

# 目次

---

第 1 章	序論 .....	1
1.1	研究の背景 .....	1
1.2	選択成長法 .....	4
1.2.1	選択成長法の歴史 .....	4
1.2.2	選択成長法の分類と特長 .....	6
1.3	III 族窒化物半導体と選択成長法の適合性 .....	13
1.3.1	III 族窒化物半導体 .....	13
1.3.2	選択成長法との適合性 .....	17
1.3.3	III 族窒化物半導体における選択成長法の課題 .....	21
1.4	本研究の目的と本論文の構成 .....	22
第 2 章	選択 MOVPE 法による Si 基板上への III 族窒化物半導体の結晶成長と評価 手法 .....	31
2.1	はじめに .....	31
2.2	成長用 Si パターン基板の作製 .....	31
2.3	有機金属化合物気相エピタキシャル成長 (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy ; MOVPE) 法 .....	33
2.3.1	MOVPE 法の特長 .....	33
2.3.2	本研究で用いた MOVPE 装置の概略 .....	34
2.3.3	Si 基板上における GaN の典型的な成長プロセス .....	39
2.4	評価方法 .....	41
2.4.1	反射電子顕微鏡 (Reflection Electron Microscopy ; REM) .....	41
2.4.2	カソードルミネッセンス (Cathodeluminescence ; CL) .....	41
2.5	まとめ .....	42

第 3 章	大気圧 MOVPE 法による GaN / AlGaIn ストライプ構造の作製と Ga の表面拡散	45
3.1	はじめに.....	45
3.2	試料構造と作製条件.....	46
3.3	REM 観察による膜厚分布の検討 .....	47
3.4	CL 測定による組成分布の検討 .....	54
3.5	まとめ .....	65
第 4 章	減圧 MOVPE 法による GaN / AlGaIn ストライプ構造の作製と気相場の数値解析	69
4.1	はじめに.....	69
4.2	試料構造と作製条件.....	69
4.3	REM 観察による膜厚分布の検討 .....	71
4.4	気相中の拡散現象の数値解析 .....	75
4.4.1	成長圧力が気相場に与える影響 .....	75
4.4.2	成長雰囲気 が気相場に与える影響 .....	81
4.4.3	Al 組成が気相場に与える影響 .....	83
4.4.4	マスク上の付着係数が気相場に与える影響 .....	87
4.5	CL 測定による組成分布の検討 .....	92
4.6	まとめ .....	99
第 5 章	(1-101)面上への GaN / InGaIn 量子井戸構造の作製.....	102
5.1	はじめに.....	102
5.2	試料構造と作製条件.....	104
5.3	断面および表面からの CL 測定 .....	105
5.4	まとめ .....	113
第 6 章	総括 .....	115
	謝辞 .....	124
	研究業績 .....	125

# 第1章 序論

---

## 1.1 研究の背景

高度情報化社会を支えてきたシリコン ULSI ( Ultra-Large Scale Integration ) や化合物半導体の発展において、半導体微細加工技術やエピタキシャル成長技術が中心的な役割を果たしてきたのは周知の事実である。特に、シリコン ULSI 技術における微細化、集積化技術の進歩はめざましく、「ムーアの法則」に代表されるデバイスサイズの比例縮小化、すなわちスケーリングによる高性能化が行われてきた。ITRS ( The International Technology Roadmap For Semiconductors: <http://www.itrs.net> ) のロードマップに示されている 2006 年現在の物理ゲート長は 28 nm であり、10 年後には 10 nm を切ることが予見されている。この微細加工を支えてきたのは、従来からの光リソグラフィ技術に加え、電子ビームリソグラフィ、イオン注入、集束イオンビーム技術、反応性イオンエッチング ( Reactive Ion Etching ; RIE ) 等の諸技術である。このような目まぐるしい微細化技術の発展の一方で、数年前から微細化の物理的限界が叫ばれているのも事実である。スケーリングを律速する物理的限界の要因として、種々の物理定数、微細であるがゆえに無視できない揺らぎや、発熱による問題の顕在化が挙げられる。近年、微細化限界の先を見据え、ひずみシリコンのように直接移動度を向上させる手法等が注目を集めている。このような手法においては、単なる微細加工技術だけでなく、結晶成長そのものを原子層レベルで制御するエピタキシャル成長技術が取り入れられるようになってきた。

一方で III-V 族化合物半導体は、シリコンの物性値では到達できない高性能なデバイスを実現してシリコンを補完するという役割に加え、シリコンにはない新しい機能を実現する点において、近年その存在価値を示してきた。具体的には、シリコンでは到達できない高電子移動度の実現や、直接遷移型のバンド構造であることを生かした発光デバイスが挙げられる。前者はエレクトロニクスの分野でシリコン半導体を補完するものであり、後者はフォトンクスという新しい分野を生み出した。この III-V 族化合物半導体

においては、微細化の発展と軌を一にしてきたシリコン半導体と異なり、エピタキシャル成長が重要な役割を果たしてきた。III-V 族の魅力は何といたっても混晶半導体を作製し、その組成を変化させることにより、自由にバンドギャップ、屈折率などの物性値を変えられる点にある。例えば、この特性を利用した GaAs/AlGaAs 高電子移動度トランジスタ (High Electron Mobility Transistor ; HEMT) や量子井戸レーザーの作製を考えた場合、精密な膜厚、組成、不純物ドーピングの制御がなされた上でそれらを多層構造にする必要がある。このようなデバイス作製には、結晶そのものを原子層レベルで制御するエピタキシャル成長技術はなくてはならないものであると言える。

III-V 族化合物半導体のエピタキシャル成長法には大別して、液相エピタキシャル成長 (Liquid Phase Epitaxy ; LPE) 法、気相エピタキシャル成長 (Vapor Phase Epitaxy ; VPE) 法、分子線エピタキシャル成長 (Molecular Beam Epitaxy ; MBE) 法に分類される。さらに気相エピタキシャル成長法には、ハライド気相成長 (Halide-VPE) 法、ハイドライド気相成長 (Hydride-VPE) 法、有機金属化合物気相成長 (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy ; MOVPE) 法がある。これらの成長技術のうち、最初に GaAs / AlGaAs 半導体レーザーダイオード (Laser Diode ; LD) の室温連続発振を達成したのは LPE であったが<sup>1, 2</sup>、その後、MOVPE、MBE が量子効果を実現できるほどの超薄膜を精度よく作製できる点が注目され、III-V 族化合物半導体の結晶成長技術を牽引するようになった。

III-V 族化合物半導体における原子層レベルで制御可能なエピタキシャル成長技術は、前述した HEMT や量子井戸レーザーなど、2 次元的な電子の閉じこめを利用した新たなデバイスを生み出した。さらに、このエピタキシャル成長技術に微細加工技術を組み合わせることで、0、1 次元の電子の閉じこめと、それを基にした量子効果デバイスの提案がなされてきた。このような構造を作製することで、電子の量子力学的な性質を利用した新しい光、電子デバイスを作製することが可能である。これらを可能にした中心的な技術の一つが選択成長法 (Selective Area Growth ; SAG) である。これは、成長用基板にあらかじめマスクパターンを形成するか、凹凸加工を施すことで結晶を任意の領域に選択的にエピタキシャル成長する技術である。この技術については 1.2 節で詳しく述べるが、III-V 族化合物半導体における微細化、集積化を可能にする技術として注目され、研究がなされてきた。

同じ III-V 族化合物半導体の中でも、III 族窒化物半導体は近年ワイドギャップ半導



体として注目を集めてきた。窒化物半導体は、従来のどの半導体材料を用いても実現不可能であった青色から紫外の発光ダイオード (Light Emitting Diode ; LED) や LD の作製を可能にした。また、高出力高周波の電子デバイスや耐環境デバイス、冷陰極電界放出デバイス、サブバンド間遷移を利用した光デバイスなど、その応用用途は広がりを見せている<sup>3</sup>。近年の III 族窒化物半導体の飛躍的な発展は、Akasaki、Amano らの低温堆積緩衝層技術をはじめとする、長年にわたるエピタキシャル成長技術の結実であると言える。この材料はごく最近まで高品質な単結晶基板が存在せず、格子定数の異なる異種基板上にヘテロエピタキシャル成長されてきたために、作製される結晶には多数の欠陥を含んでしまうという特殊事情があった。青色 LED 開発以降も、高電流注入を必要とする LD や、AlGaIn 活性層を用いた紫外 LED においては、この欠陥 (転位) の影響が大きいことが明らかにされ、様々な転位低減のための結晶成長技術が研究されてきた。選択成長法を用いた横方向エピタキシャル成長 (Epitaxial Lateral Overgrowth ; ELO) や成長基板との接触をなくして横方向成長する PENDEO 技術 (pendeo はラテン語で「吊す」という意味)、成長中のファセットを利用して転位を意図的に曲げ、転位ループを形成する FIELO (Facet-Initiated Epitaxial Lateral Overgrowth) などがそれである。このように、III 族窒化物半導体の発展はエピタキシャル技術の発展に大きく依存してきた。

III 族窒化物半導体における微細加工、集積化技術であるが、前述のように研究が転位低減に集中し、また材料の物理的、化学的堅牢性が障害となり未熟と断言している状態にある。きたる将来に向けた高性能なデバイスへの応用を考えると、III 族窒化物半導体においても窒化物半導体以外の III-V 族化合物半導体と同様、微細化、集積化が必要となるであろう。特に、III 族窒化物半導体は混晶のヘテロ構造を作製した際のバンドオフセットが大きく、室温で量子効果を発現できるという大きな特長を持っている。これは、先に述べた量子効果デバイスを実現するのに非常に適した材料であることを意味している。このような物理的魅力を十分引き出すためにも、選択成長法に代表される微細加工・成長技術の発展が望まれている。

## 1.2 選択成長法

### 1.2.1 選択成長法の歴史

半導体結晶の選択成長法の歴史は 1960 年代に遡る。Shockley らによりトランジスタが発明されてから 15 年も経たない 1962 年には、B.D. Joyce と J.A. Baldrey により Si の選択成長が報告されている<sup>4</sup> (図 1-1)。これは、Si 上に SiO<sub>2</sub> マスクでパターニングを行い、水素雰囲気中で SiCl<sub>4</sub> ガスを用いた Halide-VPE によって、0.2 ~ 1 mm 角の正方形マスク開口部に Si のエピタキシャル成長を行うものであった。当時は、Selective Epitaxial Deposition (選択的エピタキシャル堆積) と呼ばれていたようである。ついで、1965 年に F.W. Tausch らは、GaAs ソースと HCl (or AsCl<sub>3</sub>) ガスを用いた VPE による GaAs の選択成長と横方向成長 (Lateral Overgrowth) を報告した<sup>5</sup> (図 1-2)。この報告の中では、SiO<sub>2</sub> 開口部から成長させた GaAs 結晶が複数の低指数面で囲まれたファセット構造を有していることも同時に見いだされた。こういった VPE 成長の場合、固相と気相の間で熱平衡状態が保たれているため、反応種の表面反応速度の面方位依存性が、縦方向成長速度に対する横方向成長速度の比を大きくする上で重要な寄与をしている<sup>6</sup>。さらに、横方向の成長を阻害する多結晶の堆積がマスクの広い範囲にわたって起こらないことも、埋め込み成長をする上では有利に働く。この利点は、後で述べる MOVPE 法においても高い選択性という形でより顕著に現れる。

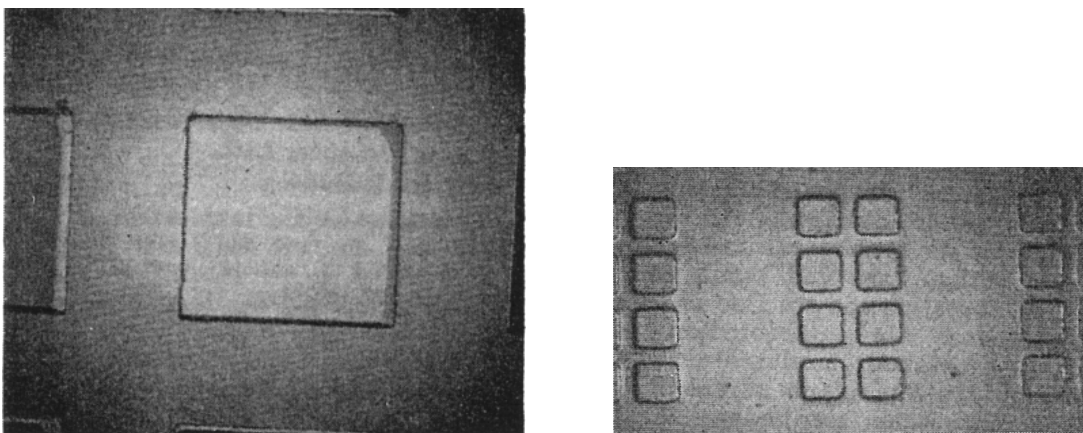


図 1-1 B. D. Joyce らによる最初の Si 選択成長の報告<sup>4</sup>

左 : 0.05 × 0.05 インチ、右 : 0.009 × 0.009 インチの格子状に成長した Si

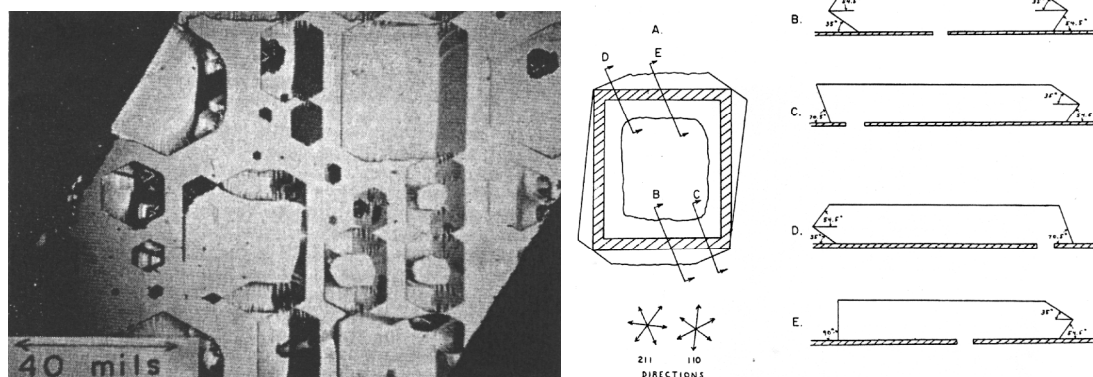


図 1-2 Tausch らによる GaAs 選択成長とファセット構造形成の報告<sup>5</sup>

1970 年代には LPE を用いた選択成長の報告が主に GaAs を中心になされた<sup>7, 8</sup> (図 1-3)。これらの中で特に興味深いのは、Mikawa らによるマスクに近いエッジ部で成長速度が異常に速い領域が存在するという報告で、Edge Overgrowth と呼ばれた。この原因はマスクに沿って溶質 GaAs が拡散することによるとされた。本論文でも取り扱うが、後に MBE、MOVPE においても拡散のプロセスが表面であるか、気相であるかの差はあるにせよ、同様の現象が存在することが分かってきた。

1978 年には Matsuda、Akasaki によって ZnS の選択的気相ヘテロエピタキシャル成長の報告がなされた<sup>9</sup>。これは GaP 基板上に形成した 0.5 mm 角の格子状のマスク開口部から、ZnS を選択的に成長させたものであった。成長層と基板の間には 35%の熱膨張係数差が存在し、選択成長を用いない場合には結晶には多数のクラックが発生したが、選択成長によって成長領域を区切ることでクラックフリーの ZnS が育成された。この報告は、選択成長法が結晶品質の向上という別の側面でも有効な手段であることを示唆した。後に、サファイア、Si 基板上の GaN など、熱膨張係数差の大きいヘテロエピタキシャル成長において同様の報告がなされている<sup>10, 11</sup>。

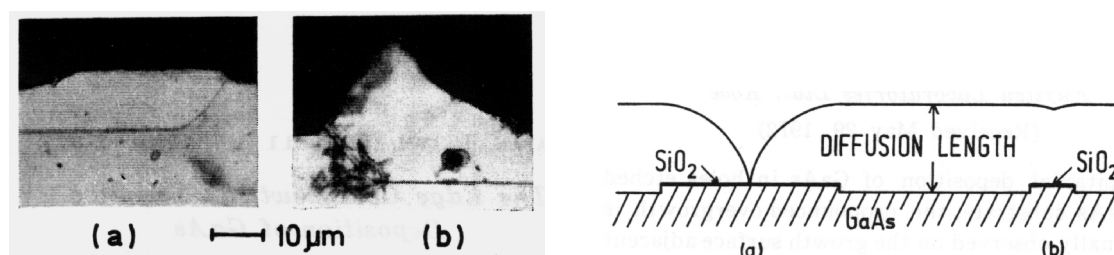


図 1-3 Mikawa らによる LPE-GaAs のリッジ成長 (左) と拡散モデル (右)<sup>7</sup>

1982 年には Endo らによって、Si の選択エピタキシャル成長 ( Selective Epitaxial Growth ; SEG ) を用いたデバイス隔離技術が報告された<sup>12</sup>。この手法は厚膜 SiO<sub>2</sub> によって分離された領域に気相成長により Si を選択的にエピタキシャル成長し、デバイス構造を作り込むもので、この手法による CMOS の作製が報告された。同時に、マスクと接する部分から発生する積層欠陥 ( Stacking Faults : SFs ) の存在が見いだされ、マスク選択成長の問題点が提示された<sup>13</sup>。

1968 年頃に提案された MOVPE、MBE において、選択成長法が適用されるようになったのも 1980 年代のことである<sup>14</sup>。これらの極薄膜の単結晶作製方法は、従来の液相成長や腐食性の HCl ガスを用いた VPE に比べ、膜厚、組成の制御性がよく、急峻なヘテロ構造や量子構造作製の可能性が示されてきたこともあって、結晶作製技術に一大革命をもたらした。選択成長法もその例外ではなく、次節で述べるようにファセットの形成を積極的に利用した構造や 1 次元の電子の閉じこめを可能にする立体的な構造が、MOVPE や MBE の導入を機に相次いで提案されるようになった。

この後の選択成長の歴史は多岐にわたる仕事が同時進行でなされるため、ここまで示してきたように年代順に追っていくよりも、為された仕事をいくつかの種類に分けて議論した方がその全体像をつかむ上で適切だと思われる。そこで、1.2.2 節に MOVPE、MBE を用いた選択成長の分類を具体的に示すこととした。

### 1.2.2 選択成長法の分類と特長

選択成長法はマスク選択成長法とマスクレス選択成長法に大別される。前者は、基板結晶上に形成したマスク材に微細加工を施し、マスク開口部のみに結晶を成長する方法である。後者は、基板結晶自体に微細加工を施して凹凸を作製し、結晶成長中に形成される特定の結晶面 ( ファセット ) 同士の成長速度差を利用する方法が主流であるが、その他に表面の原子ステップにおける成長速度差を利用した方法が挙げられる。

また、成長方法の観点から選択成長法を分類することも可能である。成長方法には先に取り上げた LPE、Halide-VPE、Hydride-VPE、MOVPE、MBE 等が挙げられるが、本節では高度な選択成長技術を可能にしてきた MOVPE 法、MBE 法を取り上げることとする。

以下に、マスクの有無と成長方法の組み合わせによって選択成長法を分類し、それぞれの特長を述べる。

#### (a) MBE 法におけるマスク選択成長法

MBE 法は成長機構が他に比べて単純である。これは制御が容易である反面、成長機構を利用した選択成長法が困難であることを意味する。マスク選択成長法においては、マスク材上での成長核の形成を起こさず、露出部のみに成長させる、いわゆる選択性が必須となる。MBE において良好な選択性を実現するには、材料原子がマスク上で再蒸発するか、表面拡散長がマスク領域のサイズより長くなければならない。GaAs について考えてみると、通常の成長条件では酸化膜などのマスク上に多結晶の GaAs が堆積して十分な選択性が得られない。そこで、Okamoto らにより基板温度を高くすることで選択性を高める試みがなされたが、良好な選択性を実現するには通常の成長条件より 100 °C 以上高い成長温度が必要とされ、表面モフォロジーの悪化を招いた<sup>15, 16</sup>。Yokoyama らは、マイグレーション・エンハンスメント・エピタキシー (Migration Enhancement Epitaxy ; MEE) を用いることによって若干低い温度でも選択成長法が可能であることを示したが、やはり十分な平坦性は得られなかった<sup>17</sup>。

1990 年代に水素分子をタングステンフィラメントでクラッキングした原子状水素を利用すると、MBE における GaAs の通常の成長温度でも良好なマスク選択成長法が可能であることが Kawabe らによって明らかにされた<sup>18</sup>。これは原子状水素によって原料原子の再蒸発が促進されることによる。この報告の中で、原子状水素にはマスク上だけではなく、ファセット間の選択性を向上させる効果があることも示された。

#### (b) MBE 法における加工基板上への選択成長法

加工基板上への選択成長法は MBE における選択成長法の最も有力な方法の一つである。これは前述したように基板にエッチング等により凹凸を施し、成長を行うもので、実現したい構造によっては加工と成長を複数回繰り返す。

選択性を得る手段としては、

- 1) 成長中に形成されるファセット間の成長速度差を利用する
  - 2) 斜面の角度によって単位面積あたりの分子線照射強度が異なることを利用する
- が挙げられる。2)を積極的に利用して意図的に分子線を斜めに照射し、分子線が直接当

たらない影を作り出す手法も報告されている<sup>19</sup>。

加工基板上への選択成長法を用いた量子細線、量子ドットの作製は数多く報告されている<sup>21-28</sup>。この手法には以下のような利点がある<sup>20</sup>。

- 1) 微細加工後に MBE 成長を行うため、加工表面は埋め込まれ、量子構造部にはエッチング損傷を伴わない
- 2) 結晶成長中に現れるファセットによって加工形状の凹凸がならされ、直線性に優れたシャープな微細構造が作れる
- 3) 最初の基板加工のサイズが大きくても、MBE 成長中に特定のファセットの幅をどんどん狭くして、量子細線や量子ドットを精度良く作製できる
- 4) 分子線照射強度と各ファセット上での原料原子の表面拡散長によって微細構造の形状を制御できる

4)に示すように、分子線照射角度とファセット上での表面拡散がこの成長手法を支配する主要機構である。特に表面拡散長と同程度かそれより小さな領域では、表面拡散の寄与が顕著になる。異なるファセット間での面間拡散( inter-surface diffusion )は 1989 年に Nilsson らによって報告された<sup>21</sup>。この報告では、GaAs(311)A 面から(001)面への面間拡散が(311)面と隣接する(001)面のリッジでの成長速度の増加として観察された(図 1-4)。次いで Hata らによって GaAs(001)面から(111)面への面間拡散が同様の手法で評価された<sup>22</sup>。その後、Shen らは As 圧等の成長条件によって表面拡散長と面間拡散の方向が変化することを見いだした<sup>23</sup>(図 1-5)。

1) - 4)の利点を利用するためには、当然ながら基板自体が加工可能であることが要求される。GaAs 系半導体においては硫酸系のウエットエッチングや反応性イオンエッチング等の加工技術が発達し、比較的損傷が少なく微細加工を施せるため、本手法を用いた量子構造の作製が盛んである。具体的には、リッジあるいは V 字溝基板を利用した量子細線構造<sup>24-26</sup>(図 1-6)、傾斜基板のステップを利用した AlGaAs 量子細線等の報告がある<sup>27, 28</sup>。また、集束イオンビームによる加工と MBE 成長を組み合わせた真空一環プロセスによる量子構造の提案もなされている。

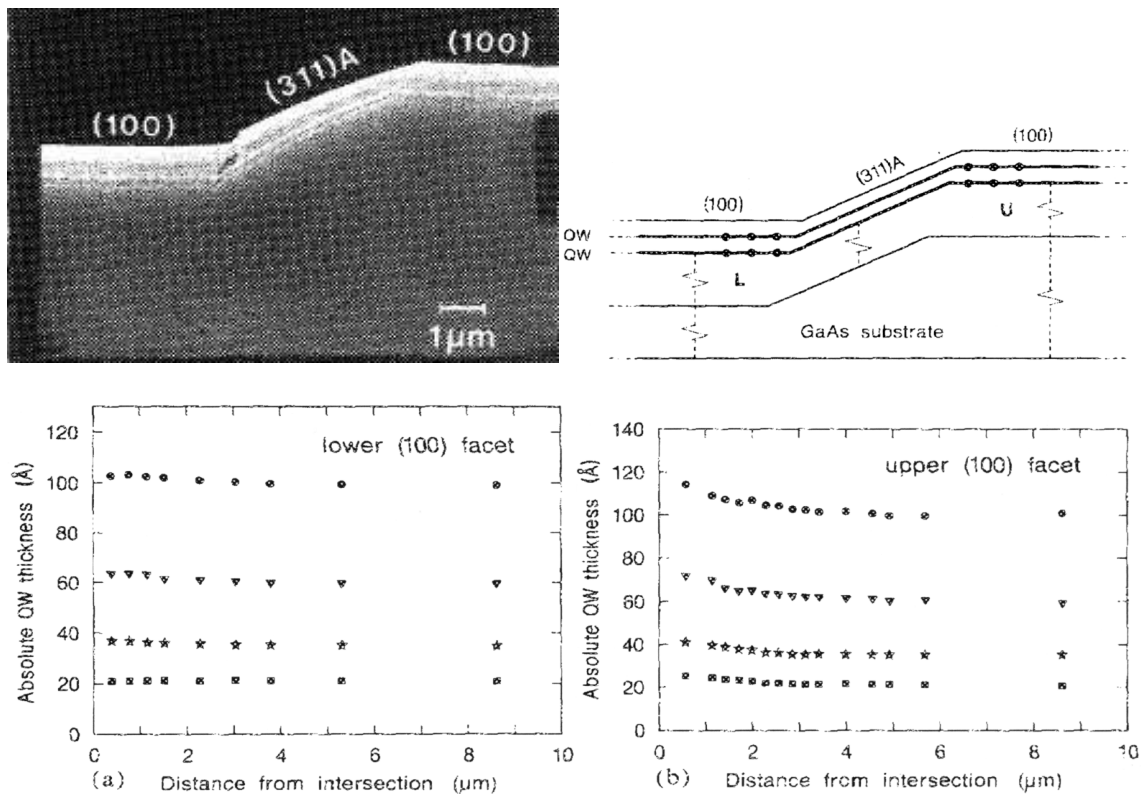


図 1-4 Nilsson らによる GaAs(311)A 面から(100)面への面間拡散の報告<sup>21</sup>

左上：断面 SEM 像、右上：断面構造の概略、  
左下：Bottom(100)面上の井戸層の膜厚分布、右下：Top(100)面上の井戸層の膜厚分布

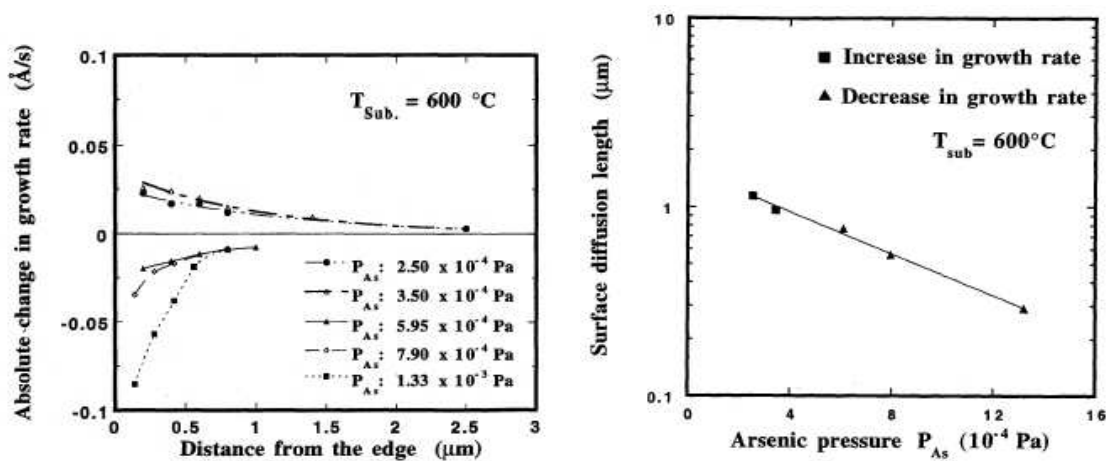


図 1-5 Shen らによる面間拡散の As 圧依存性の報告<sup>23</sup>

左：(001)面上の成長速度変化の分布（横軸は(111)B 面のエッジからの距離）  
右：(001)面上における Ga 吸着原子の表面拡散長の As 圧依存性

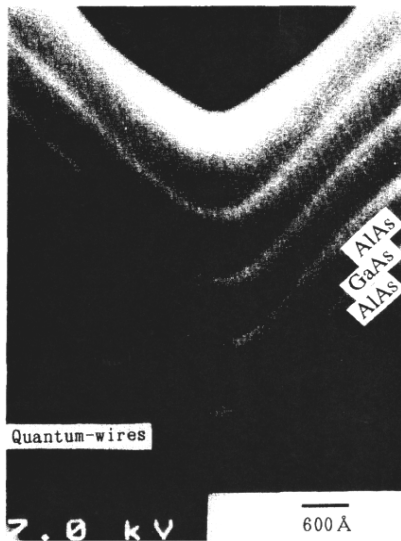


図1-6 ShenらによるV字溝加工基板上へのGaAs / AlAs 量子細線構造の断面 SEM 像<sup>26</sup>

#### (c) MOVPE 法におけるマスク選択成長法

MOVPE 法を用いたマスク選択成長法の利点を以下に挙げる。

- 1) 結晶を切り刻むことなく結晶成長前に微細構造を作り込めるため、加工の困難な材料でも利用でき、かつ加工ダメージがない<sup>29</sup>
- 2) MBE 法の場合と異なり、気相中の原料反応種の拡散機構を使えるため、高い選択性が得られる<sup>29</sup>
- 3) マスク幅、窓幅とその比率を変えることにより、成長速度、混晶の組成を制御することができる<sup>30</sup>
- 4) 成長中に形成されるファセット間の選択性を併せて利用することで、複雑な低次元構造を作製できる。また、成長条件によっては MBE 法では困難な選択的横方向成長が実現できる<sup>31</sup>

2)に示すように MOVPE 法は選択性に優れている。MBE 法ではマスク上の再蒸発と表面拡散のみによって選択性が決まっているのに対し、MOVPE 法では気相中で原料が横方向拡散して窓領域に集中するため、より高い選択性が得られる。この点がマスクを用いた選択 MOVPE 法による立体構造が数多く研究されている理由となっている。3)は MOVPE 法が気相の拡散場を利用した成長法であることを積極的に利用している。このうち成長速度は、マスク幅とともに変化する実効的な横方向気相拡散量によって制御される。加工基板上への MBE 法においても面間拡散を用いた膜厚制御が可能である



が、ファセット幅が表面拡散長と同程度かそれ以下に制限される<sup>32</sup>。混晶の組成の制御は、InGaAsPにおいては気相中のIn有機金属化合物とGa有機金属化合物の拡散速度の差を利用して行われている<sup>33</sup>。選択MOVPE法の成長機構は、気相拡散と表面拡散の両方が影響するためにMBE法に比べてより複雑となるが、この点を解明して利用することが本手法を制御する鍵となる。3)の利点を用い、Sasakiらはマスク幅を制御することによって、発光波長の異なるInGaAs/InGaAsP多重量子井戸(multiple quantum well; MQW)の作製を報告している<sup>30</sup>。この手法を利用したLD作製の報告もなされている<sup>34, 35</sup>(図1-7)。

MOVPE法によるマスク選択成長を用いた0、1次元の電子の閉じこめ構造の報告も数多くなされている。Tsukamotoらは、横方向成長を利用して作製したV字溝にGaAs量子細線の作製を報告している<sup>36</sup>。またFukuiらは、GaAs(001)面と両サイドの(111)B面で囲まれた台形の斜面上に作製されたファセット細線<sup>37</sup>、GaAs(110)面の横方向成長を用いて作製されたラテラル量子細線<sup>38</sup>、(110)ファセットで囲まれた三角錐の頂点に作製された量子ドットなど、数多くの低次元構造の作製を報告している<sup>39</sup>。さらに、同研究グループはそのデバイス応用例として、GaAs-QDを用いた単電子トランジスタの作製とそれを用いた1ビット加算器の試作を報告している<sup>40, 41</sup>(図1-8)。

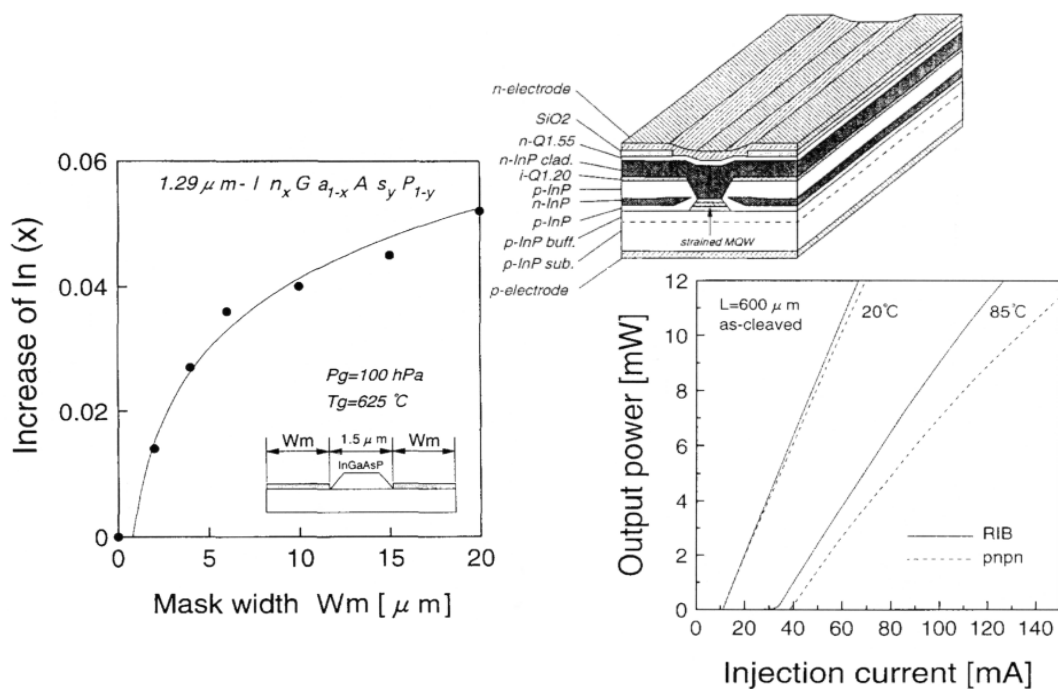


図1-7 InGaAsPにおけるマスク幅によるIn組成の制御(左)と  
選択成長を用いたLD作製(右上:構造概略、右下:光出力特性)<sup>35</sup>

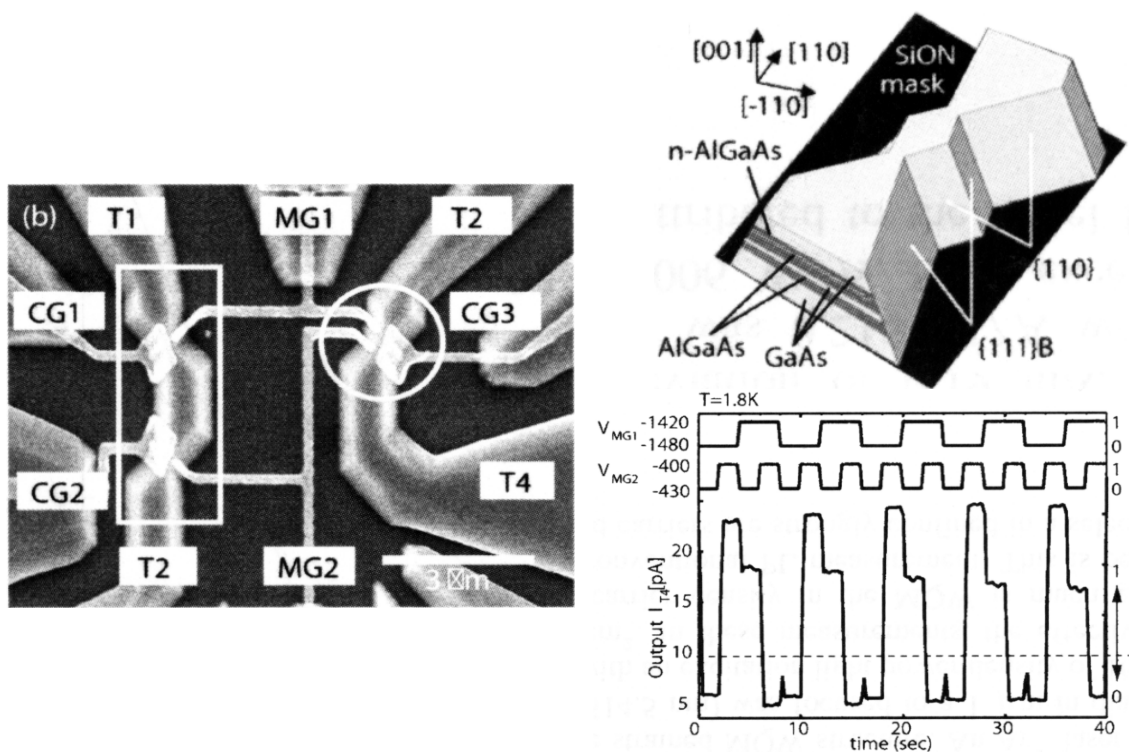


図 1-8 Miyoshi らによる単電子トランジスタと 1 ビット加算器の作製<sup>41</sup>

左：1 ビット加算器の SEM 像、右上：単電子トランジスタ構造の概略

右下：Triple-gate 単電子トランジスタを用いた XOR 動作

#### (d) MOVPE 法における加工基板上への選択成長法

基本的には、(b)に挙げた加工基板を使う利点と、(c)に挙げた MOVPE 法の利点を併せ持つ。この手法においては、(b)と同様に基板自体の加工性が必要となる。

この手法を用いた量子細線構造では、Kapon らにより、1988 年に加工 V 字溝基板上に作製された GaAs 細線とそれを用いた量子細線レーザーの報告が最初であると思われる<sup>42</sup>。この種の量子細線は、細線の長手方向への均一性の確保が課題であった。Wang らは、Sato らによって提案された流量変調法 (Flow-rate Modulation Epitaxy ; FME) を利用して V 字溝型量子細線を作製した<sup>43</sup>。FME は MOVPE 法に比べてファセット間の選択比をより大きく取れるため、この手法によって作製された量子細線は長手方向への均一性が改善された<sup>44</sup>。細線以外の報告としては、Motohisa らが、加工凹型 GaAs 基板上への量子ドットの作製を報告している<sup>45</sup>。

## 1.3 III 族窒化物半導体と選択成長法の適合性

### 1.3.1 III 族窒化物半導体

III 族窒化物半導体とは、最外殻に電子を 3 個もつ III 族元素と 5 個もつ V 族元素の窒素の化合物半導体結晶である。InN、GaN、AlN、BN とこれらの混晶がそれにあたり、BN 以外は室温で安定なウルツ鉱型の結晶構造を示す。この点は、窒化物半導体以外の III-V 族化合物半導体のほとんどが、閃亜鉛鉱型の結晶構造を示す点と異なる。また、他の多くの III-V 族化合物半導体と同様に直接遷移型のバンド構造を有する。1962 年の Holonyak らによる最初の p-n 接合型 GaAsP 赤色 LED の開発以降<sup>46</sup>、赤～緑色までの可視光 LED が相次いで報告されたが、青色を実現するには 2.6 eV 以上の広いバンドギャップが必要であった<sup>47</sup>。GaN 系半導体は青色を実現する材料の一つとして、直接遷移型の ZnSe と間接遷移型の SiC と並び、注目を集めた。しかし、GaN の高品質な単結晶基板は当時存在せず、かつ格子整合する異種基板も存在しなかったことから、結晶作製には大きな困難が伴っていた。

1969 年に Maruska と Tietjen によって Hydrid-VPE を用いたサファイア基板上への最初の GaN 単結晶が報告され<sup>48</sup>、Pankove らによる MIS 構造の LED 開発の報告が続いた<sup>49</sup>。しかし、GaN 結晶は表面の凹凸が激しく、多数のクラックやピットを含み結晶性がきわめて劣悪であった。ところが、1985 年に Akasaki、Amano らは MOVPE 法による AlN 低温堆積緩衝層技術を開発し、クラックやピットフリーの無色透明で鏡面をもつ GaN 結晶を世界で初めて実現した<sup>50</sup>。同時に電気的、光学的特性も飛躍的に向上し、伝導性制御の上で問題となっていた残留ドナー密度も  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下に低減された<sup>51</sup>。さらに 1989 年には、同じく Akasaki、Amano らにより、Mg ドープした GaN に低速電子線照射を施すことにより、低抵抗の p 型 GaN と p-n 接合ダイオードが実現された<sup>52</sup>。この低温堆積緩衝層技術と低抵抗 p 型 GaN の実現という 2 つのブレイクスルーにより、窒化物半導体に研究者の関心が集中し、その後加速度的に研究開発が進むこととなった。1991 年には Nakamura らにより、水素フリー雰囲気下での熱処理による Mg ドープ GaN の実用的な p 型化技術が開発され<sup>53</sup>、DH 構造 (Double Heterostructure) を用いた青色 LED の開発、紫色 LD の開発等に結びつくこととなった<sup>54</sup>。

現在では、III 族窒化物半導体は LED 信号機、大型ディスプレイ、次世代 DVD の光源用 LD、携帯基地局向け高耐压高周波電子デバイスとしての GaN-HEMT など、数多くの実用的なデバイスが開発され、情報化社会の一端を担う材料となっている。その他にも大電力、高効率の耐環境デバイスや、マイクロエレクトロニクス的一端を担う電界放出デバイス、サブバンド間遷移を利用した光デバイスなど、幅広い応用用途が期待されている。近い将来にむけては、深紫外光源の開発<sup>55</sup>、照明用高輝度白色 LED の開発、青緑色より長波長の光源の開発が精力的に行われている。

その物性に目を向けると、

- 1) 直接遷移型のバンド構造を有し、(In, Ga, Al)N とその混晶を用いることで、0.7 ~ 6.2 eV の広い範囲でバンドギャップが可変
- 2) ヘテロ構造を作製により、大きなバンドオフセットが得られる
- 3) 電子の飽和ドリフト速度と絶縁破壊電界が大きい
- 4) 物理的、化学的に安定で堅牢

など、窒化物半導体は非常に優れた特性を有している<sup>56</sup>。表 1-1 に窒化物半導体と主な半導体の物性定数を示す<sup>57</sup>。1)は赤外から深紫外の光デバイスとしての有用性を示している。表 1-1 を見ても分かるように、これほど大きなバンドギャップを有する物質は、間接遷移型の SiC と GaN 系 LED 開発以前に青色の有力候補の 1 つであった直接遷移型の ZnSe (ZnS を含む) ZnO を除けば GaN 系半導体において他にない。かつ、混晶半導体の組成を変化させることで、これほど広範囲にバンドギャップが可変である材料は皆無である。この発光デバイスとしての有用性は、青色から近紫外の高輝度 LED、LD の開発という形で既の実証されてきており、現在も深紫外、緑色より長波長の LED、LD の研究開発が行われている。

3)は高周波、高耐压の電子デバイスとしての有用性を示している。窒化物半導体の絶縁破壊電界は表 1-1 に示すように SiC に匹敵し、高周波デバイスとしての指標となる飽和ドリフト速度は他の半導体に比べて大きい。熱伝導率も SiC にこそ及ばないものの比較的大きく、デバイスの放熱の観点からも優れていると言える。その物理的特性を生かして、高周波 AlGaIn/GaN ヘテロ構造 FET が一部実用に至っている<sup>58, 59</sup>。これは、2)に示した特徴でもある大きなバンドオフセットにより形成されたヘテロ界面に、自発分極とピエゾ電気分極により誘起される  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  オーダーの 2 次元電子ガスを形成し、これをキャリアとして利用したものである。2)の大きなバンドオフセットを有するとい

