

第 3 章

GaN 系面発光レーザ用反射鏡の作製

3.1 はじめに

GaN およびその混晶系は、ほぼその全混晶領域で直接遷移型のバンド構造を持ち、その発光波長は近紫外から可視光をカバーする、化学的にも安定な材料系である。一般に、高性能の半導体デバイスを実現するには、高品質な半導体結晶の成長と、その電気伝導の制御が不可欠となる。III 族窒化物半導体の代表格である GaN も 1960 年代の後半から研究が始まり、1969 年には Maruska 等によりハイドライド気相成長法 (HVPE; hydride vapor phase epitaxy) 法による GaN の単結晶膜が得られ¹⁾、1971 年には Pankove 等が同じく HVPE 法による n 型 GaN を用いた金属-絶縁体-半導体 (MIS; metal-insulator-semiconductor) 構造による青緑色 LED を開発した²⁾。しかし、このころの GaN 結晶は表面の平坦性が悪く、クラックの多いものであったこと、不純物をドーピングしない場合も残留ドナー不純物を含むため、強い n 型伝導を示すということ、さらに、p 型の GaN を実現することが出来なかったということから、GaN 系の研究は 1970 年代の後半から 1980 年代の前半にかけて下火になっていった。

しかし、MOCVD 法による結晶成長技術の進歩もあり、1986 年には Amano 等により AlN 低温堆積緩衝層技術が開発され、GaN はその結晶品質、電氣的・光学的特性において飛躍的な向上を見せた³⁾。また、低速度電子線照射 (LEEBI; low energy electron beam irradiation) によりドーピングされた Mg をアクセプタとして活性化する技術が 1989 年に Amano 等によって開発され、はじめての p 型 GaN が実現された⁴⁾。また同時に GaN の p-n 接合型青色 LED もはじめて実現された⁴⁾。その後、1991 年には Nakamura

等により GaN を緩衝層に用いる技術が開発され⁵⁾、1992 年には同じく Nakamura 等により Mg ドープの GaN にアニール処理を施すことにより p 型 GaN を実現する技術が開発された⁶⁾。さらに InGaN による高輝度発光などにより、青色、緑色 LED は市販されるまでに至った。また、1996 年には Nakamura 等により室温パルス動作によるレーザ発振も達成され⁷⁾、同年後半には同じく Nakamura 等により室温連続発振が達成された⁸⁾。その寿命は SiO₂ パターン上に GaN を成長する横方向成長(ELO; epitaxial lateral overgrowth)により得られた GaN により 10,000 時間を超え⁹⁾、さらに 420 mW という高出力動作も室温連続発振において達成されている¹⁰⁾。

しかし、これまでに実現されたレーザは端面発光型のレーザである。ここで、GaN 系レーザに用いられるサファイア基板は劈開が困難であることから、劈開による端面ミラー形成において反射損失が大きいという問題がある。GaN は他の III-V 化合物半導体に比べて屈折率が小さいため、空気との屈折率差が小さく端面での反射損失はレーザ発振に大きな影響をおよぼす。そこで、ドライエッチングにより端面を加工したり、端面に高反射コーティングが施される。

これに対し、面発光レーザは結晶成長面を反射鏡に用いるためこのような問題がなくなる。さらに、垂直共振器型面発光レーザは高密度集積化が可能なレーザの形式であり、共振器長が短いことから単一波長動作が可能で、活性領域を微小にすることにより低閾値電流化が期待される。このようなことから GaN 系面発光レーザは近年活発に研究されるようになってきている。基板と垂直方向に光を出射する面発光レーザは、基板と平行方向に 2 つの反射鏡を作製することが必要である。これまでにみてきたように、これらの反射鏡は高反射率を有することが閾値電流低減に有効となる。

ここでは、GaN 系面発光レーザ用反射鏡として GaN/AlGaIn からなる半導体多層膜反射鏡と誘電体多層膜反射鏡について、その作製および評価を行う。

3.2 GaN/AlGaIn 半導体多層膜反射鏡

半導体多層膜反射鏡は、屈折率の異なる薄膜を交互に積み重ねる分布型ブラッグ反射鏡の材料に半導体を用いたものであり、その大きな特徴は結晶成長中に反射鏡の作製ができるということにある。

反射率が最大になる膜厚は、波長の 1/4 光学厚さ、つまり $\lambda/4n$ である。このように

反射鏡の膜厚は中心波長と屈折率で決定される。したがって、材料の屈折率の見積もりは設計において重要な役割を果たす。また、材料の選択も重要である。2つの材料は中心波長において屈折率差ができるだけ大きく、また、吸収の小さいものを選ぶ必要がある。GaN系においては、その材料として GaN, AlN, InN が、混晶系として AlGaIn, InGaIn が考えられるが、活性層に InGaIn 多重量子井戸(MQW; multiple-quantum-well)構造を用いる青色レーザでは多層膜反射鏡の材料に InGaIn を用いることは反射鏡での吸収の増大を意味し、高反射率を有する反射鏡の作製が困難になるため、本研究では GaN と AlGaIn を半導体多層膜反射鏡の材料として採用した。

3.2.1 屈折率の見積もり

多層膜反射鏡の設計には材料の屈折率を見積もることが必要となる。本研究では分光エリプソメトリーを用いて屈折率の見積もりを行った。はじめに、分光エリプソメトリーによる屈折率の導出法について簡単に説明する。

光が入射角 ϕ_0 で試料に入射した場合を考える。スネルの法則により、入射媒質の屈折率を n_0 , 試料の屈折率を n_1 とすれば、屈折率角 ϕ_1 との間には次のような関係が成り立つ。

$$n_0 \sin \phi_0 = n_1 \sin \phi_1 \quad (3.1)$$

また、フレネル係数は s, p 偏光に対してそれぞれ次式のようになる。

$$r_s = \frac{n_0 \cos \phi_0 - n_1 \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} \quad (3.2)$$

$$r_p = \frac{n_0 \cos \phi_1 - n_1 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_0} \quad (3.3)$$

反射光における s, p 偏光成分の振幅反射率比を $\tan \Psi$, 位相差を Δ とすると、複素振幅反射率比 ρ は、

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (3.4)$$

となる。分光エリプソメトリーではこの Ψ, Δ を測定する。ここで、どちらかの媒質の屈折率が分かっているれば、他方の屈折率を求めることができる。

ここでは無限の厚さを持つ2つの媒質を考えたが、厚さ d の媒質の場合も先に述べた多層膜反射鏡の反射率導出法のように、有効フレネル係数を用いれば同様に屈折率

を求めることができる。さらに、膜の数が多くなり未知数が多い場合も、入射角を変化させるなどいろいろな条件で測定を行うことにより、未知のパラメータを求めることができる。

分光エリプソメトリーにより、GaN, Al_{0.09}Ga_{0.91}N, Al_{0.15}Ga_{0.85}N, Al_{0.27}Ga_{0.73}N において屈折率 n , 消衰係数 k を見積もった。これを図 3.1 に示す。測定に用いたサンプルは常圧 MOCVD 装置を用いて作製し、その総膜厚は 1.2 μm 以下となるようにした。この膜厚に関する制限はエリプソメータの分光器の分解能によるものである。エリプソメータによって実際に測定されるのは Ψ , Δ であるが、膜厚が厚くなると波長による Δ の変化が激しくなり、分光器の分解能を上回って変化してしまうからである。

測定の手順としては、それぞれのサンプルにおいて入射光の波長を 300 nm から 830 nm まで 2 nm ずつ変化させ、それぞれの波長において Ψ , Δ を測定し、これにより n , k を計算するというものである。ここで、入射角は 40, 50, 60 度の 3 種類において測定を行った。測定法は KP 法と RA 法の 2 つを組み合わせた KP(RA)法である。RA 法では、 $0^\circ \leq \Delta \leq 180^\circ$ と $180^\circ \leq \Delta \leq 360^\circ$ で、KP 法では $90^\circ \leq \Delta \leq 270^\circ$ と $0^\circ \leq \Delta \leq 90^\circ$ または $270^\circ \leq \Delta \leq 360^\circ$ の範囲で適している測定法であり、KP(RA)法はこの両方の測定法をそれぞれが適した範囲において採用するというものである。

図 3.1 より AlGaN では Al 組成が大きくなるほど屈折率のピークは短波長にシフトしていき、それぞれの波長で GaN との屈折率差が大きくなることが分かる。多層膜反射鏡では屈折率差の大きな 2 つの材料を選ぶことが高反射率を得るために重要となるが、図 3.1 から GaN と AlGaN からなる多層膜反射鏡では Al の組成を大きくすることが有効であるといえる。

また、高反射率を得ることができる帯域は、位相膜厚 $\delta = 2\pi n_i d_i \cos \phi_i / \lambda$ で表すと $2\Delta\delta$ で与えられ、

$$\Delta\delta = \sin^{-1} \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right) \quad (3.5)$$

となる。ここで、 d_i は 1/4 光学厚さなので、

$$\delta = \frac{\pi \lambda_0}{2 \lambda} \quad (3.6)$$

であり、

$$\Delta \frac{\lambda_0}{\lambda} = \frac{\pi}{2} \sin^{-1} \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right) \quad (3.7)$$

の関係が求まる。これらより、屈折率差が大きいほど高反射率帯が広くなることが分かる。

最も屈折率差を大きくとることができるのは GaN と AlN の組み合わせとなるが、Al の組成を大きくした場合、平坦な膜が得られず、クラックの多い膜が形成される。反射鏡の界面の平坦性はその反射率に大きく影響するため、平坦な界面を得ることは最低条件の一つである。したがって、本研究では平坦な膜の形成が可能な Al 組成 27 % の AlGa_N までの見積もりを行った。

3.2.2 反射鏡の設計

分光エリプソメトリーにより見積もった屈折率 n , 消衰係数 k を用いて半導体多層膜反射鏡の設計を行った。中心波長を 370, 390, 410, 430, 450 nm とした場合の交互多層膜の周期数と反射率の関係を GaN/Al_{0.09}Ga_{0.91}N, GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N, GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N の 3 種類の組み合わせにおいてそれぞれ図 3.2, 3.3, 3.4 に示す。また、その時の各層の設計膜厚を表 3.1 に示す。計算に用いた構造は、サファイア基板の上に GaN を 1.5 μm 形成した後、AlGa_N, GaN の順に交互多層膜を形成し、表面が GaN で終わるようにしたものである。また、反射率は空気中での値である。

表 3.1 GaN/AlGa_N 多層膜反射鏡の設計中心波長と各層の膜厚

中心波長 (nm)	GaN (nm)	Al _{0.09} Ga _{0.91} N (nm)	Al _{0.15} Ga _{0.85} N (nm)	Al _{0.27} Ga _{0.73} N (nm)
370	34.6	37.2	37.7	39.6
390	38.2	39.9	40.3	42.2
410	41.1	42.5	42.9	44.7
430	43.7	45.0	45.4	47.3
450	46.3	47.5	47.9	49.8

図 3.2, 3.3, 3.4 より、少ない周期数で高い反射率を得るには屈折率差が大きくなる短波長に中心波長を設定することが有効であることが分かる。また、同じ周期数では AlGa_N における Al 組成が大きい程、高反射率となることが分かる。しかし、中心波長を短波長に設計した場合、周期数が少ない時は中心波長を長波長に設計した場合より高い反射率を示すが、その反射率は周期数の増加にともないある値で飽和する傾向

を示している。これは短波長領域では GaN の消衰係数 k が無視できない値で存在するため、吸収によるものであるといえる。したがって、多層膜反射鏡の設計には吸収の少ない波長域を選ばなくてはならない。本研究では GaN 系面発光レーザの多層膜反射鏡に GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N を採用し、交互多層膜の周期数は 30 とした。

3.2.3 反射鏡の作製

設計中心波長を 390 nm とした GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N からなる半導体多層膜反射鏡を作製した。その設計膜厚は表 3.1 に示したものである。基板には 2 インチ C 面サファイアを用いた。

常圧 MOCVD 装置を用い、1100°C でサーマルクリーニングを行った後、500°C で GaN 緩衝層を約 30 nm 堆積した後、1080°C で GaN を約 1.5 μ m 成長した。その後、GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N からなる交互多層膜を 30 周期形成した。その構造図を図 3.5 に示す。また、室温での反射率測定結果を図 3.6 に示す。

ここで、反射率の測定方法について触れる。反射率の測定は光源にタングステンヨウ素ランプ、検出器に光電子増倍管を用いた 1200 line/mm の平面回折格子で分光するダブルビーム方式の分光光度計を用いた。リファレンスとして Al 平面反射鏡を用い、サンプルの反射率はこの Al 平面反射鏡に対する相対反射率として測定される。これを Al 平面反射鏡の反射率で補正することにより、サンプルの反射率とした。測定は全て室温大気中で行い、測定領域は直径 7 mm の円内である。また、反射率の測定は 2 インチ基板の中心から放射方向に 3 つの領域に分けて行った。

図 3.6 に示すように、この反射鏡で高反射率を示すのは 2 インチ基板の端の部分で、中心部の反射率は非常に低いものであった。390 nm に中心波長を設定した場合、図 3.4 に示した見積もりによれば、30 周期では 99.2 % の反射率が得られることになる。しかし、最高反射率は基板の端の領域で得られ、375 nm の波長で反射率は 89.5 % であった。このように、反射率のピークは設計より短波長に現れ、その値も計算より低いものである。図 3.7 にこの反射鏡の表面顕微鏡写真を、図 3.8 に走査型電子顕微鏡 (SEM; scanning electron microscopy) による断面写真を示す。図 3.7 より、この反射鏡の中心部分はクラックが非常に多く、平坦性が悪いことが分かる。これが反射率の低い原因の 1 つであると言える。また、反射率の中心波長が設計中心波長より短波長に現れている理由として、断面 SEM 観察で各層の膜厚を測定したとき、それぞれの膜厚が設計

膜厚より薄くなっていたことが挙げられる。光学膜厚 nd が $1/4$ 波長となるように設計される DBR では、表 3.1 に示したように、膜厚が薄いほど強め合う波長は短波長になるからである。また、作製した反射鏡の GaN, $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}$ 各層においても膜厚にばらつきが観察された。これも反射率が計算値より低い原因の一つとして考えられる。

そこで、反射率を著しく低下させるクラックを抑制するために反射鏡の作製前に GaN/ $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}$ からなる歪み超格子構造(SLS; strained layer superlattice)を導入した。構造図を図 3.9 に示す。このような短周期構造は、Si 基板への GaAs あるいは InP の成長にも用いられている。これは、Si 基板と格子整合する GaP を Si 基板上に成長した後、 $(\text{GaAs})_m(\text{GaP})_n$ 短周期を形成し、この m/n 比を徐々に増加させるというものである。これにより転位密度の低減、表面平坦性の改善が報告されている¹¹⁾。

1100°C でサーマルクリーニングを行った後、500°C で GaN 緩衝層を約 30 nm 堆積した後、1080°C で GaN を約 2 μm , 800°C で $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ を約 0.1 μm 成長し、GaN/ $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}$ からなる SLS 構造を 100 周期導入した。SLS 構造の膜厚は GaN, $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}$ 共に 25 Å である。その後、GaN/ $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}$ 多層膜反射鏡を 30 周期形成した。ここで、設計中心波長は 410 nm とした。また、比較のため、同じ構造で SLS 構造を用いない反射鏡も作製した。その構造図を図 3.10 に示す。また、中心波長を 410 nm に設定した場合の反射率の周期数依存性と、30 周期の場合の波長依存性について SLS 構造を導入した場合と導入しない場合の計算値を合わせてそれぞれ図 3.11, 3.12 に示す。図 3.11 で周期数依存性をみると、SLS 構造を用いた反射鏡は用いないものより反射率が低いことが分かる。これについて図 3.12 で波長依存性を見ると、SLS 構造を導入したものは高反射率帯の中央で反射率が低くなっていることが分かる。これは交互多層膜として作製した反射鏡の下に、これよりも膜厚の薄い交互多層膜として SLS 構造が存在するため、強め合う波長がずれたためである。しかし、高反射率帯幅、最高反射率には影響はない。

室温での反射率測定結果を SLS 構造を導入した場合と導入しない場合について、それぞれ図 3.13, 3.14 に示す。SLS 構造を用いない場合は、416 nm の波長で 93% の反射率であったのに対し、SLS 構造を用いた場合は 410 nm で 98 % の反射率が得られた。

各層の膜厚を調べるため断面 SEM 観察を行った。SLS 構造を用いたものを図 3.15 に用いなかったものを図 3.16 に示す。これより求めた GaN/ $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}$ 多層膜反射鏡のそれぞれの平均膜厚は SLS 構造を用いた場合は GaN, $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}$ それぞれ 44.1 nm,

51.4 nm で、SLS 構造を用いなかった場合はそれぞれ 46.4 nm, 53.7 nm であった。作製した GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡のそれぞれの膜厚は表 3.1 に示した膜厚より厚いことが分かる。しかし、SLS 構造を用いた場合の反射率測定結果はほぼ設計通りに得られていることから、見積もった屈折率が実際よりも大きかったと考えられる。これは GaN は六方晶系であるため光学定数は *c* 軸に平行方向と垂直方向で等方的ではないが、本研究での分光エリプソメトリーによる光学定数の見積もりではこの異方性を無視したためである。また一方で、SLS 構造を用いなかった場合の膜厚は GaN, Al_{0.27}Ga_{0.73}N とともに SLS 構造を用いた場合より厚くなっていることが分かる。このため、SLS 構造を用いた反射鏡がほぼ設計通りの波長に高反射率が得られたのに対し、SLS 構造を用いなかった場合は設計よりも長波長に高反射率帯が現れている。

図 3.17 に両反射鏡の表面顕微鏡写真を、図 3.18 に反射鏡表面の原子間力顕微鏡 (AFM; atomic force microscopy) 像を示す。図 3.17 は 2 インチ基板の中央部におけるクラックを示してあるが、図 3.17(b) に示す SLS 構造のないものはクラックが非常に多く観察されるのに対して、SLS 構造を導入することにより同(a)に示すようにクラックが激減していることが分かる。また、図 3.18 の表面 AFM 観察から 2 乗平均面粗さ(Rms; root mean square)も SLS 構造を導入することにより 1.982 nm から 0.6356 nm へと約 3 分の 1 へと減少し、平坦性が向上していることが分かる。

さらに両反射鏡の反射率の面内分布を SLS 構造がある場合、ない場合それぞれについて図 3.19, 3.20 に示す。SLS 構造を用いない場合は、高反射率を示すのは 2 インチ基板の中央から少し外側の部分で、基板中央部と端での反射率は低いことが分かる。これは基板中央部と端ではクラックが多いためである。また、断面 SEM 観察から、特に基板の端では各層の膜厚にばらつきが多く、このため反射率のピークが 2 つに割れたような形になっている。これに対して、図 3.19 に示す SLS 構造を用いた反射鏡では、2 インチ基板の端で反射率が低い、それ以外の大部分の領域で高反射率が得られた。

SLS 構造を用いた GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡について、周期数を 10, 20, 30, 40 とした場合の反射率を図 3.21 に示す。30 周期までは周期数の増加と共に反射率が向上するが、40 周期では反射率が減少している。この反射率の減少はクラックによるものである。このことから、高反射率を得るには交互多層膜の周期数を多くすることが有効であるが、周期数が多いほどクラックが発生するためその数には最適な値がある

といえる。

3.3 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 誘電体多層膜反射鏡

分布型ブラッグ反射鏡の材料として誘電体を用いたのが誘電体多層膜反射鏡である。誘電体は吸収が少なく、屈折率差の大きな材料を選ぶことが可能であるため、少ない周期数で高反射率かつ、広帯域の反射鏡を作製できる。しかし、光学薄膜にはその耐久性、安定性が要求される。これには、耐摩耗性・密着性といった機械的性質、耐湿性・耐熱性・耐放射線性といった耐環境性、耐薬品性・耐腐食性といった化学的性質、高いエネルギー密度の光や紫外線に対する耐光性、さらには使用環境下での総合的耐久性ともいえる耐候性などがある。このため光学薄膜に実際に使用できる蒸着物質は限られている。また、薄膜中に内部応力があると、基板を变形させたり、膜にクラックが生じたり、さらには膜の剥離が生じることもある。薄膜中に内部応力が発生する原因には、基板と膜物質との熱膨張係数差に起因する熱応力と、膜の生成過程に関係した真応力がある。このようなことが原因で、圧縮応力を示すもの(SiO_2 , ZnS など)と、引っ張り応力を示すもの(TiO_2 , CeO_2 , MgF_2 , ThOF_2 など)がある。したがって、交互多層膜を作製する場合、応力を打ち消す組み合わせ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, ZnS/MgF_2)が望ましい。誘電体多層膜の高屈折率及び低屈折率膜の材料には、可視光域では耐熱、耐光に優れた CeO_2 や TiO_2 と MgF_2 や SiO_2 との組み合わせが用いられている。 ZnS , MgO , BaF_2 , LiF などは大気中の水分や炭酸ガスなどと反応し、膜が白濁したり、さらには剥離するということが知られている。本研究では GaN 系面発光レーザ用誘電体多層膜反射鏡の組み合わせとして $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ を採用した。

