

Si 基板上可視光デバイス応用に向けた  
窒化物半導体結晶成長に関する研究

光成 正

## 目次

第1章	序論	3
1.1	はじめに	3
1.2	半導体結晶成長とその応用の歴史	3
1.3	III族窒化物半導体結晶の特徴	8
1.4	Si基板上GaN結晶成長技術(“GaN-on-Si”)	10
1.4.1	Si基板上高品質GaN成長の意義	10
1.4.2	メルトバックエッチング	10
1.4.3	Si基板上GaN成長における中間層	11
1.4.4	Siのマイクロプロセッシングによる非極性GaN成長	12
1.4.5	Si基板上GaN成長に関する研究の歴史	14
1.4.6	異なる面方位のSi基板上GaN成長	16
1.5	GaN-on-Siの課題	17
1.6	本研究の目的と本論文の構成	19
第2章	Si基板上への結晶成長手法および結晶評価技術	27
2.1	はじめに	27
2.2	マグネトロンスパッタリング(Magnetron Sputtering)	28
2.3	有機金属気相成長(MOVPE)法	32
2.4	選択成長プロセス	34
2.5	本研究で用いた結晶配向性評価法	36
2.6	まとめ	38
第3章	Si基板上AlN中間層成膜条件最適化	40
3.1	はじめに	40
3.2	Si(111)基板上スパッタリングAlN中間層成長	41
3.2.1	Al初期配向層導入によるSi(111)基板上AlN中間層の配向性向上	41
3.2.2	スパッタリングAlN中間層成膜温度のGaN成長に与える効果	43
3.2.3	スパッタリングAlN中間層成膜時窒素分圧のGaN成長に与える効果	45
3.3	Si(001)基板上スパッタリングAlN中間層成長	48
3.3.1	Si(110)基板上およびSi(001)基板上へのスパッタAlN中間層成長	48
3.3.2	Ti導入によるAlN中間層c軸配向性向上	50
3.3.3	指向性スパッタリングによる単一配向GaN成長	59
3.3.4	(10-13)GaN成長の最適化と結晶性評価	62
3.4	まとめ	67

第4章	選択成長による GaN の低転位化 .....	69
4.1	はじめに .....	69
4.2	Si(111)基板上スパッタ AlN 中間層細線化による低転位化 .....	69
4.3	半極性(10-13)GaN 選択成長におけるストライプ方向の検討 .....	73
4.4	スパッタ AlN 上に成長した GaN の光学特性 .....	77
4.5	まとめ .....	81
第5章	Si 基板上高反射率膜作製技術 .....	83
5.1	はじめに .....	83
5.2	AlN/air DBR の特性マトリクス法による反射率計算 .....	84
5.3	GaN 犠牲層の熱分解による AlN/air DBR 作製 .....	86
5.3.1	実験方法 .....	86
5.3.2	実験結果 .....	87
5.4	AlN/air DBR の反射率評価 .....	90
5.5	AlN/air DBR 上への InGaN/GaN 量子井戸成長 .....	92
5.6	まとめ .....	94
第6章	Si 基板上に成長した GaN マイクロディスクの光学特性 .....	96
6.1	はじめに .....	96
6.2	実験方法 .....	97
6.3	実験結果 .....	99
6.4	マイクロディスクから観測されたモードの起源 .....	101
6.5	まとめ .....	105
第7章	総括 .....	107
	謝辞 .....	112
	研究業績 .....	113

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

半導体の産業応用の歴史において、高品質な単結晶基板を得るためのバルク結晶成長技術と基板上に異なる性質の膜を作り分けるための薄膜結晶成長技術を主とする半導体結晶成長技術が欠かせぬものとして進展を続けてきた。特に 1940 年代から現在に至るまで、高品質な半導体バルク結晶が生み出されることで新規デバイスが動作する、または薄膜結晶成長技術によって新たな半導体材料の特性が見いだされるといったように、結晶成長技術は半導体産業を牽引してきた一つの礎と言えるだろう。本論文は Si 基板上窒化物半導体結晶成長を主とするものである。本章では、本論文の研究の主旨を明らかにするため半導体結晶成長技術の進展とその産業応用に関する歴史に関してまとめ、その上で、本論文の目的と構成に関して述べる。

## 1.2 半導体結晶成長とその応用の歴史<sup>1</sup>

CZ(Czochralski Method)法は、バルク半導体単結晶成長法として最も成功した手法で現在に至るまで様々な半導体で用いられている。現在の半導体産業の繁栄のきっかけとなった 1947 年の W. Shockley、J. Bardeen と W. Brattain のトランジスタの発明においても CZ 法で作られた欠陥の少ない Ge 単結晶の少数キャリア寿命が重要な役割を担っていた<sup>2,3</sup>。

後に原料が豊富に存在することや<sup>4</sup>、室温で安定なデバイス特性、良好な酸化膜界面等の理由で、基板材料が Ge から Si が良く用いられるようになった。初期には Si を用いたデバイスは機能ごとに個別に作られていたが、1958 年の J. Kilby と R. Noyce による集積回路(Integrated Circuit; IC)の発案<sup>5,6</sup>によって、様々なデバイスが一つのウエハに集積されるようになった。それまで真空管を用いて作られていた論理回路は Si のスイッチングデバイスで作製されるようになり MPU(Micro-Processing Unit)あるいは CPU(Central-Processing Unit)の性能向上が、1 チップ当たりのトランジスタ数に関する Moore の法則を業界の指標として微細

化が進んだ。2013 年度版 ITRS(International Trend Roadmap in Semiconductors)によると 2022 年に MPU 金属配線のハーフピッチで 14 nm に達する見込みである<sup>7</sup>。微細化が進むにつれて EUV(Extreme ultraviolet)露光装置のコストがデバイス性能向上によるコスト減を賄えないことや、リーク電流や配線遅延等の物理的限界が顕在化しているが、様々な観点からコストに対して妥当な性能向上を得るための努力が続けられている。また、このようなデバイス単位面積当たりのコスト上昇を抑えるために CZ 法 Si バルク結晶のサイズ拡大の努力も続けられ、2014 年現在において超伝導磁石を併用した Magnetic CZ 法により直径 300 mm の表面に欠陥の存在しないウエハの作製が可能となっている。このような大口径で高品質な Si 基板製造技術に付随する様々な技術、露光技術、ドーピング技術、エッチング技術等の洗練されたプロセス技術も含めて、Si 基板上にデバイスを作製することは工業的に重要な意義を持つようになった。

Si 半導体産業の興隆の一方、化合物半導体は、Si では実現できない要求を満たす材料として研究が続けられてきた。特に III 族である Al、Ga、In と V 族である N、P、As 等からなる III-V 族半導体は、Si 半導体にはない特徴を用いて様々な応用に用いられることとなった。このような化合物半導体の結晶成長は Si とは異なる二成分系であることから、ストイオキメトリーのずれによる結晶欠陥発生など化合物半導体特有の問題を考慮する必要がある、高品質なバルク結晶が得るのが Si と比べて困難であった。そのために、それぞれの III-V 族半導体に関して良質なバルク単結晶成長技術の進展に並行して、欠陥の多い基板上に高品質な薄膜を成長するホモエピタキシーおよび異種基板上のヘテロエピタキシーの研究が進展した。例えば重要な化合物半導体の一つ閃亜鉛鉱(ZB:Zinc Blende)構造をとる GaAs では、良質なバルク結晶が得られるのは 1980 年代になってからであり、高品質な GaAs 薄膜を得るための研究の過程で格子定数の異なる基板上に高品質な結晶を得るための様々な技術が考案され、化合物半導体の異種基板上成長における基本的な結晶成長理論や結晶成長技術が生み出された。

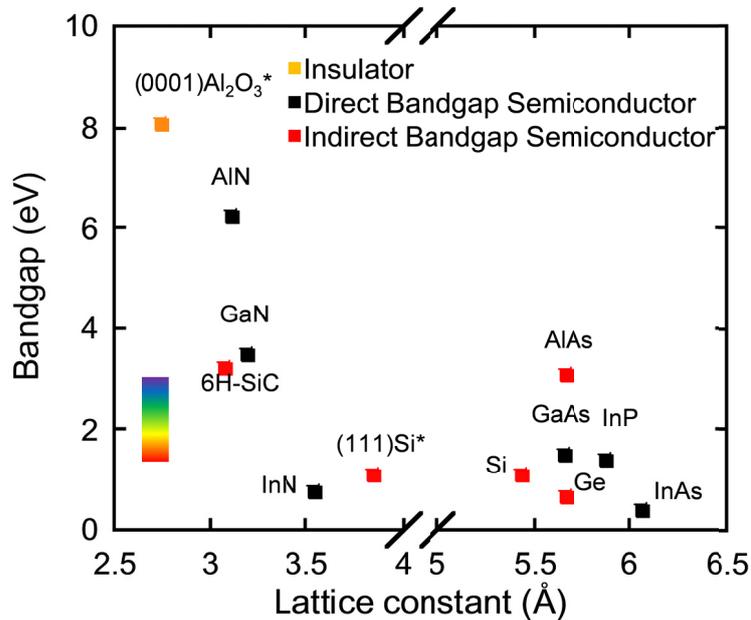


図 1.1 主要な半導体材料の格子定数とバンドギャップ(\*疑似格子定数)

図 1.1 に示した、主な半導体の格子定数とバンドギャップとの対応<sup>8,9</sup>を見ると、GaAs は AlAs とは格子整合系であり、また基板として利用できる Ge とも格子整合していることがわかる。このような格子整合系で Ge 上の GaAs をベースとして用いて人工衛星用の多接合高効率太陽電池等に応用されている<sup>10,11</sup>。一方で先にも述べたように電子デバイス用半導体の主役となっている Si 基板上に GaAs のような化合物半導体を成長する試みも続けられた。Si 基板上の GaAs 成長(GaAs-on-Si)の際は大きな格子不整合(-3.6%)を含めて以下のような様々な結晶成長における課題があった<sup>12,13</sup>。

- (1)Si 表面の価電子数の違い
- (2)基板材料と成長薄膜材料との格子不整合
- (3)基板材料と成長薄膜材料の熱膨張係数の違い

(1)に関しては Si(001)基板上に GaAs を直接成長する際に図 1.2 (a)に示すような原子ステップによって表面の価電子数に違いが生じ、面内に極性の異なる Anti-Phase Domain(APD)が成長することが問題となった。これに対しては Si[110]方向に off 角をもってスライスした基板を用い、狭いテラス間隔を意図的に形成することで一方の APD を打ち消す方法<sup>12</sup>や、高温アニールによって 2 原子ステップを得る方法で単一極性の GaAs が得られるようになった。

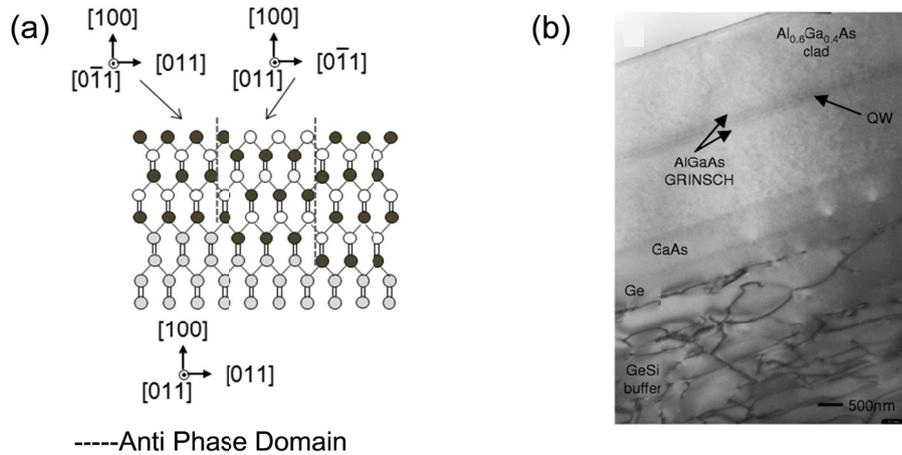


図 1.2 Si 基板上 GaAs 成長の課題とその解決法<sup>12,13</sup>

(2)に関しては Si 基板上に GaAs を直接成長した場合、格子不整合によって多数の転位が GaAs 中に導入されてしまう。欠陥の導入を避けるために格子定数として主とする薄膜材料と基板材料の格子定数の間の格子定数を持つ中間層が用いられた。中間層として SiGe 混晶や GaAsP 混晶等を用いて格子定数を段階的に変えることによって、図 1.2 (b)の TEM(Transmission Electron Microscopy)像に示すように欠陥密度が中間層を用いない場合と比べて減少した GaAs 膜が得られた結果が報告されている<sup>14</sup>。またこのような中間層を用いてもなお存在する転位を TCA(Thermal Cyclic Annealing)<sup>15,16</sup>によって熱的ストレスを加え対消滅させる方法も効果的に用いられた。

(3)に関して III-V 族半導体では熱膨張係数は Si より大きい値を持つために成長温度から室温に戻す際に薄膜に引っ張り歪がかかる。閃亜鉛鉱像の III-V 族半導体では、この引っ張り歪によって<110>方向にすべり面である(111)面に沿って刃状転位が導入される。引っ張り歪を補償するために、InGaAs を歪補償層として用いて、エッチピット密度として  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  程度の GaAs が得られている<sup>17</sup>。

上記に述べた取り組みとは別の手法として、選択成長(Selective area growth;SAG)法が異種基板上への化合物半導体成長に効果的に用いられた。選択成長法は、基板上に  $\text{SiO}_2$  や  $\text{SiN}_x$  に代表される非結晶材料を堆積したマスク部と、結晶部分を露出させたウインドウ部を作り分け、結晶成長に選択性をもたせる手法である。Si の VPE に用いた選択成長を用いた報告は 1960 年代からあるが<sup>18</sup>、特に 1980 年代から、種結晶部に存在する欠陥の伝搬を防ぐため、あるいは基板と半導体薄膜との熱膨張係数差の違いによるクラックの発生を抑制するために異種基板上化合物半導体結晶成長に積極的に用いられた。GaAs のような ZB 構造の化合物半導体を Si(001)基板上に結晶成長する場合、すべり面である(111)面に平行な方向に

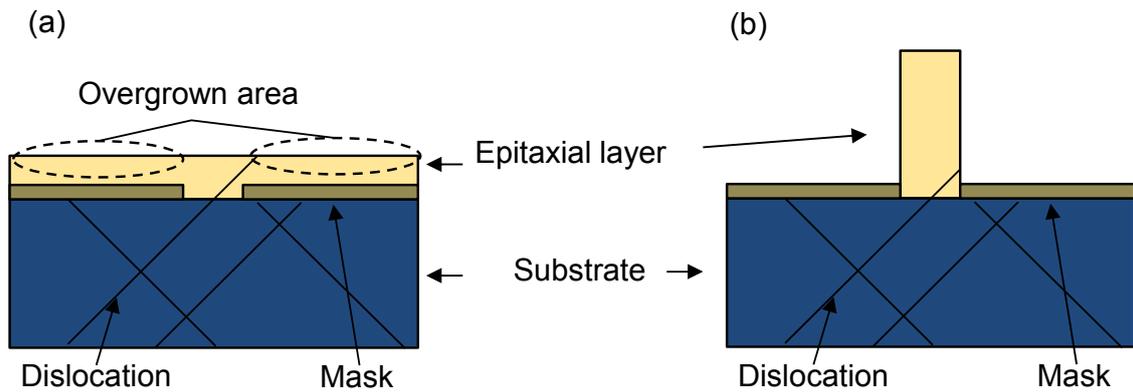


図 1.3 MCE の概念図 : (a)Lateral MCE、(b)Vertical MCE<sup>20</sup>

伝搬する欠陥が問題となる。欠陥のエピタキシャル層への伝搬を防ぐ方法として図 1.3 に示した横方向成長(Epitaxial Lateral Overgrowth;ELO)あるいは MCE(Micro Chanel Epitaxy)が用いられた。この手法は 1980 年代前半に Vohl によって欠陥を含む基板の上にエピタキシャル成長した化合物半導体結晶の欠陥低減を目的に用いられ<sup>19</sup>、Nishinaga によって基板の結晶情報のみを伝搬し欠陥情報を排除する MCE として再定義された<sup>20</sup>。マスク上に横方向成長した領域、あるいは成長条件によって基板法線方向に伸ばした低欠陥結晶をデバイスに用いる方法である。Si 基板上に Ge 中間層を介して成長した GaAs の選択成長におけるストライプ方向を検討することで、下地で  $10^7 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$  台の転位密度を  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  台まで減少が可能であることが報告されている<sup>21</sup>。

上記に述べた基板の off 角や混晶中間層による格子定数の移行層としての中間層、応力補償層、選択成長等の技術を用いることで、Si 基板の上に他の ZB 構造の化合物半導体結晶成長でも、単一極性で、欠陥の低減した様々な ZB 構造化合物薄膜を得ることが可能となっている。このように欠陥を低減した薄膜を用いた FET(Field Effect Transistor)<sup>22</sup> や HBT(Heterojunction Bipolar Transistor)<sup>23</sup>等の電子デバイスがバルク基板上と比べて遜色ない性能を示している。また貫通転位密度  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  台の下地層を用いて転位に関して敏感なデバイスも LED(Light Emitting Diode)<sup>24</sup>や LD(Laser Diode)<sup>14</sup>等も作製されている。また選択成長を拡張した、InGaAs ナノワイヤを用いた高い  $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$  比( $\sim 10^8$ )および低  $I_{\text{OFF}}$  電流( $< 10 \text{ pA}\mu\text{m}^{-1}$ )の FET<sup>25</sup>が実現している。

1980 年代からの薄膜成長技術及びバルク結晶成長の進展によって ZB 構造の半導体で様々な発光波長の光デバイスを作製できるようになった。図 1.1 のバンドギャップに注目すると、ZB 構造の半導体は GaAs、InAs、InP が直接遷移であり、AlGaInP のような 4 元混

晶を作製することで波長制御できることがわかる。しかし AlGaAs 及び AlGaInP を代表する ZB 化合物混晶は、短波領域では AlP、GaP、AlAs のように間接遷移となってしまうため、直接遷移が得られかつ高品質な結晶成長が可能な混晶組成を制御することで、LD や LED 等の光デバイスが作製されているのである。ZB 構造化合物半導体を用いて、赤および赤外の LED、長距離通信用の GaInAsP 系の LD や CD で用いられる波長 780 nm の AlGaAs 系 LD 及び DVD で用いられている波長 650 nm の InGaP 系 LD 等のデバイスが実現している。

### 1.3 III 族窒化物半導体結晶の特徴

前節で述べたように ZB 構造の化合物半導体の結晶成長技術が進展し、様々なデバイスが実現したが、可視光領域、特に、青色～緑色領域で発光デバイスを作製するには異なる材料系が必要であった。このような可視光領域で光デバイスを実現しうる材料には、ZnSe 系混晶(ZnSSe、ZnMgSSe、ZnBeSSe)、ZnO 系混晶(ZnMgO、ZnCdO)、そして本研究で扱う III 族窒化物半導体がある。ZnSe は GaAs 基板と 0.26%の格子不整合度であり、結晶成長もこれまでの ZB 構造化合物半導体の知見を生かせることから、青緑色 LD の室温連続動作も実現したが<sup>26</sup>、長寿命化が難しく、信頼性の問題から商品化には至っていない。また ZnO 系混晶においては、ZnO 自体が発光デバイスとして魅力的な物性、高い励起子結合エネルギーを持つものの、混晶によるバンドギャップつまり波長制御が容易でないこと、また p 型ドーピングに関して多数の試みがあるものの、自己補償効果によって困難であることから ZnO を用いた可視光デバイスは実用化に至っていない<sup>27</sup>。

III 族窒化物半導体は GaN、InN 及び AlN からなる Wurtzite 構造の化合物半導体である。主に 1970 年代から III 族窒化物の結晶構造やバンドギャップが明らかになり、青色領域の発光デバイスのために関心を向けられた。GaN は自然界に単結晶が存在せず、人工的に結晶成長する必要がある。バルク結晶成長に関しては、近年では Na-flux 法を用いて高品質化及び大口径化の糸口が見えつつあるものの<sup>28,29</sup>、GaN の融点が約 2518℃と高いことや、窒素の解離圧が高い等の問題があり、Si や GaAs のように高品質で均一性の高い大口径単結晶基板の作製が困難である。つまりその物性を明らかにするには異なる基板上にヘテロエピタキシャル成長して結晶を得るしかなかった。しかし GaN 結晶の高品質化は容易ではなかった。まず、図 1.1 で示したように、前節で示した Ge 基板上 GaAs 成長のように格子定数が合う基板材料が少ないこと、また Si 基板上の SiGe 緩衝層のような同じ結晶対称性を持ち、混晶によって格子定数制御できるような系が少ない。つまり GaN を成長するために、中間

層を導入することで、緩和して格子定数を近づける手法を取らざるを得ないことがわかる。また成長用基板としても 1000°C 程度の高い成長温度に耐えられる安定な材料が好ましい。

初期の報告としては 1969 年に Maruska らが HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy)で GaN 単結晶を作製し、光吸収の実験から $\sim 3.39\text{eV}$  のバンドギャップを報告したのに続き<sup>30</sup>、1971 年に Pankove らが GaN MIS 型青色 LED<sup>31</sup>を報告したのを皮切りに青色デバイスを目指した研究が活発化した。しかしながら、当時 GaN の結晶性や表面平坦性が向上せず、また p 型伝導が得られない等の問題から 1970 年代から 1980 年代にかけては GaN に関する主に物性研究が続けられていたものの、他の材料が青色発光デバイスとして注目された。

一方で Akasaki らのグループは III 族窒化物半導体の結晶成長法として 1974 年の早い時期に MBE(Molecular Beam Epitaxy)法を採用し、更に加えて HVPE 法を併用し検討を続けた<sup>32</sup>。1981 年には MOVPE(Metal Organic Vapor Phase Epitaxy)法の、不可逆熱反応を用いる方法で逆反応がない点、成長速度および不純物ドーピング量、混晶組成がガス流量で制御可能な点、に着目して結晶成長法として採用し検討を始めた<sup>32</sup>。この MOVPE 法の選択が実を結び、1985 年に同グループの Amano によって低温( $\sim 500^\circ\text{C}$ )で成長した AlN 上に GaN を成長することで結晶性が向上することが見いだされた<sup>33</sup>。この undoped GaN は n 型の伝導特性を示すため、p 型の伝導制御の検討が行われ、Mg をドーパントとして用い低加速電子線照射(Low-Energy Electron Beam Irradiation:LEEBI)によって水素で不活性化した Mg ドーパントを活性化でき p 型伝導の GaN が得られることがわかり<sup>34</sup>、世界初の GaN pn 青色/紫外接合型 LED が実現した<sup>34</sup>。これらの基礎的な結果に加えて、InGaN 単結晶の作製<sup>35</sup>や熱処理による量産性に優れた p 型 GaN の作製<sup>36</sup>等の結果があり、窒化物半導体混晶を用いて工業的な青色発光 LED の作製が可能になったのである。これらの成果は転位密度が従来の GaAs 等の半導体と比べて高い GaN 上においても高効率な発光が可能な InGaN の発光特性によるところも大きい<sup>37</sup>。後に LD の電流注入による室温発振<sup>38,39</sup>をも実現し、窒化物半導体を用いた光デバイスは、LED を用いたディスプレイや照明、LD を用いた Blu-ray Disc への記録等、幅広い用途に用いられるようになっていく。窒化物半導体を用いた光デバイスの波長領域の拡大も続いている。紫外領域では、undoped AlN を発光層として用いた 210 nm 紫外 LED<sup>40</sup>や 336 nm 紫外 LD の室温パルス発振<sup>41</sup>が実現している。長波領域の緑色領域では LED において AlGaInP 混晶および AlGaInN 混晶を発光層に用いた場合の緑領域の低い発光効率が課題となっていたが、AlGaIn/InGaIn 系の量子井戸構造を用いることによる歪補償量子井戸構造で一定の改善が見られている<sup>42,43</sup>。また LD において半極性(20-21)GaN 基板上に 531 nm 室温パルス発振が得られている<sup>44</sup>。緑領域を超える長波領域では InGaIn 混晶を用いて赤色領域

である発光波長 600~740 nm の LED が複数報告されている<sup>45-47</sup>。窒化物半導体を用いたデバイスの応用は発光デバイスのみにとどまらず太陽光の幅広い域をカバーする AlGaInN 系混晶を用いた超高効率太陽電池等の受光デバイス<sup>48</sup>や、分極電界を利用した AlGaIn/GaN ヘテロ構造による電子デバイス<sup>49</sup>、酸化還元反応による水素生成用光触媒等<sup>50</sup>、多種多様なデバイスがこの材料系を用いて報告されている。

## 1.4 Si 基板上 GaN 結晶成長技術(“GaN-on-Si”)

### 1.4.1 Si 基板上高品質 GaN 成長の意義

1.1 節で述べたように Si 基板は 1970 年代にはすでに高品質大口径で安価な基板を作製する技術が商業化しており、III 族窒化物(AIN)を Si 基板上に成長させた報告が 1971 年にはすでになされていた<sup>51</sup>。しかし、その後サファイア基板上で低温バッファ層を用いた高品質 GaN 結晶が実現し、p 型ドーピングの報告がなされたため、その後は、GaN に関する研究の焦点はサファイア基板上に結晶成長された膜に向けられた。しかし、1990 年代から 2000 年代にかけて大量生産に向けての大口径化を考えた際のサファイア基板の基板価格の高さや、Si 基板のプロセス設備の転用が可能といった工業的なメリットから Si 基板上の GaN 成長に関する基礎技術の研究が急速に進んだ。本章では Si 基板上の GaN 結晶成長の特徴と問題点に関して述べる。

### 1.4.2 メルトバックエッチング

Si 基板上の GaN 成長の研究初期において課題となっていたのはメルトバックエッチング (melt-back etching) という現象である。これは Ga と Si が合金化し、エッチング反応を引き起こすことによって GaN 層が変質し、Si 基板が溶け出してしまう現象であると考えられている。GaN の変質、劣化は基板からの Si の熱拡散によるものという報告もいくつかあるものの、メルトバックエッチングは数ミクロンの円状範囲で起こっており、Si の熱拡散のみが原因で起こっている現象であるとは考えにくい<sup>52</sup>。メルトバックエッチングが起こった GaN 層の変質は EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)による組成分析によって詳しく調べられている。Honda らは円状の変質 GaN 層について EDX で調べ、Ga 濃度の減少および、Si 濃度の増加と微量の Al の存在を報告している<sup>53</sup>。Dadger らは変質した GaN 層の断面を TEM、EDX によって観察し、Ga-rich、Si-rich、SiN<sub>x</sub> など組成の異なる箇所が混在していることを

報告している<sup>54</sup>。

上記のメルトバックエッチングの起きる要因については諸説あるが、一つの物理化学的要因によるものではないと考えられている。Ga-Si の相図から 1000 度近い高温においても Si の Ga 中への溶解度は 1%程度であることから<sup>55</sup>、Si が GaN 中に拡散する要因とは考えにくい。成長過程における GaN 層中への Si の熱拡散による劣化や、GaN 層にかかる強い引っ張り歪から生じた微細なクラックを起点として、メルトバックエッチングが起こるとい説が有力なメカニズムとして受け入れられている。

### 1.4.3 Si 基板上 GaN 成長における中間層

上記に述べたメルトバックエッチングにより、Si 基板上に GaN を直接成長することは困難で GaN と Si の間に化学的に安定な中間層を用いるのが一般的である。表 1.1 に GaN と Si の格子定数差と熱膨張係数差を示した。Si(111)基板の格子定数は GaN より大きいため、成長中 GaN 膜に引っ張り歪が導入される。更に一般的な気相成長温度である 1000°C程度の温度域から室温まで降温する際にも GaN 膜に引っ張り歪が入る系であり、引っ張り歪を緩和して膜にクラックが入るのを防ぐ必要がある。これまでに中間層として、TiN<sup>56</sup>、HfN<sup>57</sup>、BP<sup>58</sup>、ZrB<sub>2</sub><sup>59</sup>、ScN<sup>60,61</sup>、ZnO<sup>62,63</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>64</sup>、SiC<sup>65-67</sup>等の様々な材料が報告されてきた。重要なのは熱膨張係数が大きい、あるいは格子定数が GaN より小さい材料を選ぶことによって GaN に圧縮歪を導入することであり、実際に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や SiC などの材料を用いることで、クラックフリーで品質の向上した Si 基板上 GaN 及び LED 作製の報告がある。しかしながら、上記のような新しい材料で中間層を作製するためには新しい前駆体ないしは成膜装置を用いる必要があり、工業的に広く用いられるには至っていない。

Si 基板上 GaN の成長において最も一般的に用いられているのが、AlN 中間層である。AlN は 2.88 eV/bond という高い結合エネルギーを持つ材料であり<sup>68</sup>、AlN の強固な結合で Si と GaN を分離することによって反応を防ぐことができると同時に Si の窒化を抑えることができる。また、AlN 上に GaN を成長する際に、格子定数の違いにより GaN に圧縮歪を加えることができ、クラックフリーの GaN が得られやすいことも利点である。

表 1.1 物性定数表<sup>69,70</sup>

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Si	AlN	GaN
結晶構造	コランダム	ダイヤモンド	ウルツ鉱	ウルツ鉱
格子定数(Å)	a=4.758	(111)換算 a=3.84	a=3.112	a=3.1892
	c=12.99		c=4.982	c=5.185
熱膨張係数( $10^{-6}/\text{K}$ )	$\Delta a/a=7.5$	$\Delta a/a=3.59$	$\Delta a/a=4.15$	$\Delta a/a=5.59$
			$\Delta c/c=5.27$	$\Delta c/c=3.17$
融点(K)	2050	1412	3273	1373
バンドギャップ(eV)	8.1-8.6	1.12	6.2	3.4

#### 1.4.4 Si のマイクロプロセッシングによる非極性 GaN 成長

GaN 選択成長の研究初期には選択成長した GaN 側面に表れる低指数面のファセットによって転位を曲げ、c 軸方向への転位の伝搬を防ぐ試みがなされた<sup>71-74</sup>。選択成長を含めた貫通転位密度低減技術によって GaN(0001)面を用いたデバイスの特性が向上する中、GaN(0001)面上 InGaN/GaN 量子井戸内に存在する分極電界による発光効率低下および波長シフトが問題となった<sup>75,76</sup>。2000 年に Takeuchi らは ZB 構造の GaInAs/GaAs 系で報告されていたような分極電界の面方位依存性を GaInN/GaN 系で計算し、それまでに用いられた(0001)面ではなく c 軸が成長面法線方向から傾いた非極性面を用いることで、InGaN/GaN 量子井戸内に存在する分極電界を低減できる可能性を初めて示した<sup>77</sup>。図 1.4 に混晶成長の際の a 軸 c 軸比に起因する角度の違いを考慮し計算した<sup>78</sup>GaN 上に成長した窒化物系混晶薄膜の分極の c 軸に対する傾斜角依存性を示した。自発分極の下地 GaN 層と混晶成長層の程度の違いはあるものの InGaN および AlGaIn を成長した場合いずれにおいても c 軸傾斜角が大きくなるにつれて分極低減していることがわかる。2000 年代に成長条件の検討による非極性面の平坦化および非極性面上 AlGaIn ないしは InGaIn 量子井戸成長に関する研究が盛んになり、非極性面上 LED の作製および特性が複数のグループで報告された<sup>79,80</sup>。しかしながら得られる GaN の非極性面方位としては、既存の基板の面方位によって限られていた。2002 年に Sawaki らのグループは図 1.5 に示すように Si の KOH エッチングによるマイクロプロセッシング<sup>81</sup>を用いて Si 基板の(111)面を任意の傾いた方位に作製し、GaN を(111)面から成長させることで、半極性面 GaN 成長が可能であることを見出し、(1-101)GaN を Si(001) 7° off 基板上に得た<sup>82</sup>。更に(1-101)面に続いて(11-22)面<sup>83</sup>及び(11-20)面<sup>84</sup>が同様の手法で得られること

を示した。この手法を用い、プロセスおよび成長条件を最適化することで図 1.5(a)の TEM 像に示すように成長初期にファセット面によって転位が曲がり、欠陥が少ない GaN 結晶が得られていることがわかる。また図 1.5(b)に示すように Si の {111} 面の基板法線方向からの傾き  $\theta_A$  と特定の GaN 半極性面の c 軸の基板法線方向からの傾き  $\theta_B$  を考えることで、任意の非極性面が成長可能である。同様なプロセスを用いて後にサファイア基板上でも非極性面成長が可能になった<sup>85</sup>。非極性面上では分極電界の低減のみではなく不純物取り込みや AlGaIn および InGaIn を成長する際の同一気相比条件下における固相比も異なる。上記に述べた Si 基板上およびサファイア基板上の結晶成長および光学特性の評価の検討、また [0001] 方向に成長したバルク GaN 基板の切り出し基板を用いた不純物取り込みの振舞に関する検討<sup>86</sup>がなされ、光学的特性や電気的特性の GaN 面方位依存性が明らかとなりつつある。

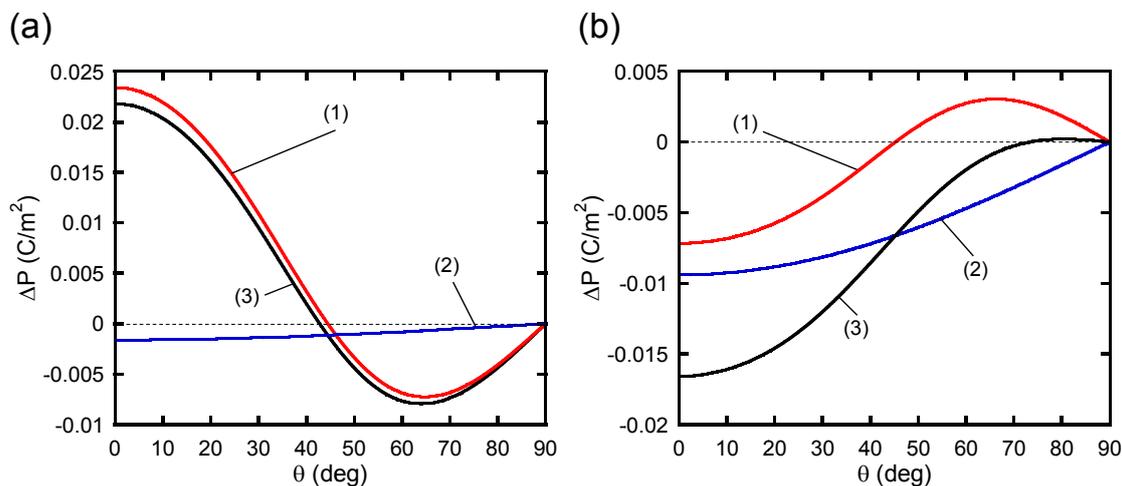


図 1.4 GaN 上に成長した窒化物系混晶薄膜の分極の c 軸に対する傾斜角依存性<sup>74</sup>：

(a)  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$ 、(b)  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$ (1)圧電分極、(2)自発分極、(3)圧電分極+自発分極)

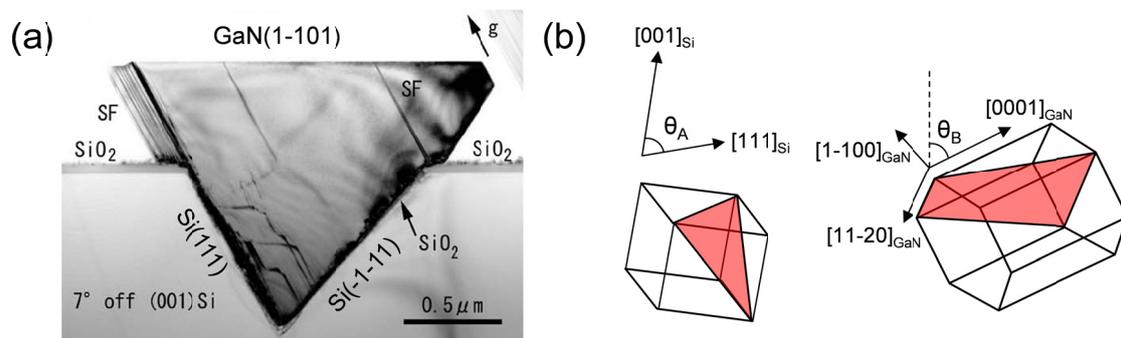


図 1.5 (a)KOH エッチングした 7° off Si(001)基板上(1-101)GaN の断面 TEM 像、

(b)Si および GaN の結晶方位関係模式図

#### 1.4.5 Si 基板上 GaN 成長に関する研究の歴史

主に 1990 年代後半からの Si 基板上 GaN(GaN-on-Si)に関する主に結晶品質向上の取り組みによって、現在では Sapphire 上 GaN と同等の結晶品質の GaN が Si 基板上に実現している。表 1.2 に 1990 年代後半からの GaN-on-Si の重要な報告をまとめた。1990 年代に関して MBE 法や MOVPE 法を用いて Si 基板上で最初の LED が報告されたが、GaN 膜にはクラックが入っており、結晶性の向上及びクラックフリー化が課題となっていた。1990 年代後半から 2000 年代にかけて AlGaIn および AlN 層による歪補償技術、具体的には GaN 膜中への低温 AlN 層の挿入や AlN/GaN 多層膜の初期成長、また選択成長によって、クラックフリー化が実現された。更に成長条件や in-situ SiNx mask によって GaN 層中の転位低減の努力が続けられ、2000 年代後半にかけては転位低減されたクラックフリー GaN-on-Si 上 LED の特性改善の報告がなされた。2010 年代には複数の企業によってサファイア基板上 LED と同等の出力を持った GaN-on-Si を用いた LED の生産が始まっている。Si 基板を残した横型 LED デバイスでは発光層の光のうち、およそ 4%しか取り出されないため<sup>87</sup>、GaN-on-Si を用いた LED デバイスの作製方法としては反射金属膜を成膜した保持用基板に張り合わせたのちに Si 基板をエッチングして取り去るプロセスが行われている<sup>88</sup>。

上記に述べた工業的な LED の生産はすべて Si(111)基板上に成長した c 面 GaN 上に行われている。異なる取組として前節で紹介した Si のマイクロマシンニングに用いられる KOH 溶液を利用した異方性エッチングを用いて Si(001)基板上に傾いた Si(111)面を作製し、半極性の GaN の実現および、Si 基板上半極性 GaN を用いた LED の低波長シフト特性および Droop の改善<sup>89</sup>が報告されている。

表 1.2 GaN-on-Si の歴史<sup>90</sup>

Year	Author	Subject	Growth method	Substrate
1986	Koide et al. <sup>91</sup>	First AlGa <sub>N</sub> growth on Si	MOVPE	Si(111)
1991	Takeuchi et al. <sup>92</sup>	First single crystalline GaN on Si with SiC	MOVPE	Si(111)
1993	Watanabe et al. <sup>93</sup>	single crystalline GaN on Si with AlN	MOVPE	Si(111)
1997	Guha et al. <sup>94</sup>	First GaN based LED on Si	MBE	Si(111)
1998	Kawaguchi et al. <sup>95</sup>	First GaN on Si with SAG	MOVPE	Si(111)
1999	Tran et al. <sup>96</sup>	GaN based LED on Si	MOVPE	Si(111)
1999	Ishikawa et al. <sup>97</sup>	Crack free GaN on Si (>1 μm) with AlGa <sub>N</sub> /AlN	MOVPE	Si(111)
2000	Yan et al. <sup>98</sup>	GaN based LED on Si with SAG	MBE and MOVPE	Si(111)
2000	Dadgar et al. <sup>99</sup>	Crack free GaN on Si (>1 μm) with LT-AlN inter layer	MOVPE	Si(111)
2002	Honda et al. <sup>100</sup>	Crack free GaN on Si (>1 μm) with SAG	MOVPE	Si(111)
2002	Honda et al. <sup>77</sup>	First Semipolar (10-11) GaN on Si	MOVPE	7°off Si (001)
2008	Schulz et al. <sup>101</sup>	GaN based LED on Si	MOVPE	Si(001)
2008	Tanikawa et al. <sup>78</sup>	First Semipolar (11-22) GaN on Si	MOVPE	Si(113)
2008	Hikosaka et al. <sup>102</sup>	First Semipolar GaN based LED on Si	MOVPE	7°off Si (001)
2008	Tanikawa et al. <sup>79</sup>	First Nonpolar (11-20) GaN on Si	MOVPE	Si(110)
2002- 2009	Several Authors <sup>103-107</sup>	Improved GaN based LED on Si	MOVPE	Si(111)
2010- 2012	Several Companies <sup>108-110</sup>	high output power GaN based LED based on GaN-on-Si	MOVPE	Si(111)

#### 1.4.6 異なる面方位の Si 基板上 GaN 成長

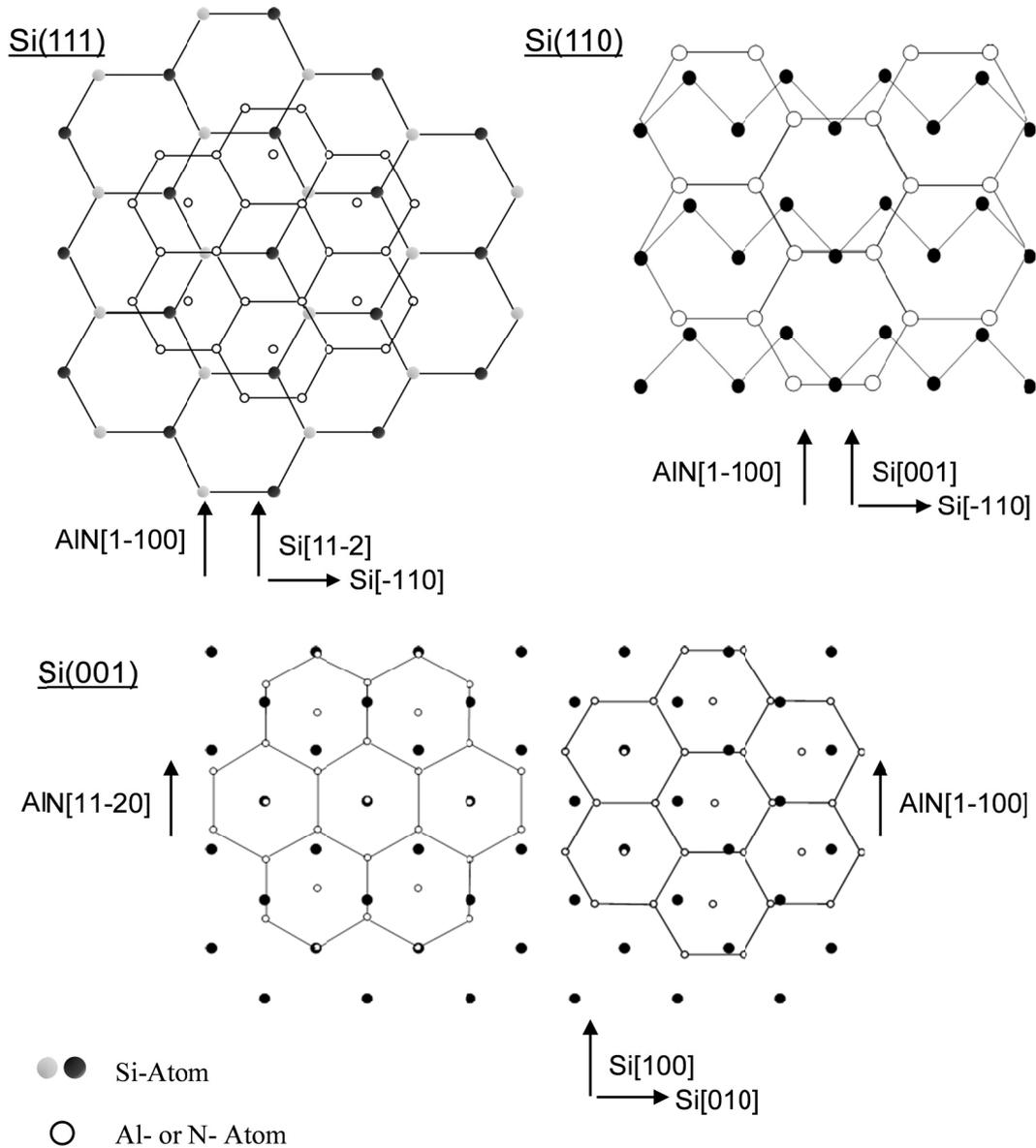


図 1.6 異なる面方位の Si 基板の原子配置<sup>111</sup>

前節までに述べたように AlN 中間層及び歪補償技術を用いて、Si 基板上にデバイス作製レベルの GaN 成長が可能になった。また Si のマイクロプロセッシングを用いて任意の非極性面の成長も可能となっている。しかしながら、表 1.2 に示したように報告されている GaN の成長面方位としては(111)面方位が主に用いられてきた。これは III 族窒化物の対称性と同様の Si(111)面方位に単一配向した GaN が得られやすいからである。図 1.6 に示した Si の異なる面方位(Si(111)、Si(110)、Si(001))の原子構造とこれまでに報告されている AlN との格子