う特徴はこれ以外にも、室温で量子効果が発現できることを意味しており、発光デバイスの量子井戸活性層等にも組み込まれている。

このように III 族窒化物半導体は多くの魅力ある物性をもっているものの、実際に作られてきたデバイスは、LD、LED に代表されるような集積化されていない個別デバイスに限定されている。集積化されたデバイス、あるいは高度な量子効果デバイスが未熟である理由としては、1.1 節でも述べたように研究が転位低減等の結晶性向上に集中した背景もあるが、4)の特徴が大きな要因となっていると考えられる。なぜなら、窒化物半導体が物理的、化学的安定性であることは、過酷な環境下でも動作する耐環境デバイスへの応用可能性を示すものであるが、一方でその堅牢性ゆえにエッチング等の微細加工に困難が伴い、GaAs 系半導体に見られるような高度な低次元構造や集積化技術の実現には障害となりうるからである。

ここで述べる集積化とは、シリコンにおける「微細化 = 高速化、高性能化」の図式に基づくものとは異なる。まず、集積する対象を光デバイスとして見た場合、GaN 以外の III-V 族化合物半導体においてさえ、素子数の規模で見ても数個から数百個程度であり、10 億個のトランジスタを集積する段階にあるシリコン電子デバイスとは比較する段階にない。

化合物半導体の光デバイスにおける集積化は「機能の集積」と「数の集積」に分けられる<sup>60</sup>。「機能の集積」の例として、発光素子の LD と光変調器を同一基板内に作製し、一つの素子にすることが挙げられる。この利点はサブ $\mu\text{m}$  の位置精度を必要とする光接続点を減らし、素子の信頼性を向上させることにある。シリコン半導体における集積化が高性能化を意味するなら、光デバイスにおける機能の集積は高信頼化を意味するものと考えて良い。窒化物半導体においては、個別デバイスとしての LD は達成されてきているが、この種の集積化技術は現在のところ行われていない。

「数の集積」の例を挙げると、先にも述べた電界放出デバイスが挙げられる。このデバイスの実現を考えた場合、素子一つ一つを任意に駆動し、かつそれを高密度に作製する必要がある。そのためには、同一基板上に多数の素子を集積することが必要不可欠であり、こうすることで大幅な小型化が図れる。窒化物半導体の電界放出デバイスへの応用を考えた場合、個別デバイスを組み合わせるよりも、コスト、サイズの両面で圧倒的に有利であると言えるだろう。

だが先にも述べたように、窒化物半導体は他の III-V 族化合物半導体に比べ、加工性

の面で大きな障害がある。物理的に非常に魅力が多い材料であるだけに、上記に挙げた集積化の実現は、将来的に必要となる技術であると考えられる。この解決方法として、次節で述べるような、選択 MOVPE 法の採用が考えられる。これは成長後の加工が困難であるなら、結晶成長で全ての構造を作り込み、加工を不要にするという発想に基づいている。そこで、次節においては、III 族窒化物半導体と選択成長技術の相性と、適用した場合の利点、および用いる基板の選択について詳しく述べる。

表 1-1 窒化物半導体と主な半導体の物性定数<sup>57</sup>

材料	禁制帯幅 (eV)	比誘電率	電子の有効 質量 / $m_0$	電子移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	絶縁破壊電界 ( $10^6\text{V}/\text{cm}$ )	飽和速度 ( $10^7\text{cm}/\text{s}$ )	熱伝導率 ( $\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$ )	遷移型
InN	~ 0.7	15.0	0.07	2700	2.0	4.2	0.8	直接
GaN	3.4	9.5	0.22	1200	3.3	2.5	1.3	直接
AlN	6.2	8.5	0.29	-	-	2.0	2.9	直接
Si	1.1	11.8	0.19	1500	0.3	1.0	1.5	間接
GaAs	1.4	12.8	0.067	8500	0.4	2.0	0.5	直接
6H-SiC	3.0	9.7	0.42	460	2.4	2.0	4.5	間接

### 1.3.2 選択成長法との適合性

1.1 節でも少し述べたが、III 族窒化物半導体において、選択成長法は GaAs 系半導体とは異なる形で取り入れられてきた。Akasaki、Amano らによるサファイア基板上への低温堆積緩衝層技術は窒化物半導体の結晶品質の飛躍的な向上をもたらしたが、それを以てしても尚、GaN 結晶中には  $10^8 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  もの貫通転位が残っていた。デバイスの高信頼性には大きな問題が残っており、この課題を解決するために、さまざまな転位低減技術が考案されてきた。そのうちの 1 つとして、マスク選択成長法を用いた ELO 技術が挙げられる。ELO による転位の低減は Nishinaga らにより、Si 上の GaAs LPE 成長において最初に提案されたもので<sup>61</sup>、基板結晶の上に  $\text{SiO}_2$  や  $\text{SiN}_x$  などの絶縁マスクを施し、マスク開口部から選択的に成長した結晶を横方向に広げ、マスク上を被覆する成長法であった<sup>62</sup>。基板結晶としてサファイア上の GaN 薄膜を用いた場合、サファイアと GaN の界面から発生した貫通転位はマスクでブロックされ、ELO 膜に伝搬する貫通転位密度は大幅に低減された<sup>63</sup>。ELO は、比較的成長速度が速く、かつ成長条件によって横方向成長が可能な MOVPE 法や Hydride-VPE 法において適用されてきた。その後、結晶基板との接触を無くすことでヘテロ成長の残留歪みの低減を実現した PENDEO 技術などの新しい ELO が提案されてきた<sup>64, 65</sup>。これらの技術は微細化、集積化を実現するためのものではなく、転位の阻止を目的としたものであった。

上記以外の、GaN 以外の III-V 族化合物半導体に見られるような微細構造を作るための選択成長法についてはどうであろうか。まず、マスクを用いない加工基板上への選択成長については、1.3.1 節で述べた窒化物半導体の材料として堅牢性とその発達を妨げてきたように思う。GaN のエッチング手法としては窒素面であれば KOH のようなアルカリ溶液でエッチングが不可能ではないが、通常のデバイス構造はガリウム面の結晶であり、溶液でのエッチングは現在のところ実用的ではない。ドライエッチングとしては塩素系のガスを用いた RIE が用いられており<sup>66</sup>、上記の PENDEO 技術にも用いられてきた。しかし、RIE でのエッチング形状は矩形状に限定され、微細加工を施すにはエッチング技術は十分でなく損傷も大きい。以上のことから、1.2.2 節で分類した選択成長法の中で、「加工基板上への選択成長法」を用いた立体構造という選択肢は望みにくく、報告例もわずかであった<sup>67, 68</sup>。

一方で、マスク選択成長法を用いた微細構造の作製については、いくつかの報告があ

る。III 族窒化物半導体の最初の選択成長は、Kato らによってサファイア上 GaN テンプレート基板の上に  $\text{SiO}_2$  マスクを施し、MOVPE 法で再成長することによって行われた<sup>69</sup>。この報告の中では、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$  幅のライン状マスク開口部から GaN と AlGaIn の選択成長が行われ、共にファセットで囲まれたライン状結晶が得られた。その際、気相の拡散現象に起因するリッジ成長と、AlGaIn の場合にマスク上への核形成によって選択性が悪化することなどの課題が挙げられた。また、Tanaka らはサファイア基板の上に選択 MOVPE 法により (0001) 面と両サイドの (1-100) 面で囲まれた長方形断面の GaN ストラップを作製し、光励起により GaN の誘導放出を観測した。この報告は InGaAsP に見られるような選択成長型の LD 作製の可能性を示唆するものであったが、実現のためには窒化物混晶の DH 構造の作製技術が必要であった<sup>70</sup> (図 1-9)。また、6 つの等価な (1-101) 面で囲まれた六角錘状の GaN 結晶の作製が GaN / Sapphire 基板の上に試みられた<sup>71</sup>。この先鋭な形状を利用した電界放出素子 (Field Emission Device) の提案や<sup>72, 73</sup>、その先端の微小面に作製された量子ドットの報告がなされた<sup>74</sup>。その他に、(1-101) 面で囲まれた三角形断面を有するライン状結晶斜面上への AlGaIn / GaN 量子井戸構造作製の報告や<sup>75</sup>、GaN / SiC ヘテロバイポーラトランジスタ (Heterojunction Bipolar Transistor ; HBT) の n 型 GaN エミッタを MOVPE 選択成長法によって作製した報告がある<sup>76</sup>。このように III 族窒化物半導体においてはマスク選択成長が主流であり、高い選択性が得られることから MOVPE 法が必然的に多く用いられている。

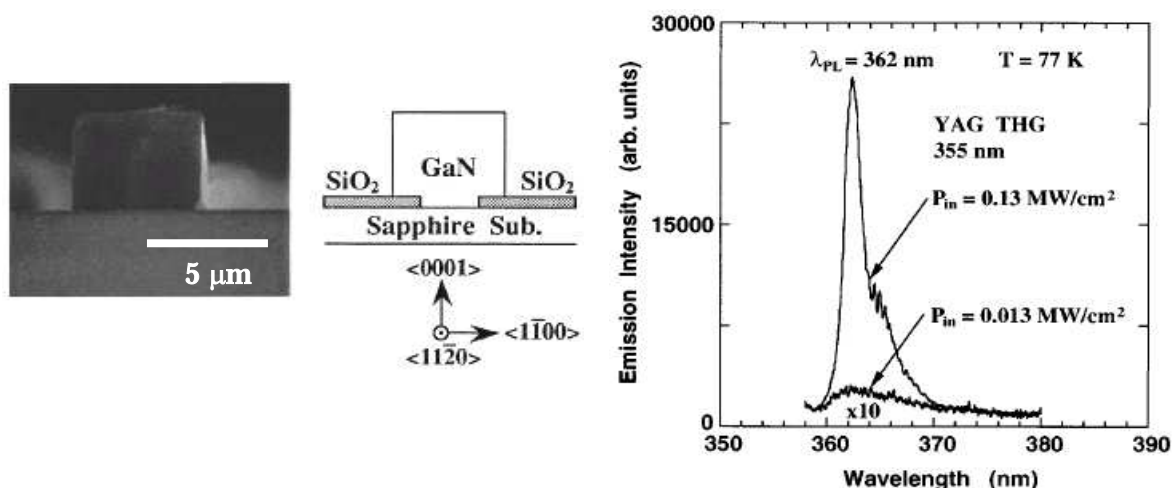


図 1-9 Tanaka らによる SAG-GaN の誘導放出に関する報告<sup>70</sup>



では、このマスクを用いた選択 MOVPE 成長によって前節で述べたような集積化は可能であろうか。窒化物半導体以外の III-V 族窒化物半導体においては、特に光デバイスの集積において、選択 MOVPE 法は最も有望な技術の一つと考えられている<sup>77</sup>。前節でも例を挙げた LD と光変調器の集積を考える。光変調器として量子閉じこめシュタルク効果（Quantum Confined Stark Effect；QCSE）による電界吸収（Electro-Absorption；EA）効果を用いた損失変調型のものを考えた場合、通信波長帯（1.3  $\mu\text{m}$  あるいは 1.5  $\mu\text{m}$ ）においては、光変調器はレーザーの発光波長より 50 ~ 100 nm 程度短波長側に設定する必要がある。InP 基板上に選択成長法を用いて作製した InGaAsP ストラップは、そのマスク幅を制御することでその発光波長（In 組成）を変化させることができる。具体的にはマスク幅を 4 - 30  $\mu\text{m}$  まで変化させることで、波長を長波長側に 230 nm シフトさせることができる<sup>78</sup>（図 1-10）。これは 1.2.2 節(c)でも述べたように、気相中の In 有機金属化合物と Ga 有機金属化合物の拡散速度の違いによるものとされている。このように同一基板内にマスク幅の異なる領域を設けることで光変調器と LD 部分の組成差を実現し、同一基板内に集積することが可能であると考えられる。この手法を窒化物半導体に適用するためには、選択成長した窒化物半導体ストラップ上での原料化学種の拡散についての基礎的な知見を得て、その上で十分な組成変化が得られるかどうかの検討が必要となる。このように LD と光変調器の集積一つ取り上げてみても、マスクを用いた選択 MOVPE 法が有力な手法であると言える。光変調器以外にも、同手法を用いた光導波路、半導体光増幅器等の集積にも応用できる可能性がある<sup>77</sup>。

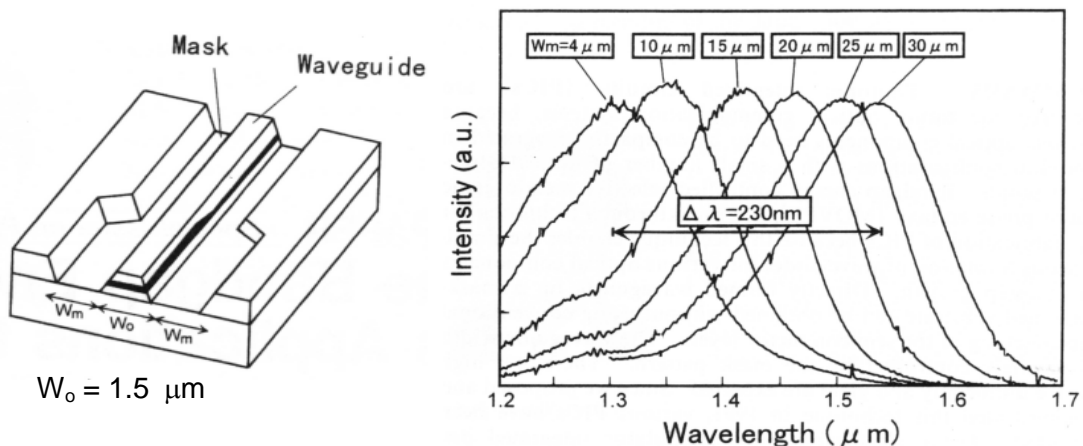


図 1-10 選択 MOVPE 法による InGaAsP-MQW ストラップ

PL 波長のマスク幅依存性<sup>78</sup>

窒化物半導体における選択成長を議論する場合、もう一つ重要な点は「適切な基板の選択」である。表 1-2 に窒化物半導体の代表的な基板を示す<sup>79</sup>。GaN 基板はごく最近でこそ比較的良質なものが入手可能になってきたものの、他の基板と比べて非常に高価であり、2 インチウエハー数十万円と言われている。最も一般的に用いられている基板は、サファイア基板である。まず、基板選択において重要な格子不整合度、熱膨張係数差であるが、どの基板も GaN との差が大きく SiC の格子定数が GaN に若干近いくらいである。熱伝導率はサファイア基板が悪く、デバイスの放熱の観点から不利であると言える。入手可能な基板サイズは Si 基板が 12 インチと圧倒的に大きく、次いで SiC の 4 インチであり、C 面サファイア基板は最大で 3 インチのものしか手に入らない（R 面サファイアは 4 インチ）。成長技術自体はサファイア基板上が最も発達しており、様々な転位低減技術により、比較的良質な GaN 結晶が得られる。ここまでは選択成長法以外のエピタキシャル成長を含めた基板比較であり、どの基板も一長一短である。

ここで、選択成長法に向いている基板という観点に立つと別の見方ができる。まず、選択成長法を用いたデバイス作製を考えた場合、基板自体の伝導制御が可能であることが望ましい。用いるデバイス構造によるが、電子、光デバイスともに電極の一端は選択成長した部分でない基板側に形成することが想定されるからである。サファイア基板の場合、基板自体に導電性がないので、GaN を一面に成長した後、再成長という形を取って選択成長する必要がある、成長工程が 2 段階以上と煩雑になる。加えて裏面電極を形成できない点から、作製可能なデバイス構造のオプションが Si 基板や SiC 基板と比べて限定される。

また、GaN 結晶自体の加工技術が十分でないことから、成長用基板自体に加工性があれば選択成長法を行う上で有利となる。Si 基板は十分に加工技術が発達しており、この利点を最大限に生かすことができる。Honda らは(001)Si 基板上に、KOH 異方性エッチングを用いて GaN の成長が可能な Si(111)微小面を形成し、MOVPE 選択成長法を試みた<sup>80</sup>。Si(111)面に対して、成長する GaN 結晶は c 軸配向するので、(111)面を露出させる方向を変えることで、GaN の結晶軸は任意に傾けることができる。例えば (001)Si 基板を<110>方向に約 7°傾け、<1-10>方向にストライプを形成し、KOH エッチングにより Si(111)面を形成すると、(1-101)面が基板表面に水平となるような GaN 結晶を作製することが可能になる（図 1-11）<sup>81</sup>。この手法を用いることで、GaN に乏しい加工性が Si 基板の加工によって補われることが示唆された。

このように III 族窒化物半導体における選択成長法は、1.2.2 節の分類に従えば MOVPE 法を用いたマスク選択成長が適しており、それを用いた集積化の可能性も十分に見込める。また加工性の観点から、成長用基板として Si 基板を採用する利点が大いと言える。

表 1-2 窒化物半導体の成長用基板の諸物性<sup>79</sup>

成長基板	a軸方向の 格子定数 (Å)	c軸方向の 格子定数 (Å)	GaNに対する a軸方向の 格子不整合(%)	a軸方向の 熱膨張係数 ( $10^{-6}/K$ )	GaNに対する 熱膨張係数差 (%)	熱伝導率 (W/m·K)	最大基板 サイズ (inch)
GaN	3.189	5.185	-	5.59	-	130	3
Sapphire	4.758	12.991	16	7.5	-25.5	50	3
Si(111)	3.840	-	-16.9	3.59	55.7	100-150	12
6H-SiC	3.080	15.12	3.5	4.2	33.1	300-380	4

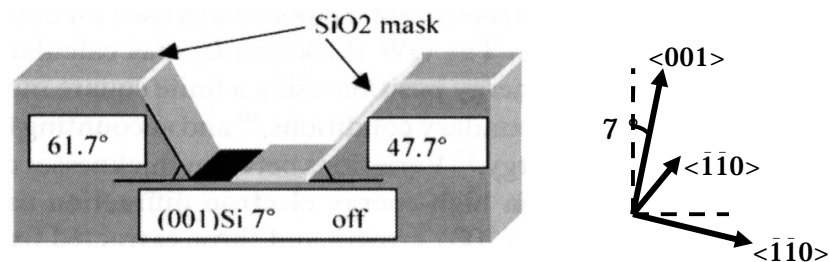


図 1-11 (1-101)GaN の選択成長のための加工シリコン基板の概念図<sup>81</sup>

### 1.3.3 III 族窒化物半導体における選択成長法の課題

一方で、III 族窒化物半導体における選択 MOVPE 法には十分な研究がなく、課題が多い。その課題を列挙すると、

- 1) MBE 法とは異なり表面マイグレーションだけでなく、気相中の化学反応および拡散現象が影響するため、成長機構が複雑である
- 2) GaAs 系化合物半導体とは異なり表面拡散長など成長を制御するために必要な物理パラメータの報告が乏しい。特に、MOVPE 法においては皆無である
- 3) 気相中の拡散機構を用いるために、面内で膜厚分布が生じる

これらの課題は結局のところ「十分な成長制御ができていない」の一言に尽きる。成長を制御するためのパラメータは、成長温度、V 族、III 族の原料供給量とその割合 (V/III 比)、成長圧力などの一般的な成長パラメータに加え、成長する結晶のサイズ、形状等も含まれる。これらのパラメータ間の関係を明らかにするためにも、2) に示した物理パラメータの実験的な導出が必要不可欠となる。3) に示した膜厚分布はリッジ成長と呼ばれるもので 1.2.1 節で述べた LPE における Edge Overgrowth に相当し、拡散場における本質的な問題である。これを解決するには MOVPE 成長における気相中の拡散場の振る舞いを明らかにし、成長条件によって制御する必要がある。膜厚分布の問題に加え、AlGaIn、InGaIn などの窒化物混晶を成長する場合、面内の組成制御も必要となる。特に、化合物半導体で求められるデバイス構造は、必ずと言って良いほど混晶半導体のヘテロ接合とそれを多層に積み重ねる必要があるため、選択成長法による混晶薄膜の膜厚、組成の制御は必要不可欠である。

上記の課題は、成長機構の解明と選択 MOVPE 法特有の不均一の抑制に集約される。これらは最低限必要な技術であるが、それを明らかにした上で MOVPE 法特有の気相の拡散機構を積極的に利用することが望まれる。1.3.2 節において述べたように、InGaAsP においては気相の拡散機構を利用し、マスク幅を変えることで In 組成を意図的に変化させることに成功している。この方法を窒化物半導体で実現できれば、同一基板上に多波長で発振する LD アレイ構造を集積することや、先にも例を挙げた LD と光変調器の集積のように、個別デバイスから脱却した高機能のデバイスが作製できるものと期待される。こういった技術を実現するためにも、まずは拡散機構についての基礎的な知見を得ることが必要であり、本研究ではこの点に重点をおいて検討を行う。

## 1.4 本研究の目的と本論文の構成

前節まで述べてきたような背景から、Si 基板上に III 族窒化物半導体の選択 MOVPE 成長を行うための基盤技術を確立することを本研究の目的とする。特に、窒化物混晶のヘテロ構造作製技術に研究の重点を置き、具体的には以下の点を明らかにする。

- 1) リッジ成長のメカニズムの解明と成長条件に対する依存性

- 2) 混晶の組成分布の観察とその機構の検討、および成長条件に対する依存性
- 3) 成長制御のために必要な表面拡散長等の物理定数の実験的導出

これらの点を議論するためには成長条件に対する膜厚、組成分布の系統的な変化について検討する必要があるが、そのためには、作製する結晶の形状をいくらか限定せざるを得ない。本研究では、トップの(0001)面と両サイドの(1-101)斜面によって囲まれた台形断面状のストライプを作製し、その上での拡散現象について主に議論を行った。この形状を選んだ理由としては、(0001)面、(1-101)面ともに通常の成長条件で安定面である（それゆえに汎用性が高い）ことに加え、光導波路やレーザー構造にそのまま応用できる形状であるからである。

図 1-12 に、Si 基板上への III 族窒化物半導体による、選択成長ストライプレーザーの概念図を例として示す。この手法を用いたレーザー構造には、以下のような利点がある。

- A) 従来のレーザー構造のような、成長後の加工という複雑なプロセスを簡略化できる可能性がある
- B) Si 基板を用いるゆえに、裏面電極の形成が可能で、効率的な電流注入が行える
- C) マスク幅等のサイズ制御により、同一基板上に発振波長の異なるレーザーを作製できる可能性がある<sup>82</sup>

このタイプのレーザー構造は、1.2.2 節で述べた InGaAs / InGaAsP 系のヘテロ構造として既に実現されている。InGaAs / InGaAsP 系ではマスク幅を変えることによってストライプ上での組成を制御し、同一基板上に波長の異なるレーザーの作製を実現した<sup>35</sup>。すなわち、選択 MOVPE 法を用いた LD 作製技術を確立することは、A)に挙げた単なるプロセスの簡略化にとどまらず、C)に挙げたように、従来の個別デバイスを脱却した新しい光集積デバイスの作製を可能にする。

窒化物半導体で同構造を実現しようとする場合、用いる原料、成長温度、材料の結晶構造が異なるために、成長時の気相および表面の拡散場は異なったものとなり、この点について検討が必要である。特に、上記 C)で挙げた多波長 LD を実現するためには、気相の拡散現象を積極的に利用する必要があるとあり、拡散場に対する基礎的な知見を得ることは何にも増して重要であると言える。また、図 1-12 から分かるように LD には非常に複雑な層構造が必要であり、立体的なファセット上での窒化物混晶の膜厚、組成の制御はデバイス化に最低限必要の技術である。これに加え、実際には Si 基板上への GaN

成長に必要な AlN あるいはその混晶を用いた中間層の電気伝導の問題や欠陥の問題など、Si 基板を用いることによる特有の課題が発生するが、これらはあくまで Si 基板の特殊事情であり、選択 MOVPE 法における普遍的な課題ではないので本論文では詳しくは取り扱わない<sup>83)</sup>。

以上、選択成長型の LD 構造を例にとって作製のために必要な技術について述べたが、1) - 3)に挙げた検討課題の解決が、デバイス作製の上で必須であることが分かると思う。これらの検討課題から得られる知見は、選択成長法を使ったその他のデバイス作製にも適用されうるし、用いる基板の種類に依らない共通の基盤技術となる。1) - 3)の点について系統的に議論するために、本論文は以下のような構成をとる。

第 2 章では、基板準備、結晶成長を含めた試料作製方法と用いた装置の概要について述べる。特に本研究で用いた 2 つの MOVPE 結晶成長装置は加熱方法、基板配置等において異なる特徴を有しており、この点について詳細に述べる。加えて、評価方法とそれを用いた理由、およびその特徴について述べる。

第 3 章では、大気圧 MOVPE 法により GaN ストラップの上に成長条件を変えて AlGaIn の薄膜を作製し、膜厚、組成の分布について検討を行う。これは、選択成長におけるファセット面内でのわずかな膜厚、組成不均一に着目することで、気相中、および表面における原料化学種の振る舞いを明らかにすることを意図している。それらのデータに基づき、MOVPE 選択成長における拡散機構とその成長条件依存性について議論する。

第 4 章では、減圧 MOVPE 法により 3 章と同様の構造を作製して、成長圧力、成長雰囲気、膜厚、組成の分布に及ぼす影響について検討を行う。このうち成長圧力は、気相の拡散場に直接的に変化を起こすことが可能であると考えられるので、気相中とファセット表面の拡散の寄与を、より明確に分離することができるものと期待される。同時に気相中の拡散現象の数値解析を行い、実験、数値解析の両面から気相の拡散場の振る舞いを議論する。

第 5 章では、大気圧 MOVPE 法により(1-101)面で囲まれたファセット上に GaN / InGaIn の量子井戸を作製し、その発光エネルギー分布を解析することで、組成分布と原料化学種の表面拡散について検討を行う。

第 6 章では、本論文を総括し、残された課題と今後の展望について述べる。

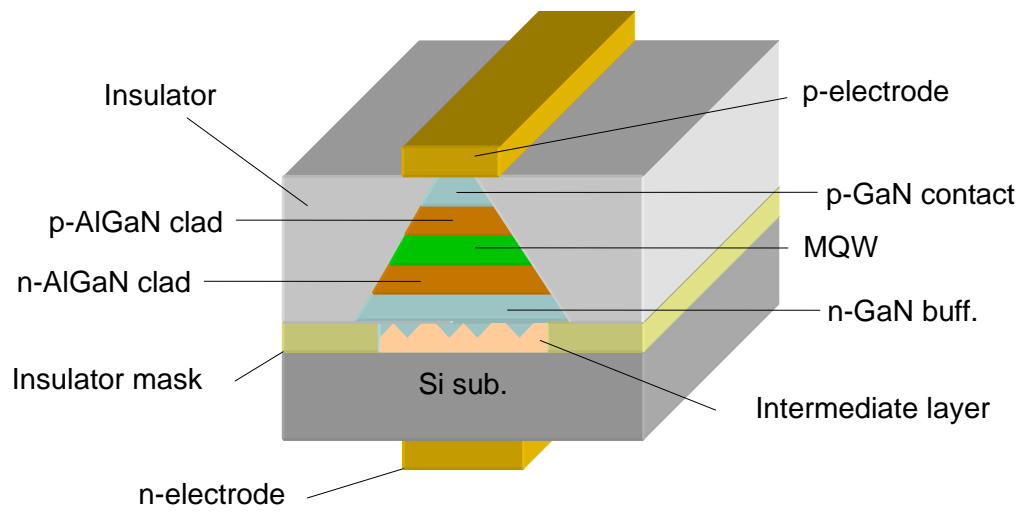


図 1-12 III 族窒化物半導体による選択成長ストライプレーザの概念図

## 参考文献

- 
- <sup>1</sup> Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, D.Z. Garbuzov, Yu.V. Zhilyaev, E.P. Morozov, E.L. Portnoi and V.G. Trofim: *Fiz. Tekh. Poluprov.*, **4**, (1970) 1826
  - <sup>2</sup> I. Hayashi, M.B. Panish, P.W. Foy and S. Sumski: *Appl. Phys. Lett.*, **17** (1970) 109
  - <sup>3</sup> 名西やすし: 第 37 回応用物理学会スクール A “半導体が創る 21 世紀 - ナイトライドが創る未来 - ” (2005) pp.1-14
  - <sup>4</sup> B.D. Joyce and J.A. Baldrey: *Nature*, **195** (1962) 485
  - <sup>5</sup> F.W. Tausch, Jr. and A.G. Lapierre, III: *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 706
  - <sup>6</sup> 浅井裕充: 名古屋大学大学院工学研究科博士課程(後期課程)博士学位論文 (1992) p. 156
  - <sup>7</sup> T. Mikawa, O. Wada and H. Takanashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11** (1972) 1756
  - <sup>8</sup> M.M. Piskorski and G.D. Stareev: *Solid-State Electron.*, **18** (1975) 859
  - <sup>9</sup> N. Matsuda and I. Akasaki: *J. Cryst. Growth*, **45** (1978) 192
  - <sup>10</sup> T. Shibata, H. Sone, K. Yahashi, M. Yamaguchi, K. Hiramatsu, N. Sawaki and N. Itoh: *J. Cryst. Growth*, **189/190** (1998) 67
  - <sup>11</sup> Y. Honda, Y. Kuroiwa, M. Yamaguchi and N. Sawaki: *J. Cryst. Growth*, **242** (2002) 77
  - <sup>12</sup> N. Endo, K. Tanno, A. Ishitani, Y. Kurogi and H. Tsuya: *IEEE International Electron Devices Meeting Tech. Dig. Papers*, (1982) 241
  - <sup>13</sup> A. Ishitani, H. Kitajima, K. Tanno, H. Tsuya, N. Endo, N. Kasai and Y. Kurogi: *Microelectron. Eng.*, **4** (1986) 3
  - <sup>14</sup> R.P. Gale, R.W. McClelland, J.C.C. Fan and C.O. Bozler: *Appl. Phys. Lett.*, **41** (1982) 545
  - <sup>15</sup> H. Heinecke, A. Brauers, F. Grafahrend, C. Plass, N. Pütz, K. Werner, M. Weyers, H. Lüth and P. Balk: *J. Cryst. Growth*, **77** (1986) 303
  - <sup>16</sup> A. Okamoto and K. Ohata: *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987) 1512
  - <sup>17</sup> S. Yokoyama, J. Oogi, D. Yui and M. Kawabe: *J. Cryst. Growth*, **95** (1989) 32
  - <sup>18</sup> M. Kawabe: *J. Cryst. Growth*, **150** (1995) 370
  - <sup>19</sup> S. Shimomura, K. Inoue, M. Tanaka, N. Tomita, A. Adachi, M. Fujii, T. Yamamoto, T. Watanabe, N. Sano, K. Murase and S. Hiyamizu: *Solid-State Electron.*, **37** (1994) 597



- 
- <sup>20</sup> 冷水佐壽 著: メゾスコピック現象の基礎、難波進 編、オーム社 (1994) pp.188-189
- <sup>21</sup> S. Nilsson, E.V. Gieson, D.J. Arent, H.P. Meier, W. Walter and T. Forster: Appl. Phys. Lett., **55** (1989) 972
- <sup>22</sup> M. Hata, T. Isu, A. Watanabe and Y. Katayama: J. Vac. Sci. Technol., **B8** (1990) 692
- <sup>23</sup> X.Q. Shen and T. Nishinaga: Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993) L1117
- <sup>24</sup> F.S. Turco, S. Simhony, K. Kash, D.M. Hwang, T.S. Ravi, E. Kapon and M.C. Tamargo: J. Cryst. Growth, **104** (1990) 766
- <sup>25</sup> K. Kojima, K. Mitsunaga and K. Kyuma: Appl. Phys. Lett., **56** (1990) 154
- <sup>26</sup> X.Q. Shen, M. Tanaka and T. Nishinaga: J. Cryst. Growth, **127** (1993) 932
- <sup>27</sup> P.M. Petroff, A.C. Gossard and W. Wiegmann: Appl. Phys. Lett., **45** (1984) 620
- <sup>28</sup> K. Inoue, K. Kimura, K. Maehashi, S. Hasegawa, H. Nakashima, M. Iwane, O. Matsuda and K. Murase: J. Cryst. Growth, **127** (1993) 1041
- <sup>29</sup> 福井孝志 著: メゾスコピック現象の基礎、難波進 編、オーム社 (1994) p.202
- <sup>30</sup> T. Sasaki, M. Kitamura and I. Mito: J. Cryst. Growth, **132** (1993) 435
- <sup>31</sup> 福井孝志 著: メゾスコピック現象の基礎、難波進 編、オーム社 (1994) p.198
- <sup>32</sup> M. Yamaguchi, Y. Nishimoto and N. Sawaki: Physica E, **24** (2004) 143
- <sup>33</sup> 小林功郎 著: 光集積デバイス、共立 (1999) pp.45-46
- <sup>34</sup> M. Suzuki, M. Aoki, T. Tsuchiya and T. Taniwatari: J. Cryst. Growth, **145** (1994) 249
- <sup>35</sup> Y. Sakata, T. Morimoto, Y. Inomoto and H. Hasumi: J. Cryst. Growth, **170** (1997) 456
- <sup>36</sup> S. Tsukamoto, Y. Nagamune, M. Nishioka and Y. Arakawa: J. Appl. Phys., **71** (1992) 533
- <sup>37</sup> T. Fukui and S. Ando: Electron. Lett., **25** (1989) 410
- <sup>38</sup> T. Fukui, S. Ando and Y.K. Fukai: Appl. Phys. Lett., **57** (1990) 1209
- <sup>39</sup> T. Fukui, H. Saito, M. Kasu and S. Ando: J. Cryst. Growth, **124** (1992) 493
- <sup>40</sup> J. Motohisa, F. Nakajima and T. Fukui: Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 2797
- <sup>41</sup> Y. Miyoshi, F. Nakajima, J. Motohisa and T. Fukui: Appl. Phys. Lett., **87** (2005) 033501

- 
- <sup>42</sup> E. Kapon, S. Simhony, R. Bhat and D.M. Hwang: Appl. Phys. Lett., **55** (1989) 2715
- <sup>43</sup> M. Sato and Y. Horikoshi: J. Cryst. Growth, **93** (1988) 936
- <sup>44</sup> X.L. Wang, M. Ogura and H. Matsuhata: Appl. Phys. Lett., **66** (1995) 1506
- <sup>45</sup> J. Motohisa, K. Kumakura, M. Kishida, T. Yamazaki, T. Fukui, H. Hasegawa and K. Wada: Jpn. J. Appl. Phys., **34** (1995) 1098
- <sup>46</sup> N. Holonyak, Jr. and F. Bevacqua: Appl. Phys. Lett., **1** (1962) 82
- <sup>47</sup> 赤崎勇: 応用物理 **73** (2004) p. 1060
- <sup>48</sup> H.P. Maruska and J.J. Tietjen: Appl. Phys. Lett., **15** (1969) 327
- <sup>49</sup> J.I. Pankove, E.A. Miller, D. Richman and J.E. Berkeyheiser: J. Lumin., **4** (1971) 63
- <sup>50</sup> H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda: Appl. Phys. Lett., **48** (1986) 353
- <sup>51</sup> I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki: J. Cryst. Growth, **98** (1989) 209
- <sup>52</sup> H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) L2112
- <sup>53</sup> S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993) L8
- <sup>54</sup> S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai: Appl. Phys. Lett., **62** (1993) 2390
- <sup>55</sup> 渡邊浩崇、飯田一喜、竹田健一郎、永松謙太郎、住井隆文、永井哲也、クリッシュナン・バラクリッシュナン、岩谷素顕、上山智、天野浩、赤崎勇、板東章: 電子情報通信学会技術研究報告 **106** (2006) 87
- <sup>56</sup> 赤崎勇 編著: III 族窒化物半導体、培風館 (1999) p.1
- <sup>57</sup> Y. Nanishi, T. Araki and T. Miyajima: 応用物理 **72** (2003) 565
- <sup>58</sup> 柏原康、増田和俊、松下景一、桜井博幸、高塚眞治、高木一考、川崎久夫、高田賢治、津田邦夫: 電子情報通信学会技術研究報告 **106** (2006) 1
- <sup>59</sup> S. Nakajima, Y. Tatenno, A. Kawano, K. Eibihara, N. Ui, H. Sano, N. Miyashita, S. Kurachi, H. Yokoyama, T. Tanahashi and S. Sano: 6<sup>th</sup> Akasaki Research Center Symposium "To the New Horizon of the Nitride Research", (2006) p.20
- <sup>60</sup> 小林功郎 著: 光集積デバイス、共立 (1999) pp.3-7
- <sup>61</sup> T. Nishinaga, T. Nakano and S. Zhang: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) L964

- 
- <sup>62</sup> A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai and A. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) L899
- <sup>63</sup> A. Sakai, H. Sunakawa and A. Usui: Appl. Phys. Lett., **71** (1997) 2259
- <sup>64</sup> K. Linthcum, T. Gehrke, D. Thomson, E. Carlson, P. Rajagopal, T. Smith, D. Batchelor and R. Davis: Appl. Phys. Lett., **75** (1999) 196
- <sup>65</sup> I. Kidoguchi, A. Ishibashi, G. Sugahara and Y. Ban: Appl. Phys. Lett., **76** (2000) 3768
- <sup>66</sup> M.S. Feng, J.D. Guo, Y.M. Lu and E.Y. Chang: Materials Chemistry and Physics, **45** (1996) 80
- <sup>67</sup> T. Akasaka, S. Ando, T. Nishida, T. Saitoh and N. Kobayashi: J. Cryst. Growth **248** (2003) 537
- <sup>68</sup> 山口泰平、直井弘之、荒木努、名西やすし: 電子情報通信学会技術研究報告 **106** (2006) 117
- <sup>69</sup> Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu and N. Sawaki: J. Cryst. Growth, **144** (1994) 133
- <sup>70</sup> T. Tanaka, K. Uchida, A. Watanabe and S. Minagawa: Appl. Phys. Lett., **68** (1996) 976
- <sup>71</sup> S. Kitamura, K. Hiramatsu and N. Sawaki: Jpn. J. Appl. Phys., **34** (1995) L1184
- <sup>72</sup> D. Kapolnek, R.D. Underwood, B.P. Keller, S. Keller, S.P. Denbaars and U.K. Mishra: J. Cryst. Growth, **170** (1997) 340
- <sup>73</sup> R.D. Underwood, D. Kapolnek, B.P. Keller, S. Keller, S.P. Denbaars and U.K. Mishra: Solid-State Electron., **41** (1997) 243
- <sup>74</sup> K. Tachibana, T. Someya, S. Ishida and Y. Arakawa: J. Cryst. Growth, **237/239** (2002) 1312
- <sup>75</sup> T. Kato, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki: J. Cryst. Growth, **237/239** (2002) 1099
- <sup>76</sup> J.T. Torvik, J.I. Pankove and B.V. Zeghbroeck: Solid-State Electron., **44** (2000) 1229
- <sup>77</sup> 小林功郎 著: 光集積デバイス、共立 (1999) pp.42-54
- <sup>78</sup> T. Sasaki, M. Yamaguchi, K. Komatsu and I. Mito: IEICE Trans. Electron., **E80-C**, (1997) pp. 654-663
- <sup>79</sup> A. Dadgar and A. Krost 著: "Vacuum Science and Technology: Nitrides as seen by the Technology 2002", T. Paskova and B. Monemar 編, Research Signpost, (2002) p. 199

---

<sup>80</sup> Y. Honda, Y. Kawaguchi, Y. Ohtake, S. Tanaka, M. Yamaguchi and N. Sawaki: J. Cryst. Growth, **230** (2001) 346

<sup>81</sup> Y. Honda, N. Kemeshiro, M. Yamaguchi and N. Sawaki: J. Cryst. Growth, **242** (2002) 82

<sup>82</sup> Y. Sakata, Y. Inomoto and K. Komatsu: J. Cryst. Growth, **208** (2000) 130

<sup>83</sup> H. Kondo, N. Koide, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki: Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) 4015

## 第2章 選択 MOVPE 法による Si 基板上への

### III 族窒化物半導体の結晶成長と評価手法

---

#### 2.1 はじめに

本論文で用いた選択 MOVPE 法の概要と用いた装置の構成、および評価手法について本章に記す。まず、成長用 Si パターン基板の作製方法について述べる。Si パターン基板作製には、一般的な光リソグラフィ、ウェットエッチングと各種の基板洗浄が用いられた。次に、一般的な MOVPE 法の特徴を述べたのち、本論文で用いた結晶成長装置の概要について述べる。本論文では、大気圧横型 MOVPE 装置と減圧横型 MOVPE 装置を用いており、それぞれ加熱方法、基板配置等に特徴を持つ。また、各 MOVPE 装置を用いた典型的な選択 MOVPE 法の成長プロセスについて述べる。最後に、作製した試料の評価方法について述べる。本論文では主に、反射電子顕微鏡観察とカソードルミネッセンス測定を用いており、評価手法の特徴と解析の妥当性について議論する。

#### 2.2 成長用 Si パターン基板の作製

成長用基板には低抵抗 (0.02  $\Omega$  cm 以下) の Si(111)基板を用いた。Si 結晶はダイヤモンド構造であるが、(111)面は 3 回対称でウルツ鉱型の GaN と結晶構造が類似し、AlN あるいはその混晶 (AlGa<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>、AlInGa<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>) を中間層として用いることでこの面への結晶成長が可能である。低抵抗基板を用いたのは、成長後の電子顕微鏡観察でのチャージアップを防ぎ、観察の精度を向上させるためである。以下に、マスクパターン作製の手順を述べる。

- 1) Si 基板を、2-プロパノール、アセトン、メタノールの順で超音波有機洗浄し、油脂による汚染を除去した
- 2) フッ酸で 2 分間洗浄して酸化膜を除去した後、アンモニア過水 (アンモニア水

(28%) : 純水 : 過酸化水素水(30%) = 1 : 3 : 1) で煮沸することにより、カーボンによる汚染を取り除き、表面に約 1.1 nm の酸化保護膜を形成した<sup>1</sup>。その後、純水によってリンスした

- 3) RF プラズマスパッタ装置を用い、放電ガスとして Ar、入射電力 100W、反射電力 5W 未満、ガス圧 6-10mTorr の条件下で Si 基板上に SiO<sub>2</sub> 薄膜を 70 - 100 nm 堆積した
- 4) フォトレジストとの密着性を高めるため、前処理剤としてスピンコートにより OAP を 5000 rpm の回転数で塗布し、80 °C で 15 分間ベーキングを行った。その後、ポジ型フォトレジストとして OFPR-800 (粘性 6 cp) を 7500 rpm で塗布し、100 °C で 30 分間プリベーキングを行った
- 5) 波長 365 nm の 250 W 超高圧水銀灯により、ガラスマスクを用いたコンタクト露光法でマスクパターンをフォトレジストに転写した
- 6) ポジ型レジスト現像液で露光部の現像を行い、純水でリンスして、フォトレジストパターンを形成した。現像液としては NMD-3 (テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド : 含有量 2.38 %) を用いた。その後、フォトレジスト硬化のために 100 °C で 30 分ポストベーキングを行った
- 7) 緩衝フッ酸 (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> : 含有量 8.6 %) を用いてレジストパターン開口部の SiO<sub>2</sub> マスクのエッチングを行い、マスクパターンを形成した。その後、アセトン、メタノール中での超音波洗浄によりレジストを除去した。最後に、2) と同様の手法でアンモニア過水洗浄を 10 分間行い、基板表面を洗浄、保護した

図 2-1 に選択成長用基板の例として、SiO<sub>2</sub> 周期ストライプマスクパターンを示す。本論文においては、窓幅、マスク幅ともに 3 - 5 μm のものを主に用いた。このマスク開口部の露出した Si(111) 面から選択的に MOVPE 成長が行われる。ストライプパターンを Si<1-10> 方向に形成した場合、成長する GaN ストライプは<11-20> 方向となる。以上が成長用基板の作製方法である。

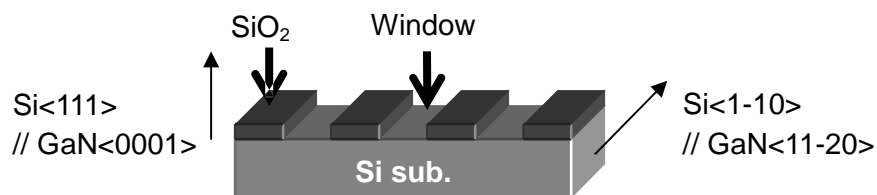


図 2-1 選択成長用パターン基板の例 (GaN <11-20> ストライプを作製する場合)