薄膜の作製は真空蒸着によって行い、ここでは蒸着によって作製されるこれらの誘電体薄膜の特徴について述べる。ふっ化物は元の化合物と同じ分子の形で蒸発することが知られている¹²⁾。つまり、 MgF_2 の場合 MgF_2 分子の形で蒸発する。これはII族ふっ化物の分解の自由エネルギーが極めて大きいためである。よって、 MgF_2 を直接蒸発源に入れて蒸発させれば、ストイキオメトリ組成の膜が容易に得られる。しかし、一般の化合物では構成元素に分解し蒸発するものが多い。しかも、その蒸気圧は構成元素によって差があるために、蒸発する分子の数は互いに異なる。このため、多くの化合物では化合物自身を直接蒸発させても、決して元と同じ組成を持つストイキオメ

りな膜は得られない。酸化物や窒化物の場合、直接加熱蒸着させると分解が起こるが、酸素や窒素は金属に比べて付着係数が小さいためストイキオメトリな組成を持つ膜は得られない。たとえば、 TiO_2 や SiO_2 などの酸化物を蒸発させると、酸素不足の膜が蒸着され、光吸収を生じる。これらは酸素中で蒸着してはじめて吸収のないストイキオメトリ組成の膜が蒸着できる¹³⁾。

SiO_2 蒸着膜の屈折率は蒸着雰囲気中の酸素分圧に大きく依存する。基板表面に入射する O_2 と SiO の分子数比の増大とともに、屈折率が低下する。これは SiO の酸化の進展による高次の酸化物 Si_2O_3 , SiO_2 への変化に対応している¹⁴⁾。 TiO_2 薄膜では酸素分圧の増大により、屈折率が 2.5 から 2.2 まで変化する。

また、屈折率は基板温度や蒸着速度にも依存する。一般に、酸化物や窒化物の屈折率は基板温度とともに増大する。 TiO_2 の場合は、非晶質からアナターゼ、ルチルと結晶構造が変化するためであり¹⁵⁾、 MgF_2 の場合は充填率が増大するためである¹⁶⁾。

真空中で作製した薄膜を大気中に取り出すと、屈折率や光学膜厚 nd が変化するケースが多い。また、大気中に放置すると、時間とともに変化するケースが多い。例えば、 MgF_2 は大気中に取り出すと屈折率が増大し、 SiO_2 は数日のオーダーで nd が減少することが知られている。薄膜は一般にバルク物質に比べて低い密度を持っている。膜の充填率を q とすれば、膜の屈折率は、

$$n_f = n_v q + n_0(1 - q) \quad (3.8)$$

で与えられる¹⁷⁾。ここで、 n_v は膜の、 n_0 は膜の物質以外の空隙部分の屈折率である。真空中では $n_0=1$ であるが、大気中で水分が膜に浸透した場合、 $n_0=1.33$ となり屈折率が増大する。たとえば MgF_2 の屈折率は相対湿度により増大するが、これは膜の空隙への水の浸透によると考えられており、この変化は可逆的である。多層膜の場合はピンホールを通して内側の膜にまで水が浸透してゆくため、変化は緩やかである。また、膜の充填率は薄膜の作成法や成長速度、基板温度等に強く依存する。したがって、水の浸透による経時変化を小さくするには、高い充填率を持つ膜を作製する必要がある。

3.3.1 屈折率の見積もり

真空蒸着装置を用いて TiO_2 および SiO_2 薄膜を作製し、分光エリプソメトリーによりその屈折率 n 、消衰係数 k を見積もった。ここで、 TiO_2 と SiO_2 は先に述べたように酸化物であるため、その蒸着過程における酸素分圧は屈折率に大きな影響を及ぼす。

そこで、本研究では酸素分圧を TiO_2 , SiO_2 の形成においてそれぞれ 7×10^{-3} Pa, 5×10^{-3} Pa とした。また、高屈折率材料として用いる TiO_2 では基板温度の上昇にともない屈折率が増加する。より屈折率の高い TiO_2 薄膜を作製することは SiO_2 薄膜との屈折率差の増大につながり、高反射率を得るのに都合が良いと考えられるが、面発光レーザの構造を考えたとき、出射側反射鏡として想定している誘電体多層膜反射鏡には、その形状を円形とするためフォトリソグラフィによりリフトオフの行程がある。高屈折率とするため TiO_2 薄膜を高温で蒸着する場合、フォトレジストの蒸発が起こり、これが蒸着された薄膜表面に付着することにより平坦な薄膜が得られず、逆に高反射率が得られなくなる。また、サンプルの固定にもフォトレジストが裏面に使われている。したがって、本研究ではフォトレジストの蒸発による表面状態の悪化が見られなかった 100°C を基板温度とし、薄膜の形成を行った。また、蒸着速度は TiO_2 , SiO_2 それぞれ 0.7 \AA/sec , 1.5 \AA/sec とした。

分光エリプソメトリーにより見積もった TiO_2 , SiO_2 の光学定数をそれぞれ図 3.22, 3.23 に示す。これより、 TiO_2 の屈折率は波長により 2.2~2.8 の値を示すことが分かる。また SiO_2 も 1.425~1.476 の値をとる。短波長ほど屈折率差が大きくなるが、このとき消衰係数 k が TiO_2 , SiO_2 共に急激に増加する。

3.3.2 反射鏡の設計

分光エリプソメトリーにより見積もった光学定数を用いて、中心波長を 440 nm に設計した $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 誘電体多層膜反射鏡の周期数依存性の計算結果を図 3.24 に示す。また、このときの各層の設計膜厚を表 3.2 に示す。図 3.24 より $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ による誘電体多層膜反射鏡は 1 周期で 41.2 % という反射率が得られ、2 周期で 71.3 %, 3 周期で 87.8 %, 4 周期では 95.1 % と、4 周期で 90 % を超える反射鏡を作製できることが分かる。さらに 8 周期で 99.9 %, 10 周期で 99.98 % と、半導体多層膜反射鏡と比べ少ない周期数で高反射率が得られる。また一方で、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 多層膜反射鏡は周期数が 20 周期以上においてその最高反射率は飽和する傾向にあることが分かる。計算には分光エリプソメトリーにより測定した複素屈折率を用いているが、薄膜の吸収に関する消衰係数 k が 0 ではないためこのような飽和が見られる。しかし、このときの反射率は 99.9999 % を超えており、出射側に想定している $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 多層膜反射鏡では特に問題ではない。

表 3.2 中心波長 λ_0 を 440 nm とした場合の各層の膜厚

	TiO ₂ (nm)	SiO ₂ (nm)
膜厚(nm)	44.3	75.0

次に、中心波長を 440 nm に設計した TiO₂/SiO₂ 誘電体多層膜反射鏡の 5, 10 周期における反射率の波長依存性の計算結果を図 3.25 に示す。5 周期では 98.1 %, 10 周期では 99.98 % の高反射率が得られることが分かる。また、半導体多層膜反射鏡より屈折率差を大きくとることができる誘電体多層膜反射鏡では、その高反射率帯が 140 nm と広い。ここで、GaN/AlGaN 半導体多層膜反射鏡と TiO₂/SiO₂ 誘電体多層膜反射鏡において、中心波長を 440 nm に設計したときの高反射率帯幅 $2\Delta\lambda$ を式(3.7)により求めた。その結果を表 3.3 に示す。

表 3.3 中心波長を 440 nm としたときの多層膜反射鏡の高反射率帯幅

	n_L	n_S	$2\Delta\delta$ (rad.)	$2\Delta\lambda$ (nm)
GaN/Al _{0.09} Ga _{0.91} N	2.441	2.377	0.02774	7.24
GaN/Al _{0.15} Ga _{0.85} N	2.441	2.357	0.03646	9.52
GaN/Al _{0.27} Ga _{0.73} N	2.441	2.268	0.07488	19.55
TiO ₂ /SiO ₂	2.485	1.466	0.5216	140.0

計算に用いた構造は、サファイア基板上に屈折率の小さい材料である SiO₂ を、そして屈折率の大きい材料である TiO₂ を順に形成し、最後が屈折率の大きい TiO₂ で終わる多層膜とし、空気中から見た反射率を示している。したがって、図 3.24 に示す 0 周期というのはサファイア基板の反射率ということになる。サファイア基板の 440 nm での反射率は 7.8 % である。

3.3.3 反射鏡の作製

設計中心波長を 440 nm とし、周期数を 5, 10 とした TiO₂/SiO₂ 多層膜反射鏡を作製した。基板にはガラスを用い、TiO₂ は酸素分圧 7×10^{-3} Pa, 蒸着速度 0.7 Å/sec で、SiO₂ は酸素分圧 5×10^{-3} Pa, 蒸着速度 1.5 Å/sec の条件で作製した。室温での反射率測定結果を図 3.26 に示す。誘電体多層膜反射鏡の反射率は半導体多層膜反射鏡と同様に Al 平面反射鏡をリファレンスとした相対反射率を測定した後、Al 平面反射鏡の反射率で補正するという方法により求めた。10 周期の TiO₂/SiO₂ 多層膜反射鏡では 503 nm の波長で 98.9 %, 5 周期では 450 nm で 93.4 % の反射率が得られた。図 3.26 では 10 周期の

TiO₂/SiO₂多層膜反射鏡において最高反射率が設計中心波長よりも大幅に長波長側に、5周期でも若干長波長側にシフトしていることが分かる。これは蒸着により形成した誘電体薄膜において、屈折率が見積もりと違ったためであると考えられる。先に述べたように、蒸着により作製した酸化物の屈折率は、酸素分圧と基板温度に大きく依存する。しかし、蒸着中の酸素分圧、基板温度を常に一定に保つことは難しいため、膜数が多く、蒸着時間の長い10周期において大きくその影響が出たのではないかと考えられる。また、測定した反射率は計算結果よりも低い値となっている。誘電体多層膜は高反射率帯が非常に広く、その値もリファレンスに用いたAl平面反射鏡よりも高いため、相対反射率を測定するとリファレンスの反射鏡より大きな反射率を示す波長帯では誤差が大きくなる。そこで、作製したTiO₂/SiO₂多層膜反射鏡の透過率を測定した。これを図3.27に示す。設計中心波長付近で誘電体に吸収がないと考えれば、10周期のTiO₂/SiO₂多層膜反射鏡で99.9%の反射率があることになり、7, 5, 3周期ではそれぞれ99.5, 95.7, 85.8%の反射率を有することになる。これらは計算により見積もった反射率に近い値である。これを図3.28に示す。ここで、測定値は最高値を示してあるため、必ずしも中心波長440 nmでの反射率ではない。また、図3.27では350 nmより短い波長ではTiO₂/SiO₂多層膜反射鏡の透過率が急激に小さくなることが分かる。これは誘電体薄膜の吸収によるもので、この波長帯では吸収が無視できない。この結果は図3.22, 3.23に示した分光エリプソメトリーによるTiO₂, SiO₂の光学定数の見積もりと一致する。

3.4 まとめ

本章ではGaN系面発光レーザ用反射鏡として、GaN/AlGaNによる半導体多層膜反射鏡とTiO₂/SiO₂による誘電体多層膜反射鏡について述べた。GaN/AlGaN多層膜反射鏡ではAl組成が27%のAlGaNとGaNの30周期反射鏡に、これと同じ組成の材料を組み合わせた短周期構造であるSLS構造を100周期導入することにより、クラックの発生を抑制し、410 nmの波長で98%の反射率を得た。これはGaN系面発光レーザ用反射鏡として発表されたGaN/AlGaN多層膜反射鏡では、Someya等によるGaN/Al_{0.34}Ga_{0.66}N 35周期反射鏡の98%と並ぶ値である¹⁸⁾。また、TiO₂/SiO₂多層膜反射鏡では10周期の反射鏡で99%を超える反射率を得た。

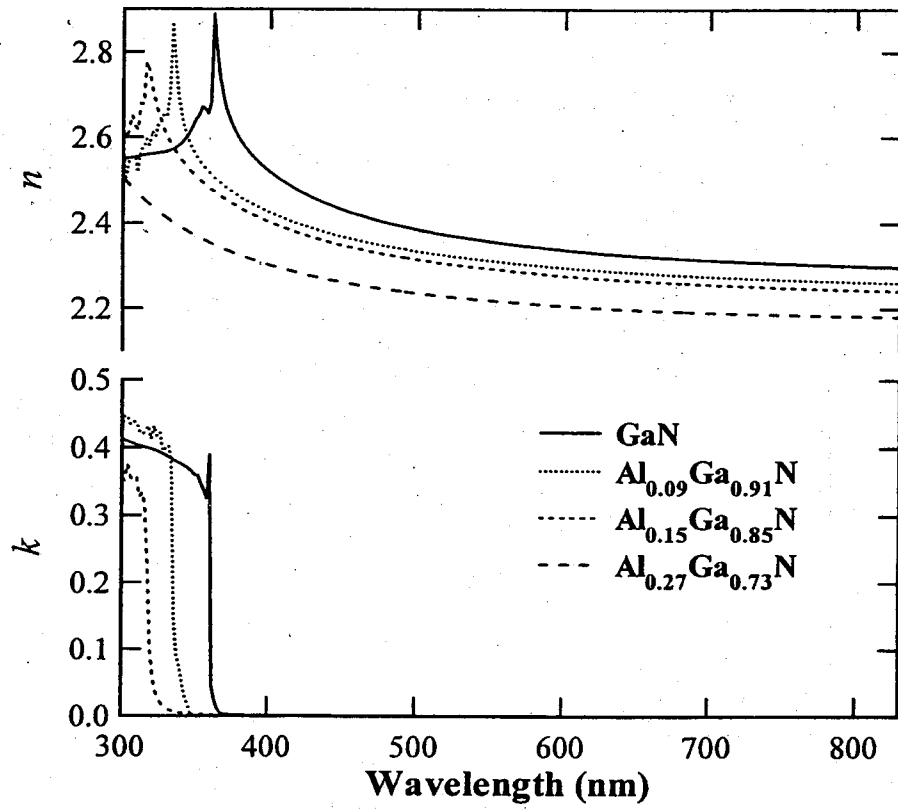


図 3.1 GaN, $\text{Al}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{N}$, $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$, $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}$ の n , k 測定結果

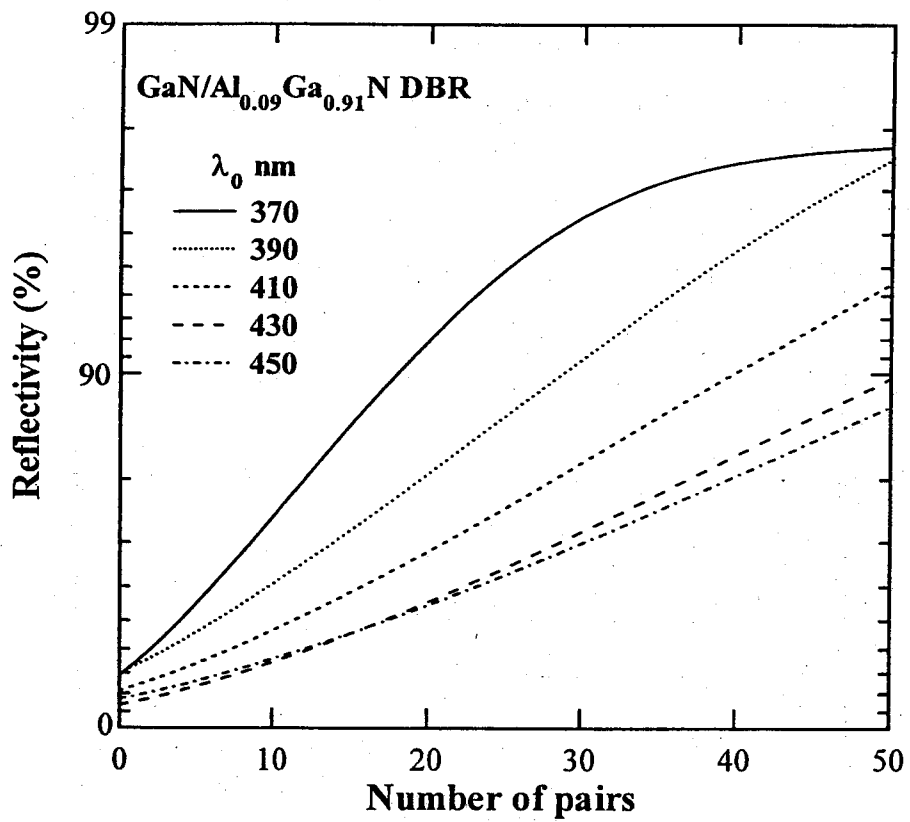


図 3.2 GaN/ $\text{Al}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{N}$ DBR の反射率の周期数依存性計算結果

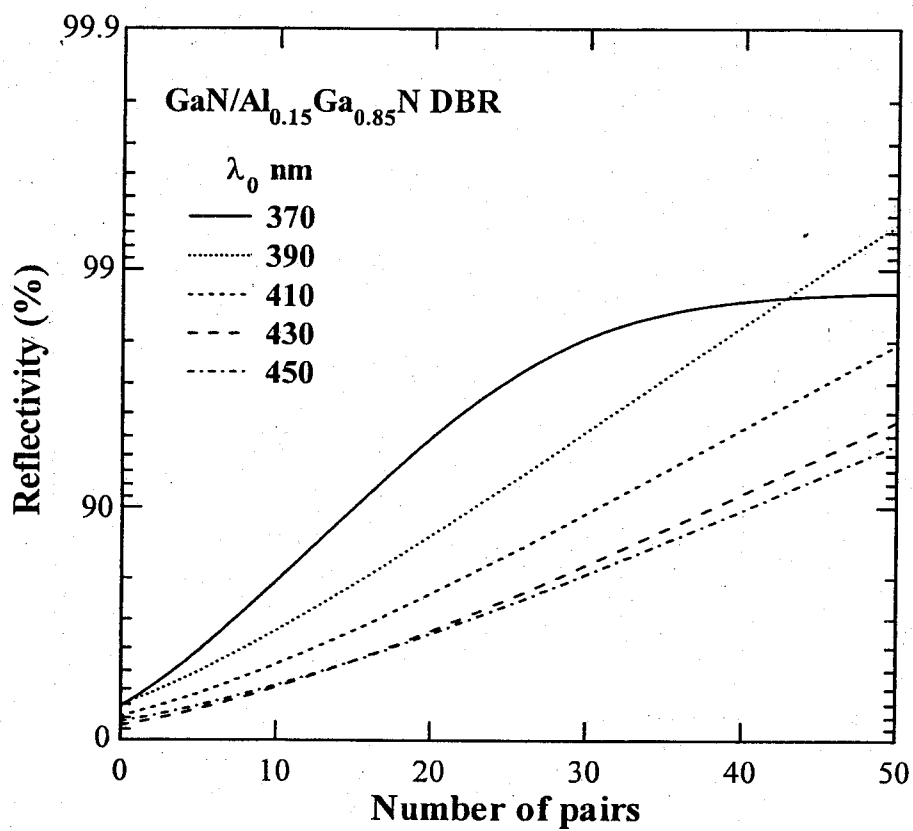


図 3.3 GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N DBR の反射率の周期数依存性計算結果