整合関係を見ると Si(111)基板上が 19%の格子不整合度に対して、Si(110)では  $\text{AlN}[1-100]||\text{Si}[[001]$ 方向を考えた際0.7%と少ないことから、実際に Si(110)基板上では Si(111)基板上より少ない twist 半値幅の GaN 結晶成長が報告されている<sup>85</sup>。一方 1.1 節で述べた GaAs-on-Si と比べて Si(001)基板上の III 族窒化物半導体成長は報告数が少なく結晶品質も Si(111)基板上と比べて劣っている。これは Si(001)面と GaN(0001)面の対称性の違いによると考えられる。これまでの MOVPE 法を用いた報告では低温 AlN および高温 AlN を用いて GaN を成長が試みられている。低温で AlN を成膜した場合は Si{110}方向に対応する 4 方向の c 軸が傾いたドメインが成長してしまい、off 基板を用いた場合 1 つのドメインが支配的になるものの、他のドメインが依然として存在することが報告されている。また高温 AlN 成長の場合は just Si(001)基板を用いた場合は twist 方向が制御できずダブルドメインとなってしまう。off 基板を用い 1.1 節で述べたような高温水素雰囲気下のアニールによって表面のステップを制御して、膜上部では単一配向 GaN が得られることが報告されているが、X 線回折(X-ray Diffraction;XRD)の結果から、初期には複数のドメインが残っており、このことが特に GaN の twist 方向の結晶性を悪化させていると考えられている<sup>111</sup>。

## 1.5 GaN-on-Si の課題

これまで述べてきたように、1970 年代からの異種基板上の半導体結晶成長の知見を生かしながら、Si(111)基板上にデバイス作製レベルの GaN 単結晶成長が可能になり、大口径基板を用いた LED デバイスの大量生産が始まっている。一方でこれからの GaN-on-Si を考えた際に、いまだ解決すべき課題が残されている。以下にその課題をまとめる。

### (1)Si(001)基板上への GaN 成長技術

前節で Si(001)基板上 GaN 成長技術が十分に発展していないことを述べた。Si デバイスと GaN デバイスとの融合といったより高機能化されたデバイスの実現に加えて、Si(001)基板上に高品質な GaN が成長できれば、コスト面でも工業的に重要な意味を持つ。現在バルク Si インゴットは Si デバイス用の Si(001)基板用途として Si<001>方向に成長され作製されている。Si(111)基板は Si<001>方向に成長して作製されたバルクインゴットを軸方向から 54.7° 傾けて切り出すことで作製されており Si(001)基板より工程数が多い。また Si(111)基板の使用用途が一部の MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)と GaN 成長用に限られているために Si(111)基板の最大サイズ(200 mm)は LSI に用いられる Si(001)基板の最大サイズ(300 mm)

と比べて小さくなっている。この事実は、チップサイズが大きい LED や電子デバイスを作製するときに 1 ウエハ当たりのチップ数低下の原因となる<sup>112</sup>。更に LED デバイス作製の際に Si 基板をエッチングで取り去る際にも Si(001)面のエッチング速度が Si(111)基板上と比べて早いこともメリットである。

#### (2)Si 基板の光吸収

現在の、Si 基板上に GaN 及びデバイス構造を成長したのちに支持基板に張り合わせる製造プロセスでは、余分な工程が増えるために、コスト高や歩留り低下をもたらすことは明らかである。これまでに、DBR(Distributed Bragg Reflector)をデバイス構造と Si 基板間に成長する試みが複数報告されているが<sup>113,114</sup>、窒化物混晶系で DBR を成長するには混晶間の屈折率差を大きく取れないために、30pair 以上の多層膜の成長が必要となり、LED 等のデバイスには適用できない。また、DBR 層の膜厚が厚くなるにつれて、クラックや反り等も抑制するように構造を最適化しなければならないため、今までのところ困難である。

#### (3)高電流駆動時の発光効率低減

窒化物半導体を用いた LED に顕著に発現する現象として高電流注入時における発光効率の低減(Droop)がある。Droop の原因に関してはいまだ完全に原因は解明されていないが、主に高注入時の Auger 過程と量子井戸からの漏れ電流が原因として考えられている<sup>115</sup>。この Droop に対して、電子ブロック層の最適化、正孔移動度の向上や、半極性 GaN 面の利用等の試みが行われ、一定の効果は得られているが、いまだ本質的な解決には至っていない。そこでこのような Droop はある程度存在するものとして、大きいデバイスサイズを用いる、ナノワイヤ等を成長してデバイス表面積を広げる等の手法で、電流注入密度を下げ、実効的な発光強度を上げる試みも行われ始めている。

#### (4)GaN デバイスと Si デバイスの融合による高機能化

30 年近い歴史がある GaAs-on-Si では GaAs の結晶性は大幅に向上し、バルク結晶上と比べて遜色ない(当時)、デバイス動作が得られている一方で、GaAs 光デバイスと Si 電子デバイスを同時に動作させ、組み合わせる用いるいわゆる光電子回路(Optical Electrical Integrated Circuit;OEIC)は実用化に至っていない。この原因として、高品質 GaAs を成長する際に、成膜する中間層が 10 $\mu$ m と厚いために、GaAs と Si を同時露光する際に解像度が低くなるといった問題や Si デバイス作製後にこのような化合物半導体を低温プロセスで高品質に結晶成長する技術がないといった問題が考えられる。このような GaAs-on-Si を用いた OEIC の課題を踏まえて考えると、窒化物半導体ではまず用いられる中間層が薄く、転位密度が GaAs 系半導体と比べて高い状態でも(10<sup>8</sup>~10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup>)、比較的高い発光効率の LED が得られること

が利点であり、また近年低温成膜による LED 作製<sup>39</sup>も可能になっていることから、効果的な中間層を用いることで様々な用途の GaN デバイスと Si デバイスとの融合で OEIC のみならず、MEMS 等の Si デバイスと窒化物半導体光デバイスの融合による高機能デバイスの実現が期待される。

## 1.6 本研究の目的と本論文の構成

以上に述べたような工業的、更には応用的な GaN-on-Si の課題を顧みて、本研究では以下に述べるような目的を掲げた。

### (1) Si(001)基板上単結晶 GaN 実現に向けた中間層成長技術の開発

ここで述べた Si(001)基板上単結晶 GaN 実現とは Si(001)面にエピタキシャルに配向した中間層を用いて単一配向した GaN 結晶を得ることである。このような中間層ができれば、これまでの報告にあるような成長前のプロセスは必要なくなり、デバイス作製における汎用性が広がると考えられる。また GaAs-on-Si のように格子定数を徐々に変えていく中間層の形態では必然的に GaAs の上面から Si までの距離が遠くなってしまいが、GaN の場合では低温 AlN および低温 GaN 中間層の初期の成功にも見て取れるように、薄い膜厚の中間層を用いることでデバイスが実現している。本研究ではこれまでに報告の少ない Si(001)基板上 GaN 成長に対して、新しい方式で中間層の成長を試み、GaN 単結晶あるいは結晶品質の向上した GaN を得ることを目的の一つとする。

Si(001)基板上に高品質な GaN 単結晶成長が実現すれば、大口径 Si(001)ウエハの特徴を生かして、LED チップサイズを大きくして電流密度が低い状態でも高い光出力を得ることができる。これは上記で述べた本質的な Droop の解決とは言えないが一つの解といえる。また、Si(001)基板上に成長した単結晶 GaN を用いたデバイス構造を用いてさらに進んだデバイスも考えられる。Si 半導体では一般的に(111)面のエッチングレートが他の方位に比べて遅いために<sup>116</sup>、GaN を成長したウエハを裏面からエッチングすることで、GaN 裏面に様々な機能を持たせた膜を成膜させることも可能である。このような GaN を露出した架橋構造を作ることで、裏面に反射膜を製膜し光取り出し効率を高めた LED や、MEMS<sup>117,118</sup>、更には GaN の生体適合性<sup>119</sup>を生かしたバイオセンサー<sup>120,121</sup>等の洗練されたデバイスの実現が期待される。

### (2) Si 基板上 DBR 成長および光閉じ込め構造を用いた新規デバイス作製技術の開発

前節で述べたような Si と GaN 間に反射膜を成長することによる LED の光取り出し効率

向上の効果と加えて、Si 基板上に反射率の高い DBR を成長することができれば、図 1.7 に示すようなより進んだデバイス、RC(Resonant Cavity)-LED や VCSEL(Vertical Cavity Surface Emitting Laser)等のデバイス作製の足掛かりとなり、窒化物半導体系の可視光デバイスを用いた新しい光通信等の応用が可能になると思われる。

以上の目的を実現するために、本論文は図 1.8 に示すように GaN 系光デバイス+Si デバイス融合を目指した発展型成長技術と銘打って Si(001)基板上の GaN 成長における中間層成長技術および Si 基板上の光閉じ込め構造の作製技術の確立に取り組んだ。本章は 7 章から構成されており、以下に各章の内容をまとめ、全体の構成を示す。

第 2 章では本研究で用いた各結晶成長法の特徴と実験装置の構成、実験プロセスの概要および主な結晶評価法に関して述べる。

第 3 章ではスパッタリング法を用いた Si(001)基板上の中間層の最適化を Al と Ti の異なる金属初期配向層を用いて行った。

第 4 章では得られた Si 基板上スパッタリング中間層上 GaN の選択成長法を用いた結晶品質向上および転位低減に関して述べる。

第 5 章では AlN と GaN の熱分解温度の違いを利用した DBR の成長と、DBR の反射率評価および DBR 上の GaN および InGaN/GaN 成長に関して述べる。

第 6 章では Si 基板上に作製した架橋 AlN 構造上に GaN マイクロディスクを作製し、その発光特性に関して述べる。

第 7 章では本論文で行った研究に関して総括し、残された課題とこれからの展望に関して述べる。

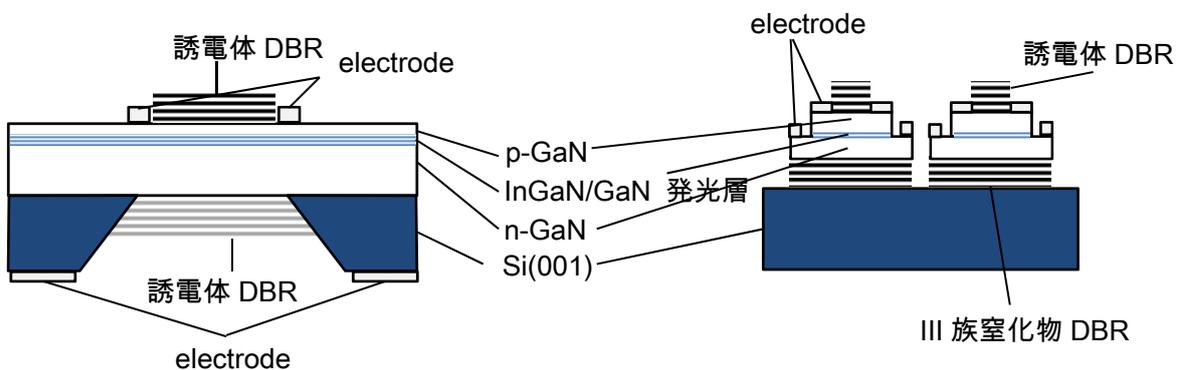


図 1.7 Si(001)基板上に成長した GaN を基盤とする III 族窒化物デバイスの概念図

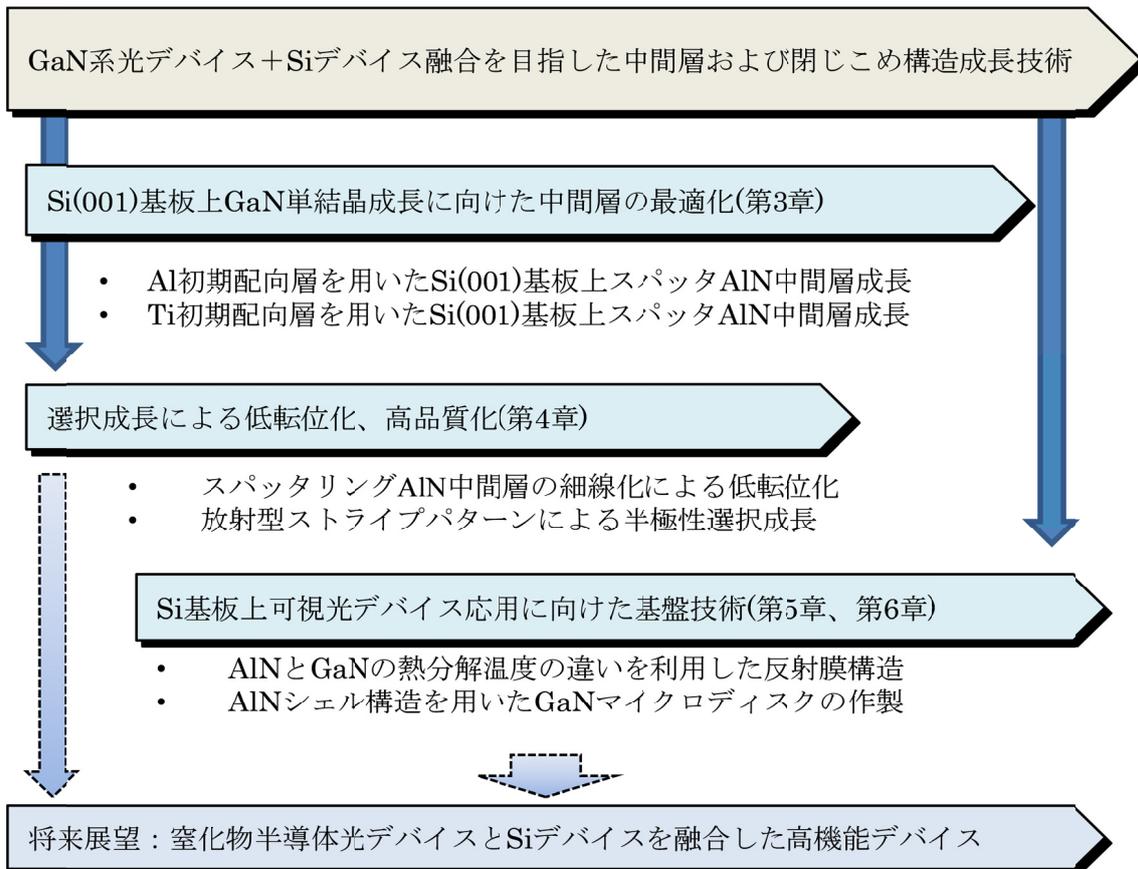


図 1.8 本研究の流れと論文構成

## 参考文献

- <sup>1</sup> 福田承生;バルク単結晶の最新技術と応用開発, p.11-30 (シーエムシー出版, 2006).
- <sup>2</sup> J. Bardeen and W. H. Brattain, Phys. Rev. **74**, 230 (1948).
- <sup>3</sup> Hand book of crystal growth, edited by D. T. J. Hurle, Vol. 1a, pp. 26-36 (Elsevier, 1993).
- <sup>4</sup> 独立行政法人 物質・材料研究機構; 元素戦略アウトブック, p.6-27 (2007).
- <sup>5</sup> J. S. Kilby, US Patent, 3138743 filed Feb. 6, 1959.
- <sup>6</sup> R. N. Noice, US Patent, 2981877 filed July 30, 1959.
- <sup>7</sup> 2013 国際半導体技術ロードマップ(ITRS) 電子情報技術産業協会 (JEITA)和訳概要 p. 8.
- <sup>8</sup> I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. **89**, 5815 (2001).
- <sup>9</sup> I. Vurgaftman and J. R. Meyer, J. Appl. Phys. **94**, 3675 (2003).
- <sup>10</sup> W. Guter, J. Schöne, S. P. Philipps, M. Steiner, G. Siefer, A. Wekkeli, E. Welsler, E. Oliva, A. W. Bett, and F. Dimroth, Appl. Phys. Lett. **94**, 223504 (2009).
- <sup>11</sup> J. F. Geisz and D. J. Friedman, Semicond. Sci. Technol. **17**, 769 (2002).
- <sup>12</sup> H. Yonezu, Semicond. Sci. Technol. **17**, 762 (2002).
- <sup>13</sup> Y. B. Bolkhovityanov, O. P. Pchelyakov, Physics Uspekhi **51**, 437 (2008).
- <sup>14</sup> M. E. Groenert, C. W. Leitz, A. J. Pitera, V. Yang, H. Lee, R. J. Ram, and E. A. Fitzgerald, J. Appl. Phys. **93**, 362 (2003).
- <sup>15</sup> H. C. Luan, D. R. Lim, K. K. Lee, K. M. Chen, J. G. Sandland, K. Wada, and L. C. Kimerling, Appl. Phys. Lett. **75**, 2909 (1999).
- <sup>16</sup> L. Colace, G. Masini, G. Assanto, H.-C. Luan, K. Wada, and L. C. Kimerling, Appl. Phys. Lett. **76**, 1231 (2000).
- <sup>17</sup> Y. Takano, T. Kururi, K. Kuwahara, and S. Fuke, Appl. Phys. Lett. **78**, 93 (2001).
- <sup>18</sup> B. D. Joyce and J. A. Baldrey, Nature **195**, 485 (1962).
- <sup>19</sup> P. Vohl, J. Cryst. Growth **54**, 101 (1981).
- <sup>20</sup> T. Nishinaga, J. Cryst. Growth **237**, 1410 (2002).
- <sup>21</sup> B-Y. Tsaun, R. W. McClelland, J. C. C. Fan, R. P. Gale, J. P. Salerno, B. A. Vojak, and C. O. Bozler, Appl. Phys. Lett. **41**, 347 (1982).
- <sup>22</sup> K. Eisenbeiser, R. Emrick, R. Droopad, Z. Yu, J. Finder, S. Rockwell, J. Holmes, C. Overgaard, and W. Ooms, IEEE Electron. Device Lett. **23**, 300 (2002).
- <sup>23</sup> K. L. Lew, S. F. Yoon, W. K. Loke, H. Tanoto, C. L. Dohrman, D. M. Isaacson, and E. A. Fitzgerald, J. Vac. Sci. Technol. B **25**, 902 (2007).
- <sup>24</sup> K. Chilukuri, M. J. Mori, C. L. Dohrman and E. A. Fitzgerald, Semicond. Sci. Technol. **22**, 29 (2007).
- <sup>25</sup> K. Tomioka, M. Yoshimura, and T. Fukui, Nature **191**, 488 (2012).
- <sup>26</sup> N. Nakayama, S. Itoh, T. Ohata, K. Nakano, H. Okuyama, M. Ozawa, A. Ishibashi, M. Ikeda, and Y. Mori, Electron Lett. **29**, 1488 (1993).
- <sup>27</sup> Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).
- <sup>28</sup> M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 05FA06 (2014).
- <sup>29</sup> 皿山正二、科学技術動向 2008 年 11 号.
- <sup>30</sup> H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969).
- <sup>31</sup> J. I. Pankove, E. A. Miller, J. E. Berkeyheiser, RCA Review **32**, 383 (1971).
- <sup>32</sup> 吉川明彦監修; 窒化物半導体のあけぼの pp. 3 -36 (培風館, 2013).
- <sup>33</sup> H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
- <sup>34</sup> H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2112 (1989).

- 
- <sup>35</sup> N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki and A. Katsui, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2251 (1991).
- <sup>36</sup> S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** L139 (1992).
- <sup>37</sup> S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B. A. Haskell, A. Chakraborty, T. Koyama, P. T. Fini, S. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, U. K. Mishra, S. Nakamura, S. Yamaguchi, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Han, and T. Sota, *Nature Mater.* **5**, 810 (2006).
- <sup>38</sup> S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L74 (1996).
- <sup>39</sup> I. Akasaki, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike, H. Amano, *Electron. Lett.* **32**, 1105 (1996).
- <sup>40</sup> Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, *Nature* **441**, 325 (2006).
- <sup>41</sup> H. Yoshida, Y. Yamashita, M. Kuwabara, and H. Kan, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 241106 (2008).
- <sup>42</sup> R. Hashimoto, J. Hwang, S. Saito, and S. Nunoue, *Phys. Stat. Sol. C* **10**, 1529 (2013).
- <sup>43</sup> R. Hashimoto, J. Hwang, S. Saito, and S. Nunoue, *Phys. Status Sol. C* **11**, 628 (2014).
- <sup>44</sup> Y. Enya, Y. Yoshizumi, T. Kyono, K. Akita, M. Ueno, M. Adachi, T. Sumitomo, S. Tokuyama, T. Ikegami, K. Katayama, and T. Nakamura, *Appl. Phys. Express* **2**, 082101 (2009).
- <sup>45</sup> K. Ohkawa, T. Watanabe, M. Sakamoto, A. Hirako, M. Deura, *J. Cryst. Growth* **343**, 13 (2012).
- <sup>46</sup> E. Nakamura, K. Ueno, J. Ohta, H. Fujioka, and M. Oshima, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 051121 (2014).
- <sup>47</sup> J. I. Hwang, R. Hashimoto, S. Saito, and S. Nunoue, *Appl. Phys. Express* **7**, 071003 (2014).
- <sup>48</sup> 吉川明彦 監修; 窒化物半導体のあけぼの pp. 362-374 (培風館, 2013).
- <sup>49</sup> M. A. Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson, W. J. Schaff, J. W. Burm, and M. S. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1121 (1994).
- <sup>50</sup> K. Fujii, T. Karasawa, and K. Ohkawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L139 (2005).
- <sup>51</sup> H. M. Manasevit, F. M. Erdmann, and W. J. Simpson, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1864 (1971).
- <sup>52</sup> *Vacuum Science and Technology; Nitrides as seen by the technology*, pp. 200-201, Editors: T. Pascova, B. Monemar, Published by Research Signpost (2002).
- <sup>53</sup> Y. Honda, M. Okano, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, *Phys. Stat. Sol. C* **2**, 2125 (2005).
- <sup>54</sup> A. Krost, A. Dadgar, *Mat. Sci. Eng B* **93**, 77 (2002).
- <sup>55</sup> M. K. Sunkara, S. Sharma, R. Miranda, G. Lian, E. C. Dickey, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1546 (2001).
- <sup>56</sup> N. C. Chen, W. C. Lien, C. F. Shih, P. H. Chang, T. W. Wang, and M. C. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 191110 (2006).
- <sup>57</sup> R. Armitage, Q. Yang, H. Feick, J. Gebauer, E. R. Weber, S. Shinkai, and K. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1450 (2002).
- <sup>58</sup> S. Nishimura, and K. Terashima, *Mat. Sci. Eng. B* **82**, 25 (2001).
- <sup>59</sup> J. Tolle, R. Roucka, I. S. T. Tson, C. Ritter, P. A. Crozier, A. V. G. Chizmeshya, and J. Kouvetakis, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2398 (2003).
- <sup>60</sup> J. Huang, Z. Ye, L. Wang, J. Yuan, B. H. Zhao, and H. M. Lu *Solid-State Electron.* **46**, 1231 (2002).
- <sup>61</sup> M. A. Moram, M. J. Kappers, T. B. Joyce, P. R. Chalker, Z. H. Barber, and C. J. Humphreys, *J. Cryst. Growth* **308**, 302 (2007).
- <sup>62</sup> R. Paszkiewicz, B. Paszkiewicz, M. Wosko, A. Szyszka, L. Marciniak, J. Prażmowska, W. Macherzyński, J. Serafińczuk, J. Kozłowski, M. Tlaczala, J. Kováč, I. Novotný, J. Škriniarová, and D. Haško, *J. Cryst. Growth* **310**, 4891 (2008).
- <sup>63</sup> B. Y. Man, C. Yang, H. Z. Zhuang, M. Liu, X. Q. Wei, H. C. Zhu, and C. S. Xue, *J. Appl. Phys.* **101**, 093519 (2007).
- <sup>64</sup> W. E. Fenwick, A. Meltron, T. Xu, N. Li, C. Summers, M. Jamil, and I. T. Ferguson, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 222105 (2009).

- 
- <sup>65</sup> T. Takeuchi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki, and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* **115**, 634 (1991).
- <sup>66</sup> H. M. Liaw, R. Venugopal, J. Wan, R. Doyle, P. L. Fejes, and M. R. Melloch, *Solid-State Electron* **44**, 685 (2000).
- <sup>67</sup> J. Komiyama, Y. Abe, S. Suzuki, and H. Nakanishi, *J. Appl. Phys.* **100**, 033519 (2006).
- <sup>68</sup> W. A. Harrison; *Electronic Structure and Properties of Solids*, pp175-176 (Dover, New York, 1980).
- <sup>69</sup> 高橋 清 監修; ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス pp. 84-98 (森北出版, 2006).
- <sup>70</sup> <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html>
- <sup>71</sup> Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu, N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **144**, 133 (1994).
- <sup>72</sup> S. Gradečak, P. Stadelmann, V. Wagner, and M. Ilegems, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4648 (2004).
- <sup>73</sup> R. Datta and C. J. Humphreys, *Phys. Stat. Sol. C* **3**, 1750 (2006).
- <sup>74</sup> K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, T. Maeda, *J. Cryst. Growth* **221**, 316 (2000).
- <sup>75</sup> T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L382 (1997).
- <sup>76</sup> J. S. Im, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz and A. Hangleiter, *Phys. Rev. B* **57** (1998) R9435.
- <sup>77</sup> T. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 413 (2000).
- <sup>78</sup> P. Bigenwald, B. Gil, F. Benharrats, K. Zitouni, and A. Kadri, *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024009 (2012).
- <sup>79</sup> A. Chakraborty, B. A. Haskell, S. Keller, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5143 (2004).
- <sup>80</sup> N. F. Gardner, J. C. Kim, J. J. Wierer, Y. C. Shen, and M. R. Krames, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 111101 (2005).
- <sup>81</sup> M. Shikida, K. Sato, K. Tokoro, D. Uchikawa, *Sens. Actuators* **80**, 179 (2000).
- <sup>82</sup> Y. Honda, N. Kameshiro, M. Yamaguchi, N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **242**, 82 (2002).
- <sup>83</sup> T. Tanikawa, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, *Phys. Stat. Sol. C* **5**, 2966 (2008).
- <sup>84</sup> T. Tanikawa, D. Rudolph, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **310**, 4999 (2008).
- <sup>85</sup> N. Okada, Y. Kawashima, and K. Tadatomo, *Appl. Phys. Express* **1**, 111101 (2008).
- <sup>86</sup> S. C. Cruz, S. Keller, T. E. Mates, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, *J. Cryst. Growth* **311**, 3817 (2009).
- <sup>87</sup> D. Zhu, C. McAleese, M. Häberlen, C. Salcianu, T. Thrush, M. Kappers, A. Phillips, P. Lane, M. Kane, D. Wallis, T. Martin, M. Astles, N. Hylton, P. Dawson, and C. Humphreys, *J. Appl. Phys.* **109**, 014502 (2011).
- <sup>88</sup> T. Chen, Y. Wang, P. Xiang, R. Luo, M. Liu, W. Yang, Y. Ren, Z. He, Y. Yang, W. Chen, X. Zhang, Z. Wu, Y. Liu, and B. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 241112 (2012).
- <sup>89</sup> 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, *Appl. Phys. Express* **4**, 012105 (2011).
- <sup>90</sup> D. Zhu, D. J. Wallis, and C. J. Humphreys, *Rep. Prog. Phys.* **76**, 106501 (2013).
- <sup>91</sup> Y. Koide, H. Itoh, N. Sawaki, I. Akasaki, and M. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1956 (1986).
- <sup>92</sup> T. Takeuchi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki, and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* **115**, 634

---

(1991).

<sup>93</sup> A. Watanabe, T. Takeuchi, K. Hirose, H. Amano, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* **128**, 391 (1993).

<sup>94</sup> S. Guha and N. A. Bojarczuk *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1487 (1998).

<sup>95</sup> Y. Kawaguchi, Y. Honda, H. Matsushima, M. Yamaguchi, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L966 (1998).

<sup>96</sup> C. A. Tran, A. Osinski, R. F. Karlicek Jr., and I. Berishev, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1494 (1999).

<sup>97</sup> H. Ishikawa, G.-Y. Zhao, N. Nakada, T. Egawa, T. Jimbo, and M. Umeno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L492 (1999).

<sup>98</sup> J. W. Yang, A. Lunev, G. Simin, A. Chitnis, M. Shatalov, M. A. Khan, J. E. V. Nostrand, and R. Gaska, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 273 (2000).

<sup>99</sup> A. Dadgar, J. Bläsing, A. Diez, A. Alam, M. Heuken, and A. Krost, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1183 (2000).

<sup>100</sup> Y. Honda, Y. Kuroiwa, M. Yamaguchi, N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **242**, 77 (2002).

<sup>101</sup> F. Schulze, A. Dadgar, A. Krtischil, C. Hums, L. Reissmann, A. Diez, J. Christen, and A. Krost, *Phys. Stat. Sol. C* **5**, 2238 (2008).

<sup>102</sup> T. Hikosaka, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, *Phys. Stat. Sol. C* **5**, 2234 (2008).

<sup>103</sup> A. Dadgar, M. Poschenrieder, J. Bläsing, K. Fehse, A. Diez, and A. Krost, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3670 (2002).

<sup>104</sup> T. Egawa, T. Moku, H. Ishikawa, K. Ohtsuka, and T. Jimbo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L663 (2002).

<sup>105</sup> B. S. Zhang, H. Liang, Y. Wang, Z. H. Feng, K. W. Ng, and K. M. Lau, *J. Cryst. Growth* **298**, 725 (2007).

<sup>106</sup> H. Ishikawa, T. Jimbo, and T. Egawa, *Phys. Status Solidi C* **5**, 2086 (2008).

<sup>107</sup> W. E. Fenwick, A. Meltron, T. Xu, N. Li, C. Summers, M. Jamil, and I. T. Ferguson, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 222105 (2009).

<sup>108</sup> <http://www.ledsmagazine.com/articles/2012/06/lattice-power-plessey-press-forward-with-gan-on-silicon-led-production.html>

<sup>109</sup> <http://www.ledsmagazine.com/articles/2012/03/bridgelux-and-chevron-partner-on-led-street-lights-announce-california-installations.html>

<sup>110</sup> <http://ledsmagazine.com/news/9/1/19>

<sup>111</sup> A. Dadgar, F. Schulze, M. Wienecke, A. Gadanez, J. Bläsing, P. Veit, T. Hempel, A. Diez, J. Christen, and A. Krost, *New J. Phys.* **9**, 389 (2007).

<sup>112</sup> <http://www.ledsmagazine.com/articles/print/volume-10/issue-2/features/manufacturing-leds-on-large-diameter-substrates-what-s-the-holdup-magazine.html>

<sup>113</sup> M. A. Mastro, R. T. Holm, N. D. Bassim, C. R. Eddy, Jr., D. K. Gaskill, R. L. Henry, and M. E. Twigg, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 241103 (2005).

<sup>114</sup> H. Ishikawa, B. Zhang, K. Asano, T. Egawa, and T. Jimbo, *J. Cryst. Growth* **272**, 322 (2004).

<sup>115</sup> G. B. Lin, D. Meyaard, J. Cho, E. F. Schubert, H. Shim, and C. Sone, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 161106 (2012).

<sup>116</sup> M. Shikida, K. Sato, K. Tokoro, and D. Uchikawa, *Sensors and Actuators* **80**, 179 (2000).

<sup>117</sup> V. Cimalla, J. Pezoldt, and O. Ambacher, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 6386 (2007).

<sup>118</sup> M. Wakui, H. Sameshima, F.-R. Hu, and K. Hane, *Microsystem Technologies*, **17**, 109 (2011).

<sup>119</sup> C. M. Foster, R. Collazo, Z. Sitar, and A. Ivanisevic, *Langmuir* **29**, 8377 (2013).

<sup>120</sup> T. Kim, J. G. McCall, Y. H. Jung, X. Huang, E. R. Siuda, Y. Li, J. Song, Y. M. Song, H. A. Pao, R. H. Kim, C. Lu, S. D. Lee, I. S. Song, G. Shin, R. A. Hasani, S. Kim, M. P. Tan, Y. Huang, F. G.

---

Omenetto, J. A. Rogers, and M. R. Bruchas, *Science* **340**, 211 (2013).

<sup>121</sup> M. Mortellaro and A. DeHennis, *Biosensors and Bioelectronics* **61**, 227 (2014).

## 第2章 Si 基板上への結晶成長手法および結晶評価技術

### 2.1 はじめに

本研究では Si 基板上に III 族窒化物半導体を成長するにあたって、PVD(Physical Vapor Deposition)プロセスと CVD(Cheical Vapor Deposition)プロセスをそれぞれの特徴に応じて用いた。表 2.1 に(2.1)式を用いて計算した窒化物半導体で異種基板上薄膜成長に用いられるプロセスの成長圧力及び平均自由行程を示した<sup>1</sup>。(2.1)式において  $n$  は気体分子の密度、 $r_0$  は気体分子の半径である。計算は窒素分子に関して行った。気体分子の PVD では蒸発やスパッタといった物理的な手段で発生した原料粒子が基板上に輸送され成長が進むために、成長圧力を低くすることで、原料粒子の衝突を少なくし輸送効率を上げる。成長の目的や原料種によっても異なるが、MBE では数 10 km 以上の平均自由行程であるために原料粒子は衝突なしに分子線として基板に到達するのに対して、スパッタリングでは数 cm オーダーの平均自由行程であり粒子同士の散乱過程が成膜に関わってくる。CVD では成長圧力が PVD と比べて高いために、気相中の原料の拡散過程が成膜に関わるという違いがある。本研究では、Si デバイスプロセスとの親和性を考え、PVD 及び CVD の中から工業的に最も広く用いられている MOVPE 法およびマグネトロンスパッタリングを結晶成長法として選択した。本章では、本研究で用いた結晶成長法及び評価法に関して述べる。

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi r_0^2} \quad (2.1)$$

表 2.1 主な窒化物半導体薄膜成長法と成長圧力及び平均自由行程<sup>1</sup>

Methods for film growth	Pressure (Pa)	Mean Free Path (m)
PVD		
- MBE	$10^{-8} \sim 10^{-7}$	$10^5 \sim 10^6$
- Magnetron Sputtering	$10^{-1} \sim 1$	$10^{-2} \sim 10^{-1}$
CVD		
- HVPE	$10^3 \sim 10^5$	$10^{-7} \sim 10^{-5}$
- MOVPE	$10^3 \sim 10^5$	$10^{-7} \sim 10^{-5}$

## 2.2 マグネトロンスパッタリング(Magnetron Sputtering)

磁場による電子の  $E \times B$  ドリフトによって2次電子の寿命を長くし、電離効率を上げるマグネトロンスパッタリングの原理は1936年に Penning によって発見され<sup>2</sup>、1960年代に Kay らによってその原型が改良された<sup>3</sup>。カソードの形状としては研究初期には円筒状や円錐状の形状の原料が用いられていたが、のちに平板原料を用いたマグネトロンスパッタリングが用いられるようになった。平板マグネトロンスパッタリングは1950年代～60年代に水銀アークランプ<sup>4</sup>やイオンポンプ<sup>5</sup>用途として報告が古くからなされていたが、それから期間を置いて1970年代には原料堆積に主眼を置いて再度用いられるようになり、1970年代後半には薄膜堆積用途として装置開発が進み工業的生産に用いられるに至った。1980年代にはスパッタリングを用いた成膜において異なるターゲットを用いた場合のスパッタ率や飛散粒子のエネルギー分布や種類に関する研究が精力的に行われた。図2.1にスパッタリング成膜のターゲットにおける飛散粒子種とスパッタリング過程を示した。(1)に示すようにイオンのターゲット表面の衝突によって中性粒子を中心にさまざまな飛散粒子が発生する。また(2)に示すように、(a)一次反跳、(b)高次反跳、(c)後方散乱等の複数の過程が存在するためモンテカルロシミュレーション(TRIM<sup>6</sup>)によって飛散粒子のエネルギーやスパッタ率が様々な金属に関して調べられまとめられている<sup>7</sup>。このようなターゲットからはじき出された原子は対向する基板に輸送される。この輸送過程に関しては、初期反跳粒子のエネルギー分布を仮定し、モンテカルロシミュレーションをベースとした計算で様々な場合に関して報告されている<sup>8</sup>。本研究ではターゲット初期粒子のエネルギーを高く保ったまま基板に供給するため安定してプラズマが成膜できる最小 Ar 流量(0.13 Pa)条件下で金属配向層の成膜を行った。

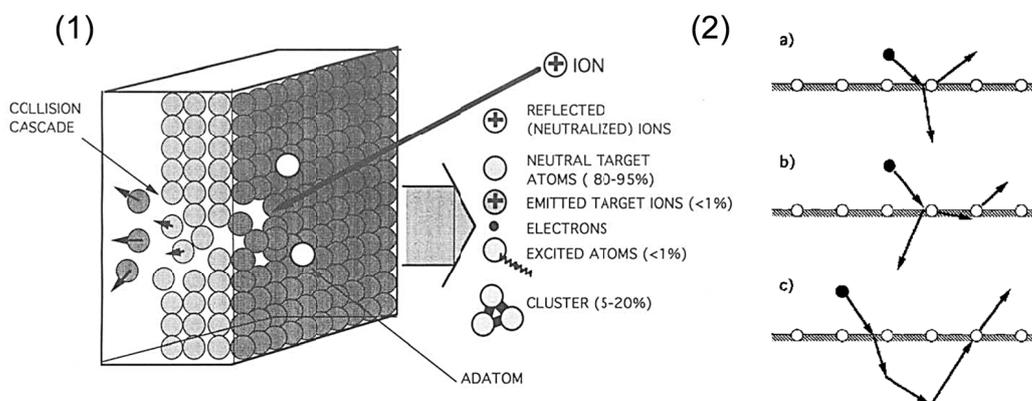


図 2.1 スパッタリング成膜における飛散粒子種(1)とスパッタリング過程(2)<sup>9</sup>

マグネトロンスパッタリングは MOVPE 等の CVD(Chemical Vapor Deposition)と異なり物理的なイオンのターゲットへの衝突により、ターゲットを構成する原子が叩き出され、対向する基板に成膜が行われる PVD(Physical Vapor Deposition)の形で成膜が進むことが多い。スパッタリングを用いて結晶成長を行うことで、CVD では前駆体の生成が難しいような高融点材料の成膜や、N<sub>2</sub>や O<sub>2</sub> ガスの導入により酸化物、窒化物等の化合物の成膜が可能であることから、様々な Si 基板上中間層の成膜が報告されている。本研究ではマグネトロンスパッタリングを用いて金属初期配向層および AlN 中間層の結晶成長を行った。

表 2.2 に本研究で中間層として用いた材料系の物性定数を示した。スパッタリング法を用いた結晶の成長形式に関しては、1980 年代後半に Thornton によって成膜温度と各材料の融点との比(T/Tm)と成長形式の関係がまとめられている<sup>10</sup>。本研究で用いた材料に関して最大スパッタ成膜温度(500°C=773 K)で T/Tm を考えた場合、Al、Ti、TiN、AlN に対してそれぞれ 0.83、0.40、0.24、0.24 となる。この T/Tm において Al のような fcc(face centered cubic)構造の金属の場合は、柱状結晶あるいは等軸粒組織となり、Ti のような高融点金属の場合は柱状結晶、AlN のような半導体の場合 T/Tm ≤ 0.5 でこの分類のみに従うとアモルファスとなる温度であることがわかる<sup>11</sup>。

薄膜成長における結晶配向を決定するモデルとして、系全体のエネルギーが最小になるように決定される場合と、成長速度の面異方性によって主体的な配向となる場合が考えられる。Thompson はこれらの構造モデルと成長様式の間を表面エネルギーと歪エネルギーの和が最小になるように配向が決定されるモデルで説明したが<sup>3,12</sup>、CVD で見られるような結晶面の成長速度異方性によって最終的な膜の配向が決まる Evolutionary Selection Model<sup>13</sup>で PVD においても膜の配向が決まる例も近年では報告されている<sup>14</sup>。Evolutionary Selection Model では成長初期にできた結晶核の配向に沿って成長が進むが、結晶の成長面の速度依存性によって膜の支配的な配向が決定される。

表 2.2 本研究においてスパッタリング成膜で用いた材料の物性定数

	Lattice constant(Å)	Melting temperature(K)	Crystal Structure
Al	2.86	933	Fcc
Ti	2.951 <sup>15</sup>	1943	Hcp
TiN	2.997 <sup>16</sup> (TiN(111))	3223	Cubic
AlN	3.112	3273	Wurtzite

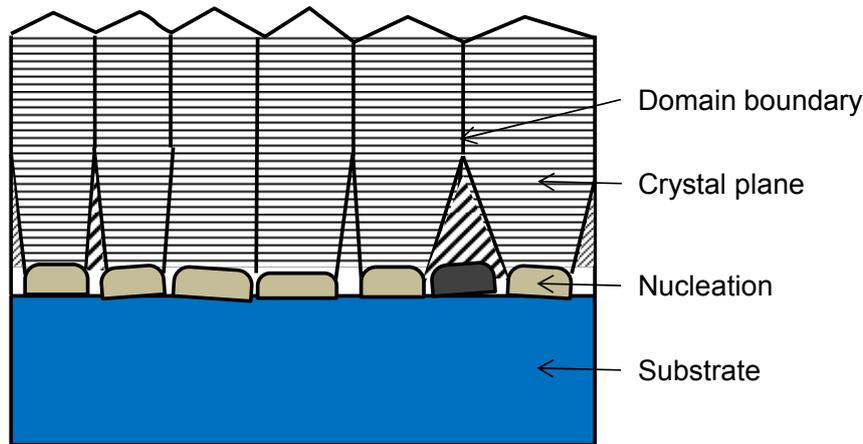


図 2.2 スパッタリング成長モデル(Evolutionary Selection Model)

