 面サファイア上<sup>44)</sup>や a 面 SiC 上に<sup>45)</sup>、(1-100)GaN が m 面 SiC 上<sup>46)</sup>に成長されているが、良質な結晶の作製は容易ではなかった。それは窒化物半導体が c 軸方向成長を好むため成長条件に大きな制限がかかることに加えて、すべり面である(0001)面が基板表面と平行でないため積層欠陥がヘテロ界面や基板表面に到達してしまうということに起因する。成長後の結晶は  $10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  程度の貫通転位密度、 $10^5 \text{ cm}^{-1}$  程度の積層欠陥密度と非常に高密度の欠陥を有している<sup>43)</sup>。そのため半極性面結晶や無極性面の結晶成長においても従来の(0001)GaN と同様に、「高品質な結晶の作製」という原点に戻って検討されている。しかしながら高品質化は容易ではなく、その大きな原因として結晶成長技術が未熟であることと、すべり面((0001)面)が面内を

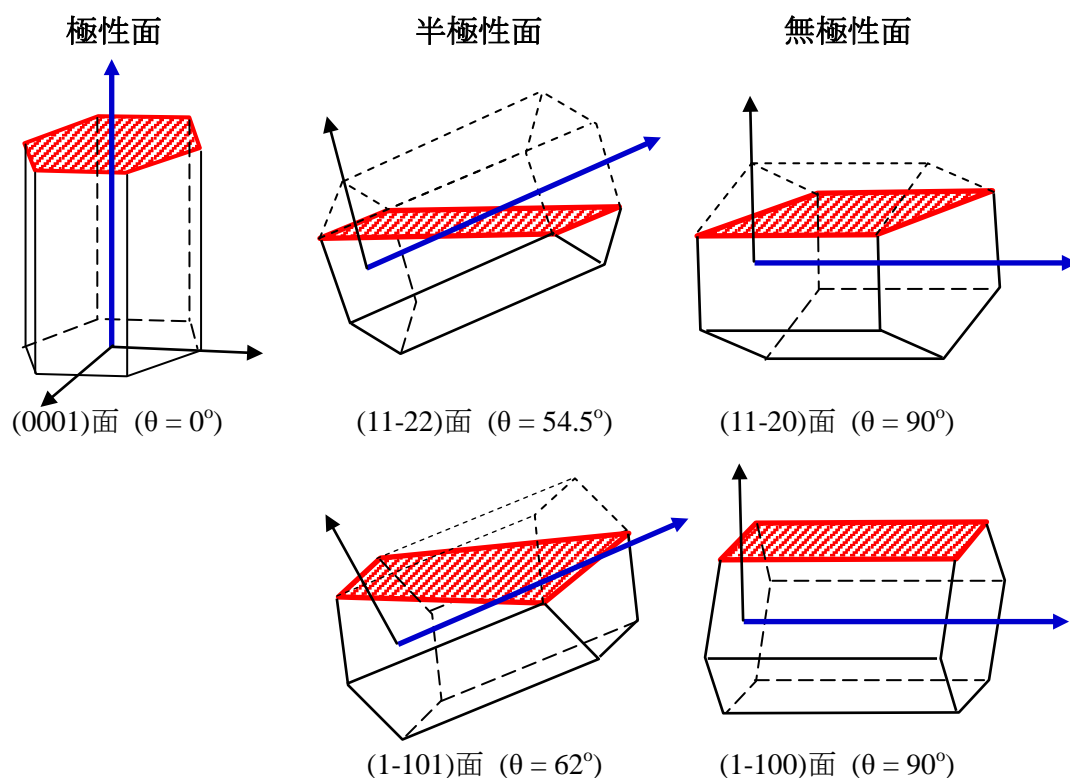


図 1.3 窒化物半導体の代表的な結晶面

貫くために欠陥は積層方向に伝搬しやすく、FIELO(Facet-Initiated Epitaxial Lateral Overgrowth)やFACELO(Facet Controlled Epitaxial Lateral Overgrowth)のような欠陥を面内方向に屈曲させる手法を用いることが難しいためである。ただマスクを用いて欠陥領域を遮断する方法は有効であることから横方向成長技術が(0001)GaNと同様に検討され、ELO<sup>47)</sup>や側壁横方向成長(Sidewall Epitaxial Lateral Overgrowth : SELO)<sup>48,49)</sup>が試みられている。これらの技術により貫通転位密度は $10^7 \text{ cm}^{-2}$ 程度、積層欠陥密度は $10^4 \text{ cm}^{-1}$ まで低減されている。欠陥の少ない半極性面結晶を得る方法として、バルクの(0001)GaNから切り出す方法も試みられているが、バルク成長においても成長膜厚に制限があり自ずとサイズが制限されてしまう。

一方、Hondaらは(001)Si基板を微細加工し、通常のc面結晶の作製に用いられるSi(111)面を成長面として選択成長することにより傾斜面よりGaN結晶を成長させることに成功<sup>50)</sup>、選択成長した結晶を結合することにより一様な(1-101)GaNの作製を可能とした<sup>51)</sup>。この手法ではGaNのファセット制御技術を利用するため、結晶表面は非常に平坦性に優れた結晶が得られている。また成長過程に選択成長、横方向成長を含んでいるため、成長界面で発生した転位は成長初期においてファセットにより曲げられ、ELO領域において貫通転位・積層欠陥の少ない結晶が得られている<sup>52)</sup>。本研究においてはこの手法を基にしており、結晶作製方法については次の1.4節において詳しく述べる。

## 1.4 加工 Si 基板上窒化物半導体結晶の作製

### 1.4.1 選択成長技術

本項においてはGaNの選択成長技術について詳しく述べる。光デバイスにおいて発光層に転位が含まれると非輻射再結合中心となり、LEDにおいては内部量子効率、LDにおいては閾値電流に大きく影響するため転位低減技術は必要不可欠なものである<sup>40,53)</sup>。十分な内部量子効率を得るためには転位密度 $10^6 \text{ cm}^{-2}$ 程度以下にする必要があり、特に転位を低減するために選択成長法が検討された。GaNに適応されるELO技術には主にHVPE法<sup>54)</sup>、MOVPE法<sup>55,57)</sup>がある。HVPE法に基づく方法はFIELO(Facet-Initiated Epitaxial Lateral Overgrowth)と呼ばれており、サファイア上にMOVPE成長したGaNにSiO<sub>2</sub>のストライプパターンを形成しGaNを成長すると、ファセットに囲まれた三角形

断面の形状が生じる。この HVPE 成長した結晶中では、転位は初期のファセット面で水平に折れ曲がり、隣接する成長部に集中し、その他の領域では転位は HVPE 成長層の界面から約 5  $\mu\text{m}$  の厚さの領域に集中している<sup>56)</sup>。表面付近での貫通転位密度は下地の MOVPE 層で  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  以上であるのに対し、約  $6 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  まで低減する。MOVPE 法による選択成長の微細構造は Hiramatsu らにより詳細な検討がされている<sup>57)</sup>。基板の成長領域をドットパターンやストライプパターンで制限すると GaN は自己形成原理によりファセットで囲まれた多面体構造をとる。図 1.4 はサファイア上 GaN にストライプマスクパターンを形成し、再成長した結晶の成長雰囲気依存性である。〈11-20〉方向にマスクパターンを形成した場合は成長条件にはほとんど依存せず、GaN は(0001)面を上面にし、{1-101}面ファセットを有する台形構造となり、〈1-100〉方向にマスクパターンを形成した場合、(0001)面を上面にし、{11-22}面もしくは{11-20}面ファセットを有する構造をとり、成長条件によってその構造が顕著に変化する。このファセットに転位が到達すると屈曲し、ELO 成長することで界面に発生する void に到達し、ループを形成することで効率的に転位を低減することが可能となった<sup>57)</sup>。FACELO と呼ばれるこの手法の優れた点は成長条件によって精度よく形状や転位の伝搬特性を制御できる点にある。低温下で GaN を成長すると三角形の断面形状をとり、開口部から伝搬した転位はファセットにより水平方向に曲げられる。次に高温下で成長すると GaN は横方向に伝搬し、隣接する結晶と会合し、転位は会合部にできた空隙に終端される。このプロセスにより下地 GaN 結晶が  $6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  であったのに対し表面では  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  まで低減している。この手法は薄膜で低転位結晶を得ることができるため、そのまま LD 構造作製へ利用することができる<sup>58)</sup>。

またこのファセットを利用した光デバイスについても検討されている<sup>59)</sup>が、気相成長における立体構造はリッジ成長やファセットにおける膜厚不均一や混晶組成の不均一といった問題があるため、デバイスへの応用には解決すべき問題が多い。Si 上に  $\text{SiO}_2$  等のマスクパターンを形成し、GaN を選択成長した際にもこの構造を作製することは可能であり、(111)Si 上に〈110〉方向ストライプマスクパターンを作製した場合には{1-101}ファセットを、90度回転した〈211〉方向にストライプマスクパターンを作製した場合には{11-22}、{11-20}ファセットを得ることができる<sup>60)</sup>。



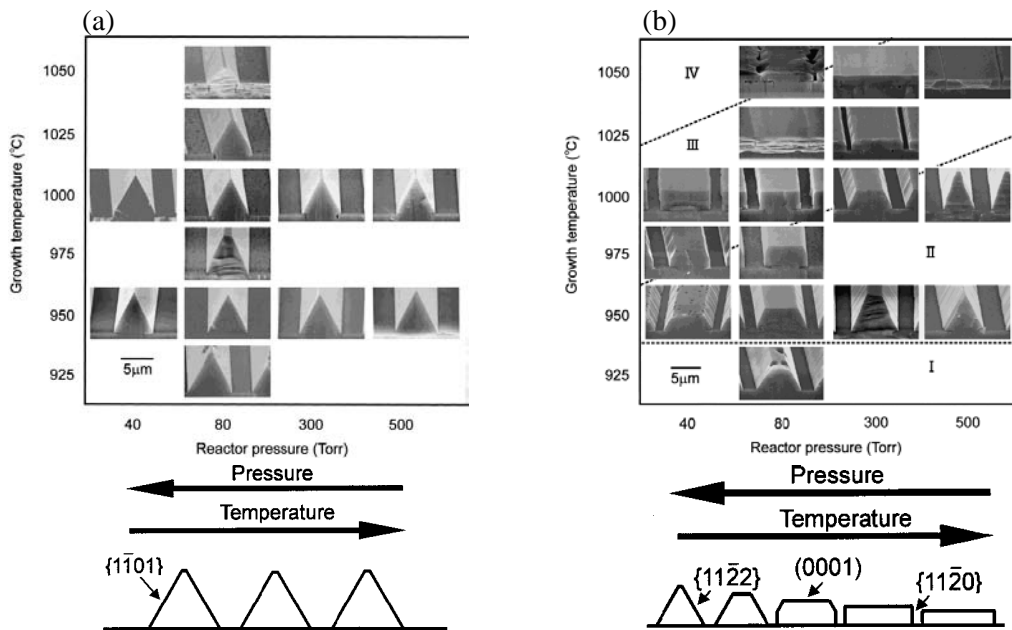


図 1.4 ストライプマスクパターン上に選択成長した GaN の成長条件に対するファセット構造の変化 ((a):<11-20>方向、(b):<1-100>方向)<sup>57)</sup>

### 1.4.2 Si 微細加工技術と GaN 選択成長技術への適用

シリコンの微細加工技術は 1958 年の J. Kilby の集積回路の発明<sup>61)</sup>を機に LSI の高集積化を目的として日々進歩してきた。この微細加工技術は光リソグラフィーに加えて電子ビームリソグラフィー、イオン注入、集束イオンビーム技術、ドライエッチングやウェットエッチング等の材料プロセスの諸技術である。これらのうちエッチングの形状をより精密に制御するために異方性エッチング技術が開発されている。異方性エッチングはドライならびにウェットエッチングで実現できるが、ウェットエッチングは結晶の面方位によりエッチング速度が顕著に異なるため特定の面を形成するのに適している。代表的な異方性をもつウェットエッチング液には KOH<sup>62)</sup>、EDP<sup>63)</sup>、NaOH<sup>63)</sup>、CsOH<sup>64)</sup>、NH<sub>4</sub>OH<sup>65)</sup>、ヒドラジン<sup>66)</sup>、TMAH<sup>67)</sup>などがある。この中でも KOH 溶液は他の溶液に比べて危険性が低いため、扱いやすい、入手しやすい、エッチング速度が大きいという特徴を持っており最も広く使われている<sup>68)</sup>。表 1.4 にエッチング速度の面方位依存性を示す。このように KOH エッチングでは Si の<111>方向において他の方向より一桁以上低いエッチングレートを示すため、Si に KOH 処理を施すと Si(111)面がエッチングストップ面となり安定して形成される。

表 1.4 エッチング速度の面方位依存性 (KOH 34 wt%, 70°C)<sup>62)</sup>

Orientation ijk	Etching rate ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	Etching rate ratio $\langle\text{ijk}\rangle/\langle\text{111}\rangle$
001	0.629	74
110	1.292	151
211	0.983	115
311	1.065	125
111	0.009	1

異方性エッチングで安定となる Si(111)面は三回対称の原子配置をとるためウルツ鉱の六回対称と整合性が良く GaN など窒化物半導体のエピタキシャル成長が可能な面である。このとき面内のエピタキシャル関係は図 1.6 に示すように GaN の $\langle\text{1-100}\rangle$ 方向と Si の $\langle\text{112}\rangle$ 方向が平行に、 $\langle\text{11-20}\rangle$ 方向と Si の $\langle\text{110}\rangle$ 方向が平行になることから基板の面方位とエッチングで形成される $\{111\}$ ファセットの角度、ストライプパターンの方向を考慮して選択成長すると、形成される GaN の低指数ファセットが基板表面と平行することが可能となる(図 1.6(b)~(e))。Honda らは(001)Si の結晶軸が7度傾斜した基板を溝加工し、 $\{111\}$ ファセットから斜めに GaN を選択成長することで GaN の(1-101)ファセットを表面と平行にしたストライプを得ることに成功し、隣り合うストライプを結合することで一様な(1-101)面結晶を作製することに成功した<sup>51)</sup>。この手法で作製した(1-101)GaN では、基板との界面から発生する転位は選択成長により接触面積が低減されており、また成長初期においてファセットに曲げられて(0001)面と平行方向に転位が伝搬し、低転位領域が形成されている(図 1.5)。CL 観察より表面に現れる暗点密度は $10^8 \text{ cm}^{-2}$ 程度と(111)Si 基板上(0001)GaN と比較して2桁程度転位が低減されている<sup>69)</sup>。以上のことから加工溝からの選択成長は高品質な半極性、無極性 GaN 結晶が得られる手法であると言える。図 1.6(c), (d), (e)に示すように加工 Si 基板を用いた選択成長法は(1-101)GaN 以外にも様々な面方位を有する GaN 結晶を得ることが原理的に可能である。しかしながらこれらの基板上に溝加工を施すと $\{111\}$ 面の他に(11x)面が形成され、これは GaN の成長面になりうる<sup>70,71)</sup>。

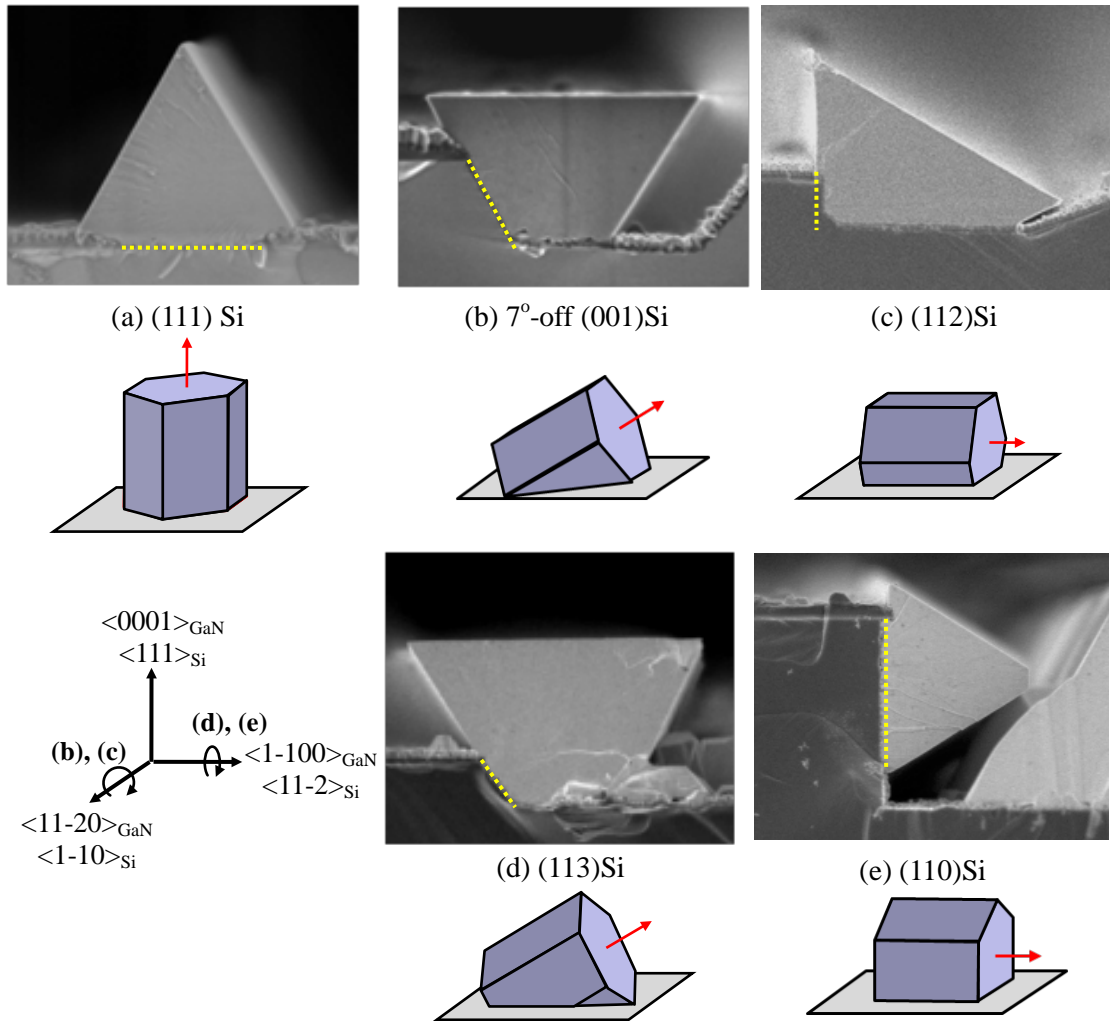


図 1.6 (a)(111)Si 基板の上に成長した GaN と Si の結晶軸を $\langle 11\cdot 2 \rangle$ 方向および $\langle 1\cdot 10 \rangle$ 方向に傾けた加工基板と成長した GaN 結晶の結晶方位の関係

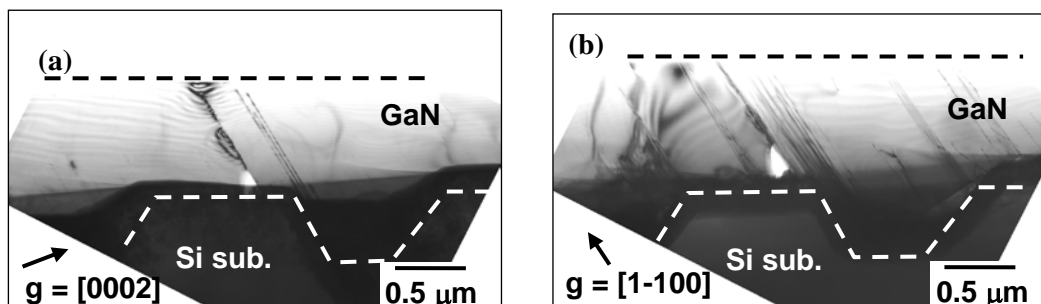


図 1.5 回折ベクトル((a) $g = [0002]$ 、(b) $g = [1-100]$ ) における (1-101)GaN の断面 TEM 像

## 1.5 本研究の目的と本論文の構成

半極性面や無極性面は InGaN 系長波長領域の発光デバイスの効率向上として有望視されており、高品質化が喫緊の課題である。本研究で用いる加工 Si 基板上 GaN 選択成長法は FACELO の過程を含むため低転位結晶を得るために適した手法と言える。高品質な半極性面、無極性面が得られれば現行のデバイスを凌駕する高効率光デバイスを実現できる可能性がある。また Si 基板は大面積基板を安価で入手でき、伝導制御が容易で縦伝導デバイスの作製が可能であることから、他の手法と比べてより高性能、大面積、安価な III 族窒化物半導体デバイスの実現が期待される。半極性、無極性面の物性については未だ不明な点が多く、容易かつ安価でこれらの面方位結晶を作製する技術が確立すれば物性解明にも大いに貢献できるため学術的な価値も高い。さらに選択成長法を用いることで微小サイズのデバイスを集積できることから将来的にはシリコンフォトニクスや OEIC(Optical Electrical Integrated Circuit)など新規デバイスへの応用が期待される。

これまでに加工 Si 基板上に(1-101)GaN の作製が可能となったが、Si の加工条件によりさらに異なるファセットを基板表面と平行とすることは原理的に可能である。そこで本研究では Si 上 GaN 成長の可能性を広げるため、面方位の拡張として半極性面である(11-22)GaN および無極性面である(11-20)GaN の作製を試みた。これらの結晶面は Ga 面である(0001)面や N 面である(1-101)面とは異なり Ga と N どちらも取りうる両極性面である。半極性 GaN や無極性 GaN は伝導性の制御が従来の面結晶と比べ検討が不十分である。これらの結晶の作製が可能となれば面の極性による不純物の振る舞いの詳しい議論が可能となり、伝導制御技術の詳細な特性解明に貢献できることが期待される。また、(1-101)GaN 結晶は(0001)GaN と比べ転位の低減を図ることができたものの、依然として  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  程度の転位密度を有している。よってデバイス応用のためにはさらなる欠陥低減技術の確立が必要不可欠である。そこで欠陥低減技術として選択再成長を試みることでどこまで欠陥を減らすことが可能か検証した。上記の過程を経て Si 上 GaN の技術を用いたデバイス応用に向けた InGaN 薄膜あるいは厚膜の結晶を試みた。

本論文は 7 章から構成されており、以下に各章の概要を述べ、研究の流れと本論文の構成について図 1.7 にまとめる。

第2章では本研究に用いた Si 基板の加工プロセス、MOVPE 装置の概略および典型的な成長プロセスを示す。

第3章では半極性面である(11-22)GaN および無極性面である(11-20)GaN の作製を試みる。基板加工の最適化を行い、成長雰囲気による成長モード、表面モフォロジーの変化を検討し、転位伝搬のメカニズムについて議論する。さらに得られた結晶の結晶性および光学的特性の評価を行う。

第4章ではさらなる欠陥低減方法について提案する。具体的には SiO<sub>2</sub> マスクを用いた選択再成長を適用し、加工基板上への成長法の特徴を利用した手法について検討し、欠陥低減に最も有効な手法を提案する。

第5章ではマイクロファセット GaN 上への InGaN 系発光素子の作製に向けて、多重量子井戸の成長を試み、その成長機構が与える成長膜の不均一性について考察を行い、均一な膜を得るための成長条件の最適化について検討する。また得られた結晶について PL を用いて発光特性の評価を行い、(0001)面上に作製した多重量子井戸との発光特性の違いについて検討し、TEM を用いて高組成 InGaN 中に新たに発生する欠陥について評価を行う。

第6章では(1-101)GaN 上へ InGaN 厚膜の成長を試み、結晶の格子緩和過程について観察する。膜厚および In 組成を変えて緩和過程と結晶品質、表面モフォロジーの相関について調べ、(1-101)InGaN の成長過程について評価する。

第7章では、本論文を総括し、残された課題と今後の展望について述べる。

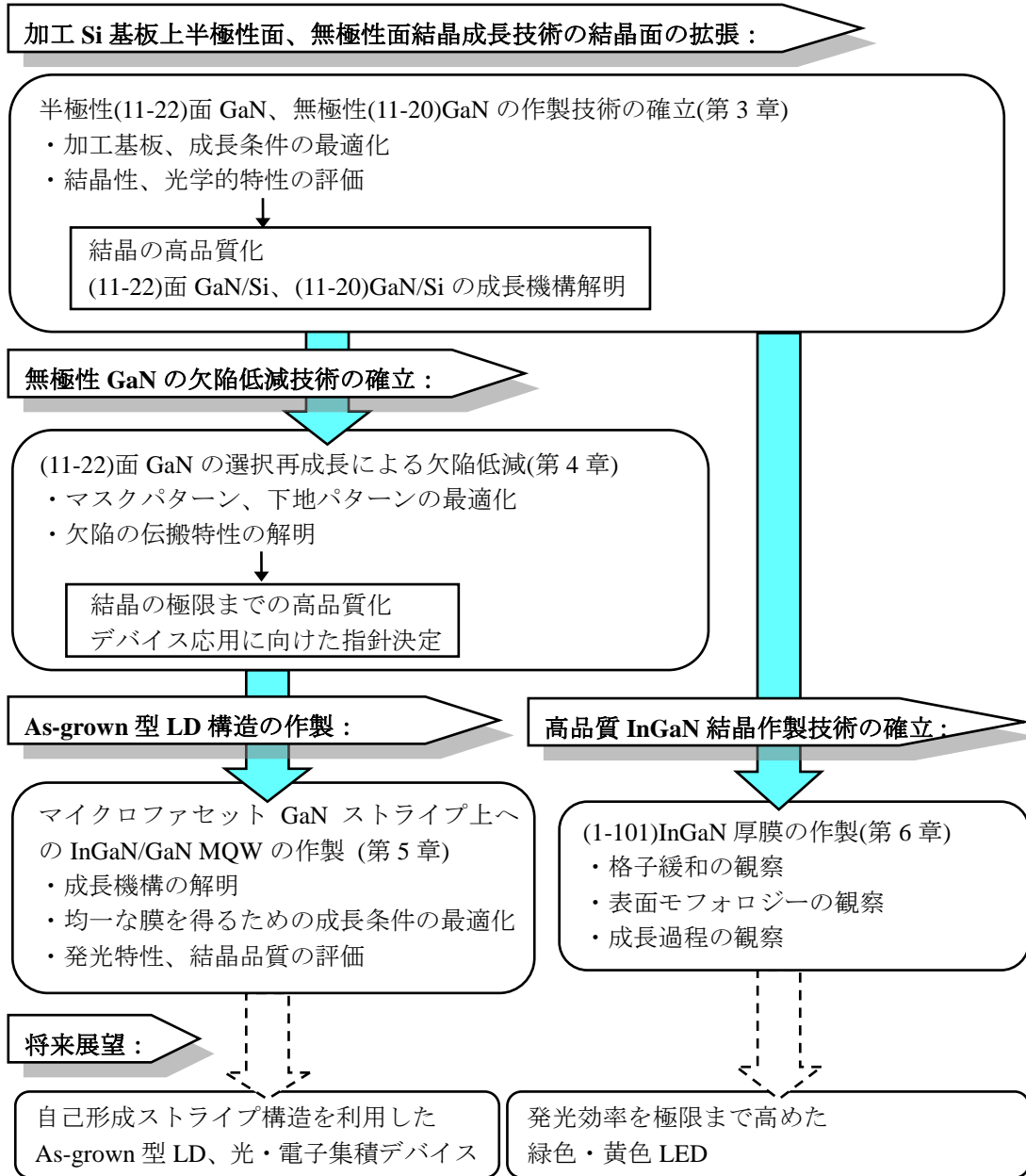


図 1.7 本研究の流れと本論文の構成

## 参考文献

---

- 1) H. Welker, "On new semiconducting compounds", *Zeitschrift fur Naturforschung*, **7a** (1952) 744.
- 2) R. A. Logan, H. G. White, and W. Wiegmann, *Appl. Phys. Lett.* **13** (1968) 139.
- 3) N. Holonyack, Jr, and S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.* **1** (1962) 82.
- 4) W. Kern, *RCA Review*, **31** (1970) 207.
- 5) 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、森北出版株式会社 (2006).
- 6) 吉田清輝, *応用物理学会誌* **68**, (1999) 787.
- 7) 吉田清輝, *信学論 (C)* **J86-C** (2003) 412.
- 8) J. Karpinski, J. Jun and S. Porowski, *J. Cryst. Growth* **66** (1984) 1.
- 9) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 353.
- 10) I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **98** (1989) 209.
- 11) W. Goetz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, H. Amano and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2666.
- 12) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L2112.
- 13) S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L8.
- 14) S. D. Laster, F. A. Ponce, M. G. Craford, and D. A. Steigerwald, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 1249.
- 15) Z. Z. Bandic, P. M. Bridger, E. C. Piquette, and T. C. McGill, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1988) 3146.
- 16) P. Venegues, B. Beaumont, S. Haffouz, M. Vaille, and P. Gibart, *J. Cryst. Growth* **187** (1998) 167.
- 17) E. D. Bourret-Courchesne, S. Kellermann, K. M. Yu, M. Benamara, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, S. J. C. Irvine, and A. Stafford, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 3562.
- 18) Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **144** (1994) 133.
- 19) A. Sakai, H. Sunakawa and A. Usui, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 2259.
- 20) T. Nishinaga, *J. Cryst. Growth*, **237-239** (2002) 1410.
- 21) H. Sekiguchi, T. Nakazato, A. Kikuchi and K. Kishino, *J. Cryst. Growth*, **300** (2007) 259.
- 22) W. Qian, M. Skowronski, and G. R. Rohrer, "III-Nitride, SiC, and Diamond Materials for Electronic Devices," D.K.Gaskill, C.D.Brandt, and R.J.Nemanich (Eds.), *Material Research Society Symposium Proceedings*, Pittsburgh, PA., **423**, (1996) 475.
- 23) E. L. Kern, D. W. Hamill, H. W. Deem, H. D. Sheets, *Mater. Res. Bull.* **4** (1969) 25.
- 24) Y. Okara, and Y. Tokumaru, *J. Appl. Phys.* **56** (1984) 314.
- 25) F. R. Chien, X. J. Ning, S. Stemmer, P. Pirouz, M. D. Bremser, and R. F. Davis, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2678.
- 26) S. Tanaka, Y. Kawaguchi, N. Sawaki, M. Hibino, and K. Hiramatsu, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 2701.

- 
- 27) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L2112.
- 28) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L74.
- 29) 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, 森北出版株式会社 (2006)
- 30) H. Hirayama, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 091101.
- 31) M. Suzuki, J. Nishio, M. Onomura and C. Hongo, *J. Cryst. Growth* **189** (1998) 511.
- 32) H. Hirayama, A. Kinoshita, T. Yamabi, Y. Enomoto, A. Hirata, T. Araki, Y. Nanishi and Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 207.
- 33) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) L797.
- 34) T. Mukai, H. Narimatsu and S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) L479.
- 35) O. Ambacher, R. Dimitrov, M. Stutzmann, B.E. Foutz, M.J. Murphy, J.A. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Chumbes, B. Green, A.J. Sierakowski, W.J. Schaff, and L.F. Eastman, *phys. stat. sol. (b)* **216** (1999) 381.
- 36) O. Ambacher, J. Smart, R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger and J. Hilsenbeck, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 3222.
- 37) Y. Kawakami. *Low-Dimensional Nitride Semiconductors*, ed. B. Gil, Chap. 10, Oxford Science Publications (2002).
- 38) T. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki, *Jpn. Appl. Phys.* **39** (2000) 413.
- 39) A. E. Romanov, T. J. Baker, S. Nakamura, and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 023522.
- 40) Q. Dai, M. F. Schubert, M. H. Kim, J. K. Kim, E. F. Schubert, D. D. Koleske, M. H. Crawford, S. R. Lee, A. J. Fischer, G. Thaler, and M. A. Banas, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 111109.
- 41) I.-H. Kim, H.-S. Park, Y.-J. Park, and T. Kim, *Appl. Phys. Lett* **73** (1998) 1634.
- 42) T. J. Baker, B. A. Haskell, F. Wu, P. T. Fini, J. S. Speck and S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L920.
- 43) T. J. Baker, B. A. Haskell, F. Wu, J. S. Speck and S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) L154.
- 44) M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 469.
- 45) M. D. Craven, F. Wu, A. Chakraborty, B. Imer, U. K. Mishra, S. P. DenBaars and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1281.
- 46) B. Imer, F. Wu, M. D. Craven, J. S. Speck and S. P. DenBaars, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 8644.
- 47) B. A. Haskell, F. Wu, M. D. Craven, S. Matsuda, P. T. Fini, T. Fujii, K. Fujito, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 644.



- 
- 48) B. M. Imer, F. Wu, S. P. DenBaars and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 061908.
- 49) D. Iida, T. Kawashima, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano and I. Akasaki, *Phys. stat. sol. (c)* **5** (2008) 1575.
- 50) Y. Honda, Y. Kawaguchi, Y. Ohtake, S. Tanaka, M. Yamaguchi and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **230** (2001) 346.
- 51) Y. Honda, N. Kameshiro, M. Yamaguchi and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **242** (2002) 82.
- 52) S. Tanaka, Y. Honda, N. Kameshiro, R. Iwasaki, N. Sawaki, T. Tanji and M. Ichihashi, *J. Cryst. Growth* **260** (2004) 360.
- 53) Q. Dai, M. F. Schubert, M. H. Kim, J. K. Kim, E. F. Schubert, D. D. Koleske, M. H. Crawford, S. R. Lee, A. J. Fischer, G. Thaler, and M. A. Banas, *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) 111109.
- 54) A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, and A. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L899.
- 55) K. Linthicum, T. Gehrke, D. Thomson, E. Carlson, P. Rajagopal, T. Smith, D. Batchelor, and R. Davis, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 196.
- 56) A. Sakai, H. Sunakawa, and A. Usui, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 2259.
- 57) K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, *Phys. stat. sol. (a)* **176** (1999) 535.
- 58) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L1568.
- 59) M. Ueda, T. Kondou, K. Hayashi, M. Funato, Y. Kawakami, Y. Narukawa, and T. Mukai, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 171907.
- 60) 本田善央、名古屋大学博士学位論文 (2003)
- 61) C. S. Yoo, "Semiconductor Manufacturing technology", World Scientific (2008).
- 62) M. Shikida, K. Sato, K. Tokoro and D. Uchikawa, *Sensors and Actuators* **A80** (2000) 179.
- 63) H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, and H. Baumgäetel, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 3612.
- 64) M. Elwenspoek, H. V. Jansen : *Silicon Micromachining* (Springer-Verlag Tokyo : (2001).
- 65) U. Schnakenberg, W. Benecke and B. Lochel, *Sensors and Act.* **A32-A23** (1989) 1031.
- 66) M. J. Declercq, L. Gerzberg, and J. . Meindl, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 545.
- 67) O. Tabata, R. Asahi, H. Funabashi, K. Shimaoka, and S. Sugiyama, *Sensors and Actuators* **A34** (1992) 51
- 68) J. B. Price, H. R. Huff, and R. R. Burgess, *The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series* (Princeton, 1973), p. 339.
- 69) T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, *J. Appl. Phys.*, **101** (2007) 103513.
- 70) A. Dadgar, F. Schulze, M. Wienecke, A. Gadanez, J. Bläsing, P. Veit, T. Hempel, A. Diez, J. Christen, and A. Krost, *New Journal of Physics* **9** (2007) 389.
- 71) F. Reiher, A. Dadgar, J. Blasing, M. Wienecke, and A. Krost, *J. Cryst. Growth* **312** (2010) 180.

## 第2章 加工 Si 基板上への選択 MOVPE 成長

### 2.1 はじめに

III 族窒化物半導体の結晶成長には主に異種基板を用いたヘテロエピタキシャル成長が行われる。本研究では、大面積、任意の面方位の結晶を入手可能、高度な微細加工技術を有する Si を成長用基板として用いる。Si 上の GaN 成長では格子不整合、熱膨張係数差による歪のために高密度の転位やクラックが発生する問題があるが、選択成長により改善することができる。この観点から見ても、加工 Si 基板の傾斜面からの選択成長は結晶品質の向上が期待される。また結晶成長方法は、AIN を中間層を用いること、成長速度を比較的遅くでき膜厚が制御しやすい、選択成長や ELO プロセスに適していることから MOVPE 法を用いた。

本章では、成長用加工 Si 基板の作製方法、MOVPE 装置の概略、典型的な成長プロセスについて述べる。

### 2.2 基板加工プロセス

任意の面方位を持った Si 基板にパターンニングを施し異方性エッチングを施すことでこの{111}面を斜面に形成することができ、GaN を選択成長させることで斜め方向に結晶軸(<0001>軸)を持った結晶を作製することができる。このとき Si 結晶の対称性から、GaN の<1-100>方向が Si 基板の<112>方向に、GaN の<11-20>方向が Si の<110>方向に対応する(図 2.1)<sup>1)</sup>。また GaN の(1-101)面および(11-22)面は(0001)面に対し 62 度および 58.4 度傾いていることから、ストライプの方位および成長面の角度を考慮し Si 基板の面方位を選択することでファセットを表面と平行にすることが可能である。図 2.2 に用いた基板の加工溝形状および面内方位関係を示す。基板表面と{111}傾斜ファセットのなす角が GaN の低指数ファセット面とほとんど一致し、(a)8°-off (001)Si を用いることで(1-101)面を、(b)(113)Si を用いることで(11-22)面を、(c)(110)Si を用いることで(11-20)面を表面に形成することが可能である。また、KOH エッチングにより形成される溝は、所望の{111}面以外に基板の面方位により底面の{11x}面、対面の{111}面にも GaN が成長する恐れがある<sup>2)</sup>。加工(001)Si 基板を用いた選択成長では溝の両側面に GaN が成長

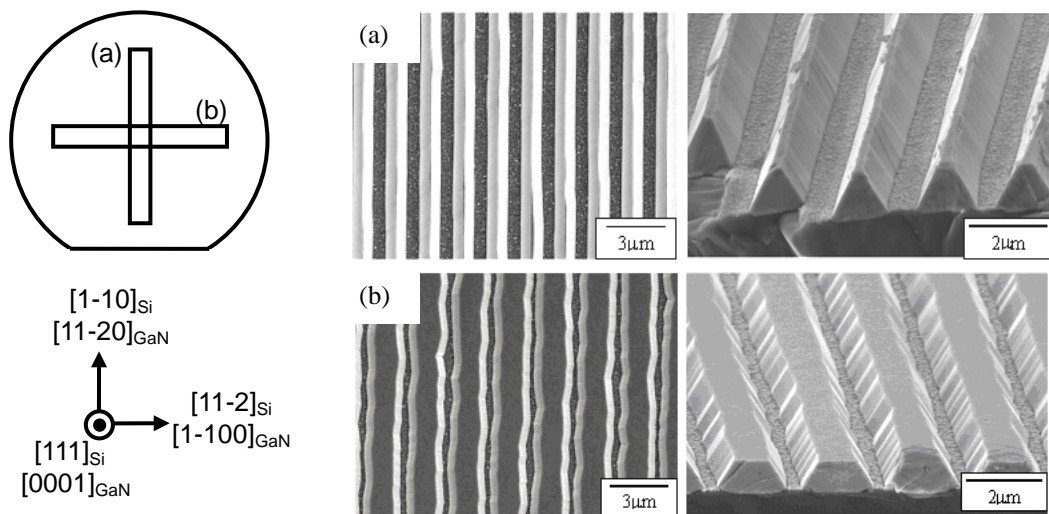


図 2.1 (111)Si 基板と(0001)GaN の結晶方位の関係と、ストライプマスクパターン上に選択成長した GaN の SEM 像((a)[1-10]<sub>Si</sub> 方向、(b)[11-2]<sub>Si</sub> 方向)

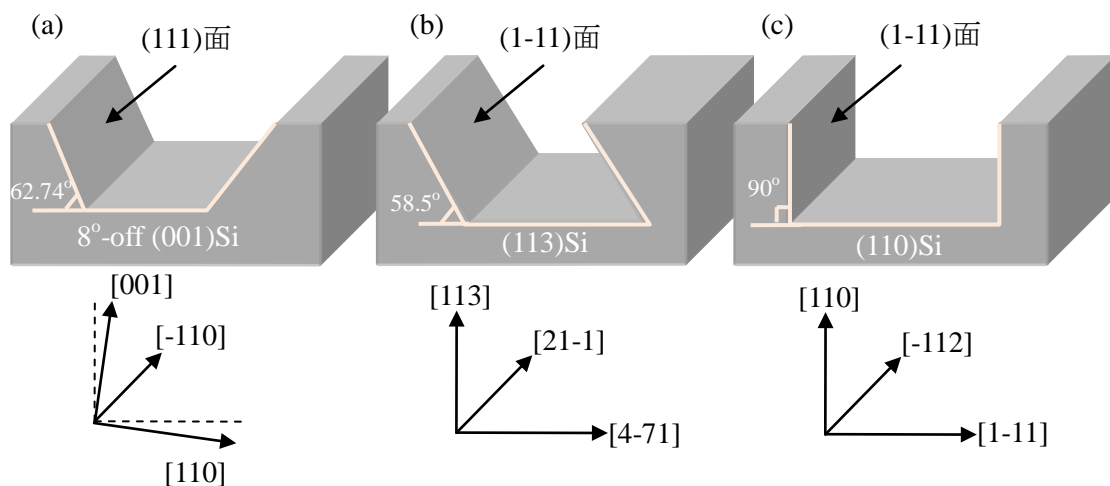


図 2.2 様々な Si 基板の上に加工溝を施した時の溝形状および面内方向

((a)8°-off (001)Si、(b)(113)Si、(c)(110)Si)

しうる{111}ファセットを形成するため、対面からの成長を抑制するために SiO<sub>2</sub> を斜め方向に堆積することにより選択的にマスクを形成する方法を用いている<sup>3)</sup>。本研究においても必要に応じて同様の手法を採用した。

以下に成長用基板の作製方法を示し、模式図を図 2.3 に示す。

#### (1) RCA 洗浄

2-プロパノール、アセトン、メタノールを用いた超音波洗浄により、基板表面の油脂による汚れを除去する。次に、フッ酸(HF)で5分間洗浄し、基板表面の自然酸化膜

の除去を行った。

#### (2) SiO<sub>2</sub>スパッタリング堆積

洗浄した Si 基板表面に RF スパッタ装置により SiO<sub>2</sub>膜を堆積した。膜厚は約 70 nm とした。

#### (3) HMDS 処理・レジスト塗布

まず HMDS 処理の前に塩酸(HCl)を用い、基板表面に付着した水分を除去した。堆積させた SiO<sub>2</sub>膜は親水性であるので、親油性であるレジストの剥離防止、また、密着性を高めるため OAP をスピコートした後、75°Cで 15 分ベーキングを行い定着させた。その後、ポジ型レジストである OFPR(粘性：8cp)をスピコートし 90°Cで 30 分間プリベークを行った。

#### (4) 露光・現像

紫外線露光装置( $\lambda = 365 \text{ nm}$ )を用いて、ガラス板に作製されたストライプパターンをコンタクト露光法で露光した。露光した基板を現像液(NMD3)で現像を行い、直ちに純水でリンスし 120°Cで 30 分間ポストベークを行った。マスクパターンはストライプパターンを用いた。ストライプ方向は Si<112>と等価な方向とし、GaN の<1-100>方向に対応させた。

#### (5) SiO<sub>2</sub>エッチング・レジスト除去

バッファードフッ酸(NH<sub>4</sub>HF<sub>3</sub> : 8.6%)に約 2.5 分浸し、SiO<sub>2</sub>膜のエッチングを行った。現像によりレジストを除去した部分のみ SiO<sub>2</sub>をエッチングすることができるので、SiO<sub>2</sub>のマスクパターンを作製できる。エッチング後、不要となったレジストを有機溶剤による超音波洗浄により除去した。

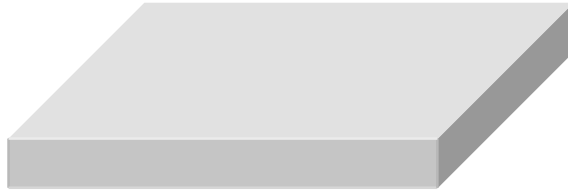
#### (6) KOH エッチング

上記の行程で露出したマスクパターンのうち、Si 露出部を KOH 水溶液によりエッチングを行った。エッチングの開始を均一に行うために NMD3 液に室温で 1 分間浸し、不要なレジストを除去し、Si をわずかにエッチングした。その後純水でリンスした後に 40°C、25 wt%の KOH 水溶液に浸した。深さ方向のエッチング速度は約 200 nm/min で、浸す時間を変化させることによりエッチング深さを制御した。また KOH エッチングの異方性により Si(1-11)面を溝側面に形成させた。エッチング後は即座に純水でリンスした。