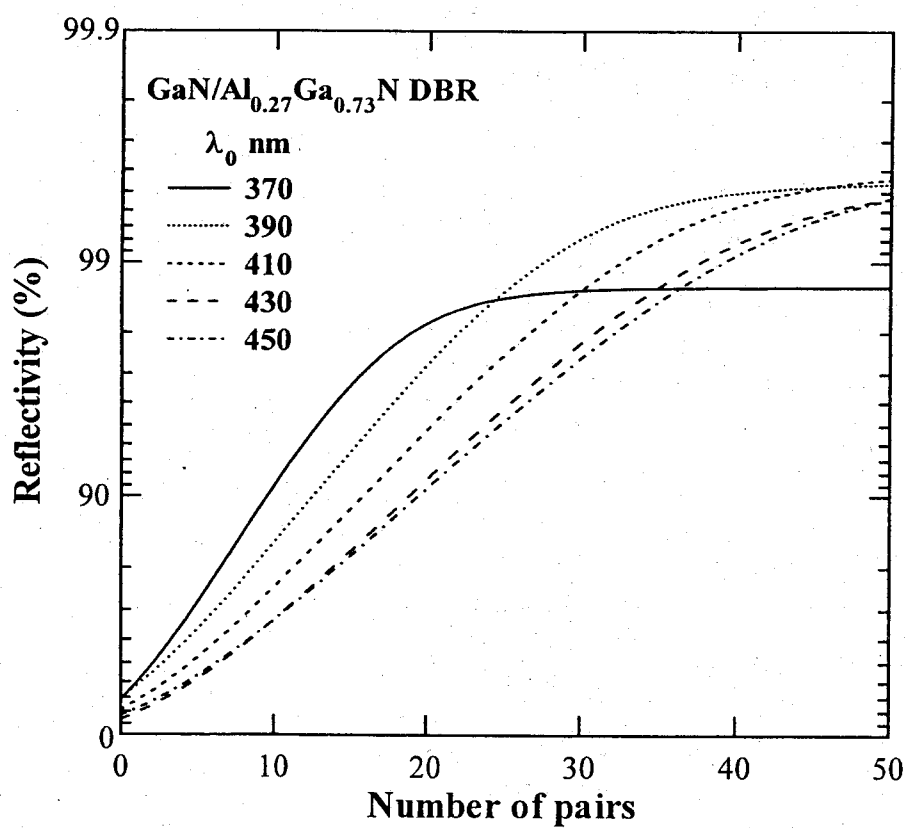


図 3.4 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N DBR の反射率の周期数依存性計算結果

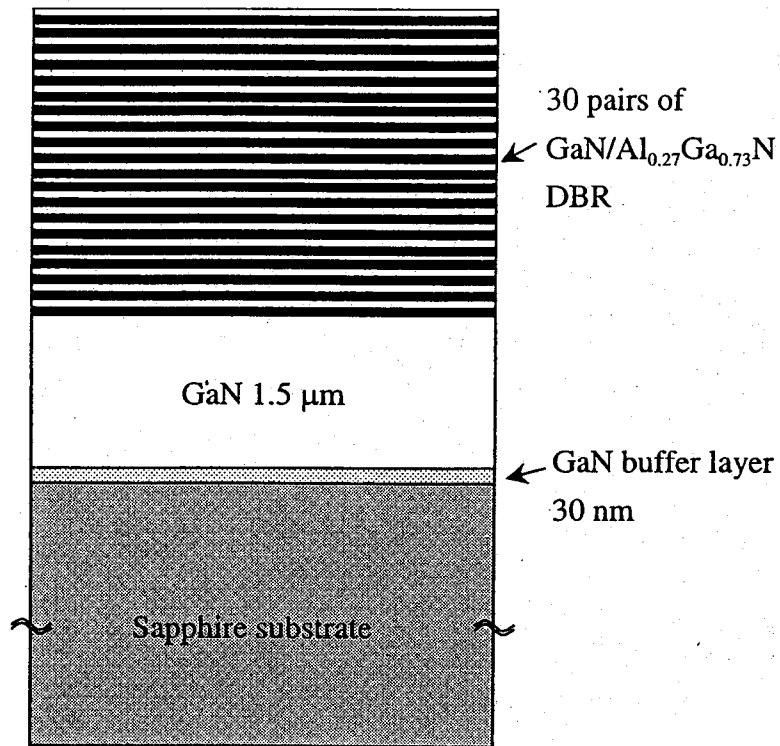


図 3.5 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 30 周期 DBR の構造図

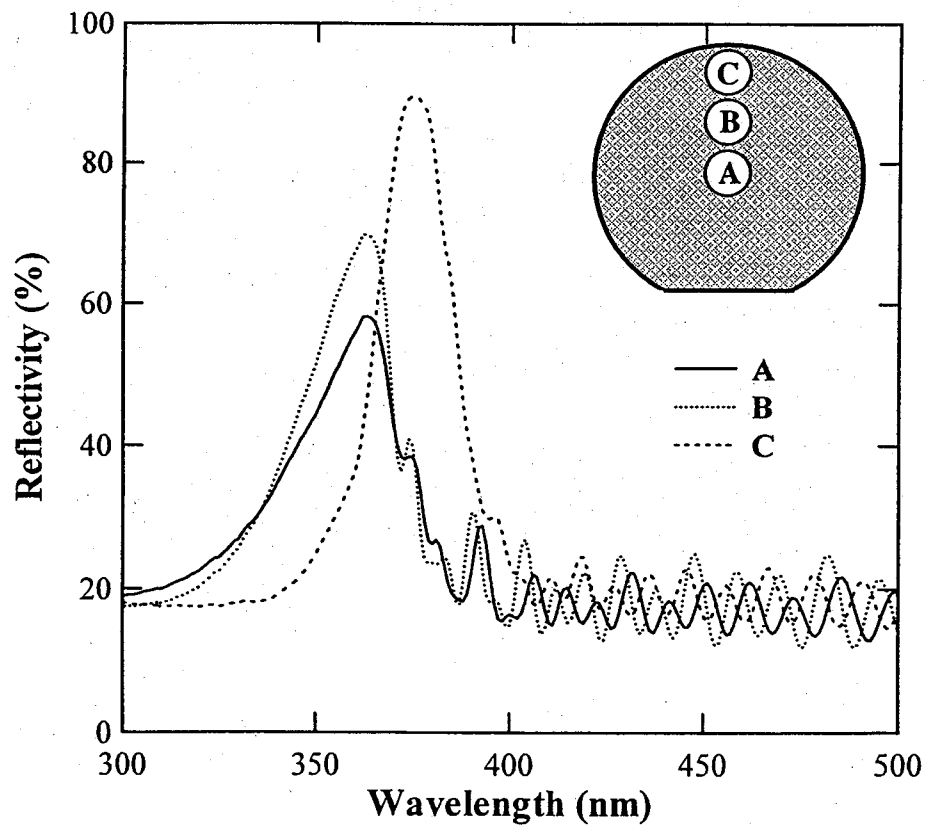


図 3.6 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 30pairs DBR の反射率測定結果 (設計中心波長 $\lambda_0=390$ nm)



(a) クラックのない部分

100 μm



(b) クラック

100 μm

図 3.7 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 30 周期 DBR on GaN 1.5 μm の表面顕微鏡写真

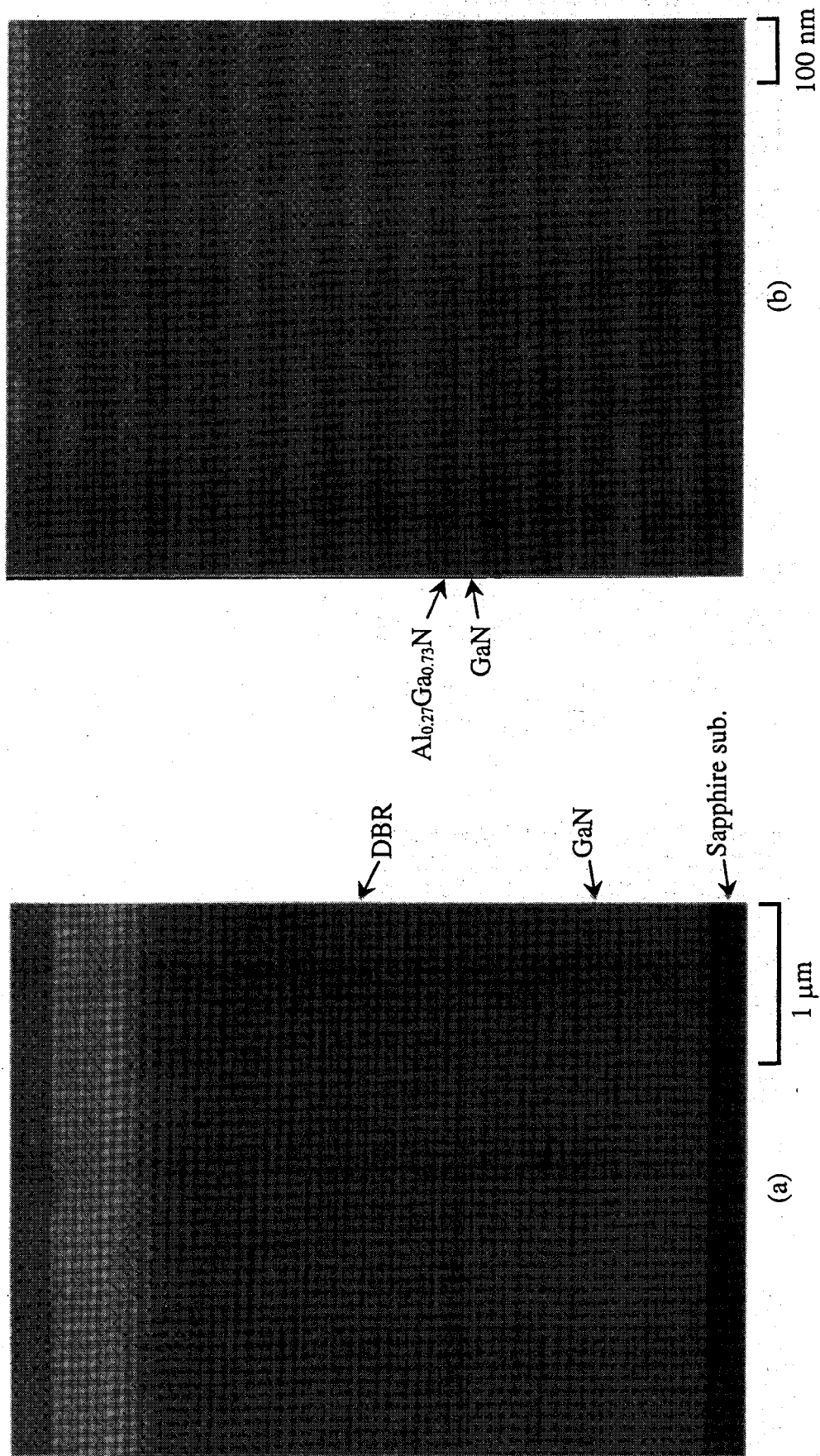


図 3.8 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 30 周期 DBR on GaN 1.5 μm の断面 SEM 像

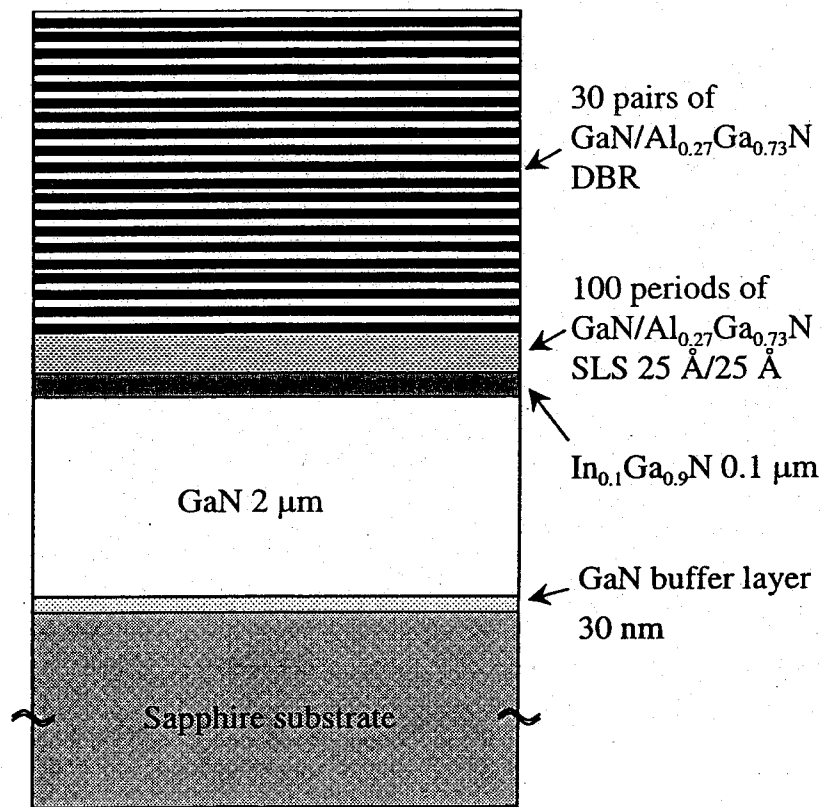


図 3.9 100 周期の $\text{GaN}/\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}$ SLS 構造を用いた場合の $\text{GaN}/\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}$ 30 周期 DBR の構造図

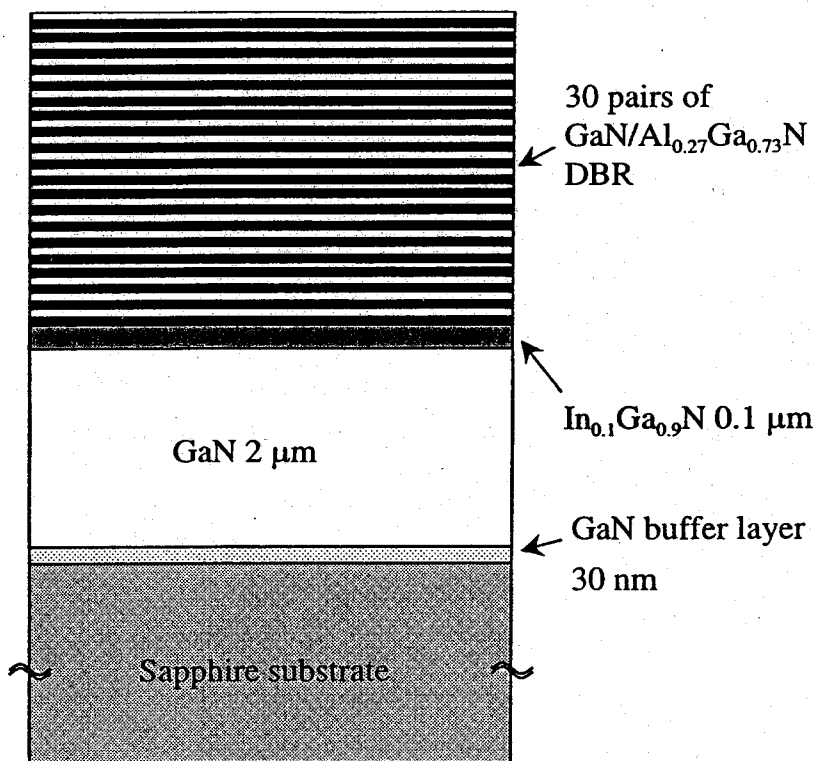


図 3.10 $\text{GaN}/\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}$ SLS 構造を用いなかった場合の $\text{GaN}/\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}$ 30 周期 DBR の構造図

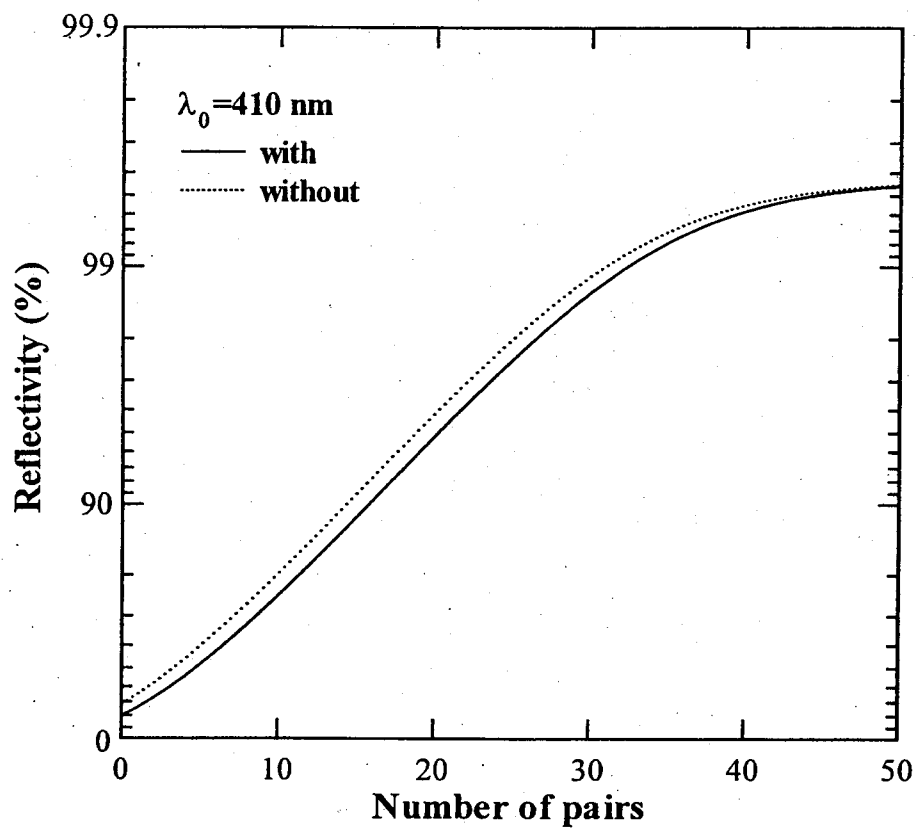


図 3.11 SLS 構造を用いた場合と用いない場合の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N DBR の反射率の周期数依存性計算結果（設計中心波長 $\lambda_0=410$ nm）

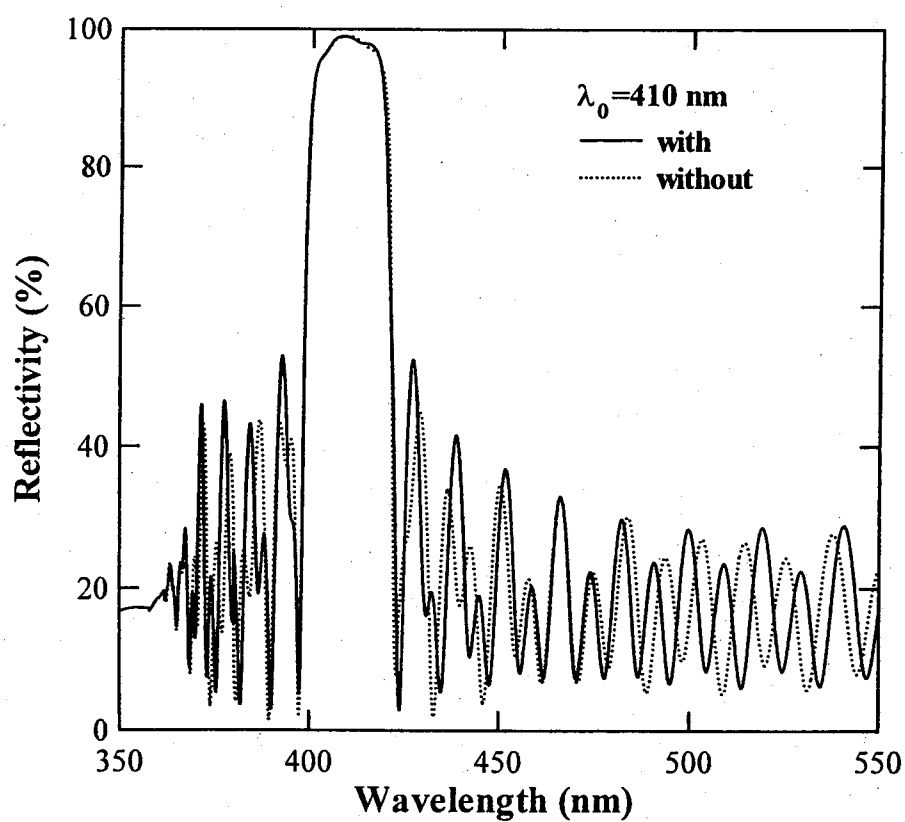


図 3.12 SLS 構造を用いた場合と用いない場合の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 30 周期 DBR の反射率計算結果（設計中心波長 $\lambda_0=410$ nm）

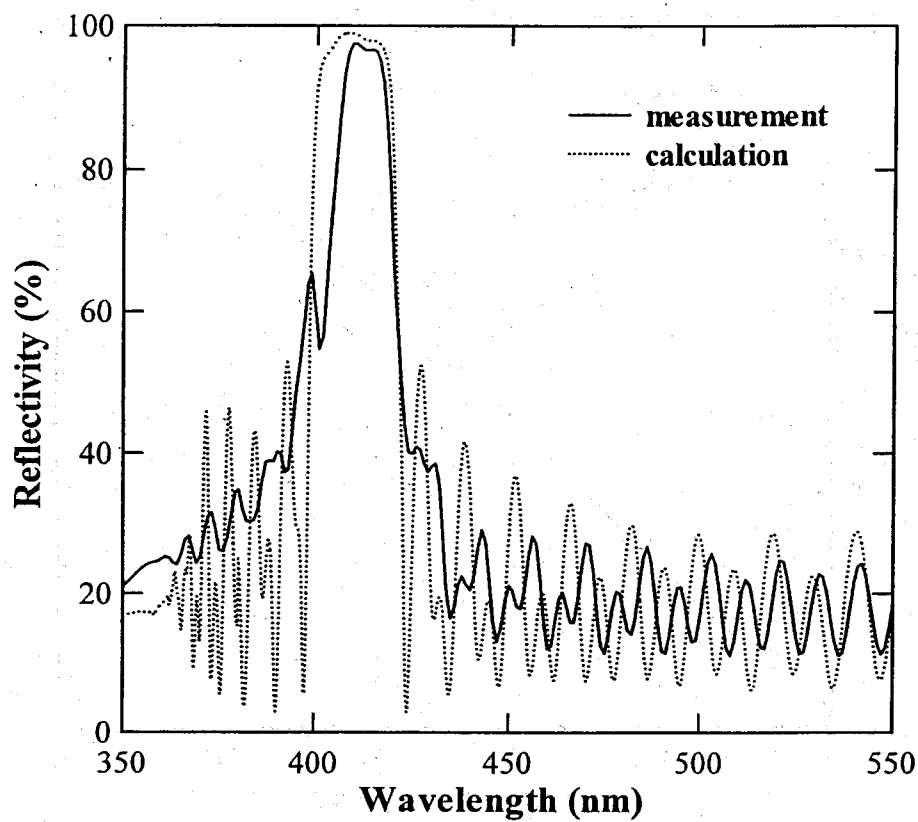


図 3.13 SLS 構造を用いた場合の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 30 周期 DBR の反射率測定結果 (設計中心波長 $\lambda_0=410$ nm)