## 2.3 有機金属化合物気相エピタキシャル成長 (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy ; MOVPE) 法

### 2.3.1 MOVPE 法の特長

III 族窒化物半導体における有機金属化合物気相エピタキシャル成長 (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy ; MOVPE) 法はアルキル基 ( $C_nH_{2n+1}$ ) を構成要素とする有機金属化合物を III 族原料とし、V 族元素である窒素を含む原料ガスを加熱された基板上に送り込んで基板上に成長を行う方法である<sup>2</sup>。有機金属化合物は、単体の金属原料に比べて蒸気圧が桁違いに高いため、III-V 族化合物半導体の結晶成長において効率の良い安定した III 族原料の供給が可能である。また、有機金属化合物はほとんどの金属について合成可能であることから、ドーパントも含めた多様な材料の結晶成長に対処することができる<sup>3</sup>。III 族原料としては、トリメチルガリウム ( $Ga(CH_3)_3$  ; TMG)、トリメチルアルミニウム ( $Al(CH_3)_3$  ; TMA)、トリメチルインジウム ( $In(CH_3)_3$  ; TMI) が用いられている。V 族原料としてはアンモニアガス、ジメチルヒドラジンなどがあるが、安全性の観点から前者が多く用いられてきた。TMG と  $NH_3$  の成長に寄与する主な反応プロセスは以下の式で表される<sup>4</sup>。



(2.1)式のように TMG と  $NH_3$  が気相反応を起こし、メチルガス ( $CH_4$ ) が脱離する形で反応が進む。最終的に生成された Ga-N 分子は、GaN 結晶として固相に取り込まれる。実際にはこの反応経路以外に、成長に寄与しなかった原料ガスが重合化する過程が

示唆されている<sup>4)</sup>。

MOVPE 法には一般的に以下のような特長がある。

- 1) 成長速度が III 族原料供給量で制御可能
- 2) 混晶の組成を原料供給比で制御可能
- 3) 急峻なヘテロ構造や p-n 接合などの緻密な膜制御が可能
- 4) 大面積で均一性が良く、量産に向いている

III-V 族化合物半導体の光デバイスは長い間 LPE 法によって作製されてきたが、混晶組成の連続的な変化や、量子井戸に対応した精密な膜厚制御が困難であったことから、2)、3)の利点をもつ MOVPE 法に研究、開発の対象がシフトしてきた。また、LPE 法や Hydride-VPE 法は大型の加熱構造を必要とするのに対し、MOVPE 法は基板のみを加熱すればよいという事情から、反応管周りの構成が比較的単純ですみ、4)に示したような大面積にわたる均一なエピタキシャル成長に向いている。また、III 族窒化物半導体においては、他の III-V 族化合物半導体と異なり  $\text{AsH}_3$  や  $\text{PH}_3$  のような毒性の高い V 族原料を用いる必要がないことから、MOVPE 法を用いる利点は大きい。

このような特長を生かし、III 族窒化物半導体においては複雑な層構造を必要とする LED、LD などのデバイスが MOVPE 法を用いて実現されてきた。1) - 4)の特長は選択成長法においても生かされるものであるが、やはり少し事情が異なる。まず、1)、2)であるが、「気相の拡散場を制御できれば」という条件が付く。この点こそ、本論文の主要な検討課題の一つである。また、第 1 章でも述べたように、「気相中の原料反応種の拡散機構を使えるため、高い選択性が得られる」という大きな利点に加わる。MBE 法は、膜厚、組成制御の点では MOVPE 法と同じくらい優れているが、選択性という観点で、MOVPE 法の方が大きな利点をもっていると言える。本研究では、これらの特長を踏まえ、MOVPE 法を成長方法として採用した。

### 2.3.2 本研究で用いた MOVPE 装置の概略

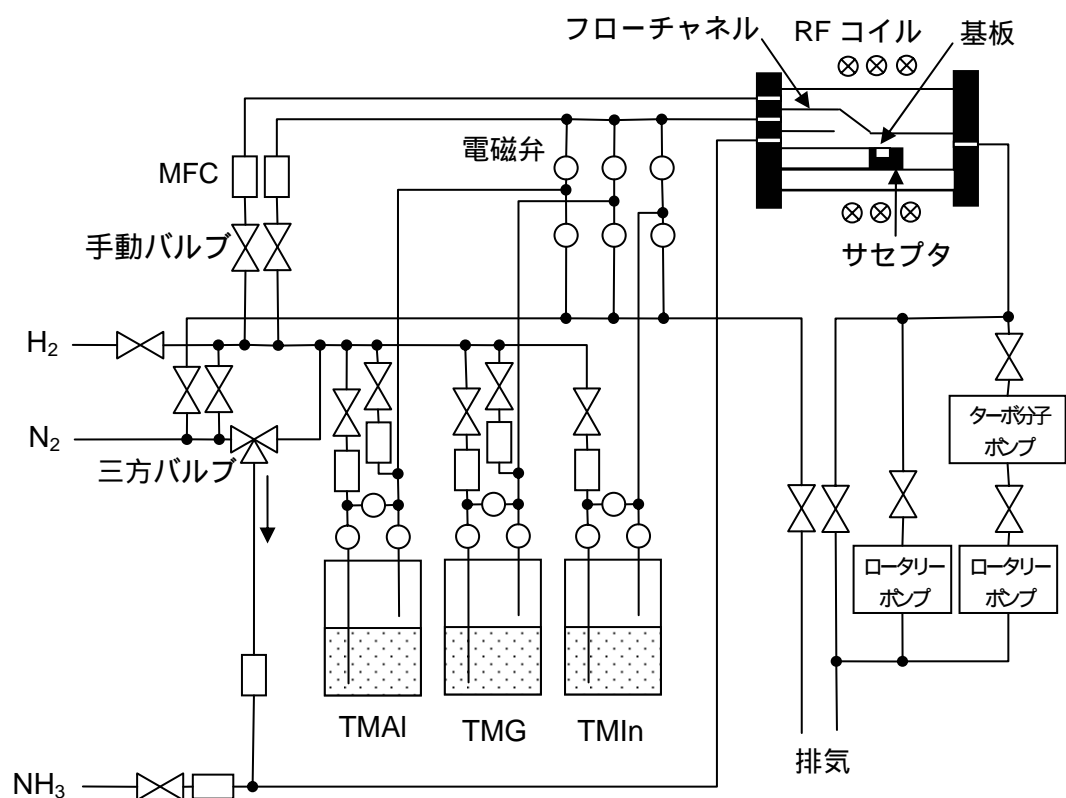
本研究では、大気圧横型 MOVPE 装置、減圧横型 MOVPE 装置の 2 つを用いた。以下に、それぞれの装置の構成、特長を示す。



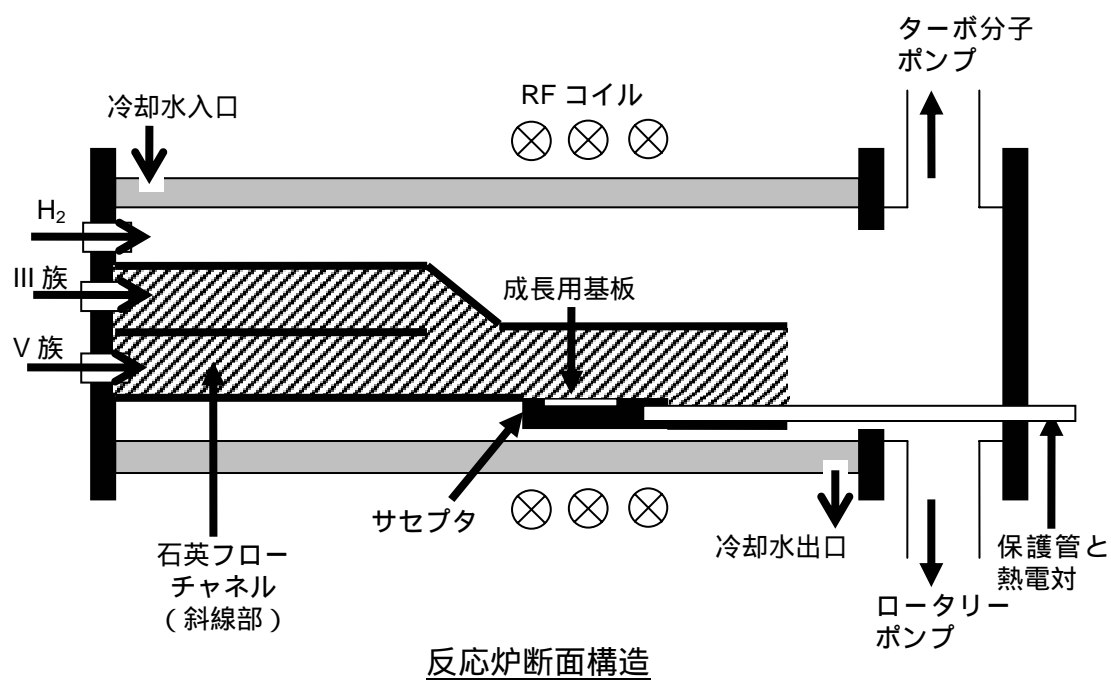
#### A) 大気圧横型 MOVPE 装置

図 2-2 に本研究で用いた大気圧横型 MOVPE 装置（名古屋大学 MOVPE 3 号機）の概略を示す。本装置では、窒化物半導体の成長において一般的な、TMA、TMG、TMI を III 族原料として、純度 5N の  $\text{NH}_3$  ガスを V 族原料として用いている。III 族原料の入ったシリンダは恒温層内に保持され、シリンダ内に流す高圧キャリアガスの流量を制御することで、供給量を制御している。流量の制御はマスフローコントローラー（Mass Flow Controller ; MFC）によって行われる。キャリアガスは精製装置を通して純化された水素であり、系統のバージ用に窒素ガスのラインが接続されている。ガス系統は主に、反応炉系と排気系の 2 種類に分けられ、どちらの系統に流すかは電磁弁で切り替えが行われる。

石英で作られた反応炉壁には冷却水が流されている。さらに反応炉内部には、基板上に均一な層流を形成し、原料効率を向上させる目的で、2 層式の石英フローチャネルが据え付けられている。この 2 層に石英フローチャネルの周囲を流れるガスを合わせた 3 チャネルのガスが反応管に導入される。石英フローチャネルの周囲に水素ガスを流すのは、フローチャネルの外への原料漏れを防ぐためである。石英フローチャネル内は、上層を III 族原料とキャリアガスが、下層を V 族原料とキャリアガスが流れ、上層が途中で合流する形になっている。この合流地点のやや後方に成長用基板をのせたグラファイトサセプタが置かれる。ガスの合流地点と成長用基板の位置が比較的近いのは、加熱部における  $\text{NH}_3$  と TMA の気相反応による、成長に寄与しない中間反応物の発生を抑制する狙いがある。サセプタを高周波電源（400kHz、6kW）により誘導加熱することで昇温が行われる。温度はサセプタ直下のくぼみに導入された熱電対（石英管で保護されている）によって測定され、電源部にフィードバックされる。このように、測定点が基板に非常に近いので、熱電対の温度はほとんど基板温度に等しいと考えられる。本装置においては、1000℃に達するまで約 1 分という急峻な昇温が可能である。成長可能な基板サイズは最大で 10×20mm 角となっている。GaN の典型的な成長条件（V/III 比；7400）において、III 族原料に対する成長効率は 4.2 %程度となっている。



配管概略



反応炉断面構造

図 2-2 本研究で用いた大気圧横型 MOVPE 装置の概略

## B) 減圧横型 MOVPE 装置

図 2-3 に本研究で用いた日本 EMC 製、減圧横型 MOVPE 装置 GRC-210 (名古屋大学 MOVPE 4 号機) の反応炉の概略を示す。使用する III 族、V 族原料は A) の大気圧装置と同様である。大きく異なるのは、反応炉の構造と減圧成長ゆえの排圧制御機構である。

反応炉は大気圧装置と同じ横型であるが、成長基板表面を下向きに配置し、その下側に原料ガスを流して成長を行うダウンフェイス型となっている。この利点は、熱対流による乱流の発生を抑制できることに加え、反応炉壁に付着した生成物により基板が汚染されにくいことが挙げられる。成長可能な基板サイズは最大 2 インチであり、基板内での面内均一性を向上させるために基板の自転 (0 ~ 15rpm) が可能になっている。反応炉内は 2 層に分かれ、上層が加熱部、下層が成長部となっている。

本装置は抵抗加熱式であり、加熱部には 3 本のカーボンヒーターが配置されている。このヒーターを冷却して成長部からの原料ガスの流入を防ぐために、加熱部には純化された窒素ガスが流れる。3 本のヒーターはガスの流れに沿うように、上流から下流に向かって並んでいる。それぞれのヒーターの直近に熱電対が配置され、独立に温度制御が可能となっている。ヒーターから発生する熱は、均熱板を通して基板裏面に伝導される。そのため、実際の基板温度とヒーター温度の間には数百 のズレが生じる。そこで、本論文に記載した基板温度は、基板直下の観察窓からパイロメーターによってあらかじめ測っておいた値を用いた。図 2-4 に示すように、基板温度とパイロメーター温度の関係はほぼ線形であり、ヒーター温度によって基板温度の制御が可能である。しかし、基板が目的の温度に達するまで、数分 ~ 10 数分程度と、前述した大気圧装置に比べると比較的長い時間を要する。このように、温度の追従が RF 加熱に比べて急峻でない点が抵抗加熱式の本質的な課題である。

成長部には 3 チャンネルのガスが導入される。基板表面から近い方から順に、V 族原料とキャリアガス、III 族原料とキャリアガス、サブフローガスとなっている。このうち、サブフローガスは原料ガスを基板に押しつけ、基板上で均一な層流を形成するためのものであり、水素ガスと窒素ガスの混合が可能である。また、III 族原料と V 族原料のキャリアガスについては、窒素と水素の選択が可能となっている。成長部の断面は  $10 \times 70 \text{ mm}^2$  の長方形状となっており、原料の注入口から排気口まで同一の断面形状が保たれている。反応炉からの排気はドライポンプで吸引され、その排圧はコンデンサバルブ

で制御される。排圧を制御することで、50 Torr ~ 500 Torr までの安定した反応炉圧力の制御が可能である。この装置における GaN の典型的な成長条件(300 Torr, V/III 比 ; 3000)において、III 族原料の成長効率は 4.3 %程度と、大気圧装置と同程度である。

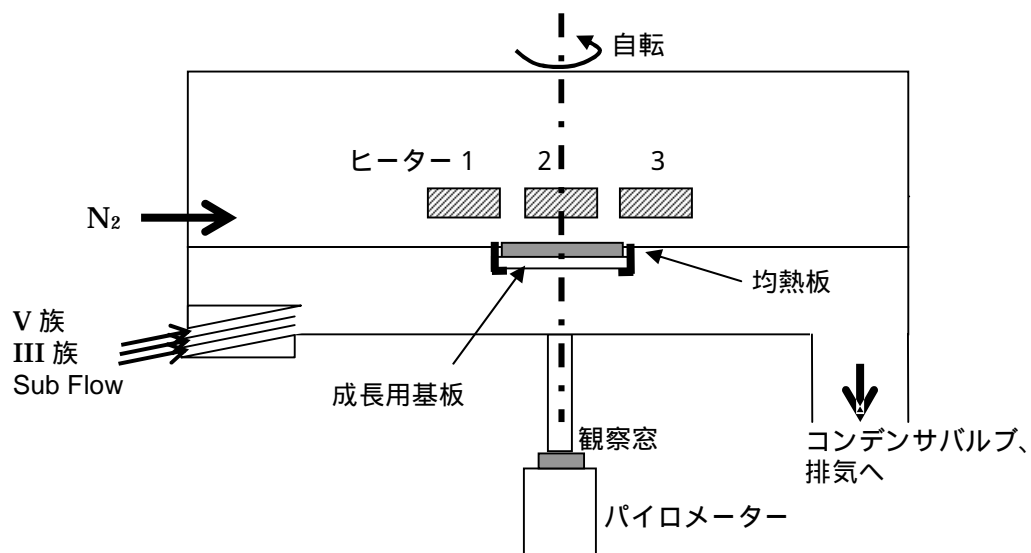


図 2-3 本研究で用いた減圧 MOVPE 装置の反応炉の概略

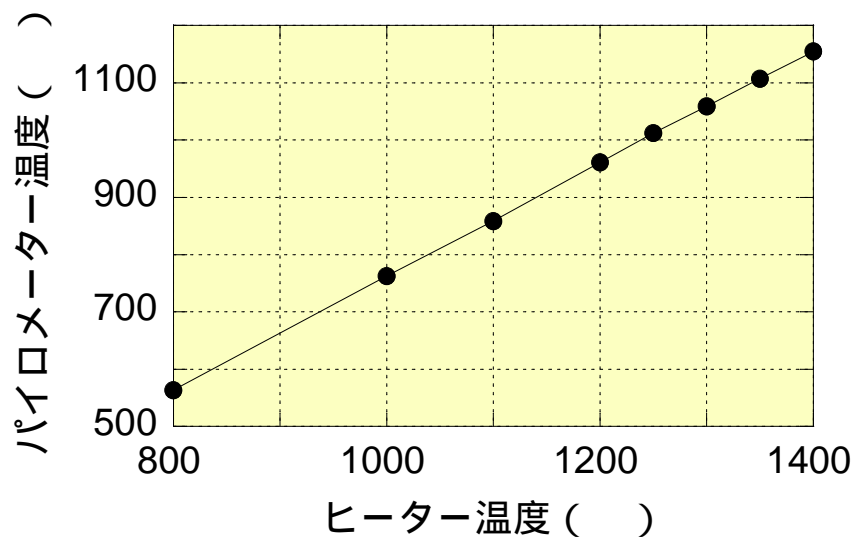


図 2-4 ヒーター温度とパイロメーター温度の関係

### 2.3.3 Si 基板上における GaN の典型的な成長プロセス

Si 基板上に直接 GaN 成長を行うことの大きな問題は、いわゆるメルトバックエッチング効果である。成長初期に高温で Ga と Si が合金 (alloy) を形成し、Si 基板と GaN 層が破壊されるほどの強いエッチング反応を引き起こす<sup>5</sup>。近年 Si 基板上の水素被覆率を制御することで同基板上への GaN の直接成長が可能であることが示されたものの<sup>6</sup>、高品質な GaN 単結晶の作製には AlN 系 (その混晶を含む) の中間層が必要である。Al-N は結合エネルギーが強いため、上記のメルトバックエッチングや窒化から Si 表面を保護することができる<sup>7</sup>。また Si 基板上に GaN を成長した場合、両者の熱膨張係数差のために C 面成長した GaN 層は面内引っ張り歪みを受けるが、GaN より格子定数の小さい AlN 中間層を導入することで成長層に圧縮歪みを加えることができる。AlN 系中間層として代表的なものとしては、低温 AlN 中間層<sup>8, 9</sup>、高温 AlN 中間層<sup>10, 11</sup>、AlGaIn 中間層<sup>12</sup>などが挙げられる。本研究では、GaN の成長温度より 100 程度高い高温の AlN 中間層を採用している。この高温 AlN はアモルファス状ではなく、単結晶である。

反応炉は真空に引かれた後、キャリアガスによって置換される。減圧装置の場合はキャリアガスの導入と共に、設定した圧力で安定する。その後、AlN の成長に必要な 1200 程度の温度まで昇温が行われる。昇温は大気圧装置の場合には急峻に行われるが、減圧装置の場合、前述した加熱方式と成長炉がより大型であることが理由で急峻な温度上昇が望めない。そのため、一旦ヒーター温度を 1000 で数分間保持し、反応路全体の温度がある程度上昇した後、1470 まで昇温を行っている。図 2-5 に減圧装置においてヒーター温度を 1000 で 5 分保持した後、1500 に昇温した際のパイロメーター温度の追従の様子を示す。横軸の時間はヒーター温度が 1500 に達した瞬間の時刻をゼロ点とし、その後の時間の経過を示している。このように、ヒーター温度が 1500 に達してから、基板温度が目標値で安定するまでには、2 分程度要することが分かる。

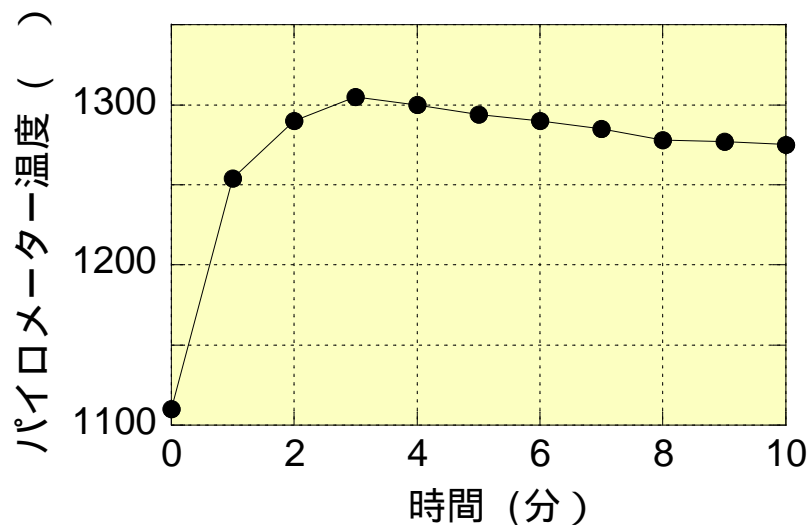


図 2-5 ヒーター温度：1000 1500 昇温後の基板温度の追隨

大気圧装置の場合は 1200（基板温度）減圧装置の場合はヒーター温度が 1470（基板温度 1190）に達したとき、まず TMA が数秒間供給され、それから  $\text{NH}_3$  の供給が始まる。 $\text{NH}_3$  を先に供給した場合は単結晶の成長が起こらない。このことは、我々の MOVPE 装置においては、基板の窒化を防ぐことが Si 基板上の AlN 成長核形成において重要であることを示している。「我々の MOVPE 装置においては」と断ったのは、逆に、10 分程度窒化した場合も成長が可能であるという報告もあるからで、成長初期の原料供給条件については研究機関によって手法が異なるようである<sup>13</sup>。このまま数分間かけて、30～200 nm 厚の AlN 中間層が成長される。中間層の AlN の表面形状は大気圧装置では 3 次元的であり、減圧装置では大気圧よりは平坦膜に近いものの凹凸を有している。

AlN の成長が終わると TMA の供給が断たれ、 $\text{NH}_3$  を供給したまま GaN の成長温度（基板温度：1030～1120）まで降温される。大気圧装置の場合は降温後直ちに、減圧装置の場合は 1～2 分間温度を安定させてから TMG が供給され、GaN の成長が始まる。下地の AlN の表面形状を反映した凹凸は GaN の成長とともに埋め込まれ、やがて 2 次元成長に移行する。この平坦膜の上に、必要に応じて混晶のヘテロエピタキシャル成長が行われる。

成長が終わると III 族原料の供給が断たれ、降温が始まる。降温中、結晶表面からの窒素脱離を防ぐために、400（基板温度）まで  $\text{NH}_3$  を供給し続ける。その後、温度が

十分下がった後、反応炉は窒素でパージされ、減圧装置の場合は反応炉圧力を大気圧に戻した後、成長基板が取り出される。

以上が、典型的な Si 基板上への MOVPE 成長プロセスである。

## 2.4 評価方法

### 2.4.1 反射電子顕微鏡 (Reflection Electron Microscopy ; REM)

本研究では、試料の断面形状の評価に、日立ハイテック製高分解能電界放出形走査電子顕微鏡 (S-5200) の反射電子 (Back Scattered Electron ; BSE) 信号を用いた。S-5200 は 0.5 ~ 30 kV で加速された電子を光源として用いている。分解能は加速電圧 1 kV に対し 1.8 nm、30 kV に対し 0.5 nm である。本実験においては加速電圧 2 kV で観察を行っている。一次電子ビームを試料に照射すると、二次電子 (Secondary Electron ; SE) 信号と反射電子 (BSE) 信号が得られる。SE 信号は高分解能な表面情報に優れる等の長を有している。これに対して、BSE 信号は試料の組成情報が得られるという長を有している。本研究では、薄膜のヘテロ界面を正確に評価したいという要請から、組成情報の違いを評価するのに適している BSE 信号を主に用いることとした。例えば、AlGaIn/GaN ヘテロ構造に対しては、AlGaIn よりも GaN の方からより大きな BSE 信号が得られるため、その組成コントラストにより正確なヘテロ界面の位置を判断することができる。本論文では以後、この BSE 信号を用いた電子顕微鏡観察を、反射電子顕微鏡 (Reflection Electron Microscopy ; REM) 観察と呼ぶこととする。

### 2.4.2 カソードルミネッセンス (Cathodeluminescence ; CL)

本研究では、電子線励起による試料からの発光 (Cathodeluminescence ; CL) を用いて試料内の組成分布の評価を行った。測定には Gatan 製 MonoCL を用いた。測定は液体ヘリウム冷却により、4 K で行った。AlGaIn あるいは GaN においては、比較的良質な結晶ならば、極低温においては振動子強度の強いドナー束縛励起子からの発光が観察される。得られる発光エネルギーは、正確には禁制帯幅より中性ドナー励起子の束縛

エネルギーだけ小さいが、バンド端近傍の情報を反映している<sup>14, 15</sup>。この発光エネルギーの分布は、混晶の組成の分布を反映している。3.4 節で詳しく述べるが、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  の場合、得られた発光エネルギーをバンドギャップエネルギーと見なせば、次式を用いて発光エネルギーピーク  $E_g$  を Al 組成  $x$  に変換することができる<sup>16</sup>。

$$E_g (\text{eV}) = 0.572x^2 + 2.228x + 3.48 \dots (2.2)$$

この評価手法の特長は、X 線回折、EDX 等、その他の組成同定手法に比べ、走査電子線を用いるためにキャリアの拡散長によって決まる 160 nm 程度 (Si 上の GaN の場合) の比較的高い空間分解能が得られること<sup>17</sup>、特に窒化物半導体は直接遷移型であるゆえに薄膜でも比較的大きな信号強度が得られることにある。深さ方向に対する分解能は入射電子線の加速電圧によって異なるが、本研究で用いた 3 kV の加速電圧に対する電子線侵入深さ (飛程) は 70 nm 程度と見積もられるため、キャリアの拡散の影響の方が大きいものと考えられる<sup>18</sup>。本研究では、数ミクロン幅のファセット面内での組成の分布を検出したいという要請から、CL を組成分布同定のための評価手法として用いることとした。

## 2.5 まとめ

本章では、本研究における試料作製方法、評価方法とその特長について述べた。2.2 節では、選択成長用基板の作製方法について述べた。2.3 節では一般的な MOVPE 法の特長を述べた後、本研究で用いた大気圧横型 MOVPE 装置、減圧横型 MOVPE 装置について配管図、反応炉の形状、温度制御方法などの特徴について述べた。また、Si 基板上へ GaN の成長に関して、高温 AlN 中間層を用いた理由とそれを用いた典型的な成長プロセスについて記述した。2.4 節では本研究で用いた試料評価方法について述べた。具体的には反射電子顕微鏡観察を用いた膜厚測定とカソードルミネッセンス (CL) を用いた組成分析について、分解能等の特徴とその測定方法の妥当性、優位性について議論した。



## 参考文献

- <sup>1</sup> W. Kern and D.A. Puotinen: RCA Review, **31** (1970) 187
- <sup>2</sup> 赤崎勇、天野浩 著: III 族窒化物半導体, 赤崎勇 編、培風館 (1999) p. 147
- <sup>3</sup> 永井治男、安達定雄、福井孝志 著: III-V 族半導体混晶、コロナ社 (1993) p. 136
- <sup>4</sup> A. Hirako, S. Koiso and K. Ohkawa: phys. stat. sol. (a), **203** (2006) 1716
- <sup>5</sup> M.K. Sankara, S. Sharma, R. Miranda, G. Lian and E.C. Dickey: Appl. Phys. Lett., **79** (2001) 1546
- <sup>6</sup> 松尾有里子、寒川義裕、岩本智行、野間かおり、熊谷義直、瀨瀬明伯: 第 52 回応用物理学会関係連合講演会 31a-L-2 (2005)
- <sup>7</sup> A. Dadgar and A. Krost 著: “Vacuum Science and Technology: Nitrides as seen by the Technology 2002”, T. Paskova and B. Monemar 編, Research Signpost, (2002) p. 204
- <sup>8</sup> A. Dadgar, J. Bläsing, A. Diez, A. Alam, M. Heuken and A. Krost: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) L1183
- <sup>9</sup> P.R. Hageman, S. Haffouz, V. Kirilyuk, A. Grzegorzcyk and P.K. Larsen: phys. stat. sol. (a), **188** (2001) 523
- <sup>10</sup> A. Watanabe, T. Takeuchi, K. Hirosawa, H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki: J. Cryst. Growth, **128** (1993) 391
- <sup>11</sup> H. Marchand, N. Zhang, L. Zhao, Y. Golan, S.J. Rosner, G. Girolami, P. T. Fini, J.P. Ibbetson, S. Keller, S. DenBaars, J.S. Speck and U.K. Mishra: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., **4** (1999) 2
- <sup>12</sup> Y. Kuroiwa, Y. Honda and N. Sawaki: Physica E, **21** (2004) 787
- <sup>13</sup> W.Y. Uen, Z.Y. Li, S.M. Lan and S.M. Liao: J. Cryst. Growth, **280** (2005) 335
- <sup>14</sup> K. Kornitzer, T. Ebner, K. Thonke, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory and S. Porowski: Phys. Rev. B, **60** (1999) 1471
- <sup>15</sup> B. Monemar, P.P. Paskov, T. Paskova, J.P. Bergman, G. Pozina, W.M. Chen, P.N. Hai, I.A. Buyanova, H. Amano and I. Akasaki: Materials Science and Engineering, **B 93** (2002) 112
- <sup>16</sup> 酒井士郎 著: III 族窒化物半導体、赤崎勇 編、培風館 (1999) p. 22
- <sup>17</sup> T. Malinauskas, R. Aleksiejunas, K. Jarasiunas, B. Beaumont, P. Gibart, A. Kakanakova-Georgieva, E. Janzen, D. Gogova, B. Monemar and M. Heuken: J. Cryst. Growth, (2006), in press

---

<sup>18</sup> C. Feldman: *Phys. Rev.*, **117** (1960) 455

## 第3章 大気圧 MOVPE 法による GaN /

### AlGaN ストライプ構造の作製と Ga の表

### 面拡散

---

#### 3.1 はじめに

選択 MOVPE 法により台形状の断面を有する GaN ストライプを作製し、その上に AlGaN の薄膜を成長すると、組成、膜厚の不均一が引き起こされることが分かってきた<sup>1</sup>。この現象は選択成長を用いたデバイス設計を行う上で大きな障害となる。例えば、1.4 節で例として取り上げたストライプ型レーザーダイオードを作製する場合、膜厚の不均一は活性層の量子井戸幅の不均一を意味し、組成の不均一はクラッド層内の屈折率分布を引き起こしてしまう。この現象を回避するためには、拡散現象を成長条件によって制御することが必須の課題となる。

拡散現象には 2 種類の機構が考えられる。一つは気相中での原料化学種の拡散輸送であり、もう一つはファセット上での化学種の表面拡散である。これまでの研究から、気相拡散が膜厚分布に大きな影響を与え、ファセット上で Ga 化学種が表面拡散することにより組成の不均一が引き起こされるという、およそその定性的な傾向は分かってきている。2 つの拡散現象が成長温度、Al 組成、V/III 比等の条件にどのように依存するかは、既に述べた膜厚、組成の不均一の様子を成長条件の関数としてモニターすることで明らかにできると考えられる。

そこで本章では、大気圧横型 MOVPE 装置を用いて GaN ストライプの上に成長条件を変えて AlGaN の薄膜を作製し、膜厚、組成の分布について検討を行った。それらのデータをもとに、MOVPE 選択成長における拡散機構について検討を行った。

3.2 試料構造と作製条件

図 3-1 に試料構造を示す。(111) Si 基板の上に、窓幅 5 $\mu\text{m}$  / マスク幅 5 $\mu\text{m}$  の SiO<sub>2</sub> ストライプマスクパターンを形成し、成長用基板とした。ストライプの方向は Si<1-10> 方向であり、成長する GaN の<11-20>方向と一致する。基板の窓領域に、AlN 中間層を介し、GaN ストライプを選択的に成長させた。この GaN ストライプは、上底を(0001)面に、両サイドの傾斜面を(1-101)面で囲まれた対称的な台形断面形状を有している。(0001)面の幅は 2.5  $\mu\text{m}$ 、ストライプの高さは 2.8  $\mu\text{m}$  であった。その上に、AlGaN の薄膜を、成長温度を 1040 - 1070 、TMA 供給量を 1.2 - 7.8  $\mu\text{mol}/\text{min}$  と、独立に変化させて作製した。TMG、NH<sub>3</sub> の供給量は固定した。成長温度、原料供給量等の成長条件の値を表 3-1 に示す。本章では、成長温度、Al 組成を変化させたことで、AlGaN 薄膜の膜厚、組成の分布がどのように変化し、拡散現象がどのように変化するか議論する。

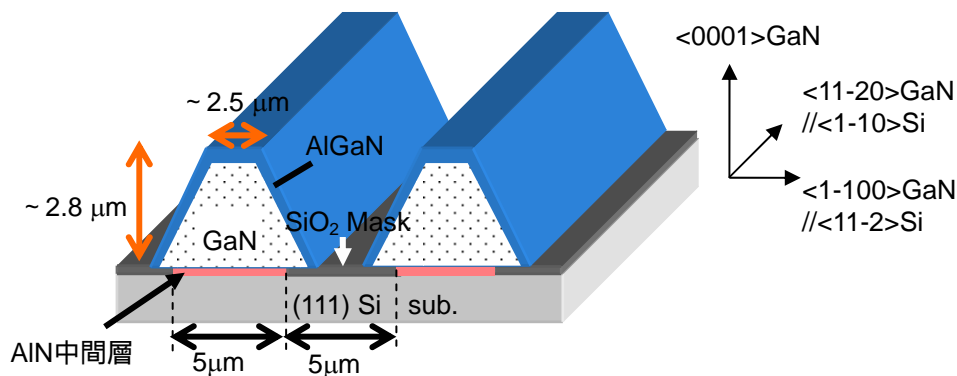


図 3-1 試料構造

表 3-1 成長条件

	AlN intermediate layer	GaN	Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N
TMA ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )	7.8		1.2 - 7.8
TMG ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )		14.4	9.0
NH <sub>3</sub> (slm)	2.5	2.5	2.5
V/III ratio	14000	6200	11000 - 6600
Growth Temp. ( )	1200	1070	1040 - 1100
Growth Time (min)	5	29	1

### 3.3 REM 観察による膜厚分布の検討

図 3-2 に、最表面の AlGa<sub>0.1</sub>N 薄膜を 1070 °C、TMA 供給量 3.9 μmol/min の条件で作製したときの断面 REM 像を示す。ライン状結晶の断面は、(0001)面と(1-101)面で囲まれた台形状であった。REM 像のコントラストから、Top の(0001)面および両斜面の(1-101)面上に AlGa<sub>0.1</sub>N / GaN ヘテロ構造が作製されたことが分かる。(0001)面の中央部の膜厚は 77 nm、(1-101)面中央部の膜厚が 13 nm 程度であった。

それぞれの試料について断面 REM 観察を行い、AlGa<sub>0.1</sub>N の膜厚をファセット上の位置の関数として測定した。TMA 供給量を先に述べた条件で変えたときの(0001)面上の膜厚分布を図 3-3、3-4 に、(1-101)面上の膜厚分布を図 3-5、3-6 に示す。図 3-3、3-5 は膜厚の生データであり、図 3-4、3-6 はデータ間の比較が容易なように、膜厚分布を各ファセット上の最大膜厚によって規格化したものである。TMA 供給量の最も少ない 2 つの試料については、Al 組成が低すぎるために、REM 観察において十分なコントラストが得られなかった。

図 3-3、3-4 の(0001)面については、右上の模式図に示すように、横軸の原点を(0001)面の中央に取った。図 3-5、3-6 の(1-101)面については、同様の模式図に示したように(1-101)面の最上部を原点にとり、斜面にそって軸をとった。すなわち、横軸の右へ行くほど、(1-101)面の裾に近い膜厚が示されている。

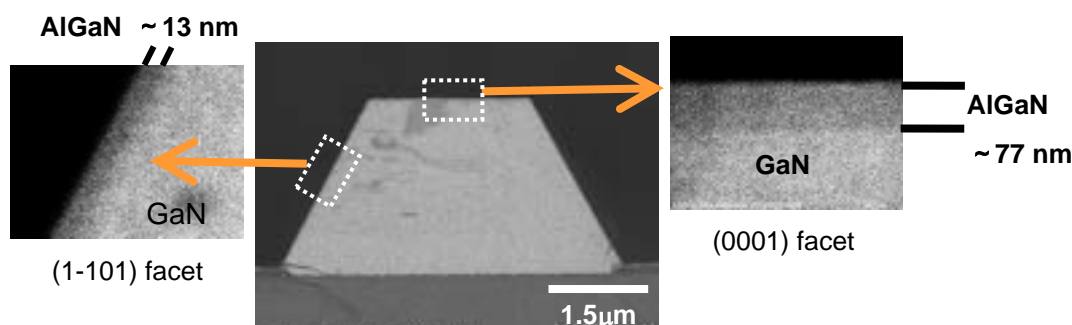


図 3-2 断面 REM 像 (1070 °C、TMA 供給量 3.9 μmol / min のとき)

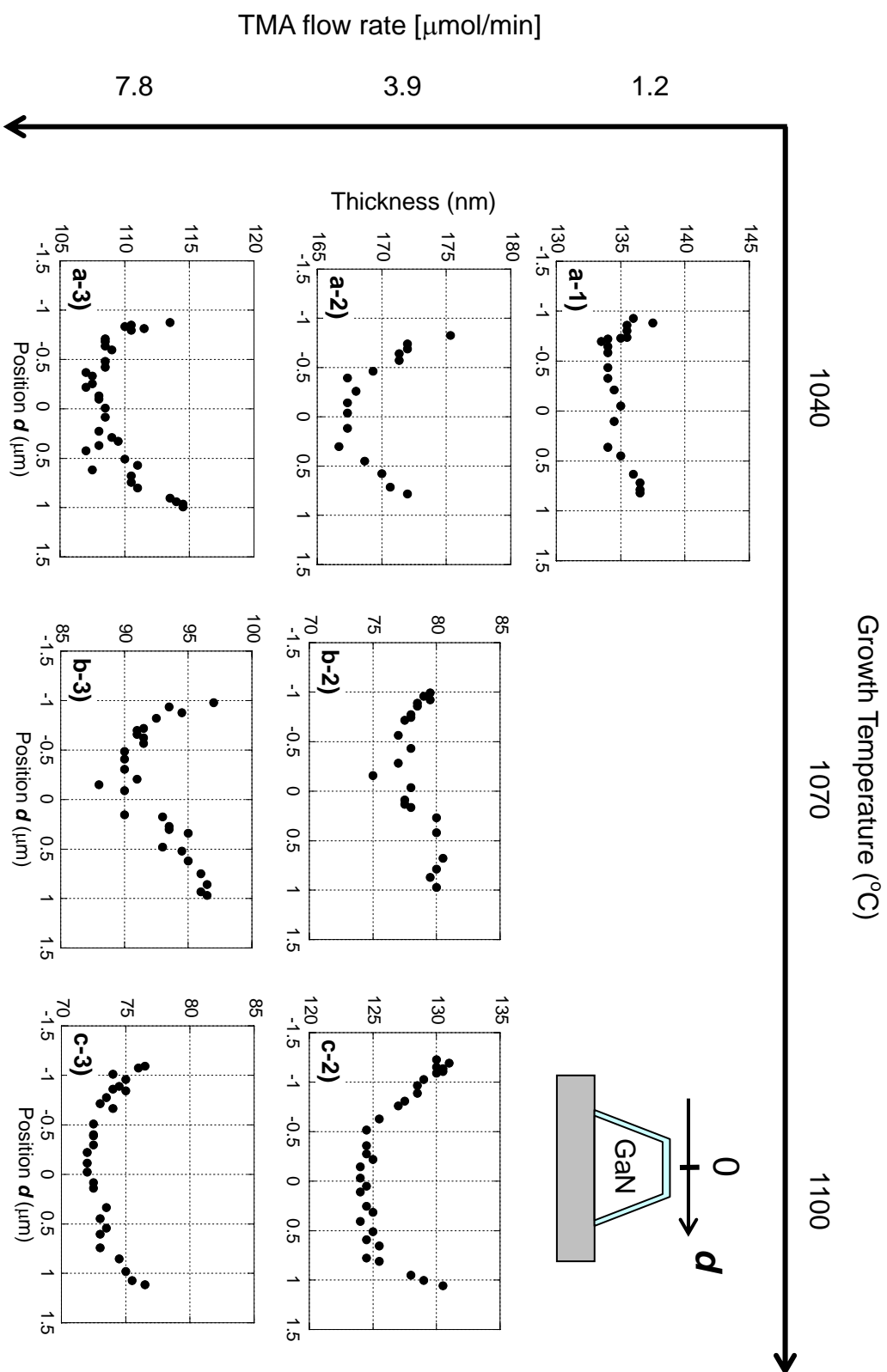


図 3-3 (0001)面上での AlGaN の膜厚分布

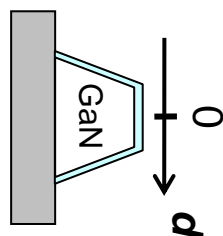


図 3-4 (0001)面上での AlGa<sub>N</sub>の膜厚分布 (図 3-3 の縦軸を規格化)