#### (7) 斜め方向スパッタリング

KOH エッチング後に形成される面は所望の Si{111}面の他に、対面の対称面や底面に基板の方位面が形成される。これらの面は GaN の成長面となりうるため、選択成長を阻害する可能性がある。これを防ぐ方法として斜め方向に SiO<sub>2</sub> のスパッタリングあるいは EB 蒸着を行った。基板をチャンバーに取り付ける際に、導電性を有する銅板を試料台とし、KOH エッチングした基板を銅板の上に置き、スパッタリングを行った。ストライプに対し垂直方向に基板を傾斜させ、GaN の成長面がターゲットから見て被覆されるように角度  $\theta$  を設定した。傾斜角は(113)Si でおよそ 60 度、(110)Si で 30 度程度である。SiO<sub>2</sub> の膜厚は 70 nm とした。斜めスパッタリングを行った場合、回り込みにより被覆される部分にもわずかに SiO<sub>2</sub> が堆積するため、成長直前にバッファードフッ酸に数十秒程度浸し除去した。

(a) Si 基板洗浄



(b) SiO<sub>2</sub> スパッタリング



(c) フォトリソグラフィ、BHF エッチング



(d) KOH 異方性エッチング



(e) SiO<sub>2</sub> 斜めスパッタリング/EB 蒸着

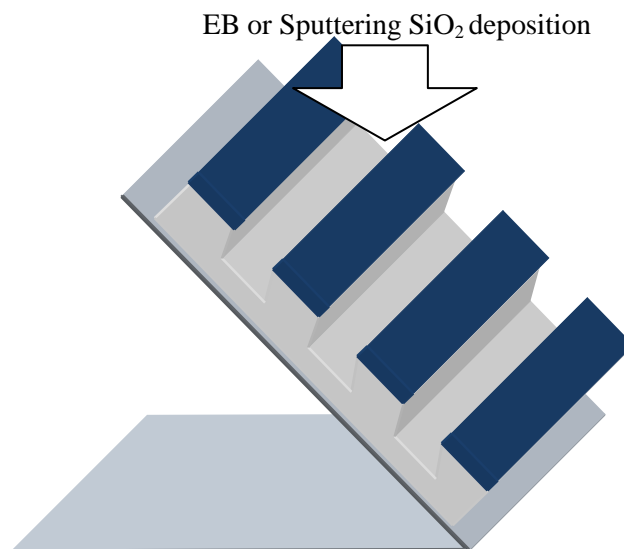


図 2.3 Si 基板加工プロセス

## 2.3 有機金属気相エピタキシャル成長法(MOVPE 法)の特徴

III 族窒化物半導体の結晶成長ではその難しさゆえ様々な手法が試みられている。結晶成長はバルク成長と薄膜成長に大きく分類され、バルク成長には HVPE 法<sup>4)</sup>、Na-flux 法<sup>5)</sup>、安熱法<sup>6)</sup>、昇華法(AIN)などが挙げられる。薄膜成長は MOVPE 法<sup>7)</sup>、MBE 法<sup>8)</sup>が代表的であり、近年では HVPE 法<sup>9)</sup>や III 族を金属ターゲットとしてレーザやプラズマをパルス照射して結晶を堆積するパルスレーザ堆積法(Pulsed Laser Deposition : PLD<sup>10,11)</sup>)やパルススパッタ堆積法(Pulsed Sputtering Deposition : PSD<sup>12,13)</sup>)なども薄膜成長として試みられ、良好な結晶が得られている。これらのうち、本研究で用いる MOVPE 法の特徴を以下に列挙する。

- (1) III 族原料として有機金属化合物、V 族原料として NH<sub>3</sub>として用いる。気体を原料としているため成長速度、混晶組成比はガス流量で制御可能である。
- (2) 成長に用いる原料の選択はエアバルブやソレノイドバルブで制御可能であるので多層構造の選択が容易である。また急峻な界面が形成可能である。
- (3) 原料は基板表面上部の対流層から気相中を拡散することにより表面に供給されるため他の手法と比べ選択成長に優れている。
- (4) 成長速度は~3 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度でありデバイス作製(~数 $\mu\text{m}/\text{h}$ )に適した成長法である。
- (5) 面内均一性が良く、大面積あるいは多数枚成長が可能である。

気相ガスを成長用原料とした結晶成長法では原料は表面拡散に加えて気相中でも拡散するため MOVPE 法は MBE 法と比べて原料の拡散長は長い。そのため MOVPE 成長は数 $\mu\text{m}$ 程度の選択成長においては適している。以上のことから本研究では MOVPE 法を用いた。

## 2.4 MOVPE 装置の概略

本研究で用いた大気圧横型 MOVPE 装置(名古屋大学 3 号機)および減圧横型 MOVPE 装置(日本 EMC 製、減圧横型 MOVPE 装置 GRC-210 : 名古屋大学 4 号機)の概略について説明する。

図 2.4 に大気圧横型 MOVPE 装置(名古屋大学 3 号機)の概略図を示す。本装置では III 族の供給源として TMA、TMG を用い、V 族原料として純度 5N の NH<sub>3</sub> ガスを用いている。キャリアガスには精製装置により純化させた H<sub>2</sub> ガスおよび N<sub>2</sub> ガスを用いている。

有機金属化合物は液体の状態ですべての容器に密封されており、この容器にキャリアガスをバブリングすると飽和蒸気圧分だけ気体の有機金属化合物を取り出すことができ、反応炉に供給することができる。原料ガスの供給は原料の飽和蒸気圧の関係から温度によって変化するため、TMG、TMA、EtCp<sub>2</sub>Mg をシリンダ内で恒温層により一定の温度に保ち、流量はマスフローコントローラー(Mass Flow Controller : MFC)によって制御されたキャリアガスを流入することにより決定付けられる。キャリアガス及び原料元はバルブによって手動で制御しており、III 族においてはエアバルブで有機金属化合物へのラインとバイパスラインを切り替えることができ、また原料のリアクターラインとベントラインの切り替えもエアバルブによって制御している。III 族、V 族はリアクター内のフローチャンネルに至るまで分離しており、基板付近において合流させる。またフローチャンネルの周囲に水素ガスを流している。これはフローチャンネルの外への原料漏れを防ぐためである。配管内はロータリーポンプおよびターボ分子ポンプを用いて真空引きすることができ、成長前およびベーキング処理の前に配管内に進入した空気等の不純物を取り除くため最大で 10<sup>-5</sup> torr 程度まで真空にすることができる。基板は SiC コーティングしたグラファイトサセプタ上に置かれ、サセプタを高周波電源 (400kHz、6kW)により誘導加熱することで昇温が行われる。温度はサセプタ直近に導入された熱電対によって測定され、電源部にフィードバックされる。リアクターの周りには冷却水が流されており、反応路外への熱の漏れを防いでいる。リアクター及びベントラインを通過した原料はトラップを通して排気される。成長可能な最大基板サイズは 10 mm x 14 mm である。

減圧横型 MOVPE 装置は名古屋大学 4 号機(日本 EMC 製、減圧横型 MOVPE 装置 GRC-210)を用いた。配管については図 2.4 とほとんど同様であるため割愛し、反応炉について説明する。図 2.5 に減圧横型 MOVPE 装置の反応炉の概略図を示す。反応炉は大気圧装置と同様に横型であるが、成長面を下向きになるように基板を配置し、基板の下側を原料が流れるフェイスダウン式の装置となっている。反応炉上部にカーボンヒーターが 3 本設置され抵抗加熱により均熱板を加熱する装置となっており、ヒーターから発する熱は SiC コーティングされたカーボン材の均熱板を通じて基板裏面に伝導される。ヒーター温度は直近の熱電対によって一定に保つことができるが、ヒーター部と基板部では数百度の温度のずれが生じるため、基板直下の観察窓に設置されているピロメーターにより基板温度を測定することにより成長温度を決定している。また基板は最



大で2インチまで成長可能であり、基板の面内均一性を向上させるために基板の自転(0~15 rpm)が可能になっている。成長炉からの排気はドライポンプで排気され、コンデンサバルブおよび排気側に流すN<sub>2</sub>ガスの流量を制御することで50 torr ~ 600 torrまで反応炉の圧力を制御することができる。

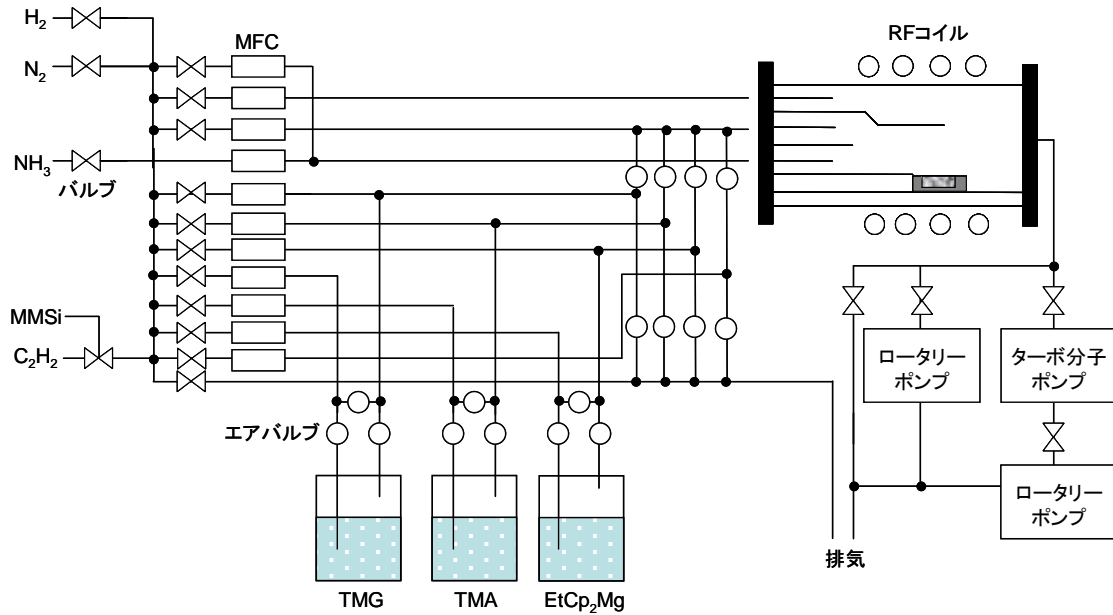


図 2.4 MOVPE 3号機の装置概略図

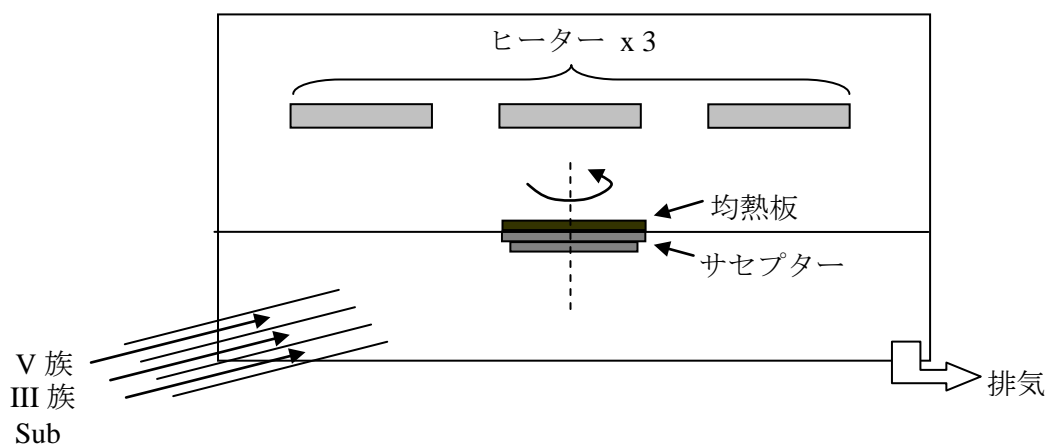


図 2.5 MOVPE 4号機の反応炉の概略図

## 2.5 典型的な成長プロセス

本研究では成長用基板に Si を採用している。典型的な成長シーケンスを図 2.6 に示す。Si は正四面体構造であるため通常六方晶の成長は起こらないが、(111)面が三回対称のダングリングボンドを持ち、GaN の(0001)面と対称性がよく一致するため結晶成長が可能である。Si 上に GaN を結晶成長させる場合、Ga と Si が反応して融解してしまうため、直接成長させることができない (メルトバックエッチング)<sup>14)</sup>。このメルトバックエッチングを防ぐために AlN 中間層を高温にて成長させ、Ga と Si を空間的に分離することではある程度回避することができる<sup>15)</sup>ため、AlN を中間層として用いた。また Si は極性を持たないため、成長した窒化物結晶は III 族極性、V 族極性どちらも取りうる。III 族極性として安定させるには成長開始時に III 族原料を先に供給することが必要とされており、本研究では AlN 成長開始前に 5~12 秒程度 TMA を供給した。また Si 上の AlN 層は 200 nm 以上成長させると格子不整合または熱膨張係数差によりクラックが発生するため<sup>16)</sup>、本研究では AlN 中間層の膜厚は 100 nm 程度とした。その後 GaN を選択成長させるが、成長過程にはストライプ形成、ストライプ結合の過程を含んでおり、ストライプ形成時には均一に GaN を成長させるために比較的高温で成長した。ストライプ結合後はメルトバックエッチングを避けるために温度を 20°C ~ 30°C 程度下げて成長を行った。Si 上に GaN を厚く成長すると格子不整合や熱膨張係数差によりクラックが発生しやすいため、クラックが発生しない程度の膜厚で成長を終了した。成長終了後は N の脱離を防ぐために 500°C まで NH<sub>3</sub> を供給した。

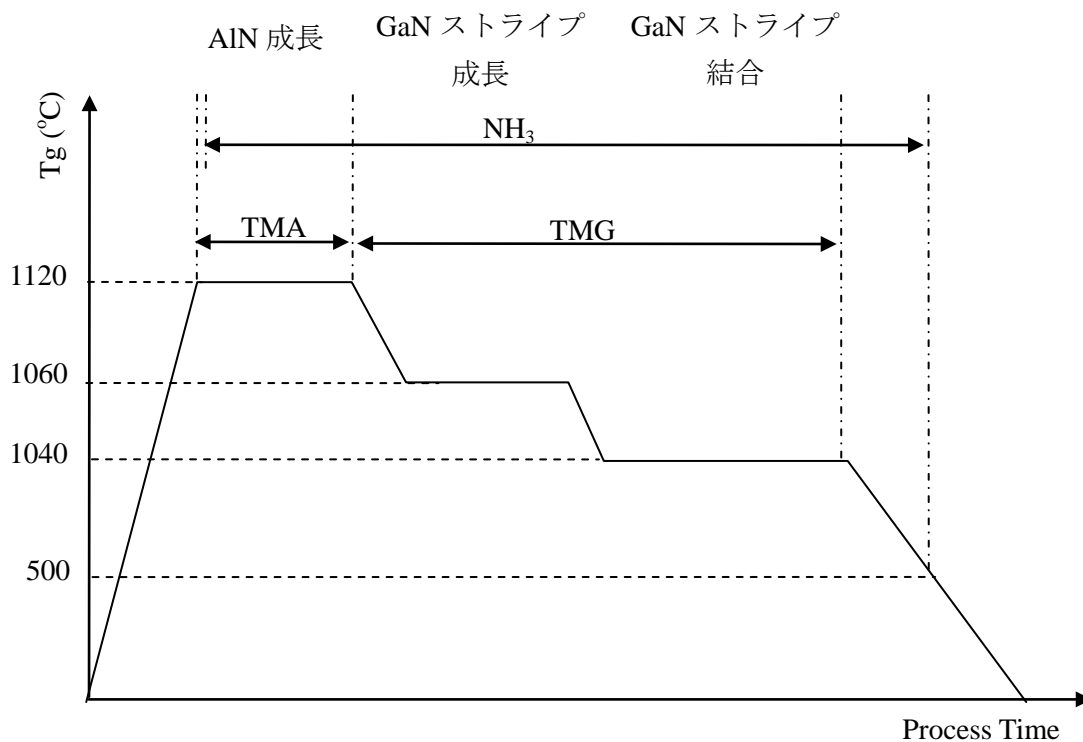


図 2.6 Si 基板上 GaN 結晶の典型的な成長シーケンス

## 2.6 まとめ

本章では、本研究における基板加工プロセス、成長方法および典型的な成長プロセスについて述べた。2.2 節では Si 基板の加工プロセスについて述べた。2.3 節では一般的な窒化物薄膜成長法の特徴を挙げ、本研究で適用した MOVPE 法の特徴を述べた。2.4 節では本研究で使用した大気圧横型 MOVPE 装置、減圧横型 MOVPE 装置についての概略を示した。2.5 節では Si 基板上 GaN 成長の典型的なプロセスについて述べた。

## 参考文献

---

- 1) Y. Kawaguchi, Y. Honda, H. Matsushima, M. Yamaguchi, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) L966.
- 2) F. Reiher, A. Dadgar, J. Blasing, M. Wieneke, and A. Krost, *J. Cryst. Growth* **312** (2010) 180.
- 3) Y. Honda, N. Kameshiro, M. Yamaguchi and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **242** (2002) 82.
- 4) H. P. Maruska, and J. J. Tietien, *Appl. Phys. Lett.* **15** (1969) 327.
- 5) H. Yamane, M. Shimada, S. J. Clarke, and F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **9** (1997) 413.
- 6) D. R. Ketchum, J. W. Kolis, *J. Cryst. Growth*, **222** (2001) 431.
- 7) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, (1986) 353.
- 8) J. F. Falth, M. N. Gurusinghe, X. Y. Liu, T. G. Andersson, I. G. Ivanov, B. Monemar, H. H. Yao, and S. C. Wang, *J. Cryst. Growth*, **278** (2005) 406.
- 9) B. Lam, G. H. Gainer, S. Bidnyk, A. Elgawadi, G. H. Park, J. Krasinski, J. J. Song, D. Tsvetkov, and V. Dmitriev, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **639** (2001) G6.4.1.
- 10) P. Verardi, M. Dinescu, C. Gerardi, L. Mirengi, V. Sandu, *Appl. Surf. Sci.* **109** (1997) 371.
- 11) J. Ohta, H. Fujioka, S. Ito, and M. Oshima, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 2373.
- 12) R. V. Stuart, G. K. Wehner, and G. S. Anderson, *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 803.
- 13) K. Sato, J. Ohta, S. Inoue, A. Kobayashi, and H. Fujioka, *Appl. Phys. Express* **2** (2009) 011003.
- 14) Y. Honda, M. Okano, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, *phys. stat. sol. (c)* **2** (2005) 2125.
- 15) A. Watanabe, T. Takeuchi, K. Hirose, H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* **128** (1993) 391.
- 16) T. Takeuchi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki, and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* **115** (1991) 634.

## 第3章 半極性・無極性 GaN の MOVPE 選択成長

### 3.1 はじめに

異方性エッチングを利用して(001)Si 基板に Si {111}ファセットを有する溝を形成し、GaN を選択成長させることで結晶軸の傾いた GaN 結晶の作製が可能である。成長用基板に(113)Si、(110)Si、8°-off (001)Si 基板を用い{111}ファセットから GaN を成長すると(11-22)、(11-20)、(1-101)ファセットをそれぞれ基板表面と平行にすることができる。これらのファセットは(0001)GaN 上のストライプ選択成長時に形成しうるファセットであるので優れた平坦性が期待できる。これらのうち(1-101)面は最も安定した面である。これは<11-20>方向ストライプパターンやドットパターン上に(0001)GaN を選択成長した際に広い条件で{1-101}ファセットを形成することからも予測でき<sup>1,2)</sup>、実際に作製した試料の表面粗さの RMS 値は 0.20 nm と良好な値が得られている<sup>3)</sup>。一方で<1-100>方向ストライプパターン上に(0001)GaN を選択成長すると安定するファセットが成長条件により変化しうることから準安定的な面であると予測される<sup>1)</sup>。成長中に伝搬する転位はファセットによって曲げられるため、選択成長における結晶の形状は結晶品質にも大いに影響を与えうる。そのためさまざまな面方位の結晶に対して成長条件が与える成長中のファセット形成過程、転位伝搬特性の変化を調べることは良好な膜を得るために非常に重要であると言える。

本章では、半極性(11-22) GaN および無極性(11-20)GaN の作製を試みる。まず、選択性の良い結晶を得るために基板加工条件の最適化を行った。最適化した基板を用いて GaN 成長時の成長雰囲気(V/III 比、成長圧力、成長温度)を変えた時に成長するファセットがどのように変化するか、転位の伝搬経路がどのように変化するかを詳しく調べた。結晶評価には走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy : SEM)観察により結晶の形状およびモフォロジーの評価、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy : AFM)により表面平坦性を評価し、電子線励起による試料からの発光(Cathodeluminescence : CL)により転位の伝搬特性の評価および光学的特性の評価を行った。

## 3.2 (113)Si 基板上半極性(11-22)GaN の選択成長

### 3.2.1 基板加工条件の最適化

マスク幅 5  $\mu\text{m}$ 、ウィンドウ幅 5  $\mu\text{m}$  のストライプパターン上に KOH エッチングにより 500 nm の溝を形成し GaN を選択成長した。試料の断面 SEM 像および模式図を図 3.1 に示す。基板最上面は  $\text{SiO}_2$  膜で覆われているため GaN 結晶は成長しなかったが、溝内において両側面および底面より成長している様子がみられた。(113)Si に KOH エッチングした時に形成される溝は{111}面を両側面に、(113)面を底面として形成される。Si 上に GaN を選択成長する場合、Si{11x}面はすべて成長面であるため<sup>4)</sup>、溝内のすべての面が成長面となり、結晶軸の異なる GaN が成長してしまう。(001) Si 上に(1-101)GaN を成長する際には  $\text{SiO}_2$  を斜め方向にスパッタリングする方法が有効であったが<sup>5)</sup>、(113)Si 基板においては所望の成長面に対して対面側は鋭角の溝となっていることから十分な  $\text{SiO}_2$  膜が堆積せず、良い選択性が得られなかった。そこでストライプの溝幅および溝深さを変化させて選択性向上策を検討した。図 3.2 に溝幅および溝深さを変化させて GaN を成長した試料の断面 SEM 像を示す。溝が浅く幅が広い加工条件においては両側面および底面から GaN が成長していたものが、溝を深くすることにより底面から成長した GaN 結晶はみられなくなった。また溝の幅を狭くし 2  $\mu\text{m}$  とすると対面からの GaN 結晶も減少した。さらに溝の幅を狭くし 1  $\mu\text{m}$  とすると所望の成長面以外の面からの成長は見らず、選択性の良い結晶の作製に成功した。

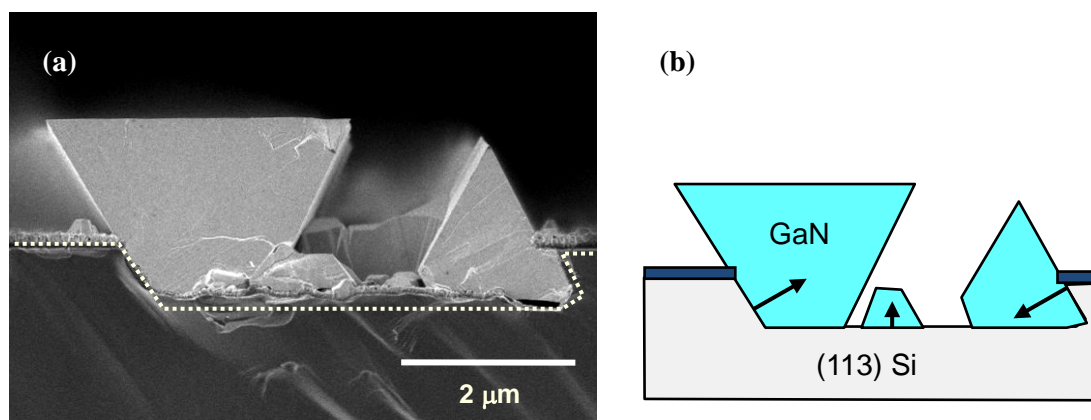


図 3.1 加工(113)Si 基板上に GaN を選択成長した試料の  
(a)断面 SEM 像および(b)試料模式図

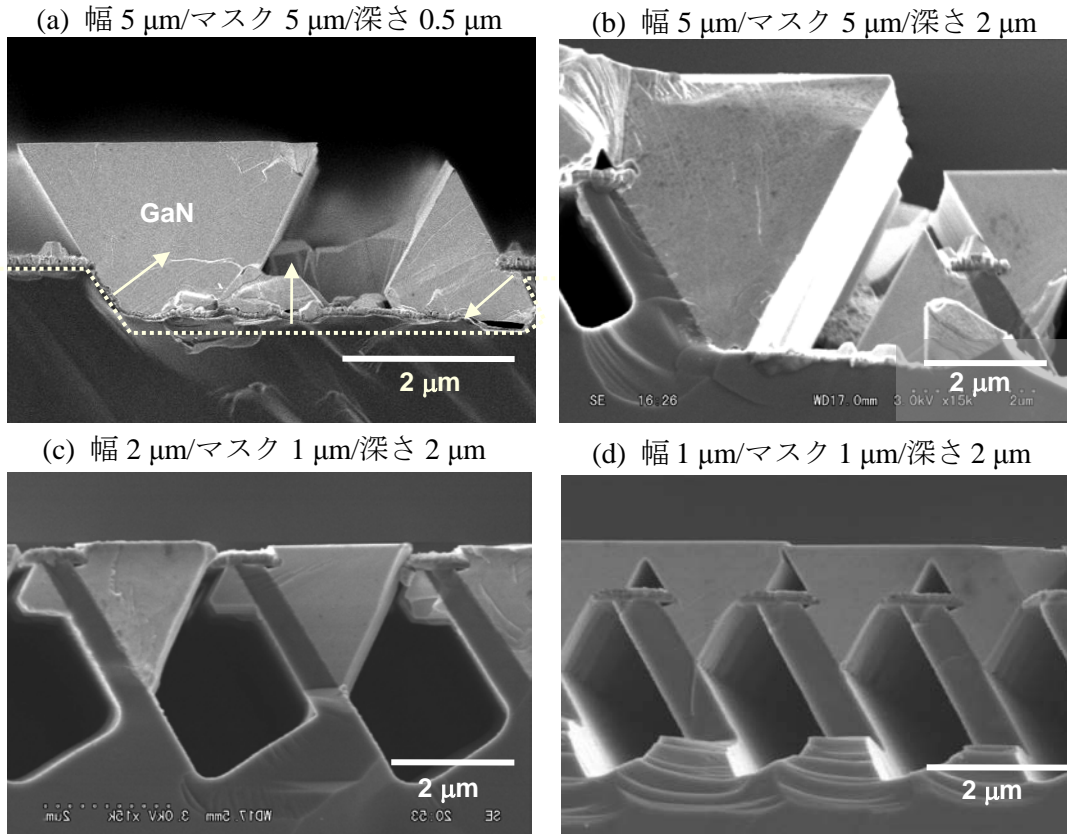


図 3.2 加工パターン異なる(113)Si 基板上に GaN を  
選択成長させた試料の断面 SEM 像

選択性が向上した理由について考察を行う。MOVPE 成長は気相成長であることから、成長に寄与する原料化学種は(1)気相拡散、(2)表面拡散の二つの過程を経て結晶化する。これらのうち表面拡散過程は結晶表面に吸着した原料種が成長雰囲気(成長温度、V/III 比、III 族供給量など)により影響を受け、吸着あるいは脱離するバランスが変化することで各面の成長速度が変化することがある。しかしながら今回の場合は成長条件を変化させていないことと、成長面は等価な面であることから表面拡散による効果とは考えにくい。気相拡散は原料供給時の基板形状によって変わる。基板が立体的な構造をとる場合、図中における溝の右側面は基板面に対し下向きの斜面となっており、下向きの斜面には供給されにくい。それに対し所望の成長面である左側面は上向きの斜面となっており、右側面に比べ原料は拡散しやすい。溝幅を狭くしたことで溝内に拡散した原料は供給されやすい左側に優先的に供給されたものと考えられる。また底面においては溝を深くすることにより原料が到達しづらくなったものと考えられる。気相

拡散場はリッジ成長の原因となっている<sup>6)</sup>が、今回の場合は選択成長への寄与に繋がった。以上より、深く狭いストライプ溝加工を施した(113)Siに GaN を成長させることで選択性のよい(11-22)GaN が得られることが定性的に分かった。原料拡散の拡散長は温度により変化するため、拡散長と結晶サイズとの関係を詳細に調べ、定量的な評価により選択性向上の根拠を与えることが今後の課題となる。

### 3.2.2 NH<sub>3</sub> 流量が結晶に与える影響

<1-100>方向のストライプパターン上に GaN を成長する際、成長条件によって安定して形成されるファセットが顕著に変化する<sup>1)</sup>。そのため平坦な結晶を得るには(11-22)面が安定となる条件を模索する必要があると考え、本項では V/III 比依存性を検討した。成長条件を表 3.1 に示す。成長には 3 号機(大気圧成長炉)を用いた。GaN の結晶成長は V 族過多の条件で行われ III 族の供給量により成長レートがほぼ決定されるため、V/III 比は TMG を 14.4  $\mu\text{mol}/\text{min}$  で一定とし、NH<sub>3</sub> の流量を 0.5 slm (V / III ratio : 1550)または 1.5 slm (V / III ratio : 4650)で成長した。また成長過程を観察するため、成長時間を 10 min、20 min、30 min とし、SEM 観察によりモフォロジーを観察した。

図 3.3 及び図 3.4 に成長後の表面および断面 SEM 像を示す。成長時間 10 min では GaN はストライプを形成しており、部分的にストライプが結合していた。成長時間をさらに延ばした 20 min、30 min では隣り合うストライプが結合し、(11-22)面を上向きとした一様な結晶を得ることができた。表面 SEM 像からストライプ形成時には(11-22)面が

表 3.1 成長条件表

	AlN	GaN (stripe)	GaN (coalesced)
TMA ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )	3.83		
TMG ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )		14.4	14.4
NH <sub>3</sub> (slm)	1	0.5, 1.5	0.5, 1.5
V/III ratio	11656	1550, 4650	1550, 4650
Pressure (torr)	760	760	760
Growth Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	1120	1080	1060
Process Time (min)	10	10	20



平坦に形成されているが、結合すると凹凸が発生した。成長時間 20 min、30 min では表面モフォロジーは V / III 比により大きく異なった。V / III 比が 4650 と高い条件ではストライプ方向に激しい凹凸が形成されており、成長時間を 20 min から 30 min へと延ばしてもこの凹凸を保ったまま成長し、平坦な結晶が得られなかった。これに対して V / III 比が 1550 と低い条件ではストライプが結合した後、成長時間を増やすほど平坦性が向上する傾向が見られた。ストライプ結合時の平坦性には大きな差異は見られなかったことから、結合後の成長雰囲気中の結晶面の安定性がこの平坦性の違いを決定づけていると考えられる。高 V / III 比の条件化では窒素面が安定して形成されることにより {1-10x} ファセットと見られる面が表面を支配している。低 V / III 比ではストライプが結合する時点では部分的に {1-10x} ファセットが見られるものの、成長時間を延ばすことで (11-22) 面が形成されて表面は平坦になった。よって V / III 比を低く設定することにより (11-22) 面が平坦な結晶を得ることができるとわかった。

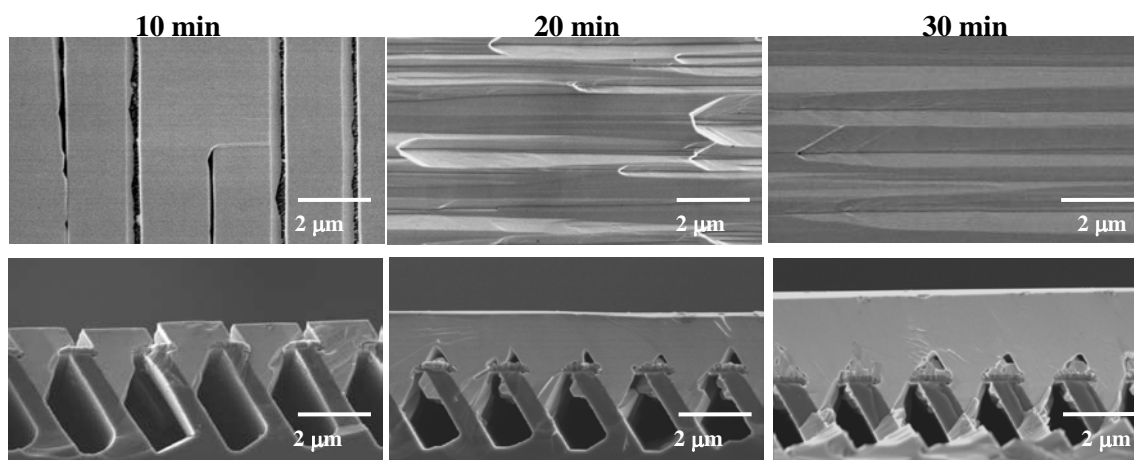


図 3.3 V/III 比 4650 で GaN を(a)10 分、(b)20 分、(c)30 分成長した  
試料の表面 SEM 像(上段)および断面 SEM 像(下段)

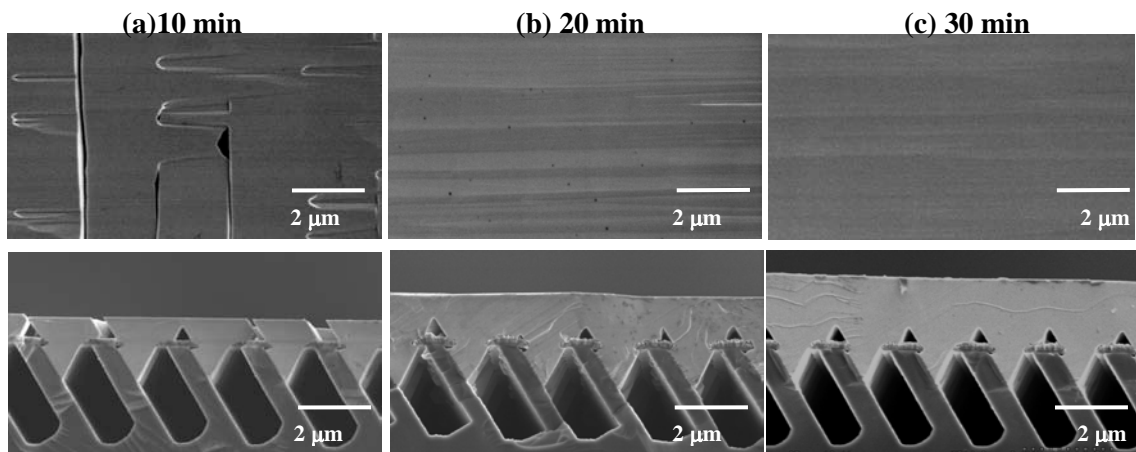


図 3.4 V/III 比 1550 で GaN を(a)10 分、(b)20 分、(c)30 分成長した試料の表面 SEM 像(上段)および断面 SEM 像(下段)

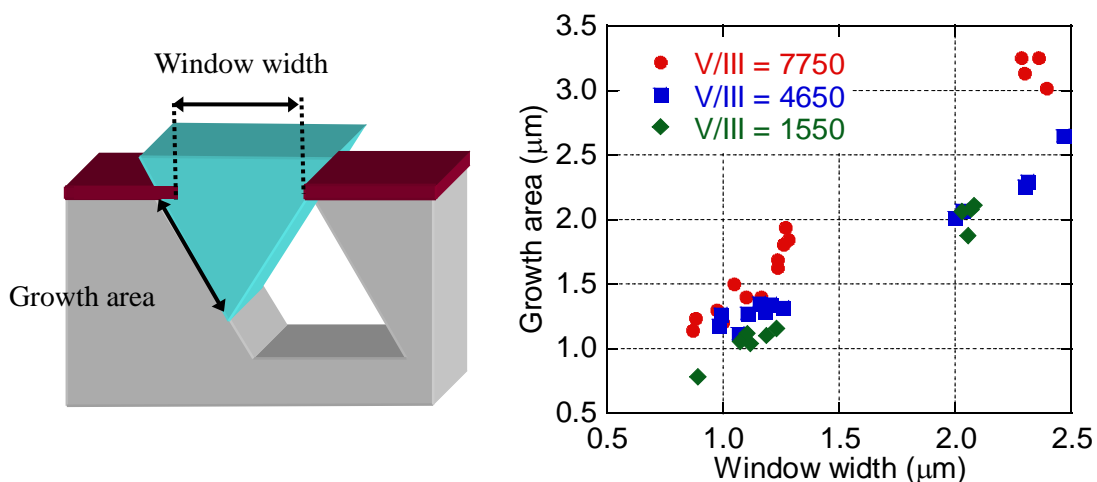


図 3.5 加工ウィンドウ幅および V/III 比と GaN 成長領域の関係

また、V/III 比や窓幅が異なる場合、基板と接触する GaN の成長領域に違いが見られた。V/III 比および窓幅による GaN の接触面積を比較した結果を図 3.5 に示す。成長領域は窓幅に依存し、窓幅が広いほど成長領域は広くなる傾向があった。これは GaN の初期成長の際に溝を被覆するまで GaN は溝内に成長するため、溝幅が広い場合、成長領域は広くなる。また V/III 比は高くなるほど成長領域が広がった。選択成長では V/III 比が高くなるほど横方向成長が促進されることを反映している。

次に、基板との接触面積の違いによる転位伝搬の違いを検討した。基板の溝幅を変え

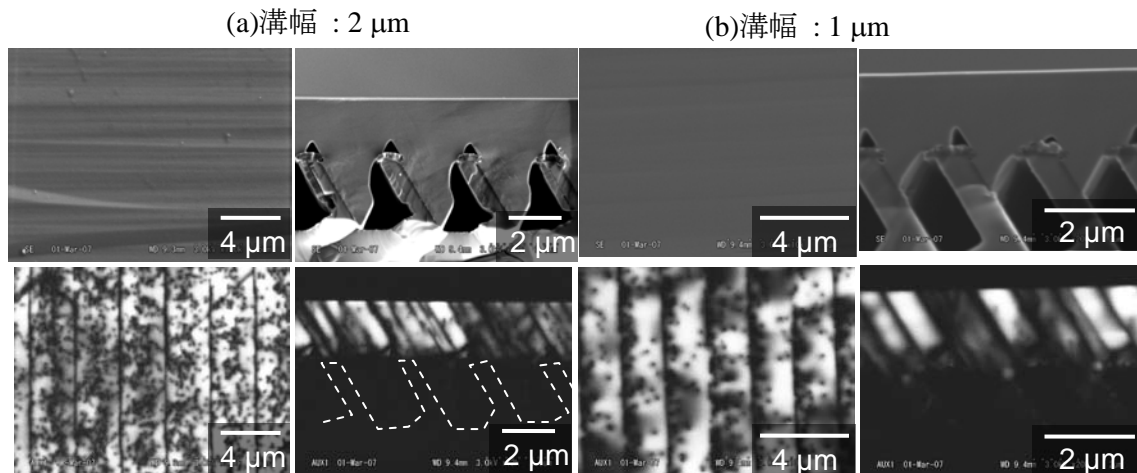


図 3.6 (a)溝幅 2  $\mu\text{m}$ , (b)溝幅 1  $\mu\text{m}$  で成長した試料の表面 SEM 像、断面 SEM 像およびそれぞれのパングロ CL 像

ることによって接触面積を変化させ、溝幅が 1  $\mu\text{m}$ 、2  $\mu\text{m}$  の試料において表面に伝搬する転位の観察を行った。また溝幅 1  $\mu\text{m}$  では V/III 比を 1550、溝幅 2  $\mu\text{m}$  では 4550 とすることで成長領域をより変化させている。作製した試料の SEM 像および対応する領域の CL 像を図 3.6 に示す。表面 CL 像より見られる暗点は転位を反映しており、暗点密度は溝幅 2  $\mu\text{m}$  で約  $7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 、溝幅 1  $\mu\text{m}$  の試料において約  $4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  であり、(111)Si 上 (0001)GaN と比べ 1~2 桁程度低い転位密度<sup>7)</sup>であるものの 2 つの試料で明らかに転位密度に違いが見られた。断面 CL 像からの発光は基板下部においてははっきりと確認できず、これは結晶下部において高密度の転位を有していることを示している。ストライプ結合領域においては暗線のほとんどが <0001> 軸と垂直方向に伝搬していた。これは選択成長の際にファセットを形成しながら成長し、転位がファセットによって曲げられすべり面である (0001) 面に沿って伝搬したものと考えられる。溝幅 2  $\mu\text{m}$  の試料においては、基板との接触面積が広いことにより多くの転位が発生し表面に伝搬するため、転位の少ない結晶を得るには溝幅の狭い加工を施し、低 V/III 比の条件下で成長するのがよいと言える。

### 3.2.3 成長圧力が結晶に与える影響

選択成長中に形成するファセット形状は成長圧力によっても顕著に変化する。そこで本項では成長圧力が結晶に与える影響について検討を行った。成長圧力は 100 torr、300 torr、500 torr、760 torr と変化させ、100 torr から 500 torr までは 4 号機(減圧成長炉)を用

い、760 torr は 3 号機(大気圧成長炉)を用いた。装置による結晶の特性の影響は圧力以外に不純物取り込み量の違いが懸念されるので考慮しなければならない。3 号機はグローブボックスを設けていないため、残留空気による O などが結晶にドーピングされやすい。4 号機はカーボンヒーターを用いているため C がより混入されやすい。成長条件を表 3.2、表 3.3 に示す。V/III 比は前項の結果より低い値を採用し、装置の都合により減圧炉では 250、大気圧炉では 600 とした。成長温度はストライプ形成時は 1080°C、ストライプ結合後はメルトバックエッチングを避けるため 1040°C とした。

成長後の表面および断面 SEM 像を図 3.7 に示す。表面 SEM 像より平坦性を比較すると、成長圧力が高いほど平坦性は向上する傾向が見られた。一方、成長圧力が低い条件においては明らかな平坦性の悪化が見られ、100 torr においては表面には(11-20)面と

表 3.2 3 号機(大気圧炉)における成長条件

	AlN	GaN	GaN
TMA ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )	3.83		
TMG ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )		14.4	14.4
NH <sub>3</sub> (slm)	1	0.25	0.25
V/III ratio	11656	600	600
Pressure (torr)	760	760	760
Growth Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	1120	1080	1040
process time (min)	10	10	20

表 3.3 4 号機(減圧炉)における成長条件

	AlN	GaN	GaN
TMA ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )	11.5		
TMG ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )		200	200
NH <sub>3</sub> (slm)	0.2	1.1	1.1
V/III ratio	775	250	250
Pressure (torr)	100	100 ~ 500	100 ~ 500
Growth Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	1180	1080	1040
process time (min)	10	10	20

(0001)面が形成された。断面 SEM 像より、100 torr および 300 torr の試料においてストライプ結合部に空洞部が形成されているのが分かった。300 torr ではこの空洞部によりある程度の膜厚までストライプを保っており、途中からストライプが結合し一様な結晶が得られたが、100 torr においてはこの空洞を保ったまま成長が進み、最後まで結合しなかった。これは成長圧力の変化より、成長モードが変化したためであると考えられる。(0001)GaN のストライプ選択成長では、成長圧力が高い条件において<0001>方向の成長レートが速く、<11-22>方向の成長レートが低くなるため{11-22}ファセットが安定して形成される<sup>1)</sup>。成長圧力を低くすると<0001>方向の成長レートが低くなり、(0001)面および{11-20}面が安定して形成される。そのため本実験においても成長圧力が低い条件になるほど(0001)面や{11-20}面が安定して形成されるようになり、表面平坦性が悪化したものと考えられる。以上の結果から、低 V/III 比かつ成長圧力が高い条件において平坦な(11-22)GaN が得られると結論した。

次に、成長圧力の違いによる転位伝搬の様子を評価した。成長圧力 100 torr ではストライプは結合せず(11-22)面は得られなかったため、300 torr、500 torr、760 torr で作製した試料において比較を行った。図 3.8 に表面 SEM 像および対応する領域の表面 CL 像を示す。先に述べたように、表面 SEM 像より平坦性は成長圧力が高いほど良くなっているが、暗点密度は 300 torr の試料で  $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 、500 torr の試料で  $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 、760