スパッタリング成膜においては、成膜温度は金属や高融点材料が原料として用いられるために、CVD とは異なり原料種の再蒸発は起こらず、粒子の到着と表面拡散そして結晶化が主な初期成長プロセスとして考えられる。本研究のようにスパッタ材料の融点に対して基板温度が低い場合、基板到達とともに、低い基板温度によってすぐさま結晶化が起ると考えられる。その際の結晶の配向は堆積する材料の結晶構造と基板表面の結晶配列に関連して系のエネルギーが最小になる Thompson モデルによって決定され、このような過程で結晶成長が行われる際には、指向性結合(directional bond)の AlN と比べて非指向性結晶(non-directional bond)の金属を用いる方が核形成の際に基板の結晶構造に配向した結晶が得られやすいと考えられる。

図 2.2 にスパッタリング成膜における Evolutionary Selection model の模式図を示した。スパッタリング成膜においては CVD と比べて過飽和度が高く、初期の結晶核密度は高い状態で核形成する。この核形成の配向は前に述べたように系のエネルギーが最小となる方位に決まると考えられる。そののちに初期核の結晶にエピタキシーする形で結晶成長が進行する。もし成長速度が速い結晶方位が基板面方位である場合、初期核形成において配向性が異なる結晶核が存在したとしても成長速度が速い面が主体的となり最終的な面の配向が決定される。スパッタリング法で成膜する AlN の場合、CVD と比べて V/III 比が低い III 族リッチの状態であることから成長速度が速い面が(0001)面となりやすいと考えられる。

本研究では上記のような観点から、装置上の加熱可能限界温度が 500°C と低い点を克服するために、金属を初期配向層として用いて AlN 中間層の成膜を行い、異なる金属の初期配向層を用いることによる AlN 成長の違いと GaN 成長の違いを調べた。

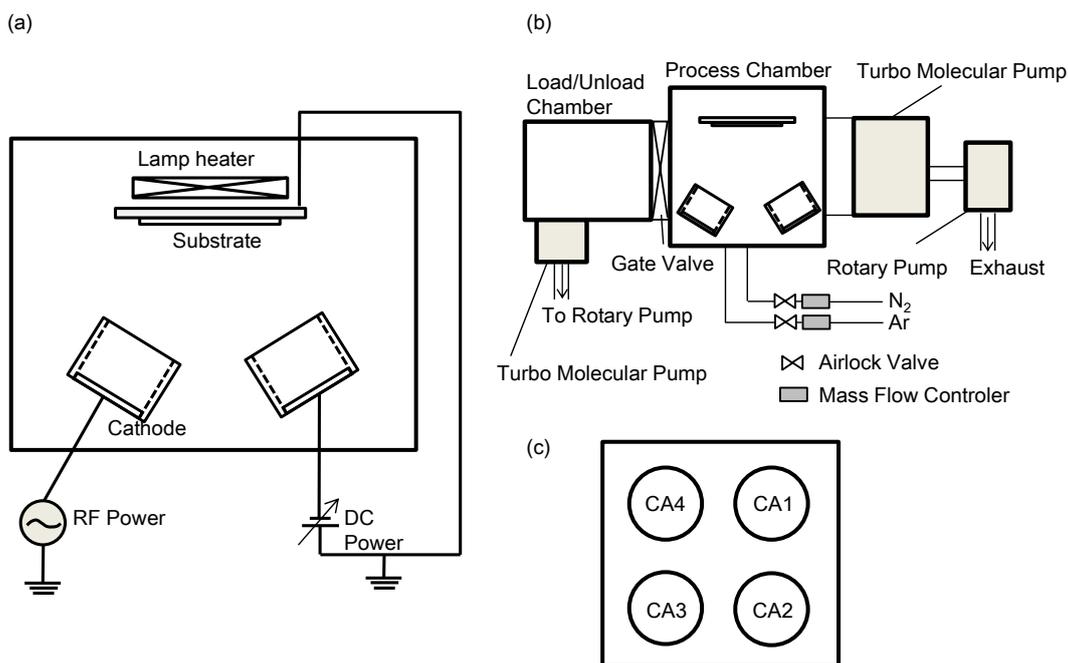


図 2.3 本研究で用いたスパッタリング装置：(a)プロセスチャンバー、(b)排気系統、(c)プロセスチャンバー下部のスパッタリングカソード(CA)の上面図

本研究で用いたスパッタリング装置の概略図を図 2.3 に示した。図 2.3(a)はプロセスチャンバー内の模式図である。基板は表を下向きにセットされ、SUS 製の基板ホルダを介して裏面のランプヒーターで加熱される方式となっており、カソードは下部に斜め向きにセットされている。この装置の排気系統を図 2.3(b)に示した。本研究で用いた装置はロードロックチャンバーとプロセスチャンバーの二つのチャンバーを持ち、それぞれのチャンバーに独立した TMP(Turbo Molecular Pump)を備えた UHV(Ultra High Vacuum)スパッタリング装置である。ロードロックチャンバーが独立して存在することで試料導入の際にもプロセスチャンバーを高真空に保つことができ実験を効率的に進めることができる。また図 2.3(c)に示すように RF 電源あるいは DC 電源につながった 4 つの 2inch カソードのターゲットを付け替えることで金属および絶縁膜の多層膜等の成膜が可能である。本研究で用いた装置の基板ターゲット間(T-S)距離は 250 mm である。以下に典型的なスパッタリング成膜における実験方法を述べる。

実験に用いた基板は 2 インチのいずれも比抵抗  $0.02 \Omega\text{cm}$  以下の低抵抗 n Si(001)、Si(110)、Si(111)基板である。基板の前処理としてバッファードフッ化水素酸( $\text{NH}_4\text{HF}_3$  : 8.6%)で形成された自然酸化膜を除去し純水でリンスしたのち速やかにスパッタリングチャンバーに導入した。試料導入後ロードロックチャンバーを  $1 \times 10^{-4}$  Pa 程度まで真空引きしたのちにプロセスチャンバーへの試料導入を行った。この過程でプロセスチャンバーの圧力が上昇する

ため、10分の真空引きを行うことで $3 \times 10^{-6}$  Pa程度の真空度で成膜プロセスを開始する。また、ターゲット交換の際にプロセスチャンバーを大気開放した場合は、予備実験として、ヒーター加熱によるチャンバー側壁のガスの追い出しとその後のAIN成膜を行い、本実験を行った。スパッタリング成膜において金属層の成膜には5N(純度:99.999%)のAlターゲットおよび4N(純度:99.99%)のTiターゲット、5NのArガスを用い、AIN中間層の成膜には前述のAlターゲットとArおよび窒素精製器で精製したN<sub>2</sub>ガスを用いた。また、毎回のAIN中間層成膜前にDC150W、成膜圧力0.61 Pa、5minのプレスパッタを行うことでAlターゲット表面に存在する窒化膜をクリーニングした。

## 2.3 有機金属気相成長(MOVPE)法

MOVPE法は1960年代終わりにIII-V族、II-VI族の成長法として発展した<sup>17</sup>。この成長法は原料としてアルキル基を持つ有機化合物を用いることが特徴である。有機化合物原料を用いることで、低温でも熱分解させることができる、通常固体であるII族あるいはIII族原料を気体として供給できる、蒸気圧が金属原料と比べ非常に高い、等の利点から急速に発展し、現在では広く工業的に用いられるIII-V族、II-VI族の成長法となっている。

図2.4に本研究で用いた減圧横型MOVPE装置の配管図を示す。本研究ではIII族原料としてTMGとTMA、V族原料として純度5NのNH<sub>3</sub>ガスを用いた。本装置ではTMG、TMAは恒温槽の中で一定の温度に保たれており、原料の流量はNH<sub>3</sub>ポンプに取り付けられたプ

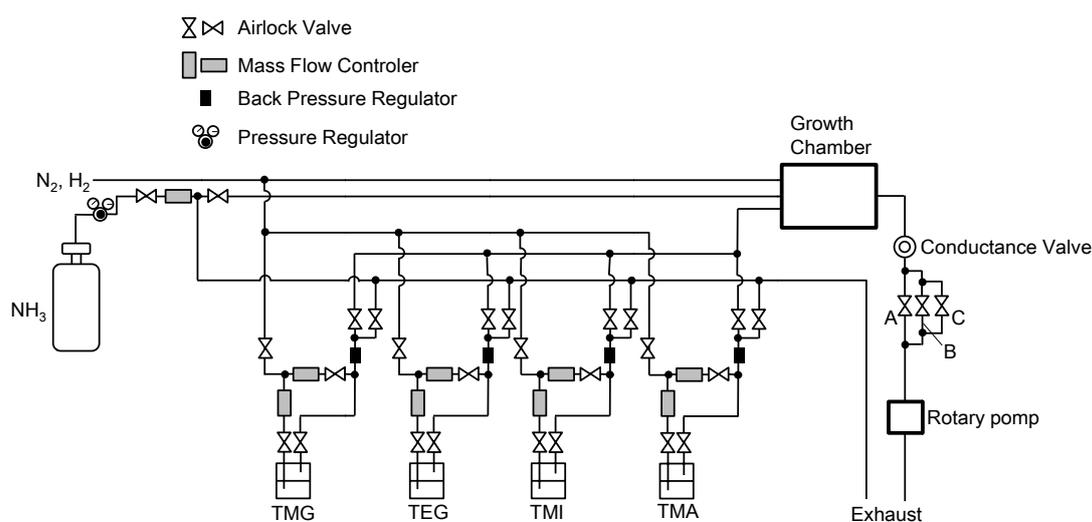


図 2.4 減圧横型 MOVPE 装置配管図

レッシュャーレギュレーター及び TMG、TMA ラインの下流に取り付けられたバックプレッシュャーレギュレーターと MFC によって再現性よく制御することが可能である。反応炉はコンダクタンスバルブと 3 本の排気ラインを通じてロータリーポンプへとつながっており、コンダクタンスバルブの開度と 3 本の排気ラインの切り替えを変えることで成長圧力を 100 Torr~760 Torr 程度の範囲で制御することが可能である。

図 2.5 は本研究で用いた MOVPE 装置の反応炉内の概観である。基板は成長面が下向きになるダウンフェイス型で、反応炉内のパーティクルが基板表面につきにくいという利点がある。フローチャンネルの配置は基板に近い部分から V 族、III 族、サブフローとなっている。一般的に MOVPE 法では V 族 rich の条件下で成長が行われることが多いため、V 族ラインは基板に最も近い配置となっており、原料を基板に押し付ける目的で subflow ラインを設けてある。また面内均一性向上のために、自転機構を有している。本研究では回転速度 15 rpm で成長を行った。

本装置の加熱方式は抵抗加熱方式であり、3 本の独立したパイロカーボンヒーターとそれぞれのヒーター近傍に設置された熱電対によって温度を制御している。基板は BN コンポジット製の基板ホルダに置かれ 10 mm×14 mm サイズの基板を複数枚同時に成長することが可能である。基板はパイロカーボン製の均熱板で温められるため、ヒーター部の温度と成長温度には約 200℃ずれが生じる。本研究ではパイロメータによって基板表面とヒーター温度とのずれを測り、その値を参考にして成長温度を決定した。

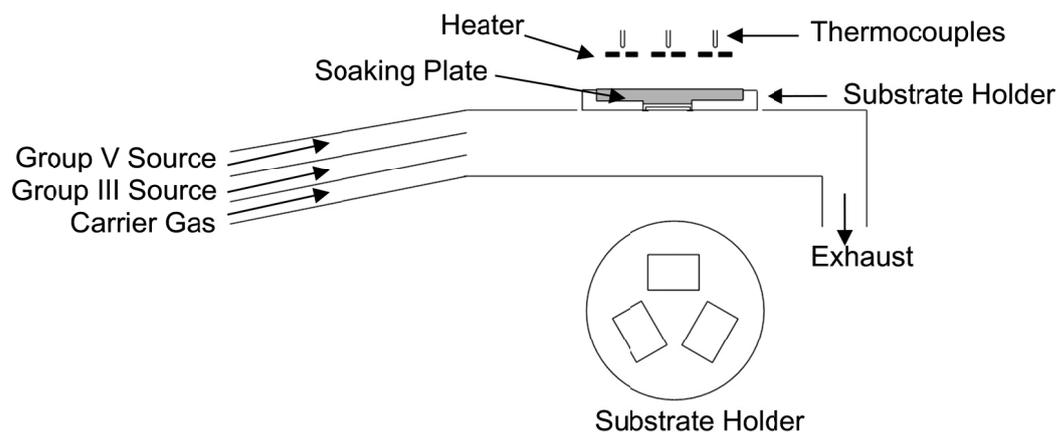


図 2.5 MOVPE 成長炉内図

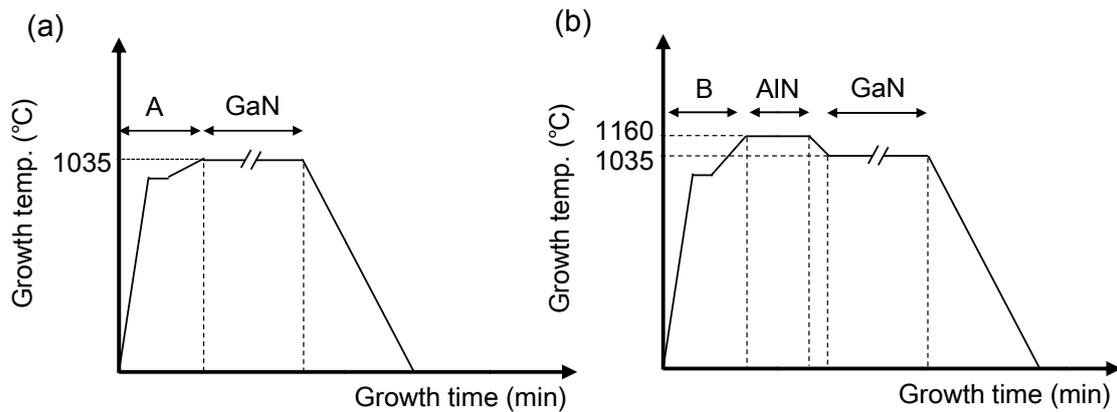


図 2.6 本研究で用いた典型的な MOVPE 成長シーケンス

本研究では第 3 章にまとめた AIN 中間層の最適化においては、前節で述べたプロセスで Si 基板上にスパッタリング AIN 中間層成膜後、GaN を直接成長する図 2.6(a)のシーケンスを用い、GaN の成長モフォロジと AIN 中間層の膜質との関連を調べた。第 5 章と第 6 章にまとめた光デバイスに関する基盤技術の研究に関しては、図 2.6(b)のシーケンスを用い MOVPE 法で成長した高温 AIN 中間層を介して Si 基板上 GaN 成長を行った。図 2.6(a)および(b)のプロセスは図内 A および B で示した昇温プロセスにおけるガス種が異なり、図 2.6(a)では、Si 表面は AIN 中間層で保護されているために  $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$  混合雰囲気を用いて、図 2.6(b)では Si 表面の自然酸化膜除去および Si 表面の窒化を防ぐために  $\text{H}_2$  雰囲気で行った。昇温は、ヒーターの過電流を抑える目的で  $5^\circ\text{C}/\text{s}$  で  $\sim 830^\circ\text{C}$  まで昇温のちに、2 min 同温度を保持し  $1^\circ\text{C}/\text{s}$  で AIN あるいは GaN 成長温度まで上げ成長を開始した。また、Si 基板上に MOVPE 法で直接 AIN 成長する図 2.6(b)のレシピでは AIN 成長前に TMA 流量  $15 \mu\text{mol}/\text{min}$  で 12 s の TMA 供給を行うことで、Al 極性の AIN 中間層の成長を行った。GaN 成長後は  $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$  雰囲気下で  $1000^\circ\text{C}$  からおよそ 20 分程度で室温まで降温しサンプルをチャンバーから取り出し評価を行った。

## 2.4 選択成長プロセス

本研究では、第 3 章においては Si 基板上スパッタリング中間層上の GaN の初期成長領域を低減するため、第 4 章および第 5 章においてはデバイスの作製領域を制限するために選択成長を用いた。本節では本研究で用いた選択成長手法およびプロセスに関して述べる。

本研究では、各章の目的に応じて異なる選択成長テンプレートを作製し、成長に用いた。図 2.7 は 4.2 節で用いたテンプレート作製プロセスである。第 4 章～6 章における選択成長は同様のプロセスで作製したテンプレートを用い GaN 成長を行った。以下に図 2.7 のプロセス模式図に示した典型的なプロセスを説明する。

### 1. レジスト塗布

アセトン、メタノール溶液で各 3 分の超音波洗浄を行った後、基板回転速度 1000 rpm で HMDS(HexaMethylDiSilazane)を塗布し、75°C、15 min のベーキングを行った後、粘度 8 cp の OFPR レジストを基板回転速度 7500 rpm で塗布し、90°C、30 min のベーキングを行った。水銀ランプ i 線( $\lambda=365$  nm)を露光源として備えた紫外コンタクト露光装置で 2.5 s の露光を行った後、TMAH(TetramethylAmmonium Hydroxide)により 25 s の現像を行った。レジストの固化および残留水分の揮発、密着性向上のため 120°C、30 min のポストベーキングを行った。

### 2. SiO<sub>2</sub> パターニング

第 4 章ではスパッタリング成膜 SiO<sub>2</sub> を用いた。スパッタリング AlN 中間層成長後、室温で成膜圧力 0.13 Pa、RF 200 W (2.2 nm/min)で 45 min 成膜し、100 nm の SiO<sub>2</sub> を成膜し、マスクとして用いた。第 5 章、および第 6 章では Si 基板上に直接熱酸化膜形成した基板をテンプレートとし、パターニングし、成長に用いた。スパッタリングした SiO<sub>2</sub> および熱酸化 SiO<sub>2</sub> を HF:NH<sub>4</sub>F=1:15 の BHF(Buffered Hydro Fluoride)溶液を用いてエッチングした。スパッタリング SiO<sub>2</sub> 膜および熱酸化膜のエッチングレートは室温でおよそ 1 nm/s、0.5 nm/s であるため、各 SiO<sub>2</sub> 膜に対して適当な時間エッチングを行い、SiO<sub>2</sub> のパターンを作製した。

### 3. レジスト除去

アセトン、メタノール溶液で各 3 分の超音波洗浄を行い、レジストを除去した。4.3 節では、スパッタリング AlN 中間層上の SiO<sub>2</sub> パターンを選択成長用テンプレートとして用いた。GaN の最適化条件が低 V/III 比および Ga リッチ条件であり、4.2 節で示す AlN パターンおよび Si 表面窒化を用いた選択成長では選択性が得られなかったためである。

### 4. スパッタリング AlN 中間層のアンダーエッチング

SiO<sub>2</sub> をマスクとしてスパッタリング AlN 中間層のアンダーエッチングを TMAH を用いて室温下で行った<sup>18</sup>。

### 5. スパッタリング中間層上 SiO<sub>2</sub> の除去

最後に AlN 細線上の SiO<sub>2</sub> を HF:NH<sub>4</sub>F=1:15 の BHF 溶液を用いて除去し、4.2 節の成長用テンプレートとして用いた。

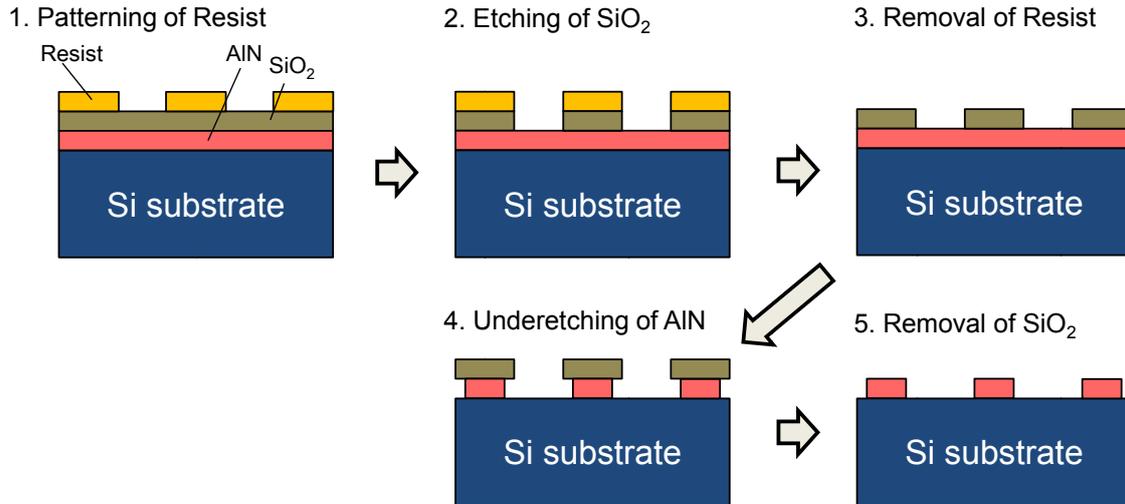


図 2.7 選択成長用テンプレート作製プロセス

## 2.5 本研究で用いた結晶配向性評価法<sup>19</sup>

本研究では Si 基板上に成膜した AlN 中間層および GaN の結晶配向性評価を行うことで、AlN 中間層の成膜条件を変えた際の GaN の配向性に与える影響を調べた。このような配向性評価は通常 X 線回折を用いて行われるが、GaN-on-Si に用いられる AlN 中間層の厚みは数 10 nm と薄く、特に AlN の面内配向性を評価する際に X 線強度が得られないために困難である。本研究では AlN 薄膜中にどのような方位成分を持った結晶核が存在しているかを定性的に調べるために、AlN 中間層上に GaN 初期核を成膜し、その方位を EBSD 法によって調べた。図 2.8(a)の模式図に示すように EBSD 法では、高い加速電圧(20kV)で試料表面に入射された電子が 70°傾けられた試料表面で散乱する。この散乱した電子は(2.2)式に示すように結晶面(hkl)によってブラグ回折する。このブラグ回折が起こるのは電子が高いエネルギーを保つ試料表面数 10 nm 程度の領域であり、この領域で回折した電子は各(hkl)面の試料中の配向関係によって帯状に試料から放出する。試料近傍に蛍光板を設置することで試料からの距離と結晶の回折面および格子間隔によって決まる菊池線(Kikuchi bands)からなる EBSP(Electron Back Scattering Pattern)を観察することができるのである。

$$\lambda = 2d^{hkl} \sin \theta \quad (2.2)$$

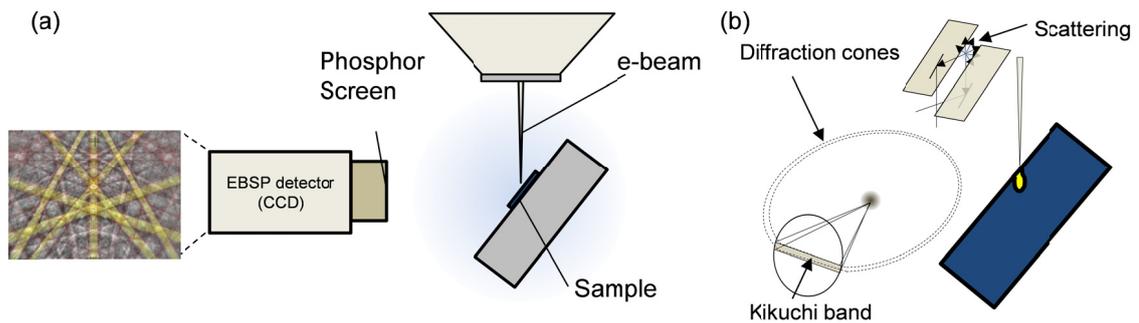


図 2.8 EBSD 法模式図 : (a)SEM 装置内の構成、(b)菊池線の形成原理図

この EBSD は 1928 年に Kikuchi らによって TEM で観察されたのが最初であったが<sup>20</sup>, 1972 年に SEM(Scanning Electron Microscopy)装置内の蛍光板で初めて観察された<sup>21</sup>。上述のように EBSD は結晶の複数の格子面に関する情報を含んでいるために、各菊池線を分離して解析し、SEM で観察される結晶との対応付けを行う必要がある。この EBSD は結晶の様々な方位情報を含んでおり、研究初期には解析に時間を要するものだったが、1980 年代後半から EBSD 解析のソフトウェアの開発が進み、また CPU 処理速度の向上と相まって近年では、短時間で SEM 像に対応する結晶配向性の情報が得られるようになっている。

本研究では Hitachi High-Tech 製 SU-70 を用いて EBSD 解析を行った。この装置はセミインレンズ方式の対物レンズを持ち、加速電圧 15kV における分解能は 1 nm である。SEM 装置内に設置された蛍光板からの光を CCD(Charge Coupled Device)で検出することにより SEM で観察される結晶の各位置に対して配向性のマッピングが可能である。EBSD 法では表面近傍の数 nm の結晶配向を調べるために、表面が荒い結晶では、回折された電子が結晶に阻まれ影の部分の信号が得られない。またスパッタ AlN 中間層のようなコラム状結晶を直接評価しても、明確な EBSD が観察されなかったことから、本研究では結晶配向が面内で同一でなく平坦な表面が得られない結晶の配向性を評価するときはスパッタ中間層上に GaN 初期核を薄く(数 10 nm)成長させることで定性的な GaN の配向性評価を行った。

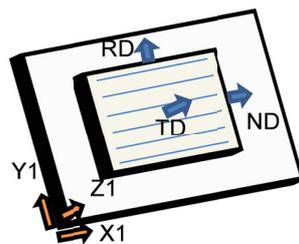


図 2.9 試料配置関係図

このような EBSD 法の配向評価では、試料の貼り付けは人の手によって行われるため、図 2.9 に示すようにサンプルホルダの XYZ 軸と試料の結晶軸 ND、RD、TD にずれが生じる。試料の貼り付けの際に基板の方位関係に注意することで定性的な配向関係を推察することは可能であるが、正確な基板に対する面内配向関係を調べる際には X 線回折を用いて測定を行った。

## 2.6 まとめ

本章では本研究で用いた各結晶成長法の特徴と実験装置の構成、実験プロセスの概要および主な結晶評価法に関して述べた。特に CVD および PVD における結晶成長において膜の配向を決めるモデルを複数示した。また結晶配向評価に用いた EBSD 法に関して、その歴史と X 線回折を用いた配向性評価との違い並びに有用性を述べた。

以下に本章の主な内容に関してまとめる。

1. 種々の結晶成長法に関して、一般的な成長圧力と平均自由行程との関係をまとめ、本研究で用いた成長法を大きく分類した。マグネトロンスパッタリングでは数 cm オーダーとなり、分子の散乱過程が成膜に関わり MOVPE では数  $\mu\text{m}$  オーダーとなり分子の拡散過程が成長に関わってくると考えられる。
2. 磁場を用いて 2 次電子の寿命を長くし電離効率を上げるマグネトロンスパッタリングの原理から本研究で用いた平板マグネトロンスパッタリングまでの歴史をまとめた。マグネトロンスパッタリングでは分子の平均自由行程が数 cm ゆえに初期のエネルギー分布と原料の輸送過程が成膜に関わり、この計算に関してはモンテカルロシミュレーションをベースとした方法で解析が行われている。
3. 本研究で GaN の成長に主に用いた MOVPE 法の歴史と特徴をまとめた。また Si 基板上の MOVPE 成長シーケンスに関して Si 基板上に直接 AlN 中間層を MOVPE 成長する場合とスパッタリング AlN 中間層上を用いて GaN 成長から成長を開始する場合を示した。
4. 本研究で用いた結晶評価法のうち、GaN 配向性の評価に用いた EBSD 法に関してまとめた。本研究では結晶配向が面内で同一でなく平坦な表面が得られない結晶の配向性を評価するときはスパッタ中間層上に GaN 初期核を薄く (数 10 nm) 成長させることで定性的な GaN の配向性評価を行った。

## 参考文献

- <sup>1</sup> P. A. Redhead, J. P. Hobson, and E. V. Kornelasen, *The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum*, (1993).
- <sup>2</sup> F. M. Penning, *Physica* **3**, 873 (1936).
- <sup>3</sup> E. Kay, *J. Appl. Phys.* **34**, 760 (1963).
- <sup>4</sup> I. G. Kesaev and V. V. Pashkova, *Sov. Phys. Tech. Phys.* **4**, 254 (1959).
- <sup>5</sup> W. Knauer, U. S. Patent 3216652 (1965).
- <sup>6</sup> J. P. Biersack and W. Eckstein, *Appl. Phys. A* **34**, 73 (1984).
- <sup>7</sup> *Sputtering by Particle Bombardment*, Editors: R. Behrisch, W. Eckstein, Published by Springer (2006).
- <sup>8</sup> 中野 武雄 ; 東京大学 博士論文 (2001).
- <sup>9</sup> G. Betz and K. Wien, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **140**, 1 (1994).
- <sup>10</sup> J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 3059 (1986).
- <sup>11</sup> 辻 佳子 ; 東京大学 博士論文 pp.19-23 (2006).
- <sup>12</sup> C. V. Thompson and R. Carel, *J. Mech. Phys. Solids* **44**, 657473, (1996).
- <sup>13</sup> Van der Drift, *Phillips Res. Rep.* **22**, 267 (1967).
- <sup>14</sup> T. Q. Li, S. Noda, Y. Tsuji, T. Ohsawa, and H. Komiyama, *J. V. Sci. Technol. A* **20** (3), 583 (2002).
- <sup>15</sup> R. M. Wood, *Proc. Phys. Soc.* **80**, 783 (1962).
- <sup>16</sup> N. Pryds, D. Cockburn, K. Rodrigo, I. L. Rasmussen, J. Knudsen, J. Schou, *Appl. Phys. A* **93**, 705 (2008).
- <sup>17</sup> H. M. Manesevit and W. I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 1725 (1969).
- <sup>18</sup> D. Zhuang and J.H. Edgar, *Materials Science and Engineering R* **48**, 1 (2005).
- <sup>19</sup> *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, edited by W. Zhou, Z. L. Wang, pp. 41-75 (2007).
- <sup>20</sup> S. Kikuchi, *Imp. Acad. Tokyo, Proc.* **4**, 271 (1928).
- <sup>21</sup> J. A. Vanables and C. J. Herland, *Phil. Mag.*, **27**, 1193 (1973).

### 第3章 Si 基板上 AlN 中間層成膜条件最適化

#### 3.1 はじめに

本章では Si(001)基板上の単結晶 GaN 成長を目的とした中間層成膜技術開発に関して述べる。第 1 章で述べたように Si(001)基板上の GaN 成長は 2000 年代から報告があり、Si(111)基板上と比べ多結晶 GaN が成長しやすい。Schulz らは、MOVPE 法で Si(001)基板上に AlN 中間層を介して GaN を成長する場合の成長温度と GaN の配向性との関係を詳細に調べ報告している。図 3.1 に抜粋したように、Schulz らの結果では Si(001)上に 630°C で低温成長した AlN 中間層を用いた場合は傾いた複数の GaN(10-12)配向を持つ結晶核が存在し平坦膜が得られない<sup>1</sup>。また 1100°C 以上での高温成長した AlN/GaN 多層膜成長温度を用いた場合は、GaN(0001)、GaN(10-11)、GaN(10-12)に起因する複数の X 線回折ピークが見られ、高温成長によって GaNc 軸配向が支配的となることが報告されている<sup>1</sup>。上記の結果は MOVPE 法で成長した AlN 中間層を用いた場合で、スパッタリング成膜の場合と結果が異なることが予想される。以下では Si(001)基板上のスパッタリング AlN 中間層を成膜する際の成膜条件の最適化および成膜構造を変えた場合の GaN 成長に与える影響について詳細に調べた。

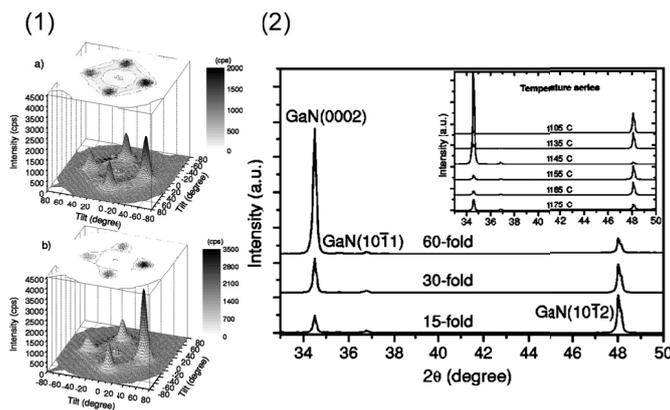


図 3.1 Si(001)基板上 GaN 成長に関する Schulz らの結果：(1)MOVPE 低温成長 AlN 中間層を用いた場合の X 線極点図(a)Si(001)ジャスト基板、(b)Si(001) 4° off 基板、(2)異なる AlN/GaN 多層膜成長温度における GaN 配向の X 線 2θ/ω スキャンによる測定結果<sup>1</sup>

## 3.2 Si(111)基板上スパッタリング AlN 中間層成長

### 3.2.1 Al 初期配向層導入による Si(111)基板上 AlN 中間層の配向性向上

本研究では Si(001)基板上に配向した GaN 膜を得るための AlN 中間層の条件最適化を主目的としたが、これまでの報告では低温成長では Si(001)基板上の成長は配向膜が得られにくいことが報告されている<sup>1</sup>。そのためまずもともと GaN 成長に一般的な Si(111)基板上において単一配向が得られる条件を最適化し、その上で Si(001)基板上の成長を試みた。

金属配向層導入の効果を明らかにするために Si(111)基板上に成膜時間を変えた Al 初期配向層を成長したのち AlN 中間層の成膜を行った。成膜温度は 450°C とし、Al 初期配向層を成膜圧力 0.13 Pa、DC 300 W(12 nm/min)で 15 s、23 s と変化させその後 AlN の成膜を Ar、N<sub>2</sub> 混合雰囲気、60 vol%N<sub>2</sub>、DC 300 W、基板回転 10 rpm で 30 min(80 nm)成長を行い、Al 膜厚による AlN 成長および AlN の結晶性および GaN 成長の違いを調べた。

図 3.2 は Al 成膜時間を変化させた AlN 中間層の X 線回折 2θ/ω スキャン結果である。成長初期に Al 層を導入することで AlN(0002)回折の強度が向上していることがわかる。これは Al 導入無しの場合、低い基板温度であるために AlN の核形成が基板に配向する部分の割合が少なくなるためであると考えられる。Al を 15 s 成膜した試料においては Al(111)面回折に起因するピークがみられるのに対して Al を 23 s 成膜した試料では Al(111)回折に加えて Al(002)回折に起因するピークが観察され、AlN(0002)回折に起因するピーク強度が下がっていることがわかった。これは初期配向層の膜厚が増大すると Al(002)配向と Al(111)配向を持つ初期核が形成し、AlN の c 軸配向性に影響を与えたためと考えられる。同一条件で成膜した Al 初期配向層の AFM 像が図 3.3 である。Al 成膜時間 8 s から 15 s ではサイズの揃った数 10 nm 径 の初期核が観察されるのに対し Al 成膜時間 23 s では初期核のサイズが明らかに大きくなっていることがわかる。この核サイズ増大は Al 膜厚 3 nm~5 nm で観察されていることから、膜厚の増大とともに表面エネルギーと歪エネルギーが最小になるように固相成長が起こり、核サイズの増大および Al(001)配向核が現れたことによるものと考えられる<sup>2</sup>。

上記の Al 初期配向層の成膜時間を変えた試料上に MOVPE 法で GaN 成長を行い、Al 初期配向層の膜厚と GaN 成長との関係を調べた。TMG 100 μmol/min、成長温度は 1050°C、成長圧力は 500 Torr、成長時間は 30 min である。図 3.4 は前述の実験における Al 初期配向層成膜時間 15、23 s を用いたスパッタ AlN 中間層に成長した GaN の表面 SEM 像である。Al 初期配向層 23 s の試料では GaN の結晶核密度が少なく GaN が結合していない領域が観察さ

れた。これは初期の Al 結晶核が(111)配向した部分には AlNc 軸配向結晶が成長するのに対して(001)配向した結晶核には c 軸配向した AlN が得られにくいため GaN の核形成が起こらない部分が多くなったためであると考えられる。

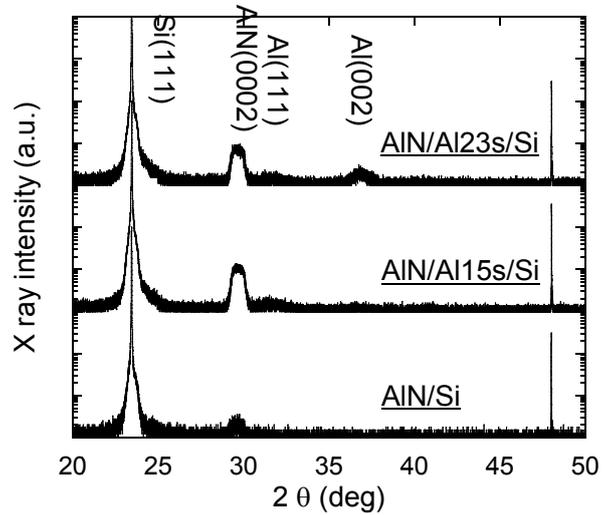


図 3.2 異なる Al 膜厚のスパッタ AlN 中間層の X 線 2θ/ω 回折結果

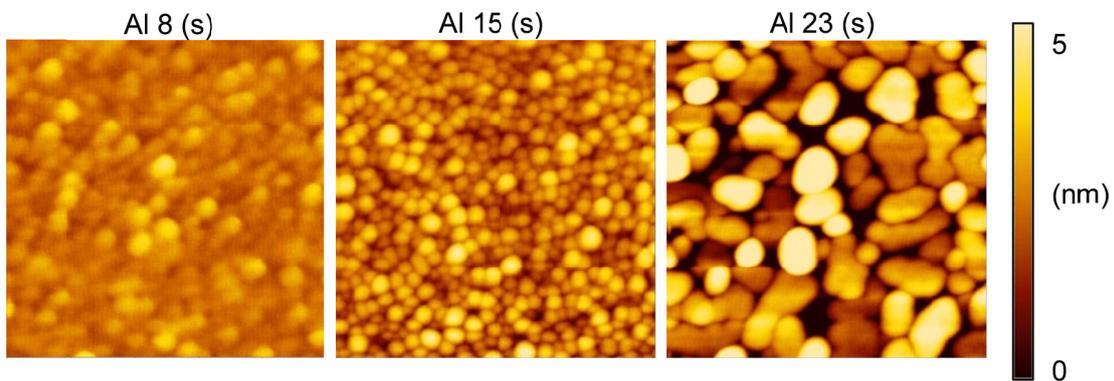


図 3.3 異なる成膜時間の Si(111)基板上 Al の AFM 像(500 nm×500 nm 領域)

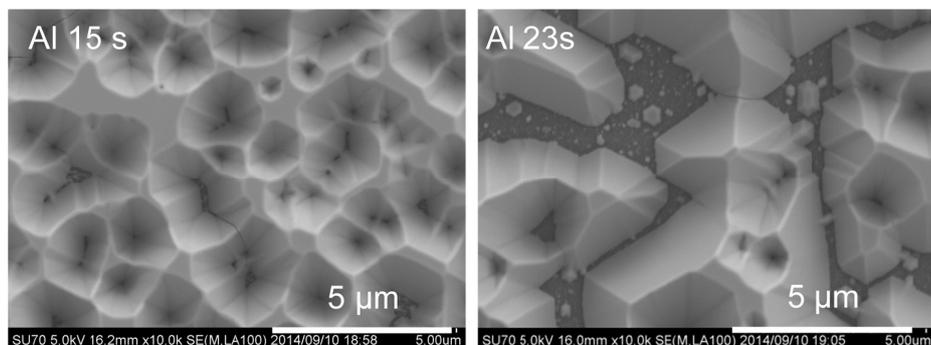


図 3.4 異なる Al 初期配向層成長時間のスパッタ AlN 中間層上に成長した GaN の SEM 像

### 3.2.2 スパッタリング AlN 中間層成膜温度の GaN 成長に与える効果

Al 初期配向層を導入した際の成長温度と AlN 中間層および GaN の結晶性への影響を明らかにするために、成膜温度依存性を調べた。成膜温度を 350、400、450、500°C と変化させ Al 初期配向層を成膜圧力 0.13 Pa、DC 300 W (12 nm/min) で 15 s 成膜後、AlN の成膜を成膜圧力 0.23 Pa、Ar、N<sub>2</sub> 混合雰囲気、60 vol% N<sub>2</sub>、DC 300 W、基板回転 10 rpm で 30 min 成長を行った。そのうち TMG 150 μmol/min、成長温度 1050°C、成長圧力は 200 Torr、成長時間は 30 min で AlN 中間層上に GaN の MOVPE 成長を行った。図 3.5(a) に異なる成膜温度における AlN 中間層の X 線回折 2θ/ω スキャン結果を示した。350-450°C においては成膜温度上昇とともに AlN(0002) 回折強度の増加がみられるのに対し成膜温度 500°C において AlN(0002) 回折強度が減少している。これは 450°C 付近まで BHF 処理した Si 表面の水素終端が安定に存在しているが、500°C において水素終端がとれ、不安定な表面にチャンバー内の残留ガスが反応して酸化物を形成することで結晶成長を阻害しているためと考えられる<sup>3</sup>。

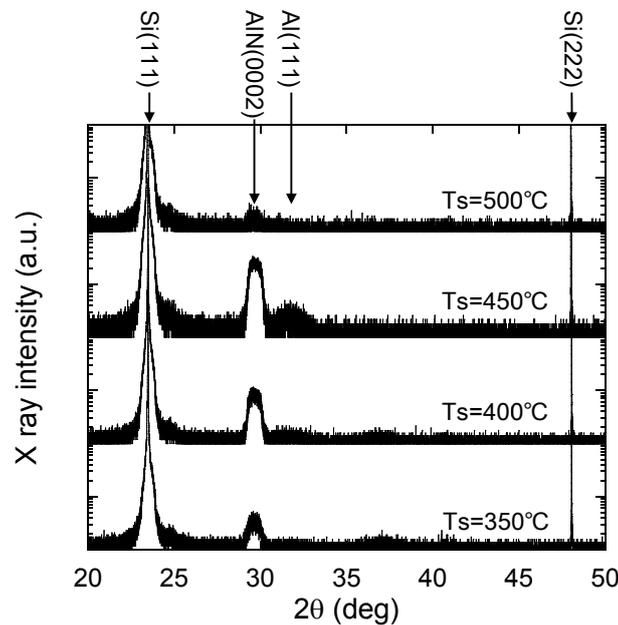


図 3.5 異なる成膜温度における AlN 中間層の X 線回折 2θ/ω スキャン結果

成膜温度が異なる AlN 中間層上に GaN を成長した結果が図 3.6 である。成膜温度 400°C および 450°C の場合に鏡面の c 面 GaN が得られた。400°C の場合は表面にピットが観察されるのに対し、成膜温度 450°C の中間層上ではピットは観察されず、同一条件において初期の結晶核密度が高いことが示唆される。一方中間層成膜温度 500°C の試料では配向性が明らかに失われていることがわかり、AlN 中間層のみの X 線回折  $2\theta/\omega$  スキャン結果に沿った結果が得られた。図 3.7 に示した AlN 成膜温度 400°C および 450°C の GaN(0002) 面 ロッキングカーブ半値幅はそれぞれ 2480 arcsec. および 2250 arcsec. であり本研究で用いた装置においては成膜温度 450°C で成膜したスパッタ AlN 中間層を用いることにより Si(111) 基板上に c 軸配向した平坦な GaN 膜が得られることがわかった。

