

1. 「MOCVD法によるサファイア基板上  
GaN系面発光レーザに関する研究」

# 第1章

## 序論

### 1.1 はじめに

何より自由と民主主義を尊重するアメリカにおいて、2001年9月11日の同時多発テロは人々の考えを改めさせ、何より安全を重視するようになったと言われる。テロ防止のためには個人の電話でさえ盗聴を認め、その情報収集にはあらゆる技術が導入されようとしている。しかし、世の中にあまりにも膨大な情報が流れるようになった今の時代において、必要な情報を選別することに多大な労力を要することも事実である。そもそも、さまざまな種類の情報が世の中に氾濫するようになった今日、その広がり的一端を担ったのはインターネット、電子メールといった通信手段の急速な発展である。この爆発的な増大をいっそう加速させたのは光通信網の整備であり、そこに利用されているのがレーザダイオード(LD; laser diode)や発光ダイオード(LED; light emitting diode)、光ファイバといった各種の光学系素子である。レーザは  $1.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$  帯の通信用から青色に至るまで開発がされており、長距離通信に利用されるレーザはシリカ系光ファイバの伝送損失が最も小さくなる  $1.3 \mu\text{m}$  や  $1.55 \mu\text{m}$  の赤外線レーザである。なかでも、InP 基板上の GaInAsP 系材料は、長波長レーザとしてその結晶成長技術、製作技術が確立されている。1977年に Iga らによって提案され<sup>1</sup>、1979年に Soda らによって発表された最初の電流注入による面発光レーザ(VCSEL; vertical cavity surface emitting laser)も GaInAsP/InP 系材料であった<sup>2</sup>。n 型 InP 基板上に作製されたこのレーザは、n 側電極に内径  $100 \mu\text{m}$  の Au/Sn リング電極が、p 側電極に直径  $50 \mu\text{m}$  の Au/Zn 円電極が作製された。p 側電極は反射鏡の役割も果たし、n 側反射鏡として Au が Au/Sn リング電極の内側に形成された。共振器長は約  $90 \mu\text{m}$  で、77 K でのパルス発振であった。このときの閾値電流は 800 mA を超えており、閾値電流密度も  $11 \text{ kA/cm}^2$  であった。通常の半導体レーザは基板面

に水平に光を通して端面からレーザ光を出射するレーザであるが、面発光レーザは基板面に対して垂直にレーザ光を出射するレーザである。共振器ミラーが基板と平行に形成されるため、同一基板上に 2 次元的に多数の素子を集積できることが特徴となる。端面発光のレーザと違い、劈開面を形成する必要がないため、ウエハ状態で個々の素子を一括検査できるなど生産性の高いレーザである。また、微小共振器構造を持つことから単一モード発振が可能であり、活性層体積が小さくできることから極めて低い閾値電流での動作が可能となる優れた特性を持つ。1982 年には、ウェットエッチングにより InP 基板を部分的に除去し、10.4  $\mu\text{m}$  の微小共振器を有するレーザが発表された<sup>3</sup>。

他の通信用レーザとしては、シリカ系光ファイバの伝送損失が小さくなる波長の一つである 0.85  $\mu\text{m}$  帯の GaAlAs/GaAs 系のレーザがある。GaAlAs/GaAs 系レーザにおいても、1984 年に GaAs 基板をウェットエッチングにより部分的に除去し、共振器長 8  $\mu\text{m}$  の微小共振器構造を形成した面発光レーザが発表され、77 K において閾値電流 300 mA のパルス発振が確認された<sup>4</sup>。面発光レーザでは、共振器ミラーが結晶成長中に一括して作製可能であり、1/4 波長の膜厚で 2 種類の材料を交互に積み重ねて形成する分布ブラッグ反射鏡(DBR; distributed Bragg reflector)が利用できる。DBR を用いた面発光レーザは、GaInAsP/InP 系においては液相成長(LPE; liquid phase epitaxy)法により作製されていた<sup>5</sup>。GaInAsP/InP 系では GaInAsP と InP の屈折率差が小さく、非発光再結合などもあり反射鏡には高反射率が要求されたが、GaAlAs/GaAs 系においては GaInAsP/InP 系に比べ屈折率差が大きく、これらの構造は有機金属気相成長(MOCVD; metal-organic chemical vapor deposition)法により活性領域と共に一括して形成された<sup>6</sup>。面発光レーザの室温連続発振は MOCVD 法による GaAlAs/GaAs 系材料において、1989 年に Koyama らによって発表された<sup>7</sup>。さらに、GaAs/AlAs 系 DBR において AlAs 層の選択酸化が導入され、電流と光の閉じ込めにより閾値電流の低減がなされた<sup>8</sup>。面発光レーザは光ファイバとの結合性が良いことから、光通信の光源素子としての利用が期待されている。