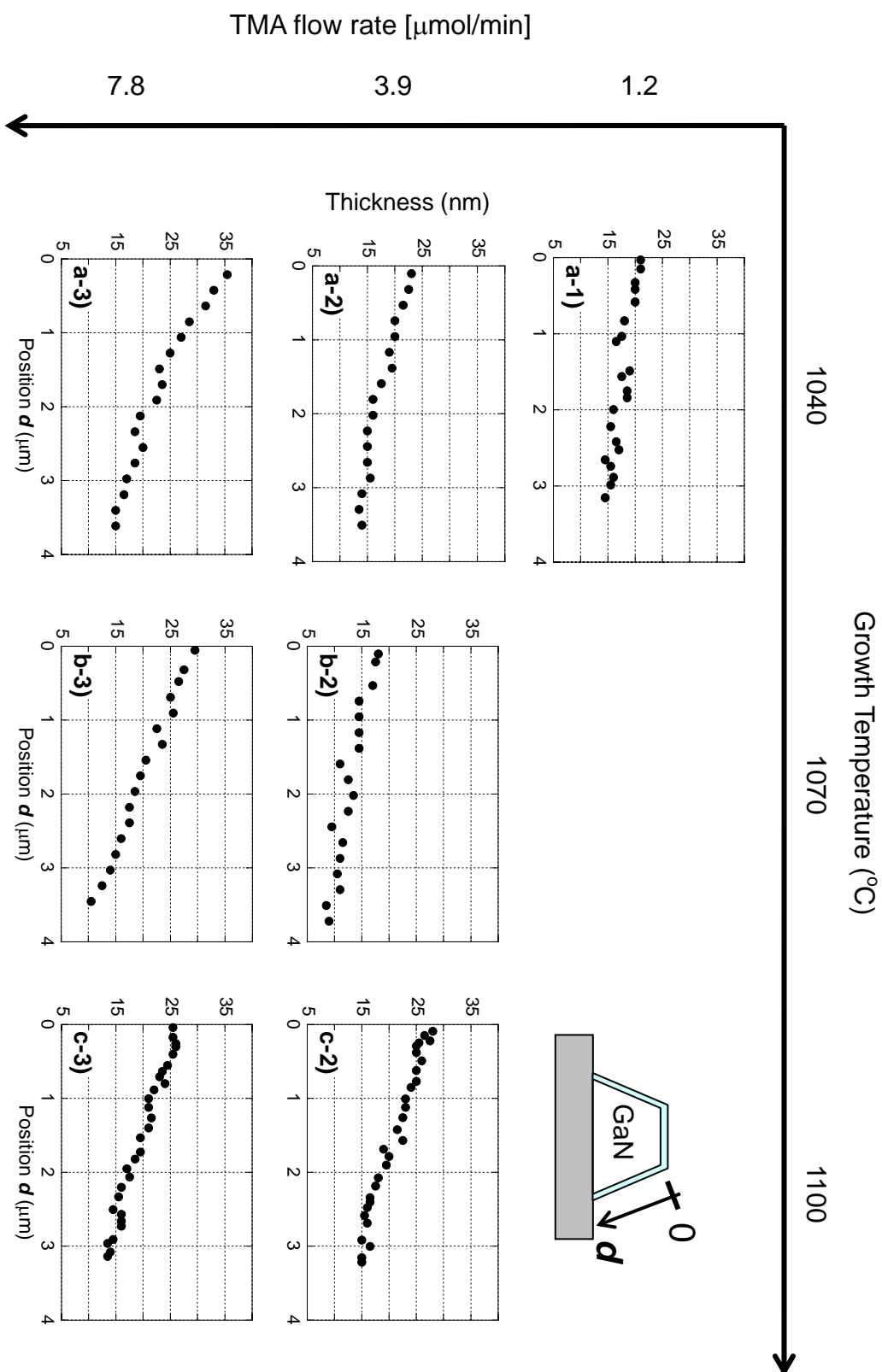


図 3-5 (1-101)面上での AIGaN の膜厚分布



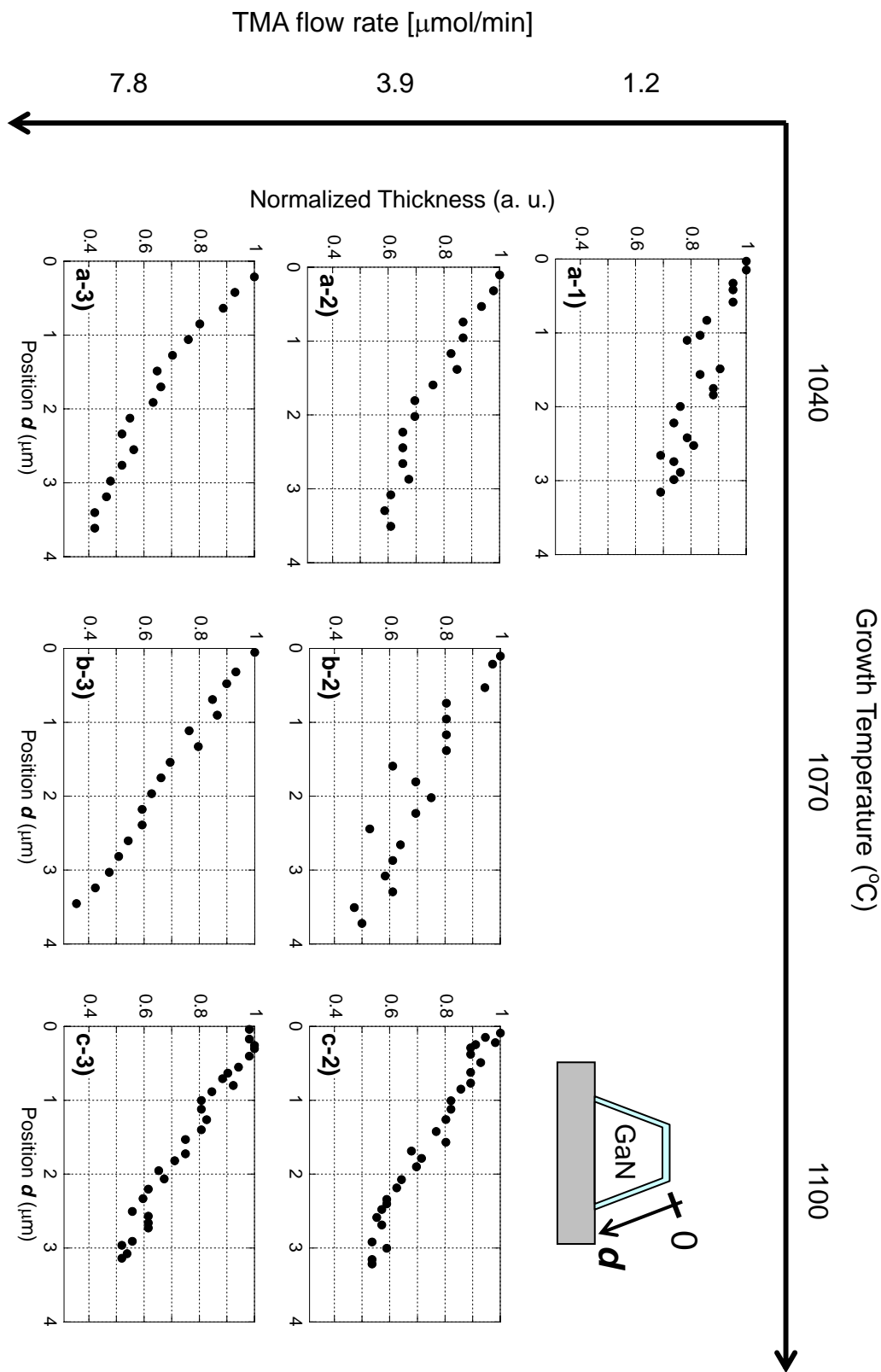


図 3-6 (1-101)面上での AlGaIn の膜厚分布 (図 3-5 の縦軸を規格化)

まず全体を見渡すと、図 3-5 に示した(1-101)面の膜厚 10 ~ 36 nm に対し、図 3-3 に示した(0001)面の膜厚が 72 ~ 175 nm と厚くなっている。面間の成長速度を比較するために(0001)面の中央部と、(1-101)面の中央 ( $d = 1.6 \mu\text{m}$ ) の膜厚比を取ったものを表 3-2 に示す。表より(0001)面の膜厚は(1-101)面に比べ、4 ~ 10 倍程度厚くなっていることが分かる。具体的な数値に着目すると、膜厚比は成長温度が高いほど、小さくなっている。これは、成長温度が高いほど相対的に<1-100>方向の成長速度が増加していることを意味している。また、若干のばらつきはあるものの、TMA 供給量の増加とともに膜厚比は小さくなり、<1-100>方向の成長速度が相対的に増加する傾向にある。

次に面内の膜厚分布に注目すると、(0001)面については中央部よりリッジ部の膜厚が、(1-101)面については下部より上部の膜厚が、すべての試料において厚くなっていることが分かる。この膜厚分布は、定性的には、気相原料の拡散に伴う不均一な原料供給によって引き起こされる<sup>1)</sup>。すなわち、マスク上部の原料が成長領域に向かって横方向に拡散することで、2つのファセットの境界である角部に原料が集中し、リッジ成長が引き起こされるものと考えられる。実際の膜厚は、この効果に表面拡散の効果が加わって決定されるはずである。しかし、4.4 節で示すように、膜厚分布の形状は気相原料の分布を反映した形状であることから、膜厚分布は気相拡散によっておおよそ支配されているものと考えられる。

次に、成長条件による膜厚分布の変化について議論する。図 3-4 に示した(0001)面の膜厚分布に注目すると、リッジ成長の強さは、供給 Al 組成に大きく依存している。すなわち、TMA 供給量を増やすほど(0001)面の中央部とリッジ部の膜厚差は増大している。(1-101)面においても、TMA 供給量を増やすほど斜面の上部と下部の膜厚差は増大している。

表 3-2 (0001)面と(1-101)面の中央部の膜厚比

		成長温度(°C)		
TMA流量( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )		1040	1070	1100
	1.2	135.0/17.5 = 7.7	-	-
	3.9	167.5/17.5 = 9.6	77.0/13.0 = 5.9	125.0/22.5 = 5.6
	7.8	108.5/23.0 = 4.7	90.0/20.5 = 4.4	72.5/19.5 = 3.7

(0001)面 / (1-101)面 の中央膜厚 (nm) = 膜厚比

気相の拡散場は、気相中の拡散係数  $D$  (cm<sup>2</sup>/s) と化学反応種の取り込みの速度  $k$  (cm/s) (あるいは化学種の寿命  $\tau$  (s)) によって決まっていると考えられる。Coltrin らによれば、化学種の拡散係数は以下の式で与えられる<sup>2</sup>。

$$D = D_{ref} \left( \frac{p_{ref}}{p} \right) \left( \frac{T}{T_{ref}} \right)^{1.7} \cdots (3.1)$$

ここで、 $T_{ref} = 300$  K、 $p_{ref} = 760$  Torr における  $D_{ref}$  の値は TMA、TMG それぞれについて、0.40, 0.39 cm<sup>2</sup>/s である。この式から 1000、760 Torr における拡散係数を算出すると、TMA、TMG に対してそれぞれ、4.7, 4.6 cm<sup>2</sup>/s となる。このように、TMA と TMG の拡散係数はほとんど変わらないので、Al 組成の増加とともにリッジ成長が強くなる原因は、気相中の拡散係数  $D$  の差であるとは考えづらい。よって、この原因は速度定数  $k$  の変化を反映したものと考えられる。すなわち、Al 組成が変わることで Ga あるいは Al 化学種の取り込まれやすさ (寿命  $\tau$  (s)) が変化したものと考えられる。次節の CL 測定による組成分布と表面拡散長の解析から、この考えを裏付ける実験結果が得られている。また、取り込まれやすさの違いによって気相の拡散場がどのように変わるかは、4.4.3 節において気相場の数値解析の結果と合わせて議論する。

下地の台形 GaN 自体はリッジ成長していないことを考慮すると、供給 Al 組成ゼロ、すなわち GaN については、このサイズのスライプではリッジ成長はほとんど起こらないものと考えられる。GaN のリッジ成長は Honda らによって報告されており<sup>3</sup>、本実験よりも極めてサイズの大きい窓幅 500  $\mu$ m / マスク幅 200  $\mu$ m の系において 20  $\mu$ m という広い領域で観察されたものである (図 3-7)。この系においては、マスク幅も広いために気相原料の横方向の拡散量も大きくリッジ成長は本研究と比べて非常に強い。そして成長初期からのリッジ成長が積み重なり、(0001)面だけでなくそれ以外の微小なファセットが出現しているか、あるいはステップバンチングが起こっているようにも見える。このために GaN 層の膜厚はリッジ近傍における 3 - 5  $\mu$ m の平坦な領域と、リッジ部から遠ざかるほど減少する 20  $\mu$ m 程度の領域に分けられる複雑な分布を示している (図 3-3 における膜厚分布とは形状が異なっている)。しかし、この 20  $\mu$ m という広い範囲のリッジ成長は、GaN 成長における気相の拡散長に相当するものが数十  $\mu$ m のオーダーであることを示唆している。そのため、本研究で用いた数  $\mu$ m サイズのファセット構造では、GaN のリッジ成長が観察されなかったものと考えられる。

また、図 3-4 より、(0001)面の中央とリッジの膜厚比は成長温度に対してほとんど依

存していないように思われる。図 3-6 を見ても、(1-101)面におけるリッジ成長の大きさは、成長温度にあまり依存していない。(3. 1)式に従えば、仮に 1040 から 1100 に温度を増加しても、 $D(\text{cm}^2/\text{s})$ は 8 %しか増加しないので、拡散場の形を変えるほどの違いが観察されなかったものと考えられる。

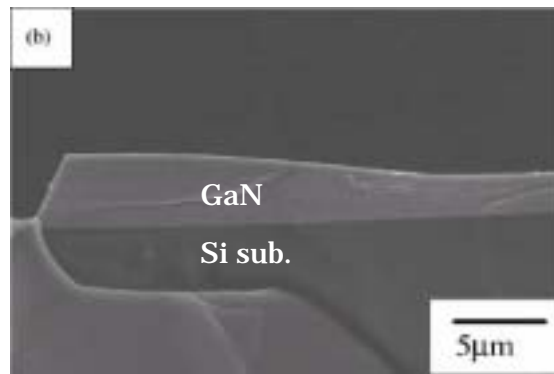


図 3-7 窓幅 500  $\mu\text{m}$  / マスク幅 200  $\mu\text{m}$  の系におけるリッジ成長 (断面 SEM 像) <sup>3</sup>

### 3.4 CL 測定による組成分布の検討

3.3 節ではファセット上での AlGaIn 層の膜厚分布について検討を行った。その結果、定性的には気相原料の拡散に伴う不均一な原料供給を反映した膜厚分布が得られた。実際の成長においては、この気相の効果に加え、表面での化学種の輸送 (表面拡散あるいはマイグレーション) が寄与している。表面拡散の情報を抽出するためには、ファセット上での組成分布を検討する必要がある。この検討においてはサブ  $\mu\text{m}$  の範囲における組成情報を検出する必要があるため、一般的な組成同定手法である X 線回折等は適当でない。2.4.2 節でも述べたように、CL においては、キャリアの拡散長によって決まる 160 nm 程度の比較的高い空間分解能が得られるため、本研究では CL を用いて組成分布の同定を行った。

4 K において CL スペクトルをファセット上の位置の関数として測定した。測定はサンプルの上面から行った。成長温度 1070 、TMA 供給量 3.9  $\mu\text{mol}/\text{min}$  で AlGaIn 薄膜を作製した場合の CL スペクトルの分布を、図 3-8 に示す。この試料は図 3-2 に示した REM 像と対応する。横軸は(0001)面の中央を原点としてファセット上の位置  $d$  を取り、縦軸は CL 発光強度、奥行きが発光エネルギー  $E$  となっている。例えば、(0001)

面上の  $d = -0.6 \mu\text{m}$  における CL スペクトルを抽出すると (図 3-9 (a))、 $3.7 \text{ eV}$  付近に単一の鋭い発光ピークが観察された。4 K においては自由励起子に比べて振動子強度の強いドナー束縛励起子 (Donor Bound Exciton ; DBE) の発光が支配的であるため、このピークも DBE によるものであると考えられる<sup>4</sup>。(0001)面 GaN に対しては、DBE の束縛エネルギーは  $29 \text{ meV}$  程度であるが<sup>5</sup>、AlGaN に対しては、それよりやや大きい程度と考えられる。これに対して、(1-101)面上の  $d = -1.8 \mu\text{m}$  における CL スペクトルに着目すると (図 3-9 (b))、 $3.5 \text{ eV}$  付近の下地 GaN のバンド端発光の肩の他に、(0001)面に比べブロードではあるが、 $3.85 \text{ eV}$  付近にピークが観測された。この発光は、(0001)面とは不純物等の取り込みが異なるために種類までは特定できないが<sup>6, 7</sup>、何らかの束縛励起子によるピークであると考えられる。

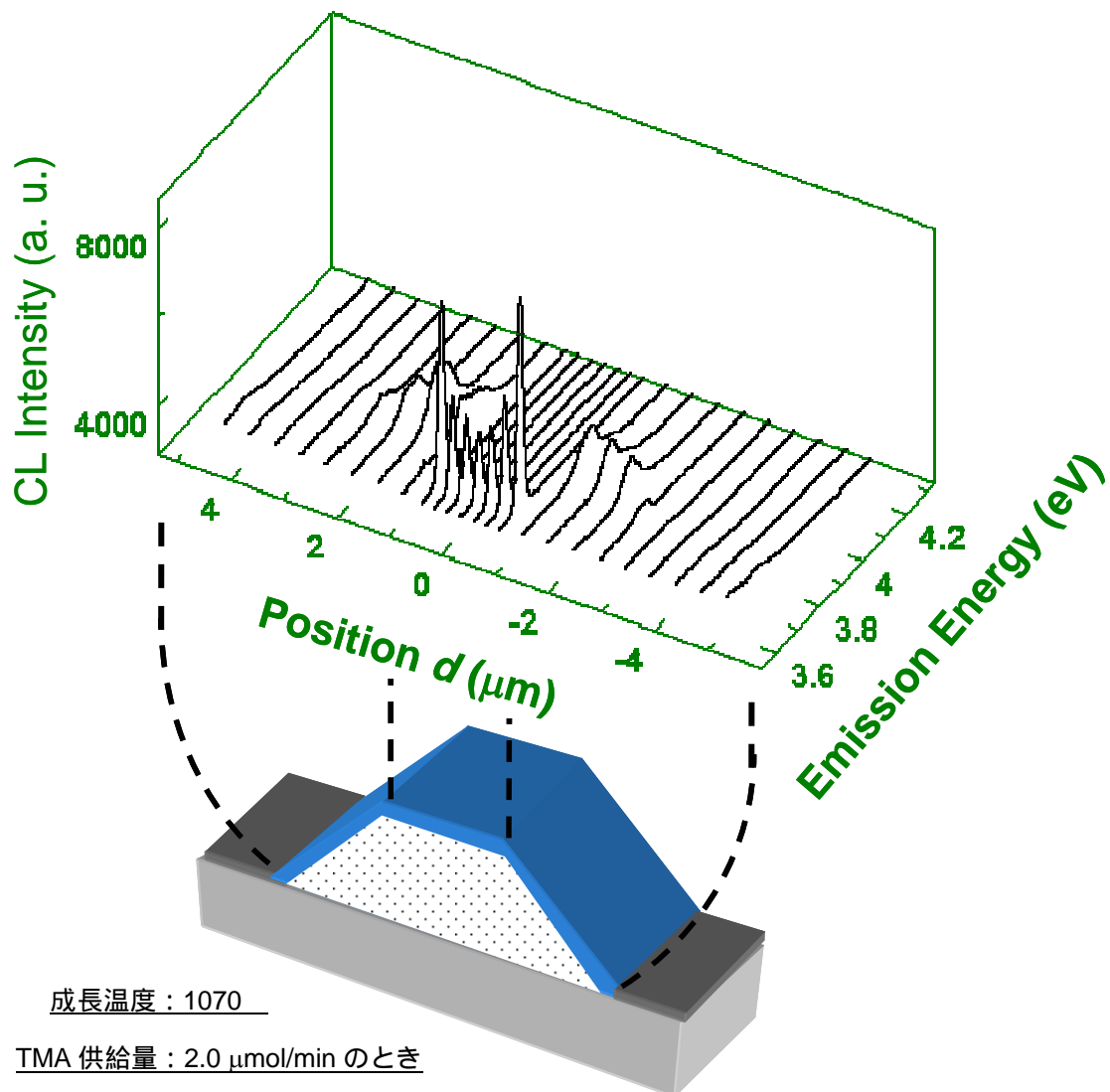


図 3-8 ファセット上での CL スペクトルの分布 (at 4 K)

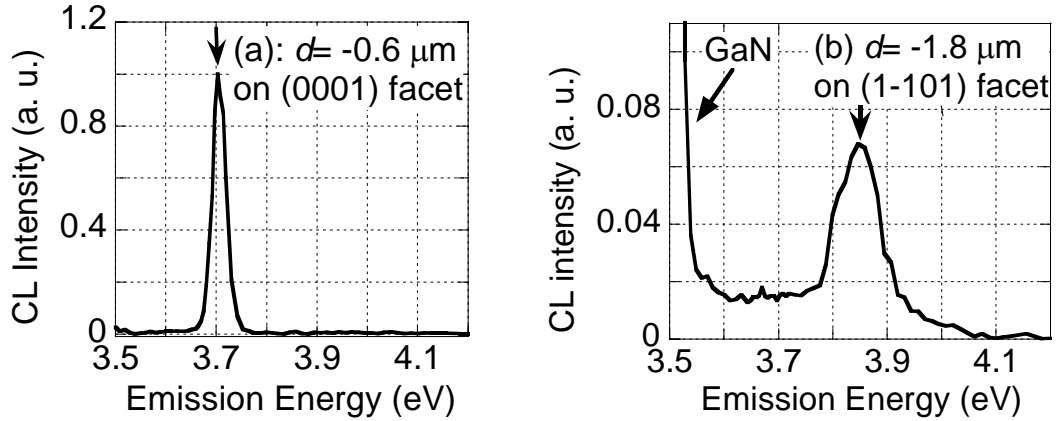


図 3-9 CL スペクトル (a) (0001)面上、(b) (1-101)面上

禁制帯幅はこれらのピークよりも励起子の束縛エネルギーだけ大きいと考えられるが、本研究では束縛エネルギー分の効果は無視し、バンド端近傍の情報を反映したピークとして、これらをまとめてバンド端発光とみなすこととした。エネルギーバンドギャップ  $E_g$  は Al 組成  $x$  の 2 次関数で近似的に表される。

$$E_g = (1-x)E_{GaN} + xE_{AlN} - bx(1-x) \cdots (3.2)$$

$b$  をボーイングパラメータと呼ぶ。Wurtzite 構造の  $Al_xGa_{1-x}N$  の点における直接遷移に関しては、 $b = 0.3 - 1.0$  eV のボーイングパラメータが報告されている<sup>8-12</sup>。

ここではこのほぼ中間の値である  $b = 0.572$  eV を採用し<sup>13</sup>、(2.2)式にも示したように以下の式を用いた。

$$E_g \text{ (eV)} = 0.572x^2 + 2.228x + 3.48 \cdots (2.2)$$

本研究では CL ピークエネルギー  $E_{peak}$  を  $E_g$  とみなし、組成に換算した。

図 3-10 に、図 3-8 に示した CL スペクトル発光ピークの分布を、図 3-11 に式(2.2)を用いて Al 組成の分布に換算したものを示す。

図 3-11 に示したように、Al 組成は(0001)面と両サイドの(1-101)面で大きく異なる。これは、面の種類によって Al あるいは Ga の取り込みが異なることを示している。AlGaN 層の膜厚も、(0001)面の中央部で 77 nm、(1-101)面の中央部で 13 nm 程度であるから、成長速度そのものも、面方位によって異なっている。全体としては、(0001)面の Al 組成が  $x \sim 0.1$  であるのに比べ、(1-101)面のそれが  $x = 0.15 - 0.2$  と高くなっている。

また、同じ面内でも組成の分布が生じている。図 3-11 から分かるように、(0001)面については中央部に比べてリッジ部の Al 組成が高くなっている。これは、化学種のマイグレーションによるものと考えられる。Al 化学種の拡散長が十分短ければ、Al 組成の分布は Ga 化学種のマイグレーションとして説明できる。すなわち、Ga 化学種が(0001)面上から Escape して角から再蒸発、または(1-101)面上に向かって面間拡散を起こしたものと考えられる(図 3-12)。

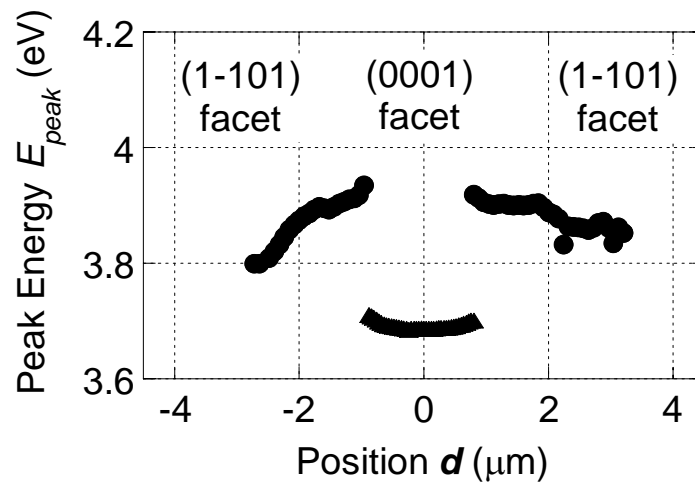


図 3-10 CL 発光ピークの分布

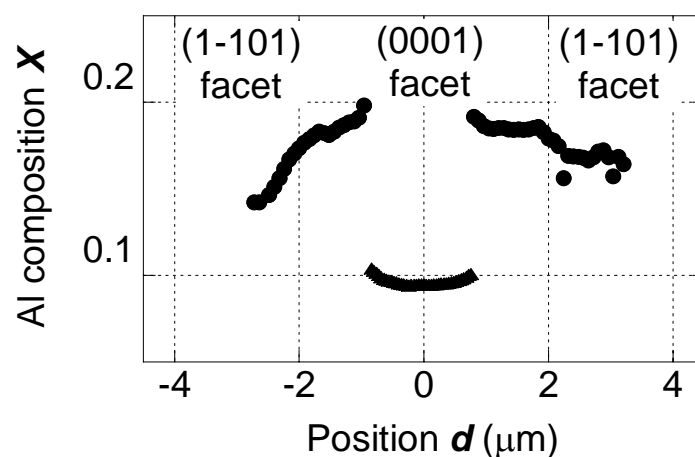


図 3-11 Al 組成の分布

このモデルに従い、(0001)面上の Ga 化学種の表面拡散長を導出するためには、以下の 2 つの仮定に立つ必要がある。第 1 に Al 化学種が動かないこと、第 2 に気相中で Ga と Al の供給の分布が同じであることである。

まず第 1 の仮定であるが、Al の表面拡散長についての具体的な数値の報告については現在のところなされていない。しかし、一般的な GaN の成長温度で得られる AlN あるいは高 Al 組成 AlGaN のモフォロジーは粗悪であり、この事実から、Al の拡散長は Ga のそれと比べて十分短いものとして議論されている<sup>14, 15</sup>。また、Fujimoto らは、AlN の成長温度を変化させ、1400 °C において原子レベルで平坦な AlN が得られたと報告している<sup>16</sup>。この成長温度は、本論文の AlGaN の成長温度より 300 °C 程度高く、1040 ~ 1100 °C においては、Al の拡散長は短いものと推察される。本論文においてもこれらの点を考慮し、Al 化学種が動かないものと近似した。

第 2 の仮定であるが、これを裏付ける他研究機関の報告は現在のところ存在しない。逆に一旦はこの仮定を許容して表面拡散長を導出し、得られた拡散長が気相場の状態を変えたときにどのように変化するか検討することで、この仮定の妥当性は明らかにされるものと思われる。4 章において成長圧力を変化させ、気相の拡散場に操作を加えても表面拡散長が変化しないという実験結果が得られている。この事実は、Al 組成の分布が気相中の Al と Ga の異なる分布によるものではなく、表面に依存したプロセスであるという一つの証拠であると考えられる。この点については、4 章で詳しく述べる。

これらの仮定が成立するならば、Al の分布は気相原料の供給の様子そのものを表す。この Al 組成で Ga 組成を規格化することで、Ga 化学種が表面拡散によって動いた、その変化分を知ることができる<sup>17</sup>。図 3-13 に (Ga 組成) / (Al 組成) の分布を示す。この分布に、単一指数関数をフィッティングすることで、Ga の表面拡散長を求めることができる。すなわち、

$$Y = A - B[\exp(d/L) + \exp(-d/L)] \cdots (3.3)$$

$Y$  は (Ga 組成) / (Al 組成)、 $d$  はファセット上での位置、 $L$  は Ga 化学種の表面拡散長、 $A$ 、 $B$  は定数である。このうち、 $A$ 、 $B$ 、 $L$  をフィッティングパラメータとし、Ga の表面拡散長を導出した。その結果、図 3-13 に示すように、AlGaN(0001)面上において、 $L = 0.53 \pm 0.09 \mu\text{m}$  の Ga 化学種の表面拡散長を得た。



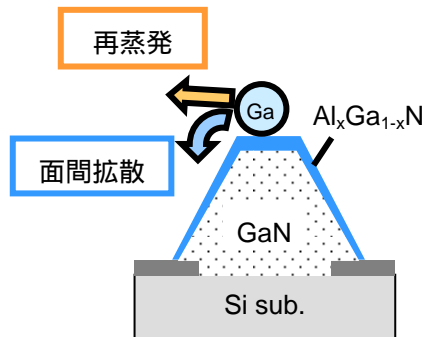


図 3-12 Ga 化学種 Escape モデル

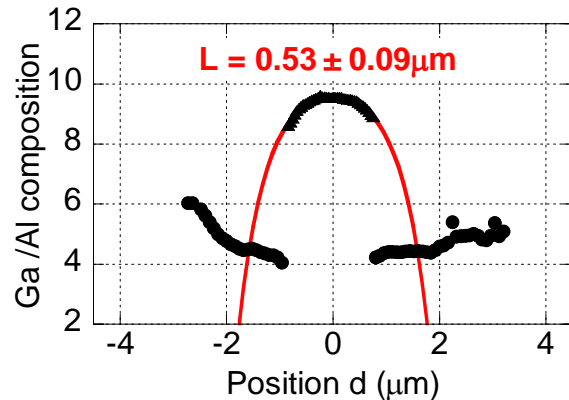


図 3-13 ファセット上での Ga/Al 組成の分布

同様に、AlGa<sub>x</sub>N 薄膜の成長温度、TMA 供給量を変化させて作製した試料について、Al 組成の分布、表面拡散長について評価を行った。図 3-14 に、それぞれの条件下で作製した試料の Al 組成の分布を示す。全体としては、面方位による取り込みの違いを反映して(1-101)面の方が高 Al 組成になっている。また図 3-11 と同様に、(0001)面のリッジ部で Al 組成が高くなっており、図 3-12 に示したモデルのように Ga が(0001)面から Escape していく様子が示唆された。

(1-101)面の Al 組成分布は、左右のばらつきが大きいものの、TMA 供給量が 3.9  $\mu\text{mol/min}$  以下の試料と、7.8  $\mu\text{mol/min}$  の試料でその様子が異なっている。TMA 供給量が 3.9  $\mu\text{mol/min}$  以下では、Al 組成はファセット上でほぼ均一、あるいは上部に向かってなだらかに増加している。組成分布のばらつきが大きいため、(1-101)面上の Ga の動きを完全に追うことは難しいが、少なくとも(0001)面から Ga 化学種が輸送されていることはないようである。すなわち、TMA 供給量 3.9  $\mu\text{mol/min}$  以下の条件では、(0001)面のリッジから Escape した Ga 化学種は、ファセット境界近傍から再蒸発したものと考えられる（図 3-15a）。

それに対し、TMA 供給量の多い a-3)、b-3)、c-3)の 3 つの試料においては、(1-101)面上の(0001)面との境界近傍において Al 組成の減少が確認できる。これは、(0001)面から(1-101)面へ Ga 化学種が面間拡散することで、相対的に(1-101)面上部の Al 組成が低くなったものと推察される<sup>18</sup>。この場合においても、ファセット境界近傍からの Ga 化学種の再蒸発はなくなったわけではないであろう。すなわち、何らかの理由で(1-101)

面に Ga 化学種が取り込まれやすくなったため、(0001)面から Escape した Ga 化学種の一部が面間拡散を起こす方向に向かったものと考えられる (図 3-15(b))。では、どのような理由で面間拡散が起こったのであろうか。

面間拡散はマイグレーションする化学種の寿命の差から起こる。この寿命を決めているプロセスには吸着と脱離が考えられる。化学種の寿命  $\tau$  は表面に吸着されるまでの寿命  $\tau_{ab}(\tau)$  と脱離するまでの寿命  $\tau_{ev}(\tau)$  を用いて以下の式で表される。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ab}} + \frac{1}{\tau_{ev}} \dots (3.4)$$

(3.3)式から分かるように吸着・脱離の寿命の長さに隔たりがある場合、より短い方の寿命が全体の寿命を決定する。(0001)面から(1-101)面への面間拡散が起こるためには、(1-101)面の化学種の寿命  $\tau$  が(0001)面よりも短くなっているはずである。(1-101)面の化学種の寿命が短くなる要因としては、Al 組成の増大が考えられる。a-3)、 b-3)、 c-3)の試料において、(1-101)面の Al 組成は  $x \sim 0.3$  と高く、(0001)面との間には大きな Al 組成の差がある。すなわち、高 Al 組成になると、Ga 化学種の表面拡散長が短くなることが示唆される。

以下の(0001)面上の Ga 化学種の表面拡散長に対する検討によって、高 Al 組成の表面ほど拡散長が短くなることが示されている。これは、上記の示唆を裏付ける結果である。このことから、高供給 Al 組成の 3 つの試料における(0001)面と(1-101)面境界近傍の Ga 化学種の振る舞いは、Al 組成の増大のために(1-101)面上の Ga の表面拡散長が相対的に短くなり、(0001)面から(1-101)面への Ga の輸送が起こったものと考えることができる。

成長温度、TMA 供給量を変化させて作製した試料についても、Ga Escape モデルを適用し、AlGaN(0001)面上の Ga の表面拡散長を導出した。表 3-3 にエラーバーを含めた拡散長の値を示す。図 3-16 には、横軸に(0001)面の中央部 ( $d = 0 \mu\text{m}$ ) の Al 組成をとり、表面拡散長をプロットしたグラフを示す。図 3-16 より、Ga の表面拡散長が Al 組成、成長温度に大きく依存していることが分かる。

表面拡散長は成長温度が高いほど長くなった。これは、温度の上昇に伴い、Ga 化学種が表面でより大きな運動エネルギーを得たことを示している。この事実、得られた表面拡散長が脱離ではなく吸着に支配されていることを意味している。逆にもし脱離に支配されているのならば、成長温度が増加するほど Ga 化学種がエネルギーを得て表面

から気相への脱離が起こりやすくなり、(3.3)式に示した脱離の寿命  $\tau_{ev}(s)$  が短くなり表面拡散長が短くなったはずである。

同じ III-V 族化合物半導体であり、Ga を III 族構成元素に持つ GaAs において脱離、吸着の双方で決まる拡散長が報告されている。Tanaka らは V/III 比の比較的小さい ( $As_4 / Ga = 2.0 \sim 2.5$ ) 条件下で MBE 成長を行い、RHEED 振動を用いて GaAs(001)面と (111)面上の表面拡散長の成長温度依存性を測定した。その結果、表面拡散長は成長温度の上昇とともに短くなり、脱離に起因する拡散長が観測された<sup>19</sup>。これは、表面が As によって十分被覆されていないため、Ga の脱離が起こりやすく、脱離で決まる拡散長が得られた例である。逆に、Yamaguchi らは、 $As_4 / Ga = 56$  の条件下で成長温度の上昇とともに増加する吸着によって決まる拡散長を報告している<sup>20</sup>。これは、本研究の意味する拡散長と同義である。このように、GaAs においては V/III 比 (As 被覆率) が表面拡散に大きな影響を与えている。

MOVPE 法と MBE 法では平衡定数が異なるため、V/III 比の絶対値は比較できないが、V/III 比の増減に対する V 族元素の被覆率の傾向は同様であると推測される。窒化物半導体の MOVPE 成長においては、窒素の脱離を防ぐために GaAs の MOVPE 成長よりも大きい V/III 比が一般的に用いられている。本研究の AlGaIn 成長における V/III 比は 6600 ~ 11000 であり、実験結果から Ga の吸着に起因した表面拡散長が得られた。このことから、本章で用いた V/III 比の範囲において成長表面は窒素原子に十分被覆されており、Ga の脱離よりも吸着が起こりやすくなっているものと考えられる。

また、図 3-16 より、Al 組成が高いほど Ga の表面拡散長は短くなることが分かった。これは、Ga 化学種が高 Al 組成の表面に強く束縛されることを意味している。この事実は、供給 Al 組成の高いところで (1-101)面上の Ga の表面拡散長が短くなるという先に述べた説を支持する結果である。図 3-16 の結果に外挿すると、GaIn 上での Ga の表面拡散長は AlGaIn 上の表面拡散長よりずっと長く、おそらく数  $\mu m$  のオーダーであることが示唆される。

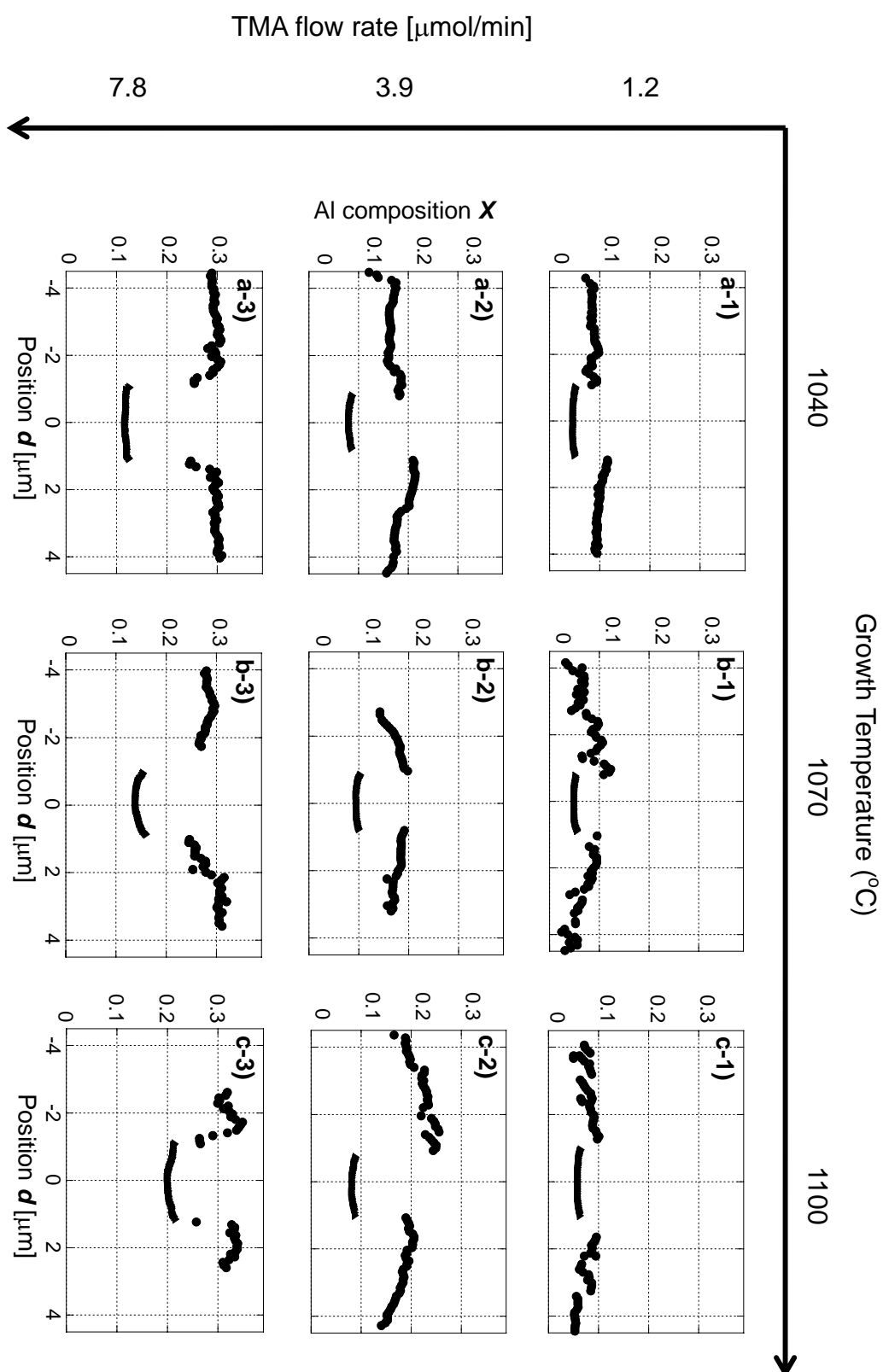


図 3-14 フラセット上での Al 組成の分布

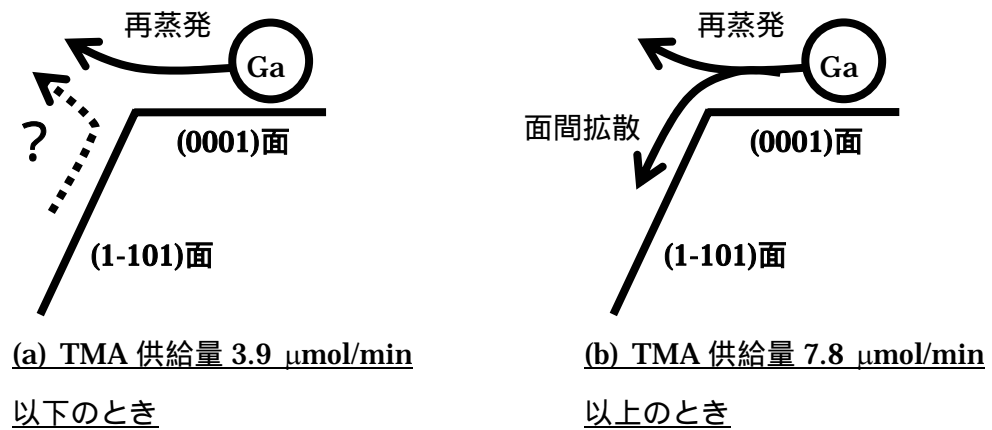


図 3-15 TMA 供給量と Ga 化学種の輸送の概略

表 3-3 各成長条件で成長した試料における AlGa<sub>N</sub>(0001)面上の Ga の表面拡散長  
サンプル No. は図 3-14 に準ずる

SAMPLE	L [ $\mu\text{m}$ ]	SAMPLE	L [ $\mu\text{m}$ ]	SAMPLE	L [ $\mu\text{m}$ ]
a-1)	$0.48 \pm 0.05$	b-1)	$0.63 \pm 0.15$	c-1)	$0.77 \pm 0.22$
a-2)	$0.39 \pm 0.05$	b-2)	$0.53 \pm 0.09$	c-2)	$0.70 \pm 0.13$
a-3)	$0.32 \pm 0.04$	b-3)	$0.47 \pm 0.04$	c-3)	$0.67 \pm 0.28$

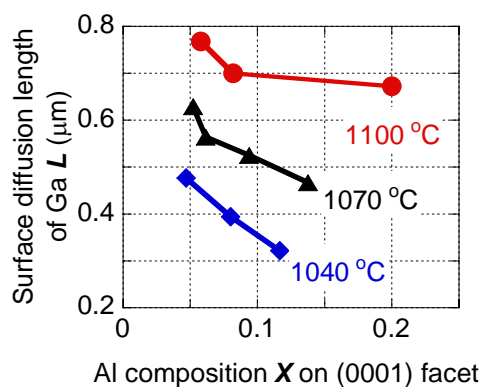


図 3-16 表面拡散長の Al 組成依存性

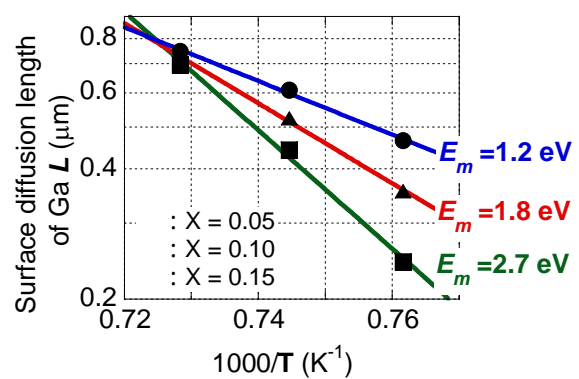


図 3-17 表面拡散長の成長温度依存性

ただし、TMA 供給量を変えたことで、実効的な V/III 比が変わっていることに注意しなければならない。TMA 供給量が 1.2, 3.9, 7.8 のとき、V/III 比はそれぞれ 11000, 8700, 6600 と若干変化している。GaAs においては、吸着によって決まる拡散長の場合、As 圧力の減少(すなわち V/III 比の減少)とともに長くなることが知られている<sup>21</sup>。GaN についても、窒素被服率の低い表面において Ga 化学取り込み頻度が減り、拡散長が長くなるものと予測される。正確には GaAs とは表面構造が異なるため、同じ傾向が得られるとは限らないが、V/III 比に対しての依存性を別途検討し、Al 組成の変化による効果と切り分けを行う必要がある。この点を確認するためには、NH<sub>3</sub> 供給量を変化させるなどして、同様の手法で拡散長を評価する必要があると考えられる。

表面拡散長の成長温度依存性は、表面での Ga 化学種の活性化エネルギー  $E_m$  を与える。 $E_m$  は Ga 化学種が表面での束縛を断ち、マイグレーションを起こすのに必要なエネルギーであると考えられる。図 3-17 にその結果を示す。実験結果から以下に示すように、 $E_m$  は Al 組成  $x$  に大きく依存した。

$$E_m = 1.2 \pm 0.4 \text{ eV } (x = 0.05)$$

$$E_m = 1.8 \pm 0.6 \text{ eV } (x = 0.1)$$

$$E_m = 2.7 \pm 0.7 \text{ eV } (x = 0.15)$$

MOVPE 法においてはこの種の活性化エネルギーについての報告はなく、MBE ではわずかに報告がある。Liu らは MBE において、Ga リッチの GaN(0001)面上における Ga-N 分子のマイグレーションエネルギーとして、 $E_m = 1.45 \pm 0.25 \text{ eV}$  という値を報告している<sup>22</sup>。この結果は、本論文で得られた低 Al 組成 ( $x = 0.05$ ) の AlGaN 上における値とオーダーが一致している。Al 組成の増加と共に  $E_m$  が増加したのは、高 Al 組成の表面において Ga 化学種が動きにくくなっていることを示唆しており、高 Al 組成ほど拡散長が短くなっている実験事実と一致している。