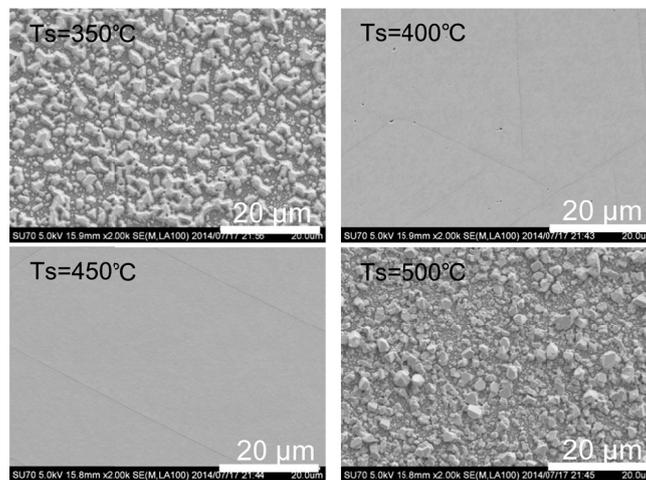


図 3.6 異なる温度で成膜したスパッタ AlN 中間層上の GaN の表面 SEM 像

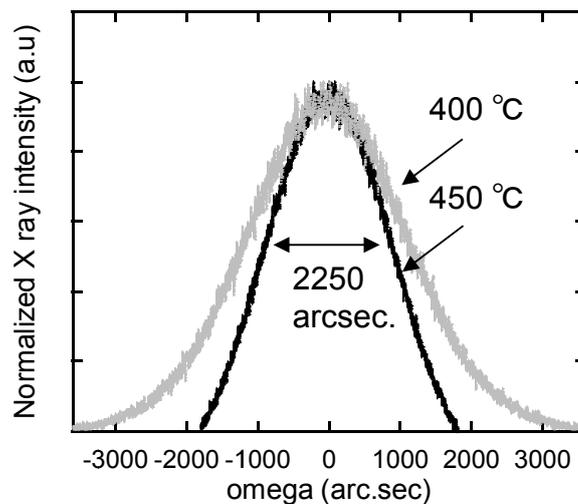


図 3.7 スパッタ AlN 中間層上 GaN(0002) 面 X 線  $\omega$  スキャン結果

### 3.2.3 スパッタリング AlN 中間層成膜時窒素分圧の GaN 成長に与える効果

反応性スパッタリングの成膜において一般的に Ar と N<sub>2</sub> の混合ガスを用いる場合と N<sub>2</sub> ガスのみで成膜する場合があります、前者の場合は N<sub>2</sub> ガスの混合比を増やすことによってメタルリッチモードから窒素リッチモードに成膜モードが変わり、成膜レートも減少する<sup>4,5</sup>。後者の場合は Ar 流量一定で N<sub>2</sub> 添加流量を増加していくにつれて窒素リッチモードからメタルリッチモードに変化する。DC スパッタリングによる AlN 成膜の場合 Ar は Al 原子よりも原子量が大きいので、Al 原子の後方散乱が起こり、高圧下では Al の成膜レートが減少する。本研究で用いた UHV スパッタ装置では、Ar 圧力 0.13 Pa が安定してプラズマが得られる下限圧力であった。

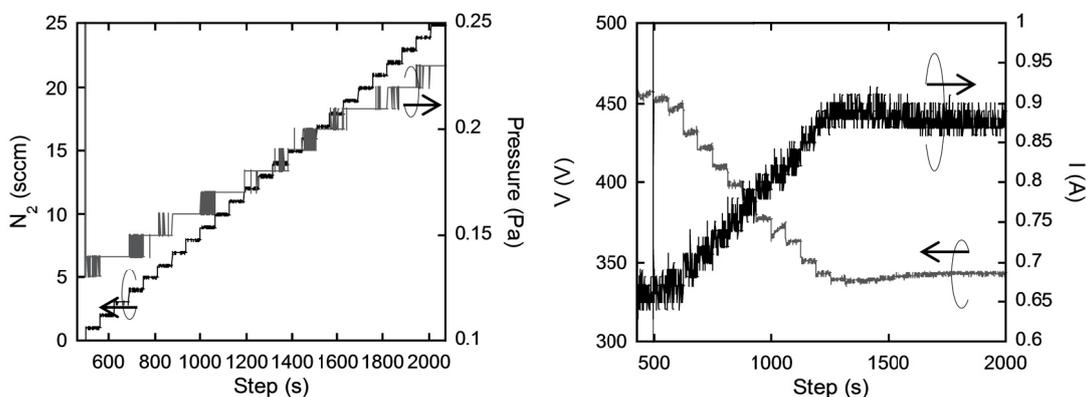


図 3.8 Ar 分圧一定下での窒素添加流量変化実験

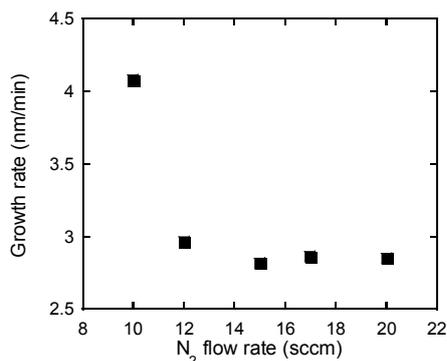


図 3.9 Ar 分圧一定下での窒素添加流量変化と AlN 膜厚

このような Ar と N<sub>2</sub> 混合雰囲気下におけるモードの変化を調べるために Ar 分圧一定 (0.13Pa) で窒素流量を添加なしの状態から 1 sccm ずつ増加させ圧力の変化を調べるとともに定電力下における電圧 V と電流 I の変化を調べた。図 3.8 に示すように 60 s ごとに窒素窒素を 1 sccm ずつ添加量を増やすにつれて成膜圧力が増加しており、その際に出力一定下

において出力電圧が下がっていき、飽和していくことがわかる。これは窒素流量が増えるにつれてターゲット表面が窒化されることによるターゲットからの 2 次電子の放出量増加によるもので、窒素流量 14 sccm から電圧と電流の値が変化しない領域となっている。更に図 3.9 の Ar 分圧一定(0.13Pa)条件下の異なる窒素添加量における AlN 成長レート結果を見ると図 3.8 で VI 一定となる窒素流量で AlN の成長レートが飽和している。このような実験をすることでこれまでの報告にもあるように N<sub>2</sub> 流量 14 sccm 以下では Al リッチなモードそれ以上では窒素リッチなモードとなることが実験的にわかる<sup>4,5</sup>。

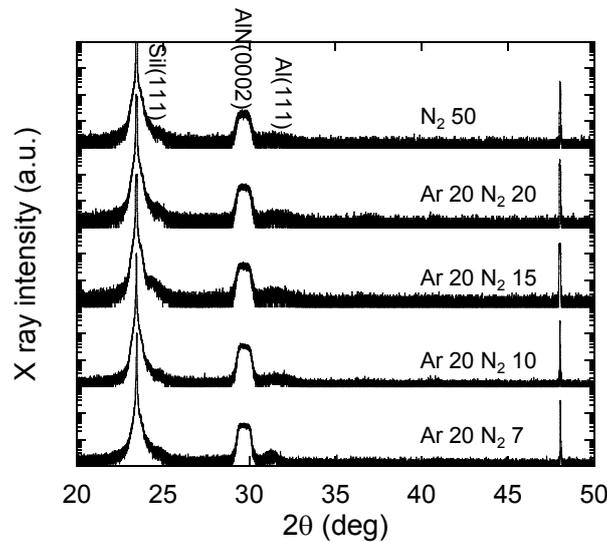


図 3.10 異なる窒素混合比における AlN 中間層の XRD 2θ/ω スキャン結果

AlN のような金属とその窒化物の融点の差が大きい系では表面に到達した Al 原子が窒化される形で成長が進むために窒素流量を変えることで成長モードが変わることが予想される。本節では Al 初期配向層を介した場合の窒素混合比の AlN 中間層の結晶性および GaN の結晶性に与える影響を調べた。成膜温度 450°C で Al 初期配向層を成膜圧力 0.13 Pa、DC 300 W (12 nm/min) で 15 s 成膜後 AlN の成膜を Ar、N<sub>2</sub> 混合雰囲気、60 vol%N<sub>2</sub> で DC 300 W で 30 min 成長を行った。そのうち TMG 150 μmol/min、成長温度 1050°C、成長圧力は 200 Torr、成長時間は 30 min で GaN の MOVPE 成長を行った。

図 3.10 に異なる窒素混合比における AlN 中間層の XRD 2θ/ω スキャン結果を示した。いずれの流量比でも AlN(0002)回折および Al(111)回折に起因するピークが観察された。窒素流量比を変えた AlN 中間層上に GaN を成長したところいずれの条件下においても平坦で SEM 観察においてはピットフリーの GaN が得られた。また表 3.1 に示した GaN(0002)面の X 線ロックアップカーブの半値幅は異なる窒素混合比を用いた場合で顕著な変化が得られな

かった。また図 3.11 に示したように AFM 像では窒素アルゴン混合雰囲気の場合と窒素雰囲気の場合で RMS 値の増大および、ピット分布に変化が見られる。これは GaN の初期成長の違いによるものと考えられるが、詳細を明らかにするには初期核形成の観察や TEM 観察が今後必要である。一方図 3.12 に示した断面 SEM 像では Ar と N<sub>2</sub> 混合雰囲気を用いた場合 Si と AlN 界面に空孔が見られた。これは Al 初期配向層を用いた場合、その後の AlN 中間層初期に供給された Al が過剰に存在することによって Al と Si が共晶となり融点が下がったためであると考えられる。以上の結果から Al 初期配向層を用いた場合 AlN 中間層の窒素混合比が GaN の結晶性に与える影響は小さく、窒素雰囲気で AlN 中間層を成膜することで良好な AlN/Si 界面が形成されることが分かった。

表 3.1 異なる窒素混合比(vol %N<sub>2</sub>)で成膜した AlN 上 GaN(0002)面ロックングカーブ半値幅

	26 vol%N <sub>2</sub>	33 vol%N <sub>2</sub>	43 vol%N <sub>2</sub>	50 vol%N <sub>2</sub>	100 vol%N <sub>2</sub>
GaN(0002) 半値幅(arc.sec.)	2340	2090	2080	2030	2200

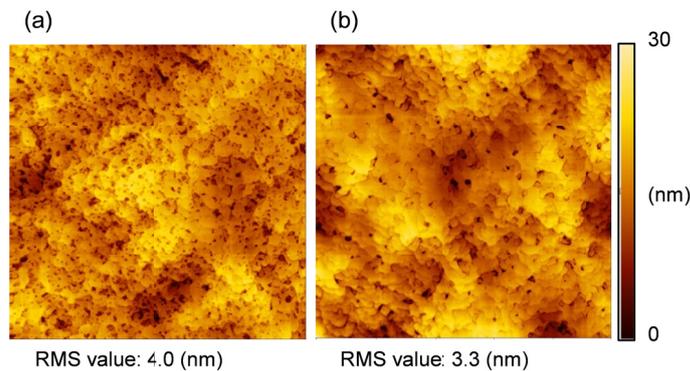


図 3.11 異なる GaN/スパッタ AlN/Si(111)基板の AFM 像 : (a) 50 vol%N<sub>2</sub>、(b) 100 vol%N<sub>2</sub>

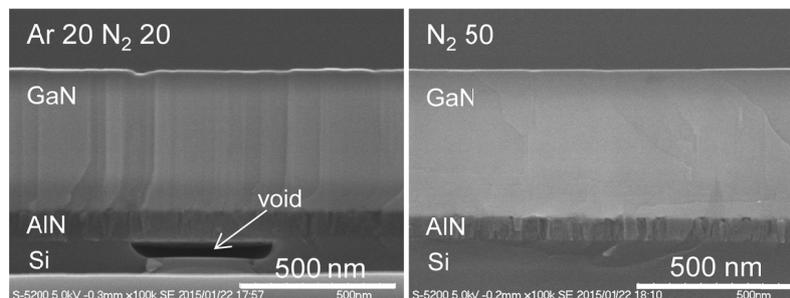


図 3.12 異なる窒素分圧で成膜したスパッタリング AlN 中間層上 GaN の断面 SEM 像

### 3.3 Si(001)基板上スパッタリング AlN 中間層成長

#### 3.3.1 Si(110)基板上および Si(001)基板上へのスパッタ AlN 中間層成長

前節までの Si(111)基板上のスパッタ AlN 中間層の条件最適化によって、Si(111)基板上に配向した GaN 結晶が得られることが分かった。このように Si(111)基板上で配向膜が得られる条件において Si(110)および Si(001)基板上に AlN 中間層を成膜し、AlN 中間層および GaN の配向性を調べた。

Si(111)、Si(110)、Si(001)基板上に Al 初期配向層を成膜圧力 0.13 Pa、DC 300 W(12 nm/min) で 15 s 成膜後 AlN の成膜を成膜圧力 0.25 Pa、Ar、N<sub>2</sub> 混合雰囲気、60 vol%N<sub>2</sub>、DC 300 W、基板回転 10 rpm で 30 min 成長を行った。比較のために Al 初期配向層なしの試料も同一 AlN 中間層成膜条件で作製した。そのうち AlN 中間層上に GaN の MOVPE 成長を行った。GaN 成長は TMG 150 μmol/min、成長温度 1050°C、成長圧力は 200 Torr、成長時間は 30 min で行った。

図 3.13 に示した X 線 2θ/ω 回折から、Si(111)基板上で最適化した Al 初期配向層を導入した場合、Si(111)基板上では AlN(0002)面に起因する回折強度が向上しているのに対して、Si(110) 基板上および Si(001)基板上では AlN(0002)面回折強度の向上は見られない。またこの中間層上に GaN 初期核を成長した SEM 像を下段に示したが、Si(111)基板上と比べて GaN 結晶核密度が低下していることがわかる。このような GaN 初期核の配向性を明らかにするために EBSD 測定を行った。図 3.14 は図 3.13 の GaN 初期核の SEM 像に示した範囲で (4x4)binning 条件で測定した EBSD 極点図である。なお、(4x4)binning とは CCD の複数ピクセル(この場合 4x4 ピクセル)をひとまとめにして 1 ピクセルとして取扱い、測定速度および信号強度を上げる手法である。この EBSD 極点図から Si(111)基板上には(0001)配向した単結晶が得られるのに対して、Si(110)基板上および Si(001)基板上では面内 Si<110>に対応する方位に c 軸が傾いて成長しており、基板の結晶構造と配向関係を持って成長していることが分かった。一方このような異なる配向を持つ結晶核が成長初期に存在するために、長時間成長した GaN 表面は図 3.15 に示すように平坦面が得られず、デバイス作製レベルの単一配向した GaN を得ることができないことが明らかとなった。

Si(110)基板上の GaN 極点図を見ると単一配向ではないものの支配的な配向が存在することが示唆される。この原因として本研究で用いた装置の構成が斜め入射の構成であり、10 rpm で基板回転しながら AlN 成膜を行う際初期の核形成が 180°向かい合ったどちらかの方向にある時間が多くなり支配的な初期核の方向が選ばれたことが原因として考えられる。

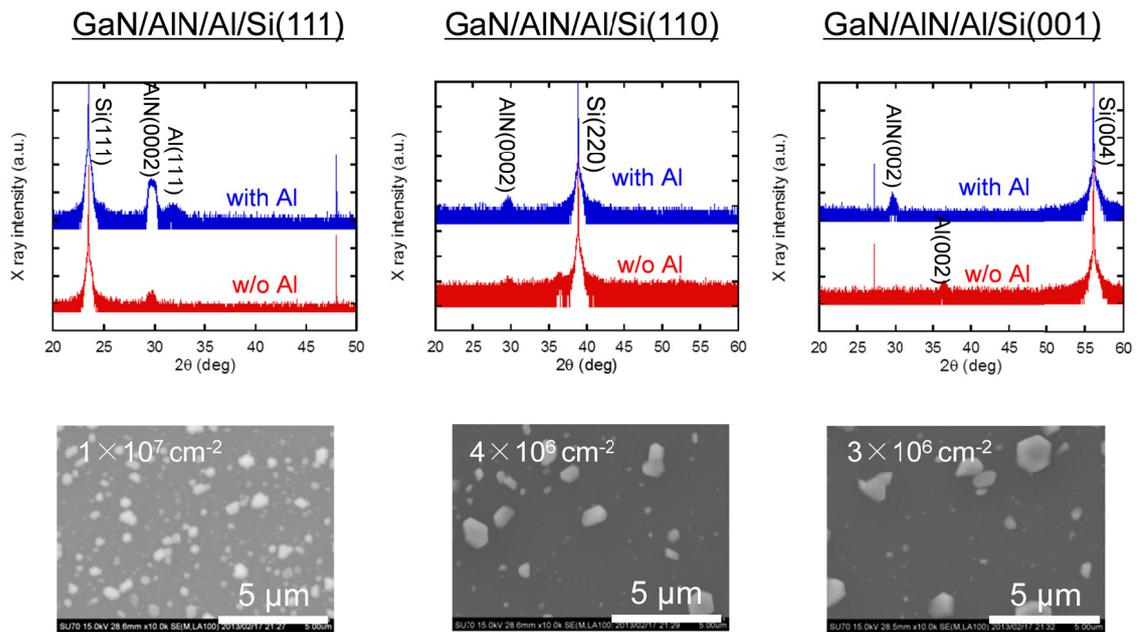


図 3.13 異なる面方位基板上に成長した AlN 中間層の X 線  $2\theta/\omega$  スキャン結果(上段)と AlN 中間層上に成長した GaN 初期核の表面 SEM 像(下段) : SEM 像中の白字は核密度

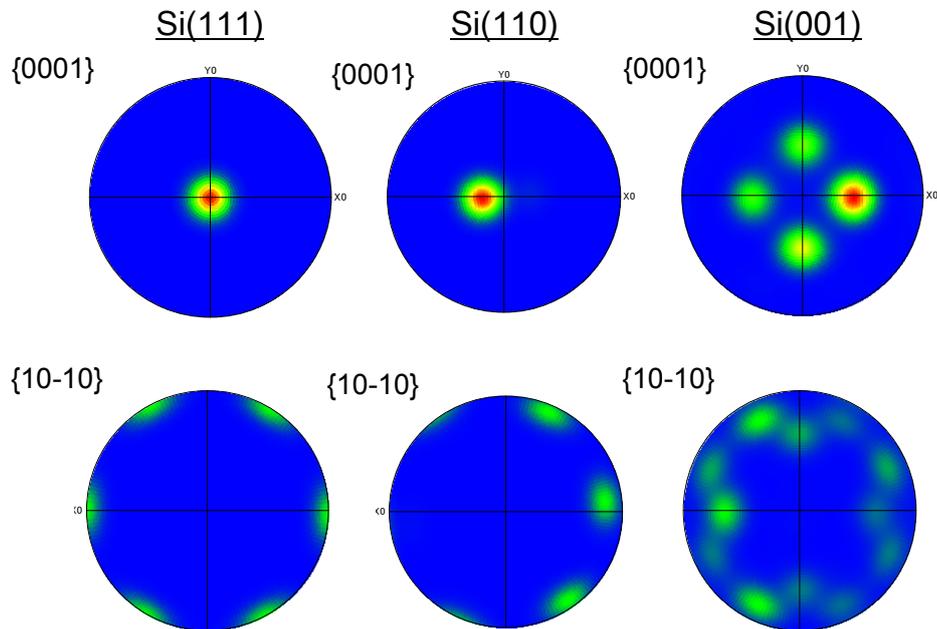


図 3.14 GaN 初期核の EBSD 極点図

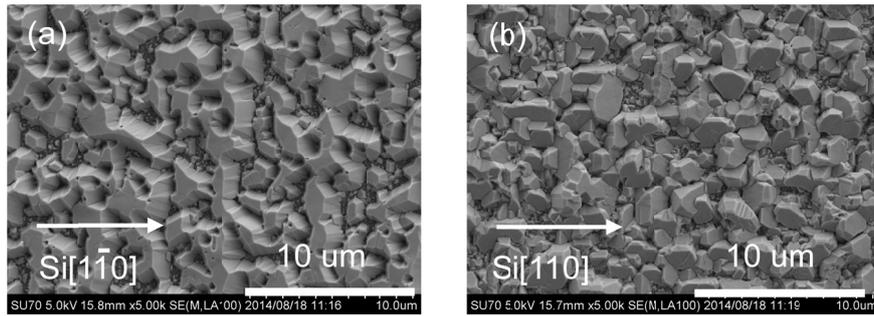


図 3.15 スパッタ AlN 中間層上 GaN SEM 像(a)Si(110)基板上、(b)Si(001)基板上

### 3.3.2 Ti 導入による AlN 中間層 c 軸配向性向上

すでに MOVPE 法において報告されているように、Si(001)基板上 GaN 成長において低温成膜では c 軸が傾いた半極性 GaN 成長核が成長しやすい。前節の Al 初期配向層を用いた我々の結果でも同様な結果が得られた。これは窒化物半導体の(0001)面の対称性と Si(001)面の対称性が異なるために、対称性がそろった方位面の中から安定な低指数面を持つ結晶面が成長してしまうからと考えられる。そこで、本節では、窒化物半導体の(0001)面と同じ六回対称の結晶構造である hcp 構造の Ti(Titanium)を初期配向層として用いて c 軸配向性を持つ AlN 中間層及び GaN の成長を試みた。hcp 構造を持つ金属としては他に同じ第 IV 族に属する Hf や Zr 等があるが、第 2 章で述べたように Ti は AlN と近い格子定数を持ち、窒化して得られる TiN も Si プロセス配線の拡散防止膜に用いられていること、また融点が第 4 族元素の中では低い等の理由から Ti を特に初期配向層として採用した。本章で試みた Ti を初期配向層に用いた AlN あるいは GaN の配向性向上に関しては、これまでに Choi らによるガラス基板上への GaN の報告<sup>6</sup>や Tran らによる Si 基板上の厚い Ti 電極を介した AlN 成長の報告<sup>7</sup>などがある。前者はアモルファス石英基板上に Ti 初期配向層を成膜したのち、GaN 層を成膜することで c 軸配向の GaN を得ており、後者は厚い Ti を初期配向層として用いて AlN の結晶性の向上を報告している。しかしながらこれまでの報告では Ti を初期配向層に用いた場合の Si 基板上窒化物半導体結晶の面内配向性に関しては詳しく調べられていない。本節では Si 基板上に Ti を初期配向層に用いた場合の Ti 上の窒化物半導体成長に関して、特に面内の twist 配向性を詳細に調べることを目的に実験を行った。

Ti 初期配向層の影響を調べるため Ti 初期配向層の膜厚を変化させ AlN の結晶性および GaN の結晶性に与える影響を調べた。Si(111)、Si(110)、Si(001)基板上に Ti および AlN の成膜を室温で行った。Ti 初期配向層は RF 200 W(4 nm/min)で異なる時間初期配向層を成膜し

(Ti 15 s, 30 s, 60 s)、Ti なしの AlN 中間層(Ti 0 s)と比較した。AlN は N<sub>2</sub> vol% 60%、DC300W で 30 min の成膜を行った。図 3.16 に異なる Ti 初期配向層成膜時間の XRD2θ/ω 回折結果を示した。今回用いた面方位基板ではいずれの方位基板も Ti 初期配向層成膜時間を増加することで AlN(0002)回折に起因するピーク強度が増加していた。なお Ti と AlN の a 軸格子定数差は少なく X 線回折ピークはほぼ同じ位置にあるため明確な分離はできなかったが、Ti 数 nm の膜厚で強度が指数関数的に増加していることから c 軸配向した Ti 初期配向層によって c 軸配向した AlN の初期配向核の密度が向上したことによるものと考えられる。上記の Ti 初期配向層の膜厚を変えた AlN 中間層上に MOVPE 法で TMG 流量 100 μmol/min、V/III=1785、成長温度 1000°C、成長時間 30 s で核形成を行った。Si(111)基板上では Ti 膜厚を増やすにつれて GaN の初期核密度が増加しているのに対して Si(001) 基板上および Si(110)基板上では Ti 30 s (~2 nm)で核密度が最大となり、Ti 60 s 成膜した AlN 中間層上においては核密度が減少していることがわかった。

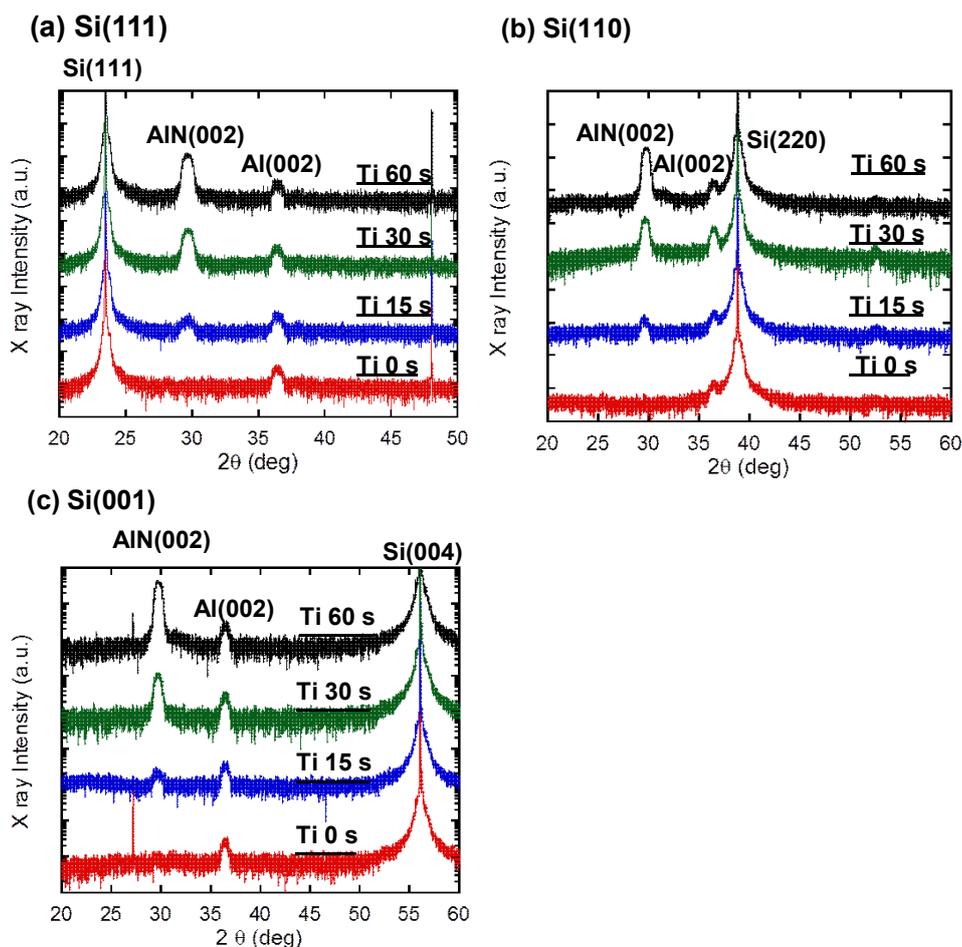


図 3.16 Ti 初期配向層膜厚を介した AlN 中間層の XRD2θ/ω スキャン結果：  
(a)Si(111)基板上、(b)Si(110)基板上、(c)Si(001)基板上

上記の実験から Si(001)基板上および Si(110)基板上に Ti を 30 s 導入したスパッタ AlN 中間層上に下記の条件で GaN を成長し SEM, XRD, EBSD で成長した GaN 膜の評価を行った。GaN 成長は表 3.2 に示した条件で行った。スパッタ AlN 中間層上 GaN の XRD  $2\theta/\omega$  スキャンを図 3.18 に示した。スパッタ AlN 中間層の c 軸配向性は GaN 成長を行っても引き継がれ GaN(0002)面に対応するシングルピークがいずれの面方位の基板上においても得られた。

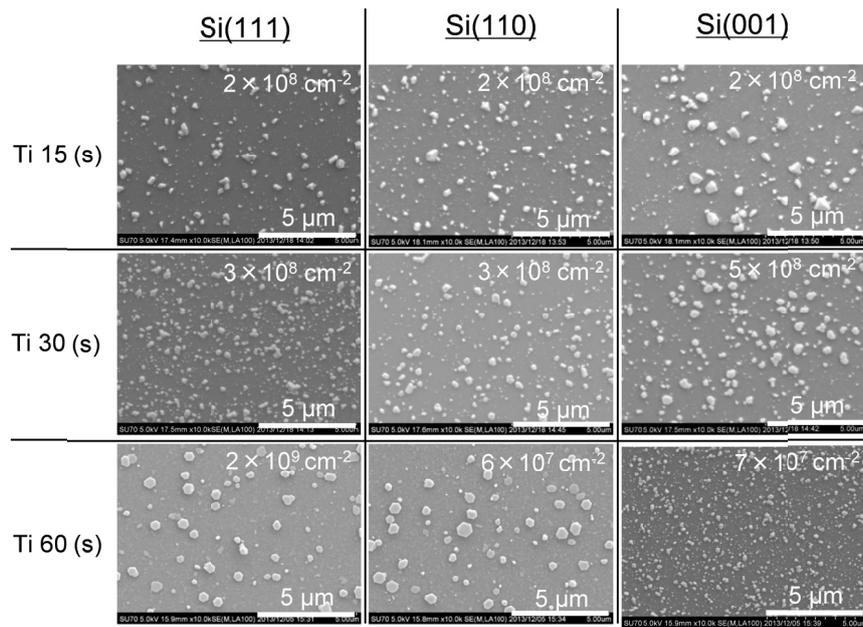


図 3.17 Ti 初期配向層を介した AlN 中間層上 GaN の核密度

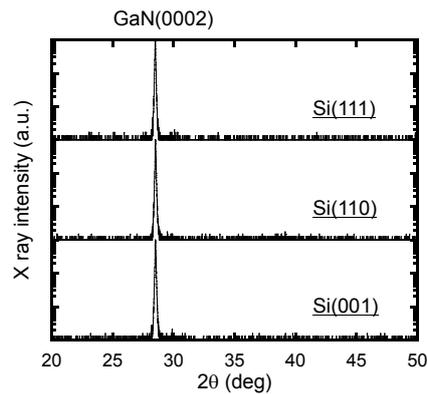


図 3.18 Ti 初期配向層 30 s 成膜の AlN 上 GaN の XRD  $2\theta/\omega$  スキャン結果

表 3.2 GaN 成長条件

	GaN	GaN
TMG( $\mu\text{mol/m}$ )	100	75
NH <sub>3</sub> (slm)	4	7.5
V/III	1785	4500
Pressure(Torr)	500	100
Temp( $^{\circ}\text{C}$ )	1000	1070
Time(min)	15	60

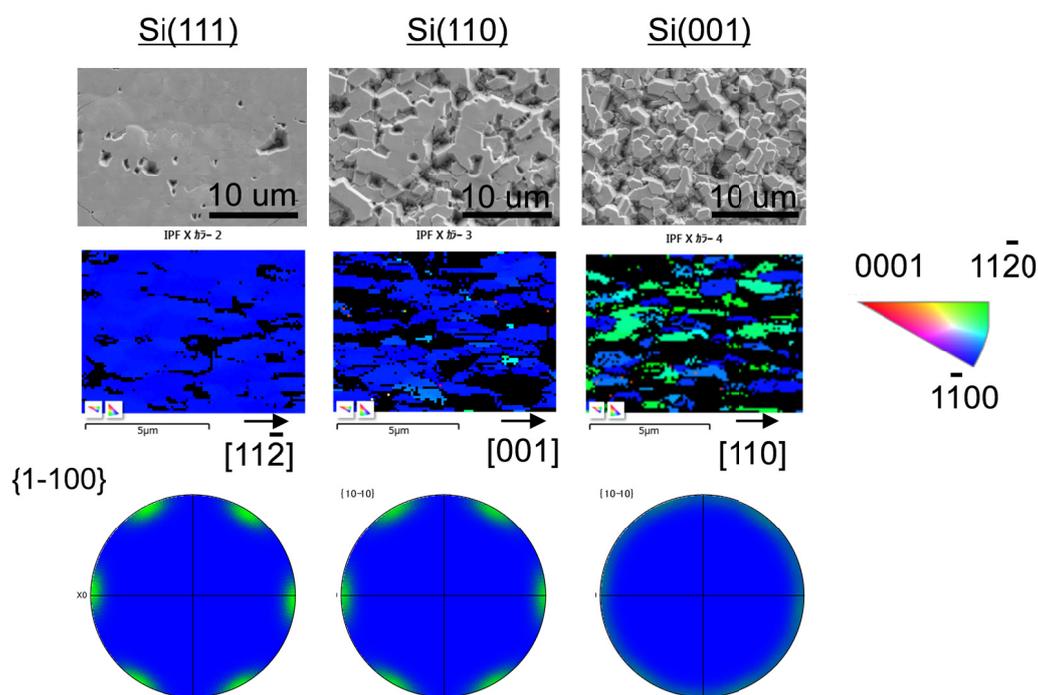


図 3.19 Ti 初期配向層 30 s 成膜の AlN 上 GaN の SEM 像および EBSD 解析結果(上段:SEM、中段:EBSD マッピング像、下段:GaN{1-100}面の EBSD 極点図)

室温成膜における AlN/Ti/Si 上の GaN の面内配向性を評価するため EBSD 法を用いて解析を行った。図 3.19 に各面方位基板上に  $4\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  範囲で(4×4)binning 条件で測定した EBSD マッピング像および GaN(10-10)面に対応する EBSD 極点図を示した。EBSD マッピング像は Si の図内に記した面内方位に対応する GaN の面内回転方向の方位のマッピング結果であり、同一の色が同一の twist 方向を向いた結晶であることを示している。この結果から Si(111) 基板ではこの測定領域において twist 方向が一致しているに対して Si(110)基板上においては twist 方向が一致している部分が多いが、一部 twist 方向がそろっていない結晶が混在しており、Si(001)基板上では twist 方向はランダムであることがわかった。

以上の結果により、Ti 初期配向層を用いることで室温成膜においても AlN 中間層の c 軸配向性が向上し GaN c 軸配向が向上することがわかったが、Si(001)基板上において明確な twist 配向性が EBSD 極点図からは観察されなかった。

上記のスパッタリング AlN 中間層および Ti 初期配向層の室温成膜における結果から、高温成長による AlN 配向性の向上を狙って Ti 初期配向層を用いた AlN 中間層の成膜を行った。Si(001)基板上に配向膜を得るために 3.2 節で最適化した成膜温度 450°Cにおいて、Ti 初期配向層の膜厚の最適化を行い、スパッタリング AlN 中間層成長およびその後の GaN 成長に与える効果を詳細に調べた。

Si(111)基板上に Ti 初期配向層を成膜圧力 0.13 Pa、DC 300 W(12 nm/min)で異なる時間成膜後 AlN の成膜を成膜圧力 0.21 Pa、N<sub>2</sub> 雰囲気、DC 300 W、基板回転 10 rpm で 30 min 成長を行った。そののち AlN 中間層上に GaN の MOVPE 成長を行った。GaN 成長は TMG 流量 150 μmol/min、NH<sub>3</sub> 流量 0.2 Slm、成長温度 1050°C、成長圧力 200 Torr、成長時間は 30 min で行った。Ti 初期配向層成膜において、直進性の高い粒子を選び出す目的でコリメーションスパッタリングを用いた。コリメーションスパッタとは主に 1990 年代に Si プロセスにおける金属製膜において検討された手法である。スパッタリングターゲット基板間にアスペクト比を持たせた仕切り板を設置することで直進性の高い粒子を選び出し、膜の均一性を向上することが可能である<sup>8</sup>。本研究では厚み 200 μm の SUS 板を用いて間隔 5 mm、高さ 10 mm でアスペクト比 2 となるように設計した格子型のコリメーターを、ターゲットから 7 cm の位置に設置した。図 3.20 はコリメーター有り無しで成膜時間の異なる Ti 初期配向層を用いた場合のスパッタリング AlN 中間層上 GaN の表面 SEM 像である。Ti 初期配向層膜厚を変えることで GaN のモフォロジに変化が見られた。コリメーターを用いない場合には、Ti 成膜時間 2 s から 3 s に増やすことで、GaN 成長領域が減少しており、Ti 成膜時間 4 s では twist 方向の配向性が失われている様子が SEM 像から観察された。また、コリメーターを用いた場合 Ti 初期配向層成膜時間 15 s から 30 s においては平坦な GaN 膜が得られ、Ti 成膜時間が 45 s および 60 s においてコリメーターを用いない場合同様の結晶核密度の低下および twist 配向性の消失が観察された。図 3.21 はコリメーターを用いた場合において平坦な GaN が得られた成膜時間 15 s および 30 s の Ti 初期配向層を用いた場合のスパッタリング AlN 中間層上 GaN の表面 AFM 像である。Ti 初期配向層の膜厚の違いによって GaN の表面モフォロジに変化があり、Ti 成膜時間 15 s の場合では 10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup> 台の多数の転位が観察されるのに対し、Ti 30 s では転位が少ない領域が観察されるが、グレイン間に転位集中部が存在していた。以上の実験から Al 初期配向層ではなく Ti 初期配向層を用いることでも

Si(111)基板上に平坦化膜が成長可能で、Ti 初期配向層の膜厚を厚くすることによって GaN の結晶核密度および twist 配向性に影響があることが分かった。

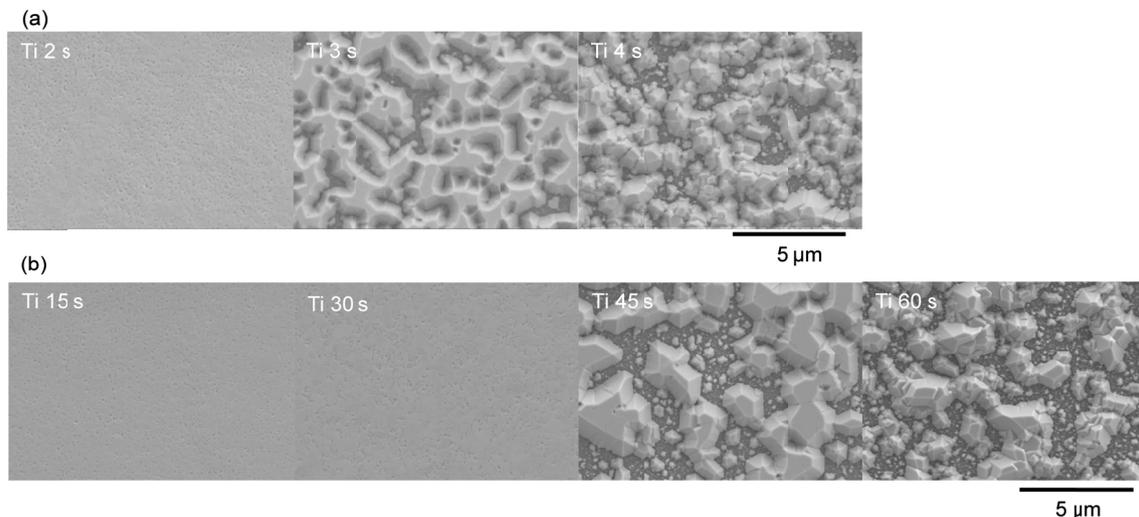


図 3.20 Si(111)基板上異なる成膜時間の Ti 初期配向層を用いたスパッタリング AlN 中間層上 GaN の表面 SEM 像 : (a) コリメーターなし、(b) コリメーターあり

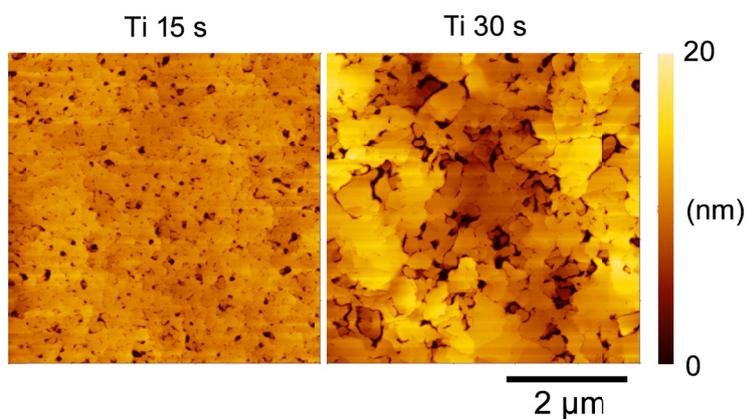


図 3.21 異なる成膜時間の Ti 初期配向層を用いたスパッタ AlN 中間層上 GaN 表面 AFM 像

Al 初期配向層の成長と Ti 初期配向層の成長の違いを調べるために、Ti 初期配向層のみを Si 基板上に成長し、成長の様式を AFM 観察によって調べた。図 3.22 は異なる成膜時間の初期 Ti 配向層の表面 AFM 像である。Al 初期配向層の場合は、初期膜厚の増大による Al の成長モードの変化が観察されたが、Ti の場合では GaN の配向性に明らかに変化が見られる Ti 初期配向層成膜時間 30 s から 60 s の増加によって AFM 像から表面平坦性の悪化やグレインサイズの変化は見られず RMS 値も同等となっていた。Ti 初期配向層膜厚の増大によ

る上部 twist 配向性の消失は Ti 初期配向層成長に起因していると考えられる。Ti 膜厚の増大によってエネルギー的に基板の配向を引き継がなくなるメカニズムが存在すると考えられ

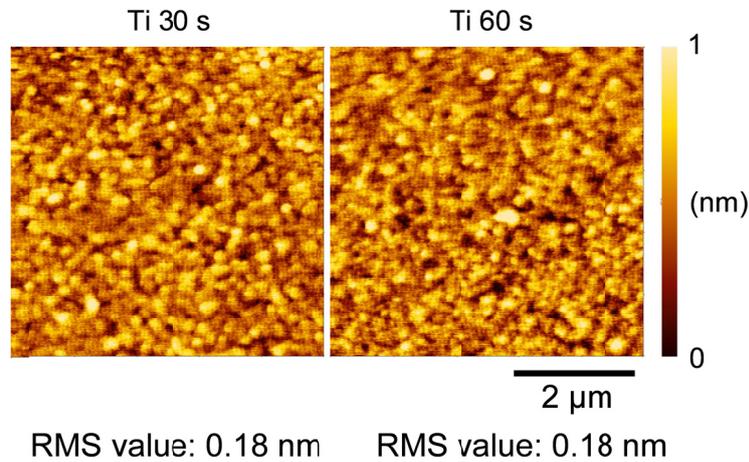


図 3.22 異なる成膜時間の Ti 初期配向層の表面 AFM 像

るが、今後高解像度 TEM 観察による原子配列の詳細な評価が必要である。

以上の実験によって Ti 初期配向層を用いて最適化した条件において Si(111)基板上に Al 初期配向層と同様な平坦化が可能であることが分かった。

次に Si(111)基板上で平坦膜が得られた条件を用いて Si(001)基板上および Si(110)基板上での Ti および AlN のスパッタリング成膜を行った。成膜条件は Ti 初期配向層をコリメーター有で DC300 W、15 s 成膜したのち Si(110)基板上および Si(001)基板上(just および Si[110]方向 4°off)にスパッタリング AlN 中間層を成長し、その後 MOVPE で  $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$  500 nm および GaN 800 nm の成長を行った。図 3.23 は Si(001)基板上および Si(110)基板上の最適化した Ti 初期配向層を用いたスパッタリング AlN 中間層 GaN の表面 SEM 像である。Si(110)基板上ではピットはあるものの単一配向膜が得られており、Si(001)基板上では複数の配向のドメインが存在していることが SEM 像から分かる。Si(001)基板上の GaN の配向を明らかにするために EBSD 法を用いて GaN 膜の配向測定を行った。EBSD 測定領域は  $25\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  であり、(4×4)binning 条件で測定を行った。図 3.24 は Si(001) just 基板および Si(001) 4°off 基板上に Ti 初期配向層を用いて成長したスパッタリング AlN 中間層 GaN の twist 方向を EBSD 法で調べた結果である。Si[110]方向に対応する GaN の面内配向のマッピング像から GaN(11-20)面配向の青色領域と、GaN(1-100)面配向の緑色領域が混在していることがわかり、更に off 基板を用いることで片方の GaN(1-100)面配向の領域が支配的となっていることが分かった。また、図 3.25 に示したようにスパッタリング AlN 中間層/Si 界面では Al 初期配向