近距離通信では 0.65  $\mu\text{m}$  帯の AlGaInP 系レーザが利用される。シリカ系ファイバに比べ大口径で柔軟性に優れた安価なプラスチック光ファイバ(POF; plastic optical fiber)と AlGaInP 系赤色 LED の組み合わせが検討され、オーディオや工場内通信、家庭内通信への応用が期待されている。

一方、半導体レーザは大容量光記録デバイス用光ピックアップの光源としても利用される。細く絞ったレーザ光を CD などの光ディスクに照射し、情報の記録・再生を行うものである。レーザ光は対物レンズを通して回転しているディスク面に焦点を結ぶ。このとき、レーザのスポット直径は  $2\omega_0 = K\lambda/NA$  で与えられる。NA はレンズの開口数、K はレンズの収差と回折の影響を示す係数で、 $\lambda$

はレーザの波長である。波長 $\lambda$ が  $0.65\ \mu\text{m}$  のレーザと、 $K=0.8$ ,  $NA=0.6$  のレンズを用いるとすれば、スポットの直径は  $0.87\ \mu\text{m}$  となる。この微小スポットをディスクの表面に当て、そこに作られたピットの有無を読み込み、デジタル情報の 0 と 1 を読み取っていく。このため、ディスクの記録密度を上げるには、ディスク上のピットのサイズを小さくし、より多くのピットを作ることになる。ここで、レンズの開口数  $NA$  (numerical aperture) が大きいほど、レーザの波長が短いほど小さなスポットが得られるわけであるが、レーザに対しては波長の短波長化が要求される。現在、CD (compact disk) には発振波長  $780\ \text{nm}$  の AlGaAs 系レーザが用いられ、その記憶容量は  $650\ \text{MB}$  (megabyte, メガバイト) であり、DVD (digital versatile disk) には  $635\ \text{nm}$  または  $650\ \text{nm}$  の GaAlInP 系レーザが用いられ、その記憶容量は CD の約 7 倍にあたる  $4.7\ \text{GB}$  (gigabyte, ギガバイト) (再生専用の片面単層) である。現在、次世代 DVD としてさらに大容量の記憶媒体が検討されており、その光源として注目されているのが可視から紫外域にかけて発光が可能な GaN 系レーザである。1999 年 10 月に日亜化学工業からサンプル出荷された  $405\ \text{nm}$  の波長で発振する紫色半導体レーザを用いたパイオニアのデモンストレーションは、次世代 DVD において片面が 2 層化された直径  $120\ \text{mm}$  の専用光ディスクに  $27.4\ \text{GB}$  の高密度記録を実現した。さらに、2002 年 2 月には日欧韓の AV 機器メーカ 9 社が共同で策定した次世代光ディスクの仕様「Blu-ray Disc」を発表し、発振波長が  $405\ \text{nm}$  の青紫色レーザを光源に、開口数  $NA$  が  $0.85$  の対物レンズを組み合わせた光学系において、直径  $12\ \text{cm}$  のディスクで片面単層の記憶容量が  $23.3, 25, 27\ \text{GB}$  としている。また、別の日本企業 2 社も青紫色レーザを光源に用いた次世代光ディスクの規格案を策定しており、開口数  $NA$  が  $0.65$  の対物レンズを用いて片面単層の記憶容量は再生専用媒体で  $15\ \text{GB}$ 、書き換え可能な媒体で  $20\ \text{GB}$  として検討している。両者の違いは記憶媒体であるディスク基板の厚みであり、前者は保護層の厚さが  $0.1\ \text{mm}$  で全体の厚さが  $1.2\ \text{mm}$  のディスクを用いるのに対し、後者は厚さ  $0.6\ \text{mm}$  のディスク基板を 2 枚張り合わせたディスクを用いる点にある。光ディスクはレーザ光を対物レンズで絞って作った微小スポットを、光ディスクの表面にあてながらディスク上のピットを読み取るため、ディスク上にゴミや傷があった場合、誤動作の原因になる。これを防ぐためにポリカーボネート製の保護膜が作られており、現在、CD では保護層の厚さが  $1.2\ \text{mm}$  のディスクが、現行 DVD では保護層が  $0.6\ \text{mm}$  の基板を 2 枚張り合わせた厚さ  $1.2\ \text{mm}$  のディスクが使用されている。こうすることによりディスク表面においてスポット径が大きくなり、ゴミが問題にならなくなる。2 種類の規格のうち、後者の場合は現行 DVD と同じ  $0.6\ \text{mm}$  基板の張り合わせ方式を採り、対物レンズの開口数  $NA$  が現行 DVD (開口数  $NA=0.6$ ) に近い  $0.65$  程度を想定しているため、現行 DVD との互換性確保が容易であるが、前者は保