### 3.5 まとめ

本章では、成長温度、供給 Al 組成を変化させて、ファセット上に AlGaIn 薄膜を作製し、原料化学種の拡散現象がどのように変化するか議論した。成長には、大気圧横型 MOVPE 装置を用いた。試料は(0001)面と(1-101)面で囲まれた台形の断面形状を有しており、各ファセット上での膜厚、組成分布について、成長条件を変化させて検討した。その結果、成長温度、供給 Al 組成に依存した気相中、あるいは表面における拡散現象の変化が観察された。本論文で網羅できなかった V/III 比に対する依存性については、今後さらなる検討が必要である。以下に、それぞれの実験から得られた知見をまとめる。

- 1) (0001)面の AlGaIn の成長速度は、(1-101)面のそれと比べて 3.7 - 9.6 倍程度大きくなった。この(1-101)面に対する(0001)面の成長速度比（膜厚比）は、供給 Al 組成が高いほど、あるいは成長温度が高いほど減少する傾向にあった。これは、c 軸方向に対する<1-100>方向の成長速度が成長条件によって変化していることを意味している。
- 2) 全ての試料について、(0001)面のリッジ部と(1-101)面の上部ほど膜厚が厚いというリッジ成長の傾向を得た。これは、マスク上部の気相原料が成長領域に向かって横方向に拡散することで、2つのファセットの境界である角部に原料が集中したことによるものと考えられる。
- 3) リッジ成長の強さは供給 Al 組成に大きく依存した。すなわち、TMA 供給量を増加するにつれ、より強いリッジ成長が両ファセット上で観察されるようになった。これは、Al 組成の高い表面で化学種の取り込み速度が増加し（あるいは化学種の寿命が短くなり）、気相の拡散場が変化してより不均一な原料供給が起こったことを示している。それに対し、リッジ成長の強さは成長温度にはほとんど依存しなかった。
- 4) 全ての試料において、(0001)面に比べて(1-101)面の Al 組成が高い傾向が得られた。これはファセットの種類によって、Al あるいは Ga 化学種の取り込みやすさが異なることを示唆している。
- 5) 全ての試料において、(0001)面のリッジ部近傍ほど Al 組成が高くなった。この結果は、(0001)面上のエッジに向かって Ga 化学種が表面拡散して Escape し、

エッジから再蒸発、あるいは(1-101)面へ面間拡散を起こすためであると考えられる。特に供給 Al 組成の高い試料については、(0001)面との境界近傍の(1-101)面において Al 組成の低下が観察され、(0001)面から(1-101)面への Ga 化学種の面間拡散を示唆された。

- 6) 5)に述べた Ga Escape モデルに従い、AlGaN(0001)面上での Ga 化学種の表面拡散長を各条件の試料について導出した。その結果、成長条件に依存した  $0.3 - 0.8 \mu\text{m}$  の表面拡散長を得た。得られた表面拡散長は  $1040 - 1100$  の範囲では成長温度が高いほど長くなり、Ga の吸着に支配されていることが分かった。また、表面拡散長は Al 組成が低いほど長くなることが明らかとなり、高 Al 組成の表面ほど Ga 化学種の束縛が強くなることが示唆された。
- 7) 表面拡散長の成長温度依存性より、(0001)面上での Ga 化学種の活性化エネルギーを得た。このエネルギーは Ga 化学種が束縛を断ち切り、表面でマイグレーションを起こすのに必要なエネルギーであると考えられる。活性化エネルギー  $E_m$  は表面の Al 組成  $x$  に大きく依存した；

$$E_m = 1.2 \pm 0.4 \text{ eV } (x = 0.05)$$

$$E_m = 1.8 \pm 0.6 \text{ eV } (x = 0.1)$$

$$E_m = 2.7 \pm 0.7 \text{ eV } (x = 0.15)$$

Al 組成の増加に伴う活性化エネルギーの増大は、Al 組成の高い表面で Ga 化学種が動きにくくなっていることを示唆した。このことは、6)で述べた表面拡散長から得られた結果と一致した。



## 参考文献

- <sup>1</sup> T. Narita, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki: *phys. stat. sol. (c)*, **0** (2003) 2154
- <sup>2</sup> M.E. Coltrin and C.C. Mitchell: *J. Cryst. Growth*, **254** (2003) 35
- <sup>3</sup> Y. Honda, Y. Kuroiwa, M. Yamaguchi and N. Sawaki: *J. Cryst. Growth*, **242** (2002) 77
- <sup>4</sup> 赤崎勇、天野浩 著: III 族窒化物半導体、赤崎勇 編、培風館 (1999) pp. 47-48
- <sup>5</sup> K. Kornitzer, T. Ebner, K. Thonke, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory and S. Porowski: *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 1471
- <sup>6</sup> T. Hikosaka, N. Koide, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki: *phys. stat. sol. (c)*, **3** (2006) 1425
- <sup>7</sup> N. Koide, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) 7655
- <sup>8</sup> M. van Schilfgaarde, A. Sher and A.B. Chen: *J. Cryst. Growth*, **178** (1997) 8
- <sup>9</sup> R. de Paiva, J.L.A. Alves, R.A. Nogueira, C. de Oliveira, H.W. L. Alves, L.M.R. Scolfaro and J.R. Leite: *Materials Science and Engineering*, **B 93** (2002) 2
- <sup>10</sup> F. Fedler, R.J. Hauenstein, H. Klausning, D. Mistele, O. Semchinova, J. Aderhold and J. Graul: *J. Cryst. Growth*, **241** (2002) 535
- <sup>11</sup> N. Teofilov, K. Thonke, R. Sauer, L. Kirste, D.G. Ebling and K.W. Benz: *Diamond and Related Materials*, **11** (2002) 892
- <sup>12</sup> M.R.H. Khan, Y. Koide, H. Itoh, N. Sawaki and I. Akasaki: *Solid State Communications*, **60** (1986) 509
- <sup>13</sup> 酒井士郎 著: III 族窒化物半導体、赤崎勇 編、培風館 (1999) p. 22
- <sup>14</sup> B. Daudin and F. Widmann: *J. Cryst. Growth*, **182** (1997) 1
- <sup>15</sup> I.S. Seo, I.H. Lee, Y.J. Park and C.R. Lee: *J. Cryst. Growth*, **252** (2003) 51
- <sup>16</sup> N. Fujimoto, T. Kitano, G. Narita, N. Okada, K. Balakrishnan, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, K. Shimono, T. Noro, T. Takagi and A. Bandoh: *phys. stat. sol. (c)*, **3** (2006) 1617
- <sup>17</sup> 成田哲生: 名古屋大学大学院工学研究科博士課程(前期課程)修士学位論文 (2004) p. 37
- <sup>18</sup> X.Q. Shen and T. Nishinaga: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) L1117
- <sup>19</sup> M. Tanaka, T. Suzuki and T. Nishinaga: *J. Cryst. Growth*, **111** (1991) 168

- 
- <sup>20</sup> M. Yamaguchi, Y. Nishimoto and N. Sawaki: *Physica E*, **24** (2004) 143
- <sup>21</sup> T. Nishinaga, X.Q. Shen and D. Kishimoto: *J. Cryst. Growth*, **163** (1996) 60
- <sup>22</sup> H. Liu, J.G. Kim, M.H. Ludwig and R.M. Park: *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 347

## 第4章 減圧 MOVPE 法による GaN / AlGaIn

### ストライプ構造の作製と気相場の数値解析

---

#### 4.1 はじめに

3章では、大気圧 MOVPE 法における AlGaIn 薄膜のリッジ成長と組成分布の成長条件依存性について検討を行った。その結果、気相中、表面での化学種の拡散が成長条件に依存することが示された。しかし、いずれの条件で成長した場合もリッジ成長および組成の不均一は残っており、デバイス作製のための基盤技術としては不十分と言わざるを得ない。加えて、測定された膜厚、組成分布の結果は、気相場と表面拡散の両方の影響を受けたものであり、両者の寄与は明らかになっていない。

そこで、本章では減圧 MOVPE 法により、ファセット上に AlGaIn 薄膜を作製する際の成長圧力を変化させ、その膜厚、組成分布について検討を行った。目的は2つある。第1に、成長圧力を変えれば気相の拡散場に直接的な変化を起こせると期待されるため、リッジ成長を抑制できる可能性があること。第2に、もし気相の不均一な供給が抑制できれば、純粋に表面拡散の影響だけを抽出できる可能性があること。これが可能ならば、大気圧成長では明確にできなかった、(1-101)面上での Ga 化学種の動きについても議論が可能になると期待される。

本章では上記の実験に加え、気相の拡散場の数値解析を行い、実験、計算の両面から、気相場の振る舞いを明らかにする。

#### 4.2 試料構造と作製条件

図 4-1 に試料構造を示す。基本的な試料構造は3章と同様であるが、減圧 MOVPE 装置を用いたため、その成長条件が異なる。300 Torr で作製した AlN 中間層を介し、(0001)面と(1-101)面で囲まれた台形状の GaN ストライプを選択成長させた。(0001)面

の幅は 3.2  $\mu\text{m}$ 、ストライプの高さは 2.6  $\mu\text{m}$  であった。その上に、成長圧力を 100 - 500 Torr で変化させて、AlGaN の薄膜を作製した。成長温度、原料供給量、成長圧力等の成長条件の値を表 4-1 に示す。表中に示した AlGaN の Al 組成の値は、TMA の気相比（供給モル比）である。2.3.2 節で述べたような装置の特性上、成長温度はパイロメーターの値を用いた。こうして作製した試料について、REM 観察と CL 測定を用いて、膜厚、組成分布について検討を行った。

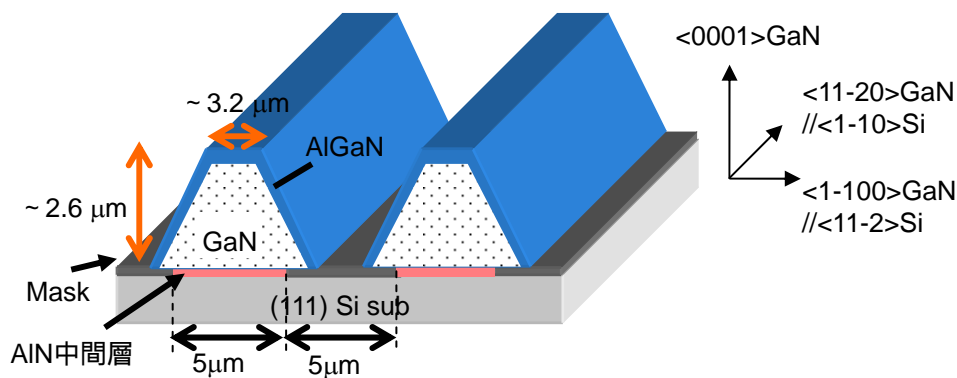


図 4-1 試料構造

表 4-1 成長条件

	AlN	GaN	$\text{Al}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{N}$ (気相比)
TMA [ $\mu\text{mol}/\text{min}$ ]	11.5		13.8
TMG [ $\mu\text{mol}/\text{min}$ ]		73.6	52.6
$\text{NH}_3$ [slm]	0.2	4.0	4.0
V/III ratio	780	2400	2700
Pressure [Torr]	300	300	100, 200, 300, 500
Temp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]	1190	1090	1090
Process time [min]	15	45	10

### 4.3 REM 観察による膜厚分布の検討

図 4-2 に最表面の AlGaIn 薄膜を 200 Torr で作製したときの断面 REM 像を示す。REM 像のコントラストから、Top の(0001)面および両斜面の(1-101)面上に、AlGaIn / GaIn ヘテロ構造が形成されたことが分かる。この試料において、(0001)面の中央部の膜厚は 265 nm、(1-101)面中央部の膜厚が 38 nm 程度であった。

それぞれの試料について、断面 REM 観察を用いて、AlGaIn の膜厚をファセット上の位置の関数として測定した。図 4-3 (a)、図 4-4(a)に(0001)面上の膜厚分布を、図 4-3 (b)、図 4-4(b)に(1-101)面上の膜厚分布を示す。図 4-4 は、リッジ成長の程度を比較しやすいように、図 4-3 の縦軸 (膜厚) を各ファセット上の最大膜厚によって規格化したものである。図 4-3、図 4-4 は、それぞれの図の上部に示した模式図のように、(0001)面については横軸の Position の原点を面の中央に取り、(1-101)面については最上部を原点にとり、それぞれの面にそって軸をとった。

まず、膜厚の絶対値に注目すると、大気圧の結果と同様に、(1-101)面より(0001)面の成長速度が大きくなっていることが分かる。面間の成長速度を比較するために(0001)面の中央部と(1-101)面の中央 ( $d = 1.6 \mu\text{m}$ ) の膜厚比を取ったものを表 4-2 に示す。(1-101)面に対する(0001)面の膜厚比は 6.6 ~ 13 倍であり、これは大気圧成長で得られた値 (表 3-2) と同程度か、やや大きい値となっている。やや大きくなった原因としては、V/III 比の影響が考えられる。3 章の大気圧における実験条件の V/III 比は 6600 ~ 11000 であるのに対し、本章の実験における V/III 比は 2700 とやや低い。一般的に V/III 比が小さいほど c 軸方向の<1-100>方向に対する相対的な成長速度は大きくなることが知られている<sup>1)</sup>。そのため、c 軸方向の相対的な成長速度が大気圧成長の結果と比べて大きくなったものと考えられる。

また、膜厚比は成長圧力を高くするにつれて増加した。特に、500 Torr においては(0001)面の膜厚が(1-101)面の 13 倍と非常に大きくなっている。この原因は、実効的な Al 組成の違いに起因しているものと考えられる。一般に成長圧力が低いほど、TMA と NH<sub>3</sub> の気相反応 (成長に寄与しない反応) が抑制され、高 Al 組成の膜が得られる。4.5 節の実験において、(0001)面上で同程度の Al 組成を得るために、500 Torr においては 300 Torr の 3 倍程度の供給 Al モル分率を必要としており、本節の実験において、500 Torr の試料の Al 組成が 300 Torr の 1/3 程度になっていると推察される。3.3 節で述べ

たように、低 Al 組成の試料ほど(1-101)面に対する(0001)面の膜厚比は大きくなるため、気相反応が多く、実効的な Al 組成の低い 500 Torr の試料において 13 倍という高い膜厚比が得られたものと考えられる。

次に、各圧力で成長した試料の膜厚分布について議論する。300 Torr、500 Torr で作製した試料において、大気圧 MOVPE 法における実験結果と同様に(3.3 節)強いリッジ成長が観察された。すなわち(0001)面と(1-101)面の境界付近に気相原料が集中し、その近傍での成長速度が速くなっているものと考えられる。また、500 Torr の場合には、(1-101)面の下部でも膜厚の厚い領域があることが分かる。

次に 200 Torr においては、リッジ成長の傾向は確認されるものの、300 Torr や 500 Torr と比べるとリッジ成長が弱められていることが確認された。この傾向は(0001)面、(1-101)面の両ファセット上で起こっている。さらに 100 Torr においては、いずれのファセットにおいてもリッジ成長は確認されなかった。以上の結果は成長圧力の低下に伴い、リッジ成長が抑制されることを示唆している。

さらに、500 Torr の試料と 3 章の大気圧 MOVPE の結果と比較を行う。大気圧 MOVPE 法の実験において、500 Torr の試料に供給 Al 組成、成長温度が近い条件の膜厚分布は、図 3-4、図 3-6 の c-2)の結果(TMA 供給量:  $3.9 \mu\text{mol/min}$ 、成長温度  $1100^\circ\text{C}$ )である。図 4-4(a)と図 3-4 c-2)の(0001)面のリッジ成長を比較すると、500 Torr において(0001)面の中央部がリッジ部の 3 - 4%程度薄いのに対し、760 Torr においては 5%程度とやや強いリッジ成長が観察された。大気圧成長と減圧成長の結果は V/III 比が異なるために単純な比較はできないものの、やはり成長圧力の低下とともにリッジ成長が抑制されることが示唆された。この圧力の低下に伴うリッジ成長の顕著な抑制は、気相における拡散場の変化によるものと考えられる。この点について詳しく考察するために、次節において有限要素法を用いた気相の拡散場の数値解析を行った。

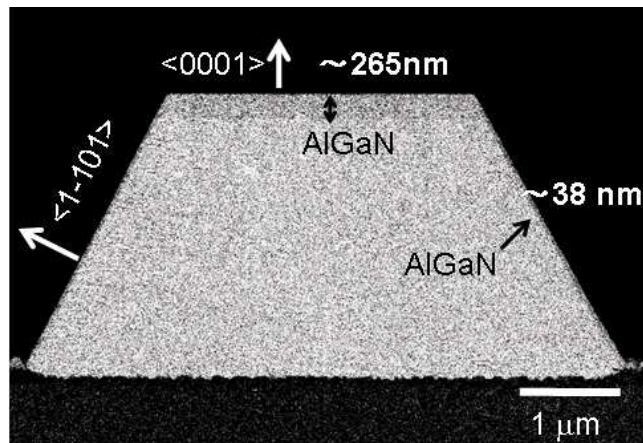


図 4-2 断面 REM 像 (成長圧力 200 Torr)

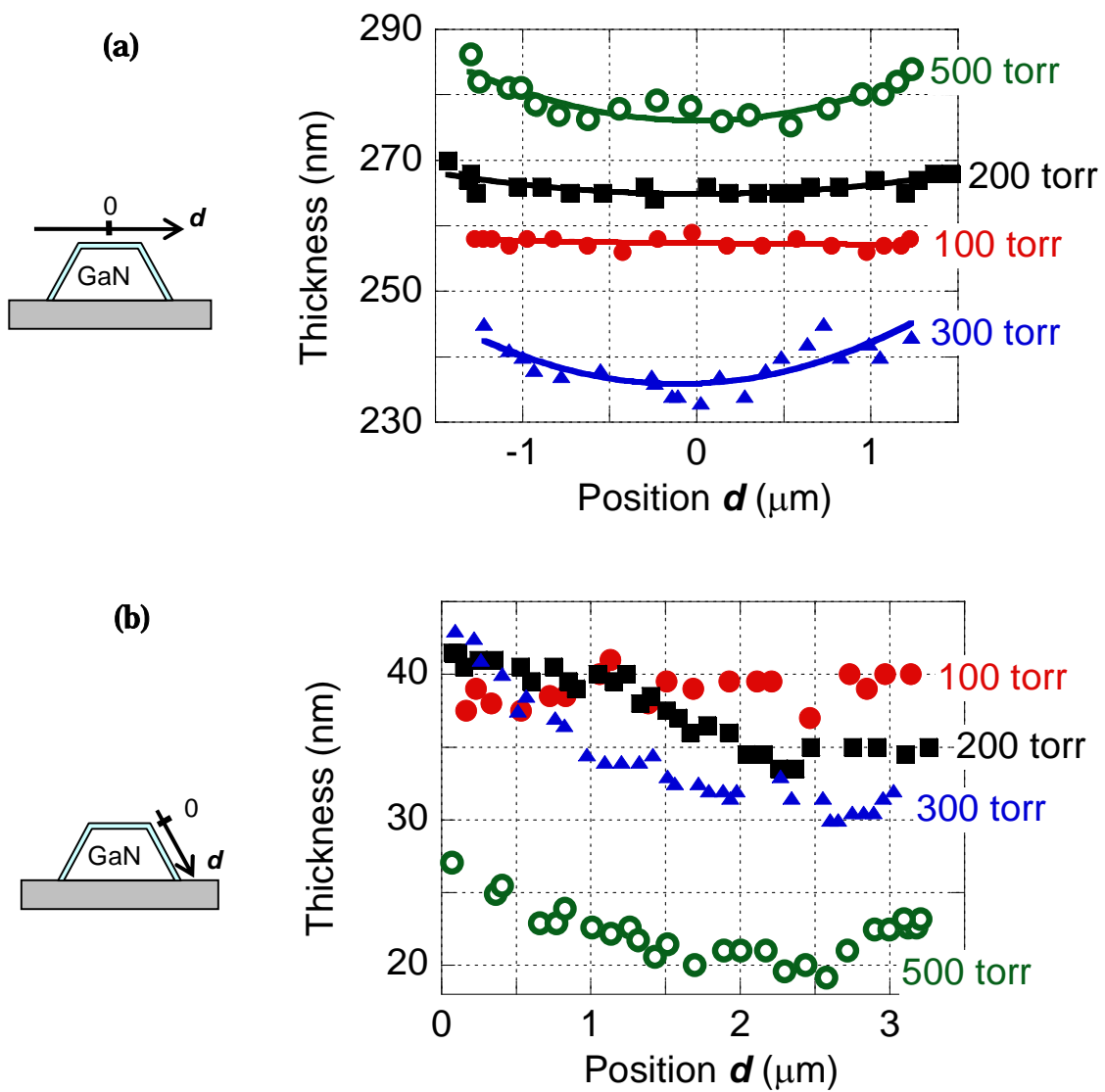


図 4-3 ファセット上での膜厚分布 (a)(0001)面上、(b)(1-101)面上

表 4-2 (0001)面と(1-101)面の中央部の膜厚比

成長圧力 p (Torr)	膜厚比
100	$259/39.5 = 6.6$
200	$266/37.0 = 7.2$
300	$233/32.5 = 7.2$
500	$278/21.5 = 13$

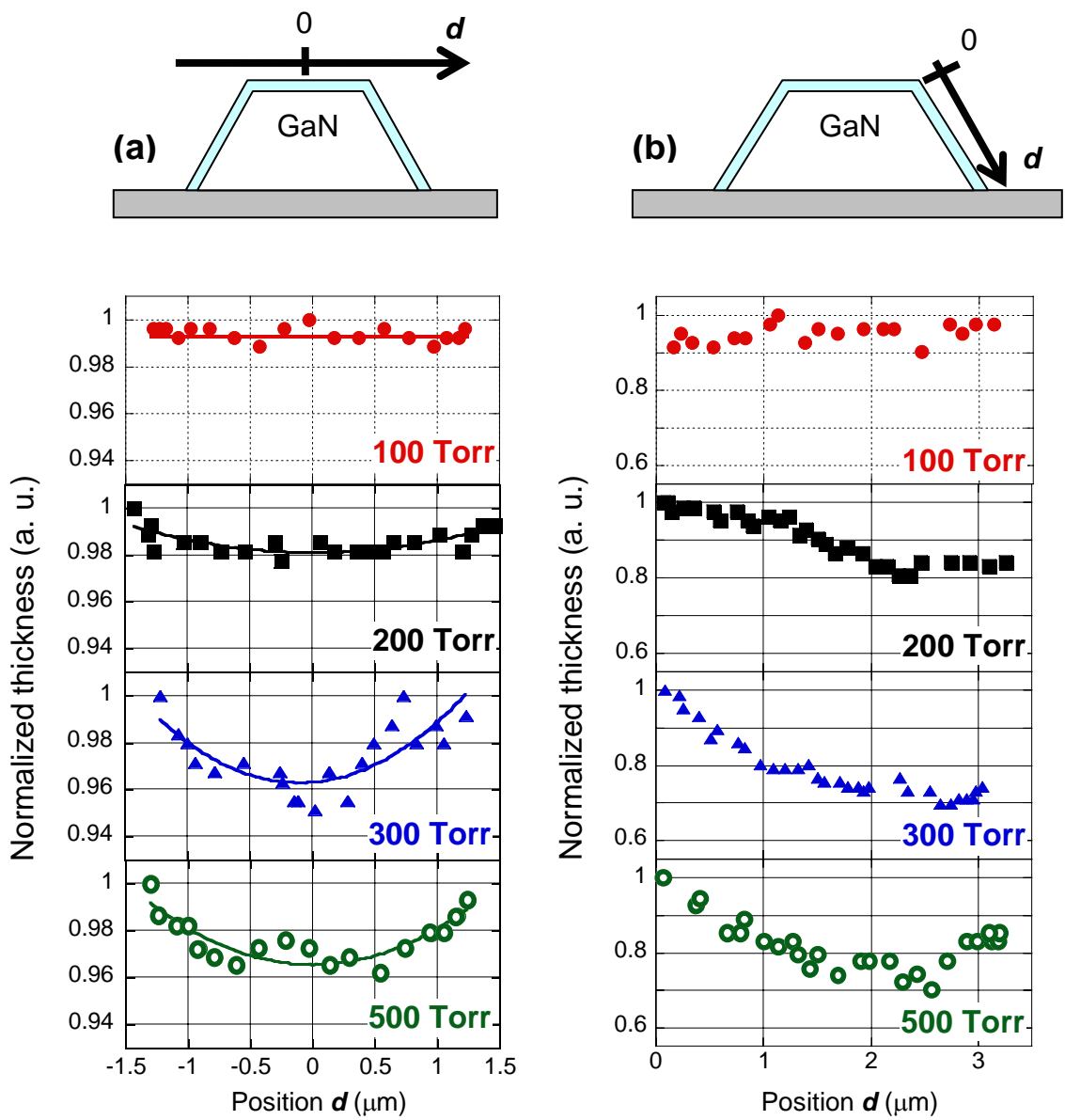


図 4-4 ファセット上での膜厚分布（縦軸を規格化） (a) (0001)面上、(b) (1-101)面上



## 4.4 気相中の拡散現象の数値解析

### 4.4.1 成長圧力が気相場に与える影響

MOVPE 法は、基板上に反応ガスを流して成長を行う方法である。流体力学の観点から、基板表面の流速は気体の粘性によりゼロになり、基板の近傍では流速の遅い領域(速度境界層とよぶ)が形成される。境界層の外側は一定の流速  $U_0$  を持っている。境界層の流速はなめらかに外側の流速に漸近していくので、厳密にはどこが速度境界層かは決めることができないが、 $U = 0.99U_0$  となる点を境界層の高さ  $\delta$  とするなど、いくつかの手法で速度境界層の高さが決められている<sup>2, 3</sup>。

この境界層の内部では、原料化学種は拡散によって基板表面に供給される。基板表面では原料化学種が消費され、その濃度が小さくなる。すなわち、基板から十分離れた場所と基板表面の間には原料の濃度差(分圧差)が生じ、これが拡散の駆動力となる。

4.3 節で観察されたリッジ成長の起源を明らかにするために、有限要素法を用い、この拡散場において 2 次元の拡散方程式を解いた。計算領域と境界条件のモデルを図 4-5 に示す。計算領域の上端の  $z = 100 \mu\text{m}$  に、一定の原料濃度  $C_0$  をおいた。計算領域の高さは、境界層の高さ  $\delta$  より小さく、有限要素のドメインサイズより十分大きくなるように選んだ。計算領域は、両サイドの境界に対して鏡映対称性を有する。例えば  $x = 5$  を軸として計算領域に鏡映操作を施せば、図 4-2 と同じ台形状のファセット構造が浮かび上がる。この対称性を利用し、水平方向に対してはゼロ-フラックス境界条件 (zero-flux boundary condition) を適用した。すなわち、

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0,5} = 0 \cdots (4.1)$$

ファセット表面(固相-気相界面)においては、表面原料濃度  $C_s$  は速度定数  $k$  を用いて次のように書ける<sup>2</sup>。

$$\frac{dC}{dr_{\perp}} = \frac{k}{D} C_s \cdots (4.2)$$

$D$  は拡散係数、 $r_{\perp}$  はファセット表面に垂直な方向の長さを表す。速度定数  $k$  はファセットによって異なり、(0001)面上、(1-101)面上、マスク上でそれぞれ、 $k_C$ 、 $k_F$ 、 $k_M$  とおいた。ファセット間での異なる成長速度は、この速度定数  $k$  の大きさの違いを用

いて表現される。マスク表面は、非常に成長速度の遅いファセットとみなす。すなわち、

$$k_C > k_F \gg k_M \cdots (4.3)$$

表 4-2 に示したように、(0001)面の成長速度は(1-101)面の 7 倍程度であるから、 $k_C$  と  $k_F$  の間の関係もそのようにおいた。(ここでは、 $k_C = 7k_F = 100k_M$  とした。 $k_M$  の大きさの妥当性は 4.4.4 節で議論する) このとき、成長速度  $G$  は次のように表される。

$$G = kC_S \cdots (4.4)$$

すなわち、ファセット表面での濃度分布を知ることができれば、成長速度分布を知ることができる。

数値解析の結果は、 $D/k$  の関数によって表されることが分かった。式(3. 1)にも示したように、拡散係数  $D$  と成長圧力  $p$ 、成長温度  $T$  には以下のような関係がある。

$$D = D_{ref} \left( \frac{p_{ref}}{p} \right) \left( \frac{T}{T_{ref}} \right)^{1.7} \cdots (3.1)$$

ここで、 $T_{ref} = 300 \text{ K}$ 、 $p_{ref} = 760 \text{ Torr}$  における  $D_{ref}$  の値は TMA、TMG それぞれについて、 $0.40, 0.39 \text{ cm}^2/\text{s}$  である<sup>4</sup>。式(3. 1)によれば、拡散係数  $D$  は成長圧力  $p$  に反比例する。すなわち、 $D/k$  の関数としての数値解析結果は、圧力に反比例した結果として解釈できるはずである。

図 4-6 に  $D/k_C = 10^{-4} - 10^1 \mu\text{m}$  に対する、各ファセット表面上の濃度分布を示す。図 4-6(a)の(0001)面上の濃度分布については、図 4-4 の膜厚分布との比較が容易なように横軸の原点に対して折り返して結果を表示した。図 4-6(a)の(0001)面上においては、濃度は中央部よりリッジ部の方が大きくなっており、これまでに観察されてきたリッジ成長の形状と一致している。図 4-6(b)の(1-101)面上においては、(0001)面との境界に近い部分でリッジ成長が起こっており、この点も膜厚分布から得られた結果と同じ傾向である。(1-101)面の裾における濃度分布については、 $D/k_C$  の値によってその様子が異なる。 $D/k_C \leq 10^{-3} \mu\text{m}$  においては、(1-101)面の裾ほど濃度分布は小さくなっているが、 $D/k_C \geq 10^{-2} \mu\text{m}$  においては、(1-101)面の裾において、濃度の高い領域が存在する。後者の(1-101)面の裾におけるリッジ成長は、図 4-4(b)の  $500 \text{ Torr}$  における膜厚分布において観察されている。

$D/k_C$  に対する依存性に着目すると、(0001)面上、および(1-101)面上部のリッジ成長については、 $D/k_C$  の増加と共に抑制されていることが分かる。これは圧力が低くなるほどリッジ成長が抑制されることに対応し、膜厚分布の結果と傾向が一致している。

(1-101)面の裾におけるリッジ成長は、 $D/k_c = 10^{-2} - 10^{-1} \mu\text{m}$  で最も強く、それ以上では  $D/k_c$  の増加と共に抑制されている。

図 4-4 と図 4-6 のリッジ成長の強さを比較すると、300 Torr と 500 Torr の膜厚分布の結果は、 $D/k_c = 10^0 \mu\text{m}$  よりリッジ成長が弱く、 $D/k_c = 10^1 \mu\text{m}$  よりリッジ成長が強いことが分かる。また、100 Torr の結果は  $D/k_c = 10^1 \mu\text{m}$  と同程度かそれ以上であると考えられる。

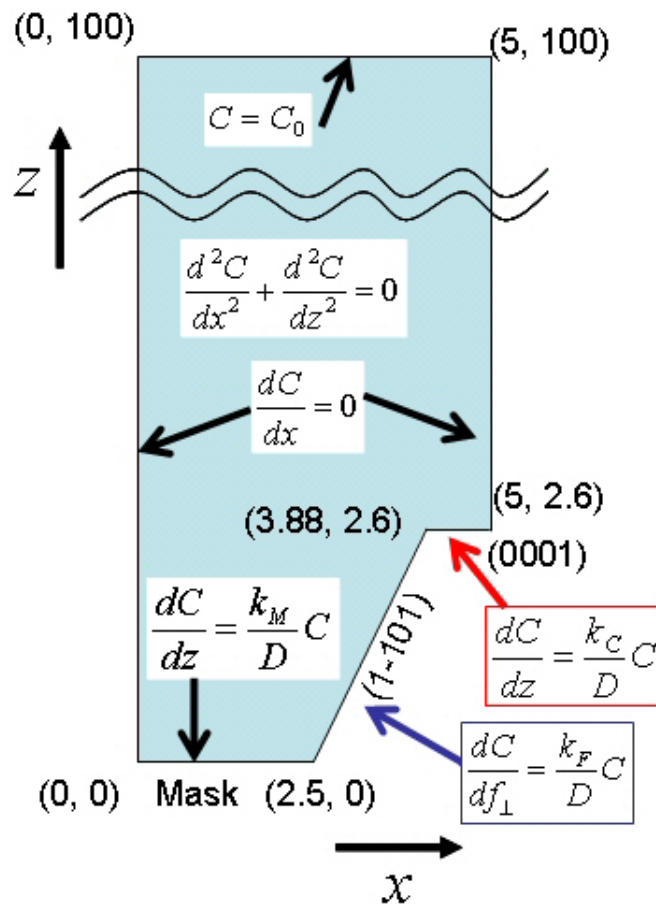


図 4-5 計算領域と境界条件の概略 ( $f_{\perp}$  は(1-101)面に垂直な方向の長さ、単位は $\mu\text{m}$ )

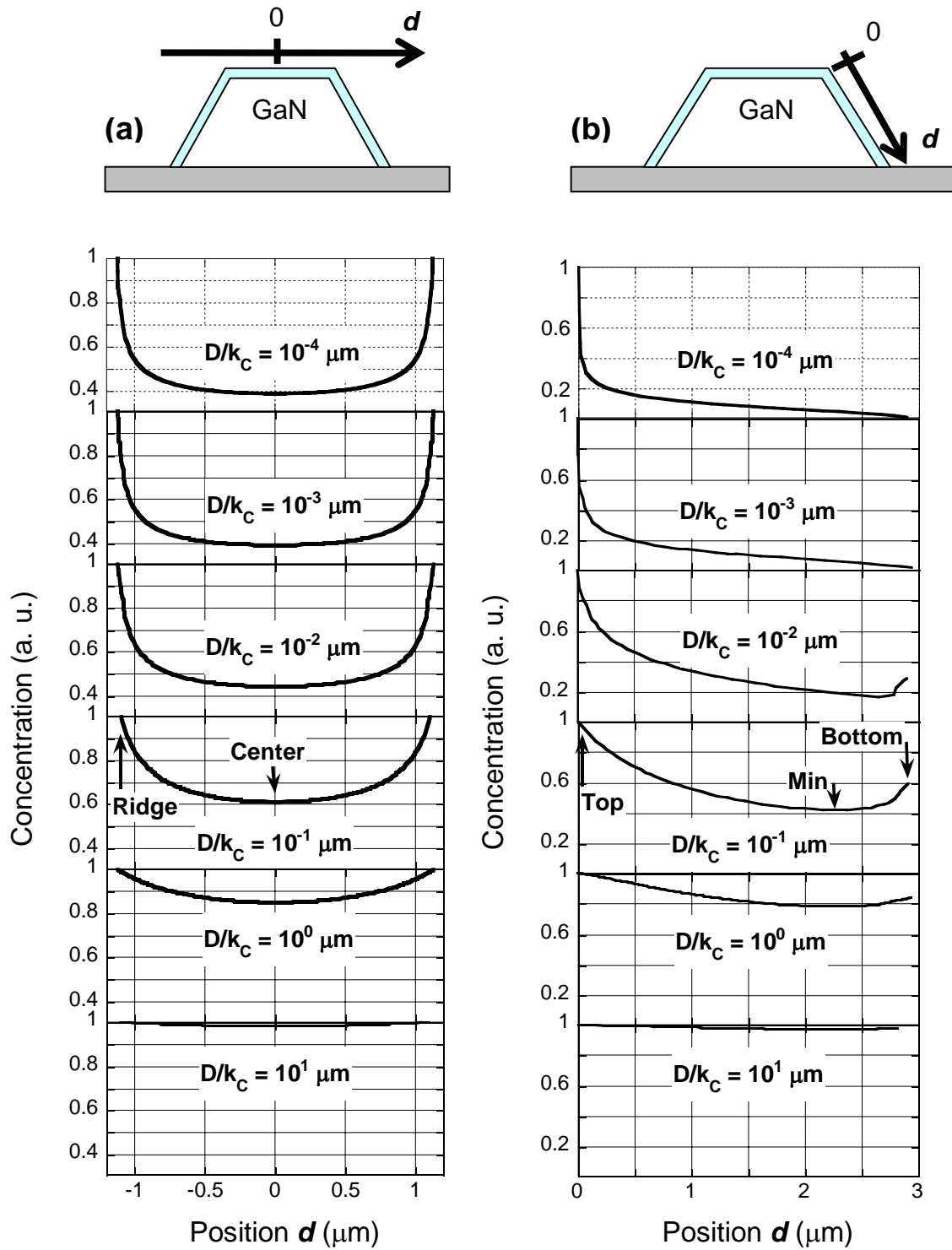


図 4-6  $D/k$  に対する各ファセット表面の濃度分布 (a)(0001)面上、(b)(1-101)面上

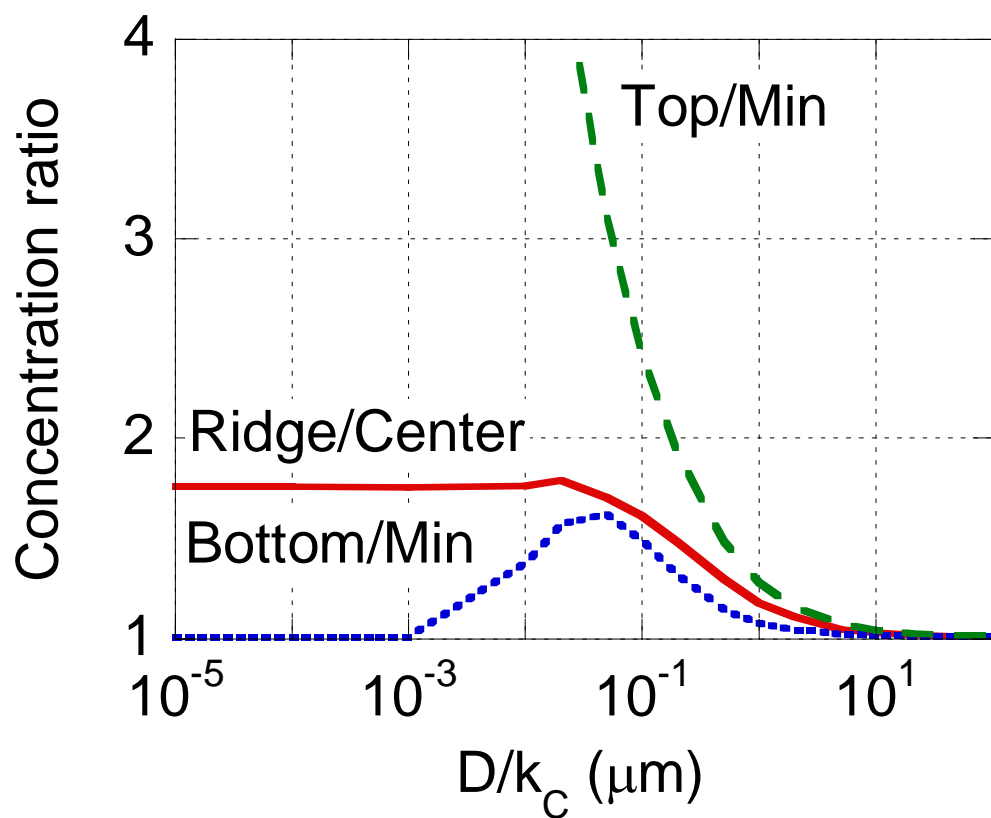


図 4-7  $D/k$  の関数として表された各ファセット上の濃度比（表記は図 4-6 に準ずる）

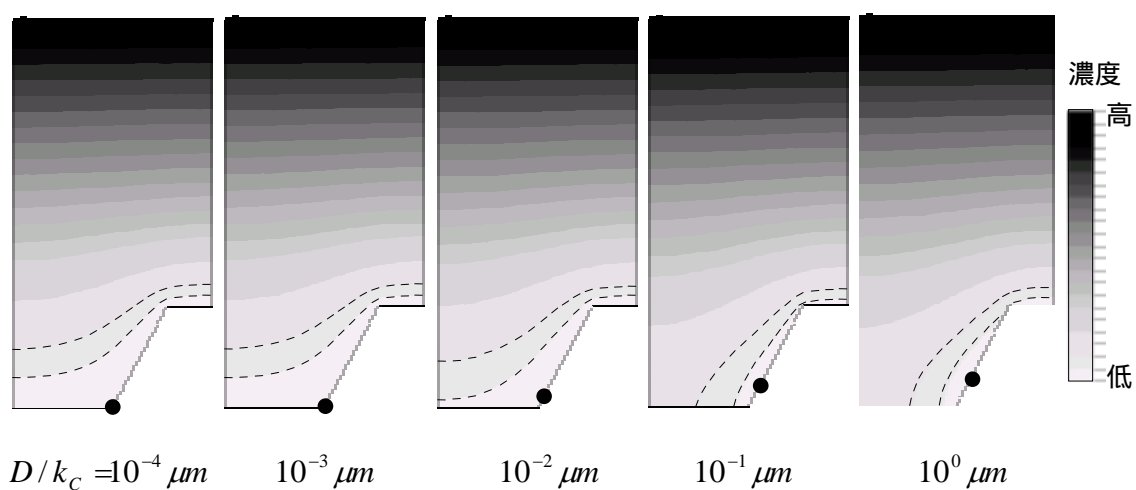


図 4-8  $D/k$  に対する気相中の濃度マッピング  
は濃度の Min 点（図 4-6(b)の Min の位置に対応）

成長圧力の効果について詳細に検討するために、図 4-7 にリッジ成長の強さを  $D/k_C$  の関数として示す。このリッジ成長の強さは、各ファセット上の最小の原料濃度でリッジの濃度を規格化したもので表現している。すなわち(0001)面においては、図 4-6(a)の *Ridge* と *Center* の濃度比をとり、(1-101)面については図 4-6(b)の *Top*、*Bottom* の濃度を *Min* の濃度で規格化した値をとった。これらの値が 1 に近づくほど、リッジ成長は弱められることを意味する。また、図 4-8 に気相中の濃度分布のマッピングの結果を、 $D/k_C$  の関数として示す。

図 4-7 が示すように、リッジ成長の強度は  $D/k_C$  の値、すなわち成長圧力に大きく依存する。図 4-7 は  $D/k_C$  に対して、おおよそ 3 つの成長モードに分けられる。

I)  $D/k_C < 10^{-3} \mu\text{m}$  のとき

このモードにおいては、(0001)面上のリッジ成長の強さは  $D/k_C$  の値に依存しない。この事実は、図 4-8 の  $D/k_C = 10^{-4} \mu\text{m}$  と  $D/k_C = 10^{-3} \mu\text{m}$  の気相の濃度分布を比べたとき、ほとんど変化がないことに対応している。また、このモードでは、(1-101)面の *Bottom* でのリッジ成長は起こっていない。

II)  $10^{-3} < D/k_C < 10^0 \mu\text{m}$  のとき

このモードにおいては、(1-101)面の *Bottom* のリッジ成長が強調される。図 4-8 の  $D/k_C = 10^{-3} - 10^{-1} \mu\text{m}$  の濃度分布に注目すると、 $D/k_C$  の増加と共に等濃度線が(1-101)面に沿うような形に変化していく。原料は等濃度線に垂直に入射するので、マスク上部にあった原料が、 $D/k_C$  の増加と共に(1-101)面へ輸送されるようになることが分かる。図 4-7 に示されるように、(0001)面上のリッジ成長は  $D/k_C$  の増加と共に徐々に弱められていく。