層の場合に見られたような空孔は観察されず良好な界面であることが分かった。

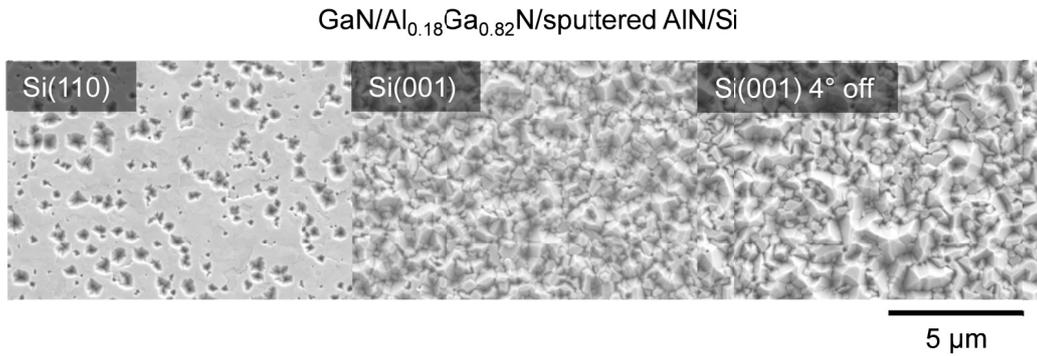


図 3.23 最適化した Ti 初期配向層を用いたスパッタリング AlN 中間層 GaN の表面 SEM 像

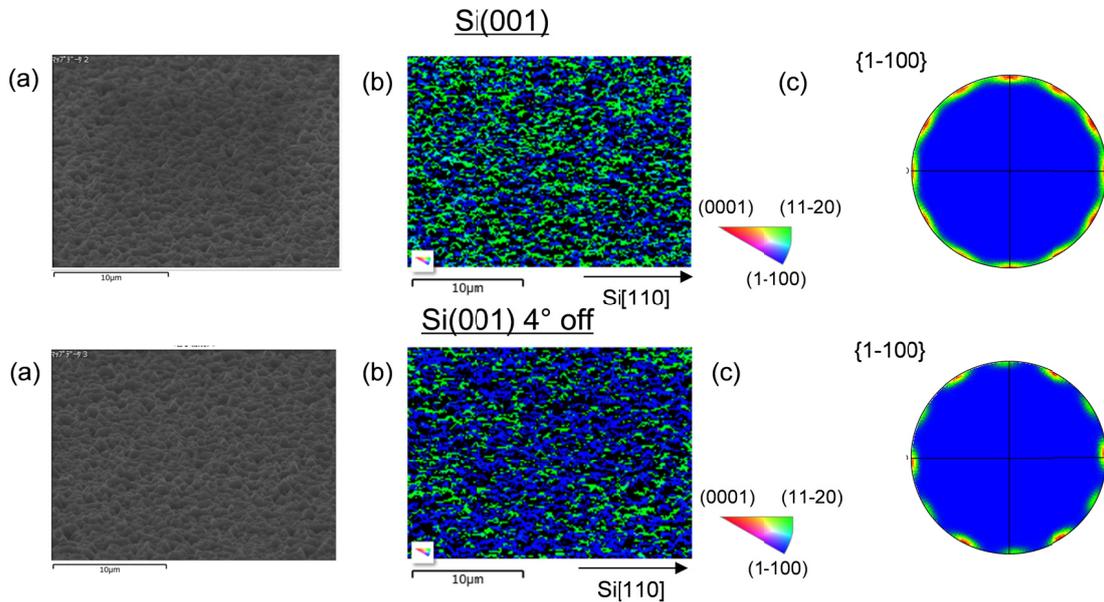


図 3.24 最適化した Ti 初期配向層を用いたスパッタリング AlN 中間層 GaN の EBSD 測定結果：(a)表面 SEM 像(70°傾斜)、(b)Si[110]方向に対応する GaN 配向の EBSD マッピング結果、(c)EBSD 極点図

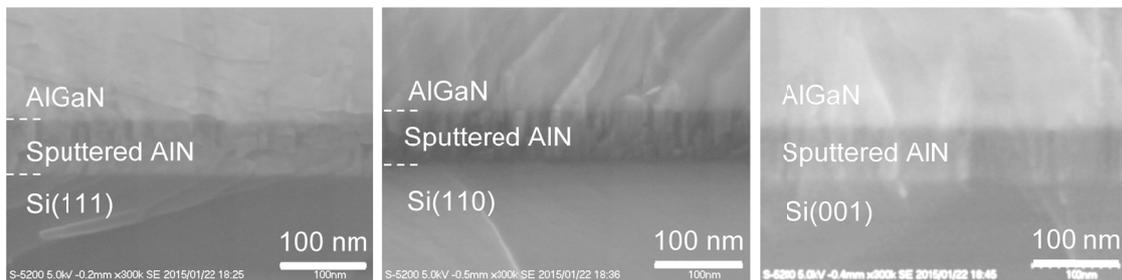


図 3.25 Ti 初期配向層を用いた場合のスパッタリング AlN 中間層/Si 界面の断面 SEM 像

表 3.3 は各方位 Si 基板の上に Ti 初期配向層を用いて成膜したスパッタリング AlN 中間層上 GaN の GaN(0002)回折のロックンングカーブ半値幅結果である。Si(111)基板上では Al 初期

配向層を用いた場合の表 3.1 の結果と同程度の半値幅が得られたが、Si(110)基板上および Si(001)基板上ではこれまでの MOVPE 法を用いて成膜した値と比べて悪い<sup>9</sup>。今後 AlN 中間層の厚みや GaN 成長構造および成長条件の更なる検討による最適化が必要である。

以上の結果より 450°C の成膜温度において Si(001)基板上に膜厚を最適化した Ti 初期配向層を導入することにより、Si(111)基板上では Al 初期配向層と同様に Si(111)基板上で配向膜が得られることが分かった。Al 初期配向層の初期成長の場合に見られた、膜厚の増大に伴うグレインサイズの拡大は Ti 初期配向層では観察されなかったが、Ti 初期配向層膜厚が厚い場合は AlN 中間層上の GaN の面内 twist 配向性が失われるということが分かった。Si(111)基板上で最適化した Ti 初期配向層膜厚の条件を Si(110)基板上および Si(001)基板上に適用することで Si(110)基板上および Si(001)基板上において基板との配向関係を持った GaN を成長可能であることが分かった。

表 3.3 Si(001)基板上および Si(110)基板上に Ti 初期配向層を用いて製膜したスパッタリング AlN 中間層上 GaN 構造の GaN(0002)面ロックアップカーブ半値幅

	GaN/AlGaIn/ Sputtered AlN/Ti/Si(111)	GaN/AlGaIn/ Sputtered AlN/Ti/Si(110)	GaN/AlGaIn/ Sputtered AlN/Ti/Si(001)
GaN(0002) 半値幅(arc.sec.)	1960	3660	3020

off 基板を用いた際の配向関係の向上に関しては第一章で述べた GaAs-on-Si の場合と同様のメカニズムが起こっていると考えられる。Levedev らは MBE を用いて Si(001)基板上に AlN を成長した際の AlN の面内配向性に関して図 3.26 に示すように off 基板を用い高温アニールすることで現れるダブルステップによって単一配向が得られるモデルを提示している<sup>10</sup>。本研究の成長温度は 450°C と低く、理想的なダブルステップは得られていないと思われるが、off 基板を用いることで、表面にダブルステップが存在する割合が高くなり、片方の AlN の面内配向性が主体的となったことが一つの理由として考えられる。また、本研究では AlN 成長前に Ti 初期配向層を成膜しており、この Ti が AlN の初期配向に影響を与え AlN 直接成長とは異なる成長様式をとっていることが予想される。TEM 観察による詳細な成長メカニズムおよび原子配列の解明が今後の課題である。

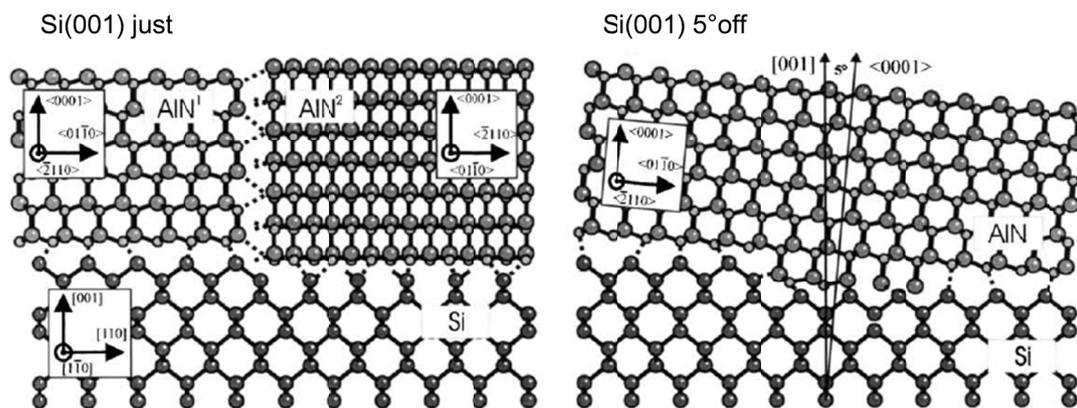


図 3.26 Si(001)基板上に成長した AlN の原子配列模式図<sup>10</sup>

### 3.3.3 指向性スパッタリングによる単一配向 GaN 成長

3.2 節において Si(111)基板上の AlN 中間層の成膜条件の最適化を行った。Al および Ti 初期配向層を介して Si(111)基板上では配向した平坦膜が得られる条件を Si(001)基板上および Si(110)基板上に適用し、基板との配向関係を持った GaN 結晶が Si(001)および Si(110)基板上に得られていることがわかった。本節では、3.3.1 節で得られた結果を拡張し、Si(001)基板上への単結晶 GaN 成長を試みた。具体的には基板回転を固定し Si(001)基板の面内方向をスパッタリング方向に固定して成膜を行うことで、4 方向の Si{110}方向に存在する AlN の c 軸配向の一つのみを選び出すことを試みた。以後、このような基板回転を固定し基板の面内方向をスパッタターゲット方向に向けたスパッタリング成膜のことを指向性スパッタリング(Directional sputtering)と呼ぶ。またスパッタリング方向に対応した Si の面内方向を Si[110]とする。

Si(001)基板上に上記の指向性スパッタリングを行い、AlN 中間層上の GaN の配向性を SEM、EBSD および X 線回折によって調べた。Si(001)基板上に Si[110]方向を図 3.27 に示すようにスパッタターゲット方向に固定し、Al および AlN の成膜を行った。スパッタ成膜条件は Al 初期配向層を成膜圧力 0.13 Pa、DC 300 W(12 nm/min)で 15 s 成膜後 AlN の成膜を成膜圧力 0.23 Pa、N<sub>2</sub> 雰囲気、DC 300 W、成膜時間 30 min で行った。スパッタ成膜後 Si(001)基板上に指向性スパッタリング AlN 中間層上に MOVPE 法で GaN 成長を TMG 200 μmol/min、V/III 比 223、成長温度 1050°C、成長圧力は 500 Torr、成長時間 30 min の条件で行った。

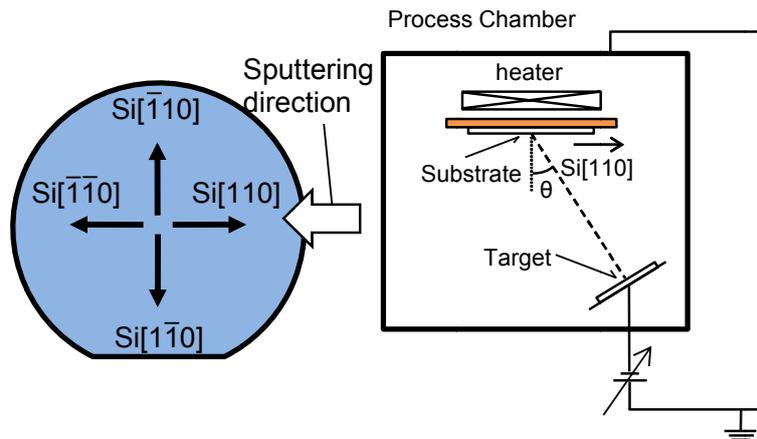


図 3.27 指向性スパッタリング(Directional sputtering)

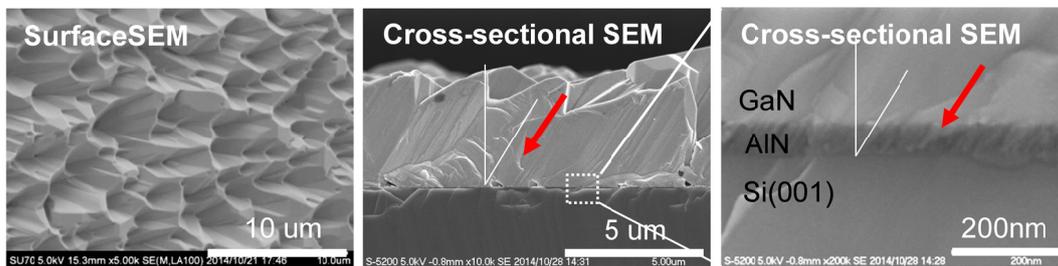


図 3.28 指向性スパッタ AIN 中間層上の GaN の表面および断面 SEM 像

図 3.28 は成長後の表面 SEM 像および断面 SEM 像とその拡大である。表面平坦性は悪いものの、ドメイン境界は観察されず、3.3.1 節での回転ありの GaN と比べて配向性が向上していることが示唆された。また断面 SEM から GaN が c 軸を傾けて成長している様子が観察された。断面 SEM 像の界面の拡大から、スパッタ AIN 中間層も GaN と同様に結晶が傾いている様子が観察された。

指向性スパッタリング AIN 中間層上の GaN の配向性を明らかにするために、X 線回折による  $2\theta/\omega$  スキャンおよび off 角  $\phi$  スキャンを行った。図 3.29 に Si(001) 基板上の (10-13) GaN の面内方位関係と X 線測定軸を示した。X 線入射光学系と出射光学系に Ge(220) の 2 回結晶回折を用い、測定領域は  $0.5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  とした。図 3.30(a) の  $2\theta/\omega$  スキャンから  $2\theta = 51.7^\circ$  に GaN に起因するピークが観測された。表 1.1 の物性定数表と本研究で用いた X 線ターゲットの波長 Au L $\alpha$ 1 ( $\lambda = 1.27634 \text{ \AA}$ ) から GaN(10-13) 面の回折角を求めると  $51.8^\circ$  であることから、測定時の配置関係から GaN-c 軸方向に  $0.05^\circ$  off している (10-13) 面あるいは (10-1-3) 面の GaN が得られた。これまでの Al 初期配向層を用いて成長した AIN 中間層上の GaN はすべて Ga 極性であることから今回の指向性スパッタリングを用いて得られた膜も (10-13) 面であると考えられる。Si(001) 基板の結晶方位関係と GaN と結晶配向関係を明らかにするために off

角 $\phi$ スキャンを行った。これはSiのSi(111)およびSi(202)面に対して対称反射配置において、あおり角である $\chi$ 軸をそれぞれの面と(001)面のなす角だけ傾けた状態で $\phi$ スキャンを行い、同様に GaN の(10-13)面と(0002)面のなす角分 $\chi$ 軸を傾けて $\phi$ スキャンした際の(0002)回折が現れる Si 基板面内方向を調べるものである。この測定によって図 3.30(b)に示すように非対称面である(10-13)面中の(0002)面が指向性スパッタリングにおけるターゲット方向である一つの Si[110]方向に対応していることが確かめられた。つまり指向性スパッタリング AlN 中間層を用いることで Si(001)基板上に単結晶(10-13)GaN が得られることに成功した。

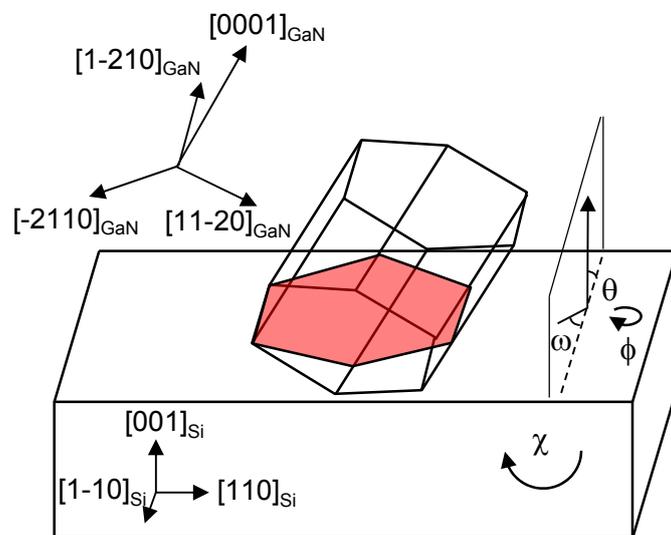


図 3.29 Si(001)基板上(10-13)GaN の結晶方位関係および X 線回折軸

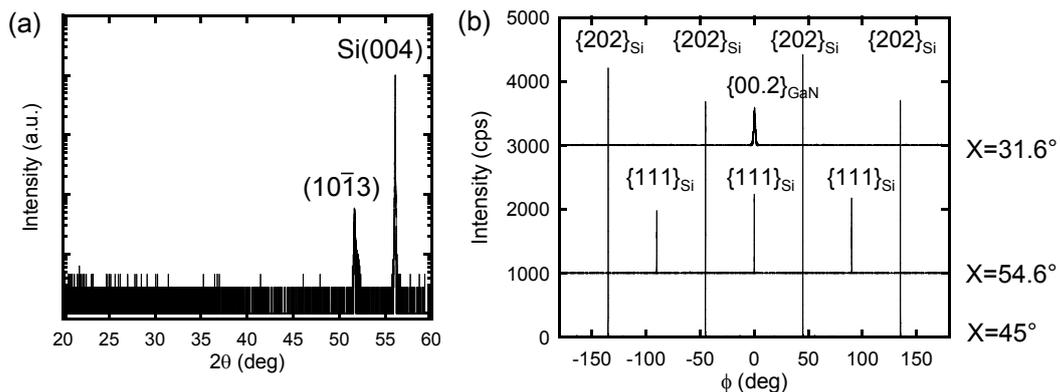


図 3.30 (a) X 線  $2\theta/\omega$  スキャン結果、(b) off 角 $\phi$ スキャン結果

### 3.3.4 (10-13)GaN 成長の最適化と結晶性評価

指向性スパッタ AlN 中間層を用いることで、Si(001)基板の上に(10-13)GaN 成長の報告はこれまでなされていないばかりか、他の基板の上にも(10-13)GaN 成長の報告は少ない<sup>11</sup>。このような特定の半極性面 GaN 上にデバイスを作製するには成長条件を最適化し、平坦な GaN を得る必要がある。GaN 成長の特徴を調べるため、(10-13)面の成長条件最適化を行った。TMG:150  $\mu\text{mol}/\text{min}$ 、成長温度 1000°C、成長時間は 5 min とし V/III 比および圧力を変化させ表面モフォロジの変化を調べた。

図 3.31 は異なる V/III 比下における(10-13)GaN の表面 SEM 像である。圧力 500 Torr における V/III 比依存の結果では V/III 比が高いほど窒素面である(10-11)面が形成しており、低 V/III 比下および減圧条件下で平坦性が向上することがわかった。

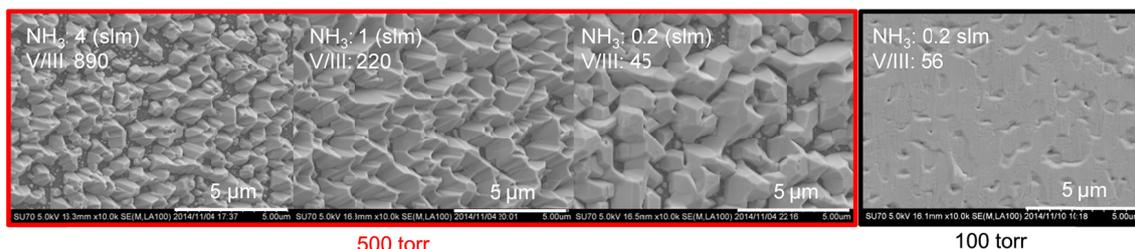


図 3.31 (10-13)GaN の異なる V/III 比および圧力下における表面 SEM 像

GaN(10-13)面および(10-1-3)面結晶成長の報告ではこれまでに m 面サファイア上に成長条件を工夫することで(10-1-3)面が得られることが報告されている<sup>12</sup>。(10-13)面に関しては同様に m 面サファイア上に成長したとの報告があるが、詳しい成長条件に関しては記されていない。理論計算に関する報告では密度汎関数法を用い(10-1-3)面と(10-13)面の表面安定性の違いを計算した報告があり、(10-1-3)面が窒素リッチの成長条件で平坦化されるのに対して、(10-13)面は Ga リッチの成長条件で表面が安定に存在することが予測されている<sup>13</sup>。我々の指向性スパッタリング AlN 中間層上で得られた面は Ga リッチの成長条件で平坦面が得られやすい結果であったことから理論計算を支持する実験結果が得られた。

m 面サファイア上に成長した(10-1-3)GaN は成長条件によって(11-22)等の他のドメインの混入が報告されている<sup>8</sup>。本研究で得られた平坦化した(10-13)GaN に関して他の結晶層の混入がないか EBSD で調べた。

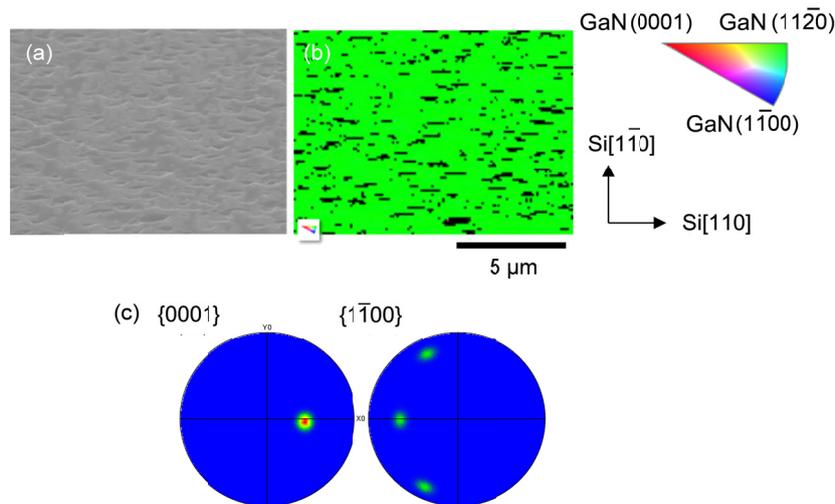


図 3.32 (a) (10-13) GaN SEM 像および(b) EBSD SEM 像と(c) EBSD 極点図

図 3.32 に平坦化した(10-13)面 GaN の表面 SEM 像および SEM 像に対応する twist 方向の EBSD マッピング像および同じ測定領域から得られた EBSD 極点図を示した。EBSD マッピング像から twist 方向に単一の(11-20)配向となっている結晶配向となっていることがわかる。同様に EBSD 解析から得られる極点図からも c 軸が単一方向に傾いていることが分かった。

より詳細に(10-13)GaN/AlN/Si(001)界面の成長様式を調べるために断面の TEM 観察を行った。TEM 観察は Pt/C 膜を表面に保護膜として成膜したのち FIB(Focused Ion Beam)によって薄膜化し加速電圧 200kV で明視野 TEM 観察及び HAADF-STEM(High-Angle Dark Field Scanning Transmission Electron Microscope)による観察を行った。TEM 観察は指向性スパッタリング方向と垂直方向の Si[1-10]方向に対して行った。表 3.4 に今回評価した構造の成長条件を示した。まず、GaN/AlN/Si(001)界面の断面 TEM 像より初期成長のメカニズムを調べた。図 3.33 に GaN/AlN/Si(001)界面の高解像度像の低倍率像を示した。まず AlN/Si(001)界面を見ると Al 初期配向層に対応すると考えられる粒状のコントラストが観察され、そののちに c 軸が傾いた径 20 nm 程度の AlN が成長していることがわかる。また GaN/AlN 界面では多数の積層欠陥および転位が発生していた。積層欠陥導入の角度は c 軸に対して垂直であり、TEM 像から c 軸方向の角度が 200 nm 程度の結晶ドメイン間でばらつきをもっていることが積層欠陥の角度観察により分かった。また、この c 軸方向のばらつきによって 200 nm 程度の結晶核間の、図中白矢印で示したような箇所に転位が発生していることが観察された。図 3.34 に示した指向性スパッタリング AlN/Si(001)界面の高解像度 TEM 観察像を見ると図中 A で示した初期 Al 配向層に対応すると考えられる箇所は Si の結晶構造に配向して成長しており、そののちに AlN の c 軸が傾いた形で成長が開始している箇所が観察された。一

方で異なる配向を持つ部分も観察されることから、スパッタリング成膜初期には完全に単一配向とはなっていないことが示唆された。この TEM 像観察から GaN の **c** 軸の傾きは指向性スパッタリングを行った AlN 中間層より始まっていることがわかった。

表 3.4 MOVPE 成長条件

	GaN	AlN	GaN
TMG( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )	250		250
TMA( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )		15	
NH <sub>3</sub> (slm)	0.2	0.2	0.2
V/III ratio	56	580	56
Pressure (Torr)	100	100	100
Growth Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	1030	700	1000
Growth time (min)	5	1	5

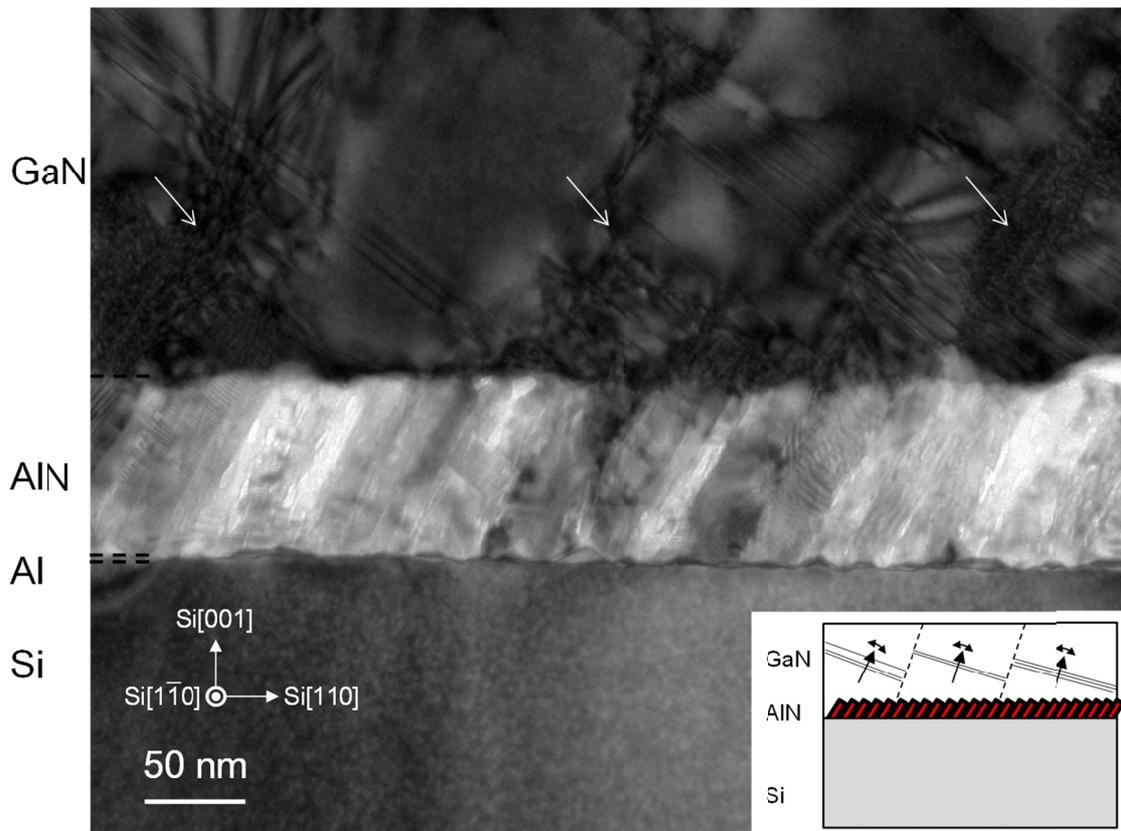


図 3.33 GaN/指向性スパッタリング AlN/Si(001)界面の高解像度 TEM 像

(図中右下結晶模式図)

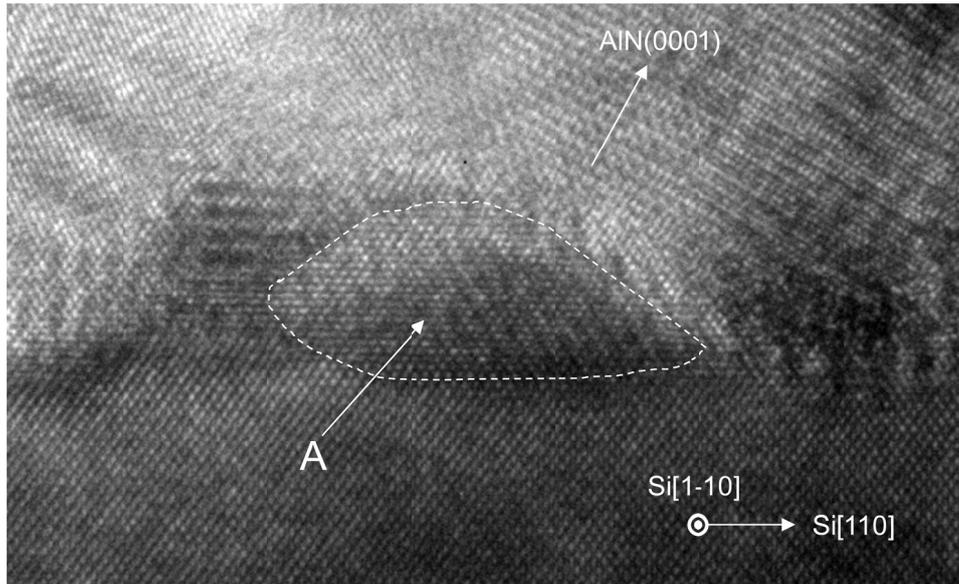


図 3.34 指向性スパッタリング AlN/Si(001)界面の高解像度 TEM 像

上記の TEM 観察によって指向性スパッタリングで得られた(10-13)GaN には多数の積層欠陥が導入されていることが分かった。窒化物半導体における積層欠陥の種類に関してはこれまでに複数の報告があるが、最も形成エネルギーの低い  $I_1$  型の積層欠陥が主要な積層欠陥として存在することが知られている<sup>14,15</sup>。 $I_1$  型の積層欠陥は ABABCBCB 型の積層構造を持ち、その形成エネルギーは GaN、InN、AlN の順に大きくなる<sup>9</sup>。近年このような半極性の GaN に導入される主要な積層欠陥である  $I_1$  型の積層欠陥を低温(Low temperature; LT)-AlN 中間層導入によって減少できることが報告されている<sup>16</sup>。このメカニズムに関しては AlN の緩和に伴う積層欠陥の消滅によるものと考えられている。我々の構造においても LT-AlN 中間層導入によって積層欠陥低減の効果が得られるか確かめた。図 3.35 に明視野断面 TEM 像を示した。TEM 像より GaN/AlN/Si 界面では多数の転位および積層欠陥が発生していることがわかる。一方でこの TEM 像の範囲では GaN/LT-AlN 界面で積層欠陥密度の減少が観察され、結晶品質が向上していることが示唆された。TEM 像から見積もった積層欠陥密度は下部 GaN で  $\sim 7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  であるが、LT-AlN 上部では  $\sim 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  台と減少していた。このような積層欠陥の低減と共に、図 3.36 に示した HAADF-STEM 像に示すように LT-AlN 界面では GaN と AlN の格子不整合に起因する転位が生じていることから積層欠陥の種類の同定及び転位密度と積層欠陥密度低減の両立に向けた成長条件および成長構造の最適化が今後結晶品質の更なる向上に必要である。

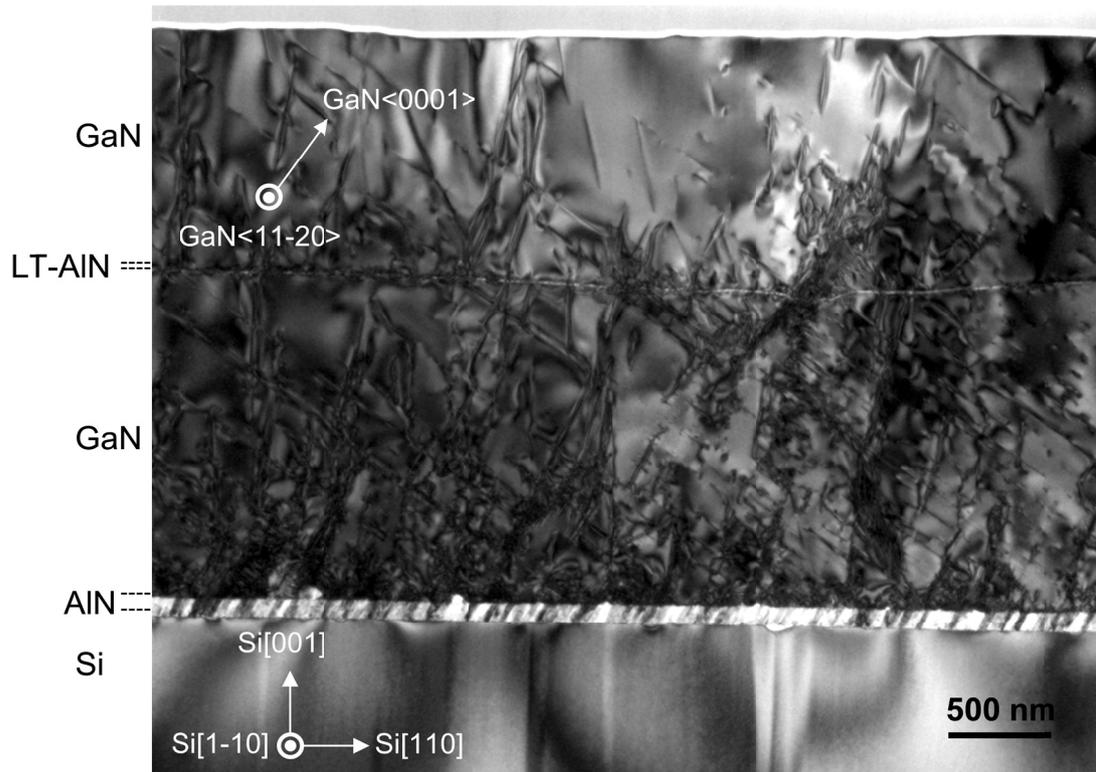


図 3.35 Si(001) 基板上(10-13)GaN の断面 TEM 像

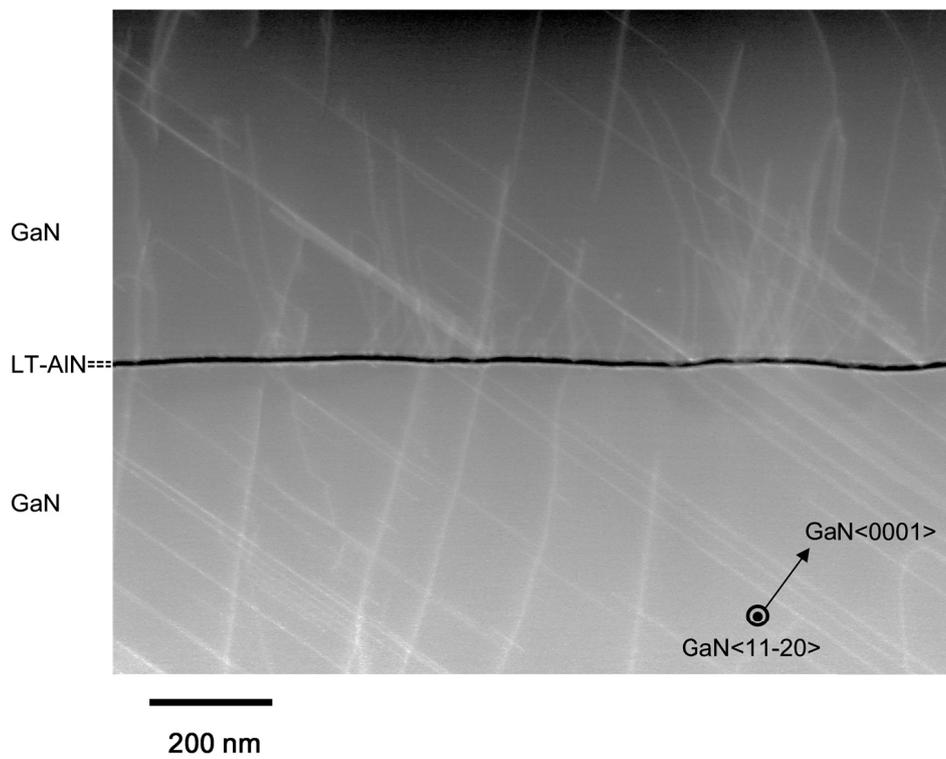


図 3.36 GaN/LT-AlN/GaN 界面の HAADF-STEM 像

### 3.4 まとめ

本章ではスパッタリング法を用いた Si(001)基板上的中間層の最適化を Al および Ti 金属初期配向層を用いて行った。以下に本章で得られた知見に関してまとめる。

1. Al 初期配向層を用いて Si(111)基板上で最適化した条件を Si(001)基板上および Si(110)基板上に適用すると、GaN の配向がそろわず、Si(111)基板上とくらべて GaN 初期結晶核密度が下がり X 線からは明確な配向ピークは観察されなかった。しかしながら AlN 上に成長した GaN 初期核の配向を EBSD 法によって調べることによって GaN 初期核が基板の結晶構造に配向関係を持っていることが明らかとなった。
2. 低温成膜においても Si(001)基板上に c 軸配向した GaN を得るために、初期金属配向層として Ti を用いて AlN 中間層を成長することで c 軸配向した GaN が得られることが分かった。室温成膜では Si(111)基板上および Si(110)基板上では Ti 初期配向層を用いることで面内配向性が確認された一方 Si(001)基板上において Ti 初期配向層を用いた AlN 上に面内配向性は観察されなかった。
3. Si(111)基板上で最適化した成膜温度である 450°Cにおいて Ti 初期配向層の膜厚と AlN 中間層上 GaN の配向を調べることにより、Ti 初期配向層の膜厚と GaN の面内配向性に関連があることが明らかとなった。
4. 指向性スパッタリングを用いることで Si(001)基板上に(10-13)GaN 面の単結晶成長が可能であることがわかり、成長条件最適化によって Si(001)基板上的(10-13)面も平坦化が可能であることがわかった。断面の TEM 観察によって初期の Al 結晶核は Si(001)基板に配向しており、その後の AlN 成長から c 軸が傾いて成長していることが分かった。また、Si(001)基板上(10-13)GaN には多数の積層欠陥が混入しており、低温 AlN 層導入により下部の積層欠陥密度が $\sim 7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  であるのに対し低温 AlN 上部では $\sim 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  台と一定の積層欠陥低減の効果が見られたが、同時に界面での格子不整合による転位発生も起こっており、最適化は今後の課題となった。

## 参考文献

- <sup>1</sup> F. Schulze, A. Dadgar, J. Bläsing, and A. Krost, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4747 (2004).
- <sup>2</sup> C. V. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 159 (2000).
- <sup>3</sup> N. Hirashita, M. Kinoshita, I. Aikawa, and T. Ajioka, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 451 (1990).
- <sup>4</sup> S. Berg, T. Larsson, C. Nender, and H. O. Blorn, *J. Appl. Phys.* **63**, 887 (1988).
- <sup>5</sup> J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, K. H. Nam, and J. G. Han, *Thin Solid Films* **475**, 208 (2005).
- <sup>6</sup> J. H. Choi, A. Zoukarniev, S. I. Kim, C. W. Baik, M. H. Yang, S. S. Park, H. Suh, U. J. Kim, H. B. Son, J. S. Lee, M. Kim, J. M. Kim, and K. Kim, *Nature Photon.* **5**, 763 (2011).
- <sup>7</sup> A. T. Tran, G. Pandraud, F. D. Tichelaar, M. D. Nguyen, H. Schellevis, and P. M. Sarro, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 221909 (2013).
- <sup>8</sup> ShiQing Wang and J. Schlueter, *J. Vac. Sci. Tech. B* **14**, 1837 (1996).
- <sup>9</sup> A. Dadgar, F. Schulze, M. Wienecke, A. Gadanez, J. Bläsing, P. Veit, T. Hempel, A. Diez, J. Christen, and A. Krost, *New J. Phys.* **9**, 389 (2007).
- <sup>10</sup> V. Lebedev, J. Jinschek, J. Kräußlich, U. Kaiser, B. Schröter, and W. Richter, *J. Cryst. Growth* **230**, 426 (2001).
- <sup>11</sup> J. Bläsing, V. Holý, A. Dadgar, P. Veit, J. Christen, S. Ploch, M. Frentrup, T. Wernicke, M. Kneissl and A. Krost, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 125308 (2013).
- <sup>12</sup> S. Ploch, M. Frentrup, T. Wernicke, M. Pristovsek, M. Weyers, and M. Kneissl, *J. Cryst. Growth* **312**, 2171 (2010).
- <sup>13</sup> J. Kioseoglou, E. Kalesaki, L. Lymperakis, T. Karakostas, and P. Komninou, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 045008 (2013).
- <sup>14</sup> C. Stampfl and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **57**, R15052 (1998).
- <sup>15</sup> 澤木宜彦、中北太平、伊藤翔悟、岩田博之、谷川智之、本田善央、山口雅史、天野浩、愛総研・研究報告 **15**, 27 (2013).
- <sup>16</sup> A. Dadgar, R. Ravash, P. Veit, G. Schmidt, M. Müller, A. Dempewolf, F. Bertram, M. Wienecke, J. Christen, and A. Krost, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 021905 (2011).