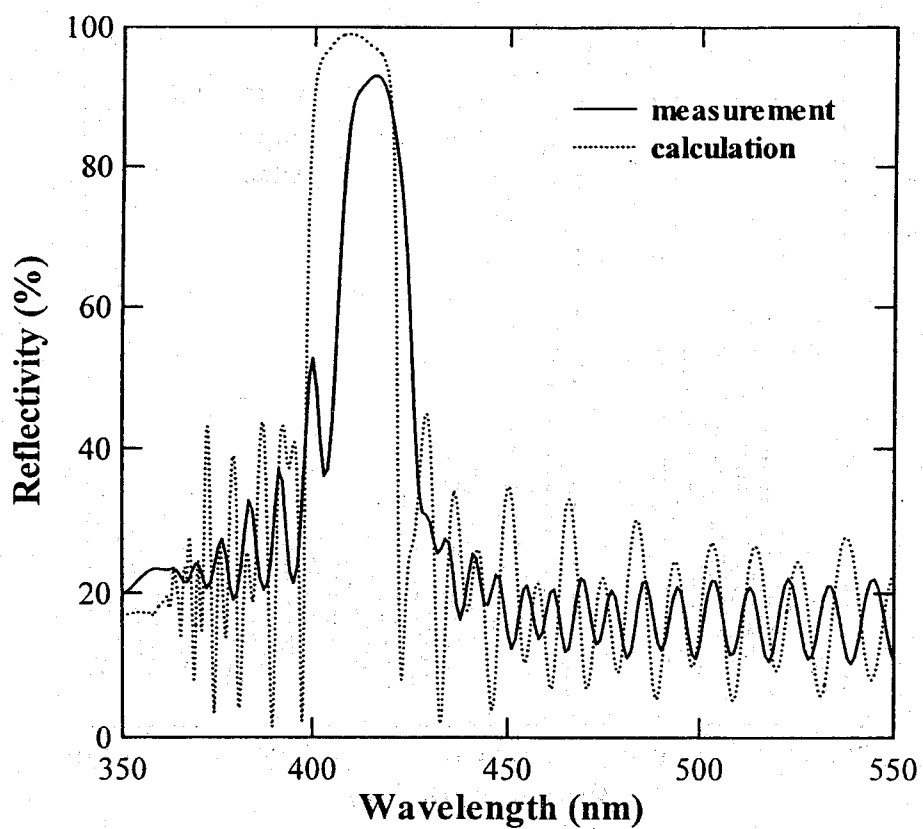


図 3.14 SLS 構造を用いない場合の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 30 周期 DBR の反射率測定結果 (設計中心波長 $\lambda_0=410$ nm)

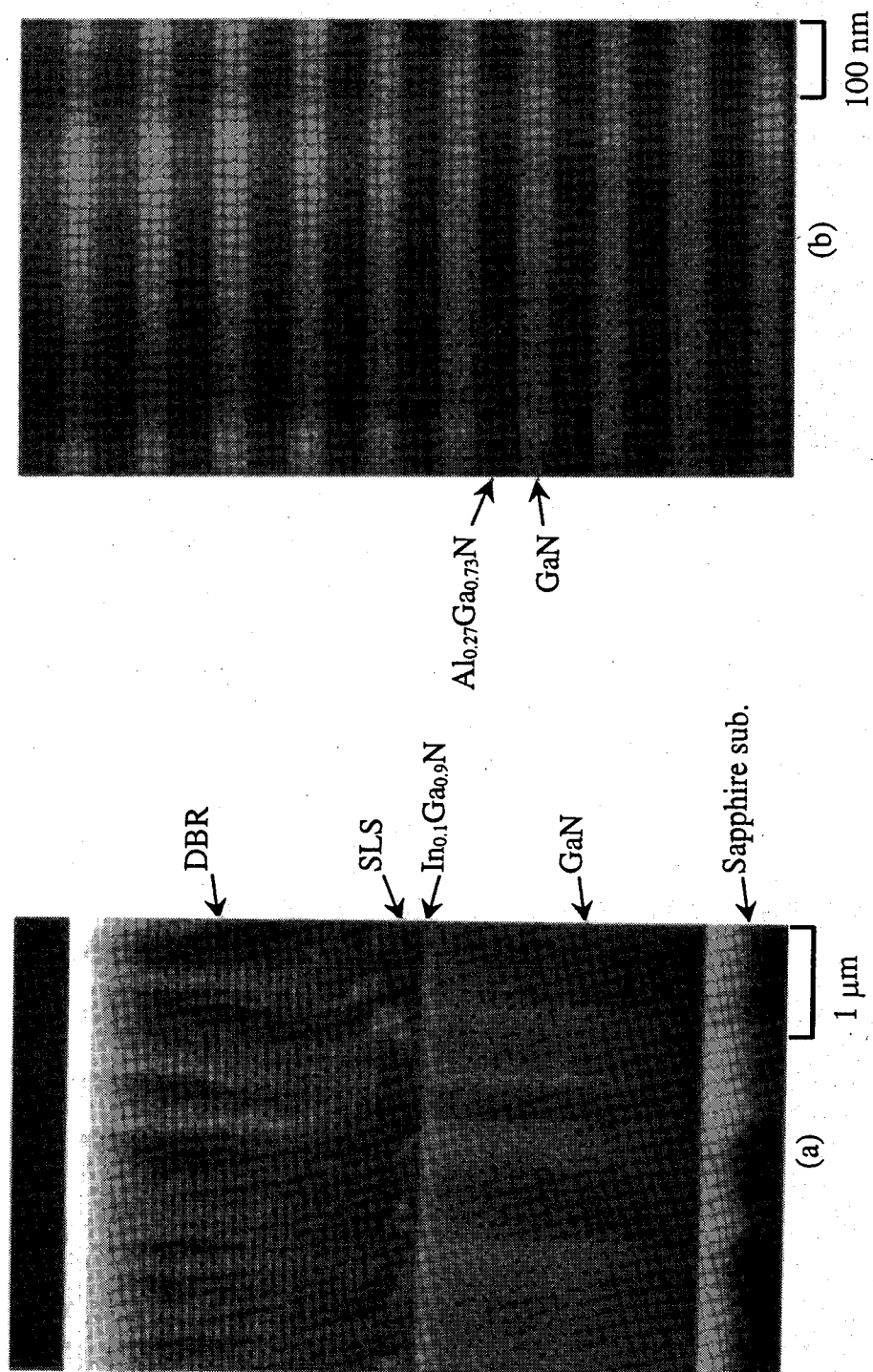


図 3.15 SLS 構造を用いた GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 30 周期 DBR の断面 SEM 像

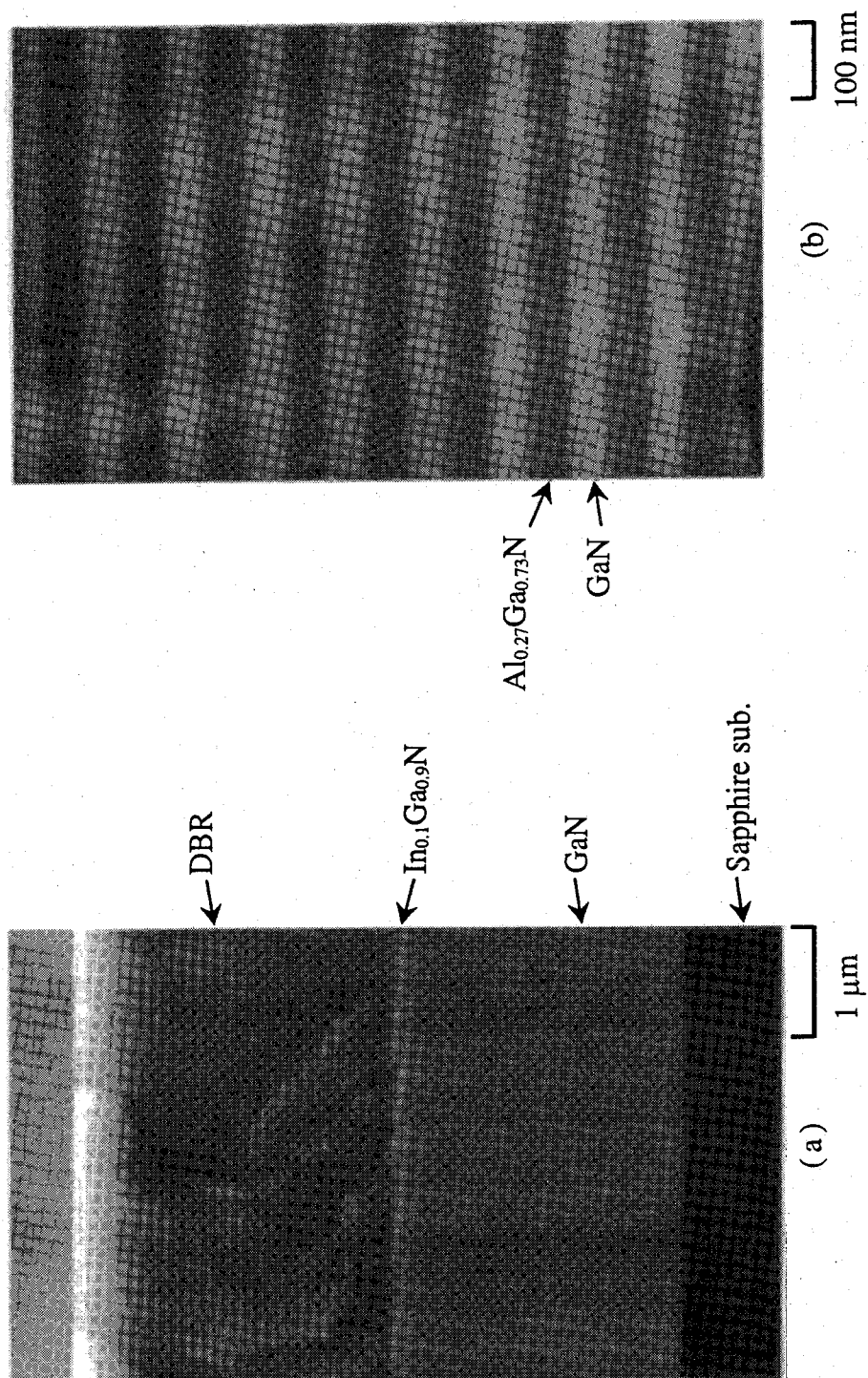
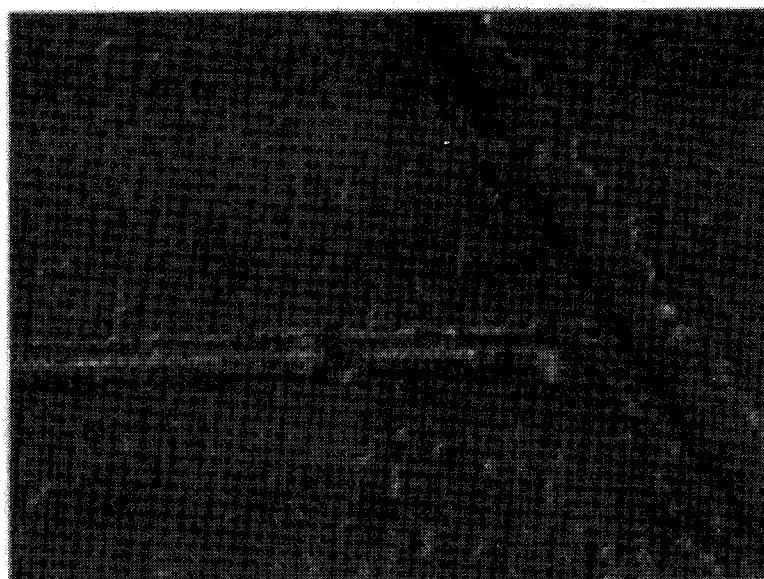


図 3.16 SLS 構造を用いない場合の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 30 周期 DBR の断面 SEM 像



(a) SLS 構造を用いた場合

100 μm



(b) SLS 構造を用いなかった場合

100 μm

図 3.17 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 30 周期 DBR の表面顕微鏡写真

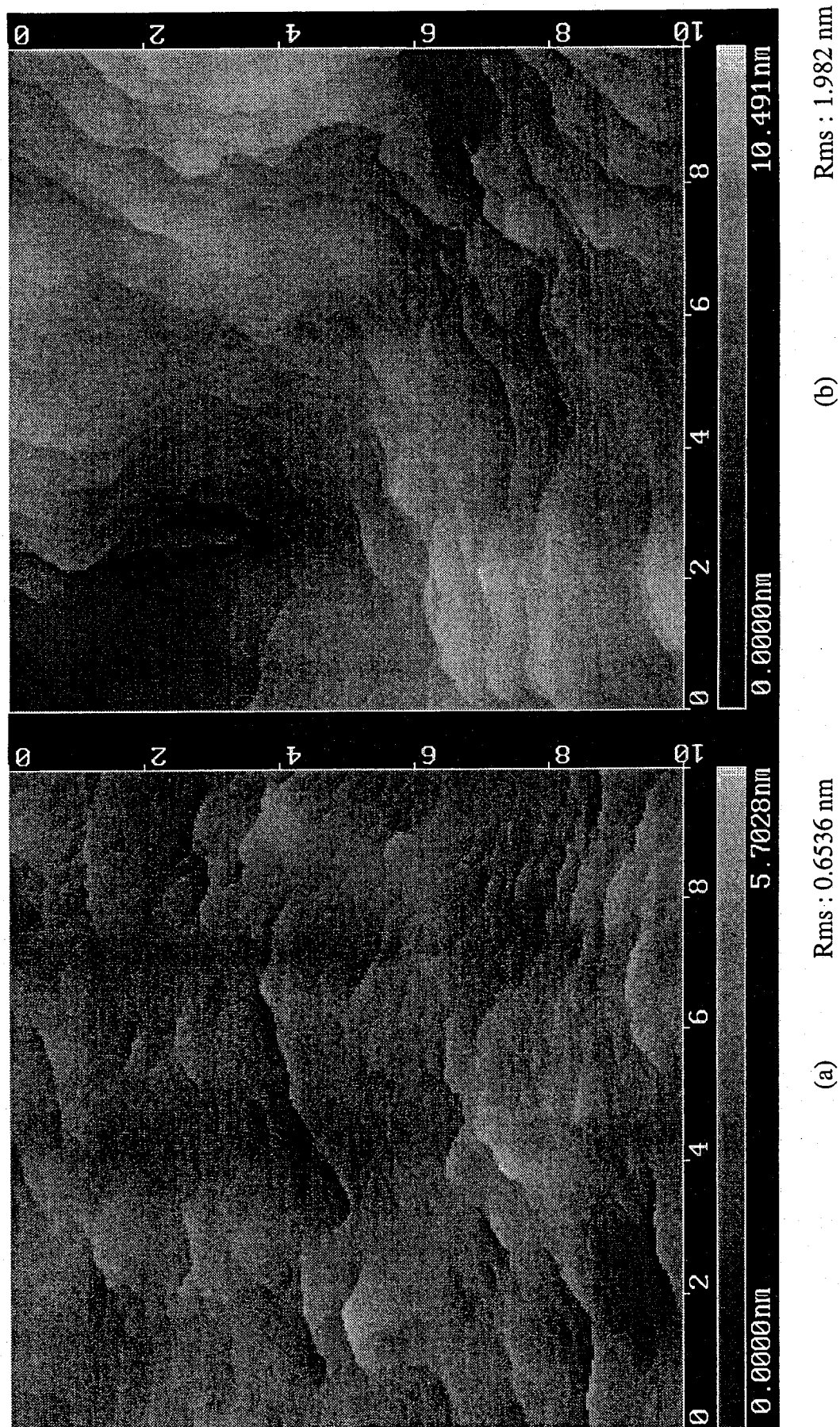


図 3.18 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 30 周期 DBR の表面 AFM 像. (a) SLS 構造を用いた場合, (b) SLS 構造を用いない場合

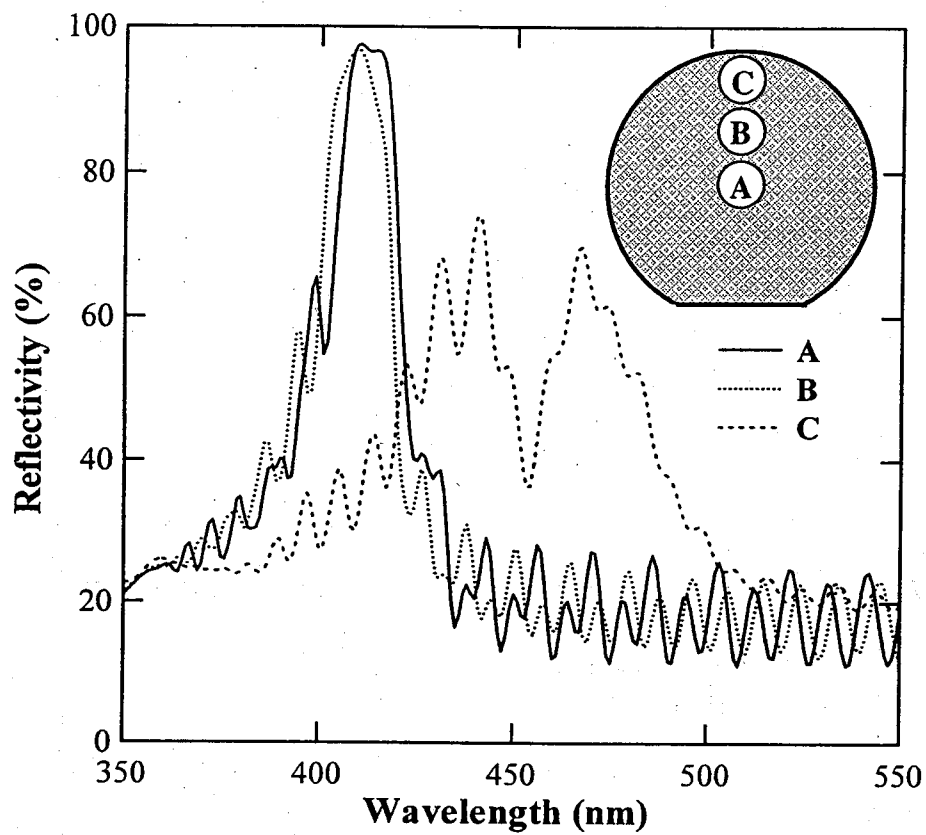


図 3.19 SLS 構造を用た場合の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 30 周期 DBR の反射率面内分布 (設計中心波長 $\lambda_0=410$ nm)

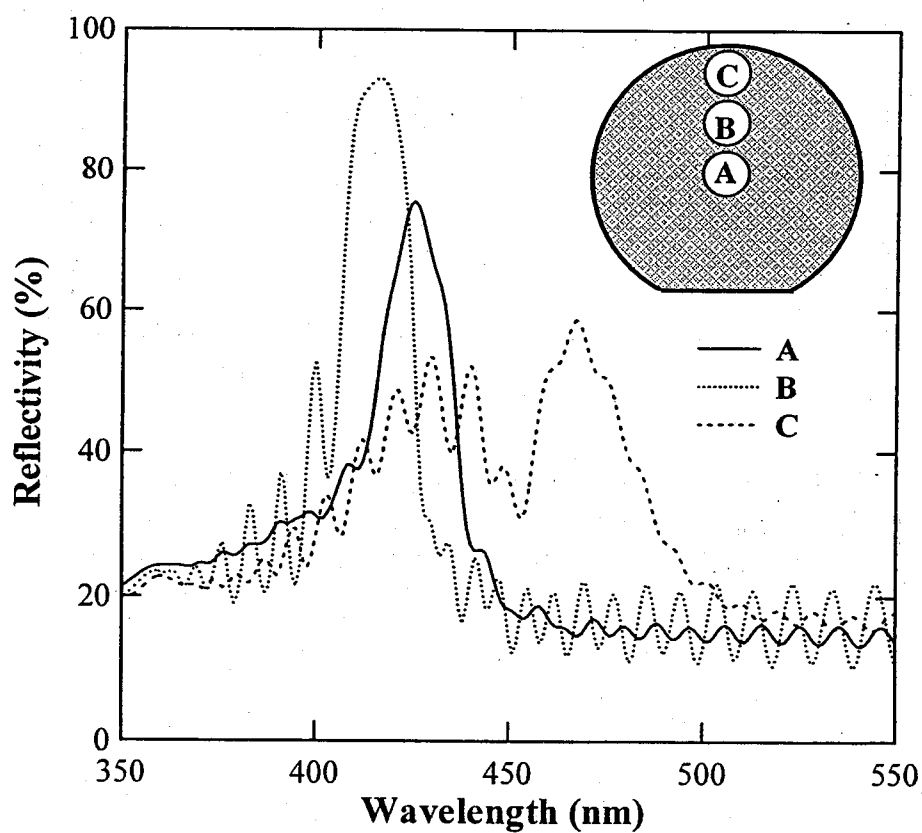


図 3.20 SLS 構造を用ない場合の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 30 周期 DBR の反射率面内分布 (設計中心波長 $\lambda_0=410$ nm)