護層が 0.1 mm と薄いためディスク表面にゴミや指紋などが付着した場合の誤動作を抑えるためにカートリッジに収納して使用する必要があり、ディスク容量は大きいのが現行 DVD との互換性確保が難しい。現在、次世代 DVD は製品化へ向けての最終局面に近づいて来ているが、どちらの場合も発振波長 405 nm のレーザを光源に採用しており、GaN 系青紫色半導体レーザの使用は有力である。

## 1.2 GaN 系デバイスのこれまでと今後の展望

サファイア基板上への GaN の結晶成長は 1969 年に Maruska らによって初めて行われ、そのバンドギャップが約 3.4 eV であることなど、基礎的な物性が研究された<sup>9</sup>。結晶成長にはキャリアガスとともに流した HCl と III 族原料である金属 Ga を反応させ、GaCl あるいは GaCl<sub>3</sub> といった III 族ハロゲン化合物を生成し利用するハロゲン気相成長(HVPE; halogen vapor phase epitaxy)法が用いられた。V 族原料には水素化合物であるアンモニア(NH<sub>3</sub>)が用いられ、V 族原料にも塩化物を用いるクロライド気相成長(chloride vapor phase epitaxy)法と区別して、ハイドライド気相成長(HVPE; hydride vapor phase epitaxy)法とも呼ばれる。これより、GaN が約 3.4 eV のバンドギャップをもつ直接遷移型半導体であることが知られるようになり、青色・紫外発光デバイスへの応用が模索されるようになった。1971 年に Pankove らにより発表された最初の LED は、HVPE 法による n 型 GaN 単結晶を用いた金属-絶縁体-半導体(MIS; metal-insulator-semiconductor)構造によるもので、その駆動電圧は高かった<sup>10</sup>。また、発光波長 430 ~ 490 nm で外部量子効率が 0.02 ~ 0.12 % と<sup>11, 12</sup>、他の波長帯の LED と比較して非常に効率の悪いものであった。そもそも、このころのサファイア基板上的 GaN 薄膜には、(1) 表面の凹凸が激しく、クラックが非常に多い、(2) バンド端発光に対して、結晶欠陥に起因した深い準位からの発光が強い、(3) 不純物をドーピングしない場合もきわめて高い残留ドナー不純物を含むため、強い n 型伝導を示すうえ p 型伝導性の GaN が実現できない、といった問題があり pn 接合の形成もままならなかった。

1983 年に Yoshida らはガスソース(GS; gas source)分子線エピタキシー (MBE; molecular beam epitaxy)法により、サファイア基板上に単結晶 AlN をコーティングした後 GaN を結晶成長させ、これまでより強いバンド端発光を実現した<sup>13</sup>。しかし、残留電子濃度は  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  と相変わらず高い値を示し、電子移動度も  $35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と低いものであった。長い間得られなかった高品質の GaN 結晶を実現したのは、MOCVD 法を用いて行われた 1986 年の Amano 等による低温堆積 AlN 緩衝層の導入である<sup>14</sup>。これにより、クラックのない平坦且つ高品質な結晶成長が可能となった。さらに、結晶欠陥に起因した深い準位からの発光も弱まり、

残留電子濃度も低くなったことから、伝導性制御は実現へと近づいた。低温堆積 AlN 緩衝層技術は上記(1)～(3)の問題を解決に導き、電氣的・光学的特性を飛躍的に向上させ<sup>15</sup>、GaN 系材料の発展の礎を築いた。

1988年にAmanoらは、MOCVD法を用いて作製したZnドープのGaN (GaN:Zn)に低速度電子線照射(LEEBI; low-energy electron beam irradiation)処理を行うことにより発光特性が著しく変化することを発見<sup>16</sup>、翌1989年には、LEEBI処理は特にMgドープGaN (GaN:Mg)において、発光特性だけでなく電氣的特性をも飛躍的に改善することを見出した<sup>17</sup>。これによりp型GaNが実現され、GaNによる初めてのpn接合型LEDが併せて発表され、これまでのMIS型LEDと比べ駆動電圧が大幅に低下した<sup>17</sup>。

その後、Nakamuraは低温緩衝層にGaNを用いて高品質なGaNを作製し、室温において電子密度 $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、電子移動度 $600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を、77 Kでは $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の電子密度で移動度 $1500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を達成した<sup>18</sup>。また、Nakamuraらはこれまでp型GaNの作製に用いられていたLEEBI処理に代わり、窒素雰囲気中でMgドープGaNを熱処理することによりp型GaNを実現した<sup>19</sup>。この技術は量産性を向上させる点で大きな役割を果たすこととなった。