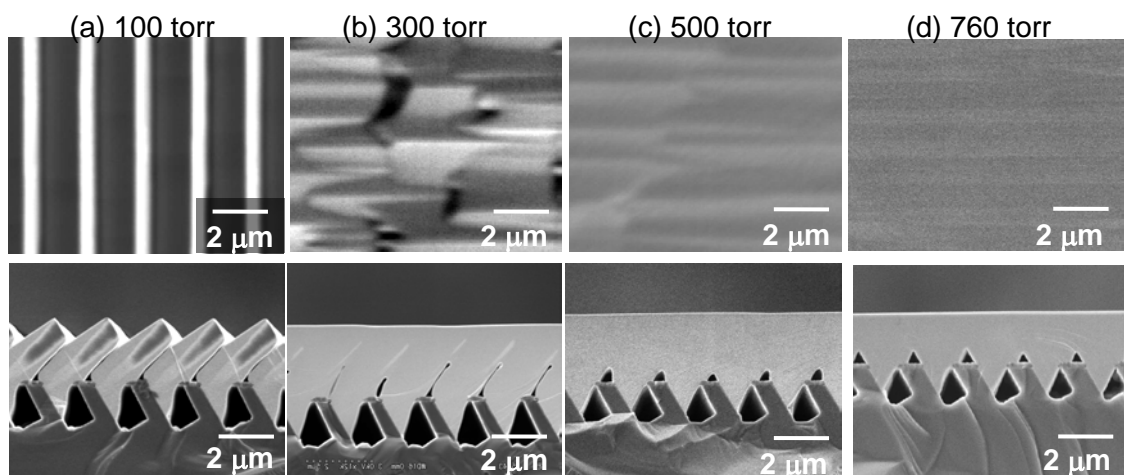


図 3.7 成長圧力(a) 100 torr, (b) 300 torr, (c) 500 torr, (d) 760 torr で成長した (11-22)GaN 結晶の表面 SEM 像(上段)および断面 SEM 像(下段)

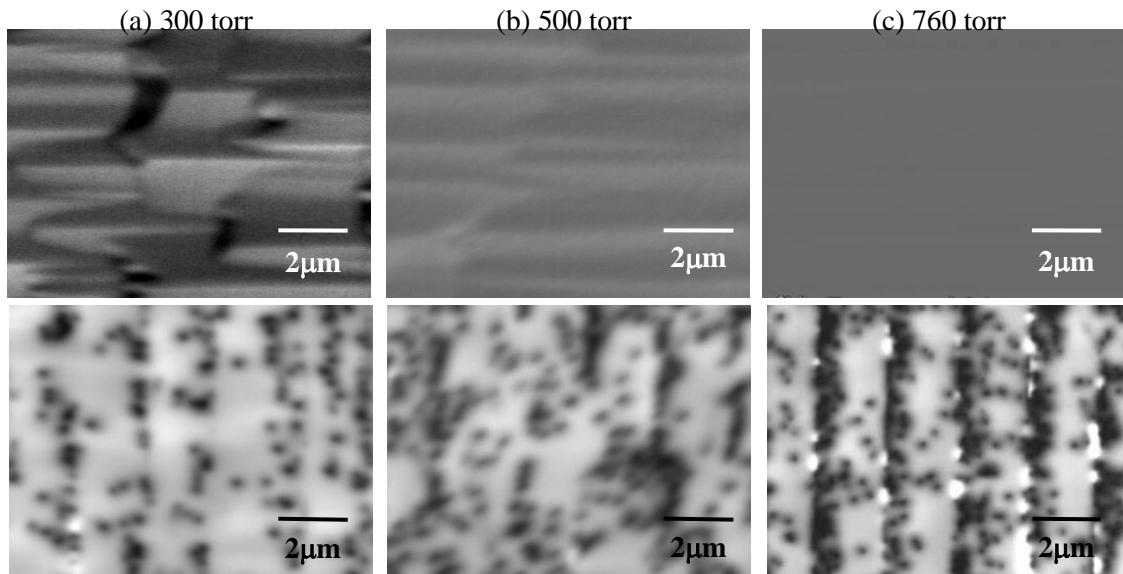


図 3.8 成長圧力(a)300 torr, (b)500 torr, (c)760 torr で成長した試料の表面 SEM 像および CL 像

torr の試料で  $4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  と成長圧力が低いほど減少した。この原因を調べるために断面 CL 観察を行った。図 3.9 に断面 SEM 像および対応する領域の断面 CL 像を示す。断面 CL 像より見られる暗線は圧力 500 torr と 760 torr の試料において c 面に対し平行に伝搬しているが、300 torr では暗線は c 軸方向にも見られた。この転位の伝搬方向の違いはストライプ形成時の成長モードの違いによると考えられる。300 torr および 760 torr で作製した試料の転位伝搬特性を図 3.10 に示す。成長圧力が高い場合には(11-22)面を形成し、成長圧力が低い場合は(0001)面および(11-20)面を形成する。基板との界面より発生した転位は斜面の{11-22}ファセットに到達すると曲げられて伝搬方向が変化する。減圧成長においては{11-20}面や(0001)面を形成しながら成長が進むため、成長圧力が高い場合に比べ転位は曲げられにくい。300 torr においては{11-22}面も同時に形成するため一部曲げられた転位を示す暗線が見られるが、図 3.9(a)において点線で囲った領域において暗線は結晶の途中までしか見られず、上部に到達していなかった。この暗線が止まっている部分を断面 SEM 像と照らし合わせた結果、空洞部に対応することが分かった。結晶内で空洞が形成されている箇所に転位が到達すると、ループ形成あるいは最表面で終端されることにより結晶上部には伝搬しないため、表面 CL 像より見られる暗点密度は低減したものと考えられる。<0001>軸方向に伝搬した転位も同様に空洞部に向かって

伝搬している。これは傾斜成長のため、ストライプの上側と下側で原料供給量に差異が生じ、上側の成長レートが高く、下側の成長レートが低くなっているためと考えられる。このためストライプ間の空洞は(11-20)面と平行ではなく、やや上向きに形成されている。以上の理由より、減圧成長により形成される空洞は転位の低減に効果的であるといえる。一方で平坦性は 300 torr の条件では劣悪であるため、成長条件のさらなる最適化を要する。平坦性の向上には低 V / III 比で高圧条件が望ましいため、成長中に圧力を変化させる二段階成長によって改善が期待される。

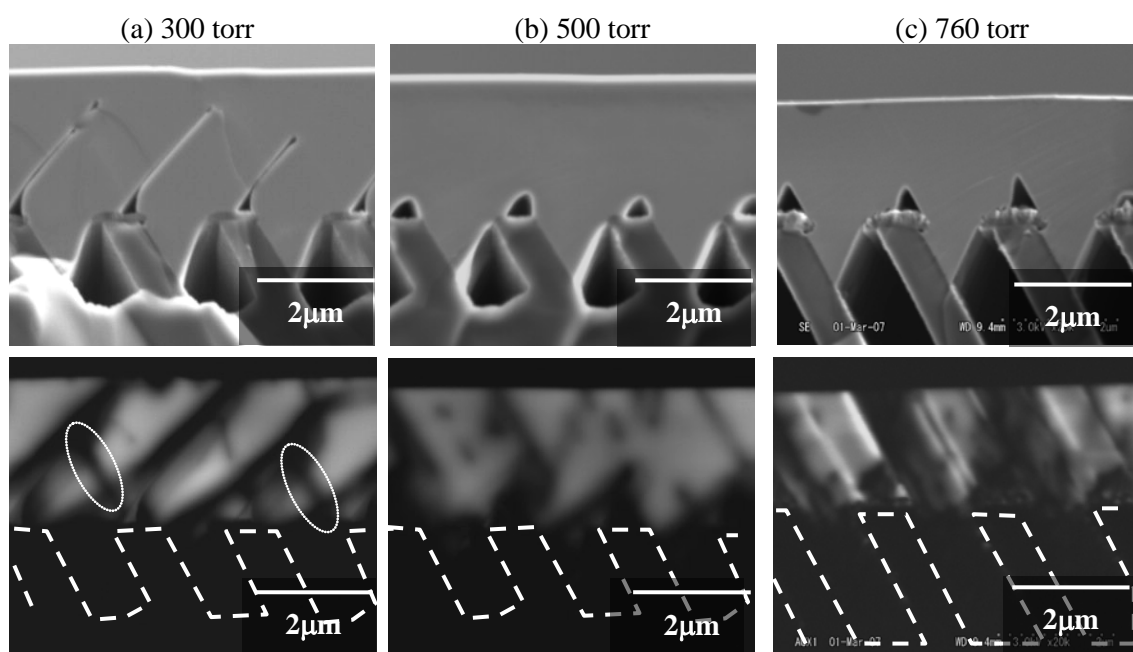


図 3.9 成長圧力(a)300 torr, (b)500 torr, (c)760 torr で成長した試料の断面 SEM 像および CL 像

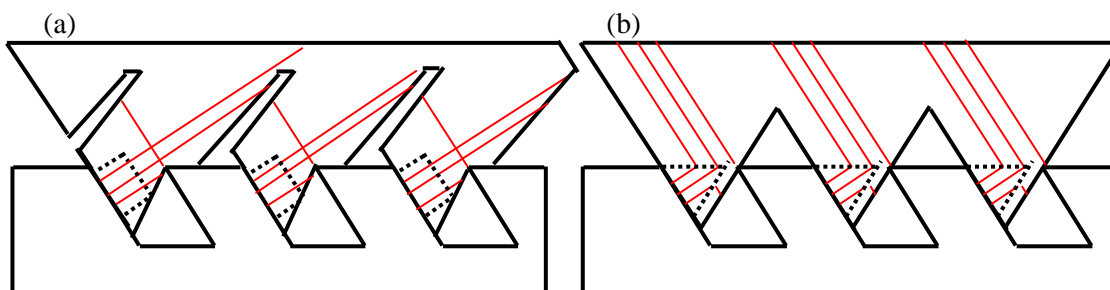


図 3.10 (a)300 torr および(b)760 torr で成長した試料における成長過程の模式図。破線は成長中のファセット形状を、赤線は転位伝搬の様子を示す。

### 3.2.4 (11-22)GaN の表面平坦性

作製した結晶のモフォロジーを AFM を用いて評価した。7  $\mu\text{m}$  x 7  $\mu\text{m}$  の範囲における AFM 像を図 3.11 に示す。AFM 像からストライプ方向に 15 nm 程度の段差が見られ、(1-10x)面が形成されていることによるものである。また<0001>方向と垂直な方向に複数の線状の段差がみられた。これらはストライプ周期より細かい周期で現れており、c 面に沿った方向を示し、積層欠陥によるものと思われる。7  $\mu\text{m}$  x 7  $\mu\text{m}$  における RMS 値は 2.2 nm であり、{1-10x}面を含まない 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  の領域では 0.5 nm であった。更なる平坦性向上のためには更なる成長条件の最適化、および積層欠陥の低減が必要である。

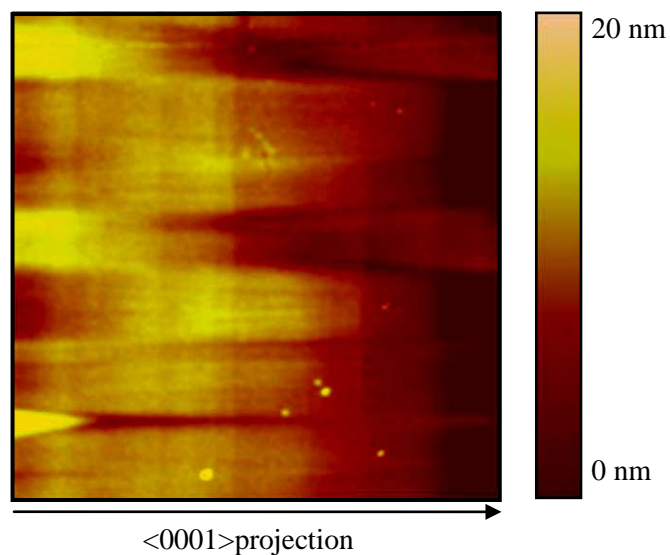


図 3.11 7  $\mu\text{m}$  x 7  $\mu\text{m}$  領域の(11-22)GaN の AFM 像



### 3.2.5 (11-22)GaN の CL 発光特性

CL 測定により光学特性の評価を行った。大気圧において成長した試料(3号機(大気圧炉)を用いて成長)と 300 torr において成長した試料(4号機(減圧炉)を用いて成長)を測定し比較、検討を行った。4K 付近における CL スペクトルを図 3.12 に示す。358 nm(3.46 eV)に非常に鋭い中性ドナー束縛励起子(D<sup>0</sup>X)からの発光がみられた。励起子の束縛エネルギーは結晶の歪により変化するが、本研究で作製した GaN 結晶は Si との格子不整合および熱膨張係数差により伸張歪を受けており、高エネルギー側にシフトしている。励起子のピークの半値幅は大気圧で成長した試料で 14 meV、300 torr で成長した試料で 10 meV であり、どちらも鋭いピークを示したが減圧成長の試料ほど半値幅は狭く、欠陥低減による高品質化を反映したものである。また 360 nm(3.44 eV) ~ 400 nm(3.1 eV) 付近に多数のピークが D<sup>0</sup>X ピークの肩となり現れた。360 nm ~ 370 nm 付近の発光の起源については酸素に關与したドナー・バンド間遷移による発光や<sup>8)</sup>、積層欠陥に起因した発光<sup>9,10)</sup>など様々な報告がある。363 nm (3.41 eV)、372 nm (3.33 eV)、377 nm (3.29 eV) に積層欠陥に起因した発光が報告されており、(001)Si 上に作製した(1-101)GaN において、TEM 観察より見られる積層欠陥<sup>11)</sup>と CL 像より見られる発光の箇所がほぼ一致していることから<sup>3)</sup>、本研究で作製した(11-22)GaN においても同じく積層欠陥に起因した発光であると考えられる。これらのピークは励起子発光に比べ 1 桁~2 桁程度弱い発光であった。378 nm 付近にドナーアクセプター対(Donor-Acceptor Pair : DAP)発光が見られ、388 nm、399 nm、410 nm にその LO フォノンを介した発光を伴っている。この欠陥からの発光や DAP 発光は減圧成長の試料においてより発光強度は小さくなっていた。減圧成長の試料においてのみ 420 nm 付近にブロードな弱い発光を伴っているが、成長炉や原料のメチル基(CH<sub>3</sub>)から供給された C に起因した深い準位によるものと思われる。また 500 nm ~ 600 nm にイエローバンドの発光が見られ、どちらの試料においても D<sup>0</sup>X 発光より 3 桁程度低い強度を示した。これらの発光強度の違いは成長炉が異なるため詳しい議論は難しいが、積層欠陥からの発光強度の減少はストライプ界面の空洞による欠陥の低減による効果を示していると思われる。励起子の発光が非常に強く、欠陥や DAP、イエローバンドの発光が弱いことから作製した(11-22)GaN は光学的特性に優れた結晶であるといえる。

それぞれの試料の D<sup>0</sup>X(358 nm)および積層欠陥のピーク(361 nm)の CL 像を図 3.13 に

示す。どちらの試料にも高密度な転位がストライプの周期間隔で見られ、その間では転位の少ない均一な発光がみられた。断面 CL 像より高密度な転位は大気圧成長では初期成長時にファセットで曲げられた転位、減圧成長では<0001>方向に伝搬し空洞部で遮断されなかった転位と推測される。また異なる領域より成長した結晶が結合しているため、結合により新たに発生した転位の可能性も挙げられる。積層欠陥からの発光は高転位密度の領域に見られたが、減圧成長の試料からは発光があまり見られず、断面 CL 像からは発光が確認できなかった。断面 CL 像からも発光が確認できた大気圧成長の試料を用いて積層欠陥の発生要因について考察する。積層欠陥の発生要因は初期成長領域や、対面のマスク部より発生しており、成長初期の界面における歪、マスクに堆積した多結晶と結合することにより発生する歪などによるものと考えられる。

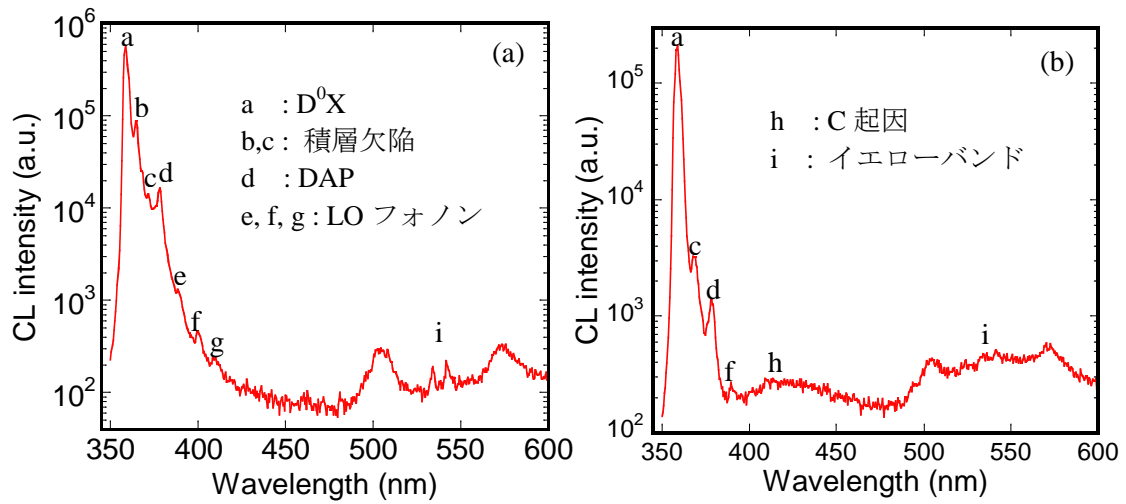


図 3.12 (a) 760 torr、(b)300 torr で成長した(11-22)GaN の CL スペクトル ( $T = 4K$ )

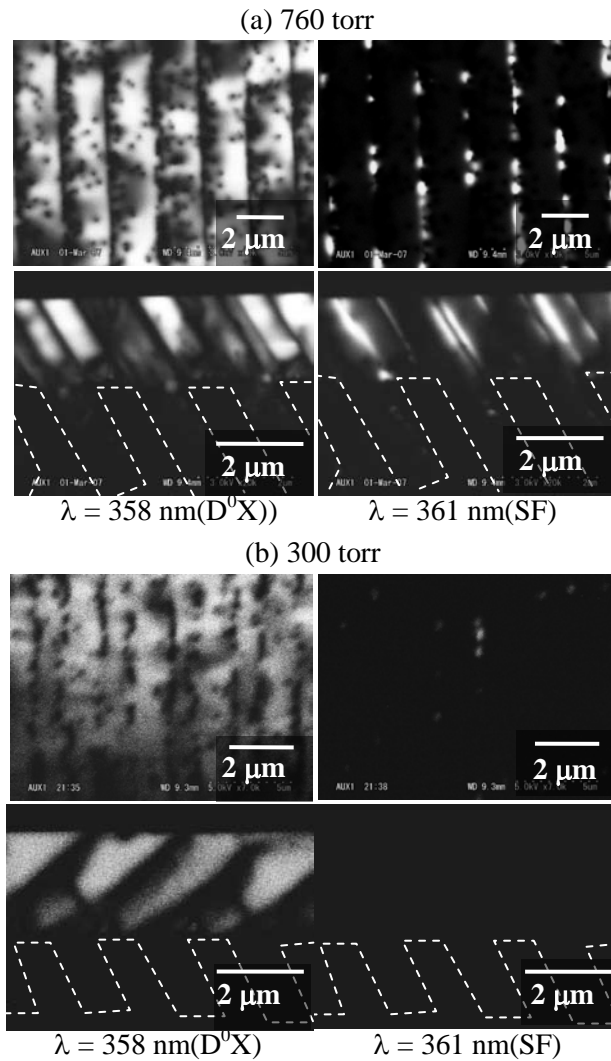


図 3.13 (a)760 torr、(b)300 torr で成長した試料の表面および断面 CL 像 ( $T = 4K$ )

### 3.3 (110)Si 基板上無極性(11-20)GaN の選択成長

#### 3.3.1 基板加工条件の最適化

(110)Si を KOH エッチングによりストライプ溝加工を施した断面は基板面に対して垂直な{111}側面からなる。底面には(110)面が形成され、これらはすべて成長面であるためそのまま選択成長を行うと様々な結晶軸を持った GaN 結晶が混在してしまう。そのため基板加工条件を変化させて GaN を成長させ比較を行うことで選択性の向上を図った。ストライプの窓幅を  $1.5\ \mu\text{m}$  ~  $2.5\ \mu\text{m}$  で変化させ、KOH エッチングは  $3\ \text{min}$  ~  $10\ \text{min}$  ( $600\ \text{nm}$  ~  $2.5\ \mu\text{m}$ ) の間で検討を行った。また、KOH 後の溝側面はどちらも基板に対し垂直面であるので前節のような気相拡散による選択性の向上は期待できないため、斜め方向に  $\text{SiO}_2$  を  $200\text{W}$  で  $50\ \text{nm}$  程度スパッタリングすることによりマスクを対面に堆積させた。この加工基板上に MOVPE 選択成長を行うが、選択成長において成長圧力が低い条件において{11-20}ファセットが得られやすいことを考慮し、成長は 4 号機(減圧炉)を用い本項の成長圧力は  $100\ \text{torr}$  で行った。

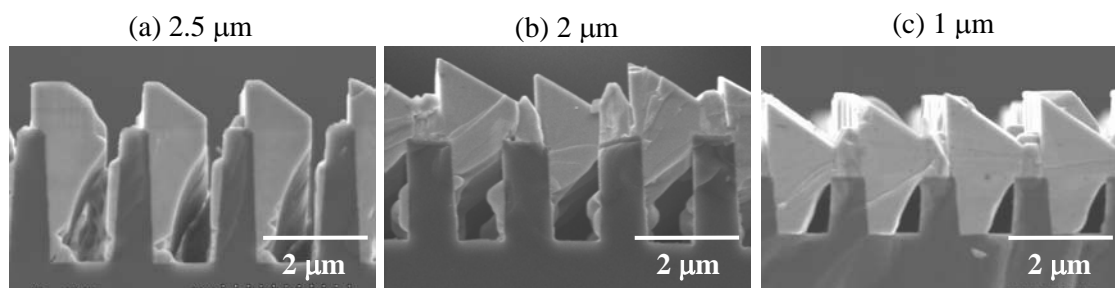


図 3.14 溝深さを(a)  $2.5\ \mu\text{m}$ 、(b)  $2\ \mu\text{m}$ 、(c)  $1\ \mu\text{m}$  と変化させて GaN を成長した試料の断面 SEM 像

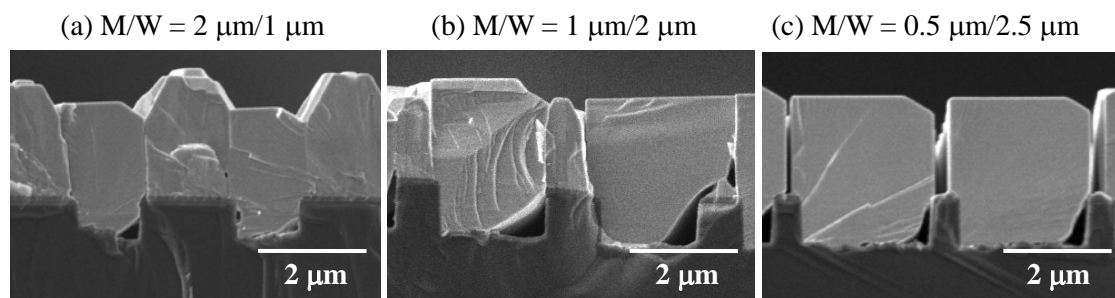


図 3.15 マスク/ウィンドウ幅を変化させて GaN を成長した試料の断面 SEM 像

まずは窓幅を  $1.5\ \mu\text{m}$  程度で固定し、溝深さを変化させて GaN を成長し、結晶の様子を比較した。成長後の断面 SEM 像を図 3.14 に示す。まず、対面には  $\text{SiO}_2$  により成長が抑制されているが、溝が深い場合は対面の下部にわずかに GaN が成長していた。これは  $\text{SiO}_2$  が回りこまずに Si が露出しているためである。しかし溝の上部において成長面に優先して取り込まれ、選択性が向上したものと考えられる。また図 3.14 から、溝が深い場合には GaN は成長時に溝内部に成長が促進され、基板上部および  $\langle 0001 \rangle$  方向にはあまり成長しなかった。これらの対面からの成長および溝内への成長は図 3.14 (b), (c) のように溝を浅くすることで改善された。基板との接触面積が広くなると歪や転位の増大が懸念されるため、結晶性の観点からも溝幅は浅いほうが良い。しかしながら、溝を浅くするとマスク上に多結晶が成長し、GaN 単結晶の成長が阻害された。

次にマスク上の多結晶を抑制するために、ストライプパターンの溝幅/マスク幅の違いによる選択性の変化を検討した。溝幅をより広い範囲で変化させるために溝周期を  $3\ \mu\text{m}$  とし、溝幅を  $0.5\ \mu\text{m} \sim 2.5\ \mu\text{m}$  で変化させた。また、溝の深さは前述の結果より  $600\ \text{nm}$  と浅くした。図 3.15 に成長後の試料の断面 SEM 像を示す。すべての試料において対面および底面は  $\text{SiO}_2$  で被覆されており、GaN 結晶は形成されなかった。窓幅が狭く、マスク幅が広い場合にはマスク上の多結晶はより多く析出され、窓幅を広く、マスク幅を狭くしていくにつれて多結晶の割合は減少していき、図 3.15 (b) では析出される多結晶が減少し、図 3.15 (c) のようにマスク幅を  $1\ \mu\text{m}$  より狭くするとマスク上に多結晶はまったくみられなかった。マスク幅を制限することにより多結晶を成長する領域が制限され、成長面に原料が供給されやすくなったためである。結論として、マスク幅を  $1\ \mu\text{m}$  以下にして浅い溝を形成することで選択性の良い結晶が得られることが分かった。

### 3.3.2 成長条件の最適化

最適化した加工(110)Si 基板を用いて(11-20)GaN の作製を試みた。(0001)GaN の  $\langle 1-100 \rangle$  方向ストライプパターン上の選択成長においては低圧、高温の条件において {11-20} ファセットが形成される。本研究においても選択成長の過程を含んでいるため、この傾向は結晶性や平坦性への影響が示唆される。そこで本項では成長温度および成長圧力を変化させて成長過程の変化を観察し、転位の伝搬特性、結晶表面の平坦性への影響を検討した。基準となる成長条件を表 3.4 に示す。成長には 4 号機(減圧炉)を用いた。

表 3.4 (11-20)GaN の成長条件

	AlN	GaN	GaN	GaN
TMA ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )	11.5			
TMG ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )		50	200	200
NH <sub>3</sub> (slm)	0.2	3	3	3
V/III ratio		2400	600	600
Pressure (torr)	100	100	100	100
Growth Temp.(°C)	1180	1100	1060	1060
process time (min)	15	20	3	22

AlN 中間層を 100 nm 堆積後、始めに GaN を高 V/III 比、成長温度 1100°C と高い条件で 20 min 成長させることでストライプを形成した。その後 3 min の間に TMG の流量を上げることで c 軸方向の成長を促し、一定の条件で 22 min 成長させた。ストライプ形成後の成長温度を変化させて成長の様子を比較した。また 1080°C の条件において GaN 成長時の成長圧力を 100 torr、500 torr で作製し成長の様子を比較した。

まず、ストライプ結合前の GaN 結晶の様子を比較した。図 3.16 に成長後の断面 SEM 像を示す。全ての成長条件において選択性の良い結晶が得られた。GaN は<0001>方向に主に成長し、<000-1>方向へはほとんど成長しなかった。結晶のファセットは成長条件により異なっており、低圧かつ高温の条件(図 3.16(a), (b))では GaN は(11-20)面を上面に、(0001)面および(000-1)面をファセットとして形成していた。成長温度が低い場合もしくは成長圧力が高い場合には斜面に{11-22}ファセットを形成した。この傾向は FACELO の傾向と一致する<sup>1)</sup>。

次に、断面 CL 測定により成長過程の詳しい検討を行った。それぞれの試料の断面 CL 像を図 3.17 に示す。結晶内においてコントラストに明瞭な違いがみられるが、(11-22)面が(0001)面および(11-20)面に対して Si や O など不純物の取り込み効率が高いことから、成長中に形成する結晶面の違いが反映されたものである。100 torr、1100°C および 1080°C で成長した試料は(11-22)面は形成されておらず、(0001)面、(11-20)面のみ安定して形成しながら成長が進んでおり、100 torr、1060°C では溝より上部まで成長が進んだあたりから{11-22}面を形成しながら成長している。500 torr の試料では{11-22}面形成の領域はさらに広く、溝内にも形成されているのが分かった。また転位を示す暗線は

全ての試料で結晶下部の溝内において多くみられ、500 torr で成長した試料では試料上部においても確認された(図 3.17(d))。以上より成長過程の転位伝搬への影響を考察した。模式図を図 3.18 に示す。GaN は加工(110)Si 基板上の側壁より成長し、転位は溝内の  $\langle 0001 \rangle$  方向に伝搬する。図 3.18(a),(b)のように、溝内において{11-22}面を形成しない場合は転位は屈曲せずに下部の void に到達するため、転位は結晶上部に伝搬しないが、図 3.18(c)のように溝内に{11-22}面を形成する場合には転位はファセットにより曲げられ、結晶表面に到達するため、結晶品質は低下する。以上より、ストライプ GaN 形成段階において、(0001)面と(11-20)面のみを形成しながら成長する低圧、高温の成長条件により結晶品質の良い(11-20)GaN が作製できることが分かった。

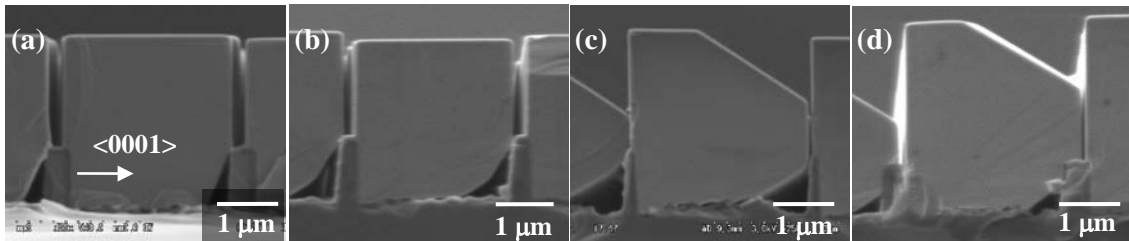


図 3.16 (11-22)GaN ストライプの断面 SEM 像 ((a) 100 torr, 1100°C、(b) 100 torr, 1080°C、(c) 100 torr, 1060°C、(d) 500 torr, 1080°C)

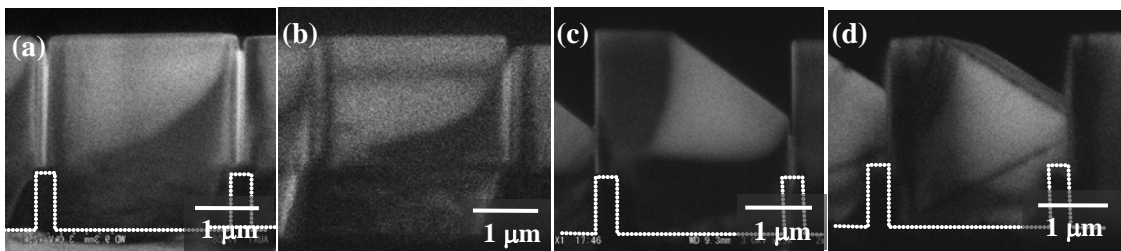


図 3.17 (11-22)GaN ストライプの断面 CL 像 ((a) 100 torr, 1100°C、(b) 100 torr, 1080°C、(c) 100 torr, 1060°C、(d) 500 torr, 1080°C)

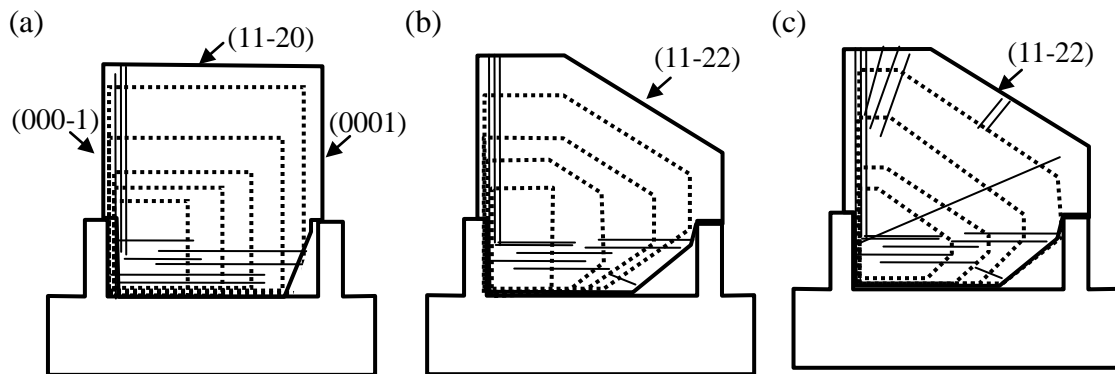


図 3.18 異なる成長条件で成長した(11-20)GaN ストライプの成長過程および転位伝搬の模式図((a) 100 torr, 1100°C、(b) 100 torr, 1060°C、(c) 500 torr, 1080°C)

さらに成長時間を延ばすことで、隣り合う(11-20)GaN ストライプが結合し一様に(11-20)面を形成することができた。ストライプ結合後の表面 SEM 像と断面 SEM 像を図 3.19 に示す。ストライプが結合すると表面には(11-20)面が安定して形成され、(11-22)GaN にみられたような異なるファセットは現れなかった。本節の成長条件においてはすべての条件においてストライプが結合し、平坦性の良い結晶が得られた。r 面サファイア上に成長した(11-20)GaN は平坦性が悪く<sup>12)</sup>、300 torr 以下の減圧かつ 1070°C 以上の高温での成長が必要との報告がある<sup>13,14)</sup>。しかし、本研究で作製した(11-20)GaN はストライプ結合後は成長 window が広く、500 torr - 1060°C と低温かつ比較的高い成長圧力の条件においても平坦な結晶であった。この原因は明らかではないが、初期成長時に自己形成原理によってファセット面が安定して形成されているため、ストライプ結合時に平坦な(11-20)ファセットを形成しているためではないかと思われる。

次に、CL 測定を用いて成長条件による表面に現れる転位を評価した。図 3.20、図 3.21 に表面 CL 像、断面 CL 像を示す。表面 CL 像よりすべての試料においてストライプ周期に高密度の暗点がみられ、転位が集中していることを示している。断面 CL 像からこれらの転位はストライプ結合領域に存在していることが分かった。これは GaN 核形成時に曲げられた転位、ストライプ結合により新たに発生した転位などによるものである。Si 基板の傾斜面からの選択成長、ELO 成長過程により<sup>7)</sup>、窓領域の上部では転位が少ない結晶が得られた。窓上部の転位密度には成長条件によりはっきりとした違いが表れ、図 3.20(a),(b)の成長圧力が低い条件で成長した試料では温度に依存せず転位はほとんどみられず、成長圧力が高い場合は転位が多くみられた。これは前項で示したような成



長過程の違いから、比較的高い成長圧力の条件では転位が曲げられて上部に伝搬したもののと思われる。窓領域の暗点密度は 100 torr で成長した試料では成長温度 1100°C で  $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  (図 3.20 (a))、1060°C で  $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  (図 3.20(b))、500 torr で成長した試料では  $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  (図 3.20(c))であった。r 面サファイア上に作製した試料では転位密度は  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  であることから、本研究の手法で作製した(11-20)GaN 結晶は比較的転位の少ない結晶であるといえる。しかしながらデバイス応用には  $10^4 \text{ cm}^{-2} \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$  程度まで転位密度を低減する必要があるので、さらなる成長条件の最適化あるいは転位低減技術が必要である。

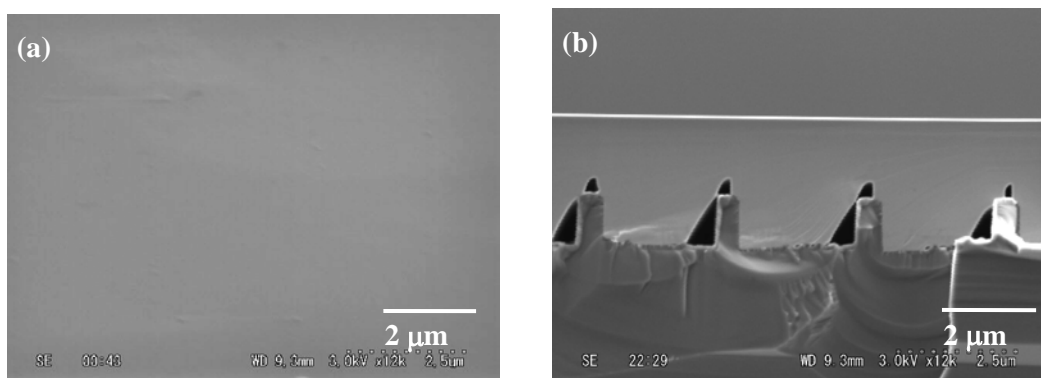


図 3.19 ストライプ結合(11-20)GaN の(a)表面 SEM 像および(b)断面 SEM 像

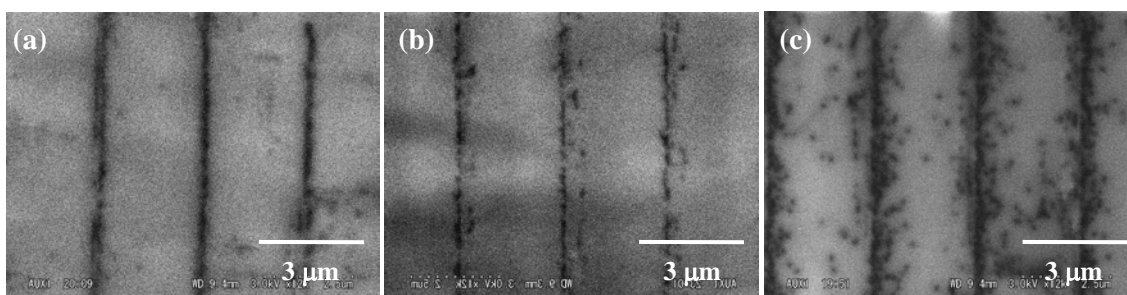


図 3.20 (11-20)GaN の表面 CL 像

((a) 100 torr - 1100°C、(b) 100 torr - 1060°C、(c) 500 torr - 1080°C)

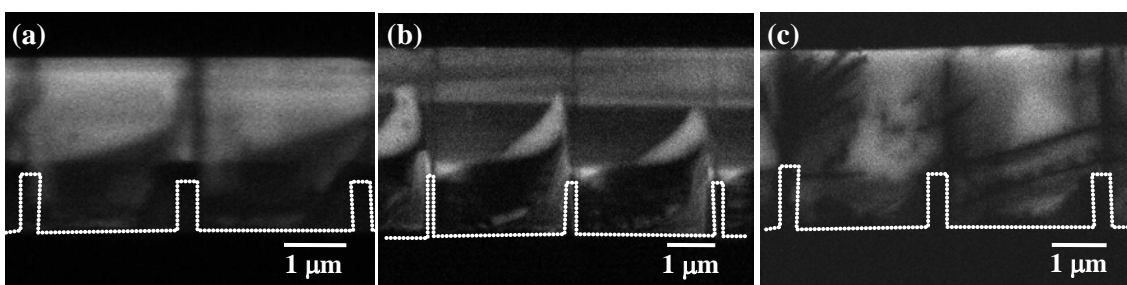


図 3.21 (11-20)GaN の断面 CL 像

((a) 100 torr - 1100°C、(b) 100 torr - 1060°C、(c) 500 torr - 1080°C)

### 3.3.3 (11-20)GaN の表面平坦性

本節では、AFM 測定により作製した試料の表面平坦性の評価を行った結果について述べる。図 3.22 に各試料の  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  領域における AFM 像を示す。全ての試料においてストライプ周期と同一周期でピットや線状のステップがみられた。この領域は基板との界面から発生した欠陥や、隣合うストライプが結合する際に導入される欠陥が集中する領域に対応し、転位や積層欠陥を反映したモフォロジーと思われる。窓領域では比較的平坦であったが、減圧・高温下で成長した試料(図 3.22(a))ではストライプ方向に  $10\ \text{nm}$  程度の凹凸がみられた。しかし低圧・低温(図 3.22(b))や高圧(図 3.22(c))で成長した試料ではこうしたステップは改善され、平坦な結晶が得られた。欠陥の少ない窓領域における RMS 値はそれぞれ  $0.68\ \text{nm}$ 、 $0.46\ \text{nm}$ 、 $0.25\ \text{nm}$  であり、結果として温度が低く、圧力が高いほどより安定して(11-20)面を形成することができ、平坦性の良い結晶が得られることが分かった。しかしながら高圧条件では図 3.22(c)にみられるように転位が窓領域に存在するためにピットがより多く発生する。表面に伝搬する転位はストライプ形成時の成長条件に依存するので、より平坦な結晶を得るためには減圧成長でストライプを形成し、比較的高い成長圧力で平坦化する二段階成長が望ましいと思われる。

### 3.3.4 (11-20)GaN の CL 発光特性の評価

作製した試料の光学的特性を  $4\text{K}$  における CL 測定により評価を行った。図 3.23 に表面 CL スペクトル、図 3.24 に表面 CL 像を示す。 $358\ \text{nm}$  付近に  $D^0X$  からの発光がみられ、(11-20)面は不純物取り込みが少ないため発光は(11-22)GaN と比べて弱かった。半値幅は  $14\ \text{meV}$  であったが、マルチピークとなっていた。励起子からの発光は主に窓領域で発光していたが、図 3.24 に示すように波長により発光箇所が変化した。これは結晶

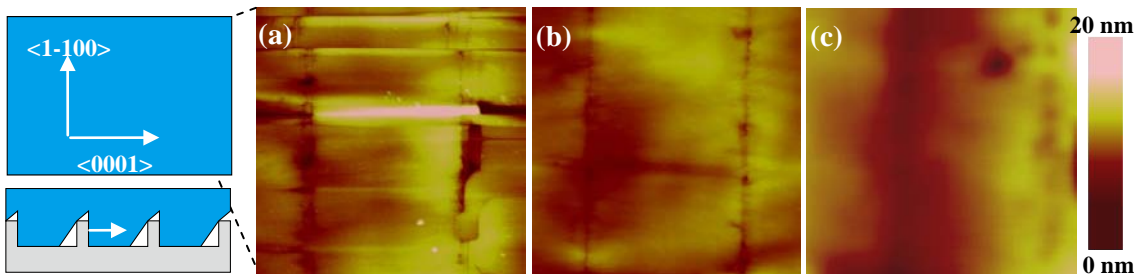


図 3.22  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  領域における(11-20)GaN の AFM 像  
(a) $1100^\circ\text{C}$  -  $100\ \text{torr}$ 、(b) $1060^\circ\text{C}$  -  $100\ \text{torr}$ 、(c) $1080^\circ\text{C}$ 、 $500\ \text{torr}$ )

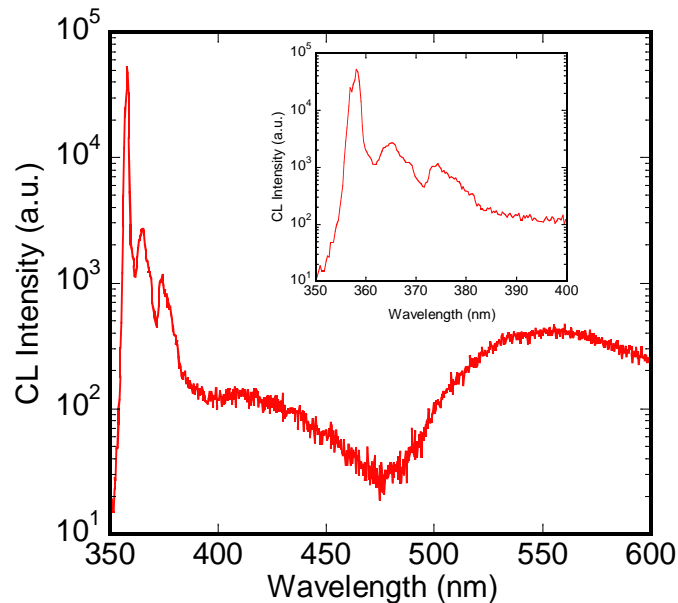


図 3.23 (11-20)GaN の表面 CL スペクトル(T = 4K)

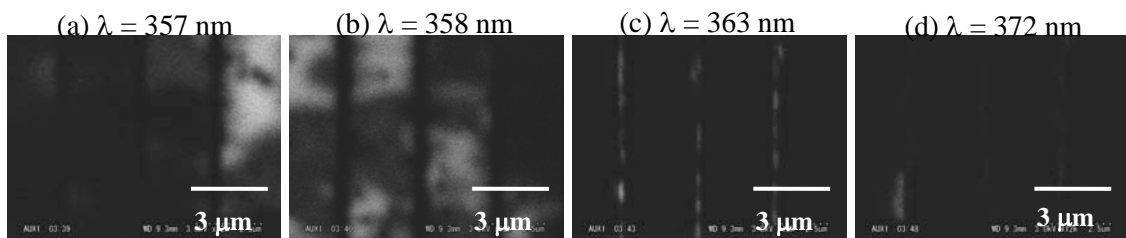


図 3.24 (11-20)GaN の表面 CL 像(T = 4K)

の品質が不均一であることを示している。363 nm、372 nm に積層欠陥からの発光<sup>9)</sup>がみられたが、D<sup>0</sup>X 発光より 1 桁以上弱い発光で、これらの発光は CL 像からストライプ結合部にのみ見られ、窓領域には積層欠陥を含んでいない良質な結晶が得られていることが分かる。410 nm 付近の C に起因した発光やイエローバンドからの発光は D<sup>0</sup>X ピークより 2 桁以上低い強度を示し、作製した(11-20)GaN が光学的に優れた結晶であることが分かった。

### 3.4 まとめ

本章では加工(113)Si 基板、加工(110)Si 基板を用いて(11-22)GaN および(11-20)GaN の作製を試みた。それぞれの試料に対してまず選択性のよい結晶を得るために基板加工条件の最適化を行った。成長条件が与える成長過程、平坦性の影響を観察し、より低転位

で平坦な結晶を得るための成長条件の最適化を行った。また作製した試料に対し低温 CL 測定により発光特性の評価を行った。得られた結果を以下にまとめる。

- I. (113)Si 基板および(110)Si の溝加工パターンを変化させ、所望の面からのみ GaN を成長させるための加工条件の最適化を行った。(113)Si 上では深く、狭いストライプ溝を作製することにより対面や底面からの成長を抑制し、所望の面からのみ GaN 結晶を成長させ均一な(11-22)GaN 結晶を得ることに成功した。これは原料供給における気相拡散を抑制することによるものと考えられる。(110)面ではマスク幅を  $1\ \mu\text{m}$  以下にすることでマスク上に析出される多結晶を抑制することができ、浅い溝を作製し、斜めスパッタリングにより片面と底面を  $\text{SiO}_2$  で被覆することで選択性の良い(11-20)GaN を得ることができた。
- II. 最適化された加工基板を用いて(11-22)GaN の成長を試み、 $\text{NH}_3$  流量および成長圧力が与える表面モフォロジーや成長過程の影響を観察した。大気圧下にて V / III 比を変化させても成長中は{11-22}ファセットに囲まれた三角形の形状を保ちながら成長が促進したが、V / III 比が高い場合(11-22)GaN 結晶表面は{1-10x}ファセットが支配的となり、平坦な結晶は得られなかった。成長圧力を変化させると成長中に構成されるファセットは顕著に変化し、低圧条件下においては{11-20}および(0001)面を形成し、成長圧力が高くなるにつれて{11-22}ファセットが安定して形成された。また表面の平坦性は成長圧力が高いほど良好であった。
- III. (11-20)GaN の成長について成長圧力および成長温度が与える成長過程の影響を観察したところ、低圧かつ高温の条件では{11-22}ファセットを形成せず、四角形の形状を保ったまま成長し、高圧または低温の条件では{11-22}面を斜面に形成しながら成長することが分かった。また表面平坦性は比較的高い成長圧力かつ低温の条件で向上した。
- IV. II, III で観察した成長過程および断面 CL 測定により見られる暗線から転位の伝搬特性を評価した。いずれの試料においても成長条件を変化させ構成されるファセットが変化すると暗線の様子が顕著に変わり、表面に見られる暗点密度に影響した。成長中に{11-22}ファセットを形成するような比較的高い成長圧力・低温下で GaN を成長すると転位がファセットにより曲げられ表面に到達し、結晶品質

が悪化することが分かった。一方で低圧雰囲気では GaN ストライプを成長すると転位は曲げられずに c 軸方向に伝搬し、ストライプ間のボイドに転位を終端させることができることが分かった。最適化した成長条件における表面の暗点密度はどちらも  $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  程度であり、ほとんどの欠陥はストライプ結合領域に見られた。

- V. AFM 測定により平坦性の評価をおこなった。(11-22)GaN 上においては V/III 比が高いと表面は窒素面となる {1-10x} ファセットが支配的となり、凹凸の激しい結晶が得られた。NH<sub>3</sub> 流量を減少させ低 V/III 比で成長することでこの凹凸を抑制することができるが、依然として {1-10x} ファセットが見られた。表面粗さは {1-10x} ファセットを含む領域で 2.2 nm 程度であったが、ファセットを含まない領域では 0.5 nm と良好であり、より(11-22)面が安定的に形成されるような条件下(低 V/III 比、高圧、低温)によりさらなるモフォロジーの改善が期待できる。(11-20)GaN 上においてはストライプ結合領域に多数のピットがみられ、高密度な転位の存在を反映したものである。低圧かつ高温の条件ではストライプ方向に 10 nm 程度の凹凸がみられたが、成長温度を下げる、もしくは成長圧力を上げるにより平坦性は改善することが分かった。
- VI. CL 測定により光学的特性の評価を行った。358 nm に強い D<sup>0</sup>X 発光がみられ、半値幅は 10 meV 程度であった。積層欠陥などに起因する発光や DAP、イエローバンドの発光はバンド端発光より 1 桁~3 桁程度弱く、作製した試料が光学的特性に優れた結晶であることがわかった。また GaN ストライプ形成時のファセット形成過程を変化させ表面に到達する欠陥を抑制すると積層欠陥からの発光強度が著しく低下した。

## 参考文献

---

- 1) K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, *phys. stat. sol. (a)* **176** (1999) 535.
- 2) K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, *J. Cryst. Growth* **221** (2000) 316.
- 3) 彦坂年輝、名古屋大学博士論文 (2008).
- 4) A. Dadgar, F. Schulze, M. Wienecke, A. Gadanez, J. Bläsing, P. Veit, T. Hempel, A. Diez, J. Christen, and A. Krost, *New Journal of Physics* **9** (2007) 389.
- 5) Y. Honda, N. Kameshiro, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **242** (2002) 82.
- 6) 成田哲生、名古屋大学博士論文 (2007)
- 7) S. Tanaka, Y. Kawaguchi, N. Sawaki, M. Hibino, and K. Hiramatsu, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 2701.
- 8) Y. Honda, T. Ishikawa, Y. Nishimura, M. Yamaguchi and N. Sawaki, *phys. stat. sol. (c)* **0** (2002) 107.
- 9) Y. J. Sun, O. Brandt, U. Jahn, T. Y. Liu, A. Trampert, S. Cronenberg, S. Dhar, and K. Ploog, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 5714.
- 10) R. Liu, A. Bell, F. A. Ponce, C. Q. Chen, J. W. Wang, and M. A. Khan, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 021908.
- 11) S. Tanaka, Y. Honda, N. Kameshiro, R. Iwasaki, N. Sawaki, T. Tanji and M. Ichihashi, *J. Cryst. Growth* **260** (2004) 360.
- 12) M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wum J. S. Speck and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002)469.
- 13) X. Ni, Y. Fu, Y. T. Moon, N. Biyikli and H. Morkoc, *J. Cryst. Growth* **290** (2006) 166.
- 14) T. S. Ko, T. C. Wang, R. C. Gao, H. G. Chen, G. S. Huang, T. C. Lu, H. C. Kuo and S. C. Wang, *J. Cryst. Growth* **300** (2007) 308.