## 第4章 選択成長による GaN の低転位化

### 4.1 はじめに

安価な Si 基板上に graded AlGa<sup>1</sup>層や AlN inter layer<sup>2</sup>の導入、また選択成長を用いることで LED の作製が報告されている。しかしながら、Si と GaN の格子不整合によって Si 基板上に成長した GaN 膜は通常  $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$  位の転位密度を持っており、Si 基板上の GaN 膜の低転位密度化技術が求められている。Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO)<sup>3</sup>を用いて GaN の転位密度化が可能であるが、通常のリソグラフィを用いた露光限界は  $1 \mu\text{m}$  である。Si 基板上に MOVPE で AlN 中間層を介して成長した GaN 成長初期の核サイズはサブミクロンのサイズを持つことがこれまでにわかっており<sup>4</sup>、貫通転位密度低減のためには、 $1 \mu\text{m}$  以下の初期成長領域を持つことが望ましいと考えられる。

そこで本章では SiO<sub>2</sub> 膜マスクとしてスパッタ AlN 膜のアンダーエッチングを行いサブミクロンサイズにすることで作製したスパッタ AlN 細線上に GaN 成長を行い GaN の低転位密度化を試みた。

### 4.2 Si(111)基板上スパッタ AlN 中間層細線化による低転位化

Si(111)基板上に Al 初期配向層を成膜圧力 0.13 Pa、DC 300 W(12 nm/min)で 15 s 成膜後 AlN の成膜を成膜圧力 0.23 Pa、Ar、N<sub>2</sub> 混合雰囲気、60 vol%N<sub>2</sub>、DC 300 W、基板回転 10 rpm で 30 min 成長を行った。そののち室温に降温し 100 nm の SiO<sub>2</sub> 成膜を行った。その後 2.4 節に記した方法でスパッタリング AlN 中間層のアンダーエッチングを行った。

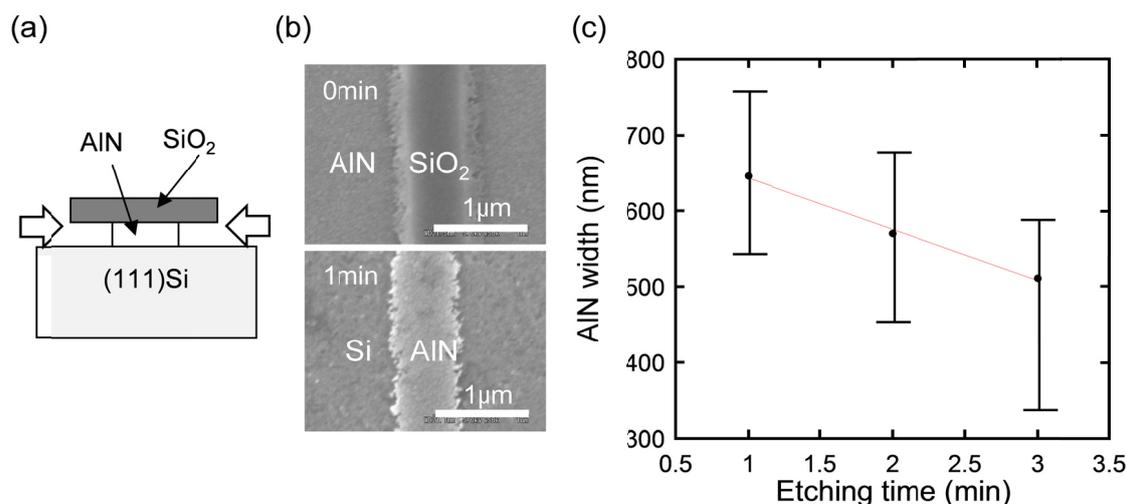


図 4.1 SiO<sub>2</sub>をマスクとして用いた際の AlN のアンダーエッチングレート

(a)アンダーエッチング模式図、(b)表面 SEM 像、(c)AlN 線幅エッチング時間依存性

図 4.1 に TMAH によるスパッタ AlN エッチング前と 1 min エッチング後 BHF で AlN 上の SiO<sub>2</sub> を除去した表面 SEM 像を示した。1 min の TMAH によるエッチングで線幅 1 μm 以下のスパッタ AlN 細線が形成されていることがわかった。エッチング時間を増やすにつれて示すように線形に AlN が横方向エッチングされており、グラフからエッチングレートを見積もったところ 67.5(nm/min)となった。

作製した平均線幅 650 nm のスパッタ AlN 細線上の GaN 成長条件を最適化するために温度依存性を調べた。温度のみを 1050、1000、950、900°C と変化させ、V/III 比 2423、TMG(83 μmol/min)、NH<sub>3</sub> (4 slm)、成長圧力 500 Torr で 15 min GaN 成長を行った。

図 4.2 に GaN 成長後の表面 SEM 像の結果を示した。表面 SEM 観察により 1050°C の GaN 成長温度では、(0001)面と(10-11)面からなる低指数面で構成される GaN 島が形成しストライプの形成を阻害することが分かった。また本実験の成長温度域では選択性は保たれていることが分かったが、900°C の成長温度では異常成長が起こることから 1000°C ~ 950°C の範囲において均一な GaN ストライプが得られることが分かった。

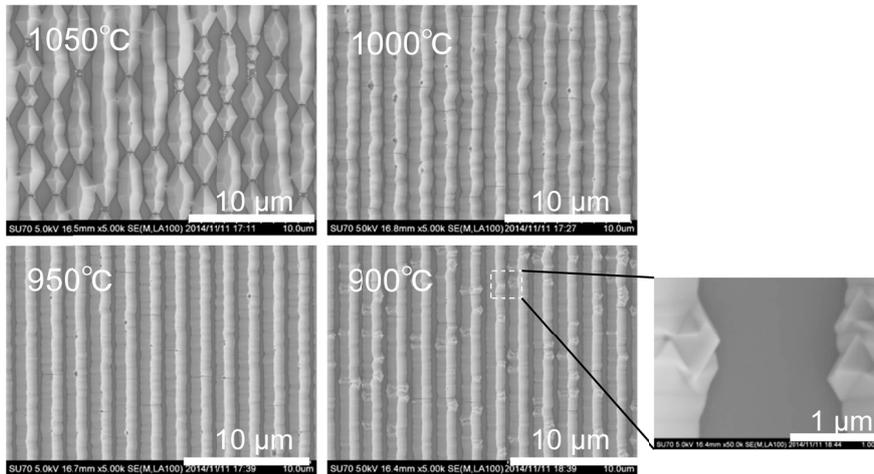


図 4.2 スパッタリング AlN 細線上 GaN ストライプ成長温度依存性結果

表 4.1 成長条件表

	1st GaN	2nd GaN
TMG ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )	100	100
NH <sub>3</sub> (slm)	4	7.5
Pressure (Torr)	500	100
Growth Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	1000	1050
Growth time (min)	15-7	60-120

GaN ストライプ成膜温度が最適化されたため GaN ストライプの 2 段階成長を行った。MOVPE 成長は水素雰囲気下で行い、昇温時には NH<sub>3</sub> 4 slm、H<sub>2</sub> 9 slm で Si 基板表面の窒化を行った。表 4.1 に示すように初期成長は均一なストライプ形成のため 1000 $^{\circ}\text{C}$  でストライプ形成後、温度を 1050 $^{\circ}\text{C}$  に上げ、ストライプ結合および c 面領域拡大を行った。転位密度を CL 像および AFM 像で評価した。AlN ストライプのマスクウインドウ幅を 1  $\mu\text{m}/1 \mu\text{m}$  と 9  $\mu\text{m}/1 \mu\text{m}$  を用いることでストライプ GaN およびレイヤー GaN 膜を成長した。

図 4.3 および図 4.4 に 2 段階成長した GaN ストライプおよびレイヤーの表面および断面 SEM 像、CL 像を示した。GaN ストライプ及び GaN レイヤーの断面 CL 像において 1st GaN 成長及び 2nd GaN 成長条件に起因すると考えられるコントラストが観察された。このコントラストは 1st GaN 成長においては低温成長で不純物取り込みが多い(10-22)面成長に起因し、その後の 2nd GaN 成長において不純物取り込みの少ない(0001)面の横方向成長が進展していく成長過程を示していると考えられる<sup>5</sup>。図 4.3 に示した GaN ストライプの場合(11-22)

ファセットによって転位が成長初期に曲がり、ストライプの(11-22)面下部に多数存在している様子が観察された。また、c 面部分にはダークスポットはほぼ確認されず、c 面で CL 暗点密度  $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  以下となっており、転位低減されていることがわかる。一方図 4.4 に示したレイヤーの場合は結合の際に転位が結合部に残るために転位密度はストライプと比べて高いが、選択成長を用いず成長したスパッタ AIN 上 GaN が通常  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  台であるのと比べて CL 暗点密度  $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  台と Si(111)基板上に成長したスパッタ AIN 中間層上に低転位密度の GaN を得られることが分かった。

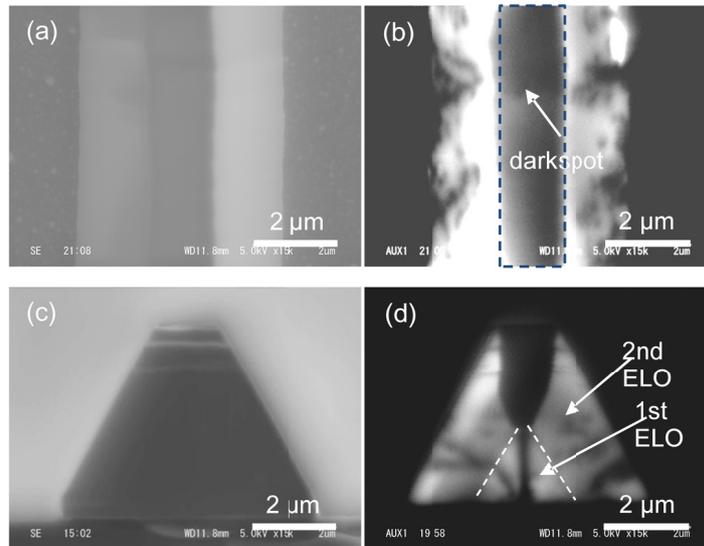


図 4.3 2 段階成長した GaN ストライプの表面 SEM(a)、CL(b)像および断面 SEM(c)、CL(d)像

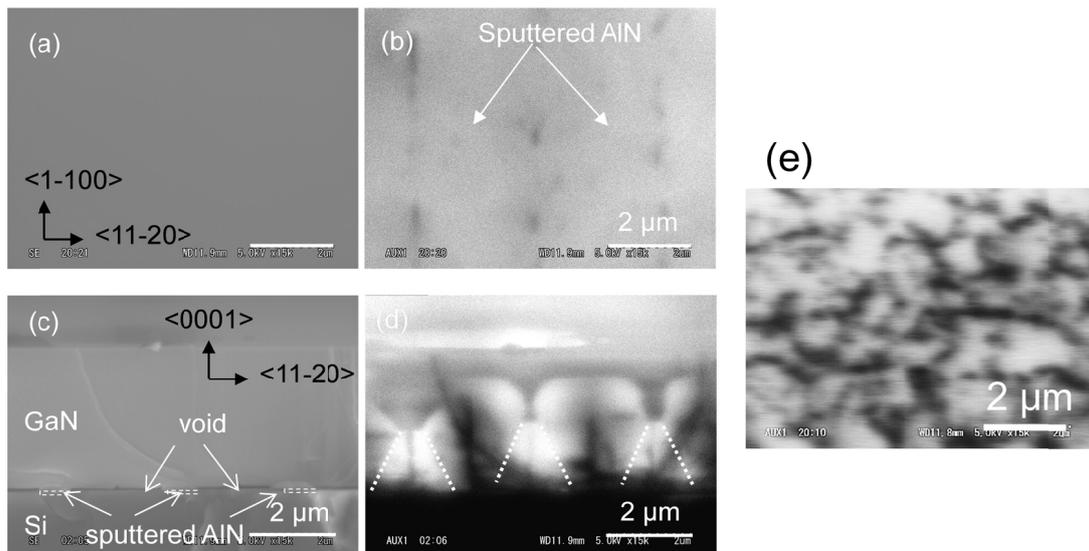


図 4.4 2 段階成長した GaN レイヤーの表面 SEM(a)、CL(b)像および断面 SEM(c)、CL(d)像、(e)通常のスパッタ AIN 上平面成長の GaN の表面 CL 像

### 4.3 半極性(10-13)GaN 選択成長におけるストライプ方向の検討

化合物半導体の異種基板上選択成長において、横方向成長速度が速い方位を効果的に用いるため、それぞれの結晶構造に対するパターン配置の選択が重要である。図 4.5 は Tsaur らがストライプを放射状に配置したパターンを用いて選択成長した GaAs の顕微鏡写真であるが、ストライプ方向の違いによる横方向成長面積およびモフォロジの変化が観察されており、このような放射型ストライプパターンを用いて効率的に最適なストライプ方向を選択することが可能である<sup>6</sup>。

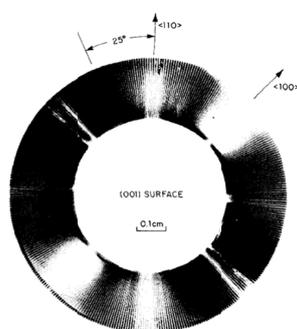


図 4.5 GaAs/Ge/Si 上に放射状ストライプパターンを用いて成長した GaAs の顕微鏡写真<sup>6</sup>

Okuno らは上記の放射型ストライプパターンを(0001)GaN の選択成長に用いて、転位低減に有利なストライプ方向を検討し、GaN<10-10>方向から 3°傾いたストライプ方向で低い転位密度かつ平坦な GaN(0001)面が得られることを報告している<sup>7</sup>。一方でこのような放射型ストライプを半極性 GaN の選択成長に適用した報告はまだない。3.3.3 節の検討によって指向性スパッタリング AlN 中間層を用いることで Si(001)基板上に単結晶(10-13)GaN が得られ 3.3.4 節の成長条件の検討及び TEM 観察によって平坦化した(10-13)GaN には多数の転位および積層欠陥が存在することが明らかとなった。このような半極性 GaN の選択成長においてもストライプ方向を検討することで成長過程ならびに結晶品質に違いが現れると考えられる。

本節では GaN(0001)面と対称性が異なる(10-13)GaN のストライプの方向及び成長モードを詳細に調べるために放射型のストライプパターンを用いて(10-13)GaN の選択成長を行い、ストライプ方向を変えることによる表面モフォロジを詳細に観察した。図 4.6 に実験に用いた放射型ストライプパターンを示した。この放射型ストライプパターンはウインドウ幅 1  $\mu\text{m}$ 、300  $\mu\text{m}$  長さのストライプを 0.1°ステップで配置する設計であり、内円部ではマスク/ウインドウ幅(M/W)=1  $\mu\text{m}$ /1  $\mu\text{m}$  で、外円部では M/W=8  $\mu\text{m}$ /1  $\mu\text{m}$  である。このストライプパ

ターンを用いることで GaN(10-13)面の選択成長における成長様式を調べた。MOVPE 成長条件は TMG 流量 150  $\mu\text{mol}/\text{min}$ 、 $\text{NH}_3$  流量 0.2 Slm、成長圧力 100 Torr、成長温度 1000 $^\circ\text{C}$ 、成長時間は 30 min とした。

図 4.7 は成長後の微分干渉顕微鏡写真である。ストライプ方向を変えることで、明らかに GaN の表面モフォロジの変化が見られた。

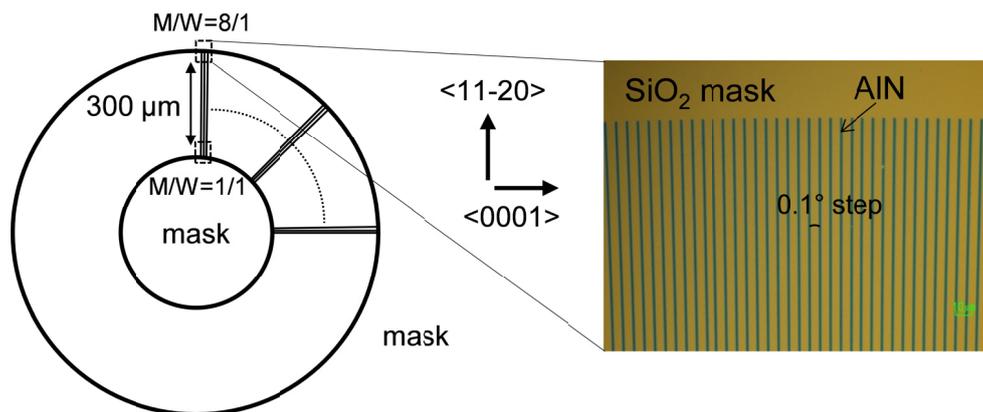


図 4.6 (10-13)GaN の選択成長に用いた放射型ストライプパターン

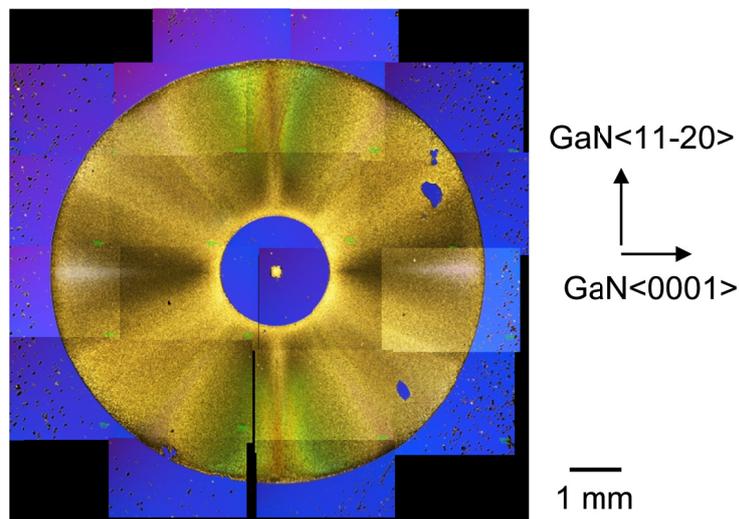


図 4.7 放射型ストライプパターン上(10-13)GaN 微分干渉顕微鏡像

図 4.8 および図 4.9 は外円部および内円部の選択成長(10-13)GaN のストライプ角度依存の表面 SEM 像である。異なるマスクウインドウ幅とストライプ角度において成長過程の違いによる異なるモフォロジの GaN 表面が観察された。

まず、図 4.8 に示した外円部でマスク幅が広い場合の成長に関して述べる。以下 GaN<11-20> 方向に平行なストライプ方向を 0 $^\circ$ とする。ストライプ方向 0 $^\circ$ では低圧力条件下における

Si(113)基板上(11-22)面 GaN 成長で観察されたのと同様の(0001)面および平坦な(1-100)面が観察された。0°~15°では同様の面に加えて白点線で囲った(10-13)面と考えられる面がストライプ上面に表れているが、その占める部分は少なく、20°~25°では多数のファセットの混在した不均一なストライプ形状となり、表面には初期ストライプ形成時の成長に起因すると考えられるピットが観察された。30°~35°ではストライプ側面に0°の場合と同様に平坦な(11-20)面が形成しているが、(0001)面および(10-13)面等の面が混在したストライプ表面になっており、ピットが表面に観察された。40°~60°では平坦な(10-13)面が広い範囲でファセット上面に観察された。65°~90°にかけては(10-13)面のファセット上面に占める割合は小さくなり、ストライプ方向が<11-20>方向に近づくにつれて、ストライプ形状の不均一が観察された。

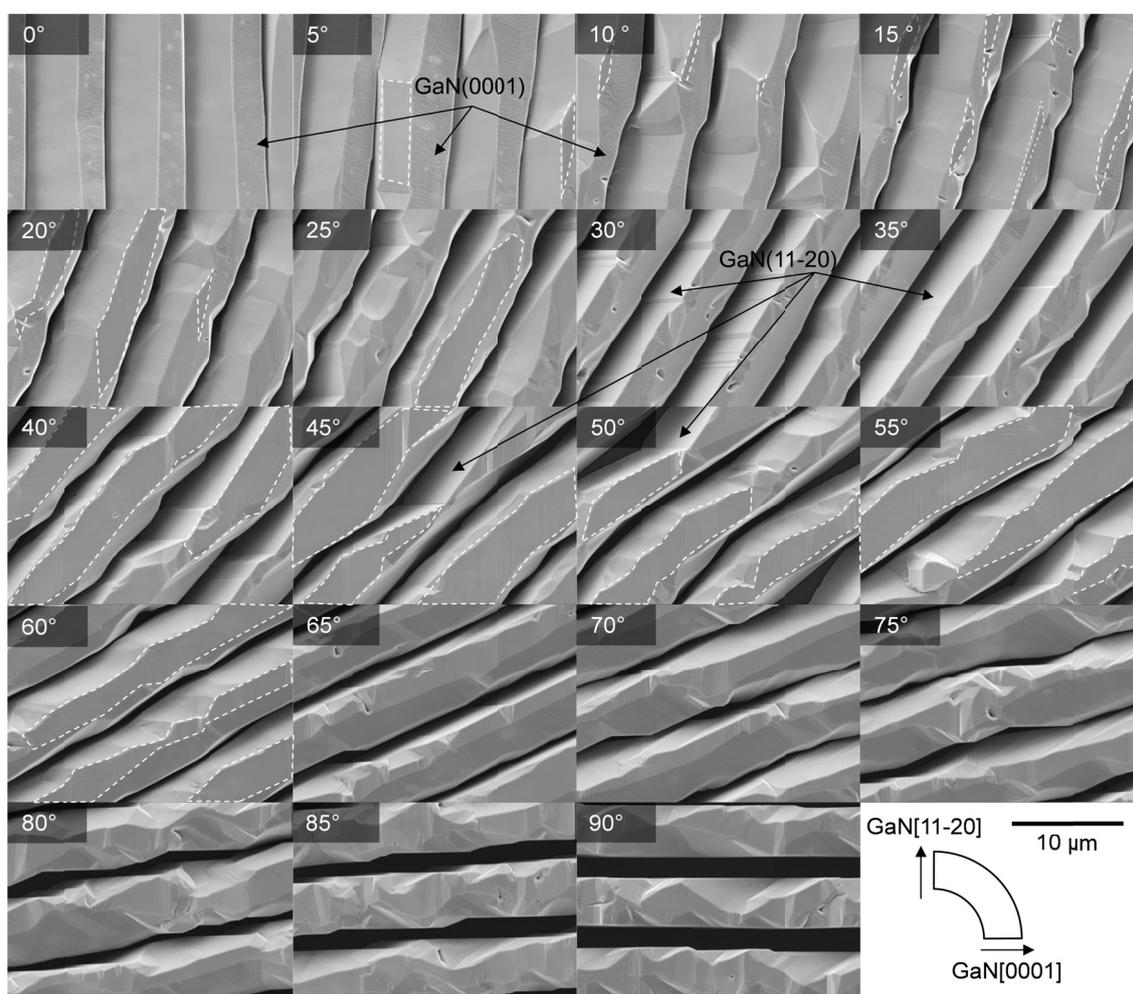


図 4.8 外円部(M/W=8/1 μm)パターン上選択成長(10-13)GaN の表面 SEM 像

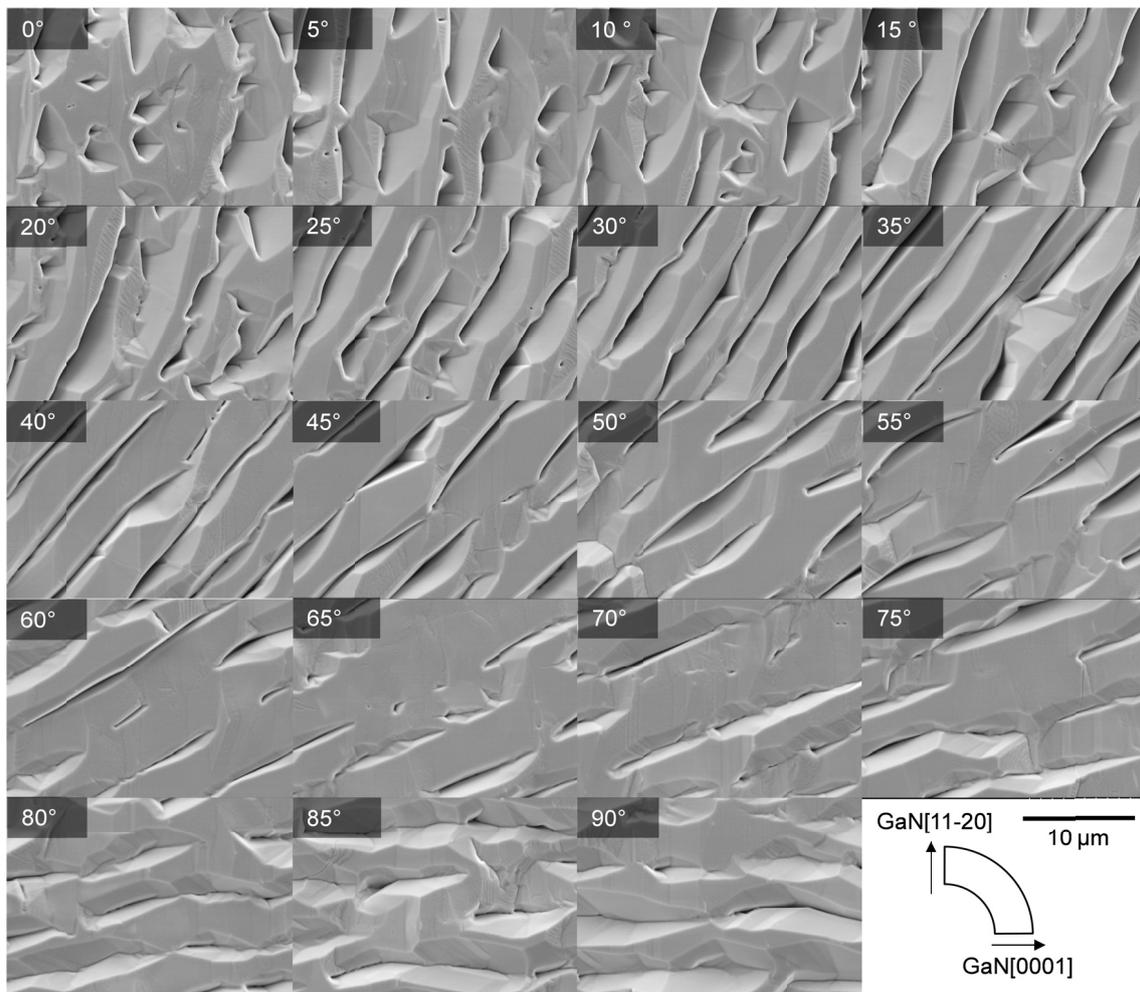


図 4.9 内円部(M/W=1/1 μm)パターン上選択成長(10-13)GaN の表面 SEM 像

一方で図 4.9 に示したマスク幅が狭い場合は上記の成長とは異なる成長が観察された。ストライプ方向  $0^\circ$  ではマスク幅が広い場合に(0001)面および(11-20)面が現れていたのに対して、マスク幅狭い場合はストライプが結合することにより、成長モードが変化していた。具体的には a 面成長で良く観察されるピットが観察された<sup>8</sup>。  $5^\circ \sim 30^\circ$  では(11-20)面の形成によりピットのサイズが大きくなり、ストライプが結合せず表面の(10-13)面の占める領域も減少していた。  $35^\circ \sim 60^\circ$  では(10-13)面の表面に占める割合が大きくなり、表面が平坦化していく様子が見られ、  $65^\circ \sim 70^\circ$  付近で結合後にピットが少なく平坦な(10-13)面が得られることが分かった。  $75^\circ \sim 90^\circ$  ではマスク幅が広い場合と同様なストライプ形状の不均一および表面平坦性の悪化が見られた。以上の結果は詳細には初期成長および成長途中の観察が必要であるが、定性的には今回の成長条件における各半極性面の成長速度が関係していると考えられる。上記の結果において平坦面が得られる方向は(11-20)面から  $60^\circ$  をなす方向でありス

トライブ方向に(10-13)面が現れる方向に近いためにレイヤー成長の場合と同一条件で平坦なストライプ形成が得られやすいと考えられる。上記ストライプパターンを用いることで一回の成長でその成長条件に関連するストライプ成長およびストライプ結合モードを観察することができるために、同様のテンプレートを用いて成長条件を変えることで効率的に成長条件最適化が可能であると考えられる。

#### 4.4 スパッタ AlN 上に成長した GaN の光学特性

3.3 節および 3.4 節で得られた GaN の光学特性を明らかにするために低温での Cathode Luminescence (CL)測定を行った。加速電圧は 5 kV、測定箇所は各表面 CL 像に示した領域である。

4.2 節で選択成長によって通常の平面成長のスパッタ AlN 上の GaN と比べて CL 暗点密度が低減した Si(111)基板上(0001)GaN の光学特性を低温で評価した。図 4.10 にスパッタ AlN 細線上に選択成長した GaN の CL スペクトルを示した。まずストライプに関しては、図中 a で示した 358 nm (3.46 eV)に中性ドナー束縛励起子(D<sup>0</sup>X)からの発光が見られ、b で示した D<sup>0</sup>X の肩に伴う 372 nm (3.34 eV)、378nm (3.3 eV)に不純物起因の発光<sup>9</sup>、c で示した 388 nm (3.2 eV)に DAP の LO フォノンと考えられる発光が見られた。一方レイヤーに関してはストライプと同じ図中 a で示した箇所に 358 nm (3.46 eV)に中性ドナー束縛励起子(D<sup>0</sup>X)からの発光、b で示した 368 nm (3.37 eV)に不純物起因の発光<sup>15</sup>、c で示した 380 nm に LO フォノンレプリカを伴う DAP からの発光が見られた。d で示したイエローバンドに起因する発光強度がストライプと比べて低いのは酸素の取り込みが多い(1-101)を含まず、c 面のみからの発光を観測しているためと考えられる。D<sup>0</sup>X の半値幅はストライプで 47 meV、レイヤーで 20 meV であった。不純物起因の発光は D<sup>0</sup>X の発光と比べて一桁以上少なく従来の SiO<sub>2</sub> マスクではなくエッチングによってパターンニングした AlN 上に選択成長することで、光学特性に優れた GaN が得られることが分かった。

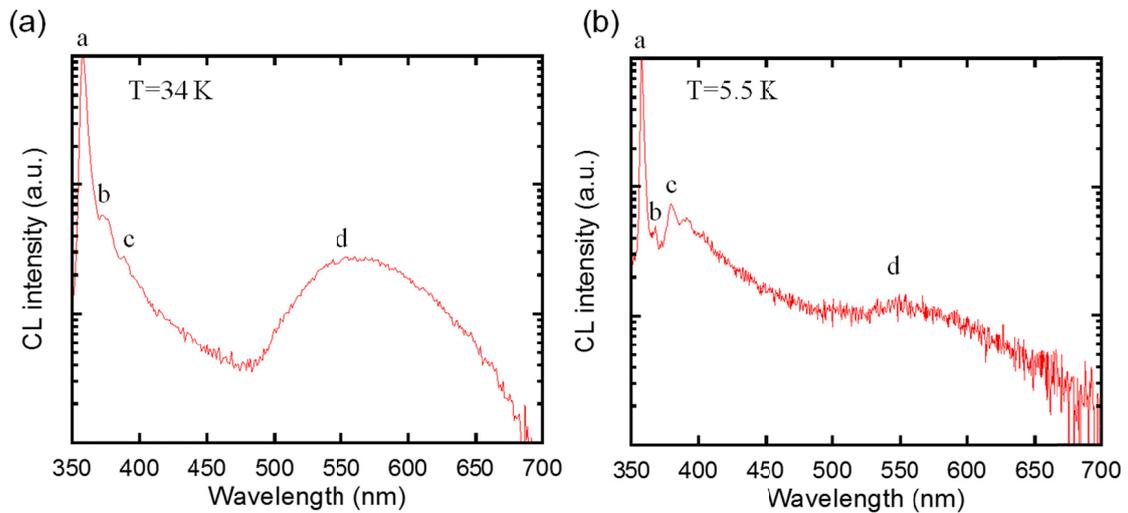


図 4.10 スパッタ AlN 細線上選択成長 GaN の低温 CL スペクトル(a)ストライプ、(b)レイヤー

図 4.11 及び図 4.12 は 3.3.3 節において減圧 100 Torr、V/III 比 56 の条件で成長した Si(001) 基板上(10-13)GaN の SEM 像、CL 像及び CL スペクトルである。図 4.11 の表面 CL 像に示すように GaN からの発光強度は弱く、表面のピット部に対応する箇所でのみ発光が見られた。図 4.12 の CL スペクトルから、図中 a で示した 359 nm (3.45 eV)に中性ドナー束縛励起子(D<sup>0</sup>X)からの発光が見られ、b で示した 378 nm (3.28 eV)付近に肩を持ったドナーアクセプター対 DAP(Donor-Acceptor Pair)あるいは積層欠陥からの発光<sup>10</sup>と c で示した 550 nm 付近 (2.25 eV)付近にイエローバンドからの発光が見られた。現状では Si(001)基板上(10-13)GaN の光学特性は不純物起因の発光強度が D<sup>0</sup>X ピーク強度と同程度の強度で表れており、SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)による不純物分析や成長条件の最適化による光学特性の向上が今後の課題である。

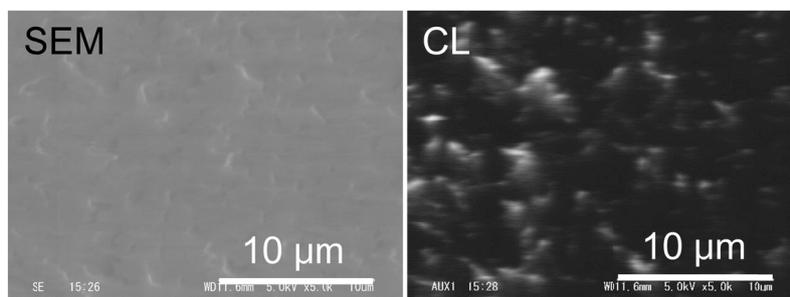


図 4.11 Si(001)基板上(10-13)GaN の表面 SEM 像および CL 像

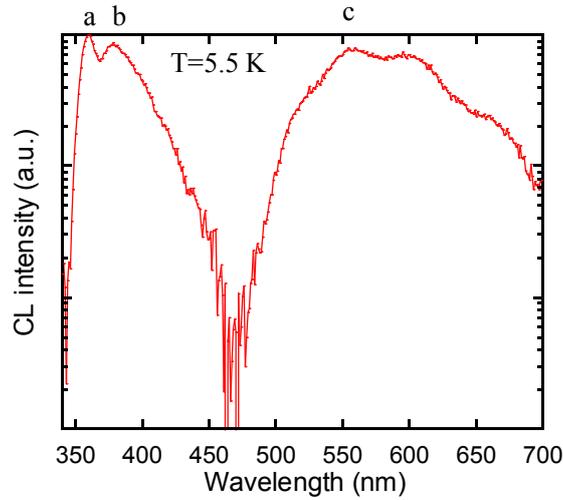


図 4.12 Si(001)基板上(10-13)GaN の低温 CL スペクトル

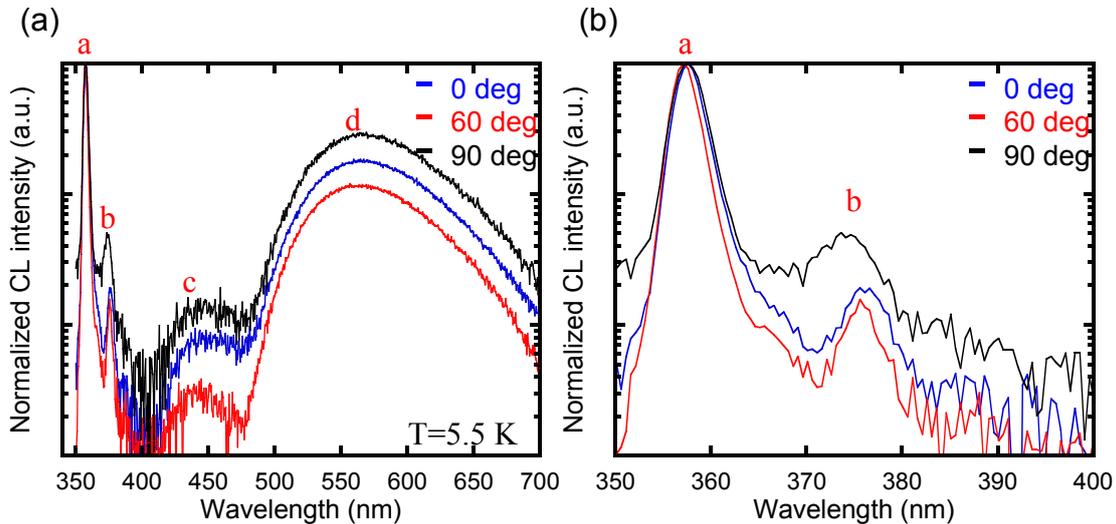


図 4.13 放射型ストライプパターンを用いた選択成長(10-13)GaN の低温 CL スペクトル：  
(a)スペクトル全体図、(b)DBE 付近の拡大

次に放射型ストライプパターンを用いて選択成長を行った(10-13)GaN の光学特性測定結果に関して述べる。図 4.13 は 4.3 節において選択成長を行った図 4.8 の内円部(M/W=1/1  $\mu\text{m}$ )パターン上(10-13)GaN の低温 CL スペクトルである。0°、60°、90°はそれぞれのストライプ方向に対応している。選択成長したサンプルにおいて図 4.12 に示した通常成長の(10-13)GaN と比べて不純物準位に起因する発光強度が低下していた。これは選択成長による GaN 中の欠陥密度の減少や初期成長過程の変化による不純物取り込みの変化が原因として考えられる。図 4.13(a)中 a で示した 358 nm (3.47 eV)に中性ドナー束縛励起子(D<sup>0</sup>X)から

の発光が見られ、b で示した 378 nm (3.3 eV)付近に肩を持ったドナーアクセプター対 DAP(Donor-Acceptor Pair)あるいは積層欠陥からの発光と c で示した 450 nm 付近(2.76 eV)付近に C 起因の発光、550 nm 付近(2.25 eV)付近にイエローバンドからの発光が見られた。図 4.13(b)に示したように異なるストライプ方向で成長したサンプル間において  $D^0X$  の半値幅および  $D^0X$  起因の発光強度を 1 として規格した場合の 378 nm (3.3 eV)付近の発光強度に差が見られた。 $D^0X$  の半値幅は  $0^\circ$ 、 $60^\circ$ 、 $90^\circ$ のストライプ方向の試料に関してそれぞれ、28、26、32 meV であり、放射型ストライプパターンを用いた成長において平坦膜が得られやすい方向であった  $60^\circ$ 付近のストライプ方向上の GaN が最も良好な光学特性を示した。これはストライプ方向の違いによる成長途中の支配的なファセット面の違いによる不純物取り込みの違いによる影響や  $0^\circ$ 、 $90^\circ$ のストライプ方向を用いた場合表面に存在する半極性面および非極性面からの発光の影響が考えられる。今後詳細な欠陥分布を明らかにするために TEM 観察が必要である。以上の結果よりスパッタリング AlN 中間層上に GaN を選択成長することで、光学品質に優れた GaN が得られることが明らかとなった。

## 4.5 まとめ

本章では第3章において最適化したスパッタリング AlN 中間層を介してスパッタ AlN 中間層のアンダーエッチングにより AlN 線幅を狭くし、スパッタリング AlN 細線上 GaN の選択成長を行った。また、放射型ストライプパターンを用いて(10-13)GaN の選択成長におけるストライプ方向の検討を行った。以下に得られた知見に関してまとめる。

1. Si(111)基板上スパッタリング AlN 中間層の SiO<sub>2</sub> をマスクとして用いたアンダーエッチングを行い、サブミクロンサイズの窓領域を持つ AlN パターンを形成可能であることが分かった。
2. Si(111)基板上 AlN パターン上への GaN の選択成長の温度依存性を調べ、900°C~1050°C の広い温度範囲においてマスク上の多結晶 GaN 堆積は観察されず、良好な選択性が得られることが分かった。900°Cでは異常成長が見られ、1050°Cでは核密度減少による不均一ストライプ形成が観察されたため、1000°Cの温度条件において均一な初期ストライプ形成ができることが分かった。
3. スパッタリング AlN パターン上に2段階成長した GaN の CL 暗点観察を行い、ストライプ GaN およびレイヤー GaN の c 面でそれぞれ CL 暗点密度  $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 、CL 暗点密度  $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  台と Si(111)基板上に成長したスパッタ AlN 中間層上に低転位密度の GaN を得られることが分かった。
4. Si(001)基板上に指向性スパッタリングした AlN 中間層を用いて(10-13)GaN の選択成長を行った。放射型ストライプパターンを用いて(10-13)GaN の選択成長ストライプ方向を検討した結果、 $\langle 11-20 \rangle$ 方向から  $60^\circ$  をなす方向で平坦化されやすいことが明らかとなった。
5. 選択成長した(0001)GaN および(10-13)GaN の光学特性を明らかにするため低温 CL 測定を行った。Si(111)基板上スパッタリング AlN 細線上(0001)GaN の D<sup>0</sup>X の半値幅はストライプ GaN で 47 meV、レイヤーで 20 meV であった。また、(10-13)GaN の光学特性は選択成長することにより通常成長と比べて向上し、D<sup>0</sup>X の半値幅は  $0^\circ$ 、 $60^\circ$ 、 $90^\circ$  のストライプ方向の試料に関してそれぞれ、28、26、32 meV であり、放射型ストライプパターンを用いた成長において平坦膜が得られやすい方向であった  $60^\circ$  付近のストライプ方向を用いた(10-13)GaN が最も良好な光学特性を示した。

## 参考文献

- <sup>1</sup> M. Haebleren, D. Zhu, C. McAleese, M.J. Kappers and C.J. Humphreys, *J. Phys.: Conf. Ser.* **209**, 012017 (2010).
- <sup>2</sup> A. Dadgar, J. Bläsing, A. Diez, A. Alam, M. Heuken, and A. Krost, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1183 (2000).
- <sup>3</sup> K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, T. Maeda, *J. Cryst. Growth* **221**, 316 (2000).
- <sup>4</sup> H. Matsushima, M. Yamaguchi, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, *J. Cryst Growth* **189**, 78 (1998).
- <sup>5</sup> A. Kaschner, A. Hoffmann, C. Thomsen, F. Bertram, T. Riemann, J. Christen, K. Hiramatsu, T. Shibata, and N. Sawaki, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3320 (1999).
- <sup>6</sup> B. Y. Tsaur, R. W. McClelland, J. C. C. Fan, R. P. Gale, J. P. Salerno, B. A. Vojak, and C. O. Bozler, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 347 (1982).
- <sup>7</sup> 奥野 浩司 ; 名古屋大学 博士論文 pp. 73-84 (2013).
- <sup>8</sup> Q. Sun, C. D. Yerino, B. Leung, J. Han, and M. E. Coltrin, *J. Appl. Phys.* **110**, 053517 (2011).
- <sup>9</sup> M. A. Reshchikov and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **97**, 061301 (2005).
- <sup>10</sup> A. Dadgar, R. Ravash, P. Veit, G. Schmidt, M. Müller, A. Dempewolf, F. Bertram, M. Wieneke, J. Christen, and A. Krost, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 021905 (2011).