GaNよりバンドギャップの狭いInGaNは、可視領域の発光層への応用に重要な役割を果たす。それまで650℃以下の低温成長によりInGaN薄膜が報告されていたが<sup>20</sup>、その結晶品質は悪く、発光特性は報告されていなかった。1991年にYoshimotoらは、800℃という高温で比較的高品質のInGaN薄膜の作製を報告したが、76 torrという減圧条件下でアンモニア流量が20 l/min, V/III比が20,000という条件であった<sup>21</sup>。これに対しNakamuraらは、キャリアガスに窒素を用いることにより780℃から830℃という高温でInGaN薄膜の作製を実現した<sup>22</sup>。400 nmから450 nmの波長で半値幅70 meVから110 meVの鋭いバンド端からの発光が確認され、深い準位からの発光もYoshimoto等の報告より小さく高品質なInGaNが得られるなど<sup>22</sup>、InGaNの成長には高いV/III比と高い窒素分圧が必要であることが報告された<sup>23, 24</sup>。その後、InGaNをLEDの活性領域に応用する検討が進み<sup>25, 26</sup>、1994年にはNakamuraらによりInGaN/AlGaInヘテロ構造を活性領域に用いたpn接合型の1カンデラ(cd)クラス高輝度青色LEDが報告された<sup>27</sup>。発光波長は450 nmで外部量子効率20 mA動作時で2.7%というものであった。発光波長500 nmの青緑色LED<sup>28</sup>、525 nmの緑色LED<sup>29</sup>も開発され、さらに、量子井戸(QW; quantum well)構造の導入によりその高輝度化は進み、緑色LEDはGaP系LED (0.1 cd)の100倍以上にあたる12 cdの発光強度となった<sup>30</sup>。これらは1994年4月より製品化がなされ、屋外で使用可能な高輝度フルカラーディスプレイを実現した。1996年年頭にはNakamuraらによりInGaN多重量子井戸(MQW; multiple quantum well)構造を用いた世界初のGaN系レーザの室温パルス

発振が<sup>31</sup>、さらに同年後半には、室温連続発振も報告された<sup>32</sup>。選択成長技術を用いた長寿命化もなされ、その寿命は既に1万時間を越えている<sup>33</sup>。

GaN およびその混晶は、ほぼ全混晶において直接遷移型のバンド構造を持ち、その安定相は六方晶系であるウルツ鉱構造となる。表 1.1 に GaN 系半導体および基板材料の物性定数を、図 1.1 に主な半導体材料の  $a$  軸の格子定数とバンドギャップを、図 1.2 に GaN の原子配列を模式的に示す。GaN 系結晶に格子整合する良質の結晶性基板は無く、最もよく研究されているのは  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (サファイア) 基板である。表 1.1 に示したように、サファイアと GaN では熱膨張係数および格子定数が大きく異なるため、サファイア基板上に直接成長すると高密度の欠陥が導入され冷却時にクラックが発生する。そのため、低温緩衝層を介して結晶成長が行われるが、それでも  $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$  もの貫通転位が残る。サファイア基板の (0001) 面を利用した GaN 系半導体の結晶成長では、基板面である (0001) 面と平行に成長層の (0001) 面が形成され、また、サファイアの  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  方向 ( $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Sapphire}}$ ) と成長層の  $[1\bar{1}00]$  方向 ( $[1\bar{1}00]_{\text{GaN}}$ ) が平行となる方位関係をとる。これは、サファイアの  $a$  軸格子定数  $a_{\text{Sapphire}}=4.758 \text{ \AA}$  と GaN の  $a$  軸格子定数  $a_{\text{GaN}}=3.189 \text{ \AA}$ 、および各々の原子配列を考えると容易に推測される。 $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Sapphire}} // [1\bar{1}00]_{\text{GaN}}$  のため、GaN の  $a$  軸はサファイアに対して  $30^\circ$  傾いており、その格子不整合率は図 1.1 に示したように  $a_{\text{Sapphire}}/\sqrt{3}$  との比較になる。よって GaN とサファイアの格子不整合率は  $(a_{\text{GaN}} - a_{\text{Sapphire}}/\sqrt{3}) / (a_{\text{Sapphire}}/\sqrt{3}) = (3.189 - 2.747) / 2.747 = 0.1609$  となり約 16 % の格子不整合となる。