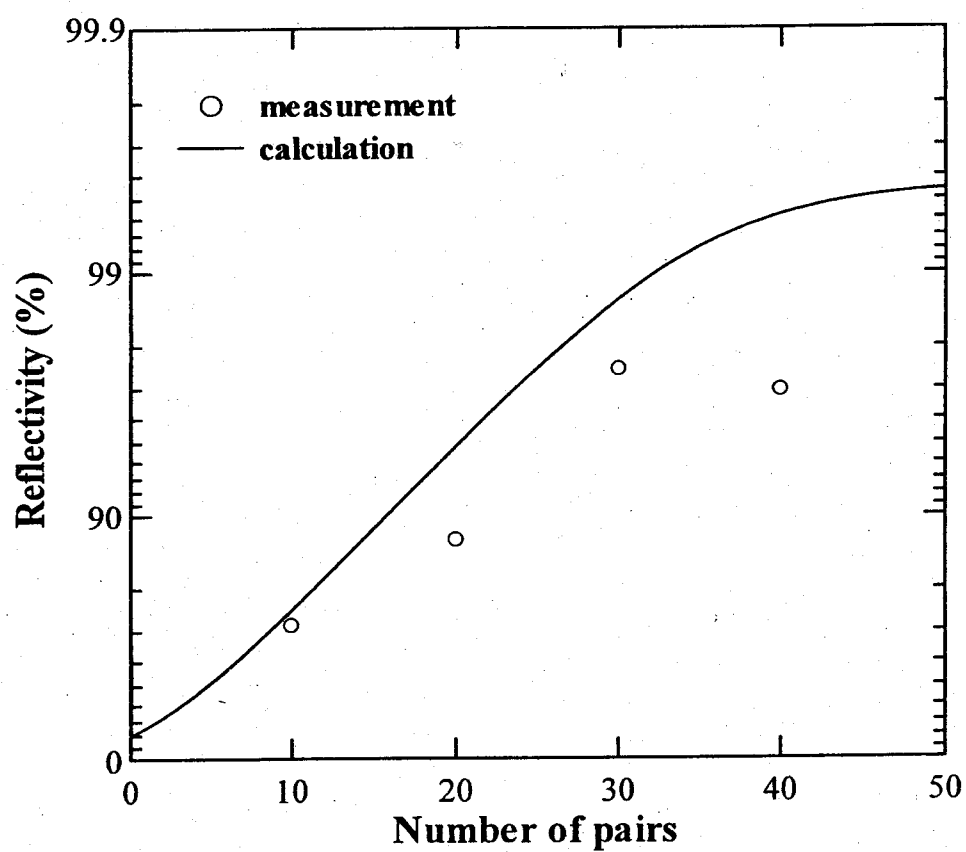


図 3.21 SLS 構造を用いた $\text{GaN}/\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}$ DBR の周期数依存性測定結果 (設計中心波長 $\lambda_0=410$ nm)

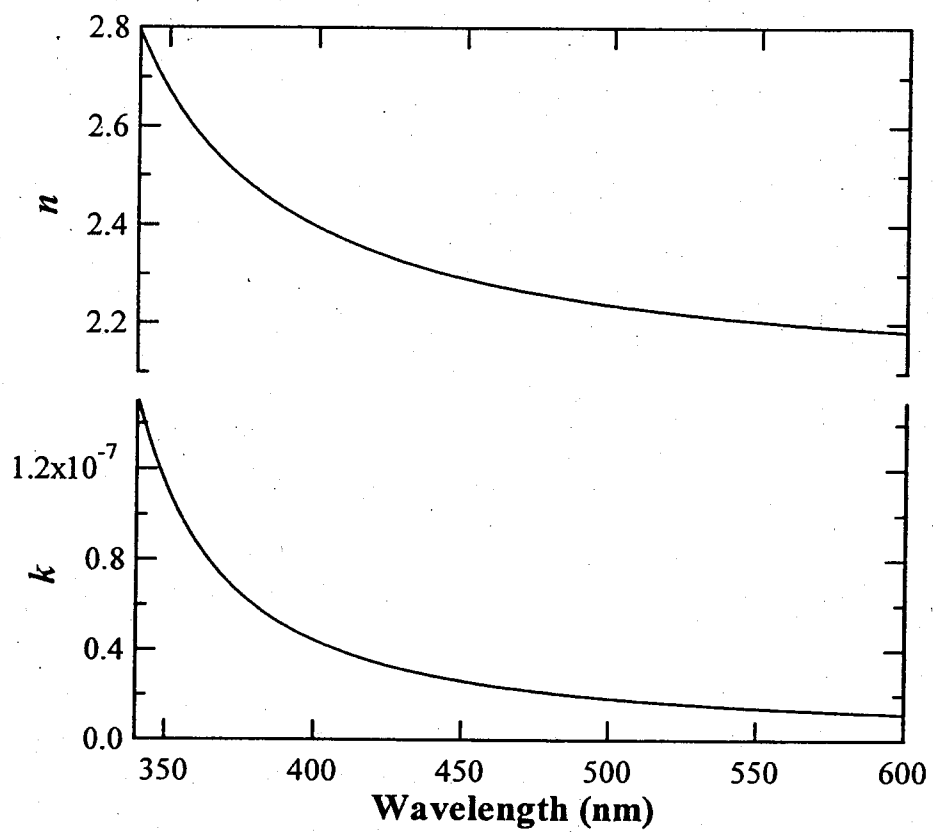


図 3.22 TiO_2 の n, k 測定結果

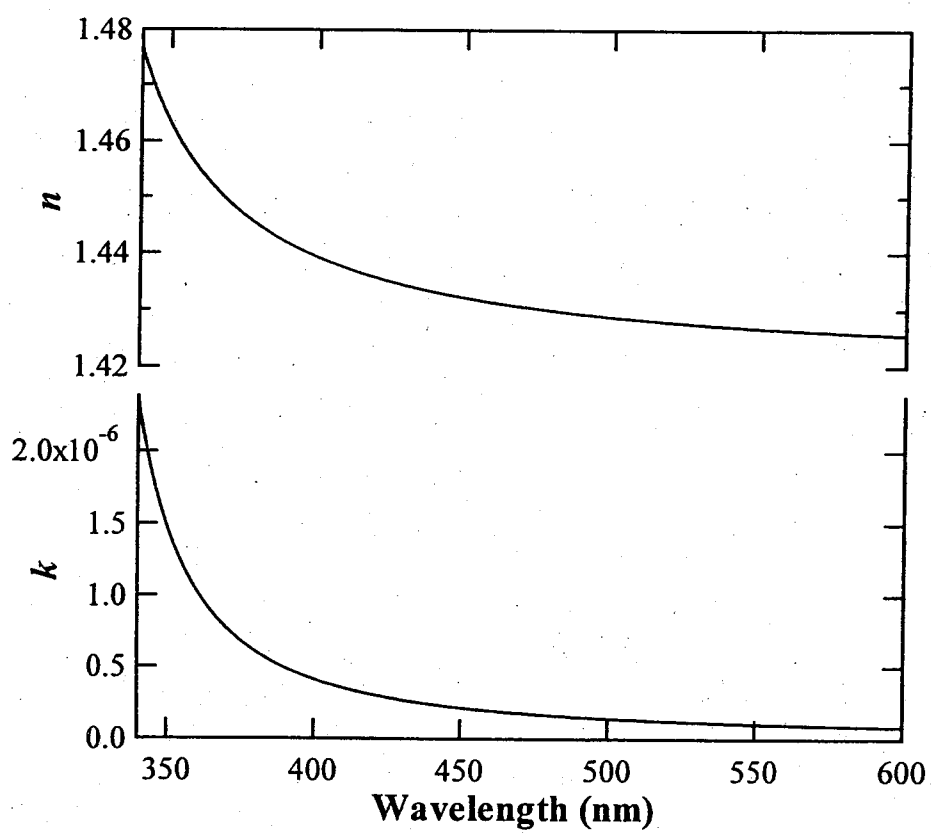


図 3.23 SiO_2 の n, k 測定結果

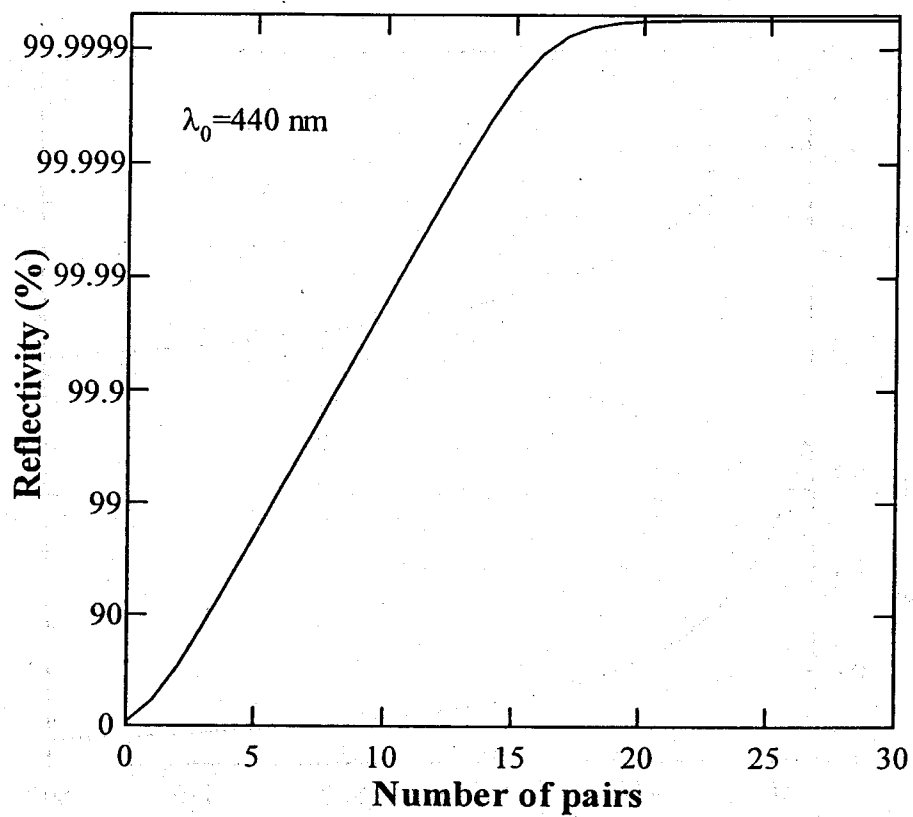


図 3.24 TiO₂/SiO₂ 多層膜反射鏡の反射率の周期数依存性計算結果
(設計中心波長 $\lambda_0=440 \text{ nm}$)

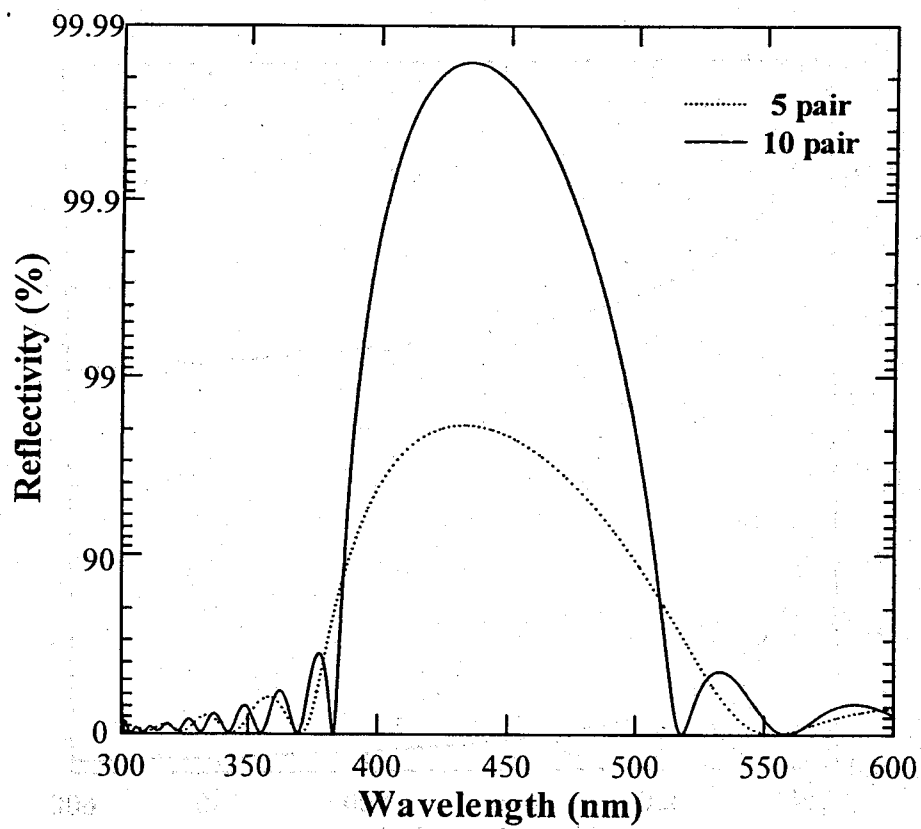


図 3.25 TiO₂/SiO₂ 多層膜反射鏡の 5, 10 周期での反射率計算結果
(設計中心波長 $\lambda_0=440 \text{ nm}$)

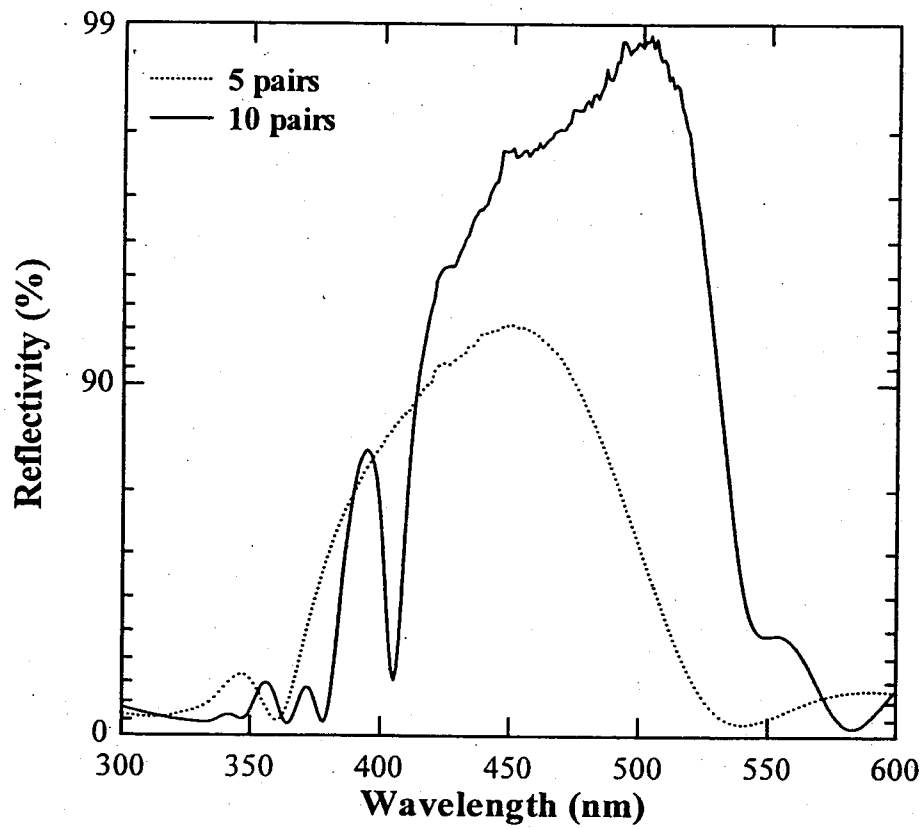


図 3.26 TiO₂/SiO₂ 5, 10 周期多層膜反射鏡の反射率測定結果
(設計中心波長 $\lambda_0=440$ nm)

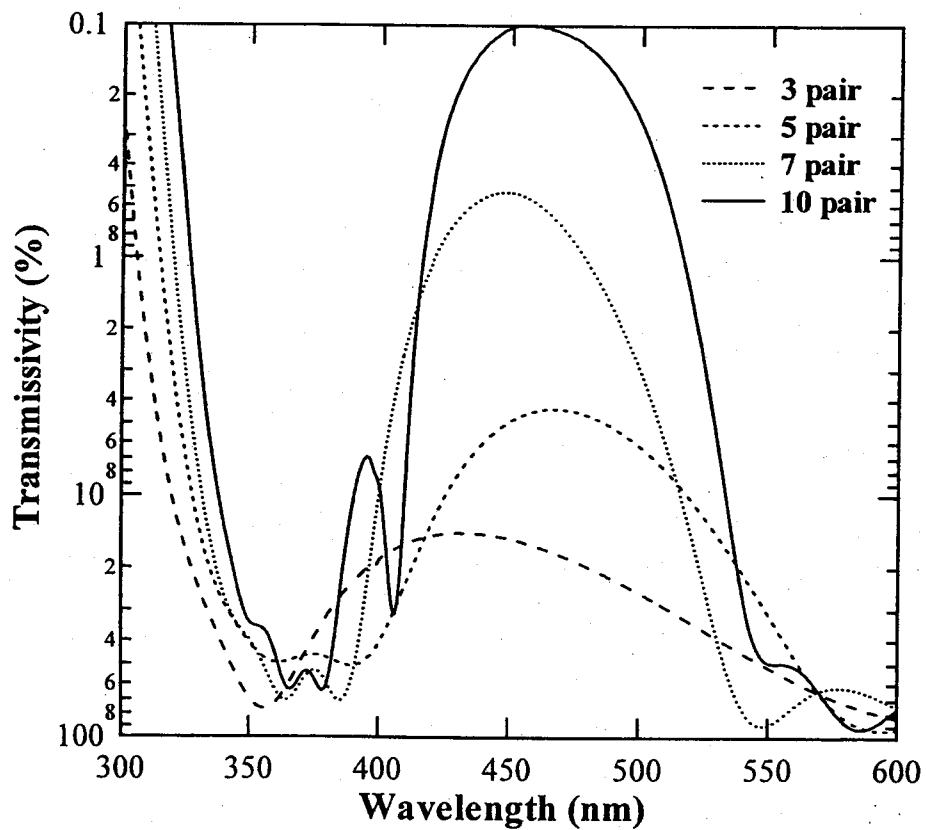


図 3.27 TiO₂/SiO₂ 3, 5, 7, 10 周期多層膜反射鏡の透過率測定結果
(設計中心波長 $\lambda_0=440$ nm)

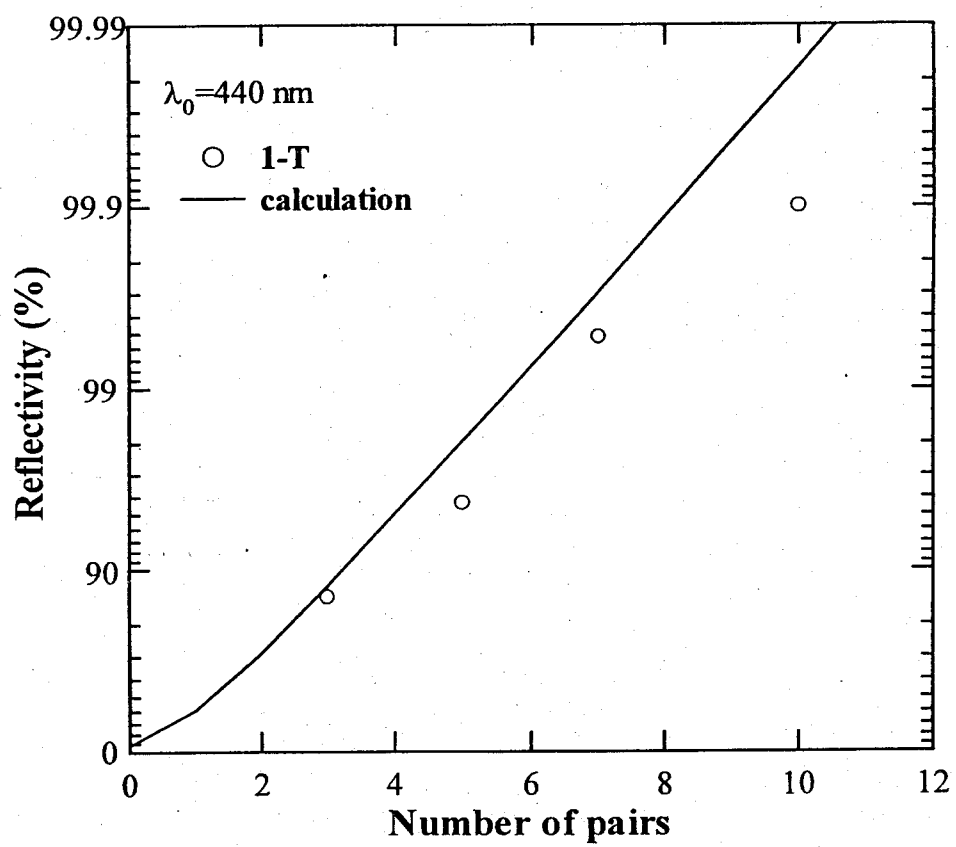


図 3.28 透過率から求めた $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 多層膜反射鏡の反射率の周期数依存性 (設計中心波長 $\lambda_0=440 \text{ nm}$)

参考文献

- 1) H. P. Maruska, and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969).
- 2) J. I. Pankove, E. A. Miller, D. Richman, and J. E. Berkeyheiser, J. Luminescence **4**, 63 (1971).
- 3) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
- 4) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, N. Sawaki, and I. Amano, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2112 (1989).
- 5) S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1705 (1991).
- 6) S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L139 (1992).
- 7) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Mastushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L74 (1996).
- 8) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Mastushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, Appl. Phys. Lett. **69**, 4056 (1996).
- 9) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Mastushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L309 (1998).
- 10) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Mastushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L627 (1998).
- 11) K. Samonji, H. Yonezu, Y. Takagi, K. Iwaki, N. Ohshima, J. K. Shin, and K. Pak, Appl. Phys. Lett. **69**, 100 (1996).
- 12) R. F. C. Farrow, J. Vac. Sci. Technol., **19**, 415 (1981).
- 13) L. Holland, "Vacuum Deposition of Thin Films", Chapman & Hall, London (1963).
- 14) T. A. Anastasio, J. App. Phys., **38**, 2606 (1967).
- 15) E. Ritter, App. Opt., **15**, 2318 (1976).
- 16) D. Haeman, Opt. Acta, **17**, 659 (1970).
- 17) K. Kinoshita, and M. Nishibori, J. Vac. Sci. Technol., **6**, 730 (1969).
- 18) T. Someya, and Y. Arakawa, Appl. Phys. Lett. **73**, 3653 (1998).