## 第5章 Si 基板上高反射率膜作製技術

### 5.1 はじめに

Si 基板上に LED 等の発光デバイスを作製する際課題となるのが、Si 基板の光吸収である。Si は赤外のバンドギャップを持ち、Si 基板上に構造を作製する際、Si 基板が発光層からの光を吸収してしまい LED 等の発光デバイスの外部取り出し効率が低下してしまう。現状では Si 基板上に LED 構造を作製した後に、金属基板等に貼り合わせることで、LED が作製されており、歩留まり低下の原因となっている<sup>1</sup>。現在の Si 基板上光デバイスの問題点である Si 基板の光吸収を解決するには、GaN と Si 基板界面への反射構造作製が有効であると考えられる。本節では上記のような背景から Si 基板上に反射構造の作製を試みた。

反射構造上に直接 InGaN/GaN 量子井戸を包括するデバイス構造を作製する場合、窒化物半導体混晶のみで DBR を成長する必要がある。しかしながら GaAs 等では高い反射率のデバイスが作製されている<sup>2</sup>のに対して窒化物半導体では  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}/\text{GaN}$  や  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{GaN}$  等の材料が通常用いられる<sup>3,4</sup>。しかしながら格子定数の違いによるクラックや屈折率差が大きく取れないことや 90%以上の高い反射率を得るために 20 ペアから 60 ペアの成長が必要になることなど、最適化が困難である。また Si 基板上では他の基板上よりも膜に加わる引っ張り歪が増大し、成長が困難になる。

上記に述べたように窒化物半導体 DBR の成長が困難であることから近年 III 族窒化物/air の積層構造の DBR が複数報告されている。III 族窒化物/air DBR は通常 ウェットエッチングあるいはドライエッチングによって作製される。通常のプロセスでは犠牲層と窒化物層を積層させて構造を作製したのち PEC (Photoelectrochemical) エッチング<sup>5</sup>や AlInN のウェットエッチング<sup>6</sup>で犠牲層を除去するが、これらのプロセスではドライエッチングでメサを作製してから犠牲層を掘るため、手間であることが問題となっている。そこで本章では AlN の安定性を利用して GaN と AlN の積層構造を作製したのちに、GaN のみを分解させ AlN/air DBR の作製を試みた。

## 5.2 AlN/air DBR の特性マトリクス法による反射率計算

基板が発光波長を吸収する GaN-on-Si のような場合 GaN と Si の間に反射構造を作製することで光取り出しを上げることができると考えられる。DBR を LED や VCSEL 等のデバイスに適用する際はデバイスの種類によって適切に DBR の中心波長および高反射率が得られる波長域いわゆるストップバンド幅を設計する必要がある。本節では、まず AlN/air の DBR 作製の前に特性マトリクス法<sup>7</sup>を用いて理想的な場合の反射率の計算を行い、DBR 作製の指針とした。

特性マトリクス法では入射波は平面波であると仮定し、屈折率が異なる材料の境界面において垂直に入射された電磁波の接線成分は連続であることから、(5.1)式の行列を各界面において計算し、(5.2)式から求まる入射波  $E_i$  と反射波  $E_r$  の強度の 2 乗の比の絶対値によって反射率を求めた。また計算に用いた AlN の屈折率は吸収がないと仮定し Sellmeier 型の(5.3)式を用い、a、b、c の値としてそれぞれ、1、3.12、138 nm、を用いた<sup>8</sup>。また、設計波長は 450 nm とし、各層の膜厚は  $\lambda/4n$  とした。

図 5.2 にペア数を変えた際の AlN/air DBR の反射率計算結果を示した。通常の半導体/半導体積層 DBR と比べて 4 ペアで 99.5%を超える高い反射率および広いストップバンドが得られており、ストップバンド幅はペア数を上げるほど減少するために、ストップバンド幅と高い反射率を両立するには 4 ペアが適当であることがわかった。

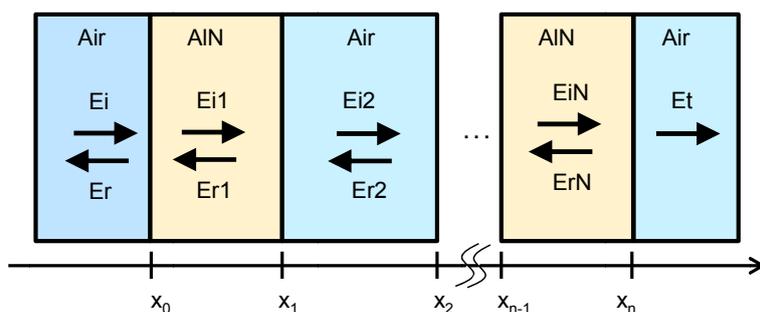


図 5.1 特性マトリクス法における層構造

$$M_j = \begin{pmatrix} \frac{k_j + k_{j+1}}{2k_j} e^{-i(k_j - k_{j+1})x_j} & \frac{k_j - k_{j+1}}{2k_j} e^{-i(k_j + k_{j+1})x_j} \\ \frac{k_j - k_{j+1}}{2k_j} e^{i(k_j + k_{j+1})x_j} & \frac{k_j + k_{j+1}}{2k_j} e^{i(k_j - k_{j+1})x_j} \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

$$\begin{pmatrix} E_i \\ E_r \end{pmatrix} = M_0 M_1 \cdots M_N \begin{pmatrix} E_t \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

$$\eta_{AIN} = \sqrt{a + \frac{b \times \lambda^2}{(\lambda^2 - c^2)}} \quad (5.3)$$

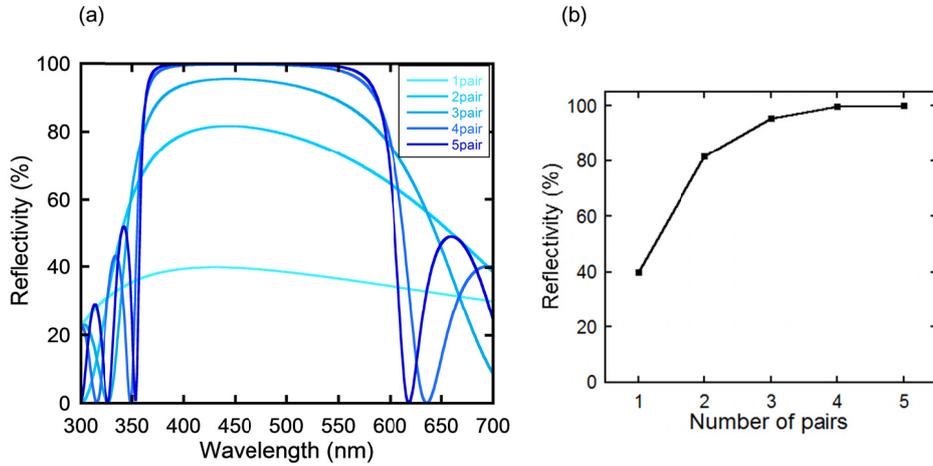


図 5.2 AlN/air DBR 反射率ペア数依存性計算結果

図 5.3 は熱分解で空気となる GaN の成長レートがチャンバー内の多結晶等によって変化したようなときを考えて 4 ペアの AlN/air DBR の空気膜厚が $\pm 20$  nm 変化した際の反射率スペクトルの変化を計算した結果である。図中(b)より $\pm 20$  nm の air 膜厚の変化に対して反射率は落ちるものの 99.5%以上の反射率が依然得られていることがわかる。また(c)よりピーク波長中心膜厚がずれることで変化していることがわかる。これらの結果は AlN と空気の屈折率差が大きいためであり、片方の膜厚が成長レートや温度ずれ等で変化しても高い反射率の DBR が得られやすいことが示唆された。

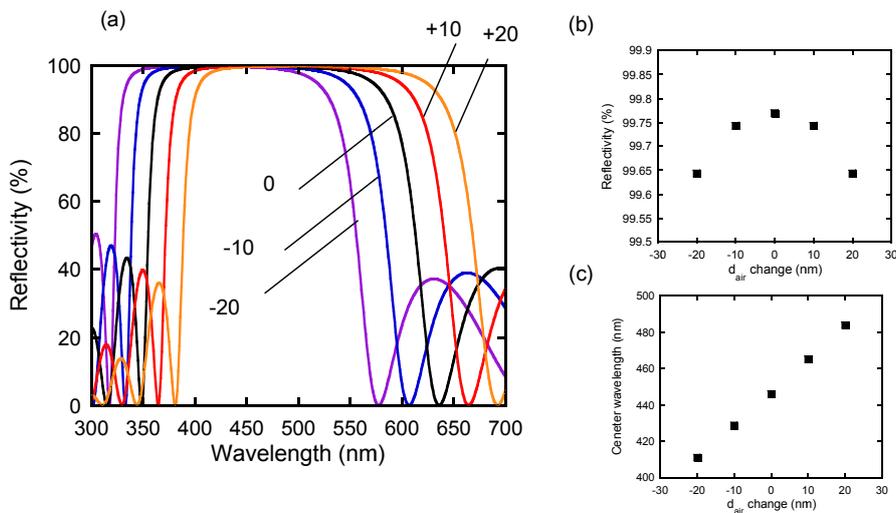


図 5.3 AlN/air DBR における air 厚の変化による反射率スペクトル変化  
(a)反射率スペクトル、(b)air 厚のずれ量と 450 nm における反射率

### 5.3 GaN 犠牲層の熱分解による AlN/air DBR 作製

#### 5.3.1 実験方法

Si(111)基板を 100 nm の SiO<sub>2</sub> マスクでパターニングを行い、図 5.4 に示すようなマスクパターンを作製した。Si 基板上にマスクパターン形成した基板上に図 5.5 の成長シーケンスで成長を行った。まず図 5.6(a)に示すよう 200 nm の AlN 中間層を成長したのちに GaN の選択成長を行った。GaN 選択成長ののちに図 5.6(b)に示すよう AlN 層と GaN 犠牲層を各  $\lambda/4n_{\text{AlN}}$  GaN を  $\lambda/4n_{\text{air}}$  の膜厚で成長を行った。屈折率に関しては波長 450 nm に対する屈折率を(2.2)式から求めた。AlN/GaN 多層膜を初期 GaN 島に成長したのちにサンプルを取り出し、膜厚を調べた。さらに引き続き図 5.6 (c)に示すようアニールするサンプルに関しては AlN/GaN 多層膜成長後、圧力 100 Torr、水素 12.4 slm および NH<sub>3</sub> 0.2 slm の雰囲気下、温度 1200°C で 30 min アニールを行った。

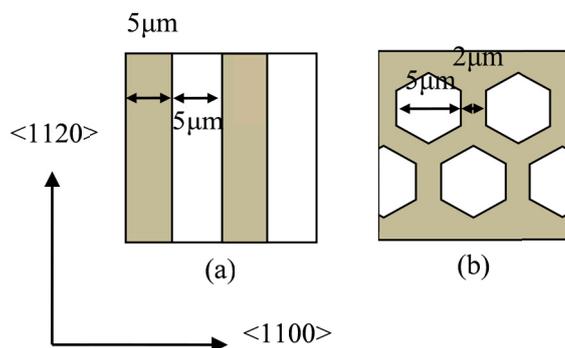


図 5.4 AlN/air DBR の作製に使用したマスク

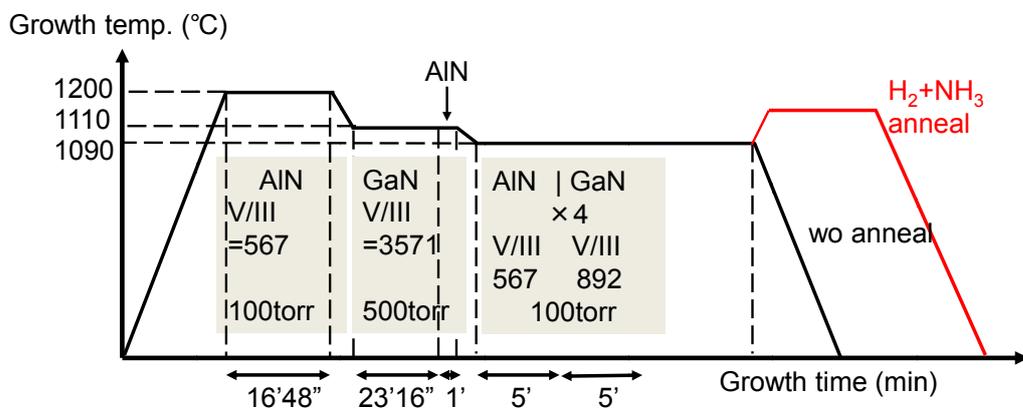


図 5.5 AlN/air DBR の成長シーケンス

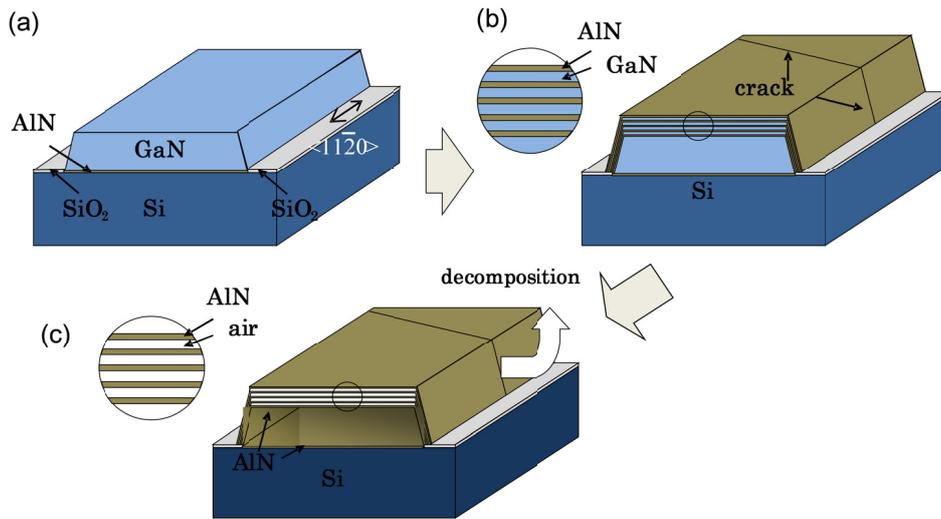


図 5.6 AlN/air DBR の作製過程図

### 5.3.2 実験結果

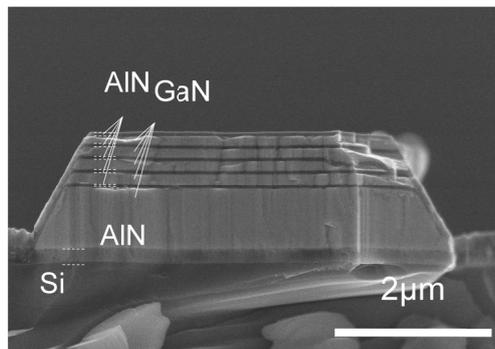


図 5.7 AlN/GaN 多層膜成長後の GaN ストライプ断面 SEM 像

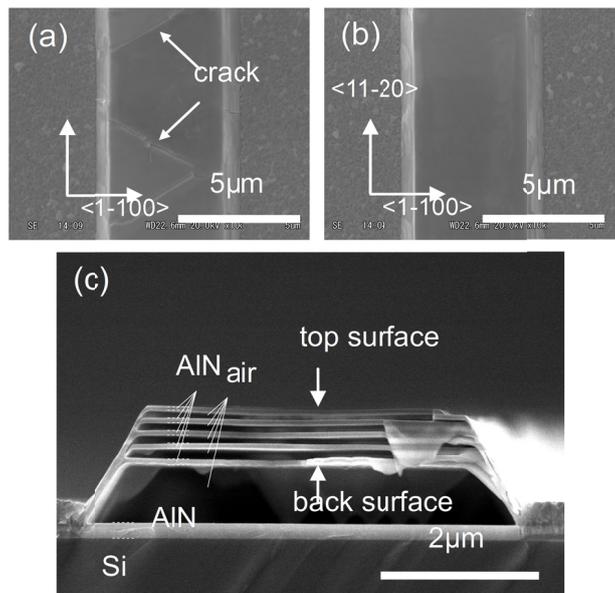


図 5.8 ストライプパターン上 AlN/air DBR の断面 SEM 像

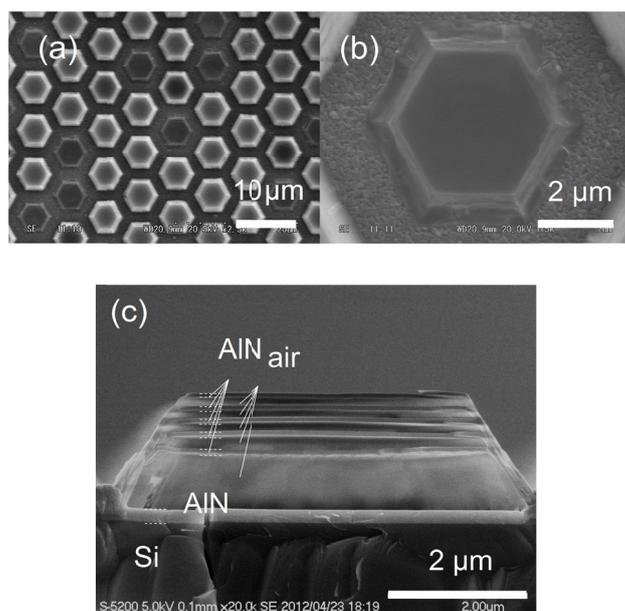


図 5.9 ドットパターン上 AIN/air DBR の表面 SEM 像および断面 SEM 像

図 5.7にGaN/AIN多層膜成長後のストライプの断面SEM像を示した。GaN成長条件を最適化することでGaNはほぼ(0001)面のみに形成している。AIN/GaN多層構造成長後アニールを行って取り出した試料の断面SEM像が図 5.8である。側面のAINが重なることでAIN/air DBRを支持している様子が図 5.8(c)からわかる。図 5.8(a)に示すようにAIN[1-100]方向にクラックが入っているのが観察されたが、図 5.8(b)のようにクラックが入っていない箇所も確認された。ストライプパターンのAIN/air DBRの場合ストライプ方向にAINの支持が出来ず、たわんでいるのがわかるが、AINと空気の多層構造が出来ていることがわかる。図 5.9はドットパターン上のAIN/air DBRのSEM像である。(a)よりアニールの後でもGaNが分解していないと思われる白いドットがあることがわかる。また(b)より表面が平坦でクラックがないドットが存在していることが分かった。(c)の断面を見ると劈開の際のストレスによる影響も考えられるがたわみが観察された。

断面SEM像観察からはたわみが観察されたが、光学顕微鏡観察からは反射率が高いことを示唆する白い部分が観察された。図 5.10と図 5.11は光学顕微鏡でコントラストが異なって見える箇所をラマン測定で評価した結果である。図 5.10(a)に示すようにストライプパターン上で箇所Aと箇所Bのように異なる反射強度を示唆する場所が観察された。ストライプパターン上では図 5.10(b)に示すようにAINの $E_2(\text{high})$ および $A_1(\text{TO})$ モードに対応するピークが観察されるが、GaNに起因するピークは見られなかった。一方ドットパターン上では図 5.11(a)に示すよう顕微鏡観察で明るいドットAと暗いドットBが観察され、明るいドットA

のラマンスペクトルにはAINに起因するモードしか見られないのに対し、暗いドットAではGaNのE<sub>2</sub>(high)モードに起因するピークが観察され、AINのE<sub>2</sub>(high)のピーク位置が明るいドットAはバルクAINの値に近づいていることが分かった。また顕微鏡像とSEM像の対応によってSEMで観察される暗いドットはGaNが分解しており、光学顕微鏡で観察される明るいドットであることが分かった。

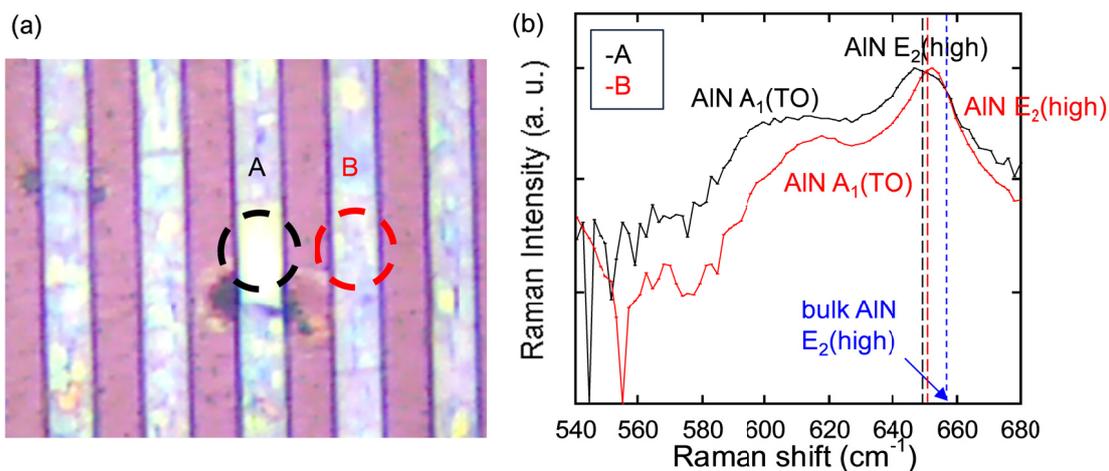


図 5.10 ストライプパターン上 AlN/air DBR の光学顕微鏡写真(a)と異なる測定箇所のラマンスペクトル結果

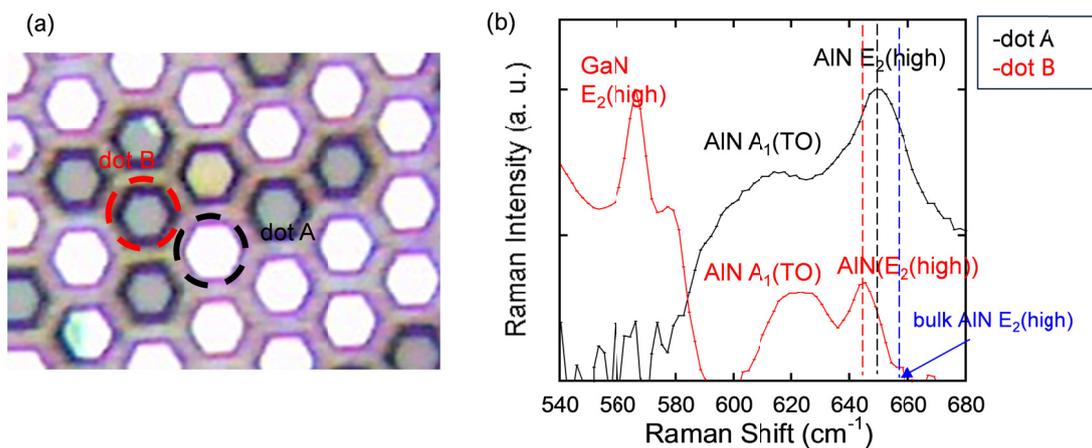


図 5.11 ドットパターン上 AlN/air DBR の光学顕微鏡写真(a)と異なる測定箇所のラマンスペクトル結果

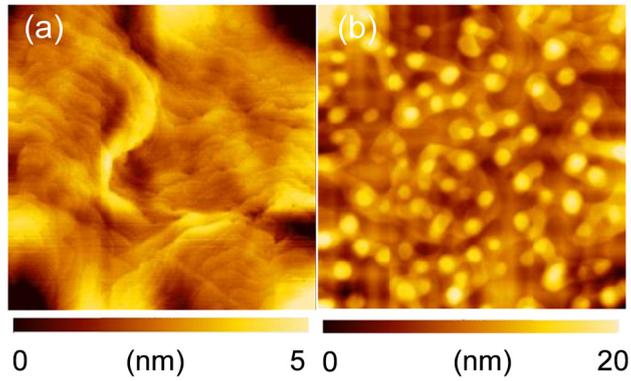


図 5.12 ストライプパターン上 AlN/air DBR の表面および裏面 AFM 像(領域  $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ )

このように作製したDBRのAlN/air界面の急峻性を調べるため、AFM測定を行なった。AlN表面および、AlN/air DBRをカーボンテープではがすことにより裏側の-c面のモフォロジの評価を行った。図 5.12に示すように+c面側ではAlN成長時に生じたと思われるステップが観察された。一方裏面はドット状のモフォロジが観察された。表面と裏面つまりAlN(0001)面とAlN(000-1)面のRMS値はそれぞれ0.94 nm と3.3 nm でこれまでの報告と比べて平坦な界面となっていることが分かった<sup>4,5</sup>。

#### 5.4 AlN/air DBR の反射率評価

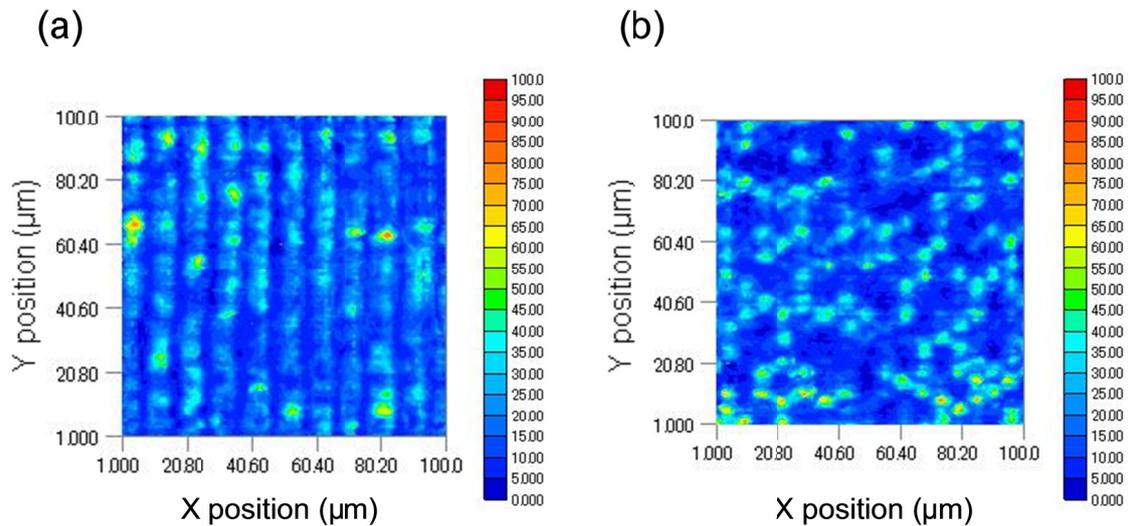


図 5.13 He-Cd レーザー442 nm による反射率マッピング  
(a)ストライプパターン、(b)ドットパターン

前節で成長した AlN/air DBR の反射率を 442 nm の He-Cd レーザーマッピングシステムで評価を行った。20 倍の対物レンズを通したレーザー光を 450 nm における反射率 99.7%以上の誘電体ミラーを用いた場合の光強度を 1 として XY ステージにより反射率マッピングを行った。この際の入射角は $\pm 7^\circ$ である。図 5.13 に反射率マッピングの結果を示した。ストライプパターンとドットパターンがそれぞれ観察され、最大の反射率はストライプ、ドットで 83.7%、90.7%であった。面内分解能が得られているが、反射率の値は場所によってばらつきが大きい結果となった。この反射率低下の原因として GaN 分解によって GaN 部の膜厚、つまり空気の膜厚がずれ反射率が低下した可能性を考え、特性マトリクス法によって反射率の計算を行った。

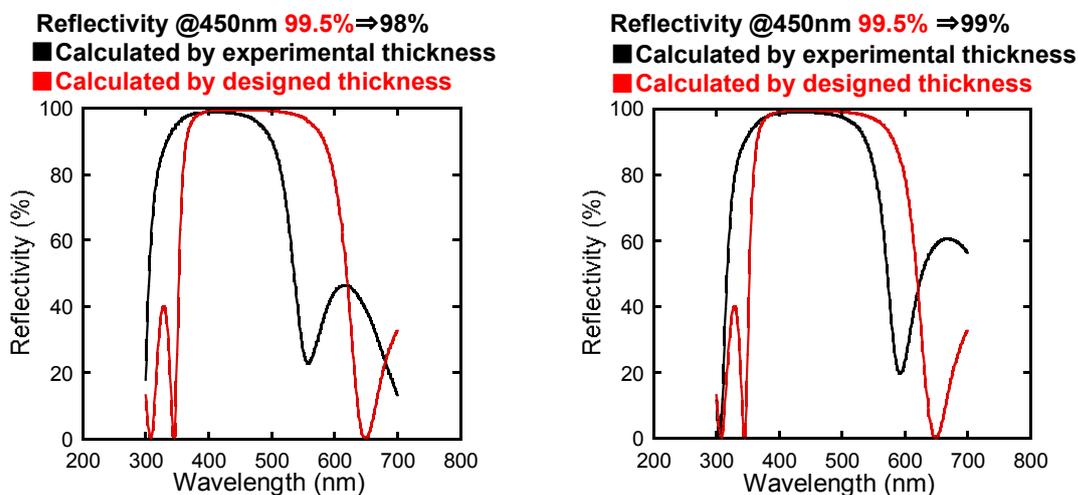


図 5.14(a)ストライプ DBR および(b)ドット DBR の反射率計算結果

表 5.1 に図 5.8 の断面 SEM 像から得られた膜厚を示した。アニール前後で SEM 観察からは AlN 膜厚に変化は観察されなかったが、GaN 膜厚つまり Air 膜厚に変化が見られた。SEM 観察により劈開を行っているために、劈開によるたわみ量の変化も予想される。仮に設計膜厚であるアニール前の GaN および AlN 膜厚を design とし GaN 分解後に断面 SEM 像から見積もった膜厚を experimental として反射率の計算を行ったのが図 5.14 である。この結果を見ると GaN/AlN 多層膜成長後にトップの値はストライプ DBR で 99.5%から 98%、ドット DBR で 99.5%から 99%と大きく変わっていないことがわかる。反射率の低下の原因はおそらく AlN のたわみおよび空気膜厚の変化が複合的に影響した結果と考えられる。今後たわみの影響を少なくするため AlGaIn 混晶等を用いた AlGaIn/air DBR を作製することで改善が見込まれる<sup>9)</sup>。

表 5.1 断面 SEM 像から見積もったアニール前後の各層の膜厚

stripe-patterned				dot-patterned			
as-grown sample		annealed sample		as-grown sample		annealed sample	
pair number	thickness	number of	thickness	pair number	thickness	number of	thickness
AlN_5	55	AlN_5	55	AlN_5	55	AlN_5	55
GaN_4	103	air_4	55	GaN_4	123	air_4	82
AlN_4	55	AlN_4	55	AlN_4	55	AlN_4	55
GaN_3	103	air_3	89	GaN_3	123	air_3	82
AlN_3	55	AlN_3	55	AlN_3	55	AlN_3	55
GaN_2	110	air_2	68	GaN_2	123	air_2	96
AlN_2	55	AlN_2	55	AlN_2	55	AlN_2	55
GaN_1	130	air_1	151	GaN_1	137	air_1	158
AlN_1	55	AlN_1	55	AlN_1	55	AlN_1	55

## 5.5 AlN/air DBR 上への InGaN/GaN 量子井戸成長

前節までの結果で AlN/GaN 構造の GaN のみを分解することで高い反射率を持った AlN/air DBR が部分的に成長できることが分かった。本節では AlN/air 上に GaN および InGaN/GaN 量子井戸(Quantum Well: QW)の作製を試みた。前節で説明したドットマスクパターンを用いて 3pair の AlN/air DBR を作製し、そのまま MOVPE チャンバー中で GaN および InGaN(3 nm)/GaN(5 nm) 3QW の成長を行った。図 5.15 に GaN を成長しない 3pair の AlN/air DBR の反射率マッピングである。ばらつきはあるが、反射率が高い領域が一部あり、最大の反射率は 74%であった。

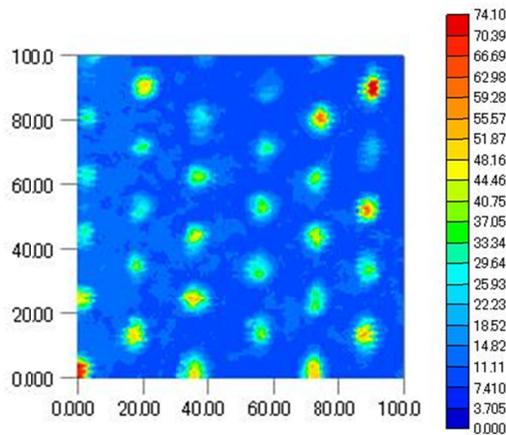


図 5.15 3pair AlN/air DBR の反射率マッピング

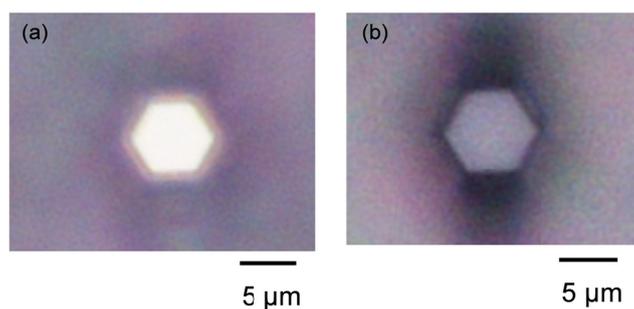


図 5.16 光学顕微鏡像(a)with DBR, (b) w/o DBR

図 5.16 に示した光学顕微鏡像を見ると AlN/air DBR を含むサンプルは明らかに反射が強くなっている様子が観察された。図 5.17 に DBR ありの場合となしの場合の PL 測定結果を示した。DBR を成長した試料に関して通常の選択成長 GaN 上と比べ 2.2 倍の PL 強度向上という結果が得られた。しかしながら DBR 上に作製した量子井戸構造を実際のデバイスに応用するには DBR はデバイスごとのばらつきが少なくし、上部の量子井戸の発光波長に合わせた DBR の設計および作製が必要であり、今後の課題である。

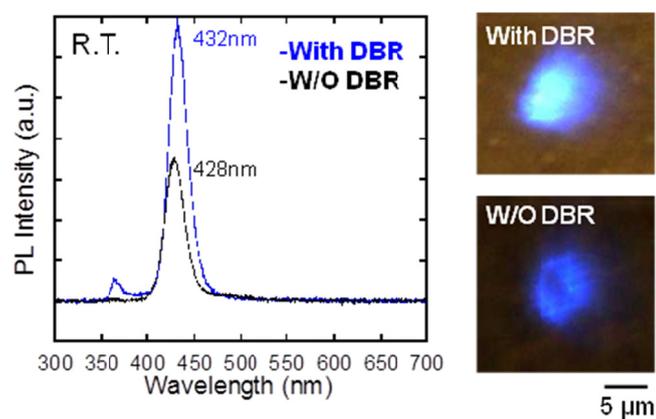


図 5.17 AlN/air DBR ありとなしの場合の PL スペクトル

## 5.6 まとめ

本章では AlN と GaN の多層膜から、GaN と AlN の熱分解温度の違いを用いて AlN/air DBR を作製し、その反射率を評価した。以下に得られた知見をまとめる。

1. ストライプパターンとドットパターンを用いて AlN/air DBR を作製した場合、ストライプパターンでは(1-100)面にクラックが観察された。ドットパターンを用いることで、クラックがない DBR が作製可能であることを示した。一方でドットパターンを用いた場合表面 SEM 像からコントラストが観察され、Raman 測定からこのコントラストは未分解の GaN によるものであるとわかった。
2. 表面と裏面つまり AlN(0001)面と AlN(000-1)面の RMS 値はそれぞれ 0.94 nm と 3.3 nm でこれまでの報告と比べて平坦な界面を持っていることが分かった。
3. 成長後の AlN/air DBR を評価することで、反射率のばらつきは大きいものの、最大の反射率はストライプ、ドットで 83.7%、90.7%であった。
4. 断面 SEM 像観察からは AlN のたわみによる air 膜厚の変化が観察された。また、AlN 膜厚はアニール前後で変化が見られなかった。仮に設計膜厚であるアニール前の GaN および AlN 膜厚を Ideal とし GaN 分解後に断面 SEM 像から見積もった膜厚を Real として反射率の計算を行うとストライプ DBR で 99.5%から 98%、ドット DBR で 99.5%から 99%と大きく変わっていないことが分かった。
5. AlN/air DBR 作製後にそのまま GaN および InGaN MQW の成長が可能であることがわかり、AlN/air DBR ありの場合通常の GaN 上と比べて発光強度が 2.2 倍の PL 強度の向上が確かめられた。

## 参考文献

---

- <sup>1</sup> H. Zhao, International Conference on Nitride Semiconductors, F2.1 (2011).
- <sup>2</sup> K. Iga, IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics **6**, 1201 (2000).
- <sup>3</sup> H. E. Waldrip, J. Han, J. J. Figiel, Appl. Phys. Lett. **78**, 3205 (2001).
- <sup>4</sup> G. Cosendey, J. F. Carlin, N. A. K. Kaufmann, R. Butte, and N. Grandjean, Appl. Phys. Lett. **98**, 181111 (2011).
- <sup>5</sup> R. Sharma, E. D. Haberer, C. Meier, L. Hu, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. **87**, 051107 (2005).
- <sup>6</sup> C. Xiong, P. R. Edwards, G. Christmann, E. Gu, M. D. Dawson, J. J. Baumberg, R. W. Martin, and I. W. Watson, Semicond. Sci. Technol. **25**, 0322001 (2010).
- <sup>7</sup> 小檜山 光信 著; 光学薄膜の基礎理論 pp. 52 -136 (オプトエレクトロニクス社, 2011).
- <sup>8</sup> N. Antoine-Vincent, F. Natali, M. Mihailovic, A. Vasson, J. Leymarie, P. Disseix, D. Byrne, F. Semond, and J. Massies. J. Appl. Phys. **93**, 5222 (2003).
- <sup>9</sup> R. Tao, M. Arita, S. Kako, and Y. Arakawa, Appl. Phys. Lett. **103**, 201118 (2013).

## 第6章 Si 基板上に成長した GaN マイクロディスクの光学特性

### 6.1 はじめに

III 族窒化物を用いたマイクロキャビティは LD<sup>1,2</sup>や面発光レーザー(VCSEL)<sup>3,4</sup>など幅広い光デバイスへと応用されている。これらのマイクロキャビティは DBR の結晶成長プロセスとエッチングによるメサ分離プロセスによって作製される。しかしながら DBR 成長プロセスはクラックの発生により困難で、また複雑な成長後のプロセスが必要とされるために、大量生産には適さないことが問題となっている。

マイクロディスクは縦方向のモードを抑制することで、コンパクトで高効率なレーザーを実現する新しいタイプのマイクロキャビティとして 1990 年代初期から報告されてきた<sup>5</sup>。近年では光デバイスだけではなく微小粒子の検出用途の応用も報告されている<sup>6</sup>。これらのマイクロディスクは薄いディスクとそれを支持する支柱で構成され、通常 AlGaAs と GaAs のような材料を用いエッチングの選択性を用いて作製される<sup>7</sup>。III 族窒化物の場合 N 極性のエッチングに対する安定性から裏面の平坦性を保つのが困難であった<sup>8,9</sup>。これまでいくつかの AlInN のウェットエッチングや光電気化学エッチングによる III 族窒化物を用いた microdisk の報告例があるが、犠牲層のエッチングレートや裏面の平坦性に関する課題がある。

本章では Si 基板上に選択成長を用いて後工程なしにマイクロディスクを作製し、光学特性の評価を試みた。

## 6.2 実験方法

(111) Si基板上に前節図 5.4(b)に示すような六角形のSiO<sub>2</sub>マスクパターンを作製した。ただし、マスク、ウインドウ幅をそれぞれ1~5 μmおよび5~10 μmに変化させてある。作製したテンプレート上に水素雰囲気中で、前駆体としてNH<sub>3</sub>と Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を用い GaNおよびAlNの成長を横型減圧MOVPE装置で行った。表 6.1に最適化したSi基板上GaNマイクロディスクの成長条件を示した。この成長プロセスではまず200 nmのAlN中間層を介して初期GaN島の成長を行う。初期GaN成長の際に圧力500 Torr、高温、高V/III条件下で平坦なGaN選択成長を行い、その後5 nmのAlN成長でGaNを被覆したのちに圧力を500 Torrから100 Torrまで下げ、10 nm AlN成長を行った後に1200°Cに温度を上げ水素とアンモニア雰囲気中でアニールを行いAlN層に導入される微細なクラックからGaNを分解させた<sup>10</sup>。最後に温度を下げ再び5 nmのAlN核形成層を成長しその後のGaNを成長することによって均一なGaNマイクロディスクをSi(111)基板上に成長した。

表 6.1 Si 基板上 GaN マイクロディスク成長条件表

	AlN	GaN	AlN	AlN	H <sub>2</sub> anneal	AlN	GaN
TMG(μmol/min)		50					100
TMA(μmol/min)	15		15	15		15	
NH <sub>3</sub> (slm)	0.2	4			0.2	0.2	2
V/III ratio	580	3640	580	580		580	910
Pressure (Torr)	100	500	500	100		100	100
Growth Temp. (°C)	1200	1120	1120	1090	1200	1190	1000
Growth time (min)	16	10	0.4 (25 s)	0.8 (50 s)	30	0.4 (25 s)	0.75 (45 s)

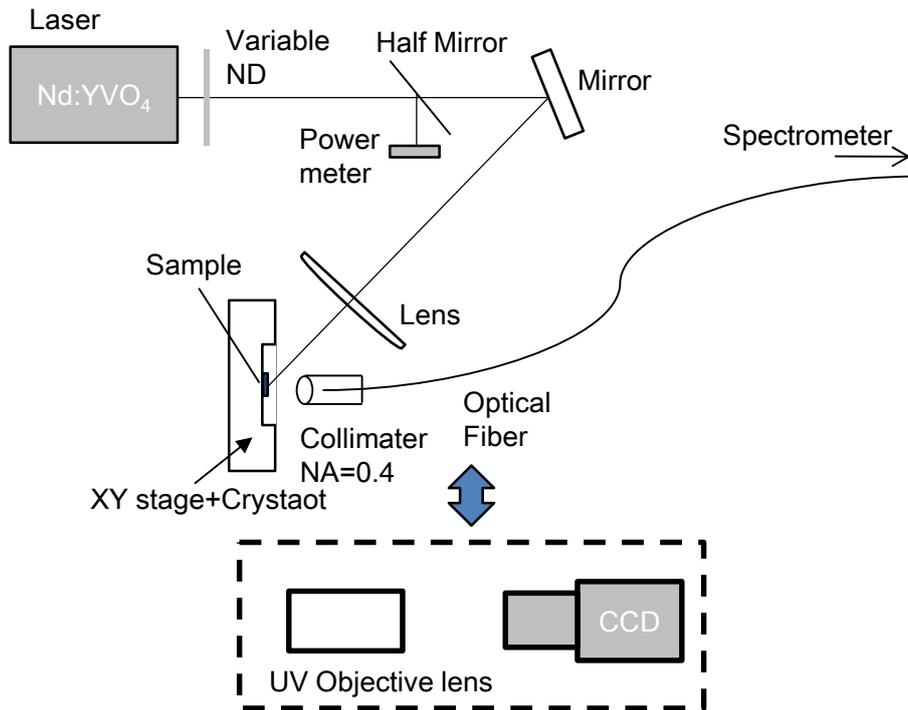


図 6.1 GaN マイクロディスクの評価に用いた光学測定系

成長したGa<sub>N</sub>マイクロディスクの光学特性をパルス幅0.5 ns、繰り返し周波数1 kHzのNd:YVO<sub>4</sub>の3倍波355 nmレーザーを用いて室温で測定を行った。測定はまずSEM像で各マイクロディスクの直径と場所を確認したのちに、試料をPL光学系のXYステージにセットし、焦点距離20 mmのUV対物レンズおよびCCDカメラを用いて特定のマイクロディスクの位置にレーザースポットを合わせたのちに、UV対物レンズおよびCCDカメラを取り外し、ファイバーに取り付けたコリメーターをセットする。分光器側のファイバーを取り外し、ライトで照らすことによってレーザースポットとファイバースポットの対応をとったのちファイバーを再び分光器につなぎPLの励起強度依存測定を行った。本研究で用いた分光器の分解能は0.16 nmでありレージングモードを観察するのに十分な分解能である。スポットサイズは一つのデバイスのみを励起できるよう焦点距離15 cmのレンズによってスポットを~15 μmに調整した。