面発光レーザは、基板と平行な方向に反射鏡を形成し、基板に対し垂直な方向に光を出射するため 2 次元集積化が可能なレーザであり、高密度光記憶、フルカラーレーザディスプレイ、レーザビームプリンタ等への応用に期待されている<sup>34</sup>。さらに、面発光レーザの近接場光を利用した光記憶媒体の研究も行われている<sup>35</sup>。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<sup>36</sup>。高反射率反射鏡には屈折率差の異なる 2 つの材料を  $\lambda/4$  ( $\lambda$ : 中心波長) の厚さで交互に周期的に形成する DBR が利用される。半導体 DBR は、結晶成長時にデバイス構造と共に一括して作製可能という利点があるが、GaN 系面発光レーザで反射鏡として用いられる GaN/AlGaIn DBR では、GaN と AlN の屈折率差が小さいため、高反射率を得るには AlGaIn 層の Al 組成を大きくする事、あるいはこれとともに交互多層膜の周期数を多くする事が必要となる<sup>36</sup>。しかし、格子定数差や熱膨張係数差により平坦な鏡面を得るのは難しく、高反射率反射鏡の作製は様々な研究機関で検討されている。最初の DBR は 1991 年に米 APA Optics 社の Khan らにより報告され、減圧 MOCVD 法により (1000) サファイア基板上に 18 周期の GaN/AlGaIn DBR を作製し、AlGaIn との屈折率差が大きく取れる GaN のバンド端付近の 375 nm の波長において 95 % の反射率を得た<sup>37</sup>。米

表 1.1 GaN 系半導体および基板材料の物性定数<sup>38, 39</sup>

	結晶構造	格子定数 (Å)	E <sub>g</sub> (eV)	熱膨張係数 10 <sup>-6</sup> (K <sup>-1</sup> )	熱伝導率 (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
GaN	WZ	c=5.185	3.39 (300 K)	c <sub>//</sub> 3.17 (300-700 K)	130 (300 K)
		a=3.189	3.50 (1.6 K)	c <sub>//</sub> 7.75 (700-900 K)	
AlN	ZB	a=4.52	3.2-3.45 (300 K)	c <sub>⊥</sub> 5.59 (300-900 K)	285 (300 K)
	WZ	c=4.982	6.2 (300 K)	c <sub>//</sub> 5.27 (300-700 K)	
InN	WZ	a=3.112	3.28 (5 K)	c <sub>⊥</sub> 4.15 (300-900 K)	80
		a=4.38	5.11 (間接)	c <sub>//</sub> 2.7-3.7 (190-560K)	
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZB	a=3.548	1.89 (300 K)	c <sub>⊥</sub> 3.40-5.70 (190-560K)	35
		c=5.760	2.2 (300 K)	c <sub>//</sub> 8.5	
6H-SiC	Cor	a=4.98		c <sub>⊥</sub> 7.5	490
		c=12.991		c <sub>//</sub> 4.68	
Si	Di	a=3.08		c <sub>⊥</sub> 4.2	151
		a=5.43095	1.12	2.4	
GaAs	ZB	a=5.653	1.428	6.40	54
ZnO	WZ	c=5.213	3.3	c <sub>//</sub> 4.75	60
		a=3.252		c <sub>⊥</sub> 2.9	

WZ (wurtzite); ウルツ鉱構造、ZB (zincblende); 閃亜鉛鉱構造、Cor (corundum); コランダム構造、Di (diamond); ダイヤモンド構造