## 第4章 選択再成長法による半極性 GaN の欠陥低減

### 4.1 はじめに

異種基板を用いて成長する GaN は高密度の欠陥が存在するため、欠陥低減技術は必要不可欠なものである。より効果的に欠陥を低減させるためには、成長中に欠陥がどのように伝搬していくかを理解し、制御する技術が求められる。(0001)GaN において貫通転位の低減方法は様々な検討がされており、ELO<sup>1)</sup>、FACELO<sup>2)</sup>等が報告されている。このうち FACELO は選択成長時に形成するファセットを利用して転位を屈曲させることで ELO と比べ著しく転位の低減に成功している。半極性面や無極性面についてもいくつか報告例があるが、すべり面が(0001)面であるために欠陥を面内方向に屈曲させることが難しく、さらに積層欠陥が成長方向に伝搬するために FACELO のように欠陥を押し曲げるのは困難である。ELO を適用するとマスク部における欠陥の遮断は可能であるが、窓部における欠陥はそのまま伝搬してしまうためあまり良い方法ではない。無極性面においては ELO より効果的に改善するために横壁を利用した SELO<sup>3)</sup>等により欠陥低減が試みられている。この技術は薄膜を作製後、GaN 結晶をエッチングすることで形成される立体構造を利用したものである。一方で半極性面結晶の欠陥低減方法は未だ検討されていない。そこで本章では加工 Si 基板上 GaN 結晶の欠陥を低減するための ELO 技術に着目し、本研究で作製した(11-22)GaN に対し欠陥低減を試みた。

### 4.2 選択再成長による半極性(11-22)GaN レイヤーの作製

#### 4.2.1 実験方法

再成長用のテンプレートとしては(11-22)GaN/(113)Si を用いた。下地の結晶の形状や転位によって再成長の様子が変わるので、760 torr で成長した(11-22)GaN レイヤー(Template A)と 300 torr で成長した(11-22)GaN レイヤー(Template B)および760 torr で成長した GaN ストライプ(Template C)を作製し、選択再成長を試みた。加工プロセスを図 4.1 に示す。

(11-22)GaN レイヤーの加工プロセス(図 4.1(a))では、 $M/W = 1 \mu\text{m} / 1 \mu\text{m}$  の溝加工した

(113)Si より膜厚  $2\ \mu\text{m}$  の(11-22)GaN 薄膜を作製し、スパッタリング、フォトリソグラフィ、BHF エッチングによりドットまたはストライプの  $\text{SiO}_2$  マスクパターンを作製した。このときストライプのマスクパターンはマスク幅  $2\ \mu\text{m}$ 、ウィンドウ幅は  $1\ \mu\text{m}$  とし、下地テンプレートの周期( $2\ \mu\text{m}$ )とずらしている。この理由は下地テンプレートの転位密度の分布が周期性を持つことから再成長のマスクの位置によって転位の伝搬特性が変わってしまうためである。

(11-22)GaN ストライプの加工プロセス(図 4.1(b))では、 $M/W = 2\ \mu\text{m} / 1\ \mu\text{m}$  の溝加工した(113)Si より GaN ストライプを作製し、斜めスパッタリングにより膜厚  $50\ \text{nm}$  程度の  $\text{SiO}_2$  を上面および片側面に堆積させた。このとき回り込みにより GaN ストライプの他面にも  $\text{SiO}_2$  がわずかに堆積される。そこで BHF エッチングを数十秒行うことで側面の  $\text{SiO}_2$  を除去し、これを再成長領域とした。

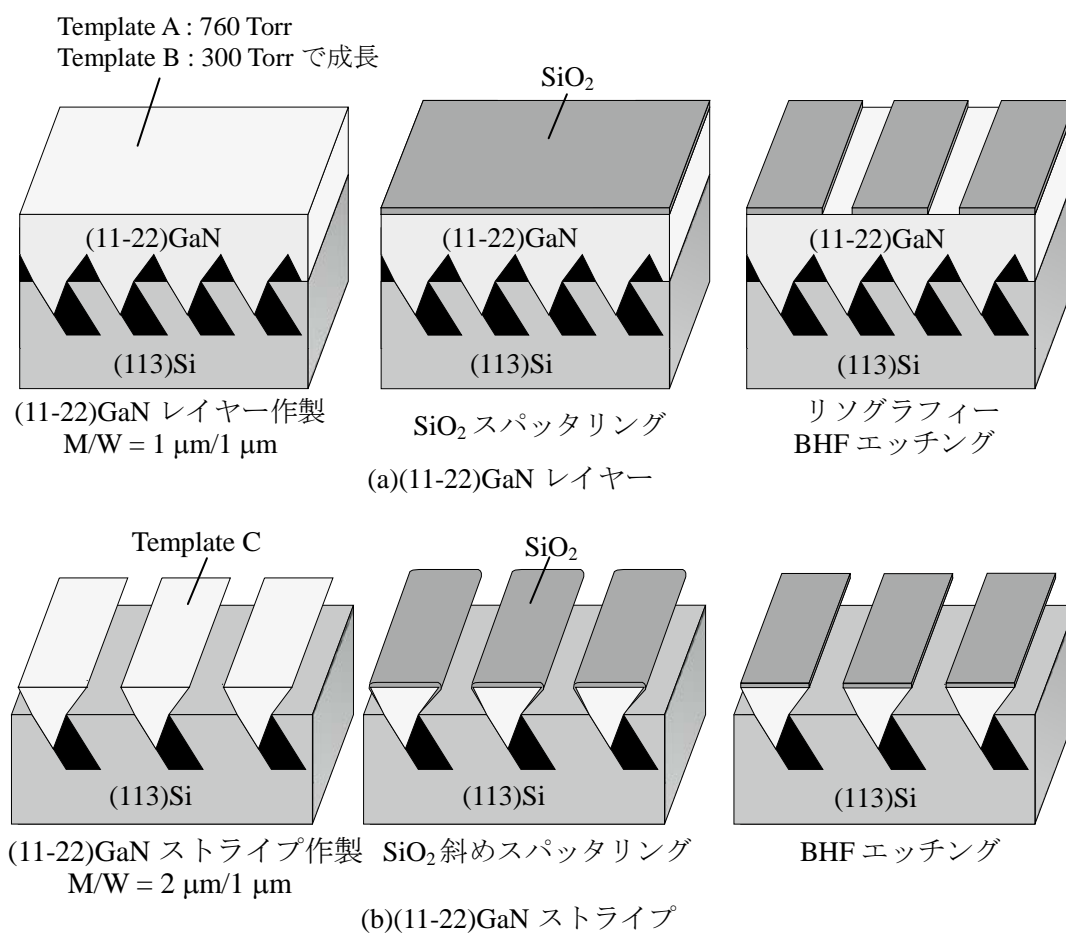


図 4.1 再成長用テンプレートの加工プロセス  
((a)(11-22)GaN レイヤー、(b)(11-22)GaN ストライプ)



表 4.1 再成長 GaN の成長条件

	GaN
TMG ( $\mu\text{mol} / \text{min}$ )	18
NH <sub>3</sub> ( $\mu\text{mol} / \text{min}$ )	0.25
V / III ratio	620
Growth Pressure (torr)	760
Growth temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	1020
Process Time (min)	15 ~ 25

これらの加工プロセスの後、3号機(大気圧炉)にて GaN を再成長した。再成長の成長条件を表 4.1 に示す。GaN 再成長の際、窒素の脱離を防ぐために NH<sub>3</sub> を流しながら昇温した。V/III 比は 620 と低くすることで(11-22)GaN の平坦化を試みた。またメルトバックエッチングの影響を低減するために成長温度は 1020 $^{\circ}\text{C}$ と低く設定している。(11-22)GaN レイヤーからの再成長の場合には 15 min、(11-22)GaN ストライプからの再成長の場合には 25 min 成長を行い、ストライプを結合させ、一様な(11-22)GaN を作製した。

#### 4.2.2 ストライプ、グリッドパターン上の GaN 成長過程の観察

まずはマスクパターンが与えるモフォロジーの影響について検討した。Template A 上にマスクパターンとして(1) 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  グリッドパターン、(2) M/W = 1  $\mu\text{m}$  / 1  $\mu\text{m}$  の GaN<11-20>方向ストライプパターン(Si のストライプパターンに対し垂直)、(3) M/W = 2  $\mu\text{m}$  / 1  $\mu\text{m}$  の GaN<1-100>方向ストライプパターン(Si のストライプパターンと平行)を作製し、GaN を再成長した。図 4.2 に再成長後の試料の SEM 像を示す。グリッドパターンの再成長(図 4.2(a1),(b1))では{1-101}ファセットに囲まれた六角錐が傾いた微細構造を形成した。<11-20>方向にストライプマスクパターンを形成した場合(図 4.2(a2),(b2))には GaN 膜は得られたものの、表面には(11-22)面が得られず{1-10x}ファセットが形成される結果となりモフォロジーは平坦ではなかった。第 3 章の結果から{1-10x}ファセットは安定して形成されやすく、<11-20>方向にストライプパターンを形成すると窓領域から{1-10x}ファセットを構成して成長が進み、それぞれのストライプが結合した時

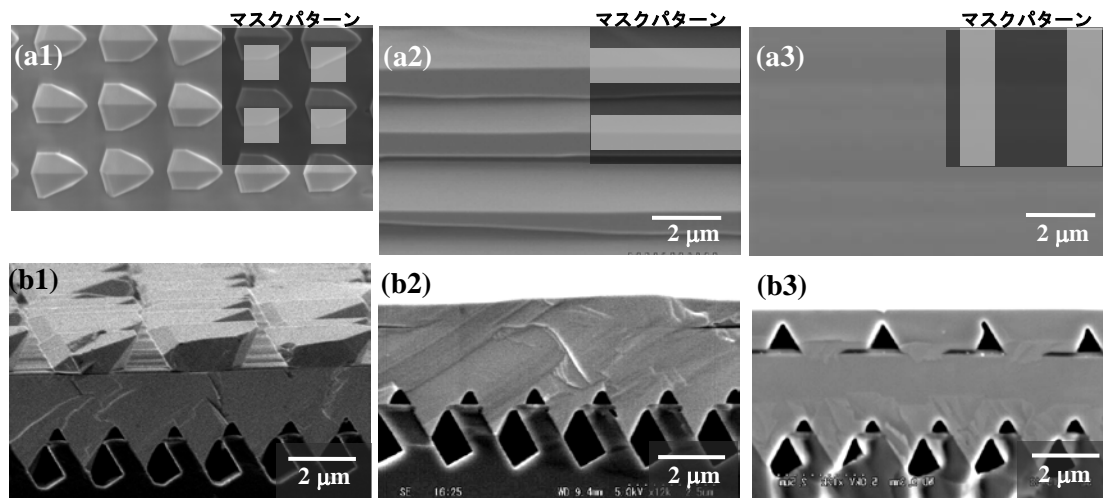


図 4.2 (a1)  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  グリッドパターン、(a2)  $\langle 11\text{-}20 \rangle$  方向ストライプパターン、(a3)  $\langle 1\text{-}100 \rangle$  方向ストライプパターン上に選択再成長を行った試料の表面 SEM 像およびそれらの鳥瞰 SEM 像(b1)、断面 SEM 像(b2), (b3)。マスクパターンを表面 SEM 像の内挿に示す。

点で非常に凹凸が激しくなってしまうためであると思われる。 $\langle 1\text{-}100 \rangle$  方向のストライプパターン上では断面 SEM 像より再成長界面に void が形成されているものの、表面には GaN 薄膜を形成し、平坦な(11-22)面を得ることができた。これは第 3 章と同様に成長中に{11-22}ファセットおよび(000-1)ファセットを構成しながら成長が促進したためと思われる。この平坦な結晶が得られた試料の断面 SEM 像より見られる void は{11-22}ファセットおよび(000-1)ファセットであり、結晶は c 軸の方向にマスクを乗り越えて成長していることが分かった。つまり(11-22)GaN は再成長途中においても c 面の選択成長と同様にファセットに囲まれた c 軸方向の成長が促進されている。

### 4.2.3 (11-22)GaN レイヤー上に再成長した結晶の転位伝搬特性

平坦な結晶が得られた試料について、断面 CL 像により詳細な成長過程および転位伝搬について検討を行った。Template A の上に再成長した試料の断面 CL 像を図 4.3 に示す。図 4.4 に CL 像から得られた再成長過程の模式図を示す。テンプレートと再成長の結合前の領域において CL 像に見られる発光強度は同じであった。成長中のファセットが異なると不純物の取り込みの違いからコントラストに違いが現れることから、図 4.4(a)に点線で示すようにストライプ形成時の再成長結晶はほとんどが{11-22}ファセッ

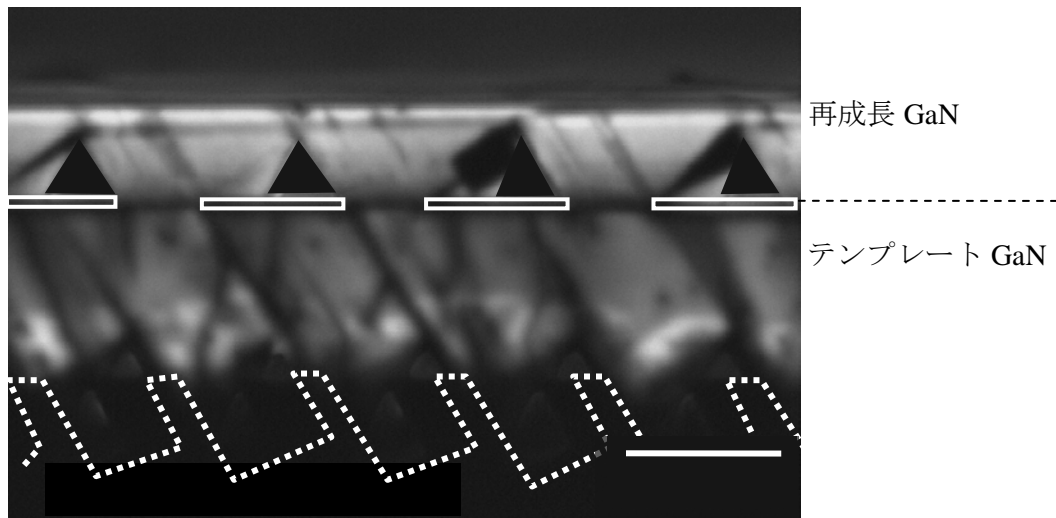


図 4.3 選択再成長した試料の断面 CL 像

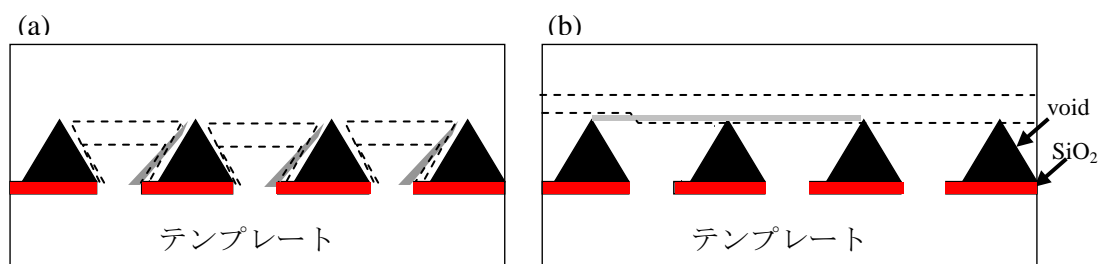


図 4.4 選択再成長した(11-22)GaN 結晶の  
(a)ストライプ形成時、(b)ストライプ結合時における成長過程  
(▲は void、赤色部は SiO<sub>2</sub> を示す)

トを形成しながら成長していることが分かる。また、再成長境界より c 軸方向に暗い領域(図 4.4(a)の灰色で示す領域)が見られるが、この領域は(0001)面を形成しながら成長が促進している領域である。この暗い領域は結晶が結合する部分より横方向にラインで見られている(図 4.4(b))。これは結合時に隣り合う結晶に凹凸があり、c 面を形成しながら成長していることを意味している。この暗いラインが現れた後、再び(11-22)面成長と同様のコントラストが見られることから、図 4.4(b)に示すように GaN ストライプが結合後、c 面を形成しながら埋め込み成長し、再び一様に(11-22)面を形成すると予想される。

また、上記のコントラストの違いの他に断面 CL 像には転位を反映した暗線がみられる。これにより転位伝搬の考察を行った。転位伝搬の模式図を図 4.5 に示す。Si 基板との界面より発生した転位はテンプレートの成長中にファセットにより曲げられ、テンプ

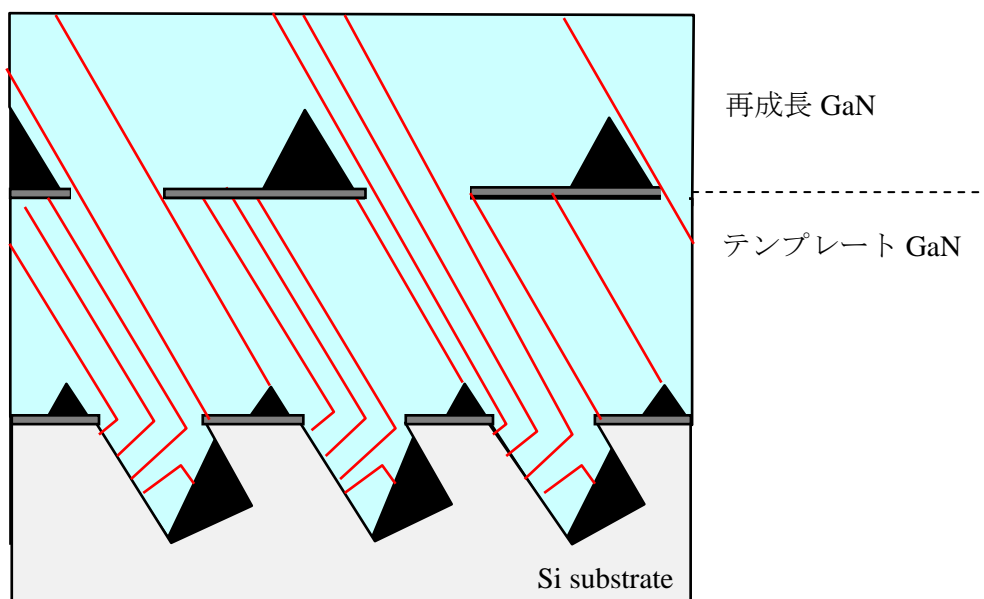


図 4.5 選択再成長時の欠陥伝搬の模式図

レーターの結晶内を c 面と平行方向に伝搬している。一方で再成長領域に注目してみると、転位が見られない領域があった。c 面と平行に伝搬することを考慮するとこの領域は  $\text{SiO}_2$  マスクの上部にあたる。これは成長領域を制限したことによりマスクで被覆された領域の転位の伝搬を遮断することができたためと考えられる。マスクで被覆されていない窓上部においてはテンプレートの転位を引き継いで伝搬していた。

次に下地結晶の品質が与える再成長結晶の影響について調べた。Template A および Template B 上に同じ成長条件で試料を作製し、表面 CL 像に現れる転位の分布について比較を行った。結果を図 4.6 に示す。第 3 章で述べたように(11-22)GaN は成長条件により転位伝搬特性が顕著に変化するため、テンプレートの転位分布は異なっている。

Template A では表面全体に転位が分布しているが、Template B では転位は非常に少なく、周期  $2 \mu\text{m}$  間隔で分布している。Template A 上に再成長を行うと  $3 \mu\text{m}$  の再成長パターンの周期で転位が多い領域がみられた(図 4.6(a))。転位密度の高い領域はおよそ  $1 \mu\text{m}$  の幅におさまっており、これは窓領域から転位が伝搬したためと思われる。マスク上部の領域では転位密度は減少したものの、いくつか暗点が見られた。これはおそらく窓領域から伝搬した転位が再成長中に屈曲したためであると思われる。低転位領域の暗点密度はおよそ  $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  程度であった。一方で Template B 上に再成長を行うと Template A と比べて転位密度をより低減することができたが、転位の分布は  $3 \mu\text{m}$  周期ではなく、場所により密度の差異が見られた(図 4.6(b))。これは下地結晶の転位が  $2 \mu\text{m}$  間隔のスト

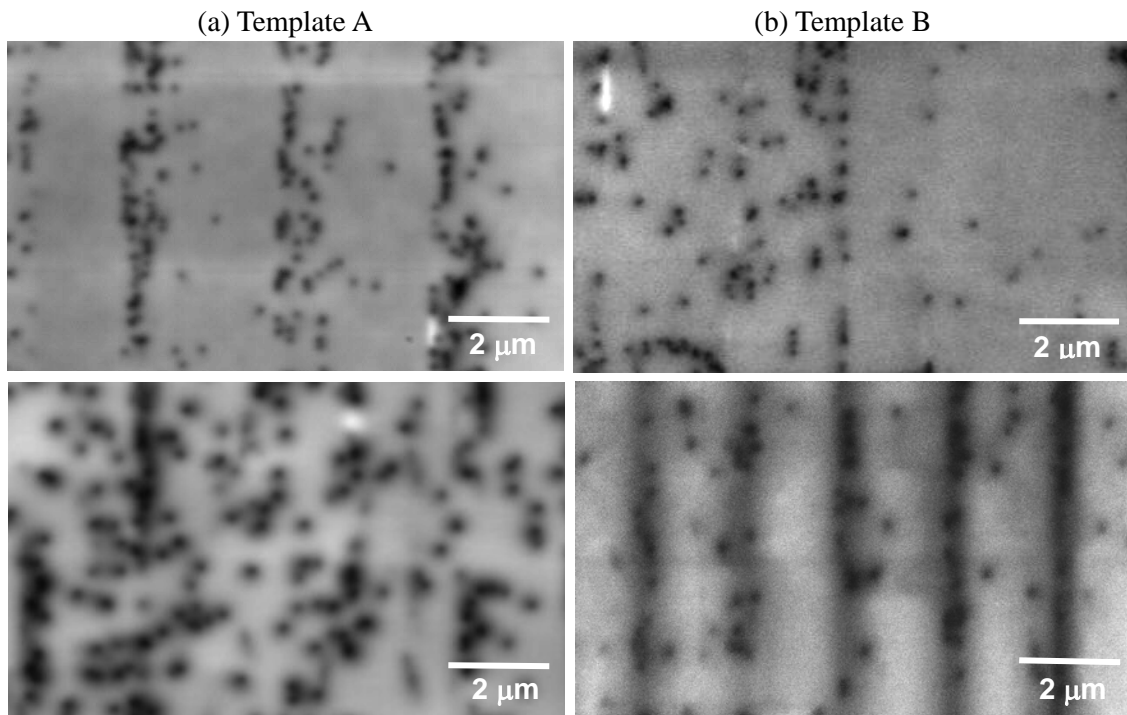


図 4.6 (a) Template A および(b) Template B 上への選択再成長前後の表面 CL 像の比較。上段が再成長した結晶、下段はテンプレートの表面 CL 像。

ライブ結合領域に集中しているため、この集中部に  $\text{SiO}_2$  マスクを形成することで転位を効果的に遮断することができた結果であると考えられる。低転位領域の転位密度はおよそ  $8 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  であった。

結論として、(11-22)GaN レイヤー上に選択再成長を行う場合、下地結晶の転位を結合領域に集中させ、その部分にマスクを施すことで転位を最も低減できることが分かった。

#### 4.2.4 (11-22)GaN ストライプ上への選択再成長

次に、(11-22)GaN ストライプ(Template C)を用いて選択再成長を試みた。4.2.2 項より下地ストライプと平行にマスクパターンを形成することで平坦な(11-22)GaN が得られることが分かったが、(11-22)GaN ストライプにスパッタリングを施した場合、必然的に下地ストライプと平行なマスクパターンとなる。また(11-22)GaN に発生する転位は(0001)面と平行に伝搬し結晶表面に到達するので、より効果的に転位を遮断するには結晶の下部より成長を促進させるのが望ましい。しかし薄膜においてはこうしたプロセス

はできず、RIEにより GaN をエッチングして成長する SELO 等が試みられている<sup>3)</sup>。本研究の成長プロセスはストライプ形成・結合過程であり成長初期段階において立体微細構造が形成されているため、このストライプを利用した選択再成長を検討した。まずスパッタリング後の SiO<sub>2</sub> 膜を SEM および反射電子顕微鏡(Reflection Electron Microscopy : REM)観察により評価した。図 4.7 に断面 SEM 像および REM 像を示す。スパッタリングにより基板上方より SiO<sub>2</sub> が堆積されるが、回り込みにより側面にも SiO<sub>2</sub> は堆積されている。しかしながら上面と側面において膜厚に違いが現れており、上面の(11-22)面では 50 nm で均一であり、側面では 20 nm 程度で下部になるほど膜厚は薄くなっていた。本研究において使用する BHF エッチングのエッチングレートは 40 nm/min 程度であるので、この膜厚の差を利用して側面のみ GaN を露出させることが可能である。そこでまずエッチング時間を 10 秒~50 秒と変化させて選択再成長を試み、成長の様子を比較した。

図 4.8 にエッチング時間 10 秒、30 秒、50 秒で再成長した試料の断面 SEM 像および再成長境界の断面 REM 像を示す。なおエッチング処理を行わなかった試料では GaN 単結晶は成長しなかった。エッチングを行ったサンプルでは全ての試料において下地結晶から GaN が選択成長しており、再びストライプ同士が結合し一様な(11-22)GaN が得られた。しかし残留する SiO<sub>2</sub> マスクはエッチング時間で様子が異なり、再成長した試料の構造に違いが見られた。図 4.8 の REM 像に見られる暗い領域が SiO<sub>2</sub> である。エッチング時間が 10 sec の場合にはストライプの上面全体と側面の上部に SiO<sub>2</sub> が残っており、ストライプの下部より GaN が成長した。この場合、(000-1)面からは GaN は成長せず、側面の{11-22}面のみから成長していた。(000-1)面は N 極性の面で(11-22)面は Ga 極性を含んだ面であり、V/III 比によって Ga 極性と N 極性の成長レートを制御できるという報告がある<sup>4)</sup>。本研究では(11-22)面を安定して形成するため V/III 比を低くしているため、Ga 極性の成長が促進されたものと思われる。BHF エッチング時間を伸ばすと SiO<sub>2</sub> は膜厚が薄い下部より除去されていき、30 sec ではストライプのリッジ部まで除去されており、両側面より成長していた。50 sec では SiO<sub>2</sub> はほとんど除去され、(11-22)面から GaN が成長した。テンプレートの(11-22)GaN ストライプにおいて、貫通転位は上面の(11-22)面に伝搬しており、積層欠陥は核形成に発生した場合、(000-1)面付近に現れる。これらの伝搬を抑制するには上面の(11-22)面や側面のうち(000-1)面からの成長を起こらない

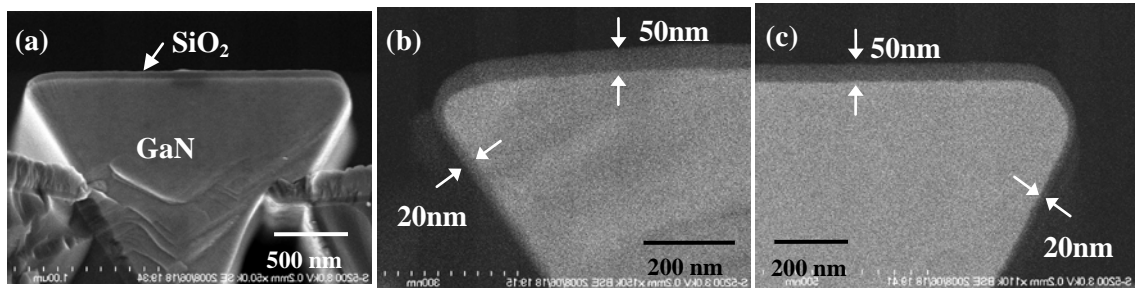


図 4.7 スパッタリング後の(11-22)GaN ストライプの  
 (a)断面 SEM 像、(b)(000-1)面付近の断面 REM 像、(c)(0001)面付近の断面 REM 像

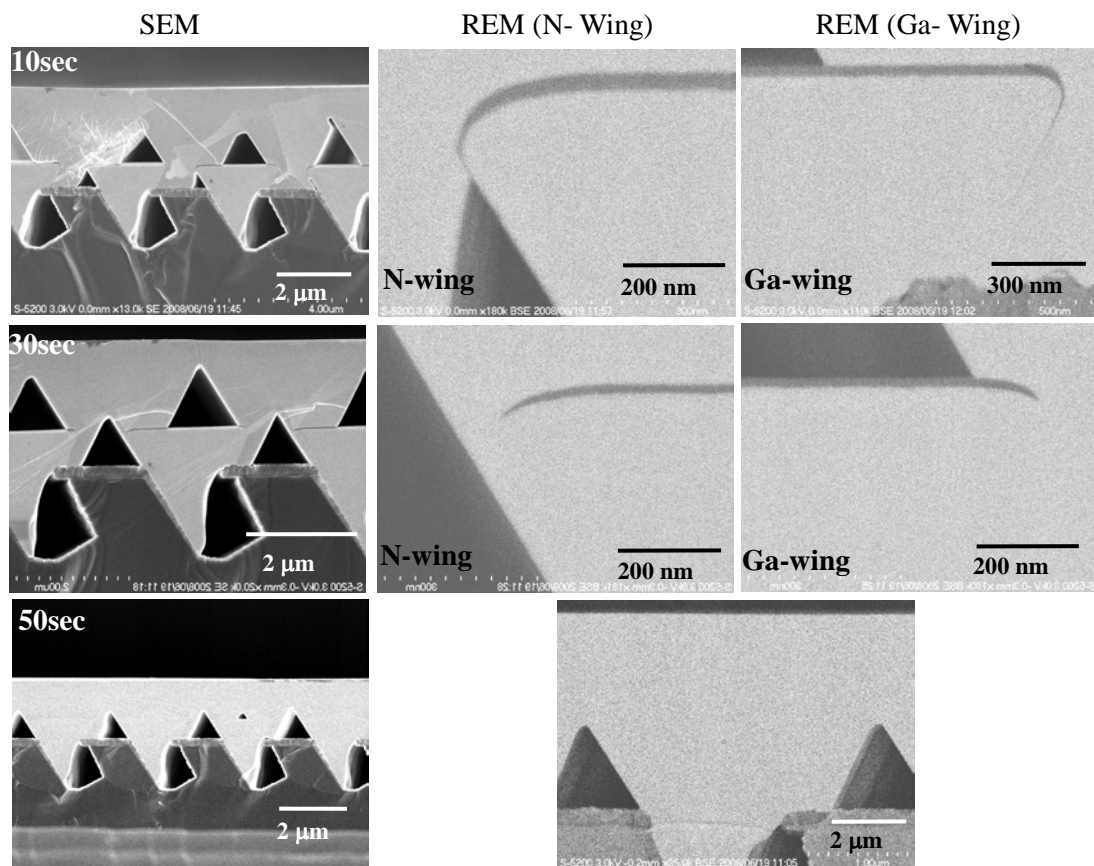


図 4.8 エッチング時間 10 sec、30 sec、50 sec で GaN を成長した試料の  
 断面 SEM 像および断面 REM 像

ようにできる 10 sec において低欠陥結晶が期待できる。

次に断面 SEM 像および断面 CL 像により詳しい成長過程の考察を行った。図 4.9 に BHF エッチング 10 sec で成長した試料の断面 SEM 像および断面 CL 像を示す。断面 SEM より、再成長結晶はストライプ間の狭い領域より成長が始まっているのが分かる。また

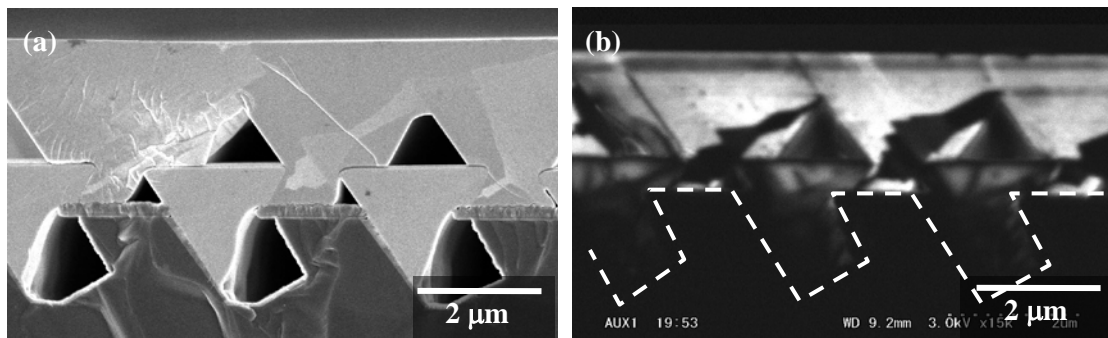


図 4.9 (11-22)GaN ストライプ上に選択再成長した試料の  
(a)断面 SEM 像および(b)断面 CL 像

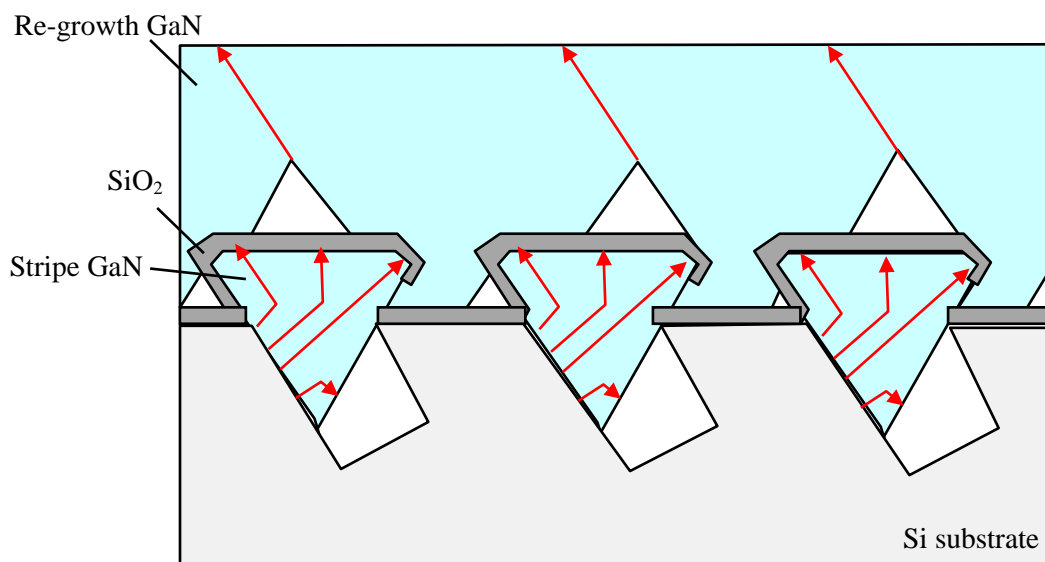


図 4.10 (11-22)GaN ストライプ上への選択再成長における  
転位伝搬経路の模式図

ストライプ上部まで成長すると図 4.4 と同様の成長過程によりストライプ形成、結合、平坦化が行われている様子が断面 CL 像で見てとれる。c 面形成領域は結晶内で不均一にみられているが、詳しい原因は分からない。

断面 CL の暗線から考えられる転位伝搬特性の模式図を図 4.10 に示す。転位を示す暗線は下地ストライプには多数みられているが、再成長領域にはほとんど見られていない。これはストライプの下部より成長が進むことで転位の伝搬を妨げていること、ストライプ間の微小面積より ELO のように結晶が広がって成長している過程によるものであり、Nishinaga により提唱されているマイクロチャネル成長<sup>5)</sup>のような過程を反映したことによる。よって本節で提案する選択成長は転位の低減に非常に有効である。ストラ



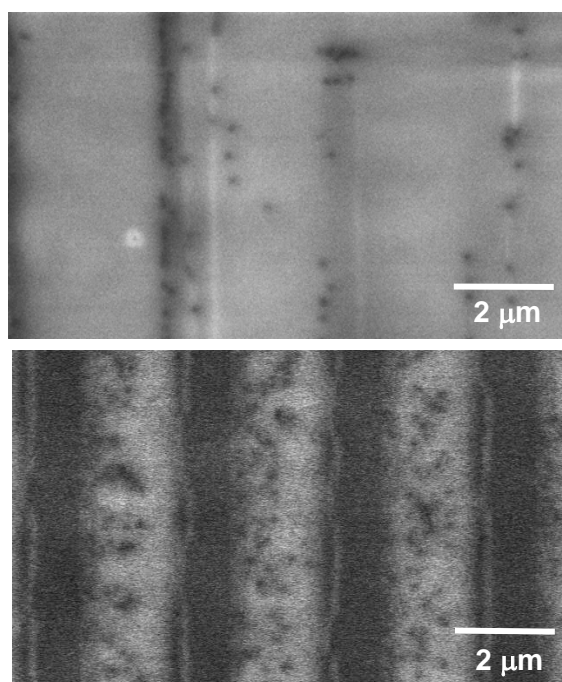


図 4.11 Template C 上への選択再成長前後の表面 CL 像の比較。  
上段は再成長した結晶、下段はテンプレートの表面 CL 像。

イプ結合部に暗い暗線が c 面と平行にみられるが、これはストライプ結合時に新たに発生した転位あるいは積層欠陥と思われる。図 4.11 に再成長前後の表面 CL 像を示す。テンプレートの結晶は  $4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  程度の転位が表面全体に分布されているが、これらは全てマスクにより遮断されるため、再成長結晶は最も低転位であった。ほとんどの転位は  $3 \mu\text{m}$  の周期でライン状に分布しており、再成長ストライプの結合によって新たに発生した転位と思われる。しかし転位密度は他の試料と比べても劇的に減少しており、 $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  程度と 1 桁程度の低減に成功した。

#### 4.2.5 再成長した(11-22)GaN の光学的特性の評価

再成長した(11-22)GaN 結晶の光学的特性を 7K における CL 測定により評価した。図 4.12 にそれぞれのテンプレート上に選択再成長した結晶の CL スペクトルを示す。全ての試料において  $357 \text{ nm}$  に強い  $\text{D}^0\text{X}$  からの発光がみられ、 $360 \text{ nm} \sim 380 \text{ nm}$  において欠陥に起因するピークが肩となって表れた。Template A 上に作製した試料では  $\text{D}^0\text{X}$  発光が複数の波長に分離して見られているが、この原因は合計の膜厚が非常に厚いためクラックが多数存在し、場所により応力にばらつきがあるためだと思われる。しかし、詳しいことは分からない。励起子のピークは 3 章で作製した結晶よりもやや高エネルギー側にシ