第4章

半導体多層膜反射鏡による InGaN MQW LED の高性能化

4.1 はじめに

GaN 系面発光レーザは室温で光励起によるレーザ発振が確認されている^{1,2)}。しかし、まだ電流注入による発振には至っていない。本研究ではその準備段階として、GaN/AlGaIn 多層膜反射鏡を用いた電流注入型デバイスとして、GaN/AlGaIn 多層膜反射鏡上に LED 構造を作製した。はじめに、この構造の利点を述べる。GaN 系 LED に広く用いられているサファイア基板は絶縁性であることから、LED の 2 つの電極は基板上部の成長層表面に作製され、光は半透明電極とされた p 側電極から取り出される。ここで、サファイアは可視光に対して透明であるため、基板側へ出射した光はそのほとんどが透過する。いま、LED 構造を作製する前に GaN/AlGaIn 多層膜反射鏡を導入すれば、基板側への光の漏れを GaN/AlGaIn 多層膜反射鏡で表面側へ反射させることができる。この様子を模式的に図 4.1 に示す。ここで、GaN/AlGaIn 多層膜反射鏡は周期数を多くすれば高反射率を得ることができるが、先に述べたように周期数の増加に従い多くのクラックが発生するため、電流注入型デバイスに応用するには若干の問題が残る。そこで本章では比較的周期数の少ない 15 周期の GaN/AlGaIn 多層膜反射鏡上に InGaIn MQW LED を作製した。

4.2 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 半導体多層膜反射鏡の作製

GaN/AlGa_N 多層膜反射鏡は交互多層膜の周期数を多くすることにより、高反射率を得ることができる。本研究では 100 周期の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N SLS 構造を導入した 30 周期の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡で 410 nm の波長において 98 % の反射率を得ることができた。しかし、この上にさらに LED 構造を作製した場合、成長時間の長さの点で現実的ではない。ここでは基板上に堆積する GaN 緩衝層の厚さを変化させることにより、平坦な GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡を作製することを試みた。

サファイア基板上に、500°C で GaN 緩衝層を堆積し、1080°C で GaN を約 2 μm 成長した。その後 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡を 10 周期形成した。設計中心波長は 370 nm とした。ここで GaN 緩衝層の膜厚は 30, 50, 100 nm と 3 種類変化させ作製した。図 4.2 に反射率測定結果を、図 4.3 に表面 AFM 像を、図 4.4 に表面顕微鏡写真を示す。GaN 緩衝層の厚さが 30 nm の場合、362 nm で 84.2 %, 50 nm の場合は 376 nm で 88.9 %, 100 nm の場合は 374 nm で 79.9 % の最高反射率が得られた。計算値は 86.8 % である。緩衝層の厚さを 50 nm とした場合の反射率が最も高く、また、計算による反射率と良く合っている。反射鏡の表面平坦性について図 4.3 に示す AFM 像を見ると、緩衝層の厚さが 30 nm の時は、深く直径の大きなピットが確認される。その最大高低差は 38.5 nm もある。しかし、緩衝層の厚さを 50, 100 nm と厚くすることにより、このピットが小さくなっていく様子が分かる。また、2 乗平均面粗さ Rms も 30 nm の時が 2.805 nm であるのに対し、50, 100 nm と緩衝層を厚くすることにより 1.419, 0.9054 nm と減少した。さらに、図 4.4 で表面顕微鏡写真を見ると、緩衝層が厚くなるにしたがい、クラックの数が減少していくのが分かる。以上のことから、本章では反射鏡の表面平坦性が良く、反射率も比較的良好な 100 nm を緩衝層の厚さに設計し、デバイス作製を行った。

InGa_N MQW LED の活性層には、井戸層に In_{0.13}Ga_{0.87}N 3 nm を、バリア層には In_{0.01}Ga_{0.99}N 5 nm を用いた 3QW 構造を採用した。ここで、この In_{0.13}Ga_{0.87}N/In_{0.01}Ga_{0.99}N 3QW の室温での発光波長は 440 nm であるため、半導体多層膜反射鏡の中心波長を 440 nm に設計し、GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N からなる交互多層膜の周期数は 15 とした。ここで GaN, Al_{0.27}Ga_{0.73}N の設計膜厚はそれぞれ 51, 52 nm である。図 4.5 に作製した GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 15 周期多層膜反射鏡の室温での反射率測定結果を示す。435 nm の波長で 74.7 % の反射率が得られた。計算では 435 nm で 85.7 % である。最高反射率では計算結果にはお

よばないものの、ほぼ設計通りの波長に高反射率帯の中心を持つ反射鏡が作製されたといえる。この反射鏡を用い、InGaN MQW LED を作製した。

4.3 LED の諸特性

GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡を用いた InGaN MQW LED のデバイス構造を図 4.6 に示す。15 周期の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡の形成後、GaN を 0.5 μm 成長し、n 型 GaN を 4 μm 成長した。ここで、n 型 GaN のキャリア濃度はホール測定において $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度である。その後、活性層として 740°C で In_{0.13}Ga_{0.87}N/In_{0.01}Ga_{0.99}N 3QW を形成した後、p 型 Al_{0.15}Ga_{0.85}N を 20 nm 成長し、1080°C で p 型 GaN を 0.2 μm 成長した。p 型 GaN のキャリア濃度はホール測定において $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度のものとした。

成長終了後サンプルを 1 cm 角に劈開し、BCl₃ プラズマ反応性イオンエッチング (RIE; reactive ion etching) により成長層を n 型 GaN 層まで約 1 μm エッチングし、n 側電極を形成した。n 側電極には Ti/Al (250 Å/1500 Å) を用い、蒸着後 N₂ 雰囲気中、900°C で 30 秒間アニール処理を施した。また、p 側電極には Ni/Au (50 Å/100 Å) を用い、同じく N₂ 雰囲気中で 600°C で 3 分間アニール処理を施した。ここで、p 側電極は直径 400 μm の円形電極とし、厚さを薄くすることにより半透明として光が取り出される。

比較のため、GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡を用いない構造の LED を作製した。その構造は図 4.6 において、1 μm の GaN 層と 15 周期の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡を除いたものである。また、PL 測定のため、活性層までで成長を終了させたサンプルを両構造において作製した。

図 4.7 に 15 周期 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡上に LED 構造の活性層までを作製したサンプルの反射率測定結果を、図 4.8 に 15 周期 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡上に作製した LED 構造の反射率測定結果を示す。図 4.7 および図 4.8 において計算に用いた構造は、ともに 15 周期の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡上に GaN を 4 μm 形成したものである。この構造で計算を行ったのは、InGaN の複素屈折率が既知でなかったこと、InGaN MQW が 4 μm の GaN に比べて非常に薄いためである。図 4.7, 4.8 より、反射率の測定結果のピーク間隔は、計算結果のピーク間隔とよく合っている。このピーク間隔は干渉により生じるもので、共振が GaN の 4 μm の厚さによって生じていることが分かる。また、両構造とも短波長領域での反射率が計算結果程大きくはなく、振

幅も小さい。これは InGaN MQW で光の吸収があるためである。計算は反射鏡上に 4 μm の GaN のみで行っており、GaN の吸収は 362 nm より短波長の領域となる。

4.3.1 フォトルミネッセンス

He-Cd レーザを用いた室温におけるフォトルミネッセンス(PL; photoluminescence)測定結果を図 4.9 に示す。測定に用いた構造は図 4.6 に示した構造において、活性層である InGaN MQW までで成長を終了させたものである。多層膜反射鏡を用いないものについても同様である。ここで、He-Cd レーザからの励起光はレンズによりスポット径がおおよそ 0.3 mm 程度になるように集光した。このときの励起強度は 1.68 W/cm² である。

図 4.9 より 15 周期の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡上に活性層を形成することにより、PL 強度が強くなっていることが分かる。その発光中心波長は 441.2 nm で、15 周期の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡の反射率測定結果における中心波長とよく合っている。このピークの半値全幅(FWHM; full width at half maximum)は 4 nm であった。また、縦モードからの発光も確認される。このモード間隔 $\Delta\lambda$ は、実効屈折率を n_{eff} 、共振器長を L 、中心波長を λ_0 とすれば次式で表される³⁾。

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_0^2}{2n_{\text{eff}}L} \quad (4.1)$$

ここで、 n_{eff} は次式で与えられる。

$$n_{\text{eff}} = n \left(1 - \frac{\lambda_0}{n} \frac{\partial n}{\partial \lambda} \bigg|_{\lambda=\lambda_0} \right) \quad (4.2)$$

λ_0 を 441.2 nm とし、共振器媒質の屈折率を GaN の屈折率で近似すると、 n_{eff} は式(4.2)よりおおよそ 3.1 となる。共振器長 L は 15 周期の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡とサンプル表面間であるとすれば、断面 SEM 観察より 4.49 μm であるので、式(4.1)よりモード間隔 $\Delta\lambda$ は 7.0 nm と計算される。ここで、測定から求められたモード間隔は図 4.9 より 434.8 nm と 441.2 nm との間の 6.4 nm であり、計算結果とよく合っている。したがって、PL 測定において観察されたモード間隔は 15 周期の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡とサンプル表面との間に形成された共振器構造によるものであると考えられる。

一方、光強度比 η_m は表面の反射率を R_f 、基板側の反射率を R_r とすると、

$$\eta_m = \frac{(1-R_f)(1+R_r)}{2(1-R_fR_r)} \quad (4.3)$$

と簡単に表される⁴⁾。これは一定の光強度を持つ光源を2枚の反射鏡で挟んだとき、出射される光強度が光源の何割であるかを表したもので、内部での反射、吸収などは全て無視している。今、 R_f はGaNと空気との間の反射率であり、計算より41.9%となる。これは15周期のGaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N多層膜反射鏡を用いた場合、用いなかった場合ともに共通である。一方、 R_r は15周期のGaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N多層膜反射鏡では測定値を用いると74.7%、反射鏡がない場合はサファイア基板上に4 μmのGaNを形成した場合で考えると、計算より28.5%となる。これを用いて光強度比 η_m を計算すると、反射鏡を用いた場合は73.9%、用いない場合は42.4%となる。したがって、反射鏡を用いることにより1.74倍の光強度が得られることになる。図4.9から、測定結果のPL強度のピークでの強度比を求めると1.72倍となっており、15周期のGaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N多層膜反射鏡を用いることによりPL強度が強くなったのは反射鏡の効果であると考えることができる。ここで、光強度比の計算にはピーク値での発光強度を用いており、積分強度ではない。また、基板側の反射率 R_r は空気中での値を用いた。

He-Cd レーザによる光励起強度を変化させて測定した結果を図4.10に、励起強度に対するPL強度のプロットを図4.11に示す。図4.10より、励起強度を変化させてもそれぞれの発光ピークの位置は全く変化しないことが分かる。また、それぞれのピークのFWHMは4 nmと狭いが、図4.10, 4.11からこの励起強度ではレーザ発振には至っていないと言える。

4.3.2 電流-電圧特性

作製したLEDのI-V特性を図4.12に示す。15周期のGaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N多層膜反射鏡を用いた場合、20 mAで4.5 Vと、反射鏡を用いない場合と同程度の値が得られた。また、直列抵抗は15周期のGaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N多層膜反射鏡を用いない場合が56 Ωであるのに対し、反射鏡を用いた場合は60 Ωと、これもほぼ同程度の値が得られた。多層膜反射鏡は高反射率を得るためには周期数を多くしなければならないが、周期数を多くするとクラックが発生し、表面平坦性が悪くなるという問題がある。ここでは比較的少ない周期数で、かつ表面平坦性の良い多層膜反射鏡を用いてLEDを作製したが、I-V特性は順方向では多層膜反射鏡がない場合と同程度のものが得られたと言える。

逆方向の特性について図 4.12(b)を見ると、多層膜反射鏡を用いた場合、逆方向耐電圧特性が反射鏡を用いない場合より悪くなっているのが分かる。

4.3.3 発光スペクトル

InGaN MQW LED の直流 20 mA 動作時の発光スペクトルを図 4.13 に示す。測定では垂直方向の光を検出するため、光検出器をサンプルの表面に設置した。15 周期の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡を用いた場合の発光ピーク波長は 430 nm で、用いなかった場合は 434 nm であった。また、FWHM はともに 22 nm であった。15 周期の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡の反射率の中心波長は 435 nm であるので、LED の発光波長は反射鏡の反射率のピークとよく合っている。また、PL 測定結果と同様、縦モードからの発光が見られる。この場合の共振器長は PL 測定に用いた構造に比べ p 型層の分だけ長くなり、モード間隔は若干狭くなる。

4.3.4 光出力-電流特性と外部量子効率

両 LED の直流動作での光出力-電流特性を図 4.14 に示す。ここでもサンプルの垂直方向の光を検出するため、光検出器はサンプルの表面に設置した。したがって、光出力は LED の全発光強度ではない。15 周期の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡を用いた場合、20 mA で 120 μW と、反射鏡を用いない場合の 79 μW と比べ約 1.5 倍の光出力が得られた。

光出力-電流特性から、外部量子効率を求めた。ここで、外部量子効率 η_T は、注入電子数に対する出力光子数の比で定義され、

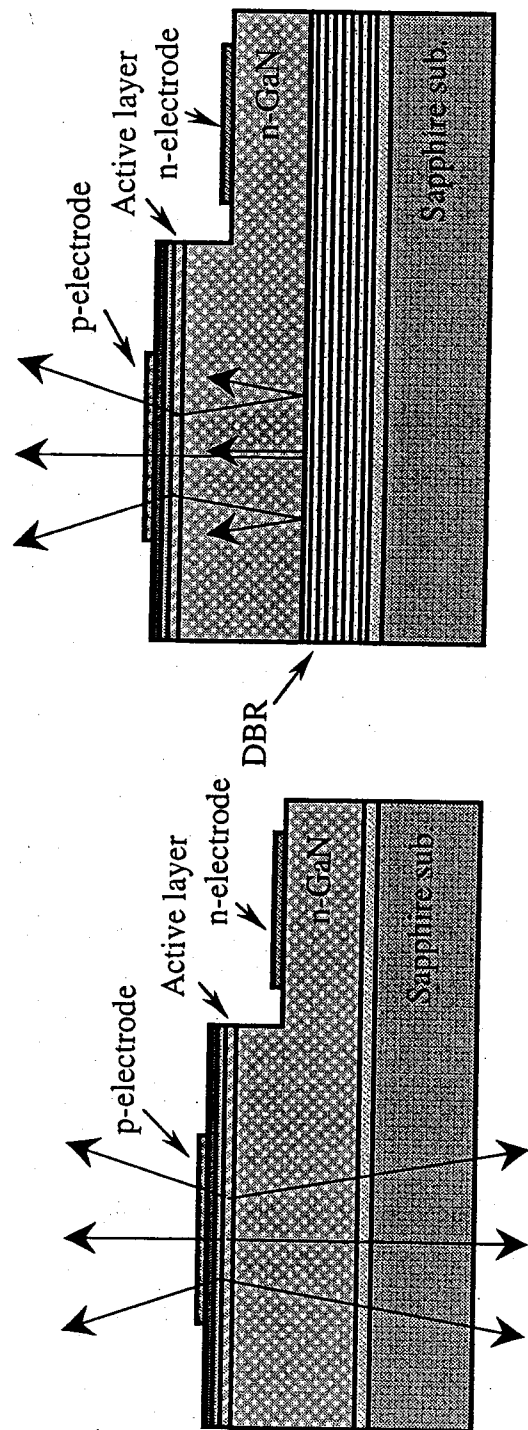
$$\eta_T = \frac{P/\hbar\omega}{I/e} \equiv \frac{P}{IE_g} \quad (4.4)$$

となる³⁾。ここで、 e は電子の電荷、 E_g は eV の単位で表したときのバンド間エネルギーである。式(4.4)を用いて求めた外部量子効率を図 4.15 に示す。これより、15 周期の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡を用いた場合、用いない場合とも外部量子効率が最大になるのは駆動電圧 10 mA 付近であった。その値は 15 周期の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡を用いた場合が 0.23 % であるのに対し、反射鏡を用いない場合は 0.15 % であった。また、20 mA 動作時では 15 周期の GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡を用いた場合は 0.21 %、反射鏡を用いない場合は 0.14 % であった。このように、LED 構造の基板側反射鏡として半導体多層膜反射鏡を用い、基板側の反射率を向上させることにより、LED の光出

力が増大し、外部量子効率が向上した。

4.4 まとめ

本章では電流注入型 GaN 系面発光レーザの実現に向けた準備段階として、GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡を用いた InGaN MQW LED を作製した。はじめに、GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡の表面平坦性改善のため低温緩衝層の膜厚を変化させて反射鏡を作製した。緩衝層を 30, 50, 100 nm と厚くするにしたがい表面平坦性は向上したが、反射率は 50 nm の時が最も高かった。本章では緩衝層を 100 nm とし、中心波長を 440 nm に設計した GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡上に InGaN MQW LED を作製した。反射鏡の周期数は 15 とし、反射率は 75 % であった。これにより PL 強度が強くなり、また、縦モードからの発光が確認された。これは、サンプル表面と反射鏡との間に形成された共振器構造によるものである。反射鏡を用いた LED の発光ピークは 430 nm で、反射鏡の反射率のピークとよく合う。また、FWHM は 22 nm であった。反射鏡を用いることにより LED の光出力は 1.5 倍になり、外部量子効率も 20 mA 動作時で 0.14 % から 0.21 % へと向上した。



(a) LED without DBR

(b) LED with DBR

図 4.1 半導体多層膜反射鏡を用いた LED の発光効率改善のモデル図

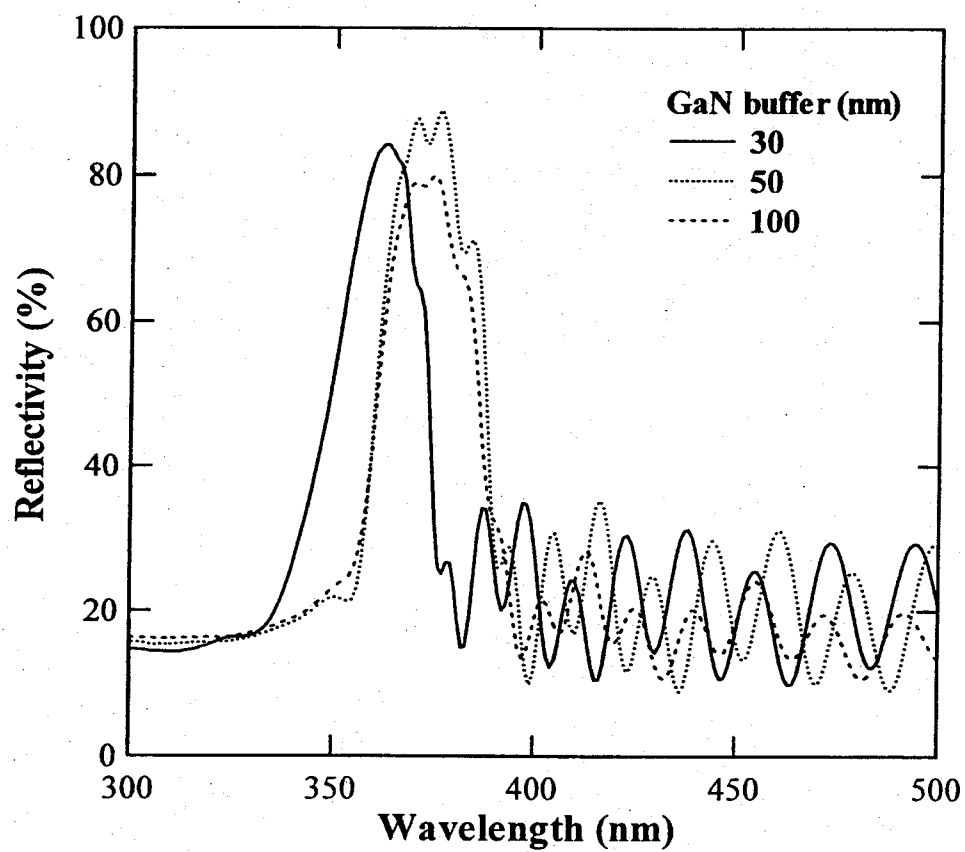


図 4.2 GaN 緩衝層の厚さを変化させたときの GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 10 周期多層膜反射鏡の反射率測定結果($\lambda_0=380$ nm)