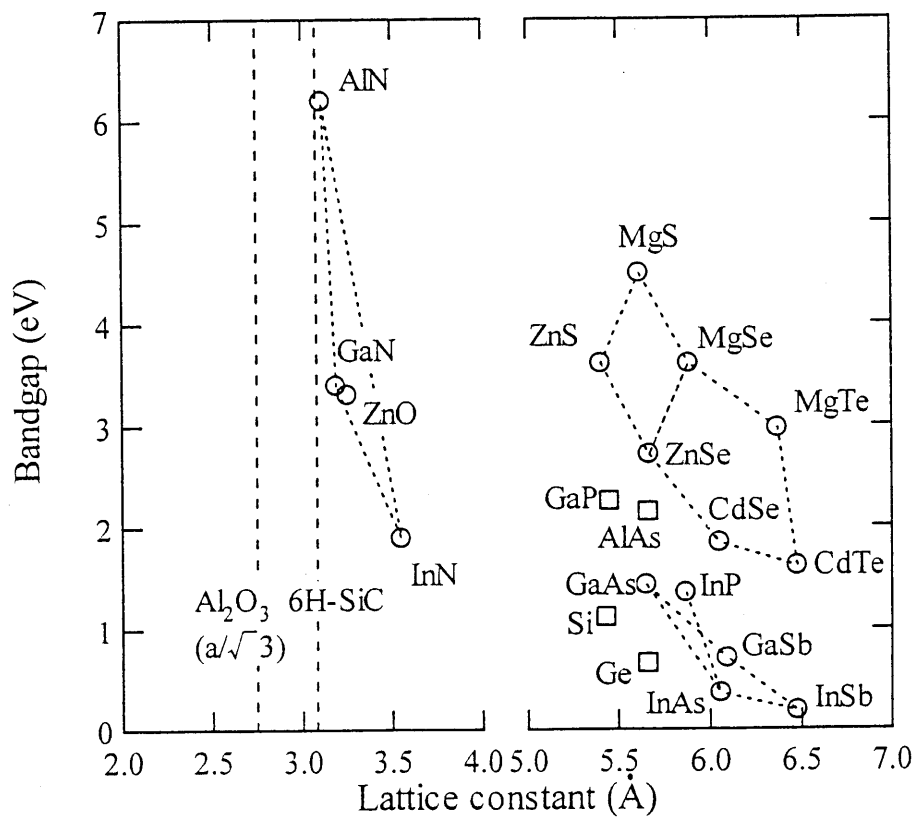


図 1.1 GaN 系半導体の  $a$  軸の格子定数とバンドギャップ<sup>38, 39</sup>

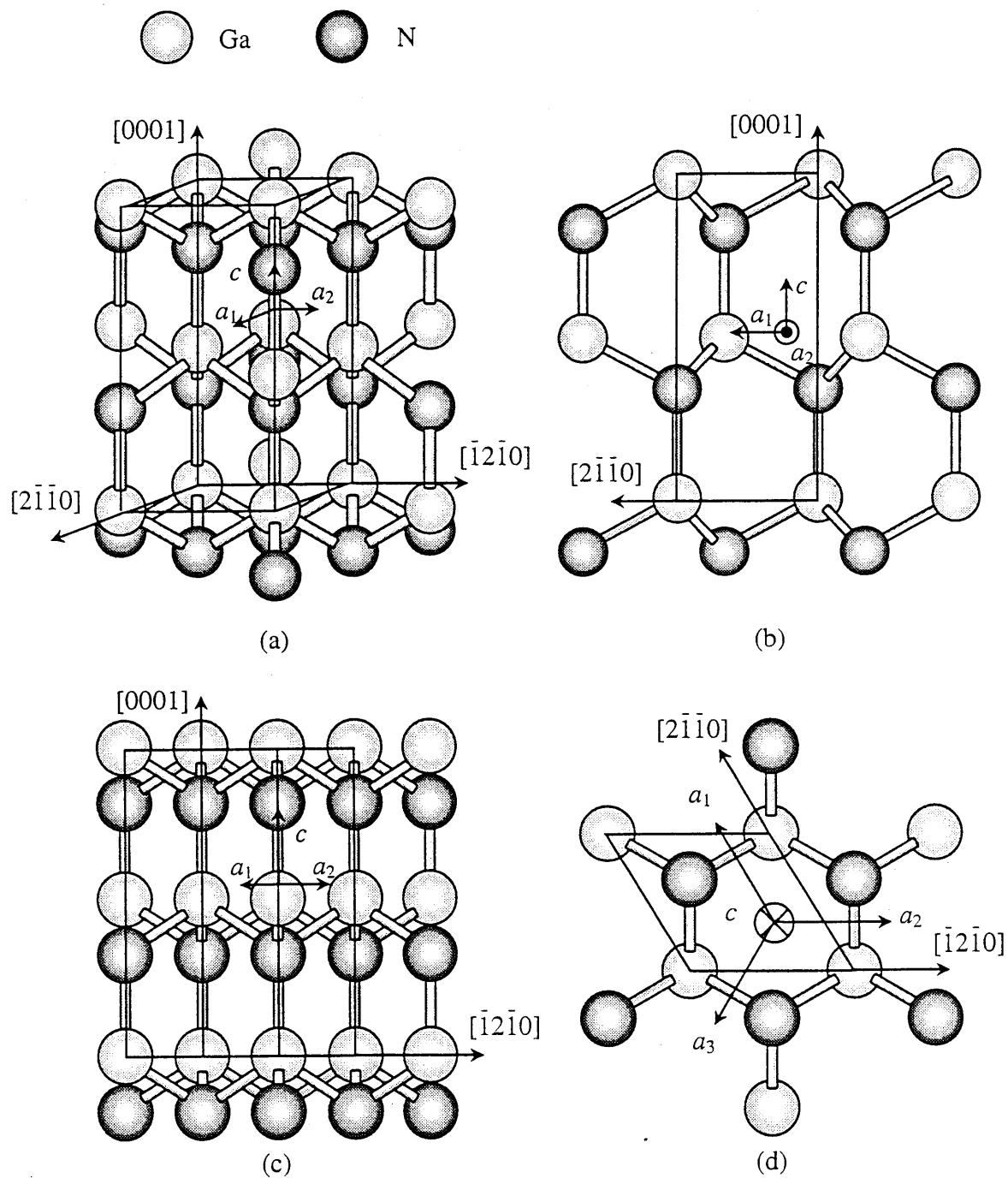


図 1.2 GaN の原子配列

(b), (c), (d)は(a)をそれぞれ $(\bar{1}2\bar{1}0)$ ,  $(10\bar{1}0)$ ,  $(000\bar{1})$ 面から見た配列

Sandia 国立研究所の Fritz らは、GS-MBE 法を用いて(100) GaAs 上に 15 周期の GaN/AlN DBR を作製し、515 nm の波長で 90 %の反射率を得た<sup>40</sup>。さらに、東工大の Shirasawa らは、MOCVD 法により(0001)サファイア基板上に 14 周期の GaN/AlN DBR を作製し、456 nm の波長において 88 %の反射率を得た<sup>41</sup>。クラックの無い、平坦で高反射率を有する DBR は 1998 年に東大の Someya らによって報告され、35 周期の GaN/Al<sub>0.34</sub>Ga<sub>0.66</sub>N DBR において 390 nm の波長で 96±2 %という高反射率を得た<sup>42</sup>。さらに Someya らは、1998 年には基板側に 35 周期の GaN/Al<sub>0.34</sub>Ga<sub>0.66</sub>N DBR (97 % @ 380 nm), 出射側に 6 周期の TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 誘電体 DBR (98 %)を、活性層に InGaN/GaN DH 構造を用いた共振器長 3λの面発光レーザを作製し、光励起による発振を 77 K において<sup>43</sup>、翌 1999 年には、基板側に 43 周期の GaN/Al<sub>0.34</sub>Ga<sub>0.66</sub>N DBR (98 %), 出射側に 15 周期の ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 誘電体 DBR (99.5 %)を、活性層に 26 周期の In<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>N/In<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N MQW を用いた共振器長 2.5λの面発光レーザを作製し、室温での光励起による発振を報告した<sup>44</sup>。