フトしており、選択再成長の際に void を形成していることから歪が緩和されていることを反映していると推察される<sup>6)</sup>。半値幅はテンプレートの結晶と比べてややブロードとなっており、およそ 30 meV であった。この結晶品質の悪化には断面 CL にみられた不均一な成長や、結晶中に SiO<sub>2</sub> の分解により取り込まれた O によるもの、または再成長プロセス中に不純物が表面に堆積し結晶内に取り込まれた可能性が挙げられるが、詳しいことは分かっていない。イエローバンドの発光強度は励起子発光より 2 桁程度弱かった。

また積層欠陥ピークの断面 CL 像より積層欠陥の伝搬について観察を行った。図 4.13(a)に Template A 上に選択再成長した試料の、図 4.13(b)に Template C 上に選択再成長した試料の積層欠陥のピーク( $\lambda = 363 \text{ nm}$ )における分光 CL 像と模式図、をそれぞれ示す。Template A 上においては積層欠陥が窓領域に存在する場合そのまま上部にまで伝搬しているのがみられるが、他の領域ではテンプレートから伝搬する積層欠陥は確認されなかった。また再成長領域においてマスクを乗り上げる部分より発光が見られた。Template C 上においてはテンプレートに見られる積層欠陥の発光は再成長結晶には現れず、効果的に遮断されたことが分かった。しかしながら、マスク乗り上げ部、ストライプ結合部、-c 軸方向の成長領域に積層欠陥が見られた。つまり積層欠陥の低減には至らなかった。本節の手法をデバイス応用まで適用するには今後さらなる成長条件や成長過程を検討し、積層欠陥の発生メカニズムを解明し、成長中に積層欠陥が発生しないようにする必要がある。

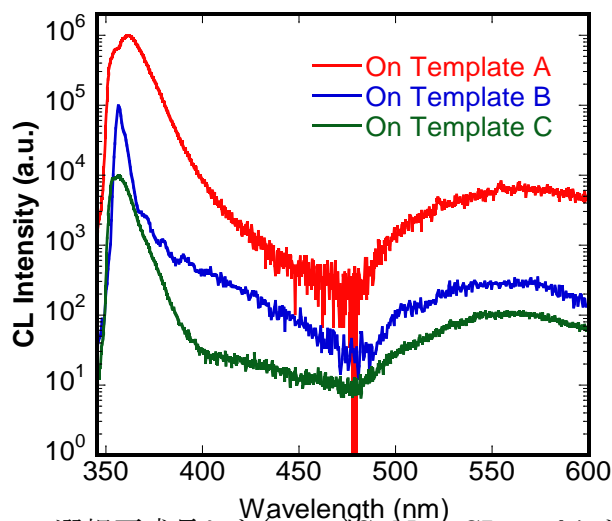


図 4.12 選択再成長した(11-22)GaN の CL スペクトル(T = 7K)

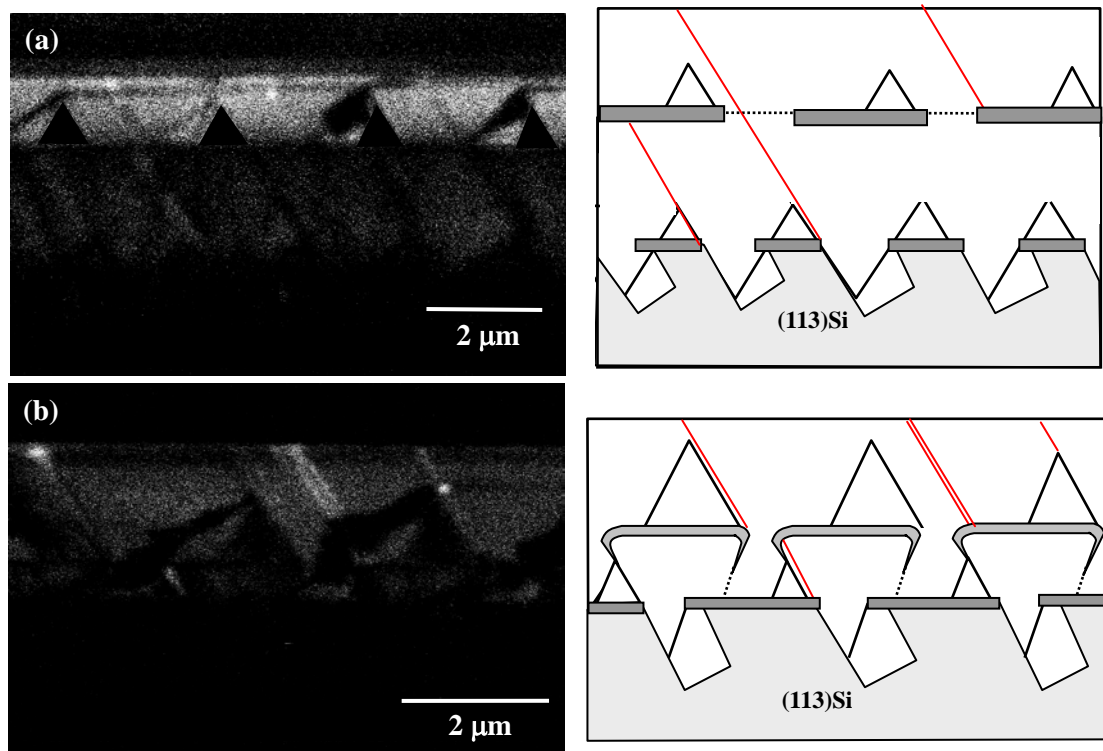


図 4.13 Template A 上(a)および Template C 上に選択再成長した試料(b)の  $\lambda = 363 \text{ nm}$  における分光 CL 像および積層欠陥伝搬の模式図

## 4.3 選択再成長による GaN ストライプの作製

### 4.3.1 実験方法

(113)Si にマスク幅  $8 \mu\text{m}$ 、溝幅  $2 \mu\text{m}$  のストライプ溝を作製し、周期  $10 \mu\text{m}$  の(11-22)GaN ストライプを作製し再成長用のテンプレートとした。次に  $\text{SiO}_2$  を  $50 \text{ nm}$  程度スパッタリングし、GaN 表面を被覆した。前節でも述べたようにスパッタリング膜は GaN ストライプ側面にも回り込むため、BHF エッチングにより側面の  $\text{SiO}_2$  を除去した。その後 MOVPE 法により GaN を再成長した。

### 4.3.2(11-22)GaN ストライプの SEM、CL 観察

図 4.14 に再成長後の SEM および CL 像を示す。表面像から高さの異なるストライプが確認され、左側がテンプレート、右側が再成長した結晶となっている。ややモフォロジーの揺らぎが見られるものの(11-22)面が表面に形成されているのが分かる。表面 CL 像よりテンプレート結晶に  $4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  程度の密度を有する暗点が確認された。一方

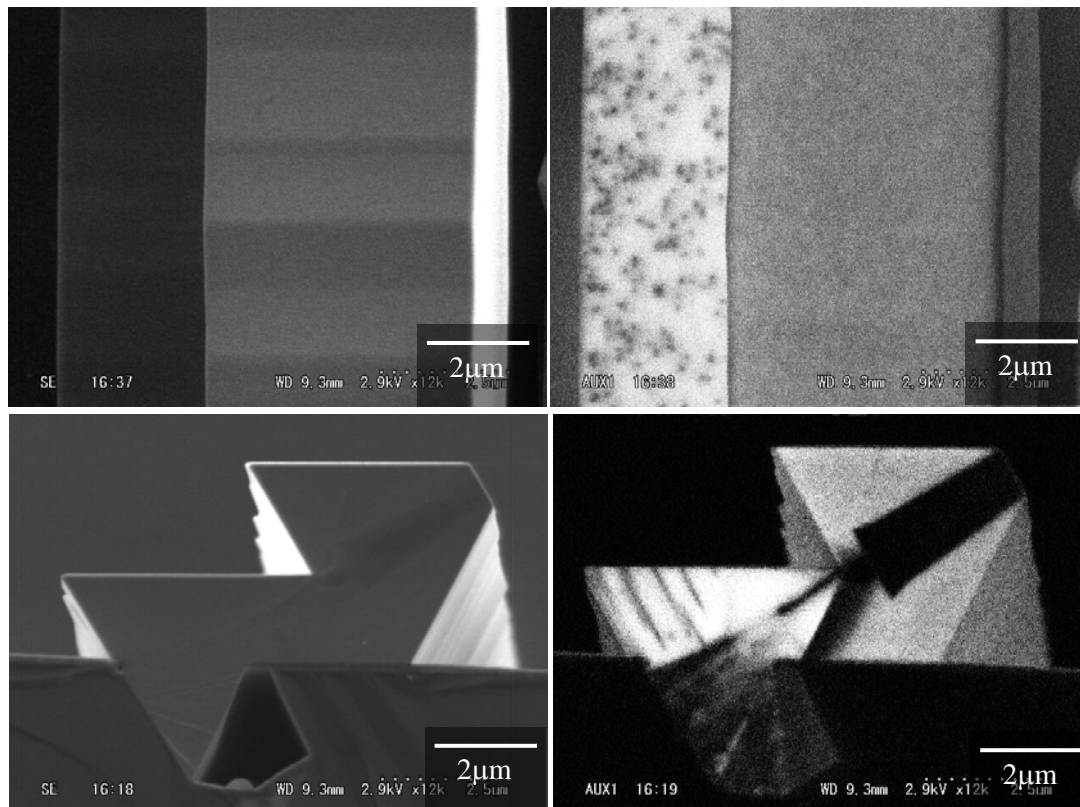


図 4.14 再成長した(11-22)GaN ストライプの表面および断面 SEM 像、CL 像

で再成長した結晶の表面はストライプ前領域において暗点が見られなかった。断面 SEM および CL 像から成長過程を考察すると、下地ストライプ結晶に見られる転位線は溝内において非常に高密度に見られ様々な方向に伝搬しているものの、溝より上部では(0001)面と平行に伝搬しており結晶の側面には到達していないことが分かる。再成長が側面から発生していることから起点となる領域にはほとんど転位は存在していないことが推測される。そのため再成長領域には全域において転位を示す暗線が現れていない。つまり下地結晶に現れる転位は全て遮断することに成功したと言える。暗点密度は  $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  以下で、バルク GaN 基板と同等の低転位密度の結晶が得られた。

### 4.3.3 断面 TEM 観察

より詳細な転位伝搬特性を観察するために TEM 観察を行った。図 4.15 に断面 TEM 像を示す。GaN 結晶は Si の溝から成長が開始しており、界面近傍の GaN 結晶には非常に高密度の転位が存在していることが分かる。しかしながら数百 nm 付近で成長核が結合することで屈曲し、様々な方向に伝搬し多くは溝内の空洞部で終端されている。溝よ

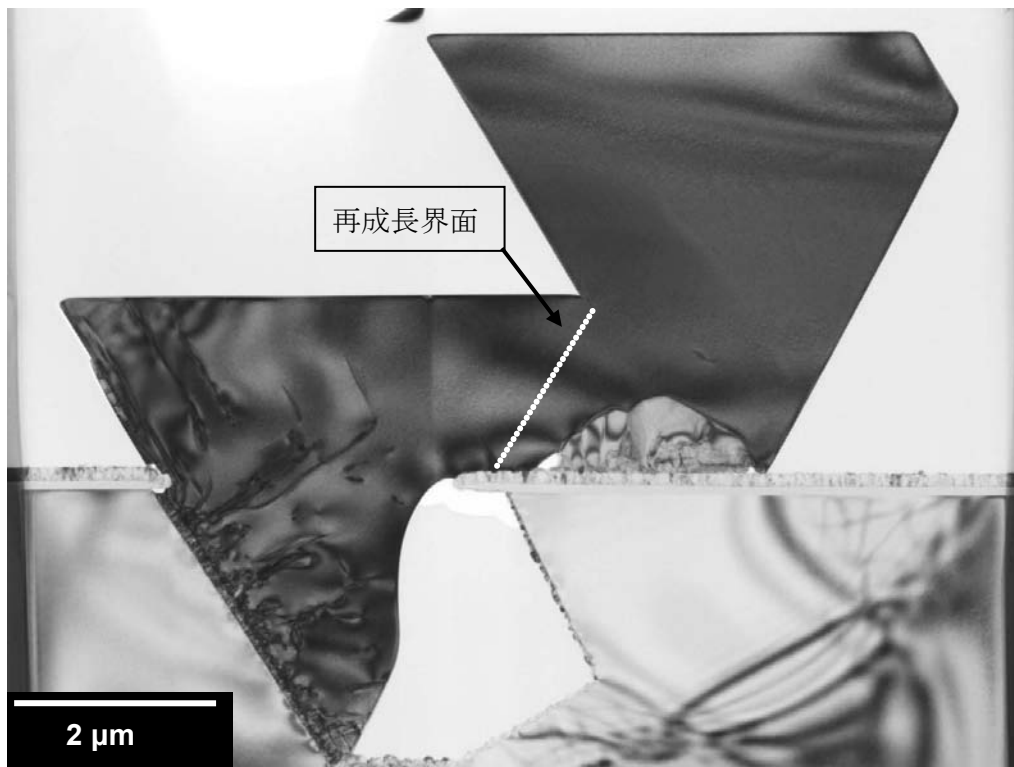


図 4.15 再成長した(11-22)GaN 結晶の明視野断面 TEM 像

り上部に伝搬した転位は全て(0001)面と平行な方向に伝搬している。これは溝より上部において(11-22)ファセットが安定して成長しておりすべり面に沿って転位が伝搬しているためと思われる。そのため溝より上部の領域において横方向に成長した領域は転位線が全く見られていない。テンプレートは{11-22}および(000-1)ファセットに囲まれた構造を取り、右側面から再成長が開始されていることから図中で示す点線の領域が再成長界面と思われるが、Si 基板との界面から発生する転位はこの領域に全く伝搬せず、再成長界面から新たに発生する転位も見られなかった。つまり無転位の領域から再成長を開始しているため再成長領域は無転位である。CL 観察の結果と合わせて無転位結晶が得られていることが証明された。

結論として選択再成長法において、側壁から選択再成長を行うことで下地層からの転位を全て遮断することができることが分かった。しかしながらこの手法を用いても 4.2 節で述べたように表面 CL 像から見られた暗点密度は  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  程度であった。この欠陥の発生要因についてはさらなる解析が必要であるが、図 4.15 のように下地からの転位がすべて遮断されているとすると、ストライプ結晶同士が結合する際に新たに導入された欠陥という事になる。つまりパターンの周期により欠陥密度が決まると言えるので、

さらなる欠陥の低減のためには可能なかぎり周期を広くする、もしくは図 4.15 のようにストライプを結合しない状態でデバイス構造を作製し利用する方法が有効であると思われる。

## 4.4 まとめ

本章では、Si 上に作製した(11-22)GaN 結晶に対し、SiO<sub>2</sub> マスクを用いた選択再成長により欠陥低減を試みた。平坦な結晶を得るためのマスクパターンの最適化を行い、再成長結晶の成長過程を観察した。下地テンプレートに対する転位伝搬の様子を比較し、最も転位を効果的に低減する手法を模索した。また作製した試料の光学的特性の評価および積層欠陥の観察を行った。最も転位が低減された試料において TEM 観察により詳細な転位伝搬経路を観察した。以下に得られた結果および知見を示す。

- I. ドットパターンおよびストライプマスクパターンを用いてマスクパターンの最適化を行ったところ、下地ストライプと平行な<1-100>方向にストライプマスクを作製することにより平坦な結晶を得ることができた。
- II. (11-22)GaN の再成長において成長過程はファセットに囲まれた c 軸配向成長であり、ストライプ結合後平坦化するプロセスを確認した。成長中に構成されるファセットは通常を選択成長と同様に低指数面で囲まれた形状であった。
- III. 再成長領域の転位は下地結晶の転位を引き継いでおり、主に c 面と平行方向に伝搬していた。またマスク上の領域には転位はほとんどみられず、選択再成長によりマスク上部の転位を大幅に低減できることが分かった。窓領域の上部の転位密度は下地とあまり変わらなかった。
- IV. テンプレートをストライプとし、側面から選択再成長させる手法でも(11-22)GaN レイヤーあるいはストライプ結晶を得ることは可能であり、レイヤーからの再成長と比べ転位は劇的に低減させることができた。これは下地において(11-22)面に伝搬した転位をすべて遮断できたことと、微細領域からのマイクロチャネル成長の過程の効果であるといえる。再成長した(11-22)GaN レイヤーの転位密度は  $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  と一桁程度低減することができ、これらの欠陥は主にストライプ結合時に新たに発生した転位であると思われる。一方でストライプの状態での再成長を止めると再成長領域は全く転位が見られず、 $10^5 \text{ cm}^{-2}$  以下のバルク GaN と同等の転

位密度を実現した。

- V. 積層欠陥はマスクにより遮断することが可能であったが、マスク乗り上げ、ストライプ結合、(000-1)面成長領域に新たに発生する積層欠陥を確認した。
- VI. 光学的特性の評価を行ったところ、 $D^0X$ からの発光は歪緩和のため高エネルギー側にわずかにシフトしており、欠陥やイエローバンドからの発光は弱かった。励起子発光の半値幅は下地と比べややブロードであった。

## 参考文献

---

- 1) A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai and A. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys* **36** (1997) L899.
- 2) Y. Honda, Y. Iyechika, T. Maeda, H. Miyake and K. Hiramatsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) L309.
- 3) B. M. Imer, F. Wu, S. P. DenBaars and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 061908.
- 4) D. Iida, T. Kawashima, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano and I. Akasaki, *phys. stat. sol. (c)* **5** (2008) 1575.
- 5) T. Nishinaga, *J. Cryst. Growth* **237** (2002) 1410.
- 6) S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, H. Amano and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 2085.



## 第5章 半極性・無極性 InGaN 結晶の選択成長

### 5.1 はじめに

第3章、第4章では加工シリコン基板上へ半極性面、無極性面 GaN 結晶を作製し、選択成長中の転位伝搬特性を理解し最適化することで転位密度が非常に小さい良好なストライプ結晶膜を得ることができた。特にストライプ結晶ではバルク GaN 基板と同程度の品質を持つ結晶を作製することに成功した。シリコン基板は導電性を有し裏面に電極を形成することができるため、As-grown で LD 作製が期待できる。デバイスの実現には AlGaIn や InGaIn のヘテロ構造を作製する必要があるが、立体構造への気相成長では気相中の濃度不均一や面間拡散の影響を受けて膜厚不均一(図 5.1(a))や混晶組成の不均一(図 5.1(b))がしばしば起こりうる。窒化物半導体の選択成長においては従来の(0001)面方向への選択成長でこれらの揺らぎがいくつか報告されているが<sup>1,2)</sup>、半極性面や無極性面においてはこれらの現象に関する報告はない。結晶面が異なると成長中の原料のマイグレーションが異なる可能性は充分にあるので<sup>3)</sup>、均一な膜を得るにはそれぞれの結晶において成長中の原料化学種のふるまいをよく理解し制御する必要がある。そこで本章では半極性面および無極性面を有するストライプ GaN 結晶に InGaIn/GaN を選択成長する際に結晶面方位、あるいは成長条件が膜厚および組成揺らぎに与える影響について検討を行い均一な膜を得るための成長条件の最適化を試みた。

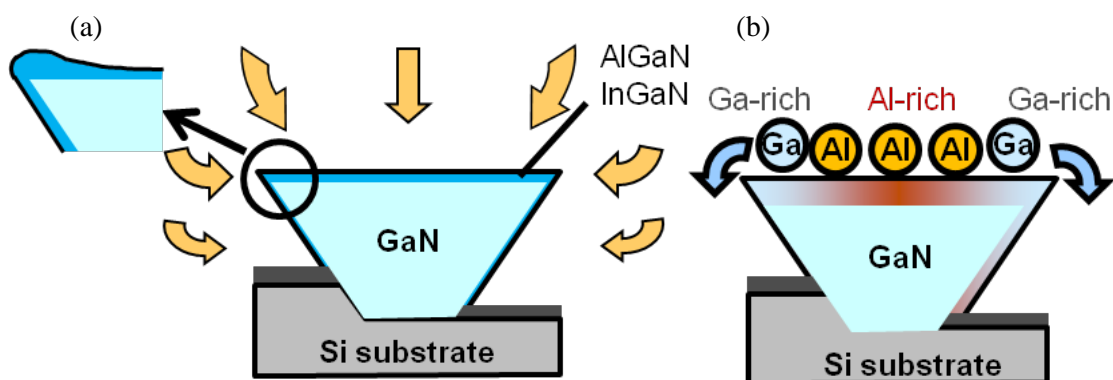


図 5.1 気相拡散や表面拡散による(a)膜厚揺らぎ、(b)混晶組成揺らぎの模式図

## 5.2 結晶面の異なる GaN ストライプ上への InGaN/GaN 多重量子井戸の選択成長

### 5.2.1 試料構造および成長条件

GaN の成長用基板として(a) (110)Si, (b) (113)Si, (c) (001)Si 基板を用いた。スパッタリング、フォトリソグラフィを用いて周期 10  $\mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  ストライプマスクパターンを作製した。ストライプ方向は(a), (b)では{112}方向に、(c)では{110}方向に作製した。これは成長する GaN の $\langle 1-100 \rangle$ 方向および $\langle 11-20 \rangle$ 方向に相当する。その後 KOH 水溶液を用いた異方性エッチングにより{111}面を有するストライプ溝を形成させた。(a)および(c)では溝の片面のみから GaN を選択成長させるため  $\text{SiO}_2$  斜め EB 蒸着を施し成長領域のみ Si が露出するようにした。以上の加工基板上に MOVPE 法を用いて GaN ストライプの成長を行った。それぞれの試料において成長条件および成長時間を調整し、表面に幅 6  $\mu\text{m}$  のテラスを有する構造を作製した(図 5.2)。このストライプは自然形成原理により低指数面で囲まれた多面体を取り、リッジ成長は見られない。この三種類の GaN ストライプの上に InGaN/GaN 多重量子井戸を選択成長させ、それぞれの試料における表面上の成長の違い、リッジ部での成長の様子などを比較した。成長条件を表 5.1 に示す。多重量子井戸は成長温度は 780°C、III 族の気相供給比  $\text{TMI}/(\text{TMG}+\text{TMI})$  を 0.87、 $\text{NH}_3$  流量を 4 slm とした。InGaN バリア層/GaN 井戸層の膜厚は 3 nm/3 nm とし 6 周期作製した。またキャップ層は GaN を 30 nm 程度成長させた。成長後の試料は REM を用いて多重量子井戸層の膜厚分布を測定し、CL を用いて発光特性の評価を行った。

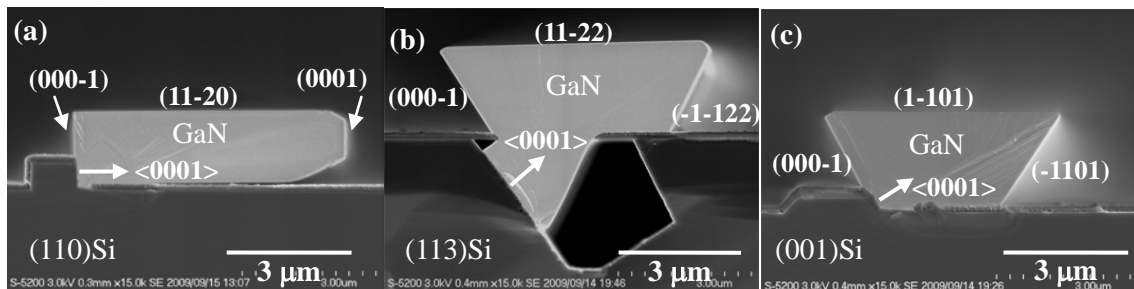


図 5.2 (a) (110) Si 上(11-20) GaN、(b) (113) Si 上(11-22) GaN、(c) (001) Si 上(1-101) GaN の断面 SEM 像。成長方向(c 軸方向)と各ファセットの面指数を図中に示す。

表 5.1 InGaN/GaN 多重量子井戸の成長条件

	x 6			
	GaN	InGaN	GaN	Cap-GaN
TMG ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )	50	19.7	19.7	19.7
TMI ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )		132		
TMI/(TMG + TMI)		0.87		
NH <sub>3</sub> (slm)	1	4	4	4
V/III ratio	893	9060	1176	9060
Carrier Gas	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Pressure (torr)	200	200	200	200
Growth Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	1060	780	780	780
Process Time (min)	1	-	-	-
Thickness (nm)	10	3	3	30

### 5.2.2 InGaN/GaN MQW の膜厚分布

複数のファセットに囲まれた立体構造への選択成長では、成長条件によって各ファセットの成長速度が異なり結晶の形状が決定される。InGaN/GaN 多重量子井戸の成長条件では In の脱離を防ぐために成長温度を GaN の成長温度に対して数百度程度下げて行っているため、半極性面がより安定する雰囲気となっており、(0001)面や(11-20)面に対して半極性面の成長速度は非常に遅かった。ストライプ表面の成長速度は(11-20)面で 3.8 nm/min、(11-22)面で 1.8 nm/min、(1-101)面で 0.7 nm/min であった。またこのとき(000-1)面方向への成長はほとんど観測されなかった。そこでストライプ表面の MQW 膜厚を同程度にするために成長時間を調節してサンプルを作製した。図 5.3 に成長後の試料の表面およびエッジ領域の断面 REM 像を示す。

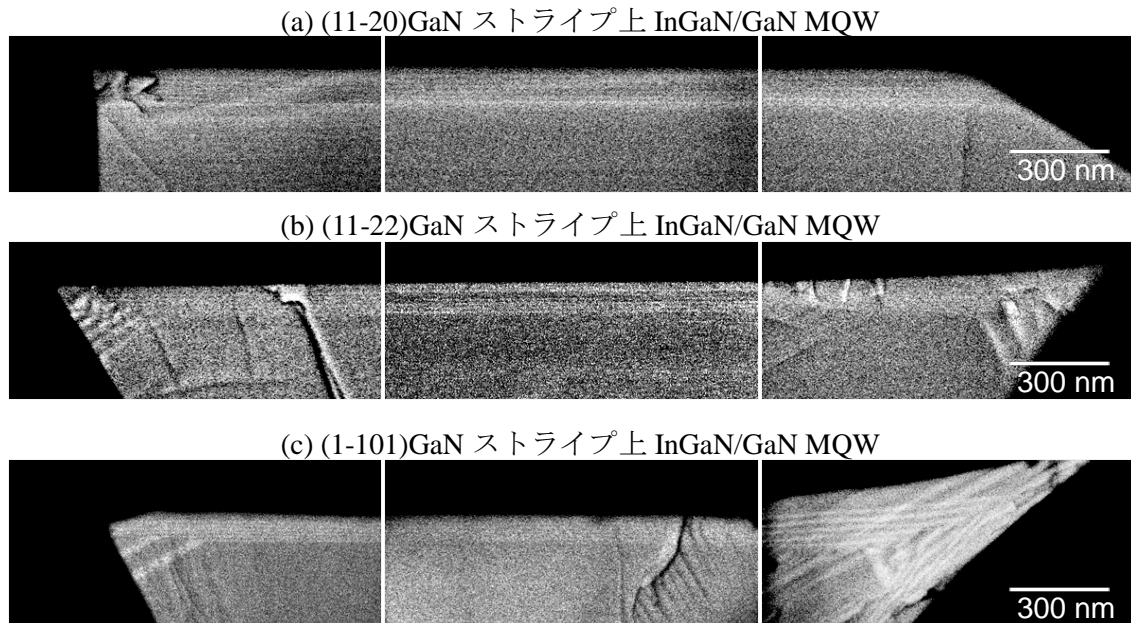


図 5.3 (a) (11-20)GaN、(b) (11-22)GaN、(c) (1-101)GaN ストライプ上 InGaN/GaN MQW の-c 面付近(左)、中央(中央)、c 面付近(右)付近の断面 REM 像

コントラストの違いから InGaN/GaN MQW 層が観察されている。明らかに結晶の面方位によって表面とエッジの成長速度比が顕著に異なっており、(11-20)GaN ストライプ上では表面への成長がより促進されており、エッジのファセット上への成長はほとんど見られなかった。対して半極性(11-22)GaN、(1-101)GaN 上では表面の膜厚に対してエッジ部での成長が非常に早くなっていた。これらの違いは構成するファセットの違いによるものと考えられる。(11-20)GaN ストライプのエッジファセットは(11-22)ファセットで構成されており、安定面となる。一方で(11-22)GaN ストライプのエッジファセットは(11-20)面、(0001)面であり、(1-101)GaN ストライプのエッジファセットは(1-101)面、(0001)面となり成長速度が速い面となる。このため半極性 GaN ストライプのエッジ部ではより膜厚の厚い MQW が観測されている。このストライプ表面の膜厚分布について REM 観察により調べた。図 5.3(b), (c)からも明らかにエッジ部では成長途中でファセット構成が変化しており、膜厚分布から成長過程を考察するのは難しいため今回の評価では除外し、GaN ストライプテンプレート時の表面ファセットの端を横軸の原点とし、縦

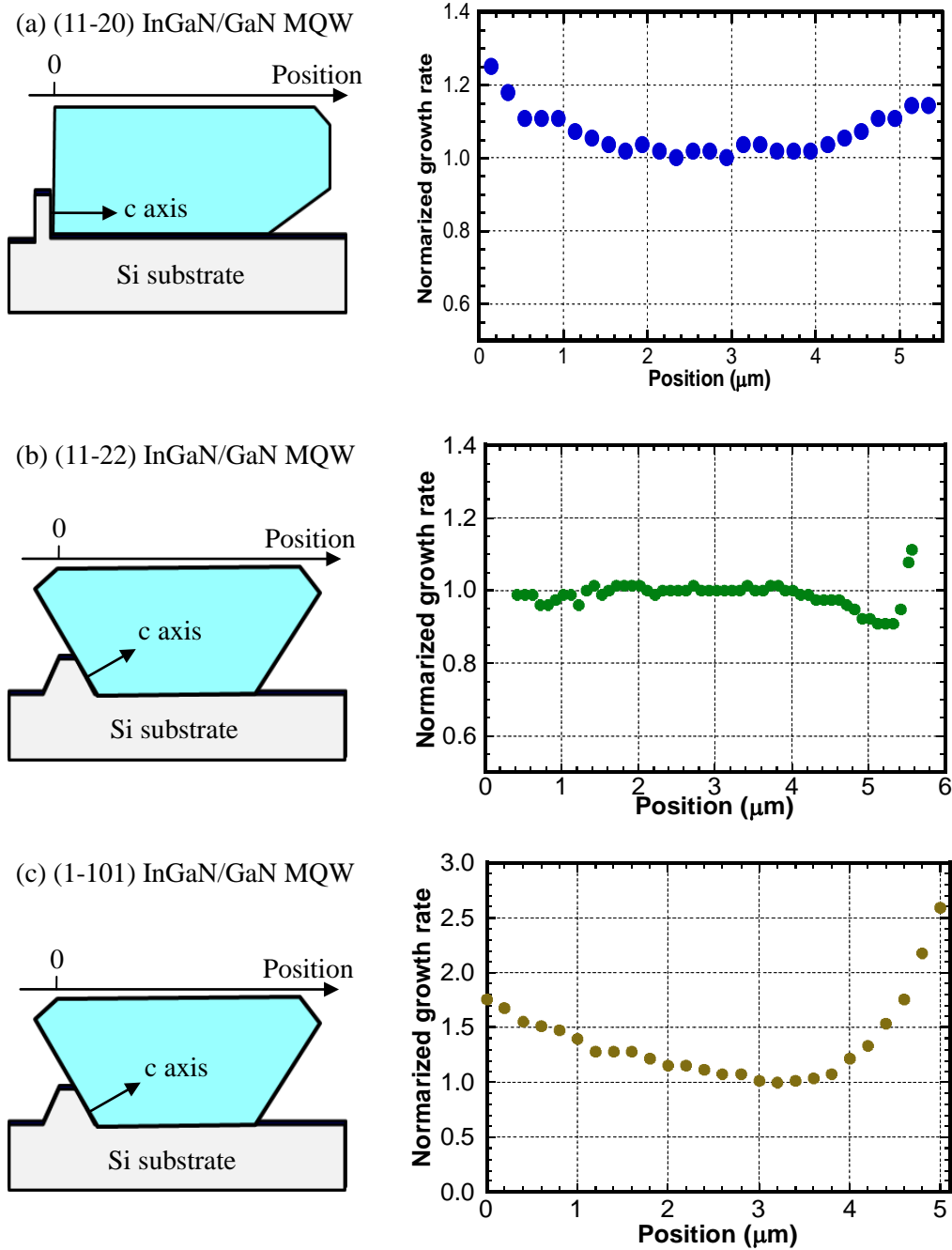


図 5.4 (a) (11-20)GaN、(b) (11-22)GaN、(c) (1-101)GaN ストライプ上  
InGaN/GaN MQW の膜厚分布

軸は中央の膜厚で規格化した。結果を図 5.4 に示す。いずれの試料にもストライプの端で膜厚が厚くなるリッジ成長が確認された。(11-20)GaN 上においては中央から端に向かうにつれて徐々に膜厚が厚くなり 2 割程度膜厚が増大した。一方で(11-22)GaN ストライプ上では中央ではほとんど均一な膜厚分布を示したが、エッジ部で急激に膜厚が増加し

ていた。(1-101)GaN では最も膜厚不均一が確認され、エッジ部では二倍以上の膜厚が観察された。

### 5.2.3 拡散方程式を用いた気相中における濃度場の数値解析

前節で見られた膜厚揺らぎは、気相中の原料化学種の濃度揺らぎ、表面および面間拡散の違いによる揺らぎが考えられる<sup>4)</sup>。これらの現象は互いに相関を持つため分離することはできないが、表面拡散がストライプのサイズ(数  $\mu\text{m}$ )に対して充分小さいと仮定すると、気相場の供給揺らぎからメカニズムを考察することができる。そこでまずは気相拡散場の濃度分布に関して、有限要素法を用いて拡散方程式を解くことにより求めた。

ストライプ方向には濃度場は均一と仮定し、二次元空間の座標を定義した。境界条件の模式図を図 5.5 に示す。成長表面に対し十分に高い領域( $z = 1000 \mu\text{m}$ )に一定の濃度場を設定した。気相中では拡散方程式に基づいて濃度分布をもつ。結晶表面では気相中の原料化学種が吸着し結晶化するため、以下の式に基づいて減少する。

$$\frac{dC}{dr_{\perp}} = \frac{k}{D}C \quad (5-1)$$

$C$  は原料化学種の濃度、 $r_{\perp}$  は表面に対する法線ベクトル、 $k$  は反応速度定数、 $D$  は拡散

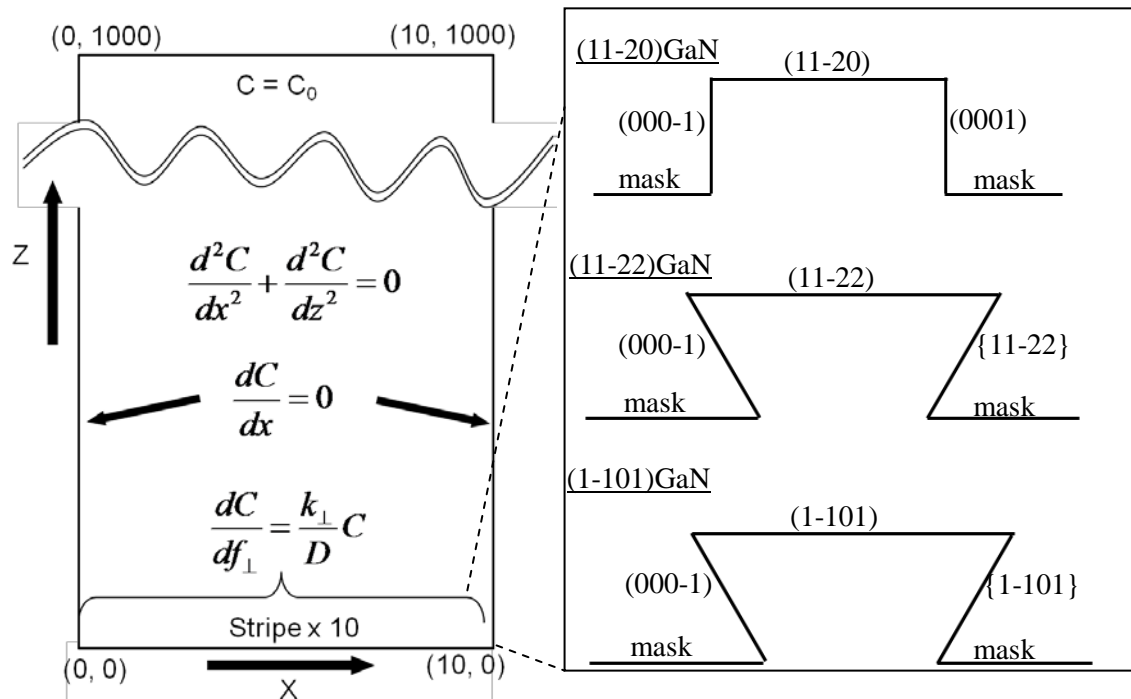


図 5.5 数値解析における境界条件の模式図

係数である。表面近傍の原料化学種の濃度を  $C_s$  とすると成長速度  $G$  は

$$G = kC_s \quad (5-2)$$

となる。この系において  $D/k$  は長さの次元を持ち、気相中の実効的な拡散長として解釈できる。この値は供給ガスの雰囲気依存した拡散係数  $D$  と表面の反応速度定数  $k$  によって与えられるため、成長条件あるいは成長領域の面方位、サイズなどによっても充分に変わりうる値である。今回の実験では成長中の雰囲気は固定しているため  $D$  は一定である。面方位による拡散の様子の違いは各ファセット上の反応速度の違い、すなわち  $k$  によって現れるものと考えられる。そこで(0001)面上における反応速度定数を  $k_0$  と仮定し、各面における反応速度定数の違いは実際に観測された成長速度比から見積もり、 $k_0 = k_{(0001)} = 1.2k_{(11-20)} = 2.5k_{(11-22)} = 6k_{(1-101)} = 100k_{(000-1)} = k_{\text{mask}}$  とした。通常、 $\text{SiO}_2$  マスク上では結晶は堆積されないが、 $\text{InGaN/GaN}$  多重量子井戸を成長する際には成長温度が比較的低温であることと、中間層を成長する際に  $\text{SiO}_2$  状にアモルファス  $\text{AlN}$  が堆積していることから選択性が悪くなりマスク上にも結晶が析出された。断面観察より MQW を成長する際にマスク上においても(0001)面と同程度の膜厚が確認されたため、 $k_{\text{mask}}$  は  $k_{0001}$  と同程度の値に設定した。この仮定より  $D/k_0$  が与える表面の濃度分布と実際の膜厚分布について調べた。

図 5.6 に  $D/k_0$  を  $10 \mu\text{m}$  から  $10 \text{nm}$  まで変化させたときのストライプ表面近傍の濃度分布の解析結果を示す。結果は中央の濃度で規格化した。まず(11-20)GaN 上の結果を例にとり  $D/k_0$  の値と分布の影響を考えてみると、 $D/k_0 = 10 \mu\text{m}$  付近になると隣り合うストライプ同士が干渉し合い、リッジ部の濃度が減少している。試料の膜厚分布はリッジ部が厚くなっていることからこれより小さな値をとることが分かる。逆に  $D/k_0$  が  $1 \mu\text{m}$  以下になるとエッジ付近の原料が十分に拡散しないためエッジの部分の濃度が高くなり、リッジ成長の駆動力となる。図 5.4 に示す膜厚分布の傾向と照らし合わせると  $D/k_0 = 1 \mu\text{m}$  の時に最もよく一致し、結果は(0001)面上での結果と近い値を示した<sup>5)</sup>。  $D/k_0 = 1 \mu\text{m}$  の時の半極性面上の濃度分布はエッジ部に向かうにつれて濃度が減少する傾向を示している。これは GaN 表面における実効的な拡散長となる  $D/k$  がそれぞれ  $D/k_{11-22} = 2.5 \mu\text{m}$ 、 $D/k_{1-101} = 6 \mu\text{m}$  とそれぞれ(11-20)GaN より長いためであると考えられる。この結果は(11-22)GaN の c 面側のエッジ付近  $1 \mu\text{m}$  の領域および(1-101)GaN の全域で実験結果と一致せず、気相拡散モデルのみでは膜厚分布を引き起こす現象を説明することができな

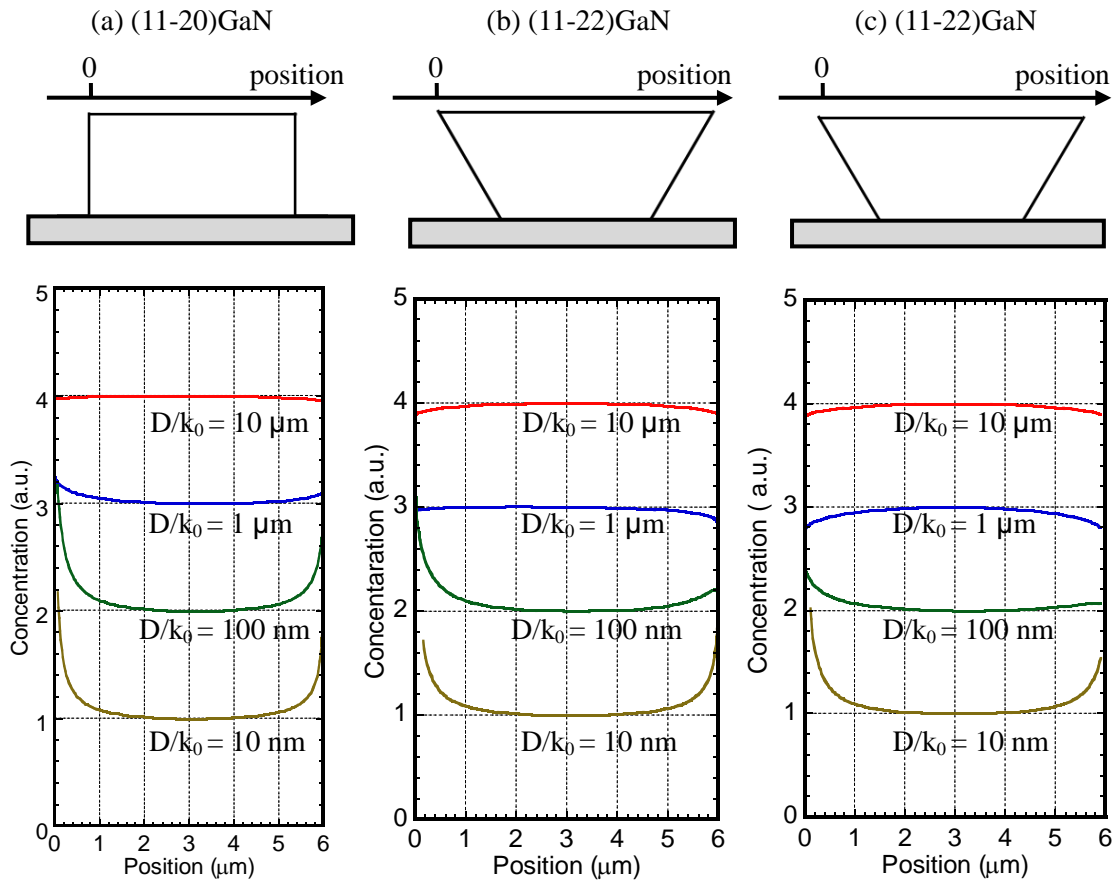


図 5.6  $D/k_0$  を変化させたときの(a) (11-20)GaN、(b) (11-22)GaN、(c) (1-101)GaN ストライプの表面近傍における原料化学種の濃度分布

った。つまり半極性面上では気相拡散以外の別の機構が影響していると考えられる。  
 InGaN のような低温の条件下では半極性面は非常に安定面であることから<sup>6)</sup>、表面拡散および面間拡散により原料が供給され膜厚揺らぎや混晶組成揺らぎを招く可能性は十分に考えられる。

#### 5.2.4 InGaN/GaN MQW の In 組成分布

InGaN/GaN MQW を成長する際に膜厚揺らぎが確認されたが、InGaN 成長時には III 族原料として TMG と TMI の二種類の原料を供給していることから、それぞれの表面における振る舞いが異なる可能性がある。これらの違いを理解するには InGaN 中の混晶組成について評価するのが適当である。サブミクロン領域における結晶の情報を得るには局所的にキャリアを励起できる CL 測定が妥当である。そこで作製したサンプルに対し励起位置を関数とした CL スペクトル測定を行い発光ピーク波長分布を観察した。