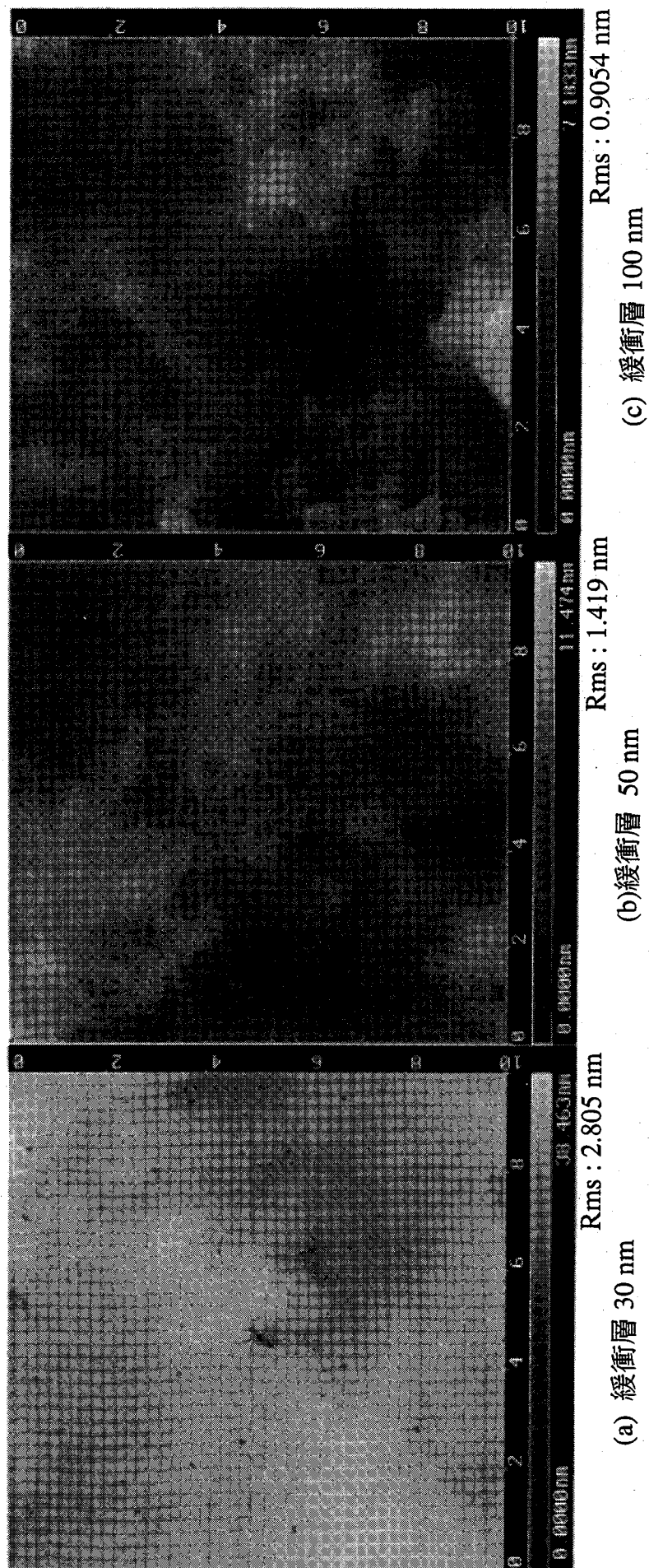
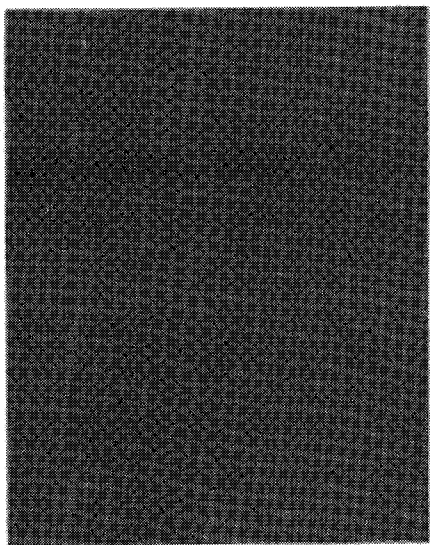
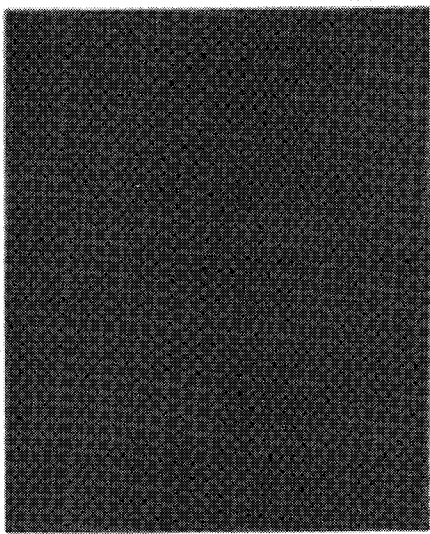


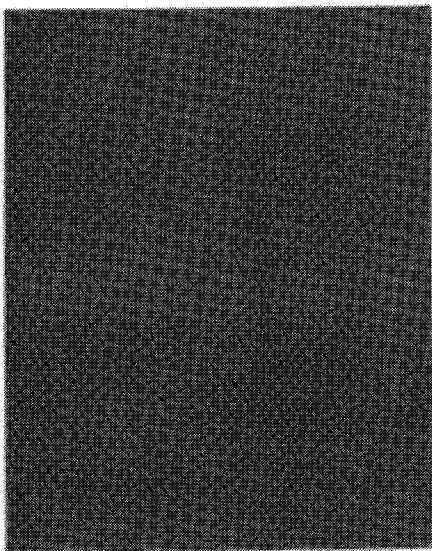
図 4.3 GaN 緩衝層の厚さを変化させたときの GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 10 周期多層膜反射鏡の表面 AFM 像 (scan area; 10 × 10 μm)



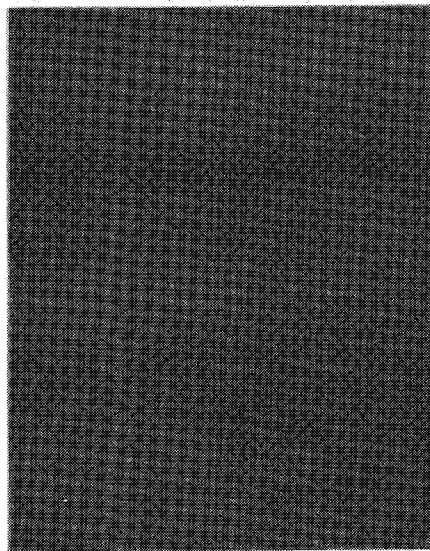
(a) 緩衝層厚 30 nm の時 (中央)



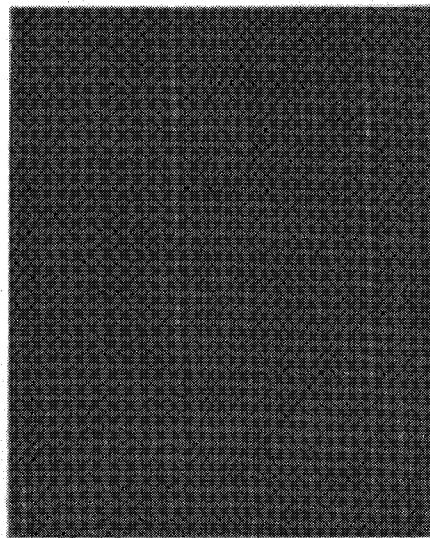
(c) 緩衝層厚 50 nm の時 (中央)



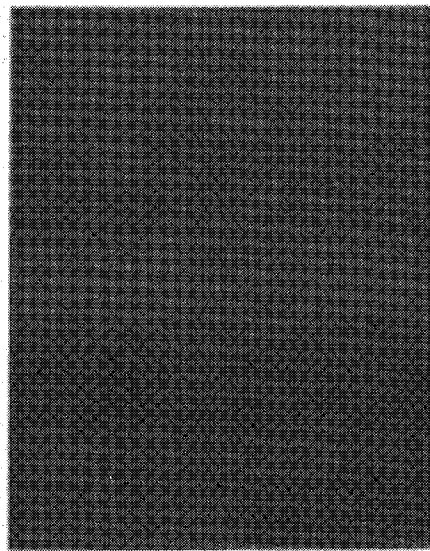
(e) 緩衝層厚 100 nm の時 (中央)



(b) 緩衝層厚 30 nm の時 (クラック)



(d) 緩衝層厚 50 nm の時 (クラック)



(f) 緩衝層厚 100 nm の時 (クラック)



図 4.4 GaN 緩衝層の厚さを変化させたときの GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 10 周期多層膜反射鏡の表面顕微鏡写真

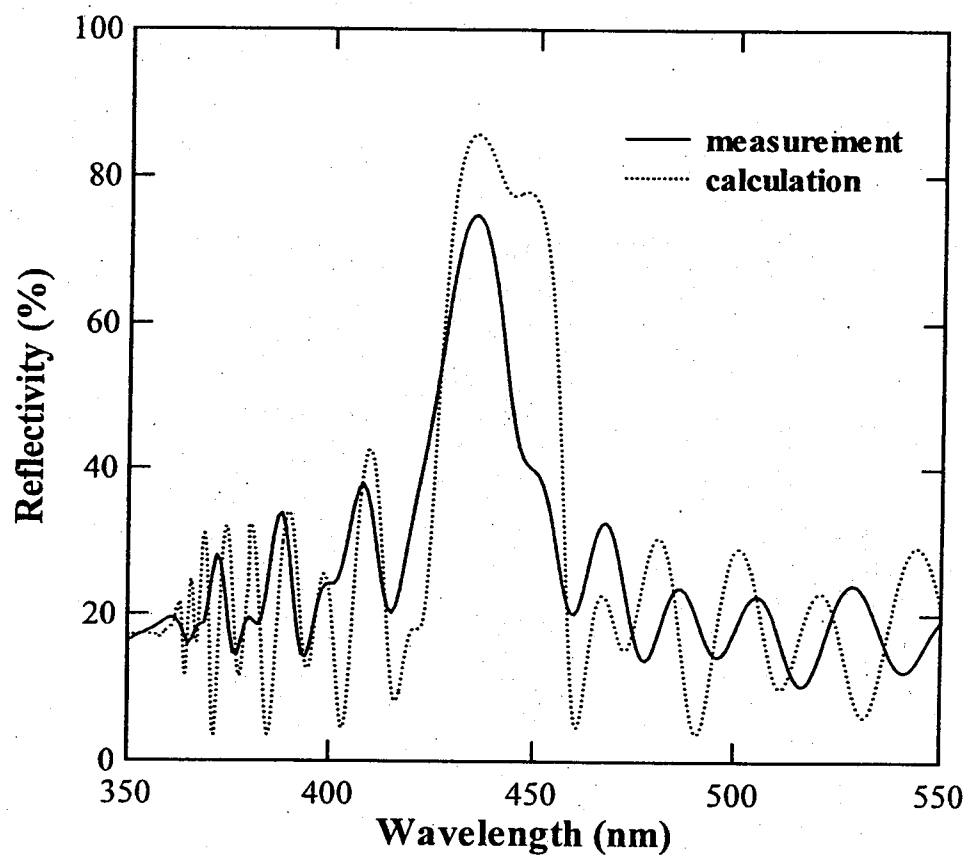


図 4.5 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 15 周期多層膜反射鏡の反射率測定結果 ($\lambda_0=440$ nm)

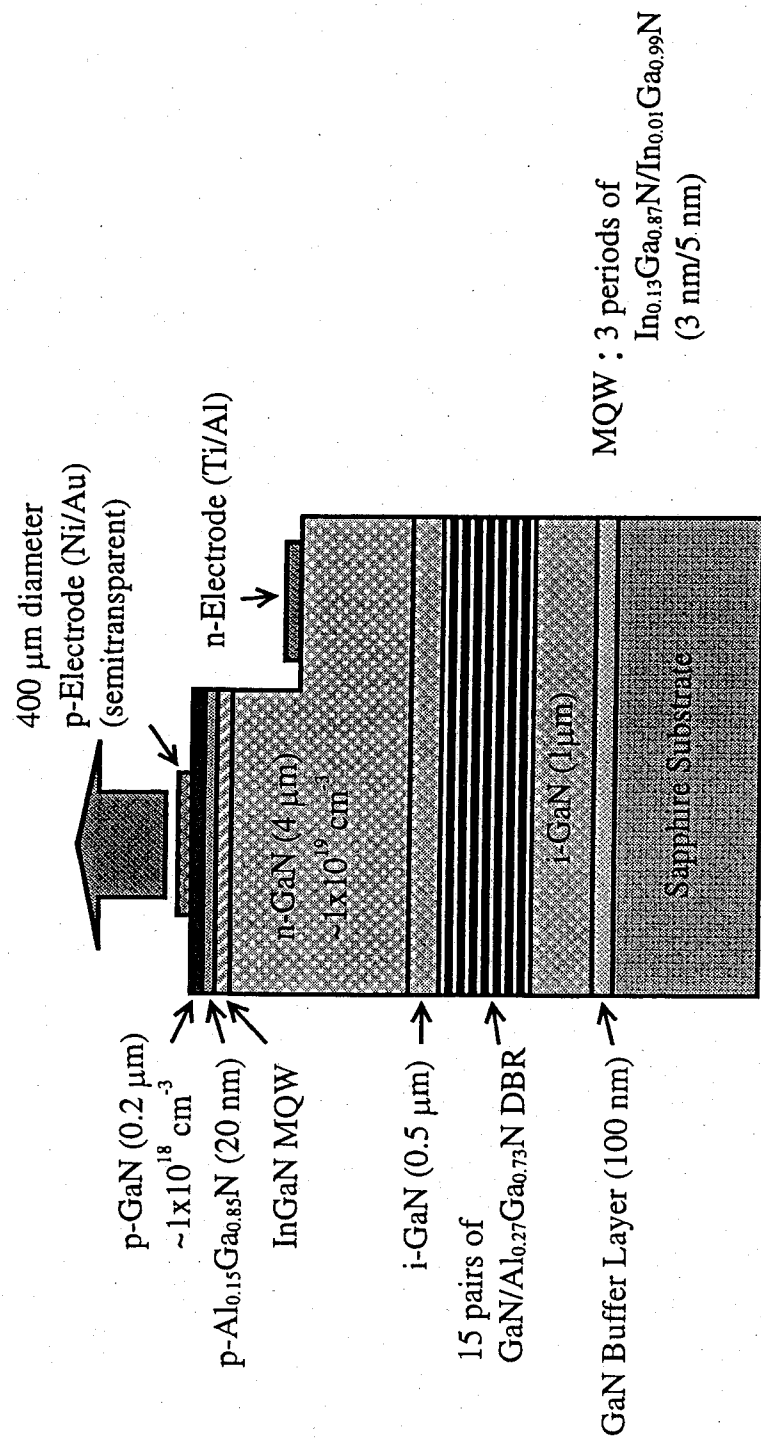


図 4.6 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 15 周期多層膜反射鏡を用いた LED の構造図

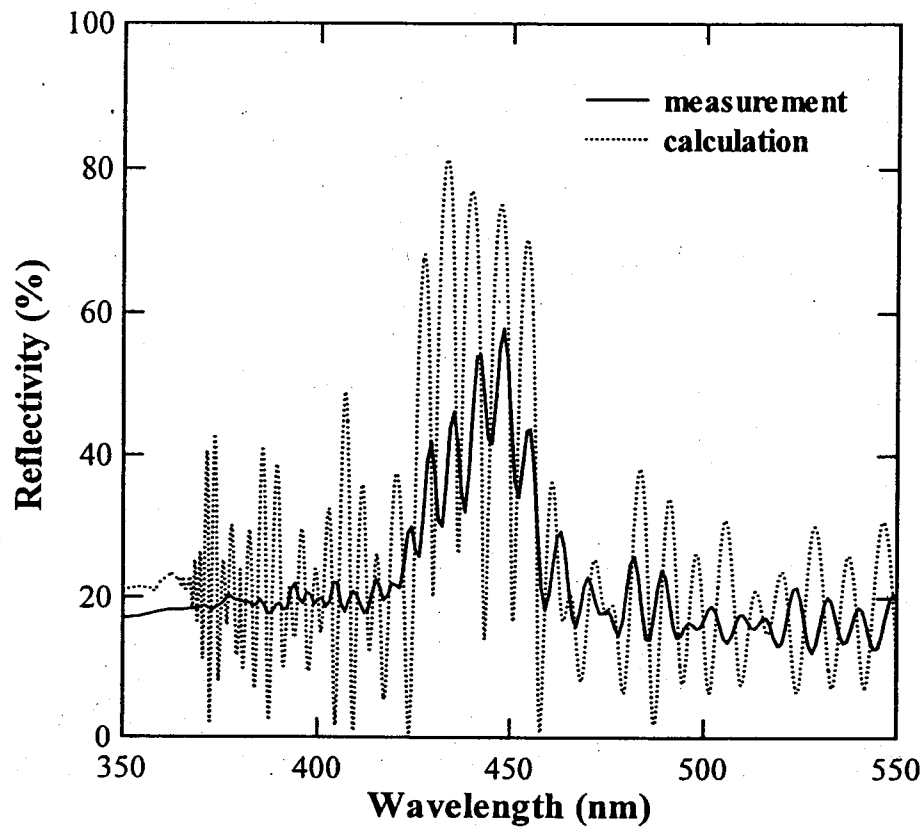


図 4.7 InGaN MQW まで形成した $\text{GaN}/\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}$ 15 周期多層膜反射鏡を用いた LED の反射率測定結果 (計算結果は反射鏡上に $4\text{ }\mu\text{m}$ の GaN を形成した場合)

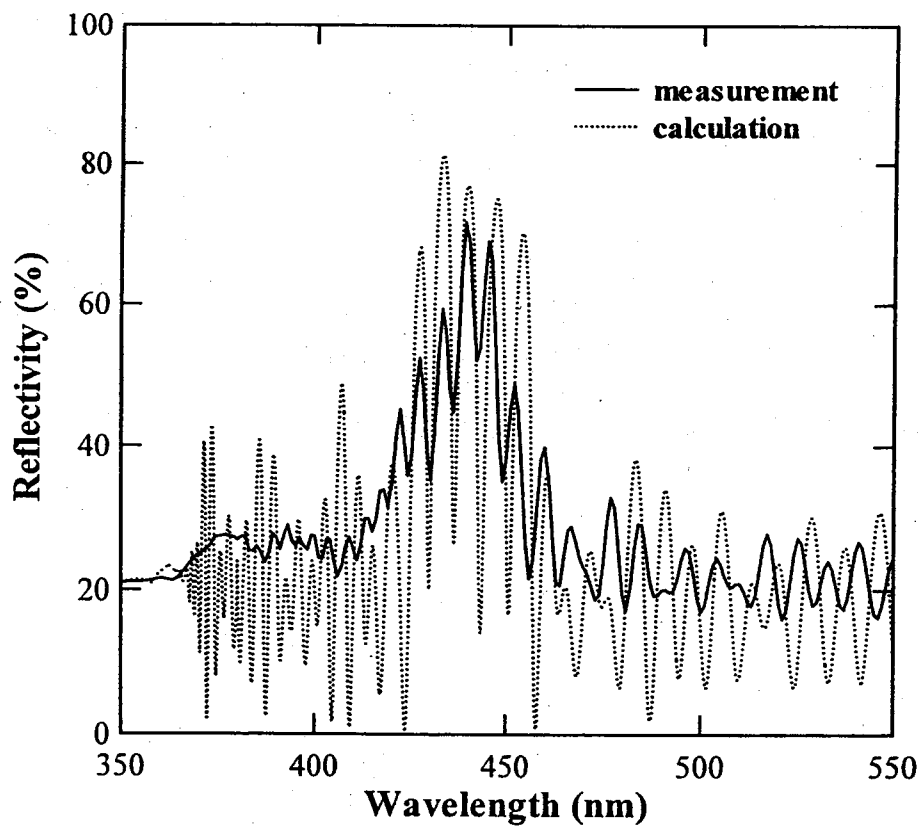


図 4.8 $\text{GaN}/\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}$ 15 周期多層膜反射鏡を用いた LED の反射率測定結果 (計算結果は反射鏡上に $4\text{ }\mu\text{m}$ の GaN を形成した場合)

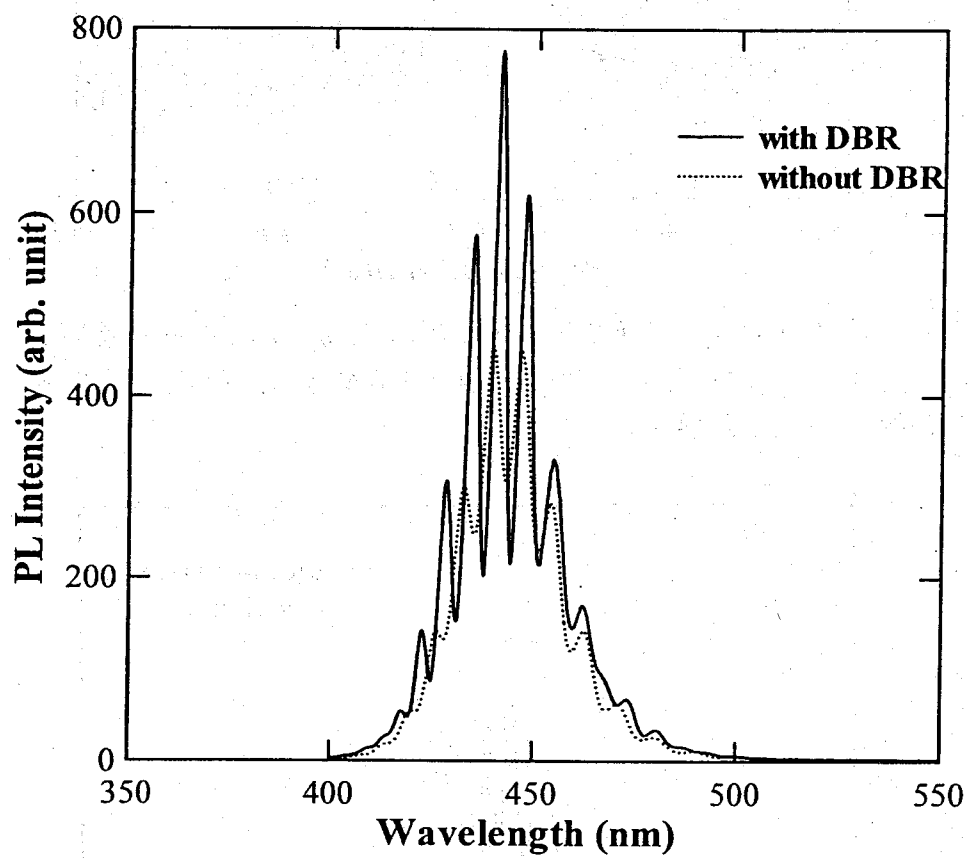


図 4.9 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 15 周期多層膜反射鏡上に形成した InGaN MQW の室温での PL 測定結果