1996 年に Advanced Technology Materials 社の Redwing らが光励起による GaN 系面発光レーザの発振を報告しているが<sup>45</sup>、Someya らの発振スペクトルは半値全幅(FWHM; full width at half maximum)が 0.1 nm 以下と非常に鋭く、励起強度－光出力特性において閾値が明白である。GaN/AlGaN DBR の報告は MBE 法により作製されたものが多く、米 Boston 大の Ng らによる ECR-MBE (electron cyclotron resonance MBE)法を用いた GaN/AlN DBR<sup>46</sup>や、仏 CEA 社の Langer らによる RF-MBE (radio-frequency MBE)法を用いた GaN/AlGaN DBR<sup>47</sup>がある。Ng らは GaN/AlN DBR を作製し、一部にクラックが観察されるが、467 nm で 99 %という高反射率(帯域幅 45 nm)を報告している<sup>48</sup>。

一方、米 Brown 大の Song らはボンディングによる GaN 系面発光レーザ構造の作製を報告している<sup>49</sup>。この手法は、まず活性層を含む微小共振器を MOCVD 法によりサファイア基板上に形成した後、31 周期の SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> 誘電体 DBR を結晶成長層の表面に形成する。さらに、100 μm の Cu と Cr/Au 薄膜を蒸着し、Ni プレートに接着層に用いて別の基板(Si 基板)上に張り合わせる(ボンディング)。ここで、サファイア基板の裏面からエキシマレーザを照射して基板を剥離し、さらに 26 周期の SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> 誘電体 DBR を形成することにより面発光レーザ構造を作製するというものである。これにより、258 K において面発光レーザの光励起による発振(λ=403 nm)も得ている<sup>50</sup>。また、このボンディングによる手法を用いて、Song らは出射側(n-GaN 側)にのみ 95 %の反射率を有す SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> 誘電体 DBR を形成した青色 LED (n-GaN : 2 μm)を作製した<sup>51</sup>。さらに、基板(Cu/Si 基板)側(p-GaN 側)にも SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> 誘電体 DBR を形成し共振器長を数λとした RCLED (resonant cavity LED)を作製、中心波長 430 nm で FWHM が 0.6 nm 程度の鋭い発光を報告している<sup>52</sup>。