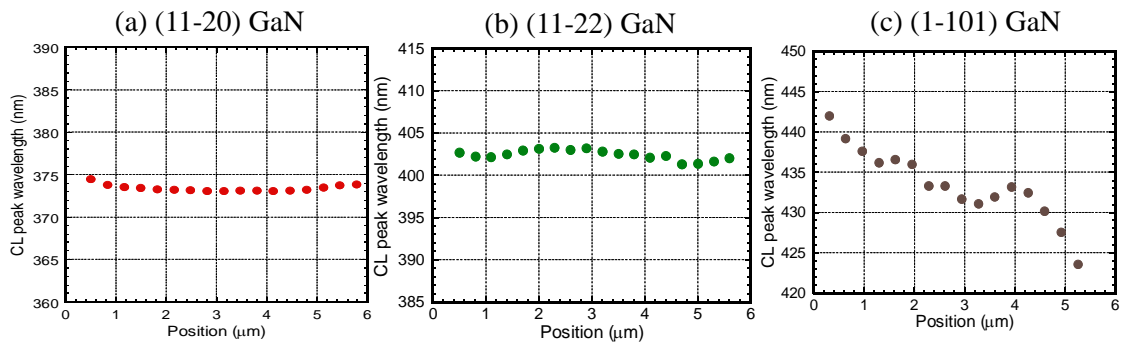


図 5.7 (a) (11-20)GaN、(b) (11-22)GaN、(c) (1-101)GaN ストライプ上に成長した InGaN/GaN MQW の CL 発光分布

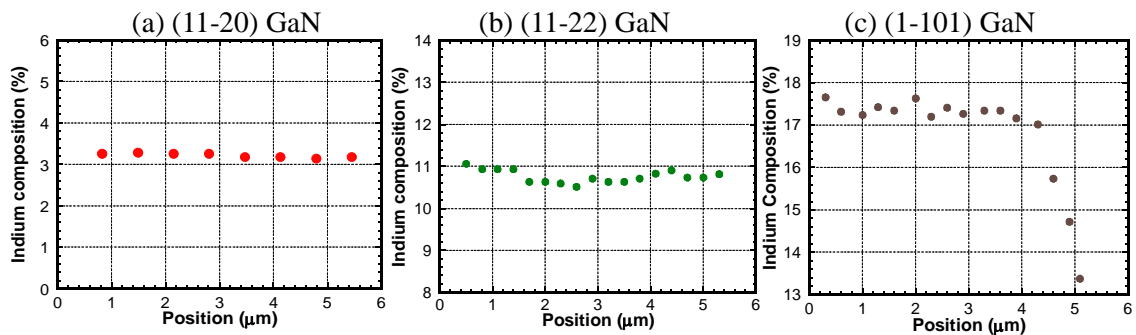


図 5.8 (a) (11-20)GaN、(b) (11-22)GaN、(c) (1-101)GaN ストライプ上 InGaN/GaN MQW 中の In 組成分布

図 5.7 にそれぞれのストライプ表面における発光ピーク分布を示す。それぞれの試料で発光波長が異なっており、(11-20)面上に作製した MQW からの発光が最も短波長にピークが見られ、(1-101)面上で最も長波長にピークが見られた。この面方位の違いは結晶方位が異なり歪の異なることから In 組成引き込み効果の影響<sup>7)</sup>が異なる可能性と分極電場によるバンドへの影響による可能性が指摘されているが<sup>8)</sup>、成長条件によっても傾向は異なり<sup>9)</sup>、原因を理解するにはさらなる検討が必要である。それぞれの発光ピーク的位置依存性を比較すると、(11-20)GaN 上および(11-22)GaN 上ではほとんど均一であった。一方で(1-101)GaN 上では場所によってかなりばらつきが見られ、c 面側に向かうにつれて短波長側にシフトした。評価している対象は量子井戸であるため、発光分布を与える原因は量子井戸幅の揺らぎによる量子閉じ込め効果の違い、または井戸層のバンドギャップ(混晶組成)の違いの二つが考えられる。特に(1-101)GaN 上では膜厚揺らぎが顕著に現れており井戸幅の影響は無視できない。そこで図 5.4 の分布を用いて量子準位を算出することで膜厚の影響を除去した。図 5.8 に InGaN 中の In 組成分布を示す。

(11-20)GaN 上や(11-22)GaN 上では In 組成はほとんど一致していた。(1-101)GaN 上においては-c 面側のエッジ部から 4  $\mu\text{m}$  程度の領域では In 組成はほとんど一定であったがそれ以降では In 組成は減少していた。もし表面で原子が拡散する場合には Ga と In で異なった拡散長を有するため組成の分布が起こりうる<sup>10)</sup>。In 組成が面内で均一という結果は、InGaN 中の選択成長では原料はほとんど表面を拡散せずに吸着あるいは脱離していると考えられる。表面拡散の影響が現れる場合、ファセットのエッジを起点とした吸着あるいは脱離の過程が考えられるが、膜厚揺らぎのエッジ部が厚くなる傾向を考慮すると原料がエッジ部から取り込まれ表面を拡散していると考えられる。つまり半極性面結晶、特に(1-101)GaN 上では c 面や(11-20)面と比べ気相中の実効的な拡散長や表面拡散長が長いと言える。

### 5.3 半極性 GaN ストライプ上 InGaN/GaN MQW の成長圧力・成長温度が与える膜厚・組成揺らぎの影響

次に、半極性面である(11-22)GaN、(1-101)GaN ストライプ上に InGaN/GaN MQW を成長した時の成長条件が与える面内揺らぎの影響について検討を行った。成長条件を表 5.2 に示す。前節の成長条件を基準として、成長圧力および成長温度を変化させ、膜厚分布および発光分布の影響について検討を行った。成長圧力依存性の際は成長温度 780°C で 200 torr および 600 torr とした。成長温度依存性は 600 torr の雰囲気中で 720°C、760°C、800°C で作製した。作製した試料を REM および CL を用いて膜厚分布、発光分布を比較した。

表 5.2 成長条件表

	x 6			
	GaN	InGaN	GaN	Cap-GaN
TMG ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )	50	19.7	19.7	19.7
TMI ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )		132		
TMI/(TMG + TMI)		0.87		
NH <sub>3</sub> (slm)	1	4	4	4
V/III ratio	893	9060	1176	9060
Carrier Gas	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Pressure (torr)	200, 600	200, 600	200, 600	200, 600
Growth Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	1060	720 ~ 780	720 ~ 780	720 ~ 780
Process Time (min)	1	-	-	-
Thickness (nm)	10	3	3	30

図 5.9 に成長圧力 200 torr および 600 torr で成長した InGaN/GaN MQW の膜厚分布を示す。成長圧力 200 torr ではどちらの試料においてもリッジ成長がみられ、(11-22)GaN ストライプ上では 1.4 倍程度、(1-101)GaN ストライプ上では 3 倍程度の膜厚の増大が確認された。しかし成長圧力が高くなると明らかに均一性が改善し、(11-22)GaN ストライプ上では 1.1 倍程度、(1-101)GaN ストライプ上では 1.5 倍程度にまで均一性が改善した。図 5.10 に CL 発光分布を示す。(11-22)GaN 上では発光分布はどちらの条件においても発光揺らぎはほとんど見られなかった。(1-101)GaN では発光揺らぎは依然として現れていた。

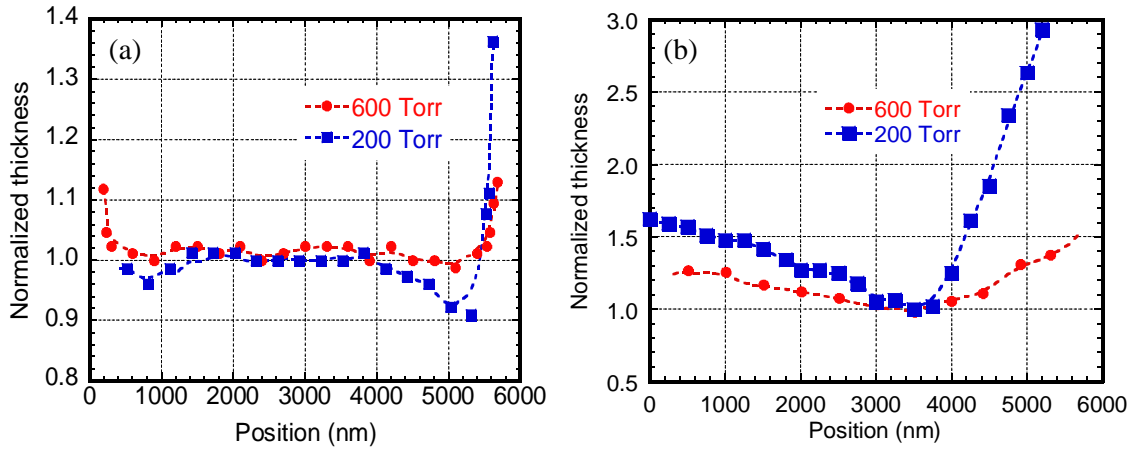


図 5.9 異なる成長圧力で作製した(a) (11-22)GaN および(b) (1-101)GaN ストラ  
イプ上 InGaN/GaN MQW の膜厚分布

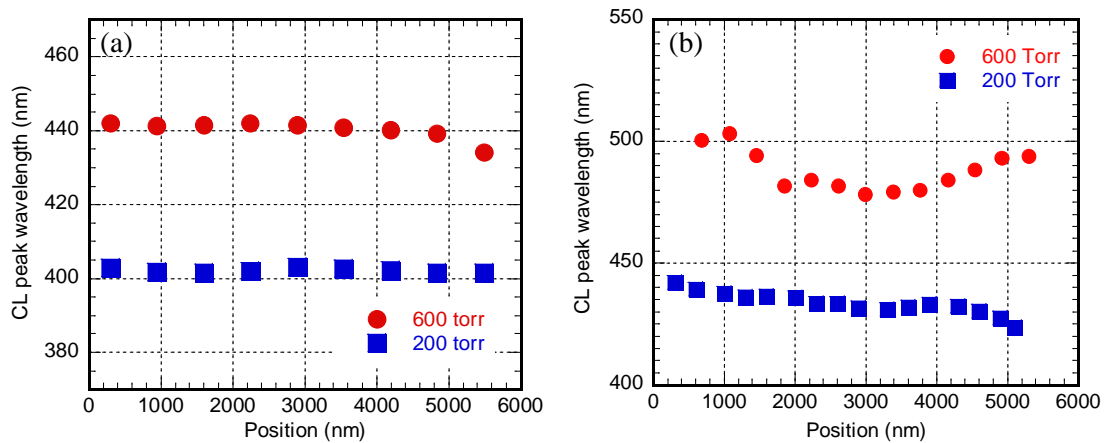


図 5.10 異なる成長圧力で作製した(a) (11-22)GaN および(b) (1-101)GaN スト  
ライプ上 InGaN/GaN MQW の CL 発光分布

次に成長温度を変化させて分布への影響を検討した。図 5.11、図 5.12 に膜厚分布および CL 発光分布を示す。尚、(11-22)GaN 上に 800°C で成長した試料は In 組成が低く、REM 像において InGaN と GaN のコントラストの違いがはっきりせず分布の評価はできなかった。成長温度が低いほど均一な膜厚が得られ、720°C で成長した試料では膜厚揺らぎが 10% 以下まで低減した。また発光分布も成長温度が低いほど均一な分布を示した。つまり表面拡散長を短くするような成長条件にすることで均一な膜を得ることが可能であると言える。

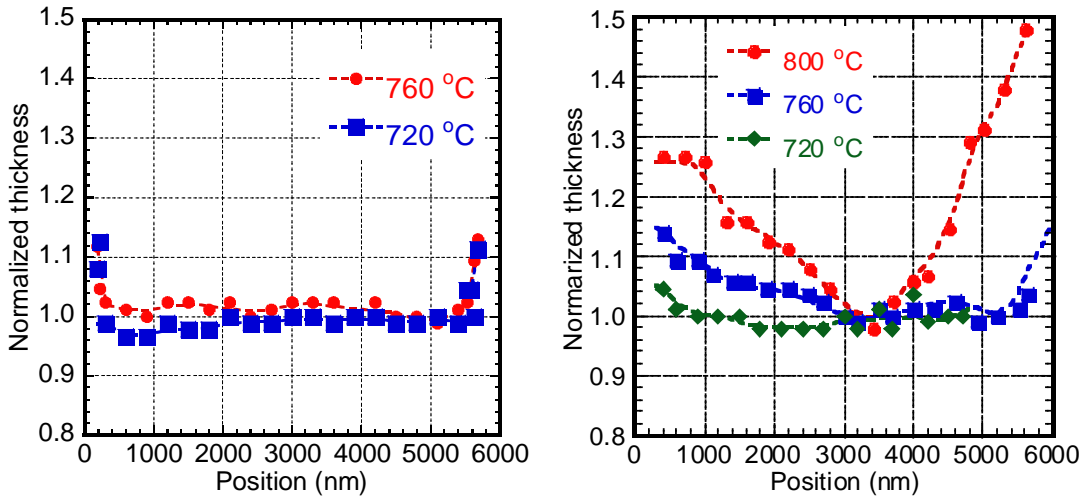


図 5.11 異なる成長温度で作製した(a) (11-22)GaN および(b) (1-101)GaN ストラ  
イプ上 InGaN/GaN MQW の膜厚分布

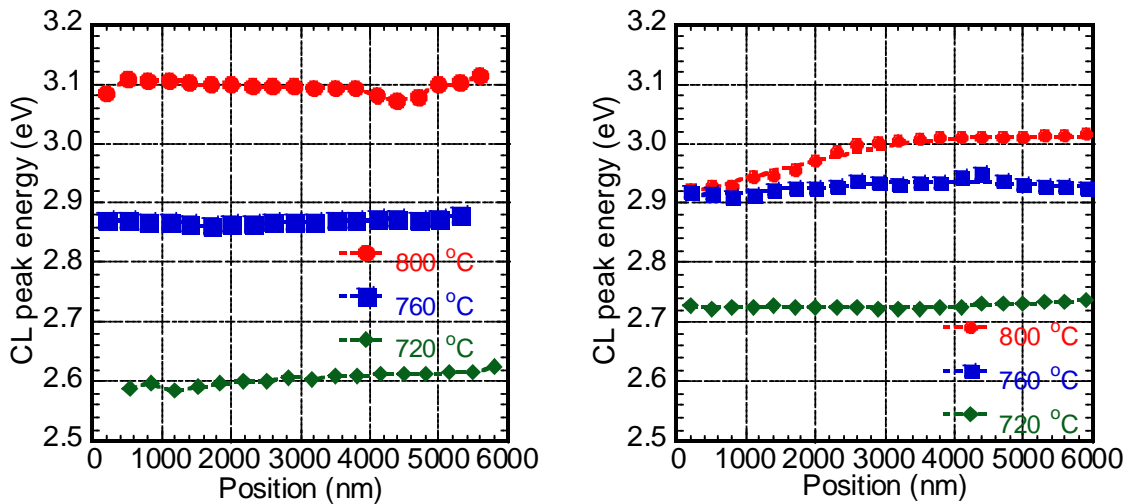


図 5.12 異なる成長温度で成長した(a) (11-22)GaN および(b) (1-101)GaN スト  
ライプ上 InGaN/GaN MQW の CL 発光分布

## 5.4 半極性 InGaN/GaN MQW の発光特性

### 5.4.1 表面 PL 測定

前節までの結果より低温かつ高圧の条件下により面内不均一の少ない InGaN/GaN 多重量子井戸が得られたため、成長温度が比較的低い条件下で III 族供給比(TMI / (TMG +

TMI供給比)を変化させて発光波長が 425 nm(青色)から 540 nm(緑色)となる試料を作製した。また c 面との比較のために GaN/Sapphire テンプレートおよび HVPE 成長バルク GaN 基板上に発光波長が 460 nm 付近の InGaN/GaN MQW を作製し、それぞれ室温における PL 発光の励起強度依存性について調べた。量子井戸の発光特性を正確に評価するためにキャリアを選択的に励起する  $\lambda = 404$  nm の半導体レーザを励起光源とした。

まず c 面との比較結果を図 5.13 に示す。それぞれのサンプルは構造が異なることから光取り出し効率(または収率  $\eta$ )が異なるため、励起強度に対する発光強度の推移が比較しやすいように励起強度 1 mW ( $71 \text{ kW/cm}^2$ )における発光強度で規格化した。図 5.13(a)から GaN/Sapphire テンプレート上では弱励起の時に発光強度は非線形に増大していることが分かる。これは転位密度が他の試料と比べて高い( $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ )ために低キャリア濃度において非輻射再結合過程がより支配的になっており、励起強度が増加するにつれて非輻射再結合に対して輻射再結合がより支配的になる傾向を示していると思われる。

それに対して GaN 基板上では転位密度が低い( $\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ )ことから弱励起下においても励起強度に対して発光強度が線形的に増大しており、ほとんど輻射再結合過程が得られているものと思われる。弱励起下では(1-101)GaN 上に作製した MQW は GaN 基板上と同様の傾向を示しており、欠陥が少ないことによるものと思われる。一方で強励起

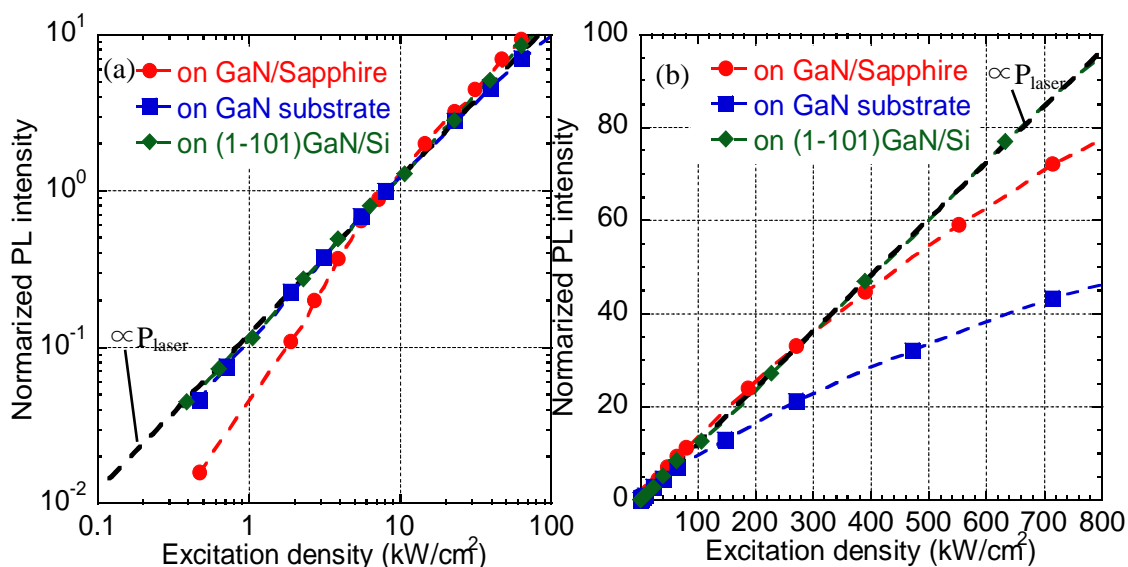


図 5.13 異なる基板上に作製した InGaN/GaN MQW ( $\lambda_{\text{PL}} \approx 450$  nm) の PL 励起強度依存性( $T = \text{RT}$ )(a)両対数表示、(b)線形表示))

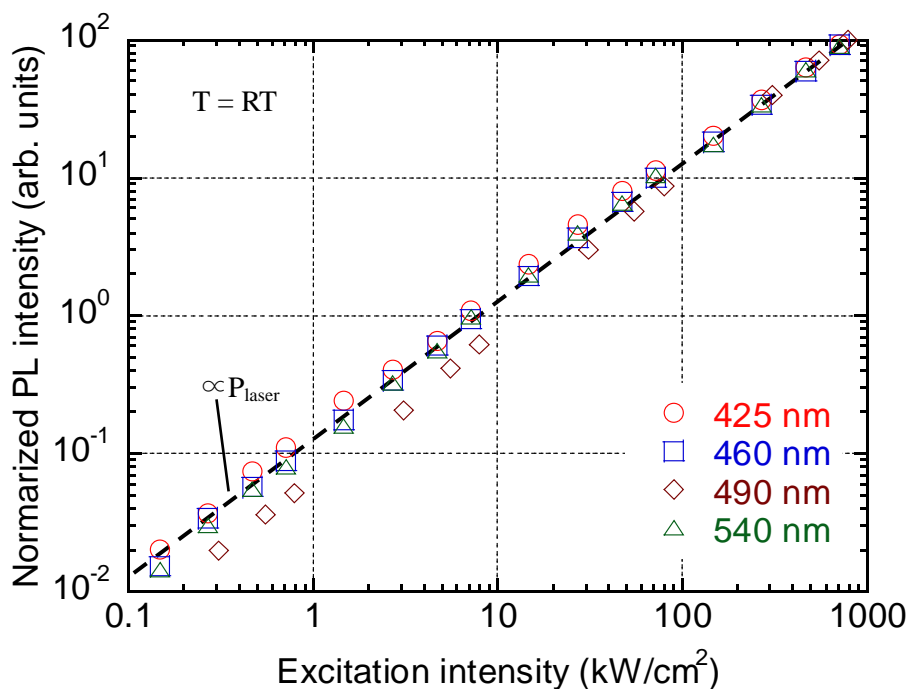


図 5.14 In 組成の異なる(1-101)InGaN/GaN MQW の室温における PL 励起強度依存性。内挿の値は発光波長を示す。

下においては GaN/Sapphire 上およびバルク GaN 上のサンプルにおいて発光強度の飽和(効率ドループ)が見られたが、(1-101)GaN 上においては励起強度 800 kW/cm<sup>2</sup>においても効率ドループは見られなかった。次に(1-101)GaN 上 InGaN/GaN MQW において In 組成の異なるサンプルを比較した結果を図 5.14 に示す。いずれのサンプルにおいても発光強度は励起強度に対してほとんど線形的に増加する傾向を示しており、輻射再結合過程が支配的であるが、In 組成が高くなるにつれて弱励起下における非線形成分が増大し、格子緩和により何らかの欠陥が導入されたためと思われる。強励起下においてはいずれの試料においても発光強度は線形的に増大した。

PL におけるキャリア再結合ダイナミクスはキャリア密度によって異なる過程が起こりうるため、これらの結果について(1)弱励起下および(2)強励起下におけるキャリア再結合ダイナミクスについて考察を行った。

#### (1)弱励起下におけるキャリア再結合ダイナミクス

弱励起における生成されたキャリアの再結合過程は Shockley-Read-Hall 統計に基づいた解釈ができる<sup>11,12</sup>。図 5.15 に示すように二準位間におけるキャリア生成再結合モデル

は熱平衡状態のとき次式のように表される。

$$G = An + Bn^2 + Cn^3 \quad (5-3)$$

$G$  はキャリア生成レート、 $n$  はキャリア濃度、 $An$  は非発光再結合項、 $Bn^2$  は発光再結合項、 $Cn^3$  はオージェ再結合項を表し、左辺はキャリア生成速度、右辺はキャリア再結合速度となる。今回の解析では  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下の低キャリア濃度における評価を行うためオージェ再結合過程は無視する。実際の構造は量子井戸になっているため、二準位間のダイナミクスを評価するために InGaN/GaN MQW の井戸層のみ励起する光源を用いると、単位時間当たりのキャリア生成レートは

$$G = \frac{P_{\text{laser}}(1-R)\alpha d}{(A_{\text{spot}}d h\nu)} = \frac{P_{\text{laser}}(1-R)\alpha}{(A_{\text{spot}}h\nu)} \quad (5-4)$$

となる。 $P_{\text{laser}}$  は入射光強度、 $R$  は表面の反射率、 $\alpha$  は吸収係数、 $d$  および  $A_{\text{spot}}$  は量子井戸幅およびレーザーの照射面積、 $h\nu$  はレーザーのエネルギーである。PL 発光強度を  $I_{\text{PL}}$  とすると、

$$I_{\text{PL}} = \eta Bn^2 \quad (5-5)$$

と表される。ただし、 $\eta$  は PL 光学系における収率である。 $I_{\text{PL}}$  を用いて(5-3)式を記述すると再結合速度を  $I_{\text{PL}}$  の関数で記述することができ、

$$G = \frac{A}{\sqrt{\eta B}} I_{\text{PL}}^{1/2} + \frac{1}{\eta} I_{\text{PL}} \quad (5-6)$$

となる。このとき内部量子効率(IQE)は

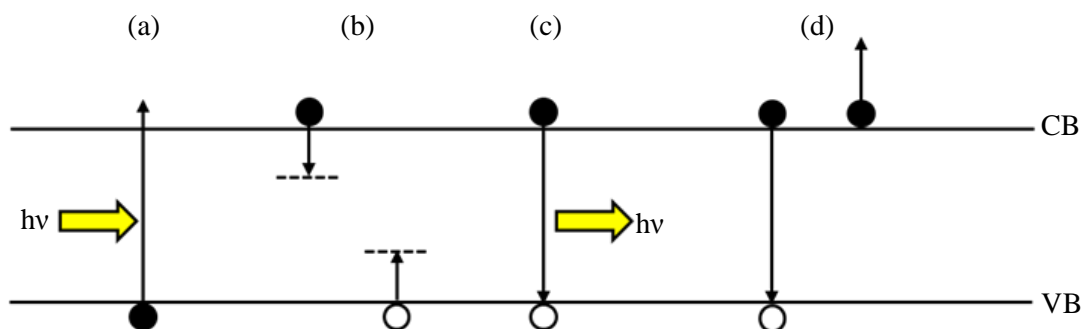


図 5.15 二準位間における(a)キャリア励起、(b)非発光再結合、(c)発光再結合、(d)オージェ再結合過程の模式図



$$IQE = \frac{Bn^2}{G} = \frac{\frac{1}{\eta} I_{PL}}{\frac{A}{\sqrt{\eta B}} \sqrt{I_{PL}} + \frac{1}{\eta} I_{PL}} \quad (5-7)$$

となる。B 係数はキャリア濃度に依らない値であると仮定すると、(5-4)式および(5-6)式から A および  $\eta$  をフィッティングパラメータとして内部量子効率を見積もることができる。報告値から B 係数を  $1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$  とし<sup>1,13)</sup>、IQE のキャリア濃度依存性を算出した。

図 5.16 に GaN/Sapphire テンプレート、GaN 基板および(1-101)GaN/Si 上に作製した発光波長 450 nm の InGaN/GaN MQW における内部量子効率のキャリア濃度依存性を示す。c 面上においては GaN/Sapphire 上と比べ GaN 基板上では高い内部量子効率を示した。Shockley-Read-Hall モデルではキャリア再結合過程を非輻射再結合過程(A<sub>n</sub>)と輻射再結合過程(Bn<sup>2</sup>)の二つの経路で考えているため、これは下地 GaN 結晶の貫通転位密度が GaN 基板の方が低いために非輻射再結合中心が少ないことによるものと解釈できる。(1-101)GaN 上においてはさらに高い内部量子効率を示し、低いキャリア濃度の領域から 80 %以上の値を示した。

図 5.17 に(1-101)GaN 上 InGaN/GaN MQW における内部量子効率のキャリア濃度依存性を示す。発光波長 425 nm において最も高い内部量子効率を示し、In 組成増加(発光波長増大)につれて減少していく傾向を示した。これは高 In 組成による InGaN 層の格子緩和による欠陥導入<sup>14)</sup>もしくは InGaN 層の熱劣化<sup>15,16)</sup>による影響が考えられる。このうち熱劣化の影響は LED を作製する際に p 型層を高温で成長する時や MQW 成長後に 1000 度程度でアニールする際に In が熱分解される現象として報告されており、今回の試料は MQW 層で成長を止めていることから考えにくい。つまり図 5.17 における In 組成増加に伴う内部量子効率の低下は主に格子緩和の影響であると考えられる。図 5.18 に In 組成の異なる MQW の CL 発光の様子を比較した。発光波長 425 nm の試料では試料表面には目立った欠陥はみられないが、発光波長 490 nm および 540 nm の試料では暗線がストライプ方向に現れている。空間分解能が充分でないため定量的な欠陥の評価は難しいが、暗線の密度は長波長のものほど増加していた。これは界面に発生したミスフィット転位、あるいは積層欠陥によるものと思われる。

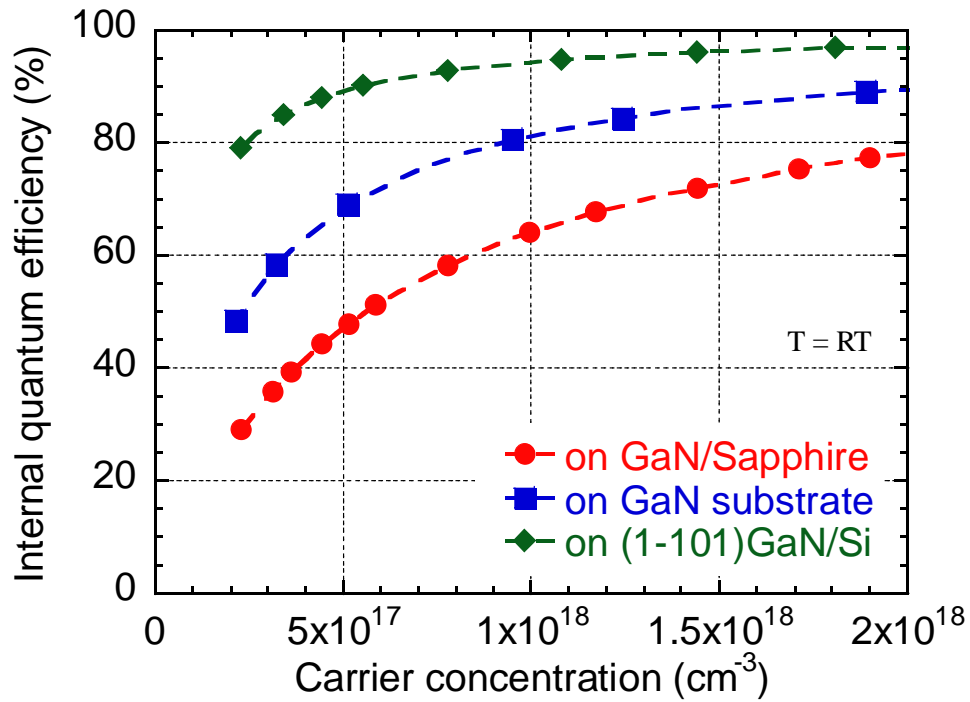


図 5.16 異なる基板上に作製した InGaN/GaN MQW ( $\lambda_{PL} \approx 450$  nm)の室温における内部量子効率のキャリア濃度依存性

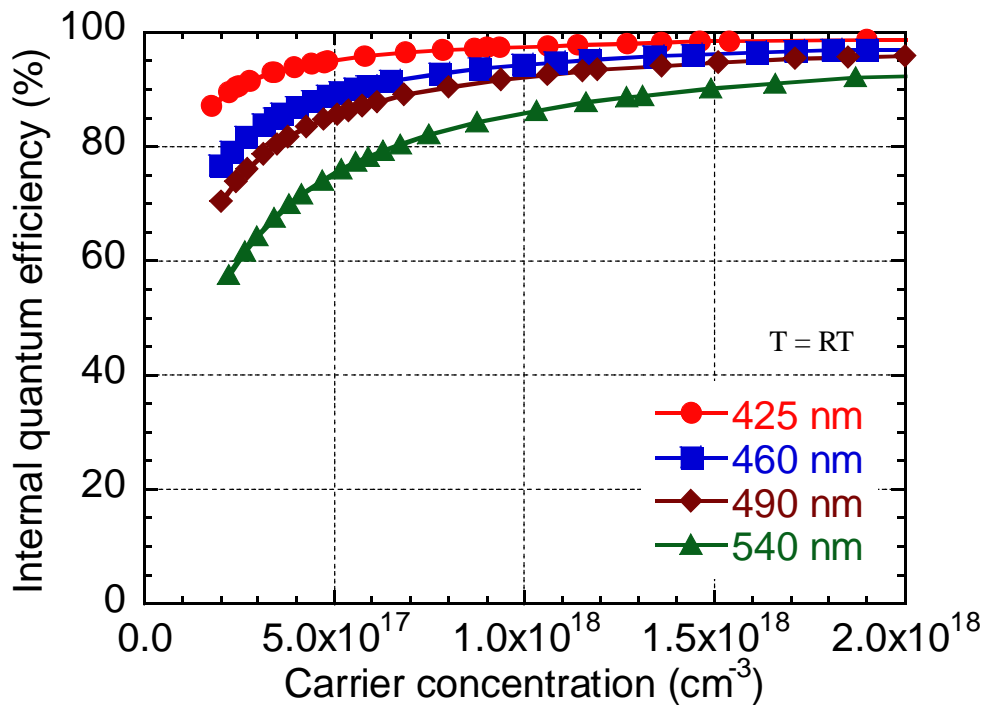


図 5.17 In 組成の異なる(1-101)InGaN/GaN MQW の室温における内部量子効率のキャリア濃度依存性

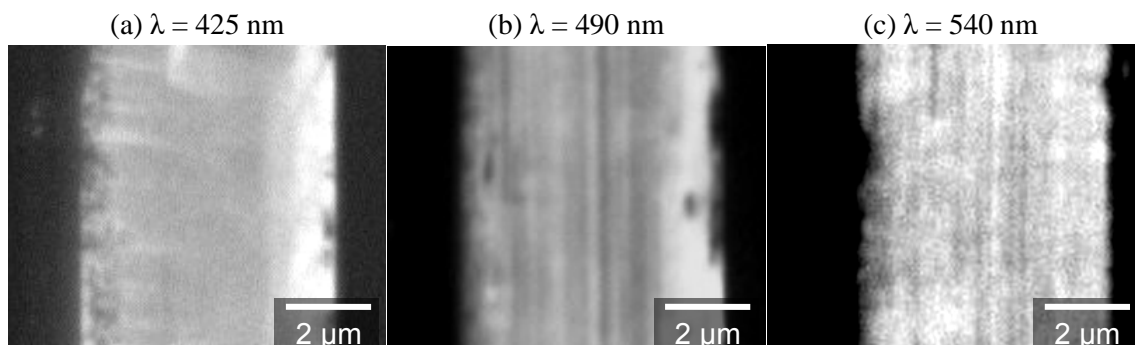


図 5.18 (a)  $\lambda = 425 \text{ nm}$ 、(b)  $\lambda = 490 \text{ nm}$ 、(c)  $\lambda = 540 \text{ nm}$  の発光波長をもつ(1-101) InGaN/GaN MQW の表面 CL 像

## (2) 強励起下におけるキャリア再結合ダイナミクス

強励起下においてキャリア密度の増加に対する発光効率の低下(ドループ)の原因はオージェ過程の寄与<sup>17)</sup>、局在準位からの電流オーバーフロー<sup>18)</sup>、分極電場による量子井戸からのキャリアのリーク<sup>19)</sup>など様々な可能性が議論がなされている。これらのうちオージェ過程はキャリア濃度が  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度から顕著に表れるが、今回の測定範囲では観測されない領域であるためオージェ過程による効率低下とは考えにくい。すると局在準位と分極電場の影響が考えられるが、(1-101)面は分極電場を低減しうる面であるので後者の差異が大きいと考えられる。m 面上において同様に効率ドループの低減が報告されている<sup>20)</sup>。効率ドループは高輝度 LED の弊害となっているので本研究で作製した(1-101)GaN 結晶はさらなる効率向上に向けた利用が期待される。

## 5.5 (1-101)InGaN/GaN MQW の TEM 観察および X 線回折測定

前節より(1-101)GaN 上に作製した InGaN/GaN MQW は良好な内部量子効率を示したものの、高 In 組成になるほど内部量子効率の低下が見られた。InGaN と GaN は格子定数が一致しないため、高 In 組成になるにつれて格子不整合度が増大し量子井戸内に何らかの欠陥が発生したことが考えられる。そこで本節では(1-101)GaN ストライプ上 InGaN/GaN MQW のうち、発光波長が 400 nm、540 nm の試料について断面 TEM 観察と X 線回折測定を行い結晶内に存在する欠陥について評価を行った。図 5.19 にストライプ断面を  $g = [1-100]$ (図 5.19(a))および  $g = [0001]$  (図 5.19(b))の条件で観察した明視野

TEM 像を示す。図 5.19(a)ではバーガースベクトルが[0001]成分を持つ転位が暗線として現れ、図 5.19(b)ではバーガースベクトルが[1-100]成分を持つ転位や積層欠陥が現れる。Si 上に GaN を成長すると格子不整合から多数の貫通転位や積層欠陥が界面に発生するが、作製した試料は成長初期段階でファセットにより曲げられ(0001)面上を伝搬し、ストライプ端にのみ集中しているのが分かる。ストライプ中央の領域では基板から発生する欠陥は全く見られていない。図 5.20 に回折ベクトル  $g = [1-100]$  の条件で観察した MQW 層の断面 TEM 像を示す。発光波長 400 nm(図 5.20(a))では新たな欠陥が見られず、非常に高品質で均一な結晶が得られているのが分かる。一方で発光波長 540 nm(図 5.20(b))では MQW 層から基底面欠陥がおおよそ 40 nm 間隔で発生していた。これらの欠陥はほとんど 1 層目で導入されているのが分かる。

この発光波長 540 nm の試料について X 線回折を行うことにより GaN と MQW の格子関係を詳細に調べた。図 5.21 に(3-300)回折および(3-1-22)回折付近の逆格子マッピングを示す。ここで  $q_x$  および  $q_y$  は(1-101)面内の[1-102]方向および[11-20]方向を指し、(1-101)GaN ストライプ方向に対して垂直方向および平行方向に対応する。図 5.21 から MQW 層は  $q_x$  方向にのみ緩和していることが分かり、図 5.20(b)に対応する積層欠陥に起因することが分かる。図 5.17 および図 5.18(b), (c)より In 組成の増大に伴い格子不整合度が増大することからより高密度の積層欠陥が発生しており、低キャリア濃度における内部量子効率の低下を招いていると考えられる。しかし積層欠陥密度に対する非輻射再結合への影響は未だ明らかにされておらず、さらなる検討が必要である。

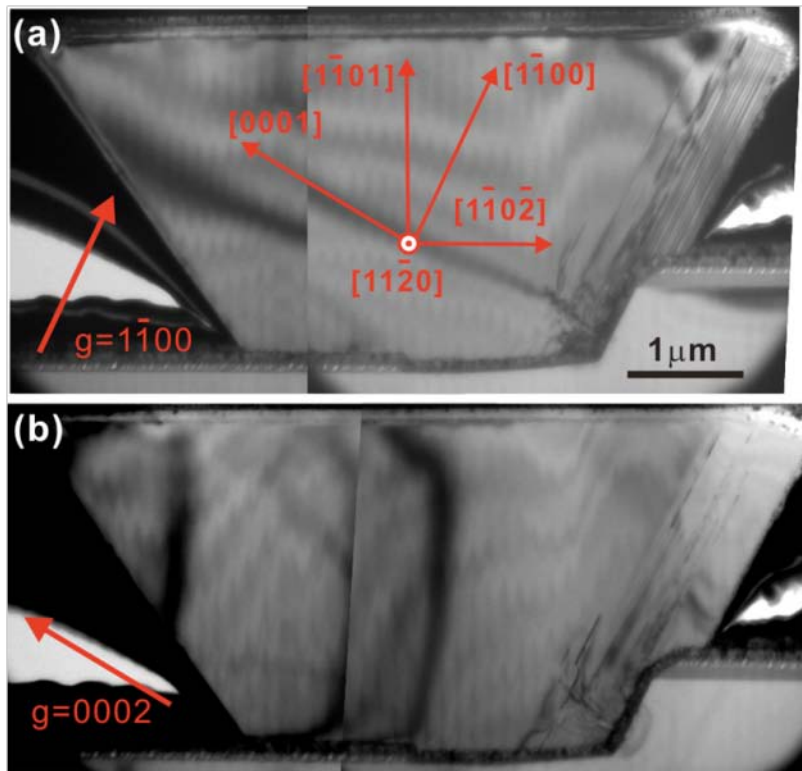


図 5.19 (1-101)InGaN/GaN MQW ストライプの断面 TEM 像  
((a)  $g = [1-100]$ , (b)  $g = [0002]$ )

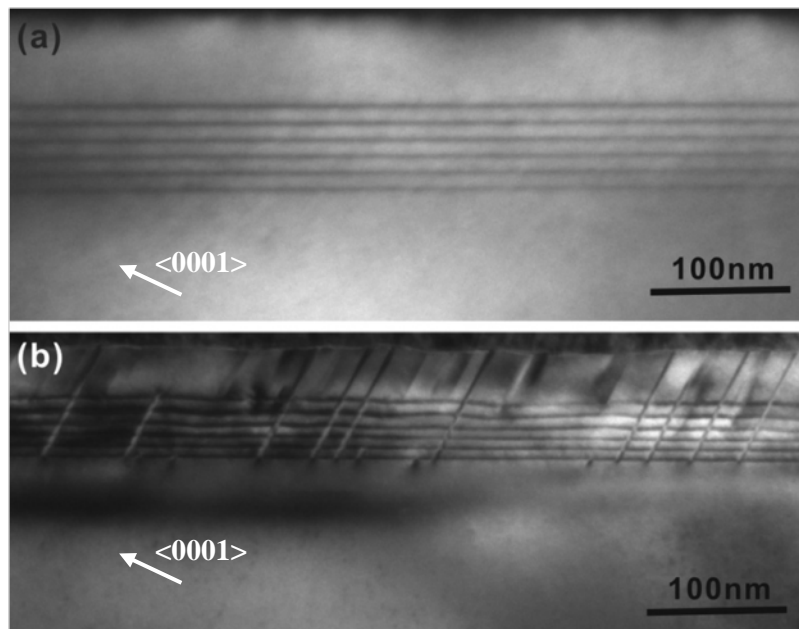


図 5.20 発光波長(a)400 nm および(b)540 nm の(1-101)InGaN/GaN MQW  
の断面 TEM 像( $g = [1-100]$ )

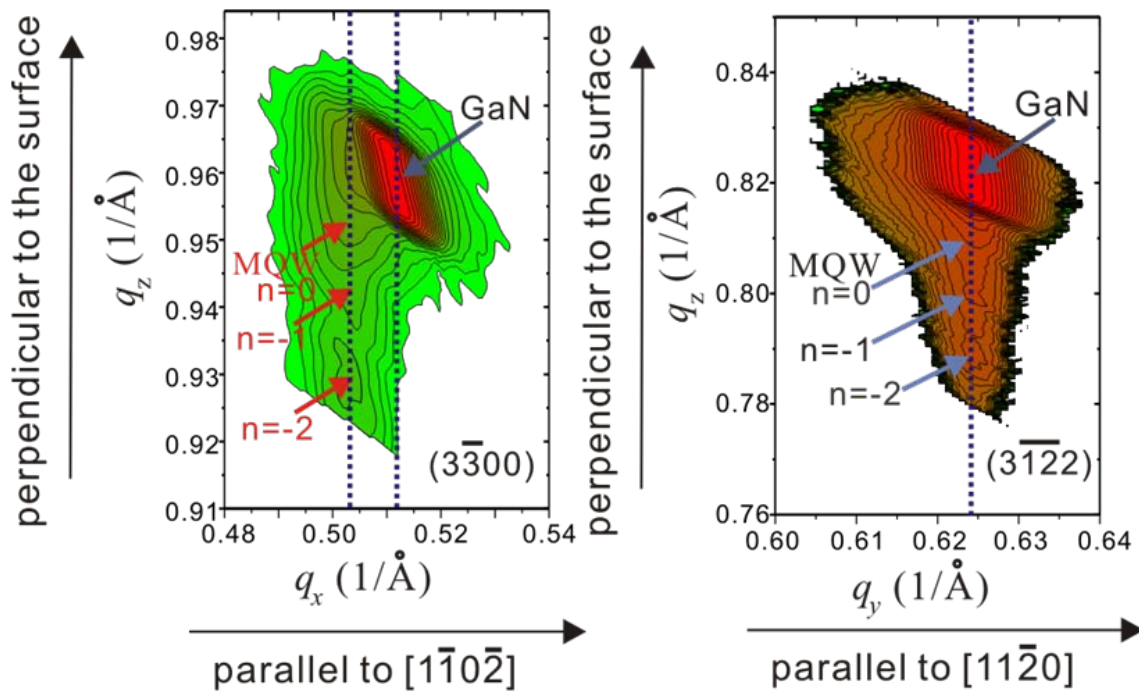


図 5.21 発光波長 540 nm の(1-101)InGaN/GaN MQW の  
 (a) (3-300)回折および(b) (3-1-22)回折付近の逆格子マッピング

## 5.6 まとめ

本章では高品質な半極性および無極性面を表面としたマイクロファセット GaN ストライプ上に均一な InGaN/GaN MQW 膜の作製を試みた。結晶面を変えたテンプレート上に成長し比較することで気相拡散の影響と表面拡散の影響について考察し、成長圧力および成長温度依存性から面内で膜厚ゆらぎの少ない MQW 層を得るための指針を得た。また均一な膜が得られた(1-101)InGaN/GaN MQW について PL 発光特性の評価を行い(0001)面との比較を行った。さらに結晶品質について TEM 観察および X 線回折測定を行い発光効率と量子井戸層に発生する欠陥の相関について考察を行った。得られた知見を以下にまとめる。

- I. 同程度のサイズを有する無極性(11-20)GaN、半極性(11-22)GaN、(1-101)GaN ストライプ上に InGaN/GaN MQW の選択成長を試み、構成されるファセットの違いに応じたリッジ成長が確認された。これらの成長過程についてまず気相拡散による影響を仮定し、拡散方程式を用いて気相中の濃度分布について数値解析を行ったところ無

極性面(11-20)GaN 上では良い一致を示したものの半極性面上では実験結果と一致しなかった。この原因について表面拡散による影響を示唆した。

- II. 半極性面ストライプ上において成長圧力および成長温度が与える分布への影響について調べたところ、成長圧力が高いほど、また成長温度が低いほど膜厚ゆらぎが減少することが分かった。これは圧力が高いほど III 族の供給分圧が増加し、成長温度が低いほど表面のマイグレーションが減少するためストライプのエッジから供給される原料の拡散長が減少することによるものと思われる。最適化の結果膜厚揺らぎが 1 割以下の良好な膜を得た。
- III. (1-101)GaN について PL 励起強度依存性により発光特性の評価を行った。弱励起および強励起いずれの条件においても発光強度は励起強度に線形的に増加し、結晶の高品質および分極電場の低減による効果であることを示した。
- IV. 500 nm 以上の発光波長を持つ高 In 組成になると InGaN/GaN 界面より新たに積層欠陥が発生することで格子緩和し、発光効率の低下を招いた。

## 参考文献

---

- 1) T. Narita, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, *phys. stat. sol(c)* **0** (2003) 2154.
- 2) T. Shioda, M. Sugiyama, Y. Shimogaki, and Y. Nakano, *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 2809.
- 3) D. S. L. Mui, D. Leonard, L. A. Coldren, and P. M. Petrof, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 1620.
- 4) 成田哲夫, 名古屋大学博士論文 (2007).
- 5) 中島由樹, 本田善央, 山口雅史, 澤木宣彦, 信学技報, vol. 107, no. 253, LQE2007-77, (2007) 97.
- 6) K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, *Phys. stat. sol. (a)* **176** (1999) 535.
- 7) Y. Kawaguchi, M. Shimizu, K. Hiramatsu, N. Sawaki, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **449** (1997) 89.
- 8) M. V. Durnev, A. V. Omelchenko, E. V. Yakovlev, I. Yu. Evastratov, and S. Yu. Karpov, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 051904.
- 9) Y. Honda, T. Tanikawa, B. J. Kim, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, 28th Electrical Materials Symposium, , H5, July 2009, Shiga.
- 10) Y. Horikoshi, M. Kawashima and H. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) 169.
- 11) W. Shockley and W. T. Read Jr., *Phys. Rev* **87** (1952) 835.
- 12) Q. Dai, M. F. Schubert, M. H. Kim, J. K. Kim, E. F. Schubert, D. D. Koleske, M. H. Crawford, S. R. Lee, A. J. Fischer, G. Thaler, and M. A. Banas, *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) 111109.
- 13) 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.* **9**(2006)171106.
- 14) M. Leyer, J. Stellmach, Ch. Meissner, M. Pristovsek, and M. Kneissl, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 4913.
- 15) W. Lee, J. Limb, J.-H. Ryou, D. YOO, T. Chung, and R. D. Dupuis, *J. Elec. Mater.* **35** (2006) 587.
- 16) G. T. Thaler, D. D. Koleske, S. R. Lee, K. H. A. Bogart, and M. H. Crawford, *J. Cryst. Growth* **312** (2010) 1817.
- 17) E. Kioupakis, P. Rinke, K. T. Delaney, and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.*, **98** (2011) 161107.
- 18) K. J. Vampola, M. Iza, S. Keller, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 061116.
- 19) Y.-K. Kuo, J.-Y. Chang, M.-C. Tsai, and S.-H. Yen, *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 011116.
- 20) S.-C. Ling, T.-C. Lu, S.-P. Chang, J.-R. Chen, and H.-C. Kuo, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 231101.