III)  $D/k_C > 10^0 \mu\text{m}$  のとき

両ファセット上でのリッジ成長は、 $D/k_C$  の増加と共に弱められ、 $D/k_C \geq 10^1 \mu\text{m}$  では、ほとんどリッジ成長は起こらない。図 4-8 の  $D/k_C = 10^0 \mu\text{m}$  のとき、等濃度線の形は、ファセットの形状に沿うようになる。これは、原料がファセット上により均一に供給されるようになっていることを意味している。

前述したように、拡散係数  $D$  は成長圧力  $p$  に反比例する。つまり、圧力を 500 Torr から 100 Torr に下げたことで  $D/k_C$  の値が増加し、数値解析の結果が示すように、リッジ成長が抑制される方向に気相場が変化したものと考えられる。図 4-4 の膜厚分布が

ら得られた結果は、上記のモード II)からモード III)への移行し、リッジ成長が徐々に抑制される過程を見ているものと考えられる。

もう少し、この  $D/k_c$  というパラメータについて考えてみる。 $D/k_c$  はこれまで述べてきたように、長さの次元を持つ。この  $D/k_c$  は気相中の特性長（いわゆる拡散長）に相当するとみなせる。すなわち、 $D/k_c$  の値がファセットの幅と同程度あるいはそれ以上になると十分均一な原料供給が起こり、リッジ成長が抑制されたものと考えられる。

#### 4.4.2 成長雰囲気が気相場に与える影響

$D/k_c$  の値によって拡散現象が決まる点を別の角度から検証する。拡散係数  $D$  は成長圧力だけでなく、拡散媒質の種類に大きく依存する。例えば水素雰囲気と窒素雰囲気における TMG の拡散係数を比べた場合、水素中では窒素中の約 3.5 倍である<sup>5</sup>。すなわち、雰囲気ガスに窒素を混合することで  $D/k_c$  の値が小さくなり、リッジ成長が強調されると予想される。

図 4-9、図 4-10 に 300 Torr に水素雰囲気、水素：窒素 = 3：1 の混合雰囲気中で成長した AlGaIn 薄膜の膜厚分布を示す。拡散係数が窒素の混合割合に対して線形に変化すると考えると、混合雰囲気中の拡散係数は水素雰囲気の 0.82 倍となる。比較に用いた水素雰囲気の膜厚分布は、図 4-3、図 4-4 の 300 Torr における結果である。図 4-10 は図 4-9 の膜厚を規格化したものである。図 4-9 において、混合雰囲気中で成長した AlGaIn 層の方がより厚膜になっている。(0001)面の中央部で比較すると水素雰囲気の 1.5 倍程度の成長速度となっている。これは、雰囲気中の水素分圧が低下したことで、水素による AlGaIn 薄膜のエッチング効果が抑制されたためであると考えられる。

図 4-10 において、両者のリッジ成長の強さを比較する。水素雰囲気においては、(0001)面上のリッジに比べ中央部の膜厚が 4 %程度薄い。それに対し、混合雰囲気では 5% 程度とやや強いリッジ成長が観察された。(1-101)面上においても、水素雰囲気において、最も薄い部分が厚い上部の膜厚より 30 %程度薄いのに対し、混合雰囲気中では 40 %程度と、やはりリッジ成長が強調される結果となった。さらに、水素窒素混合雰囲気においては、(1-101)面の裾におけるリッジ成長がより顕著に観察された。すなわち、窒素を混合することで拡散係数  $D$  が小さくなり、気相中の特性長が短くなる方向に(図 4-7

の左の方向に) 気相場が移行して *Bottom* のリッジ成長が現れたものと考えられる。これは前述した予測通りの結果であり、 $D/k_c$  がリッジ成長を支配していることを証明する結果である。

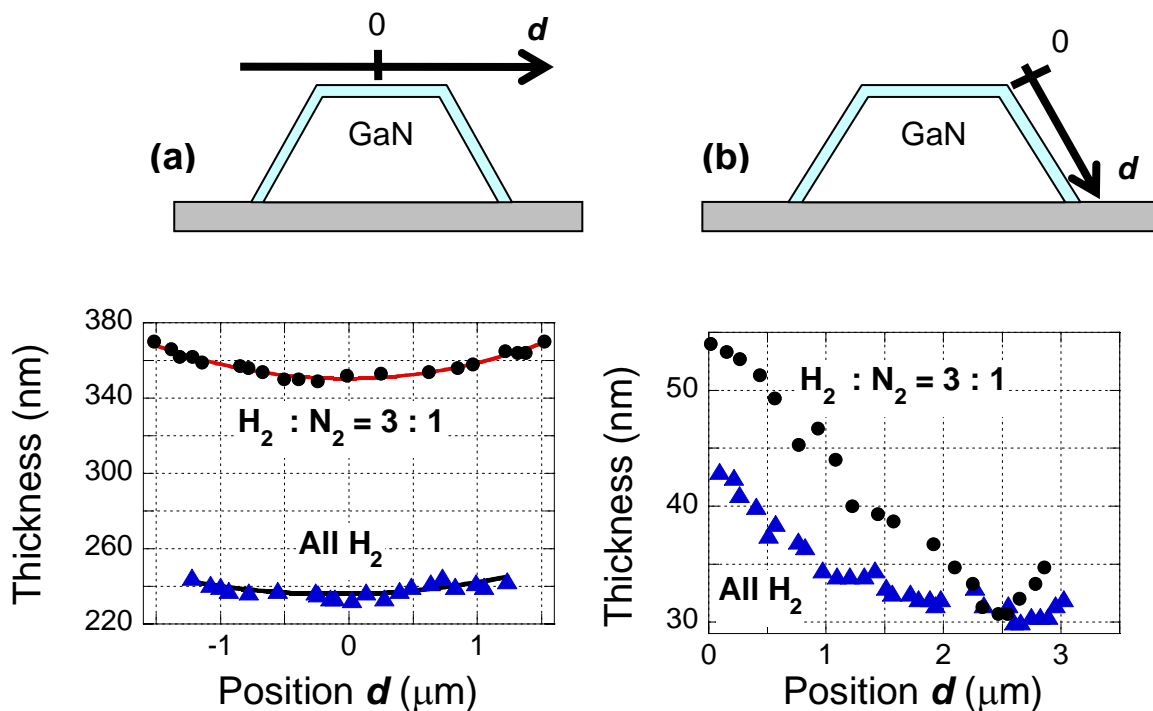


図 4-9 水素:窒素 = 3:1 混合雰囲気と水素雰囲気での AlGaIn 層の膜厚分布 (at 300 Torr)

(a) (0001)面上、(b)(1-101)面上

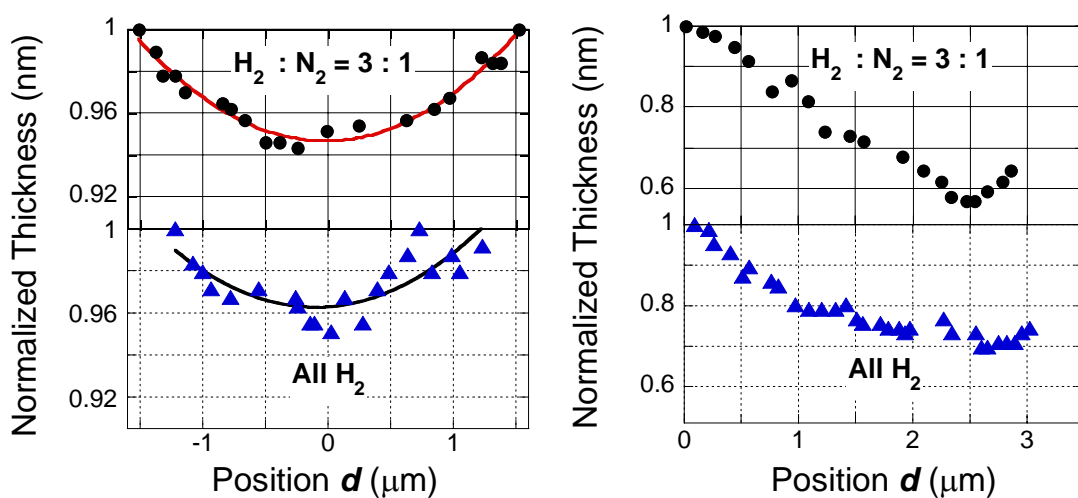


図 4-10 水素:窒素 = 3:1 混合雰囲気と水素雰囲気での AlGaIn 層の膜厚分布 (at 300 Torr)

(a) (0001)面上、(b)(1-101)面上 (図 4-9 の膜厚を規格化)



#### 4.4.3 Al 組成が気相場に与える影響

3.3 節において、高 Al 組成の AlGa<sub>N</sub> ほど強いリッジ成長が起こるという結果が得られた。これは、 $D/k$  のうち、表面での速度定数  $k$  の値の変化を意味している。このことを確かめるために、大気圧 MOVPE 法で成長した AlGa<sub>N</sub> 薄膜の膜厚分布(図 3-3、3-5)と数値解析結果を照合し、 $D/k_C$ 、 $D/k_F$ の値を決定した。実験による膜厚分布と数値解析結果を照合したグラフを図 4-11 に示す。適切に  $D/k_C$ 、 $D/k_F$ の大きさを選ぶことで、実験の膜厚分布と良く一致した成長速度分布が数値解析から一意に得られることが分かった。この結果から  $D/k_C$ 、 $D/k_F$ の値を決定し、Al 組成の関数としてプロットした結果を図 4-12 に示す。横軸の Al 組成は CL ピークエネルギーから決定した(図 3-13 参照)。

$D/k$  の値は Al 組成に大きく依存した。(0001)面上では Al 組成  $X = 0.1$  以下において Al 組成の減少と共に  $D/k_C$  の値が急激に増加し、 $X = 0.05$  に対しては  $4\ \mu\text{m}$  程度であった。 $X = 0.1$  以上では、 $D/k_C$  の値は  $1.5\ \mu\text{m}$  以下でほぼ一定となる。成長温度の異なるデータを同一のグラフに載せているが、3.3 節でも述べたように 1040 と 1100 で  $D$  の値は 8 %程度しか変わらないので、 $D$  の値はほぼ同一と考えて良い。速度定数  $k$  の増加は、反応種が表面により取り込まれやすくなっていることを意味しており、3.4 節の実験から示唆された高 Al 組成の表面ほど Ga 化学種の束縛は強くなる事実と一致する。グラフに対し外挿を施すと、 $X = 0$  すなわち GaN に対する  $D/k_C$ の値は  $10\ \mu\text{m}$  程度であると予測される。この事実は、(0001)面の幅が  $2.5\ \mu\text{m}$  程度の下地の台形 GaN においてリッジ成長が起こっていない事実と一致する。

それに対して、(1-101)面上では(0001)面と同様に Al 組成の増加に伴う  $D/k_F$ の減少が観察された。しかし、 $X = 0.1$  以上においても  $D/k_F$  が大きく減少している点が(0001)面上と異なる。これはファセットの種類によって、Al 組成に対する表面反応の変化が異なることを示唆している。しかし 3 章でも述べたように、この実験においては TMA 供給量を変化させることで Al 組成を変化させているため、V/III 比の変化の影響も含まれている点を考慮する必要がある。 $D/k$  に対する Al 組成の効果と V/III 比の影響を切り離して議論するためには、Al 組成と V/III 比を独立に変化させた試料を作製し、膜厚分布と  $D/k$  の値について別途検討を行う必要がある。

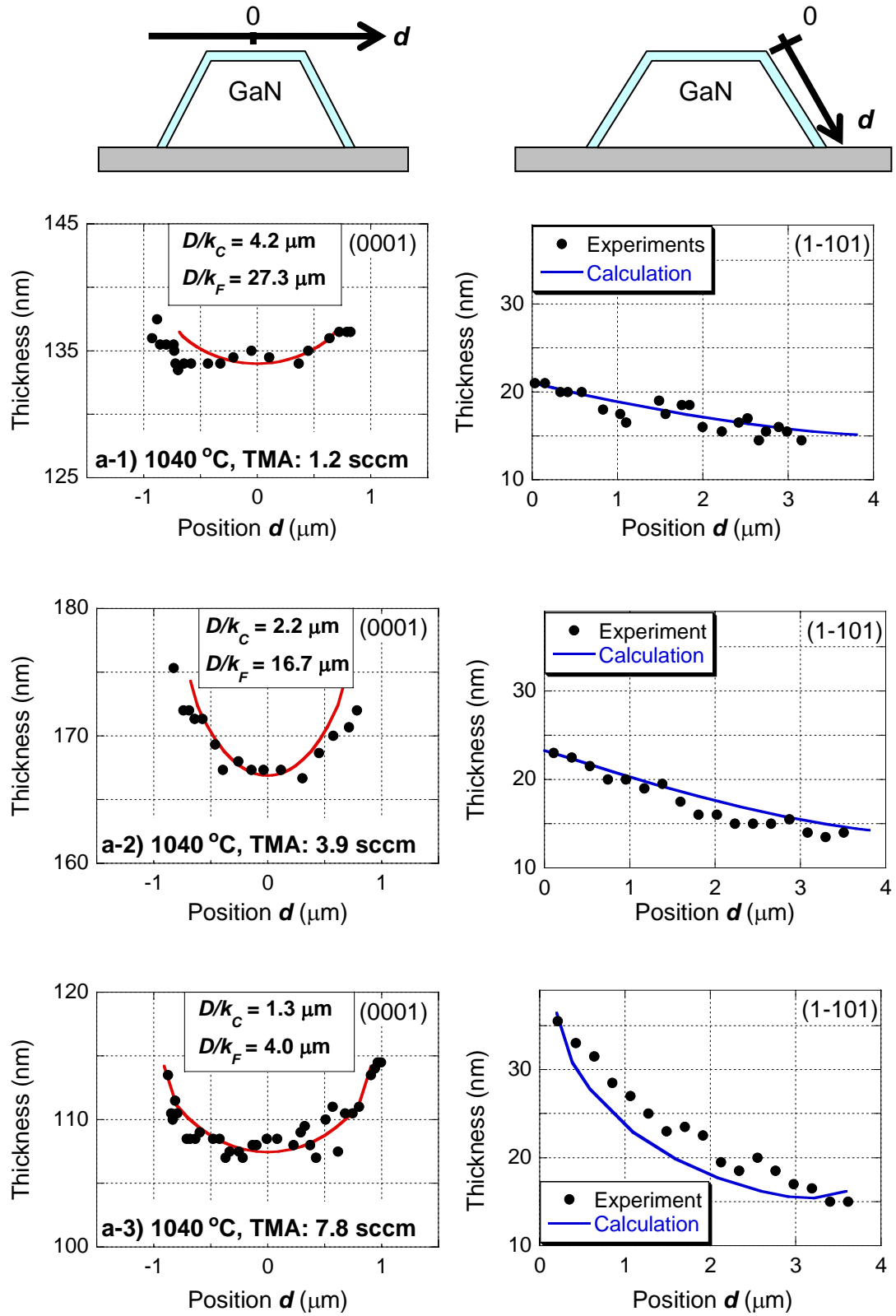


図 4-11 膜厚分布と数値解析の照合と  $D/k$  の値 (左: (0001)面上、右: (1-101)面上)  
(実験データは大気圧 MOVPE 法の膜厚分布 図 3-3、3-5 参照)

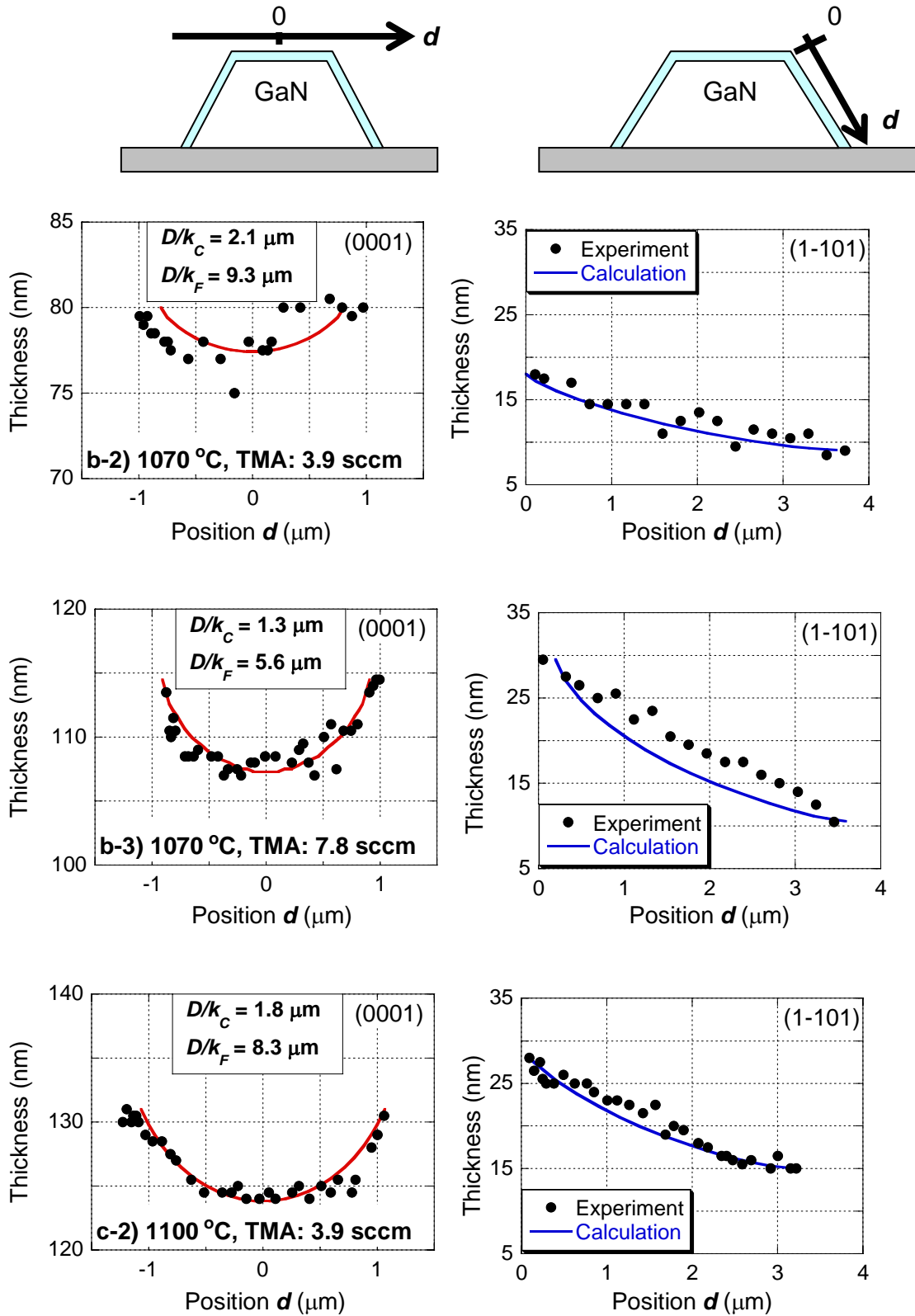


図 4-11 膜厚分布と数値解析の照合と  $D/k$  の値 (左: (0001)面上、右: (1-101)面上)

(前項の続き)

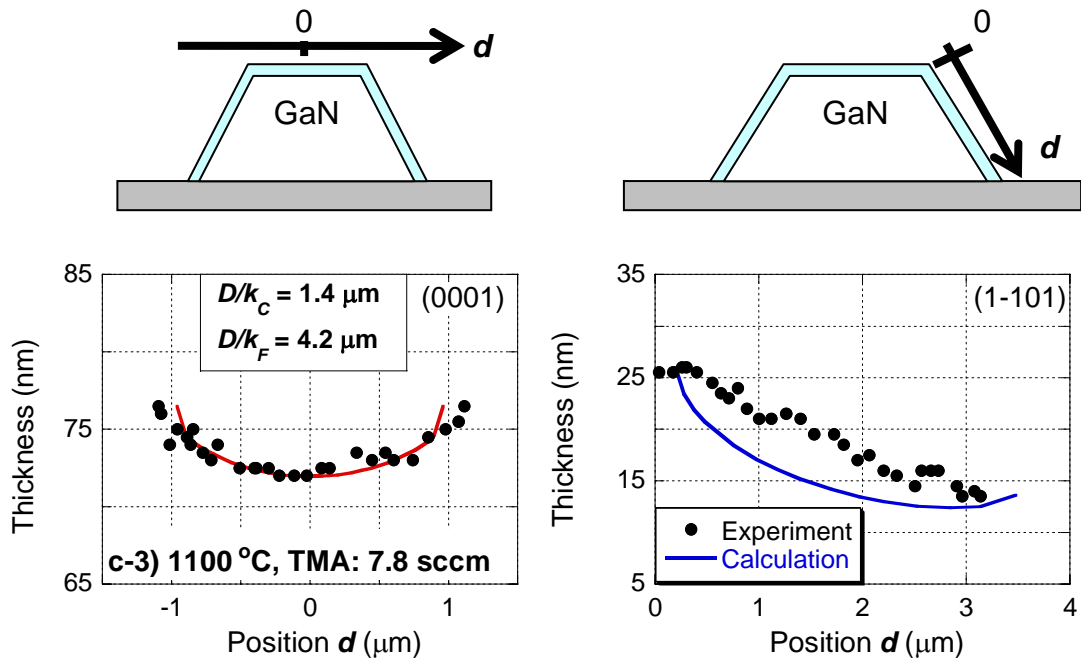


図 4-11 膜厚分布と数値解析の照合と  $D/k$  の値 (左: (0001)面上、右: (1-101)面上)  
(前項の続き)

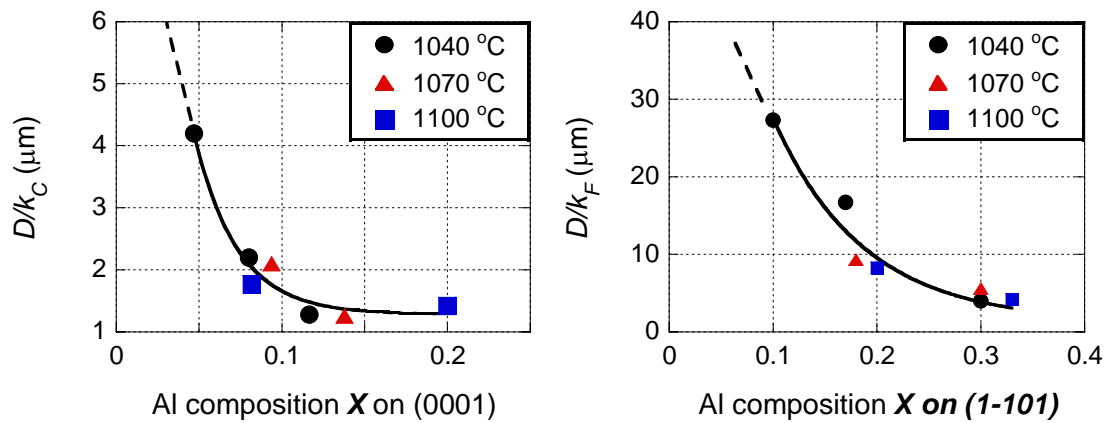


図 4-12 各ファセットにおける  $D/k$  の値と Al 組成の関係  
左: (0001)面、右: (1-101)面 (横軸は CL ピークエネルギーから決定)

#### 4.4.4 マスク上の付着係数が気相場に与える影響

次に、マスク上の付着係数、マスク幅等の形状が混晶薄膜の膜厚分布に与える影響について考察する。気相場の数値解析は、それぞれのファセットにおける膜厚分布の起源をよく説明している。しかし実験においては、(1-101)面の Bottom におけるリッジ成長は観察される場合とそうでない場合がある。大気圧成長の結果においては、Bottom のリッジ成長は全く確認されていない(図 3-6)。逆に減圧成長の結果においては、Bottom のリッジ成長は比較的是っきりと観察されている(図 4-4(b)、図 4-10(b))。4.4.1 節で述べたように、(1-101)面の Bottom のリッジ成長は、マスク表面近傍の気相原料の拡散輸送によって引き起こされる。すなわち、マスク上の付着係数(成長速度、選択性)が Bottom のリッジ成長の大きさを決めているものと予想される。

マスク上の成長速度は他のファセットと同様に、速度定数  $k$  を用いて表現した。4.4.1 節においてはファセット間の速度定数  $k$  の比率を固定し、 $D/k$  の値を変化させたときの気相場の様子について議論した。具体的には(0001)面、(1-101)面、マスク上の速度定数をそれぞれ  $k_C$ 、 $k_F$ 、 $k_M$  とおき、 $k_C = 7k_F = 100k_M$  という比率を実験におけるファセット間(あるいはファセット-マスク間)の成長速度差を参考にして仮定した。実験条件によってこの  $k_M$  の相対値が変われば、Bottom のリッジ成長の形状は変化するものと予想される。

図 4-13 に、 $D/k_C = 1 \mu\text{m}$  の条件で  $k_M$  の値を変化させた場合の(0001)面、(1-101)面上の気相原料の濃度分布の結果を示す。(0001)面上の原料濃度は、 $k_M$  の値を小さくするにつれ( $k_C = 5k_M \sim 1000k_M$ )、若干大きくなる。これは、 $k_M$  の大きいときはマスクに取りれていた原料が、 $k_M$  が小さくなると(0001)面に輸送されることによる。(0001)面上のリッジ成長の形状そのものは、 $k_M$  の値に大きくは依存しないようである。これは、(0001)面のリッジ成長が  $D/k_C$  の大きさによって決まる現象であることを意味している。

(1-101)面上の原料濃度も、(0001)面上と同様に  $k_M$  の値を小さくするにつれて大きくなる。(1-101)面の場合は(0001)面と異なり、マスクと境界を接しているため、マスクとの間で気相原料の輸送が起こりやすく、濃度分布は  $k_M$  の大きさによって大きく変化している。

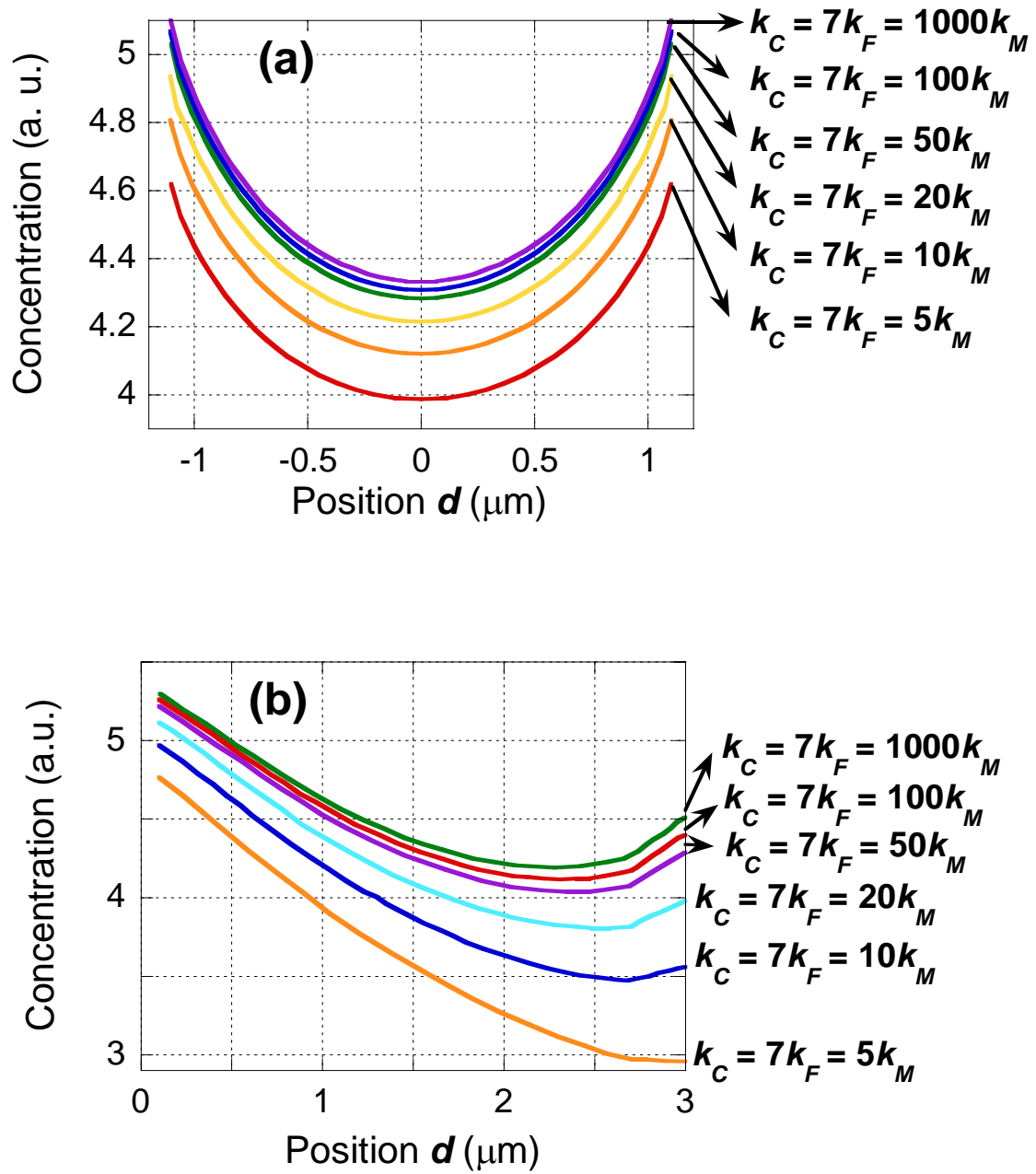


図 4-13 マスク上の速度定数  $k_M$  の大きさに対する各ファセット表面での濃度分布  
 (a) (0001) 面上、(b) (1-101) 面上 ( $D/k_C = 1 \mu\text{m}$  のとき)

### I) $k_M > k_F$ のとき

図 4-13 において、 $k_C = 7k_F = 5k_M$  の場合に相当する。(1-101)面上よりも、マスク上の多結晶の成長速度が大きい、選択性の悪い条件である。この場合、(1-101)面の気相原料がマスク上に輸送されるため、(1-101)面の Bottom でのリッジ成長は起こらない。逆に、(1-101)面裾の膜厚が薄くなる。

### II) $k_M < k_F$ のとき

$k_M$ の減少は、選択性の向上を意味する。 $k_M$ の減少と共に、(1-101)面 Bottom のリッジ成長が強調される。これはマスク上の気相原料が(1-101)面に向かって輸送されるために起こる。この原料輸送に伴い、(1-101)面全体の濃度分布はならされより均一に近づく。

このように、マスク上の速度定数  $k_M$ は(1-101)面の Bottom のリッジ成長に大きな影響を及ぼすことが分かる。この速度定数  $k_M$ は言い換えればマスク上の付着係数を反映していると考えて良い。実験結果を振り返ってみると、大気圧 MOVPE の結果(図 3-6)においては Bottom のリッジ成長は見られず、モード I)に属しているかあるいは  $k_M$ と  $k_F$ の大きさがほとんど同じであると考えられる。逆に減圧成長の結果(図 4-4(b)、図 4-10(b))は、僅かではあるが Bottom のリッジ成長を示しており、モード II)に属する。すなわち、減圧成長の結果の方がマスク上の AlGaIn の付着係数が小さく選択性が向上していることが示唆される。では、両者の間の付着係数の違いの起源は何であろうか？

大気圧成長と減圧成長の大きな実験条件の違いは、AlGaIn 薄膜の成長圧力、V/III 比、成長速度、中間層 AlN の成長条件が挙げられる。マスク上の付着係数に変化を与えたのはこの中のいずれかであると考えられる。

第 1 に、成長圧力は大気圧の実験が 760 Torr であるのに対し、減圧が 100 - 500 Torr である。このうち、200 - 500 Torr で(1-101)面の Bottom のリッジ成長が観察されており、500 Torr でそれが最も顕著であった。それにもかかわらず、760 Torr において (Al 組成、成長温度の異なる) いかなる条件でも、Bottom のリッジ成長が観察されない。これは単純に AlGaIn の成長圧力が原因であるとは考えづらい。成長圧力は、4.4.1 節でも述べたように拡散係数  $D$ に反比例するが、マスク上の付着係数を変化させる要因にはならないと考えられる。

第 2 に、AlGaIn 薄膜の V/III 比であるが、大気圧の実験(3章)が 6600 - 11000 で

あるのに対し、減圧の実験（４章）が 2700 とやや低い。一般に高 V/III 比の方が c 軸に比べてファセット方向（<1-100>方向）の成長速度が大きく、 $k_F$ が大きくなる<sup>1</sup>。すなわち、高 V/III 比の方がマスク上に比べ、(1-101)面上の速度定数も大きくなるわけだから、相対的には  $k_M$ は小さくなると言える。しかし、実験結果は高 V/III 比の大気圧の結果ほど Bottom のリッジ成長が見られず、 $k_M$ が大きくなっていることが示唆される。これは、逆の結果であり、V/III 比を要因として考えることは難しい。しかし、V/III 比によって、直接的にマスク上の付着係数が変化することもあり得ない訳ではないので、さらなる検討は必要である。

第 3 に成長速度の違いを挙げた。成長圧力以外の AlGaIn 作製条件が最も近い大気圧成長の 1100 Torr、TMA 供給量 3.9  $\mu\text{mol}/\text{min}$  の試料（図 3-3 c-2）と減圧成長の試料（図 4-3(a)）の(0001)面中央での AlGaIn の成長速度を比較すると、大気圧成長では 20.7 /sec であるのに対し、減圧成長では 3.9 - 4.6 /sec と大きく異なる。成長速度が小さい方が、相対的に  $\text{H}_2$  によるエッチング効果が大きく、その結果、マスク上の付着係数が実効的に小さくなるものと考えられる。この考えに立てば、成長速度の小さい減圧成長のマスク上の速度定数が小さくなり、Bottom のリッジ成長が現れたと説明することができる。

第 4 に中間層 AlN の成長条件の違いを挙げた。AlN は選択性が悪く、マスク上にも多くの多結晶が堆積する。すなわち、AlGaIn 成長時の選択性とは、 $\text{SiO}_2$  上の付着係数ではなく、 $\text{SiO}_2$  を覆う多結晶 AlN の表面状態が決めている可能性が高い。大気圧成長で用いている中間層 AlN は 760 Torr、V/III 比 14000 であるのに対し（表 3-1）、減圧成長における中間層は 300 Torr、V/III 比 780 と大きく異なる。このように中間層の条件を変えているのは、装置構成の違いに伴い反応炉内の温度プロファイル等が異なり、TMA と  $\text{NH}_3$  の中間反応プロセスが異なるために最適な中間層の条件が異なることによる<sup>6</sup>。この条件の違いがマスク上の多結晶 AlN の表面状態を変えていることは十分にあり得る。この点を確認するために、断面 REM により、マスク上の多結晶 AlN の形状を比較した。図 4-14 にマスク上の断面 REM を示す。(a)が大気圧成長、(b)が減圧成長におけるマスク上の多結晶の断面構造である。ともに  $\text{SiO}_2$  上に凹凸に富んだ多結晶 AlN が成長し、その上に厚さ 50nm 程度のコラム状の GaN / AlGaIn 多結晶が析出している。AlN の膜厚に違いがあるものの、マスク上での多結晶 AlN の形状の違いは両者の間に見られない。断面 REM 像の結果から判断する限り、中間層の成長条件の違いは、



マスク上の表面状態にそれほど影響していないように思われる。

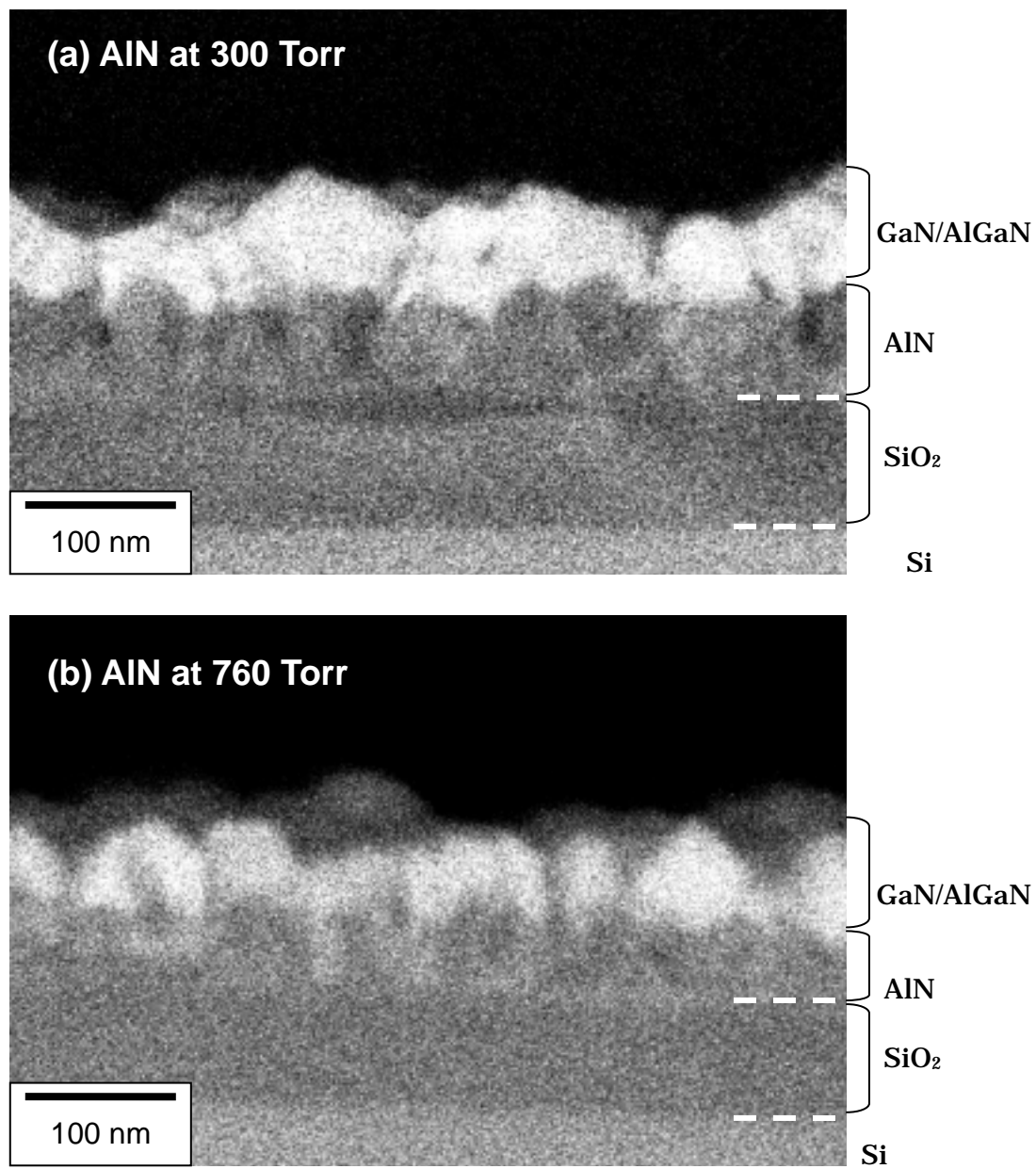


図 4-14 マスク上の多結晶の断面 REM 像

(a) 大気圧成長 (AlN 中間層 at 760 Torr, V/III 比 ; 14000)

(b) 減圧成長 (AlN 中間層 at 300 Torr, V/III 比 ; 780)

以上の考察、検討より、第3に挙げた成長速度の違いがマスク上の実効的な付着係数の違いを生み、大気圧成長と減圧成長で(1-101)面 Bottom のリッジ成長の違いを引き起こしているものと考えられる。しかし、第2に挙げた V/III 比のマスク上の付着係数に及ぼす影響についてはさらなる検討が必要であり、第4に挙げたマスク上多結晶の表面構造の違いに対しては、AFM 等の3次元的な測定と併せたより詳細な議論が必要である。

## 4.5 CL 測定による組成分布の検討

4.3、4.4.1 節より、気相中の拡散に対する圧力の効果は明らかになったものの、成長圧力が表面拡散に及ぼす効果は明らかになっていない。加えて 100 Torr のほぼ均一な膜厚の下で Al 組成の分布の情報が分かれば、気相不均一の影響の少ない状況下で、純粹に表面拡散の効果のみを抽出できるものと考えられる。そこで、本節では 3.4 節と同様の CL による評価手法を用い、圧力が組成分布、表面拡散長にどのように影響を及ぼすかについて検討を行う。

この実験を行う上で注意すべきことは、3.4 節の結果が示すように、Ga 化学種の表面拡散長は Al 組成に大きく依存するという点である。成長圧力を低くすると TMA と  $\text{NH}_3$  の中間反応が抑制され、同じ Al 供給モル分率で成長した場合、高 Al 組成の AlGaIn が得られる<sup>7)</sup>。この効果による表面拡散長の変化と圧力の効果は分離して議論する必要がある。

そこで本節の実験においては、表 4-1 の成長条件の AlGaIn 層の TMA 供給量を成長圧力ごとに適切に変化させ、(0001)面上の平均 Al 組成が  $x \approx 0.13$  となるような試料を作製し、比較を行った。平均 Al 組成の評価方法としては、マクロな表面 CL スペクトルを用いた。それぞれの試料の、4 K での CL スペクトルの結果を図 4-15 に示す。

全ての試料の CL スペクトルにおいて、310 nm 付近に(1-101)面からのバンド端発光と、328nm 付近に(0001)面からのバンド端発光が観察された。(0001)面のバンド端発光ピークから、それぞれの試料の Al 組成を見積もった。表 4-3 に供給した TMA の気相比と得られた試料の(0001)面上の Al 組成の関係を示す。ここで TMA の気相比は  $\text{TMA} / (\text{TMA} + \text{TMG})$  の供給モル分率を表しており、前述したように TMA の供給量

を変えることだけで制御した。表 4-3 に示したように、(0001)面上で  $x \approx 0.13$  の Al 組成を有する AlGaIn 薄膜を各圧力で成長させた。

次に、ファセットの各位置における CL スペクトルのピークエネルギーから、Al 組成の分布を見積もった。異なる成長圧力で成長した試料の Al 組成の分布の結果を図 4-16 に示す。全ての試料において、大気圧成長と同様に不均一な組成分布が観察された。膜厚の均一な 100 Torr の試料においてさえ、組成の分布は均一ではなかった。

全ての場合において、(0001)面のリッジ付近で Al 組成は高く、(1-101)面の上部で Al 組成の低下が観察された。この結果は、Ga 化学種が表面拡散し、(0001)面から(1-101)面へ面間拡散を起こしていることを示唆している。これは、大気圧成長と同等の結果である。

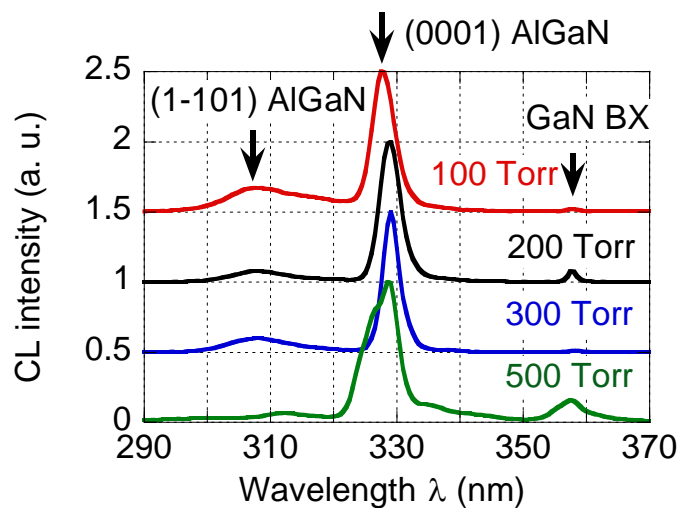


図 4-15 表面 CL スペクトル (at 4 K)

表 4-3 各試料の Al 組成

成長圧力 (Torr)	TMAの気相比	Al組成
100	0.169	0.138
200	0.183	0.130
300	0.240	0.131
500	0.720	0.132