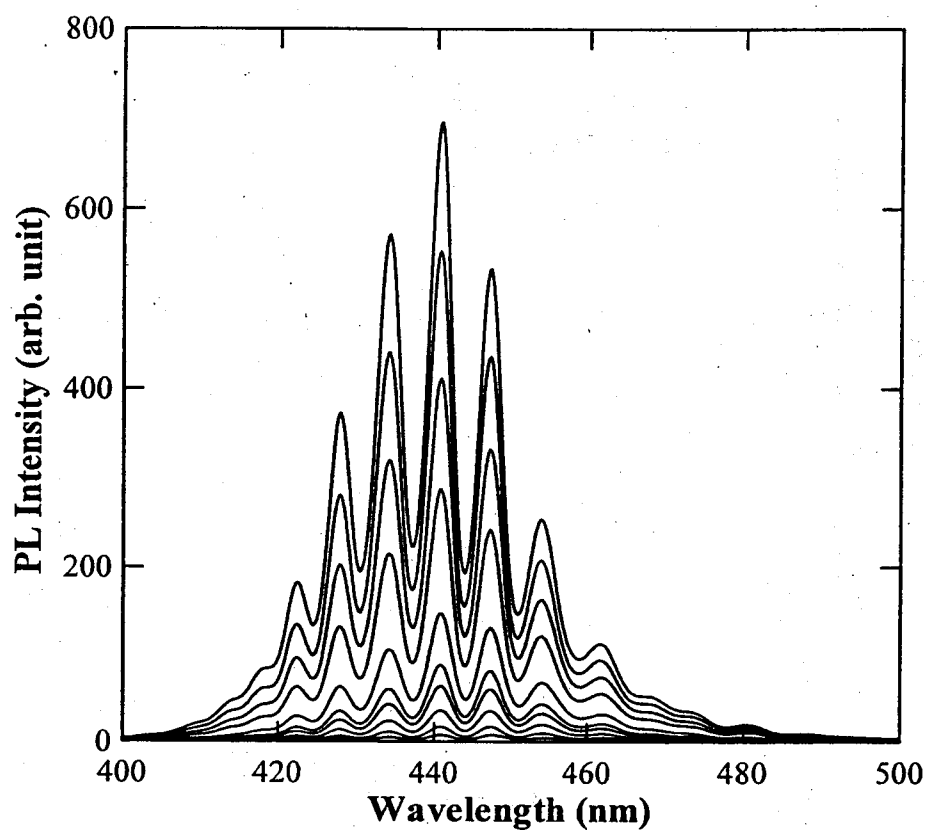


図 4.10 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 15 周期多層膜反射鏡上に形成した InGaN MQW の励起強度を変化させた場合の室温での PL 測定結果

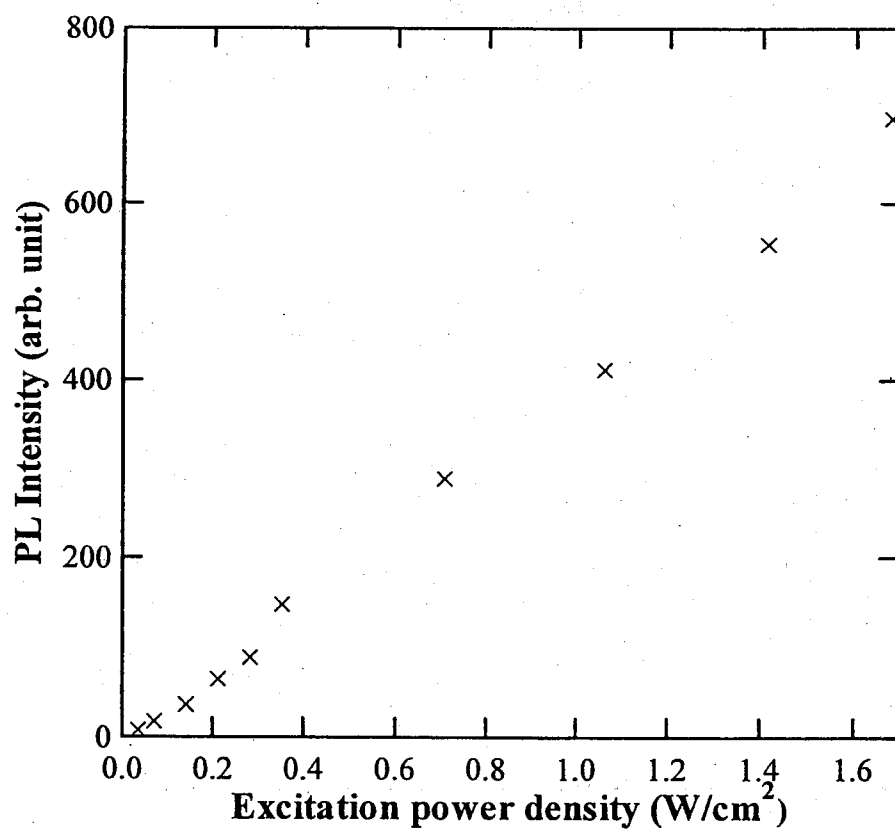


図 4.11 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 15 周期多層膜反射鏡上に形成した InGaN MQW の励起強度に対する PL 強度の変化

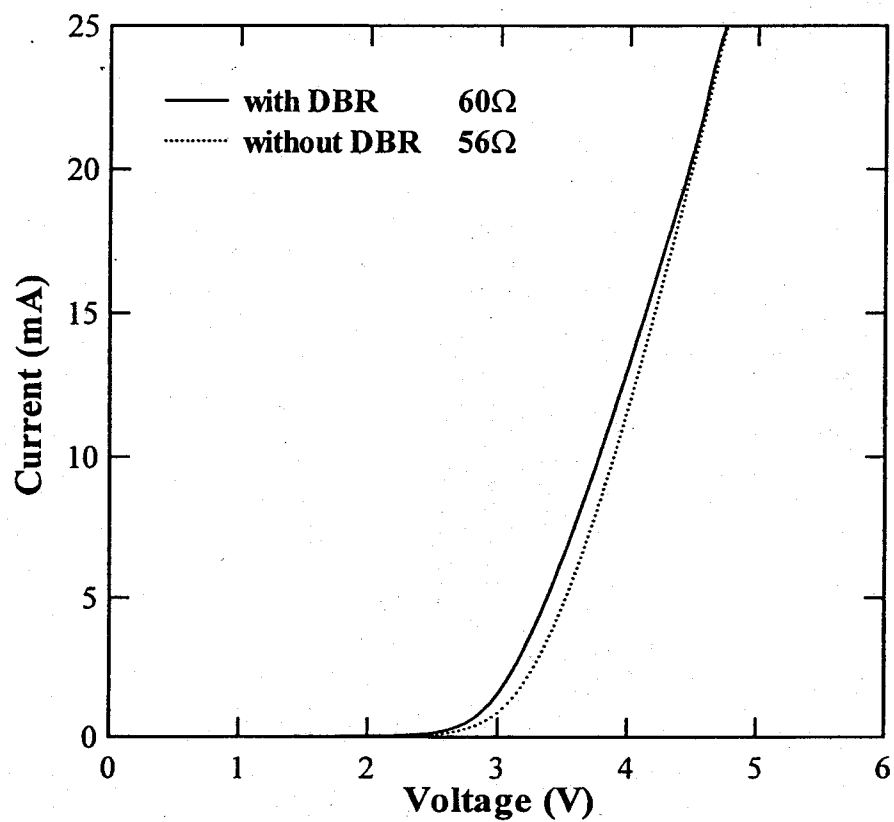


図 4.12(a) GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 15 周期多層膜反射鏡を用いた InGaN MQW LED の順方向電流-電圧特性

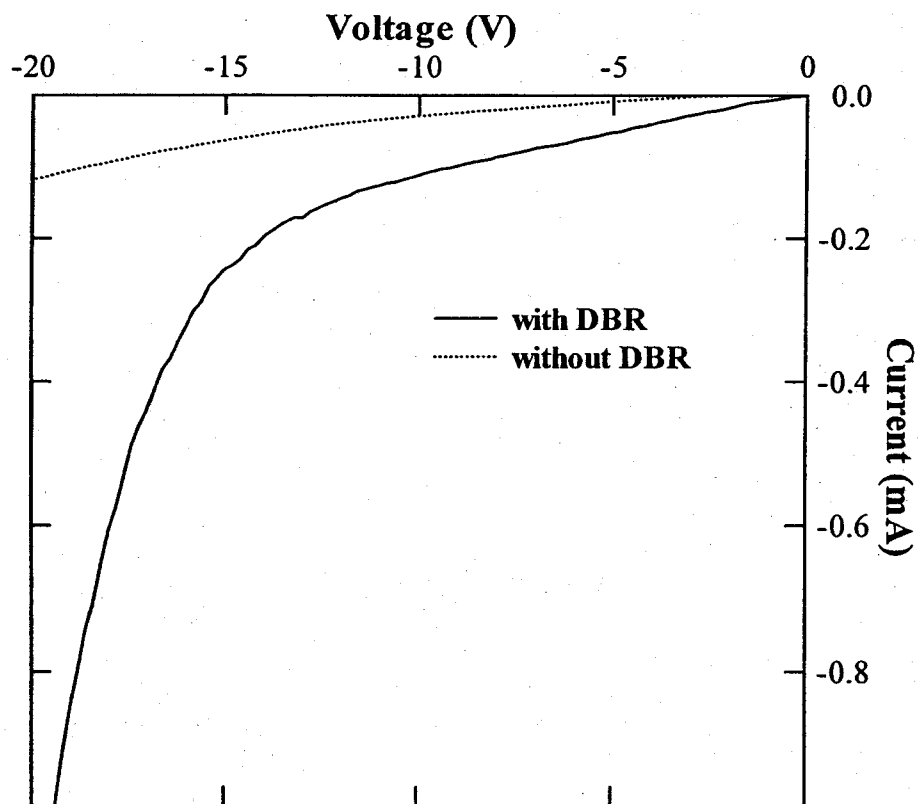


図 4.12(b) GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 15 周期多層膜反射鏡を用いた InGaN MQW LED の逆方向電流-電圧特性

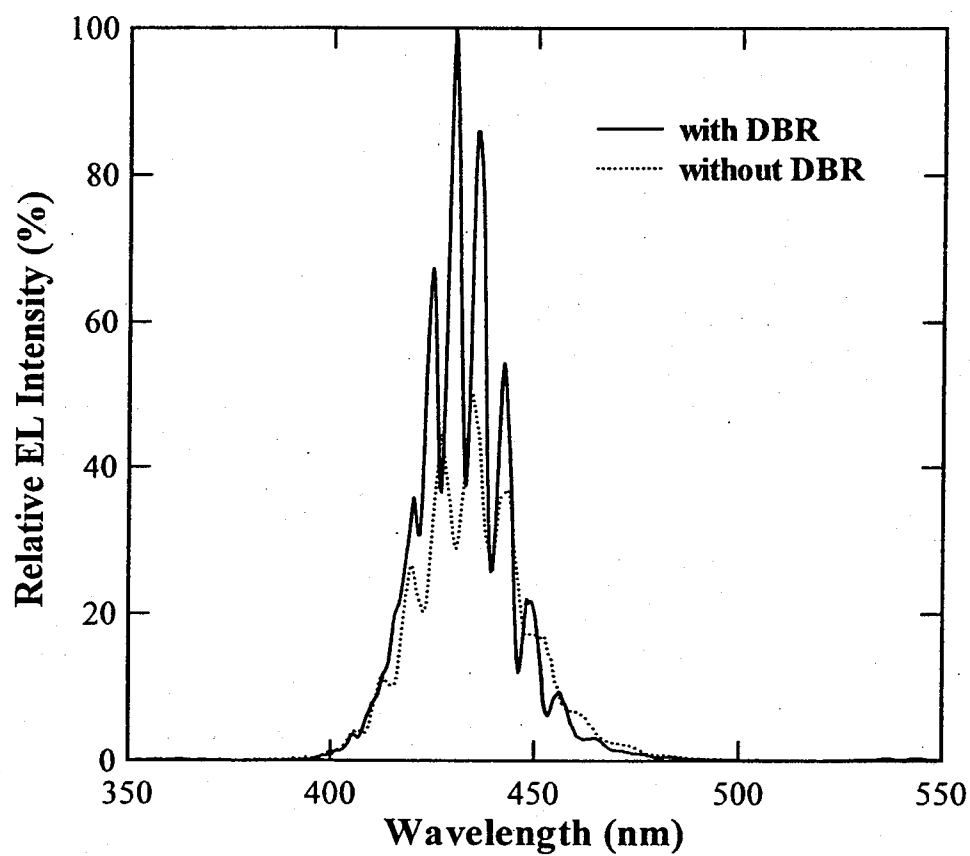


図4.13 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 15周期多層膜反射鏡を用いたInGaN MQW LEDの直流20 mA動作時の発光スペクトル

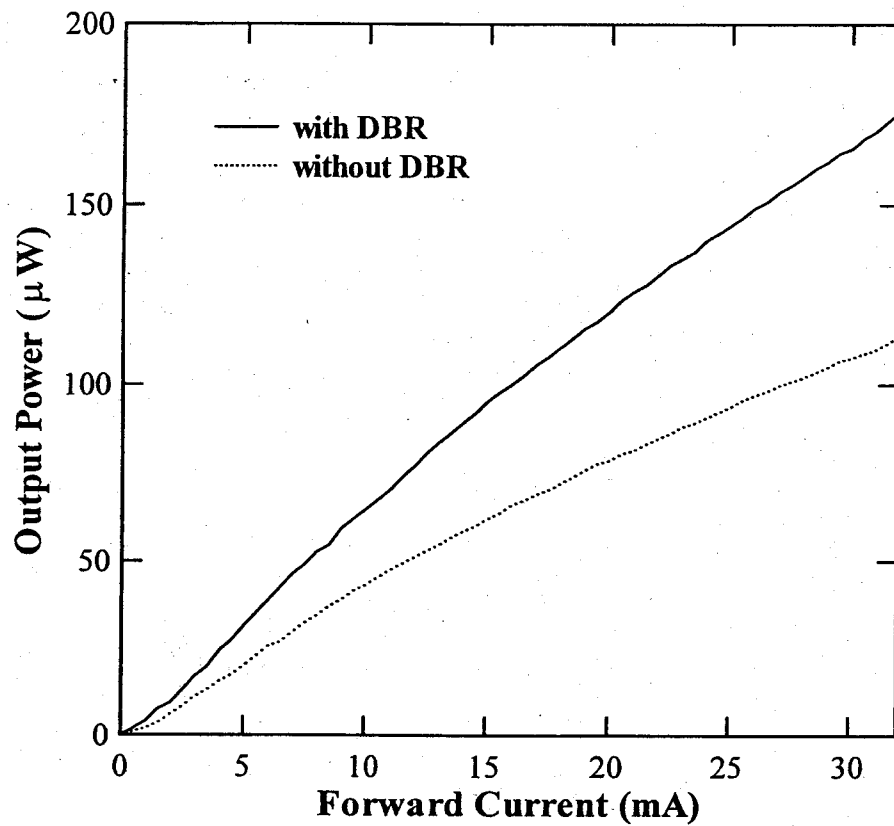


図4.14 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 15周期多層膜反射鏡を用いた InGaN MQW LED の光出力-電流特性

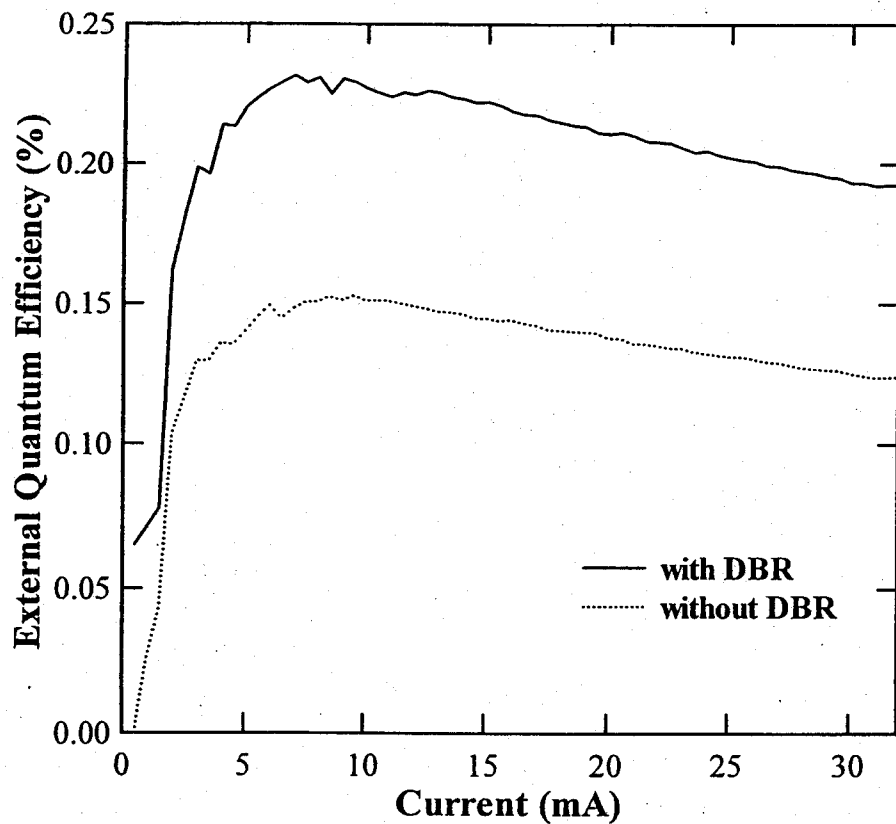


図4.15 GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 15周期多層膜反射鏡を用いた InGaN MQW LED の外部量子効率計算結果

参考文献

- 1) J. M. Redwing, D. A. L. Loeber, N. G. Anderson, M. A. Tischler, and J. S. Flynn, Appl. Phys. Lett., **69**, 1 (1996).
- 2) T. Someya, K. Tachibana, J. Lee, T. Kamiya, and Y. Arakawa, Jpn. J. Appl. Phys., **37**, L1424 (1998).
- 3) 末松安晴, 伊賀健一, “光ファイバ通信入門”, オーム社 (1989).
- 4) T. Kato, H. Susawa, M. Hirotsu, T. Saka, Y. Ohashi, E. Shichi, and S. Shibata, J. Cryst. Growth. **107**, 832 (1991).

第 5 章

総括

GaN 系面発光レーザの実現には高反射率を有する反射鏡の作製が必要である。第 3 章では GaN 系面発光レーザ用反射鏡として GaN/AlGa_N 半導体多層膜反射鏡を基板側に、TiO₂/SiO₂ 誘電体多層膜反射鏡を出射側に想定し、これらを作製し評価を行った。

屈折率の見積もりから、GaN/AlGa_N 多層膜反射鏡では AlGa_N の Al 組成を大きくするほど GaN との屈折率差が大きくなり、少ない周期数で高反射率が得られることが分かった。しかし一方で、Al 組成を大きくするとクラックが多数発生し、平坦な表面が得られないという問題もある。これについては、反射鏡の形成前に SLS 構造を導入することによりクラックの発生が抑制され、GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 30 周期多層膜反射鏡において 98 % という高反射率が得られた。

TiO₂/SiO₂ 多層膜反射鏡では屈折率差が大きくとれるため、440 nm を中心波長に設計した場合、10 周期で 99.98 % という高反射率が得られることが見積もられた。透過率の測定結果では 0.1 % しか透過しないことから、作製した TiO₂/SiO₂ 10 周期多層膜反射鏡では 99.9 % の反射率が得られたと考えられる。また、高反射率帯幅も 140 nm と広くとることが可能である。

第 4 章では電流注入型 GaN 系面発光レーザの準備段階として、GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡を用いた InGa_N MQW LED を作製した。ここでは、GaN/AlGa_N 多層膜反射鏡の表面平坦性改善のため、低温緩衝層の厚さを通常の 30 nm から 100 nm へと厚くし反射鏡を作製した。反射鏡の表面平坦性は緩衝層の厚さを 100 nm とすることにより改善された。この手法を用いて GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡を 15 周期作製し、さらにこの上に InGa_N MQW LED 構造を形成した。この反射鏡の反射率は 75 % である。

InGaN MQW 活性層を反射鏡上に形成することにより PL 強度が強くなり、また、縦モードからの発光が確認された。このモード間隔は、GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡とサンプル表面との間に形成された共振器構造によるものであり、計算結果とよく合うものであった。GaN/Al_{0.27}Ga_{0.73}N 多層膜反射鏡を LED の基板側反射鏡として用いることにより、LED の光強度が 1.5 倍に増大し、外部量子効率の改善がなされた。