## 第6章 半極性(1-101)GaN 上 InGaN 厚膜成長

### 6.1 はじめに

窒化物半導体の可視光デバイスは  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  を発光層としており、青色領域では良好な発光効率が得られているが、高 In 組成にするにつれて下地 GaN 結晶との格子不整合度が増大し、臨界膜厚が数 nm 程度と量子井戸サイズ程度、あるいはそれ以下になってしまう<sup>1)</sup>。そのためヘテロ界面にはミスフィット転位が導入され、発光効率が低下する。これを防ぐためには発光層と下地層の格子定数をできるだけ揃える方が良い。例えば InGaN 結晶を下地層とすることができれば発光層への新たな欠陥の導入を回避することができる。しかしながら従来の(0001)面においては貫通転位上に{1-101}ファセットに囲まれたピットを形成することから、平坦な膜を得るのが非常に困難である。一方で半極性面は比較的低温成長で安定してファセットを形成する面方位であり、良好な結晶が得られる可能性がある。しかしながら半極性面の InGaN 厚膜の成長は試みられておらず、成長機構、格子緩和過程は未だ明らかになっていない。そこで本章では Si 基板上に作製した(1-101)GaN 結晶上に InGaN 膜を成長し、成長過程を観察した。

### 6.2 実験方法

成長用基板として周期 2  $\mu\text{m}$  の加工溝パターンを作製した 8°-off (001)Si 基板を用い、(1-101)GaN レイヤー、InGaN 厚膜を作製した。まず、In 組成の異なる試料を作製し、格子緩和の違いについて比較を行った。成長条件を表 6.1 に示す。100 nm 程度の AlN 中間層を介して(1-101)GaN を 1  $\mu\text{m}$  程度成長した。その後 InGaN を 1 時間程度成長させることで 300 nm 程度の InGaN 厚膜を作製した。InGaN 成長時の成長温度は 750°C、成長圧力は 500 torr とした。TMG 流量は 50  $\mu\text{mol}/\text{min}$  で固定し、TMI 流量を変化させ、III 族原料の供給比(TMI/(TMG+TMI))を 0.00 ~ 0.50 と変化させ In 組成の異なる試料を作製した。III 族供給比 0.50 で成長した試料の断面 REM 像を図 6.1 に示す。従来の(0001)面 GaN 上に InGaN 厚膜を成長すると貫通転位上に{1-101}ファセットで囲まれたピットを形成する<sup>2)</sup>。しかし(1-101)GaN 上では目立ったピットは確認されず、比較的平坦な結晶が得られた。

表 6.1 (1-101)InGaN/GaN の成長条件

	AlN	GaN	GaN	InGaN
TMA ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )				
TMG ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )			100	50
TMI ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )				0 ~ 50
TMI/(TMG + TMI)				0.00 ~ 0.50
$\text{NH}_3$ (slm)	0.2	1	1	4
V/III ratio				
Carrier Gas	$\text{H}^2$	$\text{H}_2$		$\text{N}_2$
Pressure (torr)	100	500	500	500
Growth Temp. ( $^\circ\text{C}$ )		1060		780
Process Time (min)	10	1		60
Thickness (nm)	100	(stripe)	~1000	300

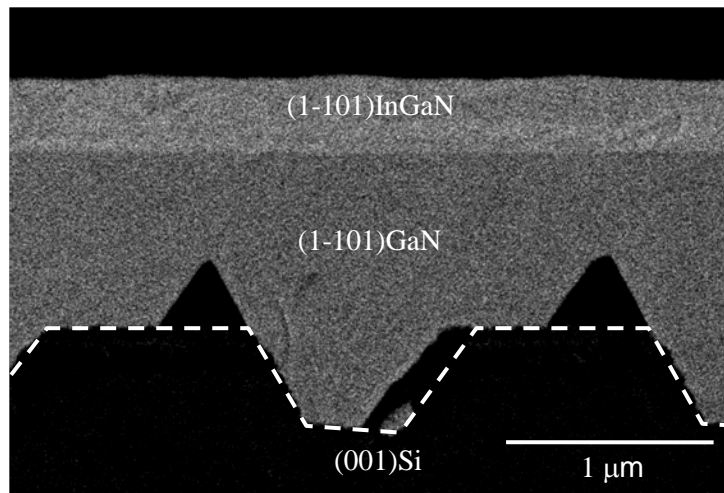


図 6.1 (1-101)InGaN/GaN/(001)Si の断面 REM 像

### 6.3 (1-101)InGaN/GaN の格子関係の観察

この InGaN と GaN の格子関係を調べるために X 線逆格子マッピング測定を行った。半極性面では面内で非対称な構造を有していることから歪や緩和過程についても方向により異なる可能性がある。そこで図 6.2 に示すように X 線入射方向を  $\langle 0001 \rangle_{\text{GaN}}$  投影方向 ( $q_x$  方向) と  $\langle 11-20 \rangle_{\text{GaN}}$  方向 ( $q_y$  方向) の二種類行った。まず対称面である (1-101) 回折を用いて逆格子マッピング測定を行った。  $q_x$ - $q_z$  空間および  $q_y$ - $q_z$  空間における GaN および InGaN の回折ピークを図 6.3 に示す。 In 組成 0.08 の試料では GaN と InGaN の回折ピークは面内方向のずれがなくコヒーレント成長しているのが分かる。一方、In 組成 0.13 以上で作製した試料は  $q_x$  方向に回折ピーク位置のずれが観測されたが  $q_y$  方向には面内ずれが確認されなかった。

この一方向のずれは InGaN の (1-101) 面が GaN に対して一方向にチルトしていることを示しており、チルトを伴う緩和過程は結晶軸の傾斜と関連づけて解釈することができる。窒化物半導体のすべり系は  $(0001)/1/3\langle 11-20 \rangle$  が主であり、滑り方向は  $\mathbf{b}=\mathbf{a}=\langle 11-20 \rangle, \langle 1-120 \rangle, \langle -1120 \rangle$  方向の 3 方向の成分を持つ。図 6.4 に示すように半極性面ではウルツ鉱の結晶軸が傾いているため、3 種類の滑り方向に対する緩和の効果は異なる。 InGaN 層は GaN に対し格子定数が大きいいため圧縮歪を受けるが、臨界膜厚を超えるとミスフィット転位が導入される。その際、最も格子緩和に効果のあるバーガースベクトル成分が導入される。 a 軸方向の滑りに対し、  $q_x$  方向の滑りを緩和させる成分は

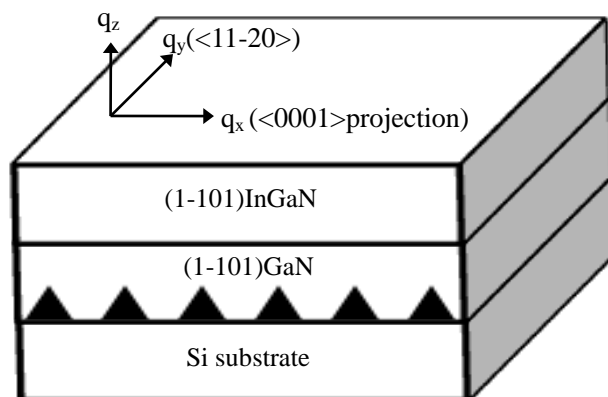


図 6.2 X 線入射方向の模式図

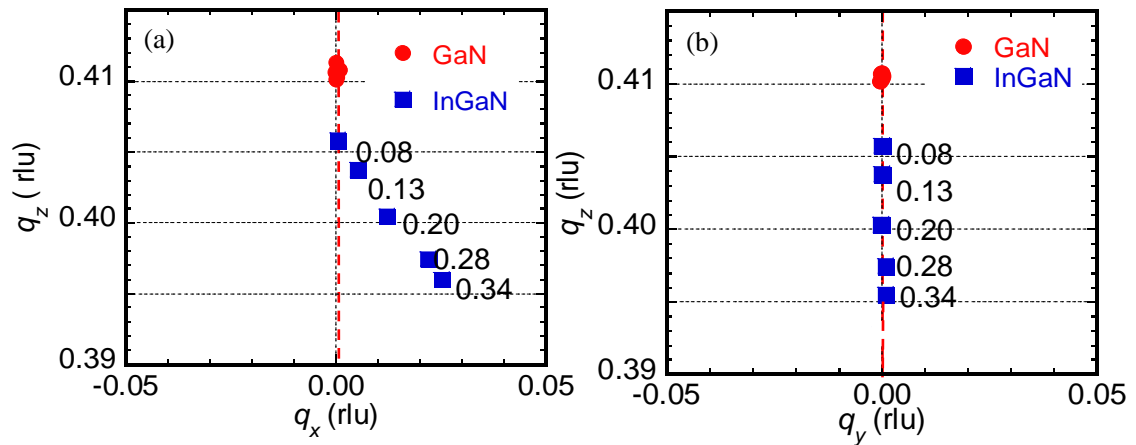


図 6.3 In 組成 0.08~0.34、膜厚 300 nm の(1-101)InGaN/GaN 膜の逆格子空間における (1-101)対称回折ピーク位置関係。X 線入射の面内方向はそれぞれ(a)  $q_x$  :  $\langle 0001 \rangle$  投影方向、(b)  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  方向とした。

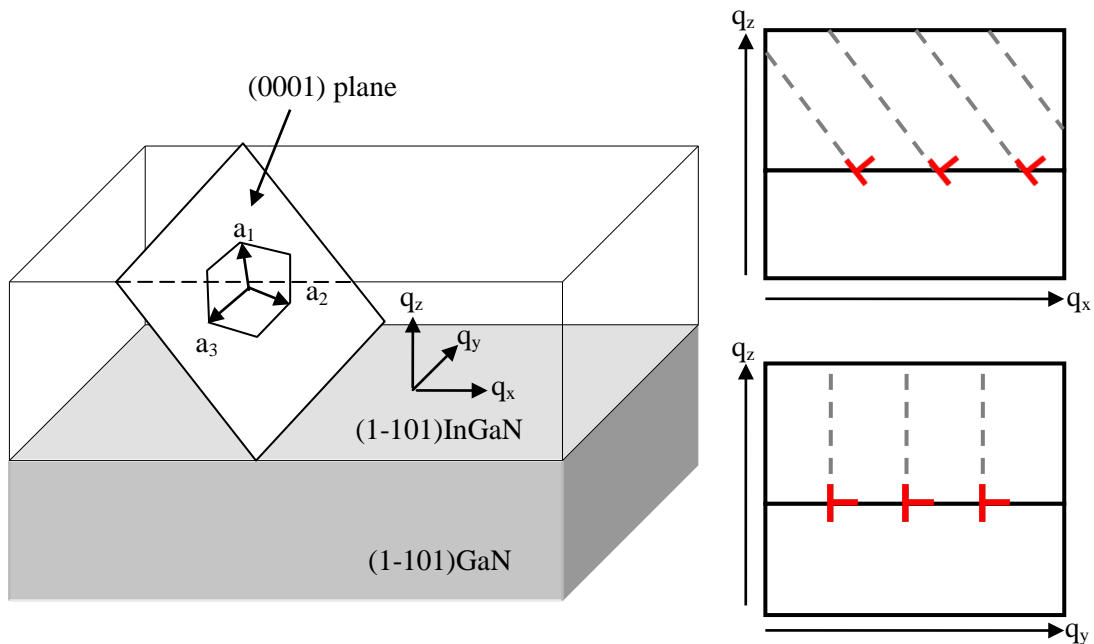


図 6.4 (1-101)面結晶における軸方向の模式図

結晶面に対して斜めに成分を持つ。この成分は面内方向と膜厚方向に分解され、面内方向の成分が圧縮歪の緩和、膜厚方向の成分がチルトの起因となる。つまり(1-101)回折ピークの逆格子空間におけるずれは格子緩和を示していると考えられる。

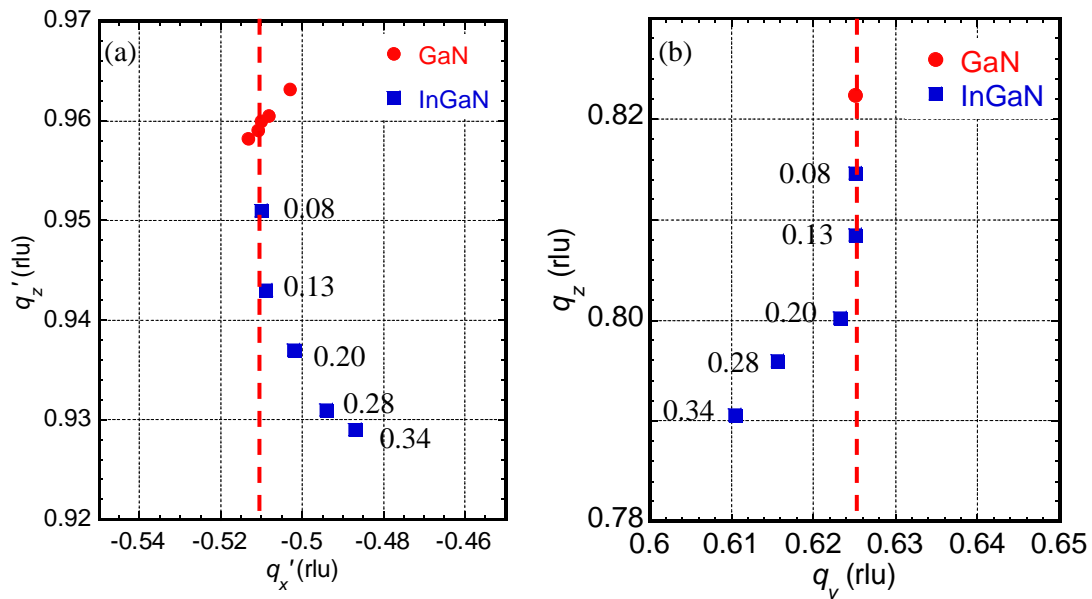


図 6.5 (a)(3-300)回折および(b)(3-1-22)回折ピークの逆格子空間の関係。

$q'_x$ は<0001>投影方向、 $q_y$ は<11-20>方向、 $q_z$ は(1-101)面方向を示す。

さらに詳細な緩和過程について調べるために非対称面回折のピーク位置関係を調べた。図 6.5(a)に非対称(3-300)回折付近、図 6.5(b)に非対称(3-1-22)回折付近の回折ピークの逆格子空間における関係を示す。 $q_x$ - $q_z$ 空間においては InGaN の回折ピークは (1-101)回折と同程度のチルトがみられた。そこで逆格子空間における  $q_z$ 方向を GaN、InGaN それぞれの(1-101)面方向、 $q'_x$ 方向を<0001><sub>GaN</sub> 投影方向としてプロットし GaN、InGaN の格子定数の比較としている。In 組成 0.08、0.13 では面内の格子間隔はほとんど変化しておらず、In 組成の増加につれて InGaN の面内における格子間隔の増大が確認された。 $q_y$ 方向(<11-20><sub>GaN</sub> 方向)も同様に In 組成 0.20 以上で観測された。この格子定数のずれは界面に刃状転位が挿入されることにより格子緩和していることを示している。

## 6.4 (1-101)InGaN の格子緩和に関する考察

本節では(1-101)InGaN と格子緩和に関する考察を行う。GaN 上に InGaN を成長すると格子不整合により InGaN 膜中には圧縮応力が加えられる。ウルツ鉱構造における歪と応力の関係はフックの法則に従い式(6-1)式のような弾性テンソルで表すことができる。

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{bmatrix} \quad (6-1)$$

$\sigma_{ij}$  は応力テンソル、 $\varepsilon_{ij}$  は歪テンソル、 $C_{ij}$  は弾性スティフネス定数を示す。ここでウルツの座標系を<1-100>方向:x 方向、<11-20>方向:y 方向、<0001>方向:z 方向にとると、(1-101)面結晶の場合図 6.6 に示すように y 軸を中心とし  $\theta$  回転した成長方位に対する座標系( $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ )を持ち、次の回転行列を用いて変換できる。

$$U = \begin{bmatrix} \cos\theta & 0 & -\sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix} \quad (6-2)$$

この( $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ )座標系において  $x'$ - $y'$ 平面内の格子定数差から応力を発生するため、図 6.6(b)より  $x'$ 方向においては OA 間、 $y'$ 方向においては BC 間の格子間隔の差が応力の起因となる。コヒーレント成長した InGa<sub>x</sub>N 膜において  $\varepsilon_{x'x'}$  および  $\varepsilon_{y'y'}$  は

$$\begin{aligned} \varepsilon_{x'x'} &= \frac{OA_{\text{InGaN}} - OA_{\text{GaN}}}{OA_{\text{GaN}}} \\ &= \frac{a_{\text{GaN}}c_{\text{GaN}} - \sqrt{(a_{\text{InGaN}}c_{\text{GaN}})^2 \cos^2 \theta + (a_{\text{GaN}}c_{\text{InGaN}})^2 \sin^2 \theta}}{\sqrt{(a_{\text{InGaN}}c_{\text{GaN}})^2 \cos^2 \theta + (a_{\text{GaN}}c_{\text{InGaN}})^2 \sin^2 \theta}} \end{aligned} \quad (6-3)$$

$$\varepsilon_{y'y'} = \varepsilon_{yy} = \frac{BC_{\text{InGaN}} - BC_{\text{GaN}}}{BC_{\text{GaN}}} = \frac{a_{\text{InGaN}} - a_{\text{GaN}}}{a_{\text{GaN}}} \quad (6-4)$$

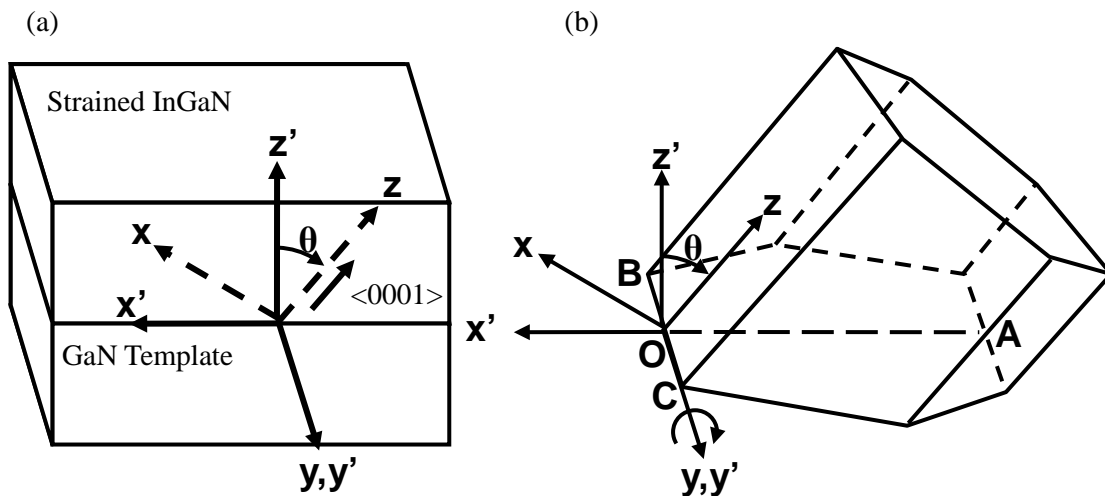


図 6.6 (a)半極性 GaN の座標系の定義と(b)ウルツ鉾に関する座標系の関係

表 6.2 GaN および InN の格子定数および弾性定数

	格子定数 (Å)		弾性スティフネス定数 (GPa)			
	c	a	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>33</sub>
GaN	5.185	3.189	390	145	106	398
InN	5.760	3.548	190	104	121	182

となる。ここで OA および BC は x' 方向および y' 方向の格子間隔、a および c は格子定数である。なお無歪における In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N の格子定数および弾性スティフネス定数はベガード則によって求めた。

$$(a, c)_{\text{InGaN}} = x(a, c)_{\text{InN}} + (1 - x)(a, c)_{\text{GaN}} \quad (6-5)$$

$$C_{ij\text{InGaN}} = xC_{ij\text{InN}} + (1 - x)C_{ij\text{GaN}} \quad (6-6)$$

用いた格子定数および弾性定数は表 6.2 に示す。

剪断応力は 0 であり、z' 方向には応力は発生しないことから、 $\sigma_{zz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0$  とすると、(6-1)式および(6-2)式から  $\varepsilon_{z'z'}$  は以下ようになる。

$$\varepsilon_{z'z'} = \frac{(B_{42}\varepsilon_{x'x'} - B_{41}\varepsilon_{y'y'})A_{32} - (B_{32}\varepsilon_{x'x'} - B_{31}\varepsilon_{y'y'})A_{42}}{A_{31}A_{42} - A_{32}A_{41}} \quad (6-7)$$

ただし、A<sub>ij</sub> および B<sub>ij</sub> は弾性定数を含む定数であり、

$$A_{31} = C_{11}\sin^4\theta + \left(\frac{1}{2}C_{13} + C_{44}\right)\sin^2 2\theta + C_{33}\cos^4\theta$$

$$A_{32} = \{C_{11}\sin^2\theta + (C_{13} + 2C_{44})\cos 2\theta - C_{33}\cos^2\theta\}\sin 2\theta$$

$$A_{41} = \frac{1}{2}\{C_{11} - C_{13}\sin^2\theta + 2C_{44}\cos 2\theta + (C_{13} - C_{33})\cos^2\theta\}\sin 2\theta$$

$$A_{42} = \left(\frac{C_{11} + C_{33}}{2} - C_{13}\right)\sin^2\theta + 2C_{44}\cos^2 2\theta$$

$$B_{31} = C_{12}\sin^2\theta + C_{13}\cos^2\theta$$

$$B_{32} = C_{13}(\sin^4\theta + \cos^4\theta) + \left(\frac{C_{11} + C_{33}}{4} - C_{44}\right)\sin^2\theta$$

$$B_{41} = \frac{C_{12} - C_{13}}{2}\sin 2\theta$$

$$B_{42} = \frac{1}{2}\{C_{11}\cos^2\theta - (C_{13} + 2C_{44})\cos 2\theta - C_{33}\sin^2\theta\}\sin 2\theta$$

となる。

次に(1-101)InGaN 結晶が緩和した場合を考える。InGaN を臨界膜厚以上成長すると歪エネルギーを緩和するためにミスフィット転位が界面に発生する。刃状転位が導入されたとき、半極性や無極性など面内で対称性を持たない場合には刃状転位の成分によって緩和の効果が異なる。図 6.4 の模式図に示したように、刃状転位のバーガースベクトルを面内方向成分  $b_{\parallel}$  および垂直方向成分  $b_{\perp}$  に分解すると

$$a_1, a_3: \quad b_{\parallel} = \frac{a}{2}\sqrt{3} \cos \theta, b_{\perp} = \frac{a}{2}\sqrt{3} \sin \theta \quad (6-8)$$

$$a_2: \quad b_{\parallel} = a, b_{\perp} = 0 \quad (6-9)$$

となる。このうち  $a_1, a_3$  は  $x'$  方向に緩和の成分を持ち、 $a_2$  は  $y'$  方向に緩和の成分を持つ。 $x'$  方向では歪を緩和させる成分とチルトを起こす成分が含まれ、 $y'$  方向では歪を緩和させる成分のみ持つため  $x'$  方向のみへのチルトを引き起こし、実験結果と傾向が一致する。

InGaN 結晶がどの程度緩和しているかを評価するために緩和率を定義する。InGaN 結晶が完全に緩和したとき、ミスフィット転位の導入により歪をキャンセルするため、転位の間隔  $L_{\text{misfit}}$  は次式のように表すことができる。

$$L_{\text{misfit}} \equiv L_{\text{full-relaxed}} = \frac{b_{\parallel}}{\epsilon_{jj}} \quad (j = x, y) \quad (6-10)$$

また、 $a_1, a_3$  方向の緩和では垂直方向の緩和成分を持ち、結晶のチルトを招く。このチルト角を  $\alpha$  とすると、

$$\alpha \equiv \alpha_{\text{full-relaxed}} = 2 \tan^{-1} \frac{b_{\perp}}{2L_{\text{full-relaxed}}} \sim \frac{b_{\perp}}{L_{\text{full-relaxed}}} \quad (\alpha \ll 1 \text{ のとき}) \quad (6-11)$$

となる。結晶が部分的に緩和する時はミスフィット転位は(6-10 式および(6-11 式で表される密度より少ない。そこで  $x'$  方向、 $y'$  方向に関して緩和率  $R_x, R_y$  を、

$$(x \text{ 方向}) \quad R_x = \frac{\rho_{\text{misfit}}}{\rho_{\text{full-relaxed}}} = \frac{L_{\text{full-relaxed}}}{L_{\text{misfit}}} \quad (6-12)$$

$$(y \text{ 方向}) \quad R_y = \frac{\rho_{\text{misfit}}}{\rho_{\text{full-relaxed}}} = \frac{a_{\text{InGaN}} - a_{\text{GaN}}}{a_{\text{InGaN}} - a_{0\text{InGaN}}} \quad (6-13)$$

とした。つまり XRD 測定の(1-101)面回折測定より得られた InGaN 層のチルトから  $x$  方向の緩和率を、これらより、 $x$  方向においては InGaN 結晶のチルト角から、 $y$  方向においては(3-1-22)回折における面内方向の格子定数の比較により緩和率を評価した。図 6.7 に膜厚 300 nm における InGaN 厚膜の緩和率  $R_x, R_y$  の In 組成依存性を示す。In 組成が低



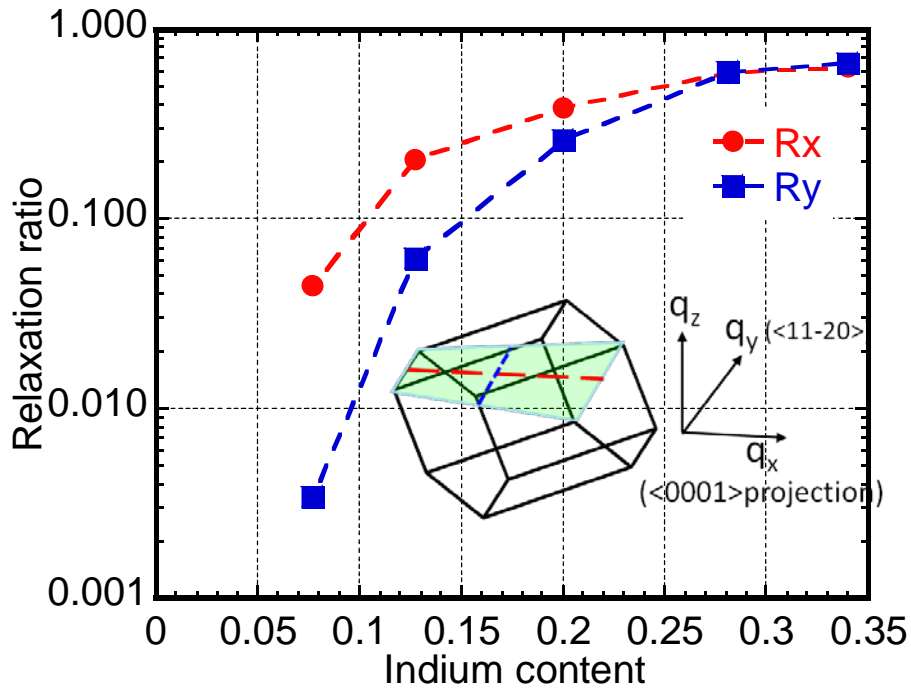


図 6.7 (1-101)GaN 上 InGaN 厚膜(厚さ 300 nm)における緩和率の In 組成依存性

い領域では x 方向の緩和率が y 方向よりも高く、In 組成の増加に伴い y 方向の緩和率も増大し、In 組成 0.25 以上の領域ではほとんど結晶が緩和していた。つまり(1-101)InGaN 結晶の格子緩和は x 方向( $\langle 0001 \rangle$ 投影方向)により起こりやすいことを示している。InGaN/GaN MQW 中のチルトを伴う格子緩和は(1-100)面や(11-22)面など他の面方位結晶でも報告されている<sup>3,4,5</sup>。(1-100)GaN 上の InGaN 格子緩和は面内を横切るように存在する{1-100}面すべりにミスフィット転位の列が形成されて緩和が生じ、(11-22)面では(1-101)面と同様に面内を横切る(0001)面すべりを介したミスフィット転位の列が観察されているが、これら界面に発生するミスフィット転位は下地層の結晶品質によっても少し異なるようである。例えば(11-22)GaN 上では下地に存在する貫通転位がヘテロ界面を伝搬することで格子緩和を引き起こし、上部には新たな欠陥は発生していないが<sup>4,6</sup>、下地が高品質な場合は界面から積層欠陥が発生し、積層方向に伝搬しているようである<sup>7</sup>。

## 6.5 (1-101)InGaN/GaN の緩和過程と表面モフォロジーの相関

前節で(1-101)GaN 上に InGaN を成長した時に  $q_x$  方向にチルトを伴う格子緩和が、 $q_y$  方向にチルトを伴わない格子緩和が発生することが分かった。本節では膜厚および組成が異なる(1-101)InGaN 厚膜を作製しより詳細な成長過程を観察した。成長条件を表 6.3 に示す。前節と同様に TMI 流量を変えて作製することで In 組成 0.08, 0.20, 0.34 の試料を作製し、成長時間を 5 分、60 分、120 分とすることで膜厚が 50 nm、300 nm、600 nm の InGaN 膜を作製した。試料は X 線回折から得られる InGaN 結晶のチルトを用いて緩和率を求め、XRC 測定により結晶品質を評価した。また AFM 像から表面モフォロジーを観察し、緩和率や XRC 半値幅と比較することで成長過程を評価した。

まずは X 線回折からチルト角を求め、In 組成や膜厚が与える緩和率の影響を調べた。図 6.8 に In 組成とチルト角との関係を示す。膜厚に対するチルトの推移は In 組成によって様子が異なっており、In 組成 0.08 の試料ではほとんど結晶のチルトは見られなかったが、膜厚 600 nm の試料でわずかながらチルトが観測された。In 組成 0.20 では 50 nm

表 6.3 成長条件表

	AlN	GaN	GaN	InGaN
TMA ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )				
TMG ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )			100	50
TMI ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )				0 ~ 50
TMI/(TMG + TMI)				0.00 ~ 0.50
NH <sub>3</sub> (slm)	0.2	1	1	4
V/III ratio				
Carrier Gas	H <sup>2</sup>	H <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>
Pressure (torr)	100	500	500	500
Growth Temp. (°C)		1060		780
Process Time (min)	10	1		10, 60, 120
Thickness (nm)	100	(stripe)	~1000	300

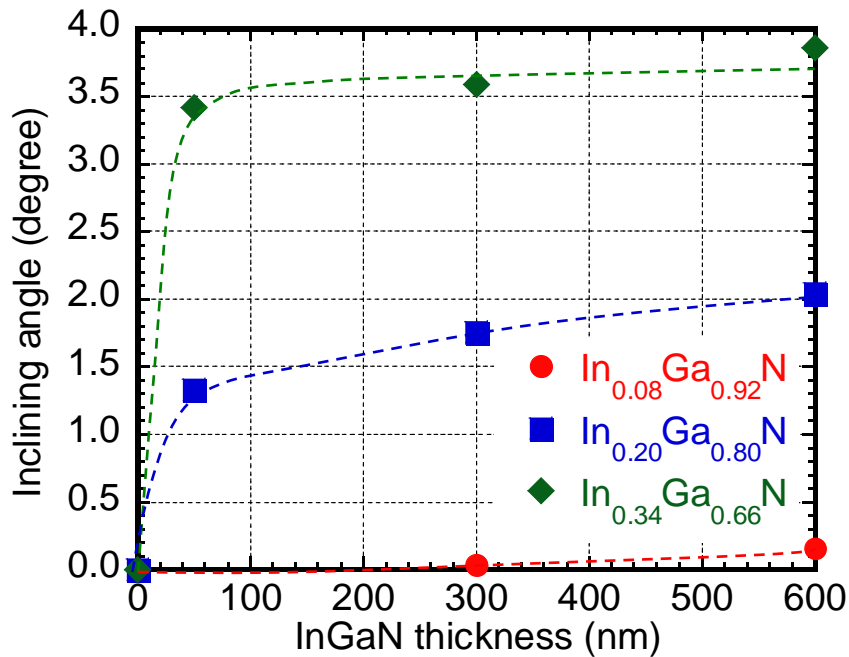


図 6.8 In 組成の異なる InGaN 厚膜におけるチルト角の膜厚依存性

成長した時点でチルトが見られ、膜厚が増大にするにつれてチルト角も増大する傾向を示した。In 組成 0.34 では膜厚 50 nm でチルト角が 3.4 度程度見られ、膜厚の増大に対してもあまり変化が見られなかった。この違いは臨界膜厚の差と考えられる。In 組成 0.08 では格子不整合度が小さいためにコヒーレントに成長が進行し、数百 nm 程度で緩和が始まり、In 組成 0.34 では成長初期段階でほとんど緩和が完了していると言える。

次に成長膜厚に対する結晶品質の比較を行った。結晶性の評価には X 線回折を用い、(1-101)対称反射の X 線ロッキングカーブ(X-ray Rocking Curve)の半値幅を比較した。図 6.9 に XRC 半値幅の膜厚依存性を示す。チルトを示した InGaN 厚膜は GaN と比べ半値幅が増大し結晶品質の悪化を示した。これは欠陥が発生し格子緩和が行われたためと思われる。しかしながらチルト角と同様に XRC 半値幅の推移も In 組成で異なっていた。In 組成 0.08 ではほとんど緩和が進行していないため XRC 半値幅もほとんど一定の値を取っており、In 組成 0.20 では徐々に半値幅が増加しているが膜厚 300 nm 付近で飽和するような推移を示した。In 組成 0.34 では膜厚 50 nm の時に最も広い半値幅を有しており、膜厚 300 nm、600 nm ではかえって半値幅が改善している傾向を支援した。チルト角がほとんど飽和していることからこの結果は InGaN 膜が格子緩和した後に結晶品質が向上している可能性を示唆している。

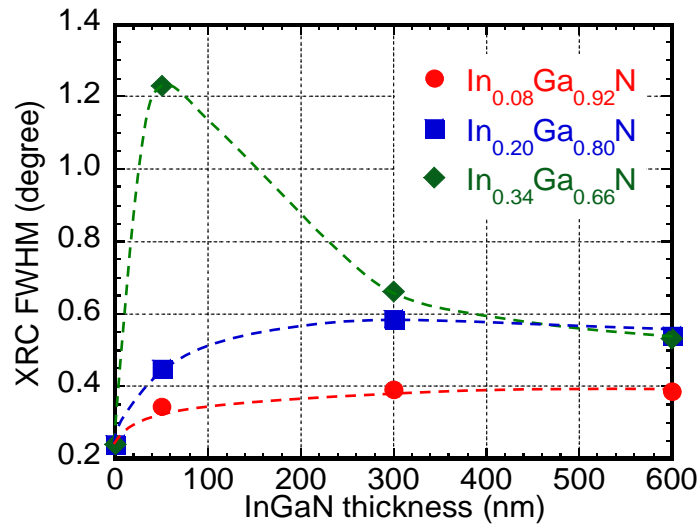


図 6.9 (1-101)InGaN 厚膜における XRC 半値幅の膜厚依存性

さらに詳しく成長過程を理解するために AFM 測定により表面モフォロジーの変化を調べた。InGaN 成長前の GaN の  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  領域における AFM 像を図 6.10(a)に示す。(1-101)面は非常に安定面であることから GaN の表面モフォロジーは非常に平坦で RMS 値は  $0.74\ \text{nm}$  であった。しかし結晶内に積層欠陥を含んでいることから表面にはライン状の段差が見受けられる。特にストライプ GaN が会合する領域に積層欠陥が集中しており、パターン周期である  $2\ \mu\text{m}$  間隔で段差が複数現れていた。このテンプレートの上に InGaN の成長雰囲気中で GaN を成長すると段差を起点とした三角形形状のヒロックが見られた(図 6.10(b))。

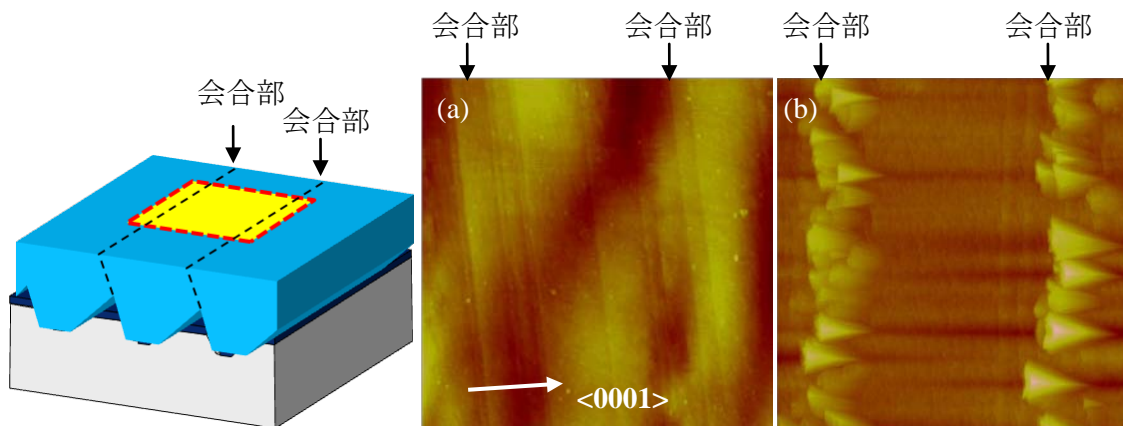


図 6.10 AFM 測定領域( $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ )の模式図および(a)(1-101)GaN テンプレート、(b)InGaN の成長温度で GaN を成長した試料の AFM 像

次に InGaN 厚膜の表面モフォロジーについて AFM 解析を行った。図 6.11 に  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  領域における RMS 値の膜厚依存性を示す。InGaN 結晶はどの試料においても RMS 値は GaN より増大していたが、その傾向はチルトや XRC 半値幅の傾向とは異なり In 組成が低いものほど悪化していた。この原因について AFM 像からもう少し詳細に検討する。

図 6.12 にそれぞれの試料の AFM 像を示す。まず In 組成 0.08 の試料について成長過程を追っていくと、成長初期段階で  $2\ \mu\text{m}$  周期のグレインが観察された。これは図 6.10(b)と同様に下地 GaN 結晶のモフォロジーの影響を受けて段差の部分から異常成長が発生したものと思われる。それ以外の領域では膜厚  $50\ \text{nm}$  では非常に安定して成長が進行し平坦な膜が得られているが、膜厚の増大に伴い三角形状ヒロックのサイズが大きくなり表面を支配していた。つまり In 組成 0.08 の試料では下地結晶の周期性が異常成長を招きモフォロジーを悪化させているものと思われる。一方で In 組成 0.20 および 0.34 の試料では膜厚  $50\ \text{nm}$  で試料全域に小さなグレインが形成されており、下地結晶の周期性はほとんど見られなかった。これは臨界膜厚が非常に薄く初期段階で緩和が進行することから下地の段差の影響を受ける前に全域で島状成長が進行したものと思われる。また In 組成 0.08 の中央部では平坦な結晶が得られていたことから InGaN 結晶が格子緩和すると三次元成長が起こるものと思われる。

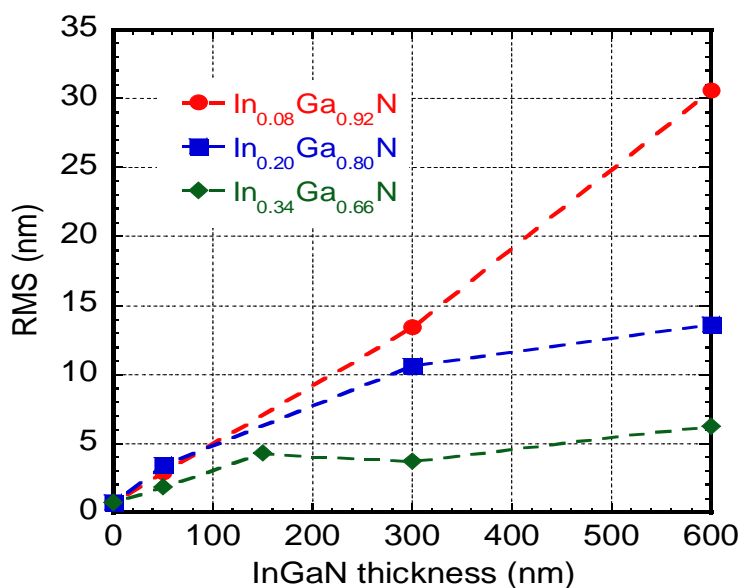


図 6.11  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  領域における(1-101)InGaN 表面の RMS 粗さの膜厚依存性

またこのグレインは In 組成が高いほど密度が増大し、膜厚の増大に伴いサイズが増大していく傾向を示した。これは InGaN 緩和後に横方向に成長が促進されている可能性が示唆される。特に In 組成 0.34 では 300 nm でかなり平坦性が向上しており、チルトの推移と比較すると緩和が十分に起こった後に横方向成長が起こりやすいのではないかとと思われる。また XRC 半値幅の推移と比較するとこの横方向成長に伴い結晶性が向上していることからなんらかの欠陥低減プロセスが含まれている可能性がある。しかしながら膜厚 600 nm で XRC 半値幅は 1900 arcsec 程度と未だに十分なものではない。今後さらに成長中の欠陥の挙動について調べ欠陥の種別や伝搬特性を明らかにすることで結晶品質の改善が期待される。

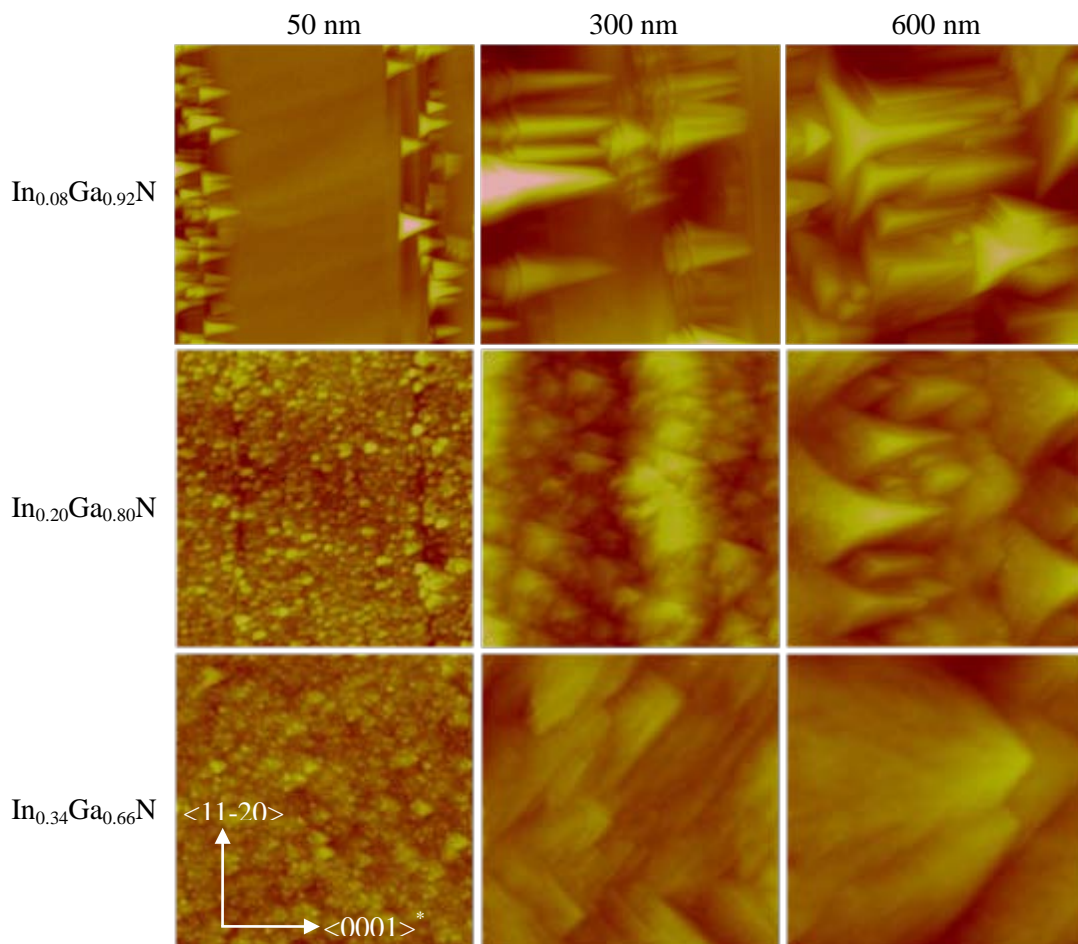


図 6.12 3  $\mu\text{m}$  x 3  $\mu\text{m}$  領域の(1-101)InGaN 厚膜の AFM 像

## 6.6 まとめ

本章では、(1-101)GaN 上に InGaN 厚膜の成長を行い、結晶の格子緩和過程を観察した。In 組成および膜厚を変化させることにより詳細な格子緩和の推移を調べ、ロックイン グカーブ半値幅の傾向および表面モフォロジーの傾向から(1-101)InGaN 厚膜の成長過程を考察した。以下に結果および知見を示す。

- I. (1-101)InGaN 結晶は非対称な格子緩和を示し、まず<0001>投影方向にチルトを伴う格子緩和が発生した。このチルトは In 組成の増大に伴いチルト角が増大し、次いで垂直方向(<11-20>方向)の格子緩和が起こった。
- II. 上記の格子緩和過程は界面に刃状転位が生成されることにより説明された。チルトが発生するのは六方晶が傾いており a 軸緩和が斜め方向に起こることによるものと解釈できる。
- III. In 組成および膜厚を変化させて緩和過程を観察すると、1  $\mu\text{m}$  以下の領域において In 組成 0.08 ではほとんど緩和が発生しておらず、0.20、0.34 では数十 nm の段階で緩和が発生した。特に 0.34 ではほとんど緩和が初期段階で完了していた。
- IV. XRC 半値幅は緩和に伴い悪化したが、高 In 組成の InGaN では膜厚の増加に伴い改善していく傾向がみられ、表面モフォロジーの推移から緩和時に発生したグレインが横方向成長して結合する時に何らかの欠陥を減らしているものと思われる。

## 参考文献

---

- 1) D. Holec, P.M.F.J. Costa, M.J. Kappers and C.J. Humphreys, *J. Cryst. Growth* **303** (2007) 314.
- 2) T. L. Song, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 084906.
- 3) S. Yoshida, T. Yokogawa, Y. Imai, S. Kimura, and O. Sakata, *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011) 131909.
- 4) E. C. Young, F. Wu, A. E. Romanov, A. Tyagi, C. S. Gallinat, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and James S. Speck, *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 011004.
- 5) T. Hanada, T. Shimada, S.-Y. Ji, K Hobo, Y Liu, and T. Matsuoka, *phys. stat. sol. (c)* **8** (2011) 444.
- 6) A. Tyagi, F. Wu, E. C. Young, A. Chakraborty, H. Ohta, R. Bhat, K. Fujito, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 251905.
- 7) F. Wu, Y.-D. Lin, A. Chakraborty, H. Ohta, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **96**, (2010) 231912.