そこで、図 3-12 の Ga Escape モデルに従い、AlGa<sub>0.13</sub>N(0001)面上の Ga 化学種の表面拡散長を見積もった(図 4-17)。組成分布は、大気圧の結果と同様に Ga Escape モデルによって精度良くフィッティングできることが分かった。複数のサンプルについて測定を行った結果を図 4-19 に示す。導出された表面拡散長は全て 0.7  $\mu\text{m}$  程度で、成長圧力にはほとんど依存しなかった。大気圧成長で得られた表面拡散長の結果と比較するために、図 3-16 を用いて内挿を行うことで 1090  $^{\circ}\text{C}$ 、 $x = 0.13$  における 760 Torr の表面拡散長を求めると、0.62  $\mu\text{m}$  という本実験と非常に近い値が得られた(図 4-18)。この結果も図 4-19 の中に併せて示した。これらの事実は、導出された表面拡散長が気相中の化学プロセスに依存せず純粋に表面だけ決まる値であることを示唆している。

リッジ成長の起こっている試料と、そうでない試料の間で表面拡散長がほぼ同じである点は興味深い。なぜなら、リッジ成長が起こっているということは表面の状態が変わっているということで、(0001)面と呼ばれている面内にはそれに伴う多くのステップや、時には(0001)面とは異なる高指数面が出現する可能性があるからである。この点は、表面拡散長を比較する上で懸念される課題であった。しかし、図 4-19 の結果から逆に推察すると、表面拡散長に影響を与えるほどの大きなリッジ成長は起こっていないようである。図 4-4 に示すように、(0001)面におけるリッジ成長は最も顕著な 500 Torr でさえ 4 %程度であった。このリッジ成長が表面の状態を変え、拡散長を変化させてしまうほどの大きさではなかったということであろう。逆に、膜厚変化が(0001)面に比べて大きな(1-101)面については表面の状態が変わっている可能性があり、拡散長を評価には注意を要する。

そこで、上記のような懸念のない膜厚のほぼ均一な 100 Torr の試料に注目し、(1-101)面における表面拡散について評価を行った。図 4-16 の 100 Torr の結果が示すように、(1-101)面上には大きく分けて、2つの Ga の動きが観察された。その概略を図 4-20 に示す。第 1 の Ga 化学種の動きは、前述した(0001)面からの Ga 化学種の面間拡散である。これは、(1-101)面上部での Al 組成の減少によって示されている。この結果は大気圧成長における高供給 Al 組成の試料で得られた結果と同じである。(0001)面から Escape した Ga 化学種は、(1-101)面に全て面間拡散するわけではなく、一部はファセット境界において再蒸発し、残りが面間拡散を起こしているものと考えられる。第 2 は、マスクからの Ga 化学種の表面拡散である。(1-101)面下部における Al 組成の減少がこれに相当する。このような、顕著な表面拡散が起こっているにも関わらず、膜厚が変化

していないのは、表面拡散の影響よりも気相原料の供給バランスが膜厚分布を支配しており、この均一な気相原料の供給の下でステップフロー成長に近い2次元的な成長が起こっているためであると考えられる。これは、面間拡散によってリッジ成長の形が決まるMBEの成長と異なる点である<sup>8)</sup>。

上記の(1-101)面への2つのGa化学種の輸送に注目して、(1-101)面におけるGa化学種の表面拡散長を見積もった。手法は、3.4節と同様に、Al化学種が動かないという仮定に立ち、Al組成でGa組成を規格化したものに、指数関数のフィッティングを行った。その結果を図4-21に示す。図4-21(a)は図4-16の100 Torrの組成分布の結果のうち、左側の(1-101)面に対して、面間拡散とマスク上からのGa化学種の表面拡散に注目してフィッティングを行ったものである。図4-21(b)は右側の斜面に対して同様の操作を施したものである。

その結果、(1-101)面上において、0.46 - 0.63  $\mu\text{m}$  の表面拡散長を得た。この値は、(0001)面上のそれよりやや短い。この拡散長の違いは、ファセット間のAl組成の違いに起因しているものと考えられる。図4-16の100 Torrの組成分布の結果が示すように、(0001)面上のAl組成が $x \sim 0.13$ であるのに対し、(1-101)面上では $x \sim 0.24$ と相対的に高いAl組成となっている。大気圧成長の結果は、(0001)面においてではあるが、Al組成が高いほど表面拡散長は短くなるというものだった(図3-16)。すなわち、高Al組成の(1-101)面において、より短い表面拡散長が得られたものと考えられる。この2つのファセット間の拡散長の違いが、(0001)面から(1-101)面への面間拡散を引き起こしたものと考えられる。

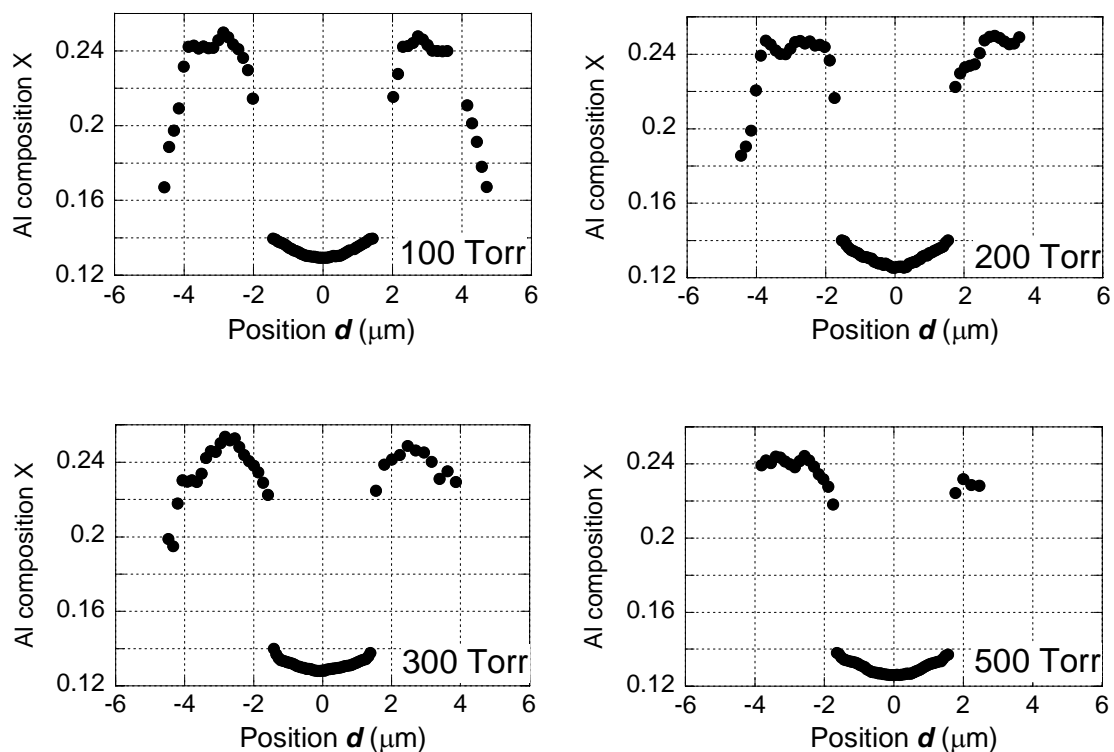


図 4-16 ファセット上での Al 組成の分布

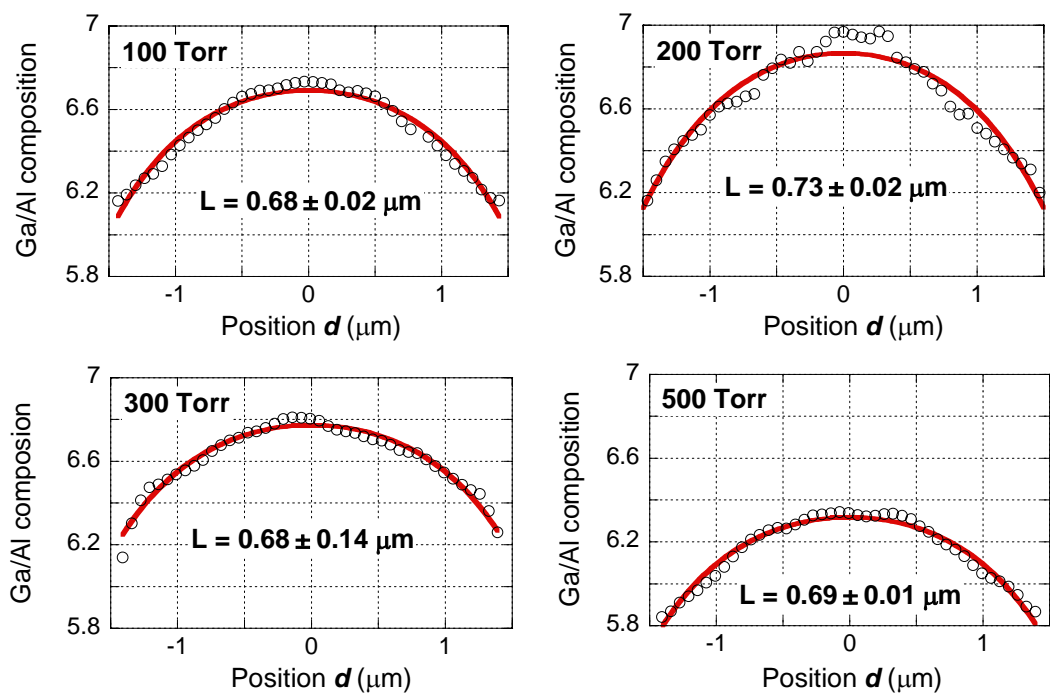


図 4-17 (0001)面上の Ga 化学種の表面拡散長の導出

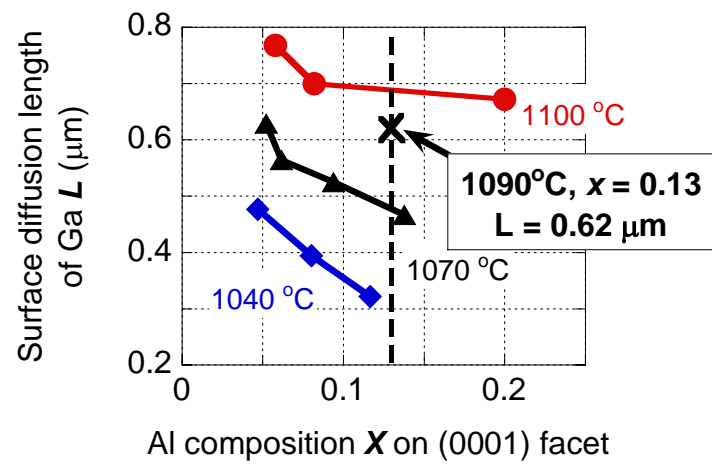


図 4-18 大気圧成長の結果 (図 3-16) に内挿して導出した  
1090 °C、 $x = 0.13$  における表面拡散長

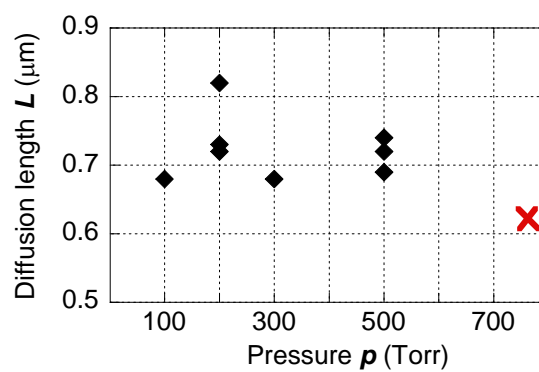


図 4-19 成長圧力の関数としての表面拡散長 (×は図 4-18 の大気圧に内挿した結果)

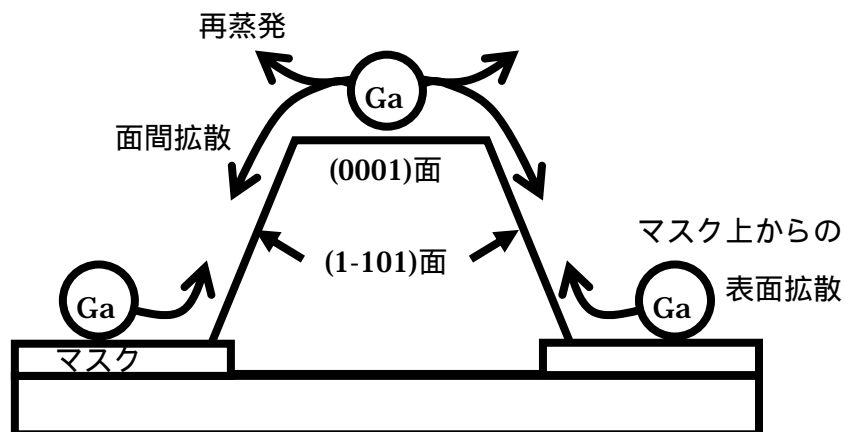


図 4-20 組成分布から示唆される(0001)面上での Ga 化学種の表面拡散の概略

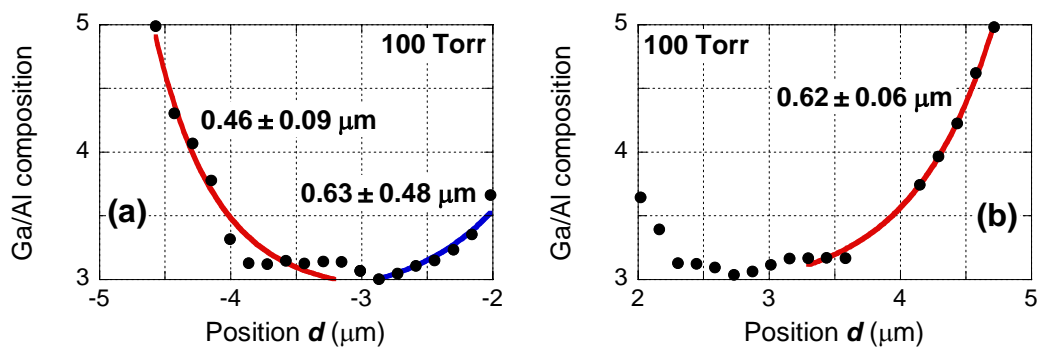


図 4-21 (1-101)面上での表面拡散長 (a) 左側の(1-101)面、(b) 右側の(1-101)面  
 (図 4-16 の 100 Torr の組成分布の結果に対して、面間拡散とマスクからの Ga 化学種の  
 表面拡散に注目してフィッティングを行った)



## 4.6 まとめ

本章では、ファセット上に成長圧力を変化させて AlGaIn 薄膜を作製し、拡散現象がどのように変化するか議論した。成長には、減圧横型 MOVPE 装置を用いた。3 章と同様に各ファセット上での膜厚、組成分布を REM、CL を用いて検討した。加えて、気相原料の拡散輸送について数値解析を行い、リッジ成長と成長圧力の関係について議論した。以下に得られた知見をまとめる。

- 1) (1-101)面に対する(0001)面の膜厚比は、100 ~ 500 Torr で 6.6 ~ 13 倍であり、成長圧力の上昇とともに増加した。特に 500 Torr においては 13 倍と他の試料に比べて大きい結果となった。この原因は、実効的な Al 組成の違いに起因しているものと考えられる。一般に成長圧力が低いほど、TMA と NH<sub>3</sub> の気相反応（成長に寄与しない反応）が抑制され、高 Al 組成の膜が得られる。3.3 節で述べたように、低 Al 組成の試料ほど(1-101)面に対する(0001)面の膜厚比は大きくなるために、実効的な Al 組成の低い 500 Torr の試料において 13 倍という高い膜厚比が得られたものと考えられる。
- 2) 膜厚分布は成長圧力に大きく依存した。500 Torr で成長したファセット上の AlGaIn 薄膜は、(0001)面と(1-101)面の境界付近および(1-101)面の下部において強いリッジ成長を示した。300 Torr においても比較的強いリッジ成長が観察された。200 Torr では、両ファセットのリッジ成長は弱められた。そして、100 Torr においては、均一な膜厚の AlGaIn 層がファセット上に形成された。
- 3) 気相の拡散場の数値解析を行い、リッジ成長の原因と、圧力依存性の原因について検討を行った。気相場は拡散係数  $D$  と速度定数  $k$  からなる  $D/k$  の関数として表現された。この  $D/k$  の値は原料の不均一供給の度合いを表す気相場の特性長であると考えられる。気相場は  $D/k$  の値に対して、3 つのモードに分類された。このうち、 $10^{-3} < D/k_c < 10^0 \text{ } \mu\text{m}$  に対しては、(1-101)面の *Bottom* のリッジ成長が強調され、500 Torr の膜厚分布の結果と同等であった。これより大きい  $D/k_c$  に対しては、その値の増加とともに、両ファセットのリッジ成長は抑制された。拡散係数  $D$  は成長圧力  $p$  に反比例するので、圧力の減少によるリッジ成長の抑制がこのモデルでよく説明された。

- 4)  $D/k$  が気相場に及ぼす効果について検証するため、雰囲気中に窒素ガスを混合し、拡散係数  $D$  を変化させて、水素中で作製した試料と AlGaIn 層の膜厚を比較した。水素：窒素 = 3 : 1 混合ガス雰囲気中では、拡散係数  $D$  は水素雰囲気中の 0.82 倍になると考えられる。確かにその効果を反映して、水素中に比べ、混合雰囲気中で成長した膜において、より強いリッジ成長が観察された。この事実から、拡散係数  $D$  が気相場を支配していることが成長圧力以外の角度から証明された。
- 5) 3.3 節の大気圧 MOVPE 法で作製した AlGaIn 薄膜の膜厚分布の結果から、各試料に対する  $D/k$  の値を導出した。 $D/k$  の値は Al 組成に大きく依存した。拡散係数  $D$  は成長温度を変えても僅かにしか変化しないため、Al 組成の変化に伴う  $D/k$  の変化は速度定数  $k$  の変化を反映したものと考えられる。(0001)面上では Al 組成  $X=0.05$  に対して  $D/k_c$  の値は  $4\ \mu\text{m}$  程度に対し、 $X=0.1$  以上では  $1.5\ \mu\text{m}$  以下と短くなった。この結果に外挿を行うと、 $X=0$  すなわち GaN における  $D/k_c$  の値は  $10\ \mu\text{m}$  程度であり、(0001)面幅  $2.5\ \mu\text{m}$  のストライプでは気相場の特性長が十分長く、下地 GaN がリッジ成長しない事実と一致した。それに対して、(1-101)面上では(0001)面と同様に Al 組成の増加に伴う  $D/k_F$  の減少が観察された。しかし、 $X = 0.1$  以上においても  $D/k_F$  が大きく減少している点が(0001)面上と異なる。これはファセットの種類によって、Al 組成に対する表面反応の変化が異なることを示唆している。
- 6) 気相場の変化にも関わらず、Ga 化学種の表面拡散長は成長圧力にほとんど依存しないことが分かった。これは得られた拡散長が気相の化学反応プロセスに依存せず、表面だけで決まっていることを示唆した。また、膜厚の均一な 100 Torr の試料において、(1-101)面上の表面拡散について検討した。(1-101)面上においては、(0001)面からの面間拡散とマスクからの表面拡散により、Ga 化学種が取り込まれていることが示された。組成の変化にフィッティングすることで、(1-101)面上の Ga 化学種の表面拡散長が導出された。表面拡散長は  $0.46 - 0.63\ \mu\text{m}$  と(0001)面上の  $0.7\ \mu\text{m}$  に比べ、やや短い値が得られた。この拡散長の差が、面間拡散の駆動力となったものと考えられる。

## 参考文献

- 
- <sup>1</sup> A. Strittmatter, S. Rodt, L. Reißmann, D. Bimberg, H. Schröder, E. Obermeier, T. Riemann, J. Christen and A. Krost: Appl. Phys. Lett., **78** (2001) 727
- <sup>2</sup> M.E. Coltrin and C.C. Mitchell: J. Cryst. Growth, **254** (2003) 35
- <sup>3</sup> 田中均 著: エピタキシャル成長のメカニズム、中嶋一雄 編、共立 (2002) p. 103
- <sup>4</sup> W.G. Breiland, M.E. Coltrin, J.R. Creighton, H.Q. Hou, H.K. Moffat and J.Y. Tsao: Materials Science and Engineering, **R 24** (1999) 241
- <sup>5</sup> J. Ouazzani, K.C. Chiu and F. Rosenberger: J. Cryst. Growth, **91** (1988) 497
- <sup>6</sup> A. Hirako, S. Koiso and K. Ohkawa: phys. stat. sol. (a), **203** (2006) 1716
- <sup>7</sup> F. Nakamura, S. Hashimoto, M. Hara, S. Imanaga, M. Ikeda and H. Kawai: J. Cryst. Growth, **195** (1998) 280
- <sup>8</sup> X.Q. Shen and T. Nishinaga: Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993) L1117

## 第5章 (1-101)面上への GaN / InGaN 量子井戸 構造の作製

---

### 5.1 はじめに

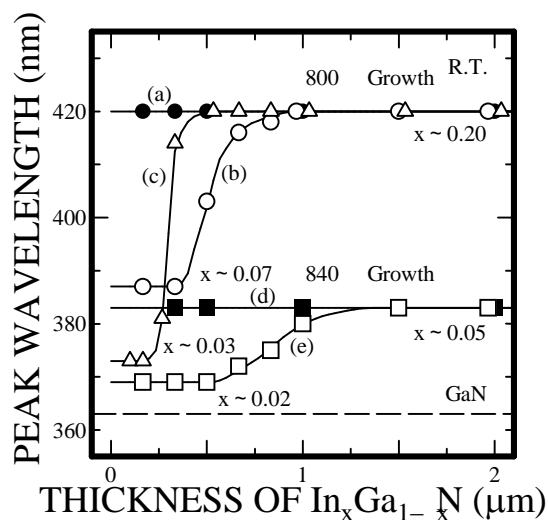
3章、4章では AlGaN 薄膜上での気相、表面での化学種の拡散について述べた。本章では、ファセット上の InGaN 薄膜について同様の検討を行うことを試みた。しかし、AlGaN と異なり、評価においていくつかの問題が生じる。

まず、InGaN は下地層の格子定数に引っ張られ、組成が膜厚と共に変化する組成引き込み効果が知られている<sup>1, 2</sup>。図 5-1 に示すように下地層の種類によっても異なるが、0.2 - 1  $\mu\text{m}$  の範囲で In 組成が急激に増大するのが分かる。このため、AlGaN のように、数百 nm の比較的厚い膜を作製して、測定を行うという手法が通用しない。実際に、LD や LED の活性層等への応用を考えると、数 nm の薄膜で評価する必要がある。そこで、本章では、ファセット上に量子井戸構造を作製し、評価を行うこととした。

もう一つの問題点は、CL の発光ピークがそのままバンドギャップを反映しないことである。すなわち、InGaN はその発光において、組成ゆらぎ<sup>3</sup>や In クラスター形成<sup>4</sup>による局在励起子を介する。図 5-2 に Chichibu らによって提唱されている InGaN の局在励起子モデルを示す<sup>5</sup>。InGaN の局在励起子は In 組成に応じた、数十～数百 meV の大きなエネルギーを有するため、バンドギャップよりも数十～数百 meV 小さいエネルギーでストークス型の発光が起こると予想されている。このため、AlGaN のように適切なボーイングパラメータを与えて発光エネルギーを組成に変換することが難しい。そこで本章では、組成ではなく、発光エネルギーのまま、データを追うこととした。発光エネルギーを見ても、相対的な組成の変化を観察することは可能であると考えたからである。

これらの作製および測定上の困難の他に本質的な課題がある。表面拡散に Ga、In

化学種のどちらが寄与するのか、あるいは両方が寄与するのかである。この点について議論するため、本章では、(1-101)ファセット構造上での発光エネルギーの分布を解析し、詳細な議論を行う。



- (a) ● InGaN(800°C)/AlN/sapphire
- (b) ○ InGaN(800°C)/GaN/AlN/sapphire
- (c) △ InGaN(800°C)/AlGaN/AlN/sapphire
- (d) ■ InGaN(840°C)/AlN/sapphire
- (e) □ InGaN(840°C)/GaN/AlN/sapphire

図 5-1 Shimizu らによって報告された InGaN 薄膜の組成引き込み効果<sup>2</sup>

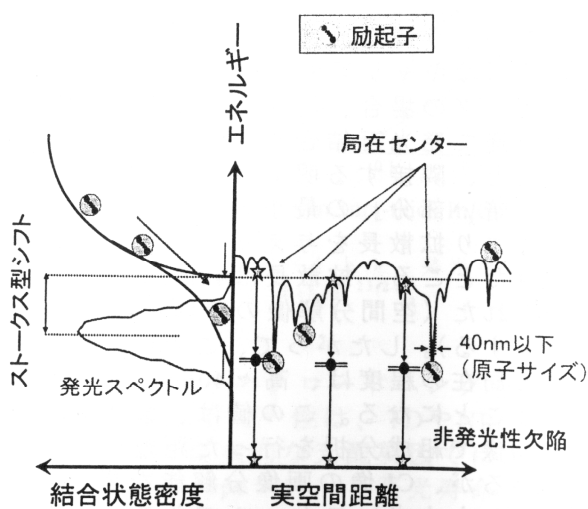


図 5-2 Chichibu らによって提唱されている InGaN の局在励起子モデル<sup>5</sup>

5.2 試料構造と作製条件

図 5-3 に試料構造を示す。(111)Si 基板上に、窓幅 3  $\mu\text{m}$  / マスク幅 3  $\mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  ストライプマスクパターンを形成し、成長用基板とした。ストライプの方向は Si<1-10>方向、成長する GaN の<11-20>方向と一致する。成長には大気圧 MOVPE 装置を用いた。この基板の窓領域に、AlN 中間層を介し、GaN ストライプを選択的に成長させた。この GaN ストライプは、両サイドの傾斜面を(1-101)面で囲まれた、対称的な三角形断面形状を有している。その上に、GaN/InGaN/GaN の量子井戸を、井戸層の TMI 供給量を 7.1 - 17.8  $\mu\text{mol}/\text{min}$  と、変化させて作製した。TMG、 $\text{NH}_3$  の供給量は固定した。成長温度、原料供給量等の成長条件の値を表 5-1 に示す。

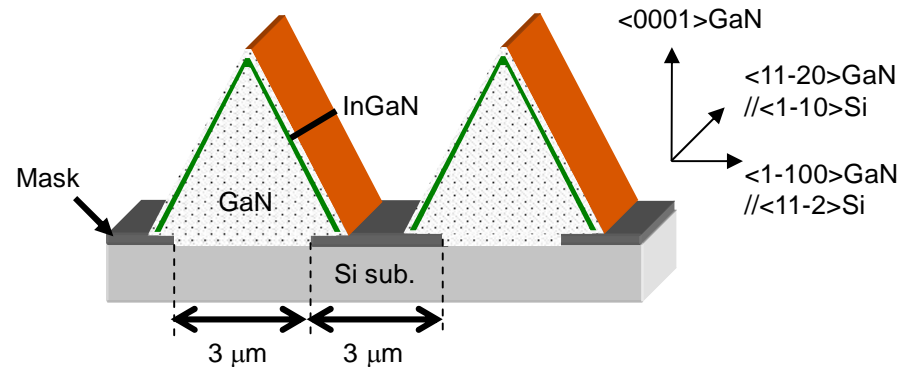


図 5-3 試料構造

表 5-1 成長条件

	AlN intermediate layer	GaN	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	GaN
TMA ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )	3.9			
TMG ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )		14.4	3.6	3.6
TMI ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )			7.1-17.8	
$\text{NH}_3$ (slm)	2.5	2.5	4	4
V/III ratio	29000	6200	-	50000
Growth Temp. ( )	1200	1070	800	800
Growth Time (min)	5	29	0.5	0.5

### 5.3 断面および表面からの CL 測定

図 5-4 に TMI 供給量  $14.2 \mu\text{mol}/\text{min}$  で作製した試料の断面 SEM 像、4 K における断面 CL 像および断面 CL スペクトルを示す。InGaN 薄膜が非常に薄いため、SEM 像や REM 像のコントラストからその膜厚は判断できなかった。井戸層を同条件で成長した試料について透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行ったところ、(1-101)面の中央で 3 nm 程度の膜厚が見積もられた (図 5-5)。しかし、その膜厚分布については明瞭な結果が得られていない。Khatsevich らは(1-101)面で囲まれた GaN 六角錘ピラミッド構造上に InGaN 量子井戸を成長し、TEM 観察よりその膜厚分布が下部から上部に向かってほぼ線形に厚くなっている様子を報告している<sup>6</sup> (図 5-6)。これは本研究の AlGaIn 薄膜で得られた結果と一致しており、気相原料の拡散に伴う不均一な原料供給によるリッジ成長を示唆している。本実験においても、このようなリッジ成長が引き起こっている可能性があり、今後検討が必要である。

図 5-4(c)の断面 CL スペクトルは、高エネルギー側から順に、3.476 eV に下地 GaN の DBE の発光ピーク、3.303 eV に GaN の Donor-Acceptor Pair (DAP)からの発光ピークが、そして 2.8 - 3.2 eV にかけてブロードな InGaIn の発光が観測された。InGaIn の発光スペクトルは、(1-101)面のバンド端発光と思われる 3.085 eV と 2.93 eV の肩から構成されている。この 2.93 eV の肩であるが、図 5-4(b)の CL 像に示すように、三角形の頂点からの発光である。ストライプ方向に対してこの発光を観察するために、同じエネルギーでの表面 CL 像を図 5-7 に示す。長さ方向に若干のムラはあるものの、細線状の発光が観察された。これは三角形の頂点に量子細線 (Quantum Wire ; QWR)、あるいは量子ドット (Quantum Dots ; QDs)の集合が形成されたことを示唆している。同様の手法による QWR 作製の試みは、Wang らによって報告されている<sup>7</sup>。

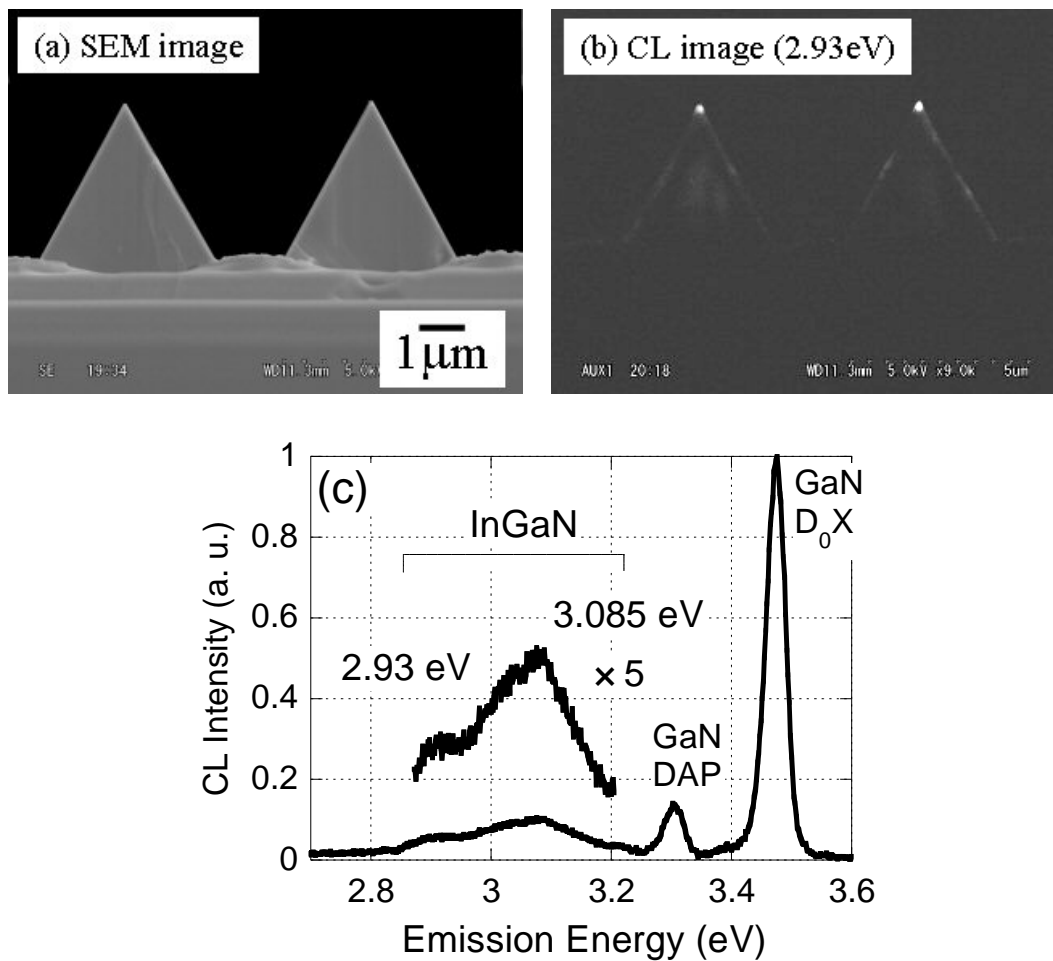


図 5-4 (a) 断面 SEM 像、(b)  $E=2.93$  eV における断面 CL 像  
(c) 断面 CL スペクトル (at 4 K) (TMI 供給量:  $14.2 \mu\text{mol/min}$  のとき)

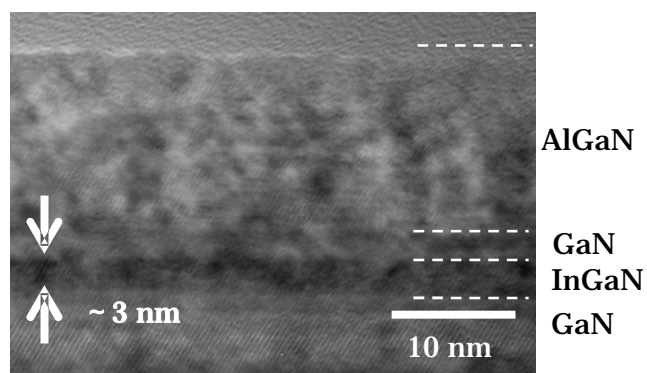


図 5-5 (1-101)面中央部の断面 TEM 像  
(TEM 観察しやすくするために、最表面に AlGaN 層をキャップしている)



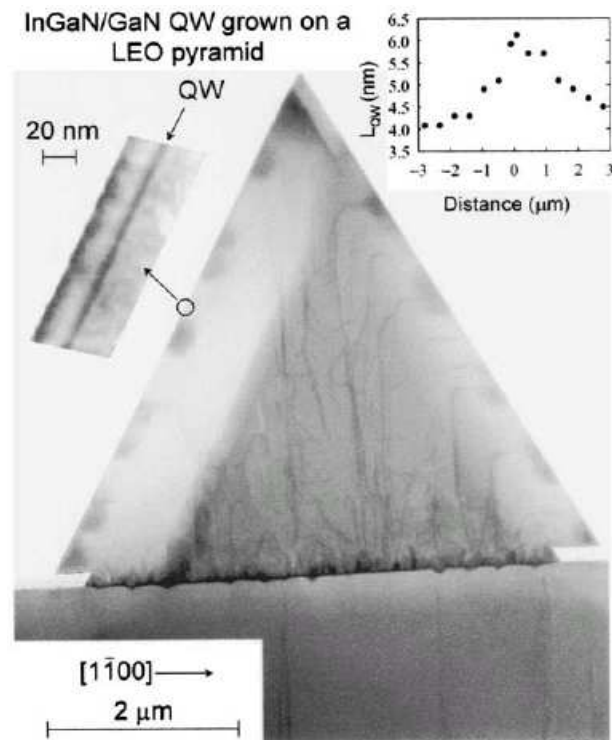


図 5-6 Khatsevich らによる GaN / InGaN QW の TEM 像  
およびファセット上の膜厚分布<sup>6</sup>

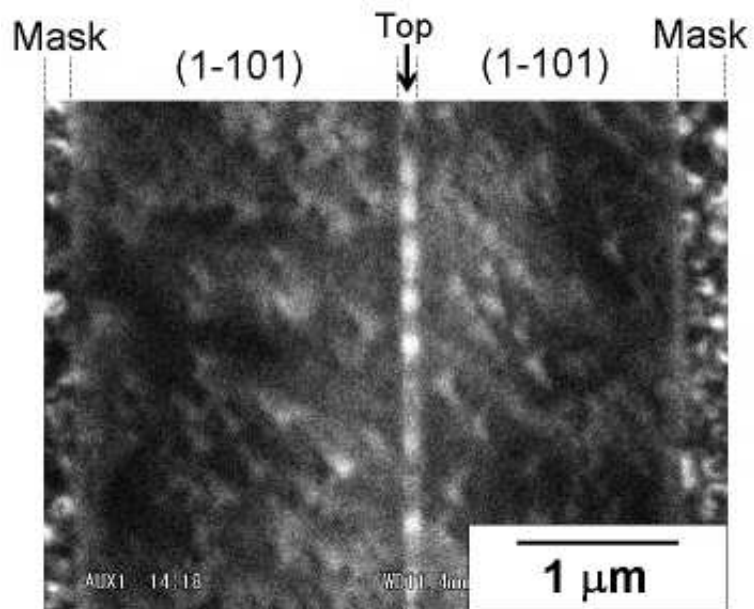


図 5-7  $E = 2.93$  eV における表面 CL 像 (at 4 K)

前述したように、(1-101)面からの発光はブロードであった。これは、In 組成の面内不均一を示唆している。そこで、3.4 節と同様に発光スペクトルのピークをファセット上の位置の関数として測定した。その結果を発光位置とエネルギーに対する発光強度マッピングとして図 5-8 に示した。グラフの縦軸は発光エネルギー、横軸が概念図に対応するファセット上の位置、そして発光強度をグレースケールで表示した。TMI の供給量によってスペクトルの分布は異なった。また、 $7.1 \mu\text{mol}/\text{min}$  のサンプル以外は、発光エネルギーがファセット上ではっきりと分布している。

まず、スペクトル形状を比較するために、図 5-8 のマッピングにおいて位置  $d = 1.5 \mu\text{m}$  におけるスペクトルを抽出したものを図 5-9 に示す。TMI 供給量  $7.1 \mu\text{mol}/\text{min}$  のとき、スペクトルの形状は対称なガウス関数に近い形をしている。TMI 供給量を  $10.7 \mu\text{mol}/\text{min}$  に増やしてもピークエネルギーはほとんど変わらないが、低エネルギー側にテイルをもったよりブロードなスペクトルに変化する。それ以上の TMI 供給量では、In 組成の増加を反映して発光ピークは低エネルギー側にシフトする。TMI 供給量  $10.7 \mu\text{mol}/\text{min}$  以上では、どのスペクトルも低エネルギー側にテイルを有している。このテイルは、(1-101)面上においても In 系混晶特有の励起子の局在を反映した発光が起こることを示唆している<sup>5</sup>。

$d = 1.5 \mu\text{m}$  における CL スペクトルの半値幅を比較すると、TMI 供給量が 7.1, 10.7, 14.2,  $17.8 \mu\text{mol}/\text{min}$  の試料に対してそれぞれ、130, 234, 153, 181 meV であった。Ueda らは、(11-22)面上に井戸幅 3.4nm の InGa<sub>0.5</sub>N MQW を作製し、発光波長 428 nm (2.897 eV) で 157 meV の PL 半値幅 (測定温度 10 K) を得ている<sup>8</sup>。本研究においてこれと発光エネルギーの最も近い TMI 供給量  $17.8 \mu\text{mol}/\text{min}$  の試料の CL 半値幅は上述したように 181 meV なので、(11-22)面と同程度の値である。この事実は、(1-101)面上でも、(11-22)面上でも同程度の組成揺らぎと、それに伴う局在的な発光メカニズムが存在することを示唆している。

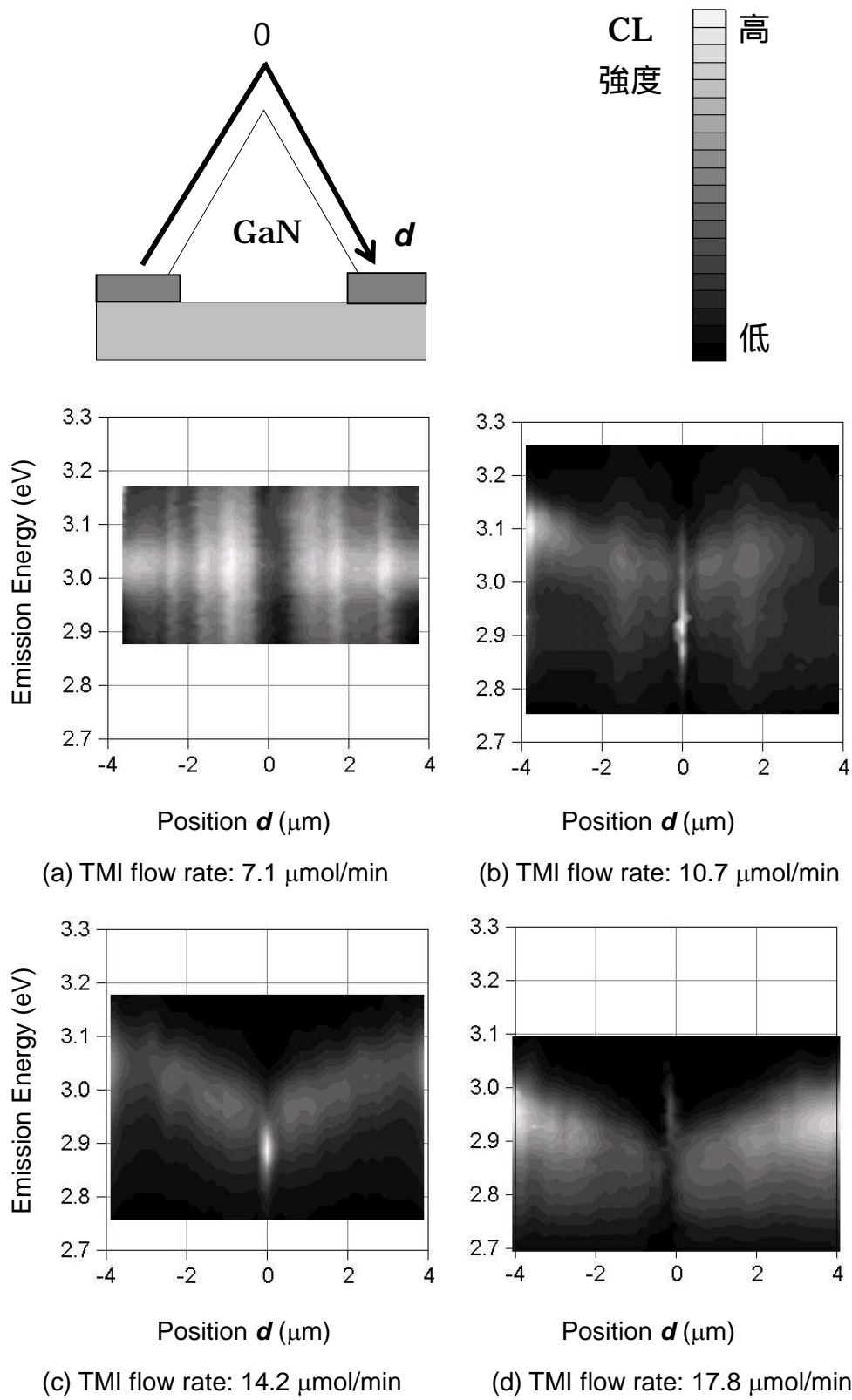


図 5-8 発光エネルギー、位置の関数としての CL 強度マッピング

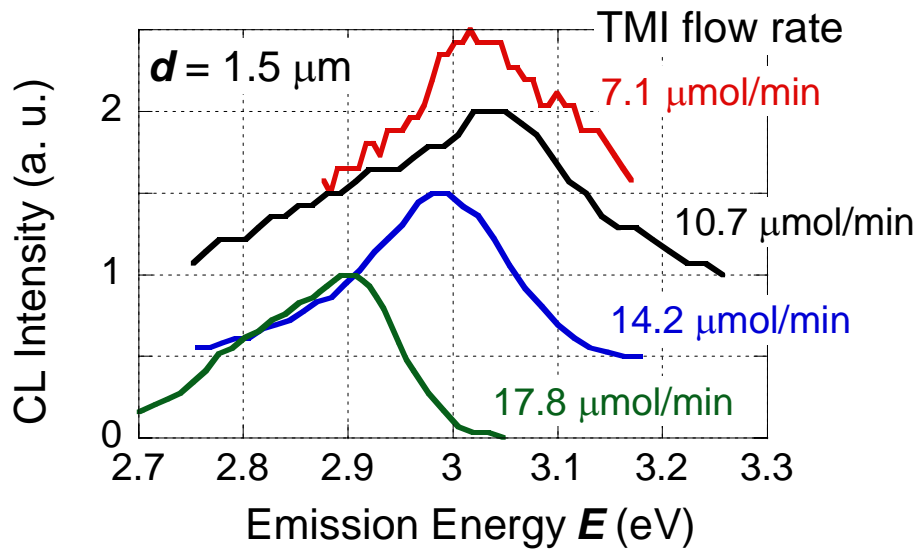


図 5-9  $d = 1.5 \mu\text{m}$  における CL スペクトルの比較 (at 4 K)