### 6.3 実験結果

GaNの分解を確かめるためアニール5 min後に試料を取り出し観察した。図 6.2はアニール後の表面SEM像である。図中の選択成長された白い領域で観察されるGaNの一部に黒い領域が増えているのがわかる。これはアニールすることでGaNがAlNの微細なクラックより分解したことによるものと考えられる<sup>10</sup>。図 6.3はアニール30 min後のAlNの断面SEM像である。架橋構造の薄いAlN層のみが残っていることがわかる。図 6.4に示すようにGaNの成長時間を増やすことで(1-101)面と(0001)面の成長レートの違いによってc面の面積が減少するためマスクサイズを変化させることによる原料供給量の違いによってGaNマイクロディスクの直径を変化させた。図 6.5は本実験で作製した直径の異なるマイクロディスクの鳥瞰SEM像である。AlNをエッチングストップ層として20 nm厚みのAlN架橋を作製したのちにAlN架橋上に厚み約200 nmのGaNマイクロディスクが作製出来ていることをSEM像より確認した。

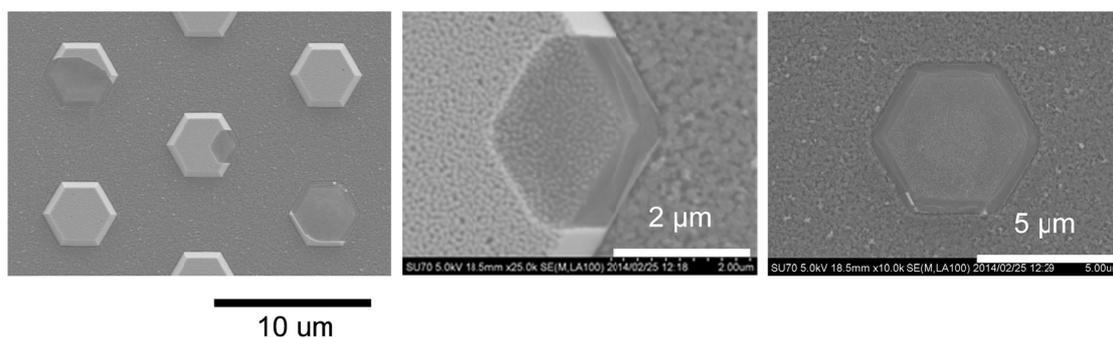


図 6.2 AlN のマイクロクラックからの GaN の分解過程

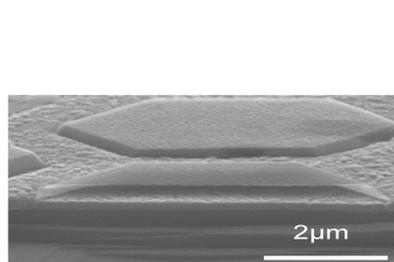


図 6.3 架橋 AlN 構造の断面 SEM 像

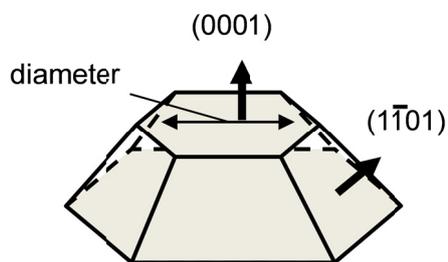


図 6.4 選択成長した GaN の低指数面

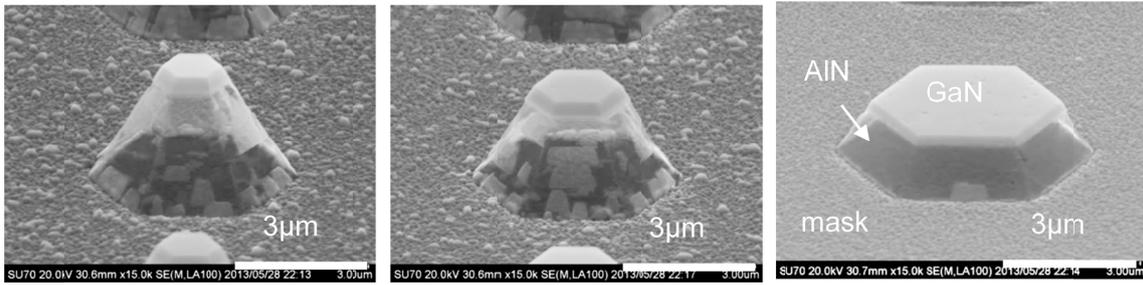


図 6.5 異なるサイズの GaN microdisk の鳥瞰 SEM 像

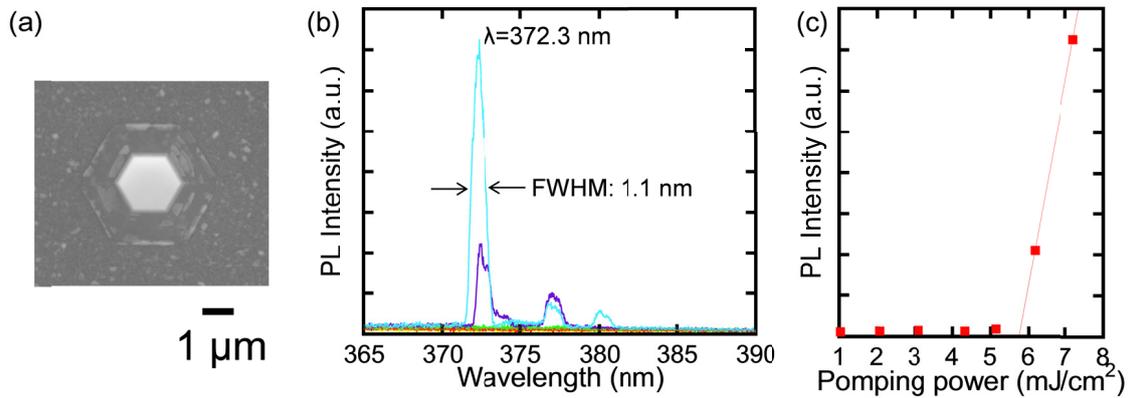


図 6.6 (a)測定したマイクロディスクの表面 SEM 像、(b)励起強度依存 PL スペクトル、(c)モード発光強度の励起強度依存性

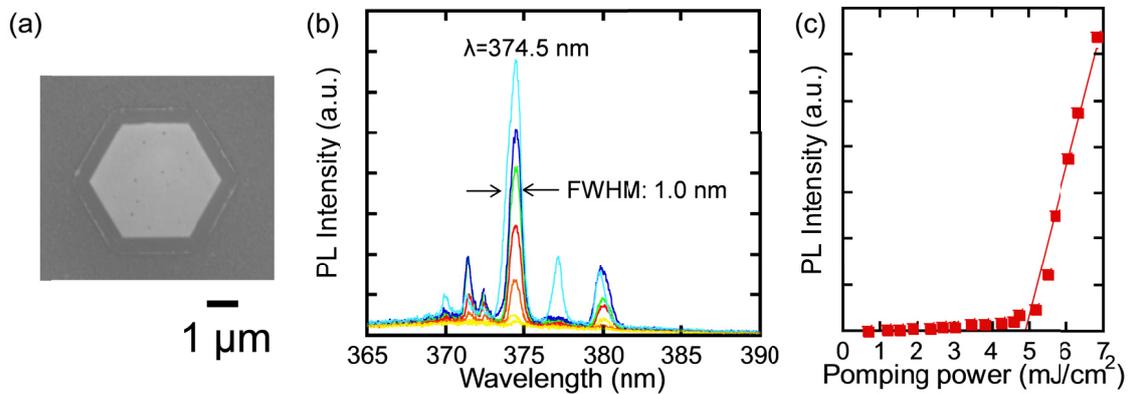


図 6.7 (a)測定したマイクロディスクの表面 SEM 像、(b)励起強度依存 PL スペクトル、(c)モード発光強度の励起強度依存性

異なるサイズのマイクロディスクの誘導放出の観測をパルス励起下において行った。直径  $2\ \mu\text{m}$  から  $4\ \mu\text{m}$  のサイズの異なるマイクロディスクからレージングと考えられる発光が観測された。図 6.6 および図 6.7 にマイクロディスクの典型的なレージングスペクトルを示した。370 nm~380 nm の波長領域において複数のピークが観察された。直径  $2.4\ \mu\text{m}$  および  $4.2\ \mu\text{m}$

のディスクについてメインピークは372.3 nmおよび374.5 nmで、それぞれのQ値は350と370  
 閾値は5.9 mJ/cm<sup>2</sup>、4.8 mJ/cm<sup>2</sup>で直径の大きいマイクロディスクが低い閾値であった。これ  
 は、直径の大きいマイクロディスクのmaterial gainが大きいためと考えられる。より詳細に  
 マイクロディスクからのモードを調べるためにNear Field PL像の観察を行った。図 6.8に異  
 なる平均パワー密度励起下におけるNear Field PL像を示した。閾値以下の場合には均一なGaN  
 からの発光が観察されるが、閾値付近では、マイクロディスクの外周部の発光強度が強くな  
 っている様子が観察され、マイクロディスク内のレージングモードとの関連が示唆され  
 た。またこのNear Field PL像において発光強度が強い箇所に片寄が見られるのは、マイクロ  
 ディスクのサイズが完全な正六角形ではないために、光の漏れ出しが多い箇所が存在する  
 ことが一つの原因として考えられる。

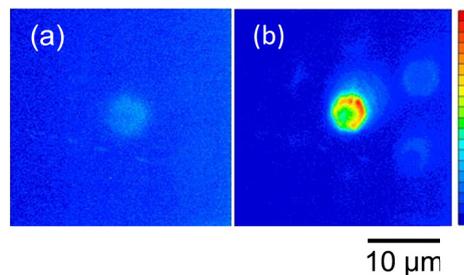


図 6.8 異なる励起条件下における Near Field PL 像(a) 2.4 mJ/cm<sup>2</sup>、(b) 4 mJ/cm<sup>2</sup>

## 6.4 マイクロディスクから観測されたモードの起源

上記の実験で観測されたような六角形キャビティのレージングモードに関してGaNだけ  
 でなくZnO等の材料も含めて、マイクロディスクやマイクロワイヤ等、様々な形状のキャビ  
 ティに関して報告がなされている<sup>10</sup>。図 6.9にマイクロディスク内で安定に存在する可能性  
 のあるレージングモードの模式図を示した。図 6.9 (a)は六角形の対辺で起こるF-P(Fabri  
 -Pérot)モード、図 6.9 (b)、(c)は六角形を周回するWGM(Whispering Gallery Mode)および  
 quasi-WGMである。

まず、実験で観測されたレージングモードが F-P モードおよび WGM、quasi-WGM のい  
 ずれかであったと仮定する。それぞれのモードにおける Q 値、Q<sub>FPM</sub> および Q<sub>WGM</sub> は下記の

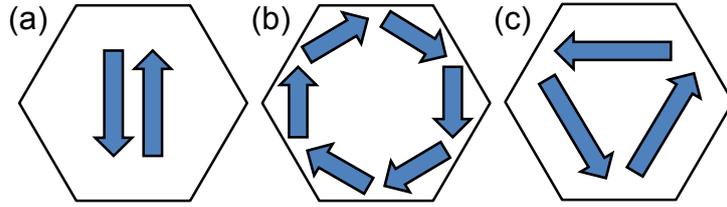


図 6.9 マイクロディスク内で安定に存在する可能性のあるレージングモード：

(a)F-P モード、(b)WGM、(c)quasi-WGM

式(6.1)及び(6.2)で表される<sup>11-13</sup>。ここで $n$ は媒質の屈折率、 $D$ はマイクロディスクの直径、 $\lambda$ はレージングモード波長、 $M$ はキャビティ内を1周回する際の反射回数である。各式に実験で得られた $Q$ 値を入れ、各モードでの反射率を求めることで各モードの妥当性を評価した。その結果、直径 $2.3\ \mu\text{m}$ および $4.3\ \mu\text{m}$ のマイクロディスクのメインピークレージングモードに対してそれぞれの $R_{FPM}$ 、 $R_{WGM}$ 、 $R_{\text{quasi-WGM}}$ は、直径 $2.3\ \mu\text{m}$ について $R_{FPM}$ : 73.9%、 $R_{WGM}$ : 87.3%、 $R_{\text{quasi-WGM}}$ : 87.8%、直径 $4.3\ \mu\text{m}$ について $R_{FPM}$ : 56.1%、 $R_{WGM}$ : 80.6%、 $R_{\text{quasi-WGM}}$ : 80.2%となった。しかしながら、F-Pモードについて得られた反射率は、マイクロディスクからの光の漏れ出しがないと仮定した場合の垂直入射の反射率約21%より高くなっており、矛盾した結果となるためF-Pモードは実験結果で得られたレージングモードとは考えられない。本研究で作製したマイクロディスクのレージングモードとしてはWGMとquasi-WGMの可能性が残された。

$$Q_{FPM} = \frac{\sqrt{3}\pi n D}{\lambda(1 - R_{FPM})} \quad (6.1)$$

$$Q_{WGM} = \frac{\pi n M D R_{WGM}^{\frac{M}{4}}}{2\lambda(1 - R_{WGM}^{\frac{M}{2}})} \sin\left(\frac{2\pi}{M}\right) \quad (6.2)$$

更に本研究で作製したマイクロディスク内でどのようなモードが安定に存在し得るか調べるために、有限要素法を用いた汎用物理シミュレーションソフト COMSOL を用いて固有振動数モード解析を行った<sup>14</sup>。本研究のマイクロディスクがこれまでの報告と異なる点は図 6.10(a)に示すように傾いた(10-11)端面を持つことである。この傾いたファセットによって端面での光の漏れ出しに違いが出ると考えられるために理想的な垂直な端面を持つマイクロディスクとの $Q$ 値の違いを明らかとするために同一波長における $Q$ 値の違いを解析した。図 6.10 に解析したモデル断面を示した。図 6.10(a)の傾斜角 $\theta$ は $72^\circ$ とし、 $D$ :  $4.3\ \mu\text{m}$ 、 $t$ :  $180\ \text{nm}$ で計算を行った。GaN の屈折率は(6.4)式の吸収なしの Sellmeier の式を用い、GaN マイクロディスクの周囲を円筒状の Scattering Boundary で囲ったモデルを用いた。図 6.11 は直径  $4.3\ \mu\text{m}$  のディスクに対して計算した安定なモード分布である。いずれも WGM と考えられるモ

ード分布が得られ、波長 372.1 nm に対して、傾斜端面を持つ際は Q 値 466、垂直端面を持つ場合は 639 という結果が得られた。またモード分布をみると垂直端面を持つ場合は六角形の角から光が漏れだしているのに対して、斜めの端面を持つ場合は光の漏れ出す箇所が多くなっていることが、空気部分に漏れ出した光強度から示唆された。断面を観察すると垂直端面の場合は六角形の半径方向への光の漏れ出しが大きいのに対し、傾斜端面では六角形の軸方向への光の漏れ出しが多く、これが Q 値の減少に影響をもたらしたとわかる。これらの結果から本研究で作製したような傾斜したファセットを端面として持つマイクロディスク内で Whispering Gallery Mode が安定に存在することがシミュレーションによって示され、図 6.8 の実験結果を支持する結果となった。

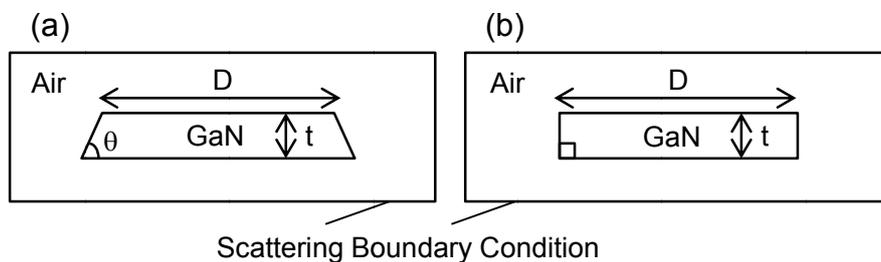


図 6.10 モード解析に用いたモデル:(a)傾斜ファセット、(b)直角ファセット

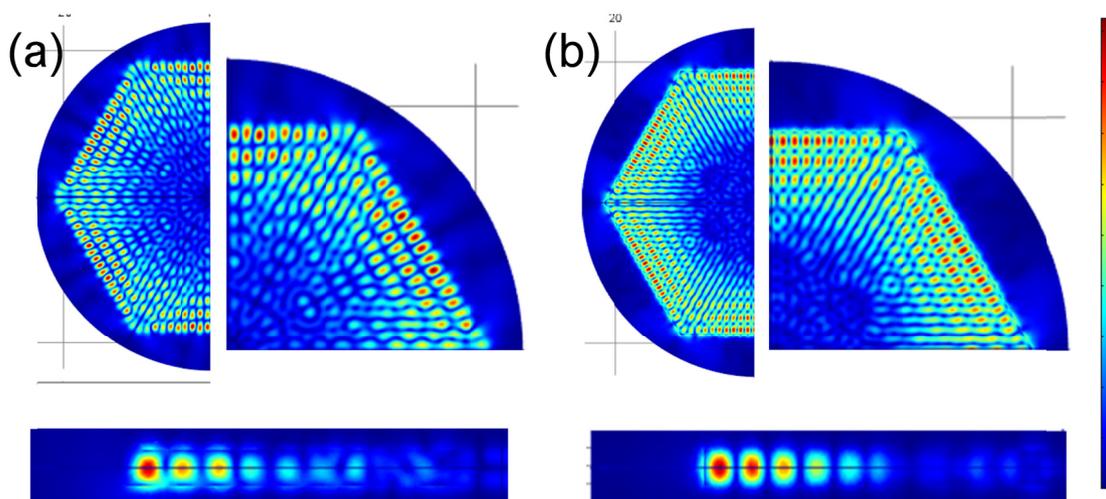


図 6.11 COMSOL によるモード解析結果(a)傾斜ファセット、(b)直角ファセット

本研究のマイクロディスクからのレージングモードをより詳細に理解するために異なる直径のマイクロディスクのモード間隔を調べた。モード間隔は観測されたメインピークとその近傍のピークとの差から求め、これを実験値とした。また、マイクロディスク内の光が平面波であると仮定すると、WGM の発光波長 $\lambda$ は(6.3)式のように表される<sup>15</sup>。ここで屈折率波長分布  $n(\lambda)$ として(6.4)式を用いた。(6.3)式において R はマイクロディスクの外接円の半

径、 $N$  はモード数、 $\beta$  は TE モードおよび TM モード補正項であり、TE モードの際  $n$  となる。  
 (6.4)式において  $a:5.15$ 、 $b:0.35$ 、 $c:339.8 \text{ nm}$  を用いた<sup>16</sup>。

$$\lambda = 3\sqrt{3n(\lambda)R} \left[ N + \frac{6 \tan^{-1} \beta \sqrt{3n^2(\lambda) - 4}}{\pi} \right]^{-1} \quad (6.3)$$

$$n(\lambda) = \sqrt{a + \frac{b \times \lambda^2}{(\lambda^2 - c^2)}} \quad (6.4)$$

図 6.12 にマイクロディスク直径とモード間隔の実験値および上記で説明した計算値をプロットしたものを示した。直径の大きいマイクロディスクでは WGM のモード間隔の計算値とよく一致しており、直径が小さくなるにつれて計算値とのずれが大きくなっていることが分かった。直径が小さいマイクロディスクでは、マイクロディスク上面と下面の直径の違いが大きくなり、これが光路長の違いとなってモード間隔に表れていることがこの原因として考えられる。以上の議論から本研究で作製した傾斜ファセットを持つマイクロディスクからのレージングは WGM に関するものと考えられる。

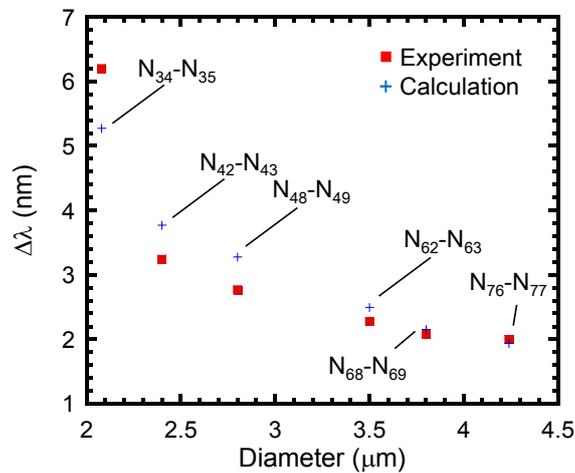


図 6.12 マイクロディスクの直径とレージングモード間隔の実験値及び計算値

## 6.5 まとめ

本節ではこれまで報告されてきたマイクロディスクのほとんどが半導体結晶成長後の後工程で作製するのに対し、AlNとGaNの分解温度の差を利用してAlNの架橋構造作製後GaNを引き続き成長し、成長プロセス中にGaNマイクロディスクをSi基板上に作製し、異なる径のマイクロディスクの光学測定を調べた。以下に本章で明らかとなった知見をまとめる。

1. 作製したGaNマイクロディスクのPL強度の励起密度依存性実験を行い、室温、パルス励起下においてマイクロディスクから誘導放出が観測された。ディスク直径 $2.3\ \mu\text{m}$ および $4.3\ \mu\text{m}$ のマイクロディスクの各閾値は $5.9\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $4.8\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。レージング時の主発光ピークのQ値は約370であった。
2. F-PモードとWGMに関して実験で得られたQ値から反射率を求めると、F-Pモードは理想的な場合より高くなっており、マイクロディスクからの光の漏れ出しがないと仮定した場合の垂直入射の反射率約21%より高くなり矛盾した結果となった。
3. 本研究で扱った(1-101)面からなる傾斜端面を持つマイクロディスクと(1-100)面からなる垂直端面を持つマイクロディスクに関して有限要素法による固有モードの3次元シミュレーションを行った結果、WGMと考えられるモードが傾斜ファセットを持つ本研究で作製したマイクロディスクにおいても存在し得ることが示された。傾斜端面を持つ際はQ値466、垂直端面を持つ場合は639であり、傾斜端面の場合は上面下面および端面からの光の漏れ出しが観察された。
4. マイクロディスクの直径に対する誘導放出光のモード間隔をプロットした場合にWGMのモード間隔を実験値と比較する事で良い一致が得られたことから有限要素法による固有モード解析結果と合わせて、本研究のマイクロディスクから観測されたレージングモードはWGMに関連するものと結論づけた。

## 参考文献

- <sup>1</sup> H. Amano, T. Tanaka, Y. Kunii, K. Kato, S. T. Kim, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1377 (1994).
- <sup>2</sup> S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L74 (1996).
- <sup>3</sup> C. C. Kao, Y. C. Peng, H. H. Yao, J. Y. Tsai, Y. H. Chang, J. T. Chu, H. W. Huang, T. T. Kao, T. C. Lu, H. C. Kuo, and S. C. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 081105 (2005).
- <sup>4</sup> G. Cosendey, A. Castiglia, G. Rossbach, J. F. Carlin, and N. Grandjean, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 151113 (2012).
- <sup>5</sup> S. L. McCall, A. F. J. Levi, R. E. Slusher, S. J. Pearton, and R. A. Logan, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 289 (1992).
- <sup>6</sup> J. Zhu, S. K. Ozdemir, Y.-F. Xiao, L. Li, L. He, D. R. Chen, and L. Yang, *Nature photon.* **237**, 46 (2009).
- <sup>7</sup> U. Mohideen, W. S. Hobson, S. J. Pearton, F. Ren, and R. E. Slusher, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1911 (1994).
- <sup>8</sup> D. Simeonov, E. Feltin, A. Altoukhov, A. Castiglia, J.-F. Carlin, R. Butté, and N. Grandjean, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 171102 (2008).
- <sup>9</sup> E. D. Haberer, R. Sharma, C. Meier, A. R. Stonas, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and E. L. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5179 (2004).
- <sup>10</sup> D. Wang, H. W. Seo, C. C. Tin, M. J. Bozack, J. R. Williams, M. Park, and Y. Tzeng, *J. Appl. Phys.* **99**, 093112 (2006).
- <sup>11</sup> 白 知鉉 ; 名古屋大学 博士論文 pp.109-125 (2011).
- <sup>12</sup> A. K. Bhowmik, *Appl. Opt.* **39**, 3071 (2000).
- <sup>13</sup> P. L. Knight and A. Miller, *Vertical Cavity Surface Emitting Laser*, (Springer, 1999).
- <sup>14</sup> S. W. Chang, *Opt. Express* **19**, 21116 (2011).
- <sup>15</sup> T. Nobis, E. M. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz, and M. Grundmann, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 103903 (2004).
- <sup>16</sup> N. A. Vincent, F. Natali, M. Mihailovic, A. Vasson, J. Leymarie, P. Disseix, D. Byrne, F. Semond, and J. Massies, *J. Appl. Phys.* **93**, 5222 (2003).

## 第7章 総括

1980年代からの GaN のヘテロエピタキシャル成長技術の大躍進によって今日では窒化物半導体を用いたデバイスの応用は幅広い分野に広がっており、InN および AlN の結晶成長技術および、InGaN だけではなく AlInN や AlGaIn などの結晶成長技術も進展している。光デバイス特に LED としては、研究初期には青色を主体としてディスプレイのバックライトとして用いられたが、発光効率の向上と共に既存の照明を置き換えるほどに進んでおり、また発光波長制御といった観点からも紫外領域では深紫外領域、長波領域では赤色領域と他の材料系にはない光デバイスとしての優れた特性が明らかになっている。更には GaN の電子移動度や耐圧の高さから電子デバイス用途でのデバイスの実用化も始まっている。また新しい応用として水素還元触媒としてあるいは生体親和性の高い材料としても注目されるなど、窒化物半導体の材料としての魅力は広がるばかりである。一方で照明や車のヘッドライト等の応用では高い出力を得ることが重要となっており、光デバイス、電子デバイスどちらも GaN のポテンシャルを安価に利用できる基盤技術としての GaN-on-Si が工業的に重要な技術となっている。本論文は Si 半導体デバイスの主要基板として広く用いられており、応用可能性が広い Si(001)基板上の GaN 単結晶成長および III 族窒化物の発光デバイス応用をめざした基盤技術に関する研究をまとめた。本研究で得られた Si(001)基板上の単結晶半極性 GaN 成長および発光デバイスに関する知見を用いることで、例えば大口径 Si 基板上の窒化物半導体光デバイス構造による大チップ面積で高光出力 LED の工業化や Si デバイスである CMOS や MEMS との組み合わせによる高機能化等の次世代の用途のための基盤技術として期待がもたれる。

以下に本研究で得られた知見と結論を各章ごとにまとめ述べる。

第 1 章では半導体の黎明期から今日にいたるまでのバルク半導体結晶成長および異種基板上半導体結晶成長技術の重要な役割をまとめた。また、Si 基板上 GaN 成長(GaN-on-Si)の基礎となる知識として GaAs-on-Si 成長に関する要素技術を示し、GaN-on-Si にもつながる異種基板上成長の様々なテクニックに触れ、実際に GaN-on-Si にもこれらの知見が応用されていることを述べた。また、これからの GaN-on-Si に必要な要素技術を明らかとし、本研究の目的として Si(001)基板上単結晶 GaN 実現に向けた中間層成長技術の開発および Si 基板上 DBR 成長および光閉じ込め構造を用いた新規デバイス作製技術の開発を掲げた。

第 2 章では本研究で用いた各結晶成長法の特徴と実験装置の構成、実験プロセスの概要および主な結晶評価法に関して述べた。特に CVD および PVD における結晶成長において膜の配向を決めるモデルを複数示した。また結晶配向評価に EBSD を用いるときの実験的に気を付けたことに関してまとめた。

第 3 章では Si(001)基板上単結晶 GaN 実現に向けた中間層成長技術に関して述べた。Si(001)基板上単結晶 GaN 実現に向けてスパッタリング法を用いた Si(001)基板上の中間層の最適化を異なる金属初期配向層を用いて行った。Al 初期配向層を用いて Si(111)基板上で最適化した条件において Si(001)基板上および Si(110)基板上に適用すると、GaN の配向がそろわず、c 軸が傾いた複数の結晶方位が現れることを EBSD 極点図によって明らかとした。Ti 初期配向層を用いた場合、室温成膜において AlN および GaN の c 軸配向性の向上が見られ、450°C成膜において Si(001)基板上に 2 種類の面内配向を持つ GaN が成長可能であることが分かった。また off 基板によって片方のドメインを支配的にできることが分かった。

Al 初期配向層および指向性スパッタリングを用いることで Si(001)基板上に(10-13)GaN 面の単結晶成長が可能であることがわかった。成長条件最適化によって(10-13)GaN は低 V/III 比(30~50)かつ減圧条件下において平坦化が可能であることがわかった。

積層欠陥低減のために低温 AlN 中間層導入を行い、下地の積層欠陥と比べて低温 AlN 上で約 1/2 の積層欠陥密度低減効果が得られた。一方で低温 AlN/GaN 界面からは格子不整合による転位も発生していた。

第 4 章では第 3 章で実現した GaN 単結晶成長可能な中間層を用いた GaN 選択成長に関して述べた。最適化したスパッタリング AlN 中間層を介してスパッタ AlN 中間層のアンダーエッチングにより AlN 線幅を狭くし、スパッタリング AlN 細線上 GaN の選択成長を行った。また、放射型ストライプパターンを用いて(10-13)GaN の選択成長におけるストライプ方向の検討を行った。選択成長により光学特性の優れた GaN が得られることが Si(111)基板上の(0001)GaN および Si(001)基板上(10-13)GaN において確かめられた。

第 5 章および第 6 章は Si 基板上 DBR 成長および光閉じ込め構造を用いた新規デバイス作製技術に関する内容を述べた。

第 5 章では AlN と GaN の熱分解温度の違いを利用した DBR の成長と、DBR の反射率評

価および DBR 上の GaN および InGaN/GaN 成長に関して述べた。4pair の AlN/air DBR を用いることで 90%を超える反射率が得られ、少ない層数で高い反射率が得られることが明らかとなった。また AlN/air DBR 作製後にそのまま GaN 成長が可能で DBR 上に GaN および InGaN/GaN 量子井戸を成長し、DBR なしの場合と比べ、約 2 倍の PL 強度向上が得られることがわかった。

第 6 章では AlN と GaN の熱分解温度の違いを利用して Si 基板上に GaN マイクロディスク構造の作製とその光学特性評価に関して述べた。異なる径のマイクロディスクがマスクサイズを変えることで作製可能であることを示した。パルス光源による高密度励起実験を行い、室温でこの GaN マイクロディスクから室温でのレーズングが観測されることがわかった。このレーズングのモードに関して、F-P モード、WGM、quasi-WGM に関して検討を行い、実験で得られた Q 値の妥当性の検討、COMSOL によるマイクロディスク内の安定なモード計算、直径の異なるマイクロディスクのモード間隔の実験値と計算値との対応を調べることで、このレーズングモードが WGM であると結論付けた。

以上の知見が得られたが、

まだ明らかになっていないことや課題が残されている。以下にそれらを列挙する。

#### 1. Si(111)基板上スパッタ AlN 中間層の更なる高品質化

本研究では Al 初期配向層を用い、AlN 中間層を成長することで、Si(111)基板上に平坦な GaN が得られることを示したが、GaN の結晶性は X 線半値幅で 2000 秒程度と改善の余地があった。この原因としてターゲット基板との距離が広いこと、基板温度が十分でないこと、また成長前の初期アニールによる酸化膜除去および表面平坦化プロセスを行っていないことが考えられる。今後、ターゲット基板間距離およびより高い成膜温度、パルス電源の使用といった手法で更なる結晶性の改善が必要である。また MOVPE 法と異なる成膜過程のスパッタリング AlN 中間層を用いることによる GaN の結晶性への影響を詳細に調べることが今後必要である。

#### 2. 指向性スパッタリングにおける配向決定のメカニズムの解明

本研究で指向性スパッタリングを用いることで Si(001)基板上に(10-13)GaN が得られることが明らかになったが、なぜこの方位面が選ばれたかに関してはメカニズムがいまだ明らか

かになっていない。本研究で用いた装置では基板とターゲットのなす角を変えて実験を行うことが難しいため今後、スパッタターゲット方向を変化させることのできる装置を用いることで GaN の結晶配向を変化させることが可能かといった実験を行うことで、異なる方位面が得られればさらに有用な中間層成長技術となる可能性がある。

### 3. Si(001)基板上単結晶(10-13)GaN の高品質化

指向性スパッタリングを用いることで Si(001)基板上に単結晶を得ることが可能になったが、 $10^4 \text{ cm}^{-1}$  台の積層欠陥密度や表面の平坦性等、いまだ結晶成長条件の最適化は課題として残されている。積層欠陥に関しては低温 AlN 中間層導入で一定の効果が観察されたが、低温 AlN 上で格子定数差による新たな転位導入も観察された。このような新たな転位導入は例えば低温 AlGaIn 層を用いることで減らせると思われるが、積層欠陥密度の低減と転位密度低減の両立のための最適化が必要であると考えられる。またもう一つの問題として GaN 層に導入されるクラックがある。クラックの低減には第 1 章で述べたように低温 AlN 層を導入することで GaN 中に圧縮歪を加える手法が一般的であるが、c 面と異なり、非対称面である半極性面はより複雑な歪を持つために、この最適化は困難であることが予想される。本研究では指向性スパッタリング AlN 中間層の膜厚やその直後の MOVPE 構造、例えば高温で AlN あるいは AlGaIn を成長する等の初期成長構造の最適化によってもクラックの低減や結晶品質の向上が可能であると思われる。

### 4. Si(001)面上単結晶(10-13)GaN を用いた光デバイスの特性の解明

本研究で得られた(10-13)面は他に成長の報告が少なく、不純物取り込みや In 取り込み等の成長面の検討が必要となる。今後この(10-13)面 GaN の結晶性を向上し、ドーピングや InGaIn 成長および LED デバイスの特性を詳細に調べることが必要である。特に半極性面 LED の特徴である、高電流密度注入時における発光効率のふるまいや異なる電流注入時あるいは光励起密度の際の発光波長シフトを調べることも LED 応用に重要である。

### 5. 反射膜の反射率ばらつきの改善

4 章では成長炉内の GaN の分解を用いて AlN/air 構造を作製したが、歪により反射率の場所ばらつきが多く、今後 AlGaIn 等を用いた低歪、高反射率 DBR の作製を試みる価値があると考えられる。またクラックからの分解は制御性が悪いので、他の手法、例えば基板側にトレンチを設けてそこから分解させる等の手法が均一性向上に必要である。またこのよう

な構造が形成できた場合、DBR 構造上に量子井戸および誘電体ミラーを製膜する事で VCSEL 等レーザーデバイス用ミラーとしての可能性を調べることも重要である。

## 6. Si 基板上光デバイスの Q 値の改善

5 章では Si 基板上に特殊な方法で GaN マイクロディスク作製を試み、径の異なるディスクにおいて室温パルス励起化での誘導放出を観測した。一方でマイクロディスクの Q 値としてはいまだ低いものとなっており、成長条件の検討によるマイクロディスク端面への m 面の形成や結晶品質の改善が望まれる。また、Q 値の向上によってファイバーとのカップリング等のより進んだ実験も可能になると考えられる。またこのようなマイクロディスクと Si デバイスの融合の具体的な形も考える必要があるだろう。

以上に述べたように本研究は Si 基板上の GaN 成長の中でも特に Si(001)基板上に単結晶を成長することを主な目的とし、実験を進めた。CVD では化学的に安定な結合で初期配向が決定されるために、これまでの GaAs-on-Si 等の研究では、off 基板を用いることで基板のステップテラス構造を制御し、主体的な方位を選び出すのが主な方法であった。本研究第 3 章の結果では off 角を持たない justSi(001)基板上に PVD の特徴を生かした指向性スパッタリング AlN 中間層を成長し(10-13)GaN 単結晶が得られるということを示した。この知見は他の六方晶半導体を立方晶の基板上に成長する場合にも適用可能性があり、重要な新しい知見が得られたと考えられる。しかしながら、本研究で得られた(10-13)面 GaN 結晶の結晶品質にはいまだ改善の余地があり、更なる結晶成長条件および構造の最適化が必要である。またより高機能な GaN 光デバイス応用に向けて複数の基盤技術である DBR 作製やマイクロディスク作製を検討した。上記の光デバイスに向けた本研究での検討はいまだ初歩的なもので更なる研究が必要であるが、今後 Si(001)基板上への結晶成長技術との融合で、新規高機能デバイスの実現が期待される。本研究で得られた基礎的な結果がより発展し、窒化物半導体を用いた低コスト照明や Si デバイスと組み合わせた新しい情報デバイスや MEMS デバイスへと応用され、社会の一助となれば幸いである。

## 謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始有益なご指導、ご意見、激励を承りました名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻 教授 工学博士 天野 浩先生に謹んで感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、数々のご教示と有益なご意見を承りました東京大学生産技術研究所 教授 Ph.D. 藤岡 洋先生及び名古屋大学工学研究科電子情報システム専攻 教授 理学博士 中里和郎先生に謹んで感謝の意を表します。

本研究を始めるにあたって、ご意見、ご指導をいただき、大変お世話になりましたことにつきまして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。

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、終始貴重なご意見、ご指導をいただき、大変お世話になりましたことにつきまして名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻 准教授 博士（工学） 故 山口雅史先生に、感謝の意を述べさせていただきます。

本研究の遂行および本論文の作成、実験の指導にあたり、終始貴重なご意見、ご指導、御討論、叱咤激励をいただき、大変お世話になりましたことを名古屋大学工学部電子情報システム専攻 准教授 博士（工学） 本田善央先生に心から感謝いたします。

博士後期課程在学中の短期留学中及び学会や日本訪問時に数々のご教示と有益なご意見をいただき、大変お世話になりましたことにつきまして台湾 National Chiao Tung University, Department of Photonics 教授 Ph.D. 盧廷昌 先生 並びに Ph.D. 吳政聰氏及び周昱薰氏並びに研究室の皆様へ感謝の意を述べさせていただきます。

本研究の遂行につきまして、日頃から、御討論、助言を頂きました、名古屋大学工学研究科博士後期課程修了 博士（工学） 谷川智之氏及び杉山貴之氏に感謝の意を述べさせていただきます。

普段から、活発な御討論、また研究に関して御意見頂きました、名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程、山下康平氏、久志本真希氏に感謝の意を述べさせていただきます。

また本研究室を卒業されました皆様、および研究室の皆様にお世話になりましたことにつきまして感謝の意を述べさせていただきます。

本研究は特別研究員奨励費の援助を受けて行いました。ここに感謝の意を述べさせていただきます。

博士後期課程中の短期留学は公益財団法人 交流協会 若手研究者交流事業の援助を受け行いました。感謝の意を述べさせていただきます。

本研究に使った測定装置は赤崎記念研究館、ベンチャービジネスラボラトリーの装置であり、感謝の意をここで述べさせていただきます。

## 研究業績

### I. 発表論文

1. T. Mitsunari, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano;  
“In-situ void formation technique using an AlN shell structure on GaN stripes on Si(111) and c-plane sapphire substrates”  
Phys. Stat. Sol. (c) **9**, No. 3-4, pp.480-483 (2012).
2. T. Mitsunari, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano;  
“AlN/air distributed Bragg reflector by GaN sublimation from microcracks of AlN”,  
J. Cryst. Growth, **370**, pp.16-21 (2013).

### II. 国際会議(本論文に関連するもの)

1. 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, We-B6, Toba, Japan, May 2011.
2. 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 Nitrides Semiconductors, B1.3, Glasgow, United Kingdom, July, 2011,
3. T. Mitsunari, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano;  
“Fabrication of Selective-Area AlN/air Reflector by GaN Sublimation in the Growth Chamber”, 16th International Conference on Metal Organic Epitaxy, We-P79, Busan, Korea, May, 2012.
4. T. Mitsunari, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano;  
“Growth and Optimization of GaN and InGaN on AlN/air reflector by GaN sublimation from microcracks of AlN” International workshop on nitride semiconductors 2012, TuP-GR-8, Sapporo, Japan, October, 2012.
5. T. Mitsunari, K. Nawa, T. Yamada, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano;  
“Selective-area growth of GaN on the patterned AlN on Si substrates”, 24p-LEDp3-7, LEDIA'13, Pacifico Yokohama, Japan, April 23-25, 2013.
6. T. Mitsunari, K. Nawa, T. Yamada, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano;  
“Low-dislocation-density GaN on the patterned AlN deposited by sputtering on Si substrates”

AP2.68, 10<sup>th</sup> International Conference on Nitride Semiconductors, Gaylord National Hotel and Convention Center, Washington DC, USA, August 25-30, 2013.

7. T. Mitsunari, k. Okuno, Y. Honda, and H. Amano;

“Two types of buffer layer for the growth of GaN on highly lattice mismatched substrates and their impact on the development of sustainable systems”, POT 251, Deutsche Physikalische Gesellschaft e. V., Dresden, Germany, April 3, 2014.

8. T. Mitsunari, Y. Honda, H. Amano;

“Orientation improvement of AlN with thin Ti pre-deposition on the Si (001) substrate”, TuGP19, Wrocław, Poland, August, 2014.

## II. 国際会議(本論文に関連しないもの)

1. T.Mitsunari, A. Tamura, S. Usami, M. Kushimoto, K. Yamashita, Y. Honda, Y. Lacroix, and H. Amano;

“Growth optimization of green InGaN multi-quantum well by in situ monitoring system”, LED4-11, LEDIA’ 14, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, April, 2014.

2. T. Mitsunari, A. Tamura, T. Yamamoto, S. Usami, M. Kushimoto, K. Yamashita, Y. Honda, Y. Lacroix, and H. Amano;

“Laser-based in situ monitoring of high In-content InGaN growth on GaN (0001)”, Mo-O23, Kaohsiung, Taiwan, December , 2014.

## III. 国内会議

1. 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”

春季第 58 回応用物理学関係連合講演会 26a-BY-2 (2011, 神奈川)

2. 光成正、谷川智之、本田善央、山口雅史、天野浩;

“Reduction of residual stress of GaN on Si(111) substrates using void formation techniques”

30th Electronic Materials Symposium We1-8, Lafore Biwako, Siga, June 29-July1, 2011.

3. 光成正、谷川智之、本田善央、山口雅史、天野浩;

“GaN の昇華を用いた選択領域 AlN/Air 反射構造の作製”

春季第 59 回応用物理学関係連合講演会 16a-DP1-6 (2011, 早稲田)

4. 光成正、名和健吾、山田貴也、本田善央、山口雅史、天野浩;

“(111)Si 基板上スパッタ AlN 細線上 GaN 成長”

第 60 回応用物理学会春季学術講演会 28p-PA1-17 (2013, 神奈川)

5. T. Mitsunari, K. Nawa, T. Yamada, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano;

“Nano channel epitaxy of GaN on the lateral side of the sputtered AlN film on (111) Si substrate”

16p-PM1-30, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Doshisha University, Kyoto, Japan, September 16-20, 2013.

6. 光成正、本田善央、天野浩;

“Ti 初期配向層導入による Si 基板上スパッタ AlN の配向性向上”

第 61 回応用物理学会春季学術講演会 18a-E13-7 (2014, 神奈川)

7. 光成正、本田善央、天野浩;

“指向性スパッタリング AlN 中間層を用いた Si(001)基板上単結晶(10-13)GaN 成長

第 62 回応用物理学会春季学術講演会 11a-B1-12 (2015, 神奈川)

#### IV. 特許

(1) “分散ブラッグ反射器およびその製造方法”

国内特許コード：P120007736

出願番号：特願 2012-041845 出願日：2012.2.28

公開番号：特開 2013-179155 公開日：2013.9.9

発明者：光成正、谷川智之、本田善央、山口雅史、天野浩

(2) “薄膜基板等”

出願番号：特願 2015-031708 出願日：2015.2.20

発明者：光成正、本田善央、天野浩

#### V. 受賞

1. Conference on LED and its industrial application '14, Yamaguchi Masahito Award, “Growth optimization of green InGaN multi-quantum well by in situ monitoring system”, LED4-11, LEDIA' 14, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, April, 2014.