## 第7章 総括

窒化物半導体は 1990 年代以前に実現されていなかった青色系 LED、LD を発端として光エレクトロニクスの大きな発展に貢献してきた。しかしながら、Si や他の材料と比べ結晶品質は依然として劣り、AlInGaN の混晶半導体の結晶成長技術は未だ充分とはいええず、材料のポテンシャルは未だ十分に引き出されていない。今後、欠陥低減技術や内部電界制御、伝導性制御技術等の発展に伴い医療分野などの新たな応用に大きく期待することができる。

本研究では、加工 Si 基板を用いて窒化物系光デバイスの発光効率の向上に期待がかかる半極性面や無極性面結晶の作製を試みた。この手法では GaN の結晶軸を傾けることが容易であり、適当な基板を用いることで選択成長の際に得られるファセット面を基板と平行にすることができる。また Si 基板の加工により GaN 結晶のサイズを制限させることができるため、窒化物結晶の堅牢性を補い微細構造を基板上に作製することができる。また伝導性を持つ Si 上の結晶成長であるので半極性面や無極性面を用いた As-grown デバイスへの応用も期待がかかる。本研究はこれらのデバイス応用に向けての基礎となる高品質 GaN 結晶および InGaN 結晶の作製を目的とした。

以下に本研究で得られた知見を各章ごとにまとめる。

### 第 1 章 序論

III 族窒化物半導体の特徴とデバイス応用についての現状と課題を示し、近年特に注目されている半極性、無極性面結晶に関する開発経緯と本研究の手法である加工 Si 基板上への選択成長技術について述べ、本研究の目的を提示した。

### 第 2 章 加工 Si 基板への選択 MOVPE 成長

成長用基板の加工プロセスについて述べ、典型的な窒化物の結晶成長方法を列挙し、本研究で採用している MOVPE 成長と装置の概略について説明し、典型的な成長プロセ

スについて述べた。

### 第3章 半極性、無極性 GaN の MOVPE 選択成長

加工 Si 基板を用いてこれまで実現されていなかった半極性(11-22)GaN/Si および無極性(11-20)GaN/Si の成長技術の確立を目的とし、GaN 成長の際の選択性向上のために加工基板の作製条件の最適化を行った。最適化を行った基板を用いて(11-22)GaN および(11-20)GaN 薄膜の作製を行い、成長雰囲気を与える表面モフォロジーおよび転位伝搬特性の影響を検討した。また作製した試料の表面平坦性、光学的特性、結晶性をそれぞれ AFM、CL により評価した。

(113)Si 基板上(11-22)GaN 作製に関して得られた知見を以下にまとめる。

- ・(11-22)GaN を作製する際には加工パターンの窓幅を狭くし、溝幅を深くする必要がある。この加工により(11-22)GaN を成長するための Si(1-11)面からのみ GaN を選択成長させることが可能となる。
- ・高 V/III 比下の成長では窒素面である{1-10x}ファセットが表面に形成されてしまうため、平坦性の良い結晶を得るには低 V/III 比で成長する必要がある。
- ・成長圧力が低い場合、{11-20}面および(0001)面形成によりストライプの結合を阻害、または平坦性の悪化を招いた。対して成長圧力が高い場合において平坦な(11-22)面が得られた。
- ・低転位結晶を作製するには溝幅を狭くし、接触面積を低減する必要がある。また成長圧力によってストライプ形成時のファセット形状を再現良く制御することができ、減圧成長で形成されるストライプ間の空洞は転位の遮断に有効である。
- ・強く半値幅の狭い D<sup>0</sup>X 発光が得られ、積層欠陥やイエローバンドからの発光は非常に弱く、光学的特性に優れた結晶であった。

(110)Si 基板上(11-20)GaN 作製に関して得られた知見を以下にまとめる。

- ・(110)Si 基板にマスク幅を狭くし、斜め方向スパッタリングにより対面の成長を抑制することで選択性の良い(11-20)GaN の作製が可能である。これはマスク上に原料が供

給されやすいことと、対面の成長が(113)Si 上(11-22)GaN のように気相拡散の抑制が困難であるためである。

- ・成長温度が高く成長圧力が低い場合、ストライプは{11-20}面および(0001)面で形成され、成長温度が低い、または成長圧力が高い場合は{11-22}面が形成される。
- ・転位はストライプ形成時に{11-22}面が形成されると屈曲し表面に伝搬することがわかり、{11-22}面を溝内に形成しない条件により転位の大幅な低減が可能である。
- ・ストライプが結合されると表面には安定して{11-20}面が形成され、その平坦性に優れた結晶であった。転位はストライプ結合部にのみ集中しており、窓上部の領域において低転位領域が形成されることが分かった。
- ・結晶表面は欠陥の集中部にピットや線上の凹凸が見られた。また成長温度が低く、成長圧力が高いほど改善された。欠陥の少ない領域での RMS 値は 0.25 nm と原子層レベルで平坦であった。

上記の結果により従来の(001)Si 基板上(1-101)GaN に加えて高品質な半極性面(11-22)GaN、無極性面(11-20)GaN の作製に成功し、本手法により作製可能な結晶面の拡張がなされた。

#### 第4章 選択再成長法による半極性 GaN の欠陥低減

選択再成長法により半極性、無極性 GaN 結晶の欠陥低減を目的として、SiO<sub>2</sub> マスクを用いた選択再成長を試みた。実験には(11-22)GaN 結晶を用い、高品質な GaN レイヤーあるいは GaN ストライプの作製を目指した。まずは平坦な(11-22)面を得るためのマスクパターンの最適化を行い、成長過程および転位の伝搬について SEM、CL を用いて検討した。またテンプレートの最適化を試み最も欠陥を低減できる手法を検討した。作製した試料の光学的特性を CL 測定により評価した。

- ・マスクパターンをストライプと平行に形成することで再び平坦な(11-22)GaN を作製することが可能であった。
- ・選択再成長の結晶はファセットに囲まれた c 軸配向成長を示し、ストライプ形成後、c 面を形成しながら埋め込み成長する過程であった。

- ・転位は c 面と平行方向に伝搬しマスク上部の領域は低転位領域が形成された。
- ・(11-22)GaN ストライプの側面より選択再成長を行うことでテンプレートの転位をほとんど遮断することができ、ストライプ間の転位をほとんど含まない微細部から結晶が広がることにより転位の少ない結晶が得られた。
- ・下地から発生する積層欠陥および貫通転位はマスクで遮断することができるものの、再成長時にマスク乗り上げ部、ストライプ結合部または-c 軸方向に成長した領域に新たに発生する積層欠陥がみられた。この新たに発生する欠陥で再成長膜の品質が制限されるものと思われる。本手法で得られた試料の転位密度は  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  程度まで低減した。
- ・上記の検討の後ストライプ結晶の選択再成長を試み、下地の欠陥を全て遮断し新たに発生する欠陥発生を避け、表面に欠陥を全く含まない結晶の作製に成功した。選択再成長で得られた GaN ストライプ結晶表面に見られる転位密度は  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  以下でありバルク GaN と同等の品質を持った結晶の作製を実現した。

## 第 5 章 半極性、無極性 InGaN 結晶の選択成長

加工 Si 基板上 As-grown 型 LD の実現に向けてマイクロサイズの半極性、無極性 GaN ストライプ上に InGaN/GaN MQW の選択成長を試み、生じる揺らぎの原因と成長条件による改善方法を模索した。また(1-101)面上に作製した MQW 層に対し PL 測定を行い(0001)面との比較を行った。

- ・それぞれのストライプ上に作製した MQW 層は異なる膜厚分布を示し、これが表面構成とその安定性が異なることによる違いであると考えた。拡散方程式を用いた数値解析により気相中の原料化学種の濃度分布を見積もったが実験結果の全てを説明できるものではなかった。また(1-101)GaN 上において混晶組成の揺らぎがみられ、表面拡散が分布に寄与している可能性を示唆した。
- ・半極性面 GaN 上において顕著にみられるリッジ成長は成長圧力を高く、成長温度を低くすることで改善した。これはストライプのエッジから供給される原料化学種の表面拡散が抑制されたためと思われる。また成長条件の最適化により膜厚揺らぎは 1 割以下にまで改善し、発光分布も均一なものとなった。

- PL 発光強度は励起強度に対して線形性が高く、優れた特性を示すことが分かった。  
しかしながら In 組成の増加に伴い内部量子効率も低下し、結晶の界面から積層欠陥が発生していることが分かった。

## 第 6 章 半極性(1-101)GaN 上 InGaN 厚膜成長

長波長デバイスの効率向上に向けて(1-101)GaN 上に InGaN 厚膜の成長を行い、結晶の格子緩和過程を観察した。In 組成および膜厚を変化させることにより詳細な格子緩和の推移を調べ、ロックインカーブ半値幅の傾向および表面モフォロジーの傾向から(1-101)InGaN 厚膜の成長過程を考察した。

- 作製した(1-101)InGaN 厚膜は(0001)面に見られるような大きなピットは形成されず、平坦性の観点において優れていることが分かった。
- (1-101)InGaN 結晶は非対称な格子緩和を示し、まず<0001>投影方向にチルトを伴う格子緩和が発生した。このチルトは In 組成の増大に伴いチルト角が増大し、次いで垂直方向(<11-20>方向)の格子緩和が起こった。これは結晶方位が傾いていることによるものと解釈した。
- In 組成および膜厚を変化させて緩和過程を観察すると、1  $\mu\text{m}$  以下の領域において In 組成 0.08 ではほとんど緩和が発生しておらず、0.20、0.34 では数十 nm の段階で緩和が発生した。特に 0.34 ではほとんど緩和が初期段階で完了していた。
- XRC 半値幅は緩和に伴い悪化した。高 In 組成の InGaN では膜厚の増加に伴い改善していく傾向がみられ、表面モフォロジーの推移から緩和時に発生したグレインが横方向成長して結合する時に何らかの欠陥を減らしているものと思われる。

最後に今後の課題と展望について述べる。

本研究により加工 Si 基板上への結晶成長面の開拓、欠陥密度の制御技術の基礎を確立した。部分的にはほとんど欠陥を含まない結晶の作製に成功し、LD など微細デバイスの展開が充分可能な品質に至ったと言えるが、薄膜においては  $10^7 \text{ cm}^2$  と充分ではない。LED など応用分野を広げるにはやはり全域に渡る欠陥低減技術が必要である。加工パターンを特に精査することで欠陥低減は十分に可能と言えるが、現状では歪低減技術が不十分であり膜厚に制限がかかっている。そのため欠陥の低減とともに歪制御技術の確立が必要である。また上記が達成されれば Si の低価格かつ大面積という特長を活かして低コスト・高効率デバイスあるいは大面積な無極性 GaN 基板の提供が期待される。

半極性、無極性面上デバイスは c 軸が傾いていることから偏光特性に異方性が現れる。これに対し本手法は結晶方位の自由度は低いのでデバイスに優位に働くための偏光マネジメント技術の開拓が課題である。特に歪と偏光の選択則との相関を調べることは高効率な LD 実現に向けて急務である。

高品質な InGaN 厚膜結晶作製技術は III 族窒化物半導体の応用範囲の拡大に向けて非常に重要である。本研究で作製した(1-101)面は従来の(0001)面と比べ平坦性において優れた特性を示したが、重要なのはやはり欠陥密度の低減である。成長条件や膜構造の精査、あるいは再成長などによる欠陥低減技術の開拓が必要である。

本研究の半極性面・無極性面窒化物結晶の作製方法はコスト低減・大面積で高品質な結晶への期待が大きい。上に述べたようにさらなる高品質化、歪のコントロールが可能になれば本手法の結晶作製技術はバルク GaN をも凌駕するポテンシャルを秘めている。さらに将来的にはタンデム型太陽電池やシリコンフォトニクスなど他の半導体材料との適合性が高いのも魅力的である。特に Si デバイスとの融合による光・電子集積デバイスなど未だ実現されていない応用分野の開拓に繋がることを強く願う。

## 謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始に渡り丁寧なご指導とご助言を賜りました名古屋大学大学院工学研究科教授 工学博士 天野浩先生に謹んで感謝の意を表します。

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始に渡り丁寧なご指導とご助言を賜りました愛知工業大学工学部教授、名古屋大学名誉教授 工学博士 澤木宣彦先生に謹んで感謝の意を表します。

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始的確なご指導と有益なご意見を賜りました名古屋大学大学院工学研究科准教授 博士(工学) 山口雅史先生に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、終始親切なご指導と活発なご討論を頂きました名古屋大学大学院工学研究科助教 博士(工学) 本田善央先生に心から感謝致します。

本論文の第3章および第5章の一部を作成するにあたり結晶成長、TEM観察に関する貴重なご討論およびご協力を頂きました韓国海洋大学工学研究科准教授 博士(工学) Yang Min先生、華中科技大学准教授 博士(工学) Zhihao Wu先生に心から感謝致します。

本研究の遂行にあたり、直接のご指導ならびに様々な有益なご意見を頂きました名古屋大学大学院工学研究科 博士課程後期課程 成田哲生氏(現 豊田中央研究所)、彦坂年輝氏(現 東芝株式会社)に深く感謝致します。

本論文の作成にあたり、第4章および第5章の研究はミュンヘン工科大学大学院博士課程前期課程 Rudolph Daniel 氏、名古屋大学工学部電気電子工学科大学生 籠橋裕次氏(現 日産自動車株式会社)、名古屋大学大学院工学研究科大学院生 村瀬輔氏(現 株式会社デンソー)とともに行ったものであり、ここに記して深く御礼申し上げます。

最後に、日ごろから数々のご協力、ご助言を頂きました名古屋大学工学研究科電子情報システム専攻澤木研究室、天野研究室の皆様ならびに卒業生の皆様に深く感謝いたします。

## 研究業績

---

### I. 発表論文

- (1) T. Hikosaka, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
"Fabrication and properties of semi-polar (1-101) and (11-22) InGaN/GaN light emitting diodes on patterned Si substrates",  
phys. stat. sol. (c), **5**, 2234 (2008).
- (2) T. Tanikawa, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
"Growth of semi-polar (11-22)GaN on a (113)Si substrate by selective MOVPE",  
phys. stat. sol. (c), **5**, 2966 (2008).
- (3) T. Tanikawa, D. Rudolph, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
"Growth of non-polar (11-20)GaN on a patterned (110)Si substrate by selective MOVPE",  
J. Cryst. Growth, **310**, 4999, (2008).
- (4) N. Suzuki, T. Uchida, T. Tanikawa, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki;  
"HVPE growth of semi-polar (11-22)GaN on GaN template (113)Si substrate",  
J. Cryst. Growth, **311**, 2875, (2009).
- (5) T. Tanikawa, Y. Kagohashi, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki;  
"Reduction of dislocations in a (11-22)GaN grown by selective MOVPE on (113)Si",  
J. Cryst. Growth, **311**, 2879, (2009).
- (6) M. Yang, H. S. Ahn, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
"Maskless selective growth of semi-polar (11-22) GaN on Si (113) substrate by metal organic vapor phase epitaxy",  
J. Cryst. Growth, **311**, 2914, (2009).
- (7) M. Yang, H. S. Ahn, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
"Influence of a SiO<sub>2</sub> Mask  
on the Growth of Semi-Polar (11-22) GaN on Patterned Si (311) Substrates",  
J. Korean Phys. Soc. **54**, 2363, (2009).



- (8) T. Tanikawa, N. Suzuki, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
“HVPE growth of a -plane GaN on a GaN template (110)Si substrate”,  
phys. stat. sol. (c) **7**, 1760, (2010).
- (9) B.-J. Kim, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
“Fabrication of InGaN/GaN stripe structure on (111)Si and stimulated emission under  
photo-excitation”,  
Physica E, **42**, 2575 (2010).
- (10) Z. H. Wu, T. Tanikawa, T. Murase, Y.Y. Fang, C.Q. Chen, Y. Honda, M. Yamaguchi, H.  
Amano, and N. Sawaki;  
“Partial strain relaxation by stacking fault generation in InGaN multiple quantum wells  
grown on (11-01) semipolar GaN”,  
Appl. Phys. Lett. **98**, 051902 (2011).
- (11) T. Murase, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano, and N. Sawaki;  
“Drastic Reduction of Dislocation Density in Semipolar (11-22) GaN Stripe Crystal on  
Si Substrate by Dual Selective Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy”,  
Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 01AD04 (2011).
- (12) C.-H. Chiu, D.-W. Lin, C.-C. Lin, Z.-Y. Li, W.-T. Chang, H.-W. Hsu, H.-C. Kuo, T.-C.  
Lu, S.-C. Wang, W.-T. Liao, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
“Reduction of Efficiency Droop in Semipolar (1-101) InGaN/GaN Light Emitting  
Diodes Grown on Patterned Silicon Substrates”,  
Appl. Phys. Express, **4**, 012105 (2011).
- (13) C.H. Chiu, D.W. Lin, C.C. Lin, Z.Y. Li, Y.C. Chen, S.C. Ling, H.C. Kuo, T.C. Lu, S.C.  
Wang, W.T. Liao, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
“Optical properties of (1-101)semi-polar InGaN/GaN multiple quantum wells grown on  
patterned silicon substrates”,  
J. Cryst. Growth, **318**, 500 (2011).
- (14) T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano;  
“Effect of lateral vapor-phase diffusion during the selective growth of InGaN/GaN  
MQW on semi-polar and non-polar GaN stripes”,

- phys. stat. sol. (a), **208**, 1175 (2011).
- (15) I. W. Feng, X. K. Cao, J. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang, N. Sawaki, Y. Honda, T. Tanikawa, and J. M. Zavada;  
“Photonic properties of erbium doped InGaN alloys grown on Si (001) substrates”,  
Appl. Phys. Lett. **98**, 081102 (2011).
- (16) T. Tanikawa, T. Murase, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano;  
“Selective MOVPE growth of InGaN/GaN MQW on microfacet GaN stripes”,  
phys. stat. sol. (a), **8**, 2038 (2011).
- (17) T. Murase, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano;  
“Optical properties of (1-101) InGaN/GaN MQW stripe laser structure on Si substrate”,  
phys. stat. sol. (a), **8**, 2160 (2011).
- (18) T. Mitsunari, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano;  
“In Situ Void Formation Technique Using AlN Shell Structure on GaN Stripes Grown  
on C-sapphire Substrates”,  
phys. stat. sol. (submitted).
- (19) T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano, and N. Sawaki;  
“Strain relaxation in thick (1-101) InGaN grown on GaN/Si substrate”,  
phys. stat. sol. (accepted).
- (20) A. Mishima, T. Makino, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, I. Akasaki, S. Sakakura,  
T. Tanikawa, Y. Honda, and H. Amano;  
“Growth of AlInN by raised-pressure metalorganic vapor phase epitaxy”,  
phys. stat. sol. (submitted).

## II. 国際学会等

- (1) T. Hikosaka, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
“Fabrication and Properties of Semi-Polar (1-101) and (11-22) InGaN/GaN MQW Light Emitting Diodes on Patterned Si Substrates”,  
7<sup>th</sup> International Conference on Nitride Semiconductors, W6, Las Vegas, September 2007.
- (2) T. Tanikawa, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
“Growth of Semi-polar (11-22)GaN on a (113)Si Substrate by Selective MOVPE”,  
34<sup>th</sup> International Symposium on Compound Semiconductors, TuA III-5, Kyoto, October 2007.
- (3) T. Tanikawa, D. Rudolph, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki;  
“Growth of Non-polar (11-20)GaN on a patterned (110)Si substrate by selective MOVPE”,  
14<sup>th</sup> International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, Tu-P.45, Metz, June 2008.
- (4) T. Tanikawa, Y. Kagohashi, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki;  
“Reduction of dislocations in a (11-22)GaN grown by selective MOVPE on (113)Si”,  
Second International Symposium on Growth of III-Nitrides, Tu-5, Izu, July 2008.
- (5) N. Suzuki, T. Uchida, T. Tanikawa, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki  
“HVPE growth of semi-polar (11-22)GaN on a GaN template (113)Si substrate”,  
Second International Symposium on Growth of III-Nitrides, Tu-4, Izu, July 2008.
- (6) M. Yang, H. S. Ahn, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
“Maskless selective growth of semi-polar (11-22) GaN on Si (113) substrate by metal organic vapor phase epitaxy”,  
Second International Symposium on Growth of III-Nitrides, Tu-17, Izu, July 2008.
- (7) Y. Honda, T. Tanikawa, N. Suzuki, M. Yamaguchi and N. Sawaki;  
“Crystal Growth of semi-polar (11-22)GaN on a (113)Si substrate”,  
8<sup>th</sup> Akasaki Research Center Symposium, To the New Horizon of the Nitride Research,

- Nagoya, November 2008.
- (8) T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki;  
“Crystal growth of a-plane GaN on a patterned (110)Si substrate by selective MOVPE”,  
First International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications, Tu-10,  
Nagoya, March 2009.
- (9) Y. Honda, T. Tanikawa, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
“Selective Growth of (1-101)GaN on Large Size Si Substrate with SiO<sub>2</sub> Mask  
Deposited by Oblique EB Evaporation”,  
First International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications, Tu-11,  
Nagoya, March 2009.
- (10) B.J. Kim, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki;  
“Optical properties of InGaN/GaN stripe structure grown on (111)Si”  
First International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications, Tu-14,  
Nagoya, March 2009.
- (11) B.J. Kim, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki;  
“Fabrication of InGaN/GaN stripe structure on (111)Si and stimulated emission  
properties under photo-excitation”,  
The 14<sup>th</sup> International Conference on Modulated Semiconductor structures (MSS-14),  
M7b, Kobe, July 2009.
- (12) T. Tanikawa, N. Suzuki, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
“HVPE Growth of A-Plane GaN on a GaN Template (110)Si Substrate”,  
8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), MP43, Jeju, October  
2009.
- (13) N. Sawaki, K. Otsuka, S. Iwata, A. Ogawa, K. Kondo, Y. Honda, T. Tanikawa, T.  
Hikosaka, and M. Yamaguchi;  
“Infrared Reflectance Spectra of (1-101)GaN Grown on a (001)Si Substrate”,  
2nd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for  
Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2010), PA037B, Nagoya, March 2010.
- (14) T. Murase, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki;

- “Dislocation Decrease of Semi-polar GaN on Si Substrate by Selective MOVPE”,  
2nd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for  
Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2010), PA048B, Nagoya, March 2010.
- (15) Y. Honda, T. Tanikawa, T. Murase, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
“Crystal growth of GaN on etched Si substrate”,  
9<sup>th</sup> International Akasaki Research Center Symposium, pp. 93-99, Nagoya, March 2010.
- (16) T. Tanikawa, Y. Honda, and M. Yamaguchi;  
“Effect of lateral vapor-phase diffusion during the selective growth of InGaN/GaN  
MQW on semi-polar and non-polar GaN stripes”,  
Third International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-3), TU2-1,  
Montpellier, July 2010.
- (17) T. Tanikawa, T. Murase, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano;  
“Selective MOVPE Growth of InGaN/GaN MQW on Microfacet GaN Stripes”,  
International Workshop on Nitride semiconductors (IWN2010), Ap1.27, Tampa, Florida,  
September 2010.
- (18) T. Murase, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano;  
“Optical Properties of (1-101) InGaN/GaN MQW Stripe Laser Structure on a Si  
Substrate”,  
International Workshop on Nitride semiconductors (IWN2010), Cp1.24, Tampa, Florida,  
September 2010.
- (19) T. Tanikawa, T. Murase, T. Tabata, Y. Kawai, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano;  
“Recent development of nitride-based micro- and nano-rod structure on Si and their  
application to high performance light emitters”,  
9<sup>th</sup> International Akasaki Research Center Symposium, pp. 28-32, Nagoya, November  
2010.
- (20) Z.Y. Li, C.H. Chiu, D.W. Lin, S.C. Ling, H.C. Kuo, T.C. Lu, S.C. Wang, W.T. Liao, T.  
Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
“Growth of semi-polar GaN-based light-emitting diodes grown on an patterned Si  
substrate”,

- SPIE Photonics West, 7939-69, San Francisco, January 2011.
- (21) N. Sawaki, K. Hagiwara, M. Amano, R. Katayama, Y. Honda, T. Hikosaka, T. Tanikawa, N. Koide, M. Yamaguchi, and H. Amano;  
“FTIR Spectra and LVMs in a Carbon Doped (1-101)GaN Grown on a (001)Si Substrate by MOVPE”,  
3rd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2011), P1-039B, Nagoya, March 2011.
- (22) H. Amano, G.J. Park, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, K. Ban, K. Nagata, K. Nonaka, K. Takeda, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, and I. Akasaki;  
“IQE and EQE of the nitride-based UV/DUV LEDs”,  
CLEO:2011, JtuD2, Baltimore, May 2011.
- (23) H. Amano, T. Ohata, S. Sakakura, T. Sugiyama, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Miyoshi, M. Imade, Y. Mori, K. Ban, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, and I. Akasaki;  
“High temperature MOVPE of AlGaIn for UV/DUV devices and increased pressure MOVPE of InGaIn for green/yellow devices”,  
E-MRS 2011 Spring Meeting, 6.1, Nice, May. 2011.
- (24) T. Mitsunari, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano;  
“Reduction of residual stress of GaN on Si(111) substrates using void formation techniques”,  
5th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS-2011), We-B6, Toba, May 2011.
- (25) H. Amano, T. Tabata, G.J. Park, T. Murase, T. Sugiyama, T. Tanikawa, Y. Kawai, Y. Honda, M. Yamaguchi, K. Takeda, M. Iwayama, T. Takeuchi, I. Akasaki, M. Imade, Y. Kitaoka, and Y. Mori;  
“Internal quantum efficiency of nitride-based light emitting devices”,  
5th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS-2011), We-D2, Toba, May 2011.
- (26) T. Mitsunari, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano;

“In Situ Void Formation Technique Using AlN Shell Structure on GaN Stripes Grown on C-sapphire Substrates”,

9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9), B1.3, Glasgow, July 2011.

(27) T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano, and N. Sawaki;

“Strain relaxation in thick (1-101) InGaN grown on GaN/Si substrate”,

9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9), PB2.25, Glasgow, July 2011.

(28) A. Mishima, T. Makino, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, I. Akasaki, S. Sakakura, T. Tanikawa, Y. Honda, and H. Amano;

“Growth of AlInN by raised-pressure metalorganic vapor phase epitaxy”,

9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9), PB2.39, Glasgow, July 2011.

### III. 国内学会、研究会等

- (1) 山口雅史、彦坂年輝、谷川智之、本田善央、澤木宣彦;  
“シリコン基板上の半極性窒化物半導体選択成長”  
平成 19 年度電気関係学会東海支部連合大会「窒化物半導体の新展開」シンポジウム, S3-1, (2007, 長野)
- (2) 鈴木希幸、谷川智之、内田智幸、本田善央、山口雅史、澤木宣彦;  
“(113)Si 基板上への(11-22)GaN の HVPE 成長”  
第 68 回応用物理学関係連合講演会, 4a-ZR-1, pp. 353 (2007, 北海道)
- (3) 金銀熙、谷川智之、本田善央、山口雅史、澤木宣彦;  
“(11-22)GaN の時間分解分光”  
第 68 回応用物理学関係連合講演会, 8a-ZQ-6, pp. 390 (2007, 北海道)
- (4) 谷川智之、彦坂年輝、本田善央、山口雅史、澤木宣彦;  
“加工シリコン基板上への半極性 GaN の選択成長と物性”  
学振第 162 委員会研究会, (2007, 兵庫)
- (5) 谷川智之、彦坂年輝、本田善央、山口雅史、澤木宣彦;  
“(113)Si 基板を用いた半極性(11-22)GaN の選択 MOVPE 成長”  
結晶工学分科会 2007 年年末講演会「結晶から広がる科学」, 13, pp. 41 (2007, 東京)
- (6) 谷川智之、籠橋裕次、彦坂年輝、本田善央、山口雅史、澤木宣彦;  
“(113)Si 上(11-22)GaN の MOVPE 選択再成長 (II)”  
第 55 回応用物理学学会学術講演会, 29a-B-1, pp.399 (2008, 千葉)
- (7) 鈴木希幸、谷川智之、本田善央、山口雅史、澤木宣彦;  
“(113)Si 基板上への(11-22)GaN の HVPE 成長 (II)”  
第 55 回応用物理学学会学術講演会, 29a-B-2, pp.399 (2008, 千葉)
- (8) 本田善央、谷川智之、澤木宣彦;  
“加工 Si 基板上(1-101)及び(11-22)GaN への InGaN ヘテロ成長”  
特定領域研究「窒化物光半導体のフロンティア —材料潜在能力の極限発現—」  
公開シンポジウム, A01-6, pp. 25 (2008, 東京)
- (9) 谷川智之、本田善央、澤木宣彦;



- “(110)Si 基板を用いた無極性(11-20)GaN の結晶成長”  
 特定領域研究「窒化物光半導体のフロンティア —材料潜在能力の極限発現—」  
 公開シンポジウム,A01-6(1), pp. 101 (2008, 東京)
- (10) 金炳祚、谷川智之、本田善央、山口雅史、澤木宣彦;  
 “(111)Si 上 InGaN/GaN/ストライプ構造の光学特性”  
 第 69 回応用物理学関係連合講演会, 4p-CA-5, pp. 316 (2008, 愛知)
- (11) 谷川智之、鈴木希幸、本田善央、山口雅史、澤木宣彦;  
 “HVPE 法を用いた加工(110)Si 基板上(11-20)GaN の厚膜成長”  
 第 56 回応用物理学学会学術講演会, 31p-ZJ-13, (2009, 茨城)
- (12) 金炳祚、谷川智之、本田善央、山口雅史、澤木宣彦;  
 “(111)Si 上 InGaN/GaN ストライプ構造の光学特性 (II)”  
 第 56 回応用物理学学会学術講演会, 30p-ZJ-11, (2009, 茨城)
- (13) Y. Honda, T. Tanikawa, B. J. Kim, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
 “GaN/InGaN hetero growth on (1-101) and (11-22) GaN on Si substrate”  
 第 28 回電子材料シンポジウム, H5, (2009, 滋賀)
- (14) T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
 “HVPE growth of a-plane GaN on GaN template (110) Si substrate”  
 第 28 回電子材料シンポジウム, H6, (2009, 滋賀)
- (15) 村瀬輔、谷川智之、本田善央、山口雅史、澤木宣彦;  
 “選択 MOVPE 法を用いた Si 基板上(11-22)GaN の転位低減”  
 第 70 回応用物理学学会学術講演会, 10p-X-3, (2009, 富山)
- (16) 谷川智之、本田善央、山口雅史;  
 “選択 MOVPE 法を用いた極性・無極性 GaN ストライプ上への InGaN/GaN MQW  
 構造の作製”  
 信学会電子デバイス(ED)研究会, vol.109, No. 422,423, pp.23-28, (2010, 沖縄)
- (17) 谷川智之、本田善央、山口雅史;  
 “加工 Si 基板上無極性 InGaN/GaN MQW の MOVPE 選択成長”  
 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 18a-TC-7, (2010, 神奈川)
- (18) 本田善央、谷川智之、村瀬輔、光成正、山下康平、山口雅史;

- “加工 Si 基板上への無極性 GaN 選択成長”  
日本結晶成長学会ナノ構造・エピタキシャル成長分科会 第 2 回窒化物半導体結晶成長講演会「窒化物半導体結晶成長の新しい流れ」, (2010, 三重)
- (19) 谷川智之、本田善央、山口雅史、天野浩;  
“半極性、無極性 GaN ストライプ上 InGaN/GaN MQW の MOVPE 成長”  
日本結晶成長学会ナノ構造・エピタキシャル成長分科会 第 2 回窒化物半導体結晶成長講演会「窒化物半導体結晶成長の新しい流れ」, FR24, (2010, 三重)
- (20) T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki;  
“Effect of lateral vapor-phase diffusion in the selective MOVPE of InGaN/GaN MQW on GaN microfacet structure”  
第 29 回電子材料シンポジウム, We1-5, (2010, 静岡)
- (21) 谷川智之、本田善央、山口雅史、天野浩;  
“半極性面 GaN ストライプ上 InGaN/GaN MQW の MOVPE 選択成長(II)”  
第 71 回応用物理学会学術講演会, 15a-C-2, (2010, 長崎)
- (22) 山下康平、谷川智之、本田善央、山口雅史、天野浩;  
“加工 Si 基板上(1-101)GaN の不純物取り込み”  
第 71 回応用物理学会学術講演会, 15a-C-4, (2010, 長崎)
- (23) 村瀬輔、谷川智之、本田善央、山口雅史、天野浩;  
“Si 基板上(1-101)InGaN/GaN MQW ストライプレーザー構造の光学特性”  
第 71 回応用物理学会学術講演会, 16a-B-2, (2010, 長崎)
- (24) 坂倉誠也、谷川智之、本田善央、山口雅史、天野浩;  
“加圧 MOVPE 法を用いた InGaN 結晶成長”  
応用物理学会結晶工学分科会主催 2010 年・年末講演会「エレクトロニクスの将来ビジョン～発展史マップとアカデミックロードマップ～&若手ポスター発表会」, p. 8, (2010, 東京)
- (25) 谷川智之、村瀬輔、本田善央、山口雅史、天野浩、澤木宣彦;  
“マイクロファセット GaN ストライプ上への InGaN 選択成長”  
応用物理学会結晶工学分科会主催 2010 年・年末講演会「エレクトロニクスの将来ビジョン～発展史マップとアカデミックロードマップ～&若手ポスター発表会」, p. 8, (2010, 東京)

- 一発表会」, p. 9, (2010, 東京)
- (26) 光成正、谷川智之、本田善央、山口雅史、天野浩;  
“(111)Si 基板上 GaN のボイドを用いた残留応力低減”  
第 58 回応用物理学関係連合講演会, 26a-BY-2, (2011)
- (27) 三嶋晃、牧野貴文、岩谷素顕、竹内哲也、上山智、赤崎勇、坂倉誠也、谷川智之、天野浩;  
“加圧 MOVPE 法を用いた AlInN の結晶成長”  
第 58 回応用物理学関係連合講演会, 27p-BY-7, (2011)
- (28) 谷川智之、本田善央、山口雅史、天野浩、澤木宣彦;  
“(1-101)GaN/Si 上 InGaN 厚膜の MOVPE 成長”  
信学会電子デバイス(ED)研究会, Vol.111, No. 44, pp. 63-66, 名古屋, (2011, 名古屋)
- (29) 朴貴珍、杉山貴之、谷川智之、本田善央、山口雅史、天野浩、稲津哲彦、藤田武彦、ペルノー シリル、平野光;  
“AlGaN 系紫外発光素子の通電特性”  
信学会電子デバイス(ED)研究会, Vol.111, No. 44, pp. 123-126, 名古屋, (2011, 名古屋)
- (30) 坂倉誠也、谷川智之、本田善央、山口雅史、天野浩;  
“組成および井戸層厚を変調させた InGaN 擬周期構造に関する研究”  
日本結晶成長学会ナノ構造・エピタキシャル成長分科会第 3 回窒化物半導体結晶成長講演会「窒化物半導体の応用・評価および結晶成長基礎」, p1-8, (2011, 福岡)
- (31) 大畑俊也、坂倉誠也、谷川智之、本田善央、山口雅史、天野浩;  
“加圧 MOVPE 法による InGaN/GaN MQW 構造の In 組成揺らぎの改善”  
日本結晶成長学会ナノ構造・エピタキシャル成長分科会第 3 回窒化物半導体結晶成長講演会「窒化物半導体の応用・評価および結晶成長基礎」, p1-9, (2011, 福岡)
- (32) 平林了、光成正、谷川智之、本田善央、山口雅史、天野浩;  
“HVPE 成長を用いた微細加工 Si 基板上半極性 GaN 自立基板の作製”

- 日本結晶成長学会ナノ構造・エピタキシャル成長分科会第3回窒化物半導体結晶成長講演会「窒化物半導体の応用・評価および結晶成長基礎」, p2-6, (2011, 福岡)
- (33) 三嶋晃、牧野貴文、岩谷素顕、竹内哲也、上山智、赤崎勇、坂倉誠也、谷川智之、本田善央、天野浩;  
“加圧 MOVPE 法を用いた AlInN の結晶成長”, 日本結晶成長学会ナノ構造・エピタキシャル成長分科会第3回窒化物半導体結晶成長講演会「窒化物半導体の応用・評価および結晶成長基礎」, p1-5, (2011, 福岡)
- (34) T. Mitsunari, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano;  
“Reduction of residual stress of GaN on Si(111) substrates using void formation techniques”,  
第30回電子材料シンポジウム, We1-8, (2011, 滋賀)
- (35) T. Tanikawa, S. Sakakura, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano;  
“Lattice relaxation in semipolar (1-101)InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> on silicon substrates”,  
第30回電子材料シンポジウム, We1-14, (2011, 滋賀)
- (36) 谷川智之、本田善央、山口雅史、天野浩;  
“(1-101)Ga<sub>N</sub>/Si 上 InGa<sub>N</sub> 厚膜の MOVPE 成長”,  
第72回応用物理学会学術講演会, 31p-ZE-13, (2011, 山形)
- (37) 久志本真希、谷川智之、本田善央、山口雅史、天野浩;  
“加工 Si 基板上(1-101)InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> MQW ストライプの偏光特性”,  
第72回応用物理学会学術講演会, 1a-ZE-10, (2011, 山形)
- (38) 矢木康太、加賀充、山下浩司、竹田健一郎、谷川智之、岩谷素顕、竹内哲也、上山智、赤崎勇、天野浩;  
“AlN/GaN 多層膜反射鏡の高反射率化”  
第72回応用物理学会学術講演会, 31a-ZE-9, (2011, 山形)

#### IV. 特許

- (1) “窒化物半導体構造及びその製造方法”

国内特許コード：P08O005892

公開番号：特開 2008-305977 公開日：2008. 12. 18

出願番号：特願 2007-151792 出願日：2007. 06 .07

発明者：澤木宣彦、本田善央、彦坂年輝、谷川智之

#### V. 受賞

- (1) 第一回 名古屋大学学術奨励賞，名古屋大学，2010 年 3 月 24 日
- (2) 第 2 回 窒化物半導体結晶成長講演会発表奨励賞，日本結晶成長学会ナノエビ  
分科会，2010 年 5 月 15 日
- (3) 電子情報通信学会平成 21 年度学生研究奨励賞，電子情報通信学会東海支部，  
2010 年 6 月 8 日
- (4) 応用物理学会・結晶工学分科会発表奨励賞，応用物理学会・結晶工学分科会，2010  
年 12 月 17 日