図 5-10 に、図 5-8 に示したマッピングにおける InGa<sub>N</sub> 発光のピークエネルギーをファセット上の位置の関数として示す。TMI 供給量  $7.1 \mu\text{mol/min}$  のときには、ファセット上での発光エネルギーは均一であった。これに対し、TMI 供給量  $10.7 \mu\text{mol/min}$  以上の条件では、発光エネルギーはトップに近いほど低くなった。この原因についてはいくつか考えられる。以下にそれらを列挙して可能性について検討を行う。

第 1 の原因は、量子井戸幅の分布である。InGa<sub>N</sub> のリッジ成長に伴い、(1-101) 面のトップ近傍で井戸層の膜厚が増加し、そこにおける発光エネルギーが低くなったという考えである。リッジ成長自体は他研究機関の報告も考慮すると<sup>6, 9</sup>、十分に起こりうる。しかし、この効果だけでは、TMI 供給量の少ないところで発光エネルギーの分布がなくなることを説明できない。

第 2 の原因は、In 組成の分布である。すなわち、In あるいは Ga 化学種が、または両者が同時に、表面拡散を起こすことにより、面内での In 組成に分布が生じるという考え方である。実際に、Khatsevich らは、本研究と同様のファセット構造上に InGa<sub>N</sub> 量子井戸を作製し、その組成がファセットの Bottom で  $x \approx 0.10$ 、Top で  $x \approx 0.18$  と変化していることを報告している<sup>6</sup>。発光エネルギー分布はファセットのトップに近いところで大きく変化しているので、表面拡散を介したトップでの化学種のやりとりが、組成分布を決めているものと考えられる。この観点に立つと、

Ga 化学種がファセット上部へ向かって表面拡散し、トップから再蒸発している  
 In 化学種がトップから供給され、ファセット下部へむかって表面拡散している  
 のいずれかが考えられる (図 5-11)。 、 のいずれであるかは、両者の化学種の拡散長の大きさが争点になる。

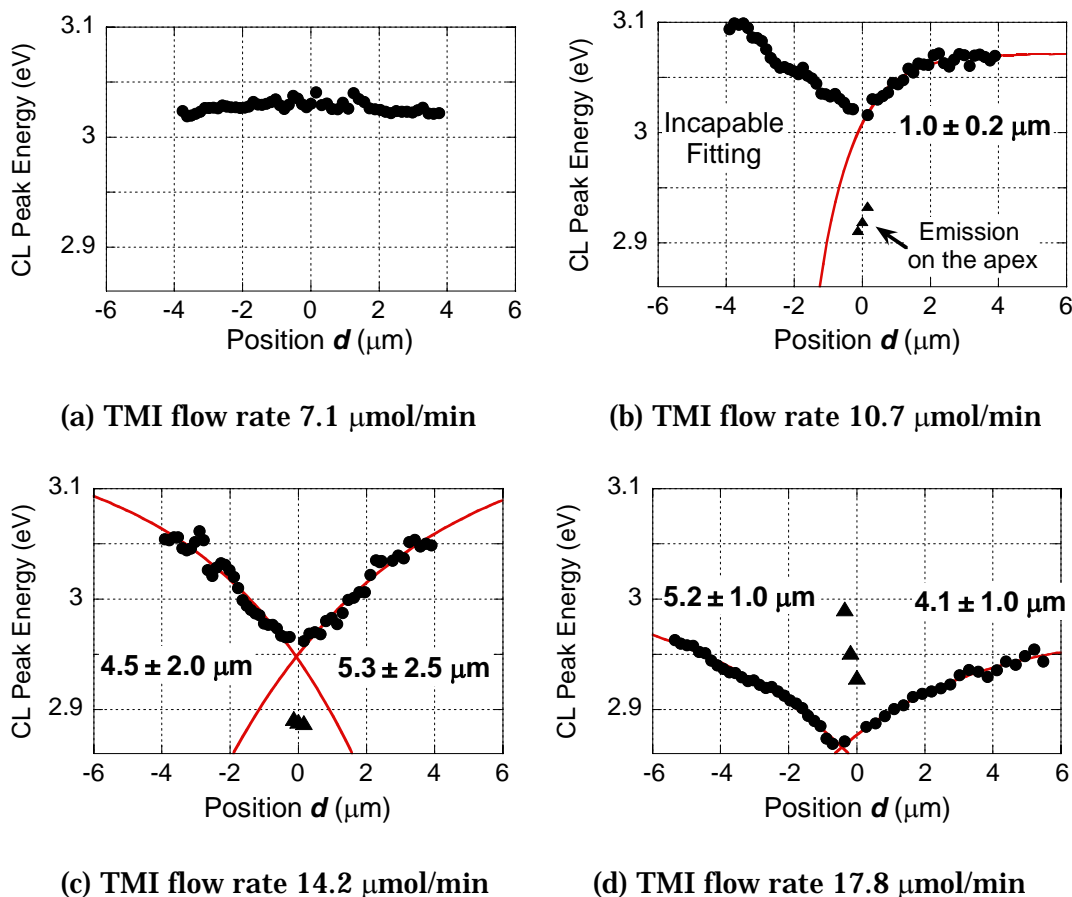


図 5-10 CL ピークエネルギーの分布と表面拡散長 (at 4 K)

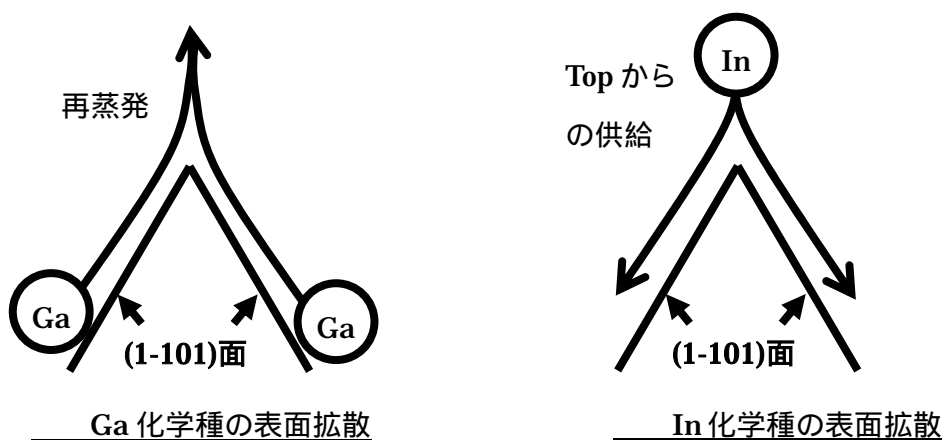


図 5-11 組成分布から考えられる 2 つの表面拡散モデル

どちらの化学種の表面拡散が組成分布に寄与しているかの議論は後回しにして、この発光エネルギー分布を In 組成の分布によるものであると捉え、(1-101)ファセット上での化学種の表面拡散長を導出した。その結果を図 5-12 に示してある。得られた拡散長は TMI 供給量  $10.7 \mu\text{mol}/\text{min}$  のとき  $1 \mu\text{m}$  程度、TMI 供給量  $14.2, 17.8 \mu\text{mol}/\text{min}$  のとき  $4 - 5 \mu\text{m}$  程度であった。TMI 供給量に対する依存性を見いだすのは難しいが、得られた拡散長は数  $\mu\text{m}$  オーダーである。

TMI の供給量が少ないとき、発光エネルギーに変化が見られないのは、Ga、In とともに十分大きな拡散長を持っているためであると考えられる。そして、TMI 供給量を増加させると、いずれか一方の拡散長が短くなり、In 組成の不均一が引き起こされたものと考えられる。TMI 供給量の増加は V/III 比の減少を意味する。3.4 節でも述べたように、GaAs の MBE 成長においては、表面拡散長は V/III 比に強く依存することが知られている。すなわち、表面拡散長が III 族化学種の吸着によって支配されているならば、V/III 比の減少と共に表面が V 族元素の被覆率が下がって III 族元素が取り込まれにくくなり、表面拡散長は短くなる<sup>10</sup>。逆に表面拡散長が III 族化学種の脱離に支配されているならば、V/III 比の減少と共に V 族元素の被覆率の低い表面から III 族化学種の脱離が起こりやすくなり表面拡散長は長くなる<sup>11</sup>。今回の実験は、V/III 比を減少させたことで組成不均一が現れたことから脱離が支配する拡散長が観察されたものと予測されるが、明確な V/III 比依存性が観測されたわけではないのでさらなる検討が必要である。

この点を明らかにするためには、 $\text{NH}_3$  供給量に対する表面拡散長の変化について検討を行い、V/III 比に対する依存性をさらに検討する必要がある。その結果、もし、吸着あるいは脱離が支配する表面拡散長であることが明らかになれば、In 化学種、Ga 化学種のいずれが表面拡散を起こしたか明らかにできる可能性がある。なぜなら、InGaN の成長温度は GaN のそれと比べて  $200 \sim 300$  °C 低い<sup>12</sup>ため、Ga 化学種の拡散長がこの温度で脱離によって決まるとは考えづらいからである。そこでもし脱離が支配する表面拡散長であると分かれば、それは直ちに In 化学種の拡散長を見ていることになるであろう。逆に、吸着が支配する拡散長が観察されれば、それは Ga 化学種の表面拡散による可能性が高い。この点について、今後さらに検討を行い、  
のいずれが起こっているか明らかにする必要がある。

## 5.4 まとめ

本章では、(1-101)面で囲まれた三角形ファセット構造上に、GaN / InGaN 量子井戸を作製し、CL 測定を用いて、その組成分布について検討を行った。膜厚分布に関する情報が得られていないことから、さらなる検討は必要であるものの、TMI 供給量に依存した発光エネルギーの分布が観測された。以下に本章で得られた知見を示す。

- 1) 断面からの CL 測定より、ファセット構造の頂点で、周囲の(1-101)面とは異なるエネルギーで、特徴的な発光が見られた。これは、頂点に QWR あるいは QDs 列が形成されたことを示唆している。
- 2) CL スペクトルをファセット上の位置の関数として測定した。TMI 供給量が少ないとき、発光スペクトルは場所によってほとんど変わらなかった。また、そのスペクトルの形は、エネルギーに対して対称的であった。それに対し、TMI 供給量が  $10.7 \mu\text{mol}/\text{min}$  以上では発光スペクトルは場所によって変化し、そのスペクトルは低エネルギーにテイルをもっていた。この低エネルギー側におけるテイルは、In 系混晶特有の励起子の局在を反映した発光を示唆した。TMI 供給量の増加と共に、In 組成の増加を反映して、発光エネルギーは低エネルギー側にシフトした。
- 3) CL ピークエネルギーをファセット上の位置の関数として示した。TMI 供給量が少ないとき、ピークエネルギーは位置にほとんど依存せず、均一な In 組成を示唆した。TMI 供給量  $10.7 \mu\text{mol}/\text{min}$  以上では、発光エネルギーは頂点に近いほど低くなった。これは主に組成の分布によるものと考えられ、Ga あるいは In 化学種の表面拡散を示唆した。
- 4) TMI 供給量  $10.7 \mu\text{mol}/\text{min}$  以上の試料について、数  $\mu\text{m}$  オーダーの化学種の表面拡散長が導出された。これは、In あるいは Ga 化学種の表面拡散長を表していると考えられる。どちらの化学種が組成分布に寄与したかを明らかにするためには、今後  $\text{NH}_3$  流量等を変化させて、得られた拡散長が、吸着、脱離いずれによるものであるか明らかにする必要がある。

## 参考文献

- 
- <sup>1</sup> M. Shimizu, Y. Kawaguchi, K. Hiramatsu and N. Sawaki: Solid-State Electron., **41** (1997) 145
- <sup>2</sup> M. Shimizu, Y. Kawaguchi, K. Hiramatsu and N. Sawaki: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 3381
- <sup>3</sup> Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S.Z. Fujita, S.G. Fujita and S. Nakamura: Appl. Phys. Lett., **70** (1997) 981
- <sup>4</sup> L.W. Wang: Phys. Rev. B, **63** (2001) 245107
- <sup>5</sup> 秩父 重英: 第 37 回応用物理学会スクール A “半導体が創る 21 世紀 - ナイトライドが創る未来 - ” (2005) pp.33-38
- <sup>6</sup> S. Khatsevich, D.H. Rich, X. Zhang, W. Zhou and P.D. Dapkus: J. Appl. Phys., **95** (2004) 1832
- <sup>7</sup> J. Wang, M. Nozaki, Y. Ishikawa, M.S. Hao, Y. Morishima, T. Wang, Y. Naoi, S. Sakai: J. Cryst. Growth, **197** (1999) 48
- <sup>8</sup> 上田 雅也、小島 一信、舟戸 充、川上 養一、成川 幸男、向井 孝志: 電子情報通信学会技術研究報告 **106** (2006) 57
- <sup>9</sup> H. Miyake, K. Nakao and K. Hiramatsu: 6<sup>th</sup> Akasaki Research Center Symposium “To the New Horizon of the Nitride Research”, (2006) pp. 45-50
- <sup>10</sup> M. Yamaguchi, Y. Nishimoto and N. Sawaki: Physica E, **24** (2004) 143
- <sup>11</sup> M. Tanaka, T. Suzuki and T. Nishinaga J. Cryst. Growth, **111** (1991) 168



## 第6章 総括

---

III 族窒化物半導体は、従来の半導体では実現できなかった高輝度青色 LED、LD を実現し、高耐圧、高周波用途の電子デバイスとして近年注目を集めてきた。今後、その優れた物性を十分に引き出すためには、現行の個別デバイスから脱却し、シリコンやヒ化ガリウム系材料に見られるような、高度な微細化、集積化技術を発展させる必要がある。物理的、化学的に安定で堅牢な窒化物半導体にとって、加工ダメージを伴わない選択 MOVPE 法は、微細化のための重要な要素技術であると考えられる。この手法において、自己的に形成されるファセット構造は原子レベルの平坦性を容易に確保し、複雑な低次元構造の実現を可能にする。

ファセット構造を用いたデバイスを III 族窒化物半導体において実現するためには、ファセット構造上でのヘテロ接合技術の確立が必要不可欠である。この要求から、本論文ではファセット構造上での  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  および  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜の膜厚、組成の制御を主眼に据え、検討を行ってきた。ファセット構造上では、面内において、膜厚、組成の不均一が生じるため、これが成長条件と作製する構造のサイズとどのような相関を持つか明らかにするための実験を行った。本論文では特に、混晶薄膜に見られる不均一が、結晶成長中の気相原料の拡散輸送とファセット上での化学種の表面拡散に依っている点に注目し、その機構の解明と成長条件に対する依存性について、実験、数値解析の両面から議論してきた。

以下に、本研究で得られた主要な成果と結論を各章毎にまとめる。

### 第 1 章

これまでの高度情報化社会において、シリコン半導体、化合物半導体が果たしてきた役割について触れ、近年の III 族窒化物半導体の発展と今後求められるであろう微細加工、集積化技術の展望について述べた。また、選択成長法の発展の歴史とその特徴について触れ、III 族窒化物半導体の将来の集積化における選択 MOVPE 法の必要性、およ

び適合性について議論した。その上で窒化物半導体における選択 MOVPE 法の課題を挙げ、本研究の果たすべき役割を明確にした。

## 第 2 章

第 2 章では、基板準備、結晶成長を含めた試料作製方法と用いた装置の概要について述べた。特に、本研究で用いた大気圧横型 MOVPE 装置と減圧横型 MOVPE 装置は、それぞれ加熱方法、基板配置等において異なる特徴を有しており、この点について詳細に述べた。また作製した試料の評価方法として、反射電子顕微鏡を用いた膜厚測定と 4 K におけるカソードルミネッセンス測定による組成分析を取り上げ、その分解能等の特徴とそれらを実験方法として用いた理由について述べた。

## 第 3 章

大気圧横型 MOVPE 結晶成長装置を用い、トップの(0001)面と両サイドの(1-101)面で囲まれた台形断面状の GaN ファセット構造を作製した。その上に成長温度、供給 Al 組成を変化させた、AlGa<sub>N</sub> 薄膜を作製し、各ファセット上での膜厚、組成分布について検討を行った。この実験の目的は、気相中あるいはファセット表面における原料化学種の振る舞いが、成長条件にどのように依存するか明らかにすることにあった。その結果、成長温度、供給 Al 組成に依存した気相中、あるいは表面における拡散現象の変化（成長速度、リッジ成長、組成分布、表面拡散長の変化）が観察された。本論文で網羅できなかった V/III 比に対する依存性については、今後さらなる検討が必要である。以下に、3 章の検討から得られた知見をまとめる。

- I) (0001)面の AlGa<sub>N</sub> の成長速度は、(1-101)面のそれと比べて、3.7 - 9.6 倍程度大きくなった。この(1-101)面に対する(0001)面の成長速度比（膜厚比）は、供給 Al 組成が高いほど、あるいは成長温度が高いほど減少する傾向にあった。これは、c 軸方向に対する<1-100>方向の成長速度が成長条件によって変化していることを意味している。
- II) 全ての試料について、(0001)面のリッジ部と(1-101)面の上部ほど膜厚が厚いという、リッジ成長の傾向を得た。これは、マスク上部の気相原料が成長領域に向かって横方向に拡散することで、2 つのファセットの境界である角部に原料が集中したことによるものと考えられる。

- III) リッジ成長の強さは、供給 Al 組成に大きく依存した。すなわち、TMA 供給量を増加するにつれ、より強いリッジ成長 (すなわち、同じ面内における厚い部分と薄い部分の膜厚比が大きい様子) が両ファセット上で観察された。これは、Al 組成の異なる表面での化学種の取り込み速度 (あるいは寿命) の違いによる、気相場の変化を示唆している。それに対し、リッジ成長の強さは成長温度にはほとんど依存しなかった。これは、気相中の TMA, TMG の拡散係数  $D(\text{cm}^2/\text{s})$  が成長温度を 1040 から 1100 に変化させても、わずか 8% しか変化しないため、膜厚分布が変わるほどの大きな気相場の変化が観測されなかったためと考えられる。
- IV) 全ての試料について、(0001)面に比べ、(1-101)面の Al 組成が高い傾向が得られた。これは、面方位により、Al あるいは Ga 化学種の取り込みやすさが異なることを示唆した。
- V) 全ての試料について、(0001)面のリッジ部近傍ほど Al 組成が高くなった。この結果は、(0001)面上のエッジに向かって Ga 化学種が表面拡散して Escape し、エッジから再蒸発、あるいは(1-101)面へ面間拡散を起こすためであると考えられる。特に、供給 Al 組成の高い試料については、(0001)面との境界近傍の(1-101)面において Al 組成の低下が観察され、(0001)面から(1-101)面への Ga 化学種の面間拡散を示唆された。
- VI) V)に述べた Ga Escape モデルに従い、AlGaN(0001)面上での Ga 化学種の表面拡散長を各条件の試料について導出した。その結果、成長条件に依存した 0.3 - 0.8  $\mu\text{m}$  の表面拡散長を得た。表面拡散長は 1040 - 1100 の範囲では成長温度が高いほど長くなり、得られた拡散長は Ga の吸着に支配されていることが分かった。また、表面拡散長は Al 組成が低いほど長くなることが明らかとなり、高 Al 組成の表面ほど Ga 化学種の束縛が強くなることが示唆された。
- VII) 表面拡散長の成長温度依存性より、(0001)面上での Ga 化学種の活性化エネルギーを得た。このエネルギーは、Ga 化学種が束縛を断ち切り、表面でマイグレーションを起こすのに必要なエネルギーであると考えられる。活性化エネルギー  $E_m$  は表面の Al 組成  $x$  に大きく依存した；

$$E_m = 1.2 \pm 0.4 \text{ eV } (x = 0.05)$$

$$E_m = 1.8 \pm 0.6 \text{ eV } (x = 0.1)$$

$$E_m = 2.7 \pm 0.7 \text{ eV } (x = 0.15)$$

Al 組成の増加に伴う活性化エネルギーの増大は、Al 組成の高い表面で Ga 化学種が動きにくくなっていることを示唆した。このことは VI) で述べた表面拡散長から得られた結果と一致した。

#### 第 4 章

減圧横型 MOVPE 結晶成長装置を用い、3 章と同様にトップの(0001)面と両サイドの(1-101)面で囲まれた台形断面状の GaN ファセット構造を作製した。その上に成長圧力、成長雰囲気を変化させて AlGaIn 薄膜を作製し、各ファセット上での膜厚、組成分布について検討を行った。この実験の目的は 2 つあった。第 1 に、圧力を変えれば気相の拡散場に直接的な変化を起こせると期待されるため、リッジ成長を抑制できる可能性があること。第 2 に、もし気相原料の不均一な供給が抑制できれば、純粋に表面拡散の影響だけを抽出できる可能性があること。これが可能ならば、第 3 章の大気圧成長では明確にできなかった、(1-101)面上での Ga 化学種の動きについても議論が可能になると考えた。その結果、気相場の変化による顕著なリッジ成長の抑制が観察され、その条件下で純粋な Ga 化学種の表面マイグレーションの情報を抽出することに成功した。同時に、気相場の数値解析を行い、成長圧力等の変化によって気相の拡散場にどのような変化が起こったのか検討を行った。以下に、4 章の検討から得られた知見をまとめる。

- I) (1-101)面に対する(0001)面の膜厚比は、100 ~ 500 Torr で 6.6 ~ 13 倍であり、成長圧力の上昇とともに増加した。特に 500 Torr においては 13 倍と他の試料に比べて大きい結果となった。この原因は、実効的な Al 組成の違いに起因しているものと考えられる。一般に成長圧力が低いほど、TMA と NH<sub>3</sub> の気相反応（成長に寄与しない反応）が抑制され、高 Al 組成の膜が得られる。3.3 節で述べたように、低 Al 組成の試料ほど(1-101)面に対する(0001)面の膜厚比は大きくなるため、気相反応が多く、実効的な Al 組成の低い 500 Torr の試料において 13 倍という高い膜厚比が得られたものと考えられる。
- II) 膜厚分布は成長圧力に大きく依存した。500 Torr で成長したファセット上の AlGaIn 薄膜は、(0001)面と(1-101)面の境界付近、および(1-101)面の下部において強いリッジ成長を示した。300 Torr においても、比較的強いリッジ成長が観察された。200 Torr では、両ファセットのリッジ成長は弱められた。そして、

100 Torr においては、均一な膜厚の AlGaIn 層がファセット上に形成された。

- III) 気相の拡散場の数値解析を行い、リッジ成長の原因と圧力依存性の原因について検討を行った。気相場は拡散係数  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )と速度定数  $k$  ( $\text{cm/s}$ )からなる  $D/k$  の関数として表現された。気相場は  $D/k$  の値に対して、3つのモードに分類された。このうち、 $10^{-3} < D/k_c < 10^0 \mu\text{m}$  に対しては、(1-101)面の *Bottom* のリッジ成長が強調され、500 Torr の膜厚分布の結果と同等であった。これより大きい  $D/k_c$  に対しては、その値の増加とともに、両ファセットのリッジ成長は抑制された。拡散係数  $D$  は成長圧力  $p$  に反比例するので、圧力の減少によるリッジ成長の抑制がこのモデルでよく説明された。
- IV)  $D/k$  が気相場に及ぼす効果について検証するため、雰囲気中に窒素ガスを混合し、拡散係数  $D$  を変化させて、水素中で作製した試料と AlGaIn 層の膜厚を比較した。水素：窒素 = 3 : 1 混合ガス雰囲気中では、拡散係数  $D$  は水素雰囲気中の 0.82 倍になると考えられる。確かにその効果を反映して、水素中に比べ、混合雰囲気中で成長した膜において、より強いリッジ成長が観察された。この事実から、拡散係数  $D$  が気相場を支配していることが成長圧力以外の角度から証明された。
- V) 3.3 節の大気圧 MOVPE 法で作製した AlGaIn 薄膜の膜厚分布の結果から、各試料に対する  $D/k$  の値を導出した。 $D/k$  の値は Al 組成に大きく依存した。拡散係数  $D$  は成長温度を変えても僅かにしか変化しないため、Al 組成の変化に伴う  $D/k$  の変化は速度定数  $k$  の変化を反映したものと考えられる。(0001)面上では Al 組成  $X=0.05$  に対して  $D/k_c$  の値は  $4 \mu\text{m}$  程度に対し、 $X=0.1$  以上では  $1.5 \mu\text{m}$  以下と短くなった。この結果に外挿を行うと、 $X=0$  すなわち GaN における  $D/k_c$  の値は  $10 \mu\text{m}$  程度であり、(0001)面幅  $2.5 \mu\text{m}$  のストライプでは気相場の特性長が十分長く、下地 GaN がリッジ成長しない事実と一致した。それに対して、(1-101)面上では(0001)面と同様に Al 組成の増加に伴う  $D/k_F$  の減少が観察された。しかし、 $X = 0.1$  以上においても  $D/k_F$  が大きく減少している点が(0001)面上と異なる。これはファセットの種類によって、Al 組成に対する表面反応の変化が異なることを示唆している。
- VI) 気相場の変化にも関わらず、Ga 化学種の表面拡散長は成長圧力にほとんど依存しないことが分かった。これは得られた拡散長が、気相の化学反応プロセス

に依存せず、表面だけで決まっていることを示唆した。また、膜厚の均一な 100 Torr の試料において、(1-101)面上の表面拡散について検討した。(1-101)面上においては、(0001)面からの面間拡散とマスクからの表面拡散により、Ga 化学種が取り込まれていることが示された。組成の変化にフィッティングすることで、(1-101)面上の Ga 化学種の表面拡散長が導出された。表面拡散長は  $0.46 - 0.63 \mu\text{m}$  と(0001)面上の  $0.7 \mu\text{m}$  に比べ、やや短い値が得られた。この拡散長の差が、面間拡散の駆動力となったものと考えられる。

## 第 5 章

本章では、(1-101)面で囲まれた三角形 GaN ファセット構造上に、 $\text{GaN} / \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  量子井戸を作製した。SEM、REM あるいは TEM を用いても、現在のところ明瞭な膜厚分布は得られていない。同構造においては、他研究機関より、ファセットの裾から頂点に向かって、徐々に膜厚が増加する、リッジ成長の傾向が報告されており、本研究においても今後検討が必要である。本章では、CL 測定を用いて、ピーク発光エネルギーを追うことで、ファセット上での In 組成の分布について検討を行うことに目的を絞った。以下に得られた知見をまとめる。

- I) 断面からの CL 測定より、ファセット構造の頂点において、周囲の(1-101)面とは異なるエネルギーで特徴的な発光が見られた。これは、頂点に QWR あるいは QDs 列が形成されたことを示唆している。
- II) CL スペクトルをファセット上の位置の関数として測定した。TMI 供給量が少ないとき、発光スペクトルは場所によってほとんど変わらなかった。また、そのスペクトルの形は、エネルギーに対して対称的であった。それに対し、TMI 供給量が  $10.7 \mu\text{mol}/\text{min}$  以上では発光スペクトルは場所によって変化し、そのスペクトルは低エネルギーにテイルをもっていた。この低エネルギー側におけるテイルは、In 系混晶特有の励起子の局在を反映した発光を示唆した。TMI 供給量の増加と共に、In 組成の増加を反映して、発光エネルギーは低エネルギー側にシフトした。
- III) CL ピークエネルギーをファセット上の位置の関数として示した。TMI 供給量が少ないとき、ピークエネルギーは位置にほとんど依存せず、均一な In 組成を示唆した。TMI 供給量  $10.7 \mu\text{mol}/\text{min}$  以上では、発光エネルギーは頂点に

近いほど低くなった。これは、主に組成の分布によるものと考えられ、Ga あるいは In 化学種の表面拡散を示唆した。

IV) TMI 供給量  $10.7 \mu\text{mol}/\text{min}$  以上の試料について、数  $\mu\text{m}$  オーダーの化学種の表面拡散長が導出された。これは、In あるいは Ga 化学種の表面拡散長を表していると考えられる。どちらの化学種が組成分布に寄与したかを明らかにするためには、今後、 $\text{NH}_3$  流量等を変化させて、得られた拡散長が吸着、脱離いずれに支配されているかを明らかにする必要がある。

以上のように、ファセット構造上での III 族窒化物半導体薄膜の面内の膜厚、組成制御について、基礎的な知見が得られた。しかし混晶のヘテロ構造に限っていても、本論文では網羅仕切れなかったり、さらなる検討が必要であったりする課題が残されている。以下に、その課題を列挙する。

- (1) 積層方向への組成制御
- (2) マスク幅等、パターン形状が成長に及ぼす影響
- (3) AlGaIn 上に残る組成分布を抑制する手法
- (4) InGaIn における拡散現象の解析

まず(1)について考える。ファセット構造で成長をさらに進め、(0001)面の幅をどんどん狭くしていったときに、その上に形成される薄膜の組成は、変化するはずである。これがどのように、どういう機構で変化するのか、実験、理論の両面から検討する必要がある。

本論文においては、成長条件にのみ着目し、膜厚、組成の制御を検討したが、(2)に示すように、マスク幅等のパターン形状も、選択成長を制御する重要な要素である。この点を評価する上で、特に AlGaIn 薄膜については、本研究で提案した数値解析が強力なツールとなると予想される。なぜなら、 $D/k$  さえ実験とよい一致を示すような値を選んでやれば、あとは領域のサイズを変化させるだけで、気相の拡散場をモニターできるからである。

加えて、気相の中での Al あるいは Ga 化学種の拡散場の違いを解析できれば、組成の絶対値についてもシミュレーションで設計できるかもしれない。この点までフォローするには、さらなる実験と数値解析の照合が必要である。すなわち、異なるパターン形状の基板上で膜厚、組成のデータを収集し、Al と Ga 化学種それぞれに対して速度定数

$k$ の値の相対値を決定する。そして、各化学種に対して個別に拡散方程式を解き、それぞれ濃度の結果を重ね合わせることで、組成の絶対値が設計できるはずである。これがもし可能になれば、(1)の点も同時に解決されるかもしれない。

(3)は表面拡散の問題であることが本研究で分かっている。これを解決するには、作製するサイズより十分大きな表面拡散長を入手する必要がある。もちろん、現在得られている拡散長より小さいサイズの構造を作製することである程度問題は回避できるが、デバイス設計の自由度の観点から、表面拡散長を長く取れる成長条件を見いだす必要がある。この点をフォローするためには、化学種のマイグレーションを促進するような成長法（例えば、流量変調法（FME））の導入や、サーファクタントの利用等が必要になるかもしれない。

(4)についてだが、InGaNにおいては、AlGaInほど十分なデータが得られていない。膜厚の測定が困難であること、加えてIn化学種が表面でどのように振る舞うか未知であることが大きな課題となっている。前者は、TEMを用いてさらに解析を進めるか、多重量子井戸（MQW）層を形成し、総膜厚で膜厚をチェックする等の方法が考えられる。MQWの形成を選択した場合には、井戸層のInGaIn、あるいはバリア層のGaInのいずれが、あるいは両方がリッジ成長に寄与しているか検討する必要がある。GaInは1100℃近くの高温ではリッジ成長しないことが本論文で明らかとなっているが、GaIn/InGaIn MQW構造のバリア層を形成する場合、それより200 - 300℃低い温度を用いること、加えて窒素雰囲気を用いることから、この条件下でリッジ成長が起こるかどうかは未知である。この点を明らかにするためには、バリアの厚さを変えるなどして膜厚分布の情報を抽出する必要がある。

ファセット上のInGaIn成長におけるInあるいはGa化学種の振る舞いは、拡散長の成長温度依存性をモニターすることで明らかになるかも知れない。もし、発光エネルギー分布として観測される拡散長がGa化学種によるものであるならば吸着によって拡散長が支配されると予想されるため、成長温度の上昇とともに拡散長は長くなるであろうし、In化学種によるものであるならば脱離によって拡散長が支配されると予想されるために成長尾温度の上昇とともに拡散長が短くなると考えられるからである。V/III比を変化させて実効的な窒素被覆率を変化させることによっても、拡散長が吸着、脱離のいずれで支配されているかによって拡散長の変化は異なるために同様の検討が可能であるだろう。



さらに、本論文では(1-101)面上での GaN / InGaN QW に注目して議論を行ったが、本論文で用いた GaN / AlGaN ファセット構造と同じように、(0001)面の上での拡散についても議論を行う必要があるだろう。

以上が、ファセット構造上での III 族窒化物半導体薄膜の面内の膜厚、組成制御の観点から見た残された課題である。選択 MOVPE 法を応用したデバイス、例えば 1 章で例を挙げた LD を考えてみると、縦型伝導を実現する上での (Si / 中間層) 界面の電気抵抗の問題、結晶成長中に発生する貫通転位の問題、ひずみの問題など、いくつかの課題が残されており、解決が必要であるが、これらの問題は成長基板の選択も含めた議論が必要となるであろう。

MOVPE 法を用いた選択成長技術は、加工の困難な III 族窒化物半導体に微細加工と集積化という新たな可能性をもたらす魅力的な技術である。この技術を実用化するために、上記に挙げてきた課題の克服と、さらなる結晶品質の向上にむけた研究の進展が期待される。

## 謝辞

---

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始丁寧な御指導とご意見を賜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 澤木宣彦先生に深く感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、数々の御教示と有益なご意見を賜りました名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻教授 工学博士 水谷孝先生、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 理学博士 中里和郎先生、名城大学理工学部材料機能工学科教授 工学博士 天野浩先生、名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻助教授 博士（工学）山口雅史先生に心から感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり有益な御討論を頂き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助手 博士（工学）本田善央先生に深く御礼申し上げます。

日頃から活発な御討論を頂きました北川工業株式会社 博士（工学）小出典克様、宇部工業高等専門学校講師 博士（工学）高木英俊先生、名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻 博士課程後期課程2年 彦坂年輝氏に感謝の意を表します。

また、日頃から温かくご支援下さいました澤木研究室の諸氏に深く感謝致します。

## 研究業績

---

### I. 発表論文

- ( 1 ) T. Narita, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki:  
“The surface diffusion of Ga on an AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> facet structure in the MOVPE growth”,  
phys. stat. sol. (c), **0** (2003) pp. 2154-2158
- ( 2 ) H. Kim, K.H. Kim, M. Yang, H.S. Ahn, S.N. Yi, T. Narita, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki:  
“Photoluminescence Properties of a Self-Doped Ga<sub>N</sub> Layer Grown on Si Substrate”,  
J. Kor. Phys. Soc., **42** (2003) pp. S219-S221
- ( 3 ) E.H. Kim, T. Narita, Y. Honda and N. Sawaki:  
“Optical spectra of Ga<sub>N</sub>/InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> MQW structure grown on a (1-101) Ga<sub>N</sub> facet”,  
phys. stat. sol. (c), **1** (2004) pp. 2512-2515
- ( 4 ) T. Hikosaka, T. Narita, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki:  
“Optical and electrical properties of (1-101) Ga<sub>N</sub> grown on a 7° off-axis (001) Si substrate”,  
Appl. Phys. Lett., **84** (2004) pp. 4717-4719
- ( 5 ) T. Narita, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki:  
“Growth and optical properties of InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> quantum well on a (1-101) facet”,  
phys. stat. sol. (c), **2** (2004) pp. 2349-2352

- ( 6 ) H.S. Ahn, K.H. Kim, M. Yang, J.Y. Yi, H.J. Lee, C.R. Cho, H.K. Cho, S.W. Kim, T. Narita, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki:  
 “Growth of thick AlGa<sub>N</sub> by mixed-source hydride vapor phase epitaxy”,  
 Appl. Surf. Science, **243** (2005) pp. 178-182
- ( 7 ) E.H. Kim, T. Hikosaka, T. Narita, Y. Honda and N. Sawaki:  
 “Optical spectra of (1-101) InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> and Ga<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> MQW  
 structure grown on a 7 degree off axis (001) Si substrate”,  
 phys. stat. sol. (c), **3** (2006) pp. 1992-1996
- ( 8 ) T. Narita, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki:  
 “The surface diffusion of Ga on an AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> stripe structure in the  
 selective MOVPE”,  
 phys. stat. sol. (b), **243** (2006) pp. 1665-1668
- ( 9 ) X.X. Han, Y. Honda, T. Narita, M. Yamaguchi and N. Sawaki:  
 “Transport properties of the two-dimensional electron gas in Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N /  
 Ga<sub>N</sub> heterostructures”,  
 J. Phys.: Condens. Matter, **19** (2007) 046204
- ( 10 ) T. Narita, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki:  
 “The selective diffusion of Ga species on an AlGa<sub>N</sub> facet structure in  
 low pressure MOVPE”,  
 phys. stat. sol., (in press)
- ( 11 ) X.X. Han, Y. Honda, T. Narita, M. Yamaguchi and N. Sawaki:  
 “Subband structure and transport properties of two-dimensional  
 electron gas in Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/Ga<sub>N</sub> heterostructures”,  
 phys. stat. sol., (in press)
- ( 12 ) E.H. Kim, T. Narita, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki:  
 “Time-resolved photoluminescence spectroscopy in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> SQW  
 structure grown on a (111)Si substrate”,  
 phys. stat. sol., (in press)

## II. 国際会議（I と重複するものは省略）

- ( 1 ) T. Narita, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki:  
 “The Surface Diffusion of Ga in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Structures Grown on a  
 (111) Si Substrate by Selective MOPVE”,  
 International COE Forum on Plasma Science and Technology 2004,  
 Nagoya, Japan, (Apr. 5-7, 2004), P2-42, pp. 253-254
- ( 2 ) T. Narita, T. Nakamura, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki:  
 “Fabrication of III-Nitride Fine structures on a Silicon Substrate”,  
 JAPAN NANO 2005, Tokyo, Japan, (Feb. 21-22, 2005), P2-16, pp. 88-89
- ( 3 ) Y. Honda, E. H. Kim, T. Hikosaka, T. Narita, M. Yamaguchi and N.  
 Sawaki:  
 “Optical spectra of (1-101) InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> and Ga<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> MQW  
 structure grown on a 7 degree off axis (001) Si substrate”,  
 5th International Akasaki Research Center Symposium, Nagoya,  
 Japan, (Dec. 5, 2005) pp. 11-16
- ( 4 ) I. Soga, T. Narita, M. Okano, Y. Aoi and S. Hayashi:  
 “Heterogeneous Integration of Ga<sub>N</sub> Blocks on Al<sub>N</sub> Ceramic Substrate”,  
 International COE Forum on Plasma Science and Technology, Nagoya,  
 Japan, (Dec. 15-16, 2005), P17, pp. 79-80

### III. 国内会議、研究会等

- (1) 成田哲生、加藤友将、本田善央、山口雅史、澤木宣彦:  
 “Si 基板上への GaN / AlGa<sub>N</sub> ストライプ構造の MOVPE 成長と光学特性”、  
 電子情報通信学会電子デバイス(ED)研究会、同志社大学 (2002 年 6 月)  
 ED2002-50, Vol.102, No. 117, pp.25-28
- (2) 成田哲生、本田善央、山口雅史、澤木宣彦:  
 “(111)Si 基板上への(GaN/AlGa<sub>N</sub>)DH ストライプ構造の MOVPE 成長”、  
 第 63 回応用物理学会学術講演会、新潟大学 (2002 年 9 月) 24p-YH-4,  
 p. 314
- (3) 澤木宣彦、山口雅史、本田善央、亀代典史、成田哲生、鳥飼正幸:  
 “シリコン基板上のナノヘテロ構造”、  
 第 2 回赤崎記念研究センターシンポジウム、名古屋大学 (2002 年 12 月)  
 pp. 26-34
- (4) 成田哲生、彦坂年輝、本田善央、山口雅史、澤木宣彦:  
 “GaN/AlGa<sub>N</sub>-DH 構造の選択 MOVPE 成長における Ga の表面拡散”、  
 第 50 回応用物理学関係連合講演会、神奈川大学 (2003 年 3 月) 28a-T-12,  
 p. 389
- (5) 成田哲生、本田善央、山口雅史、澤木宣彦:  
 “(111)Si 基板上への GaN/InGa<sub>N</sub> ストライプ構造の MOVPE 成長”、  
 第 64 回応用物理学会学術講演会、福岡大学 (2003 年 8 月) 2a-H-6, p. 333
- (6) T. Narita, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki:  
 “The surface diffusion of Ga in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> structures grown on a (111)  
 Si substrate by selective MOVPE”、  
 第 23 回電子材料シンポジウム 23rd Electronic Materials Symposium,  
 伊豆長岡 (2004 年 7 月) F8, pp. 155-156
- (7) 成田哲生、本田善央、山口雅史、澤木宣彦:  
 “(111)Si 基板上への GaN/AlGa<sub>N</sub> ストライプ構造の MOVPE 成長”、  
 第 65 回応用物理学会学術講演会、東北学院大学 (2004 年 9 月) 2a-W-10,  
 p. 296

- (8) 金銀熙、成田哲生、本田善央、澤木宣彦:

“(1-101)GaN ファセット上の AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>/InGa<sub>N</sub> 多重量子井戸構造における光学特性”、

第 65 回応用物理学会学術講演会、東北学院大学 (2004 年 9 月) 3p-W-16, p. 311

- (9) 成田哲生、本田善央、山口雅史、澤木宣彦:

“(111)Si 基板上への Ga<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> ストライプ構造の MOVPE 成長”、

第 17 回応用物理学会「講演奨励賞」受賞記念講演、埼玉大学 (2005 年 3 月) 29p-N-1, p. 388

- (10) 金銀熙、彦坂年輝、成田哲生、本田善央、山口雅史、澤木宣彦:

“(1-101)Ga<sub>N</sub> ファセット上の Ga<sub>N</sub>/InGa<sub>N</sub> 多重量子井戸構造の光学特性”、

第 52 回応用物理学関係連合講演会、埼玉大学 (2005 年 3 月) 31p-L-8, p. 426

- (11) T. Narita, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki:

“The surface diffusion of Ga on an AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> stripe structure in the selective MOVPE”,

第 24 回電子材料シンポジウム 24rd Electronic Materials Symposium, 松山 (2005 年 7 月) N5, pp. 311-312

- (12) 奈良健太郎、成田哲生、本田善央、山口雅史、澤木宣彦:

“Si 基板上における Si ドープ Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub> / Ga<sub>N</sub> 六角錐列の電子放出測定”、

第 66 回応用物理学会学術講演会、徳島大学 (2005 年 9 月) 7a-ZD-10, p.635

- (13) 成田哲生、本田善央、山口雅史、澤木宣彦:

“減圧 MOVPE 法による Ga<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> ファセット構造上での原料化学種の拡散現象”、

第 67 回応用物理学会学術講演会、立命館大学 (2006 年 8 月) 30p-E-14, p. 341

- (14) 尾上建夫、金銀熙、成田哲生、本田善央、山口雅史、澤木宣彦:  
“加工 Si 基板上への GaN 細線の作製”、  
第 67 回応用物理学会学術講演会, 立命館大学 (2006 年 8 月) 29a-E-9,  
p. 317
- (15) 金銀熙、成田哲生、本田善央、山口雅史、澤木宣彦:  
“(111)Si 基板上に作製した AlGaIn/GaN 量子井戸構造の時間分解分光”、  
第 67 回応用物理学会学術講演会, 立命館大学 (2006 年 8 月) 29a-E-9,  
p. 342
- (16) 財満康太郎、成田哲生、斎藤真司、橘浩一、名古屋、波多腰玄一、布  
上真也:  
“電流注入発光寿命による GaN 系 LED における内部量子効率の評価”、  
電子情報通信学会電子デバイス(ED)研究会、京都大学 (2006 年 10 月)  
ED2006-166, pp. 79-82