通信用途として、シリカ系光ファイバの低損失帯である  $1.5\ \mu\text{m}$  帯に利用される GaInAsP/InP 系レーザや、 $0.85\ \mu\text{m}$  帯の GaInAs/GaAs 系レーザ、近距離通信の  $0.65\ \mu\text{m}$  帯に利用される AlGaInP/GaAs 系レーザと研究されてきたが、近年、シリカ系光ファイバよりも大口径で柔軟性に優れ、安価に製造できるプラスチック光ファイバが近距離通信用途として注目されている。なかでも最低損失波長が  $510\ \text{nm}$  と  $570\ \text{nm}$  にあることから、これに対応した光源や受信システムを開発するため、EU では IST (Information Society Technologies) プログラムにおいて、2000 年 3 月より 36 ヶ月の AGETHA (Amber Green Emitters Targeting High Temperature Applications) プロジェクトが発動している<sup>53</sup>。これは自動車内通信を目的としたもので、 $120\ ^\circ\text{C}$  の高温にも耐えられ、 $510\ \text{nm}$  および  $570\ \text{nm}$  での発光が可能な光源として GaN 系 RCLED を採用し開発を進めている。このグループは、MOCVD 法によりサファイア基板上に GaN を  $3\sim 4\ \mu\text{m}$  成長 (GaN templates) し、作製した GaN templates 上に MBE 法により GaN/AlGaIn DBR を成長している<sup>54</sup>。 $510\ \text{nm}$  をターゲットとして低 Al 組成 ( $0.3\sim 0.45$ ) で少ない周期数 (10 周期) の GaN/AlGaIn DBR を作製し、50 % 程度の反射率を得ている。ただし、Al 組成が  $0.3$  より大きいものではクラックが発生するようである。そのため、クラックが発生しない 7 周期という少ない周期数で、Al 組成の小さい GaN/Al<sub>0.17</sub>Ga<sub>0.83</sub>N DBR (反射率 33 %) を基板側に、上面に Ni を反射鏡として用い、サファイア基板側から光を出射する RCLED を作製している<sup>55</sup>。

### 1.3 本論文の目的と構成

本論文の目的は、MOCVD 法により GaN/AlGaIn 多層膜反射鏡を用いた GaN 系面発光レーザおよび微小共振器構造を有する発光デバイスを開発することである。本論文は 5 章からなり、構成を以下に示す。

本章には GaN 系半導体の結晶成長の研究史について発光デバイスを中心に、また、面発光レーザと近年活発になりつつある GaN 系半導体を用いた面発光レーザおよび微小共振器を有する発光デバイスの動向について紹介した。

第 2 章には、GaN の貫通転位が光学的、電氣的、構造的特性に及ぼす影響について調査し、その結果と考察を論じた。貫通転位をはじめとする GaN の欠陥の詳細な調査は透過電子顕微鏡 (TEM; transmission electron microscope) を用いて行われているが、観察用サンプル作製が難しく、手間のかかるものである。ここでは比較的容易に、かつ非破壊で観察可能な原子間力顕微鏡 (AFM; atomic force microscope) を用いた表面モフォロジーの観察により、その特性の評価を試みた。特に、Si を少量ドーピングした同程度の電子密度を持つ n-GaN において、AFM

による評価の有効性を示した。また、気相中の寄生反応が問題となる AlGaIn の結晶成長において、寄生反応を抑制するためリアクタ内圧力を減圧とし、その成長条件の調査を行った。

第 3 章には、GaIn 系面発光レーザの基板側、表面側の 2 つの反射鏡について、それぞれ GaIn/AlGaIn 半導体多層膜反射鏡、誘電体多層膜反射鏡を採用することを前提に、これらの反射鏡に用いる材料を検討し、設計・作製を行い、その特性について論じた。GaIn/AlGaIn 多層膜反射鏡の成長は、MOCVD の成長圧力を常圧とした場合、減圧とした場合の双方において行った。また、GaIn/AlGaIn 多層膜反射鏡で問題となるクラックの発生について、その防止策の 1 つとして多層膜反射鏡の形成前に超格子構造を導入、その結果と考察を論じる。

第 4 章には、GaIn 系面発光レーザの実現に向けて、1. 通常の LED 構造の基板側反射鏡として GaIn/AlGaIn 多層膜反射鏡を導入、2. さらに表面側に誘電体多層膜反射鏡を形成し共振器構造を作製、3. GaIn/AlGaIn 多層膜反射鏡上に微小共振器構造を作製、その詳細について論じ、第 5 章にて総括を行った。

本研究では日本酸素製横型高速三層流 MOCVD 装置を使用した。全景写真を図 1.3 に示す。フェイスアップ型の本装置は、サセプタ上に 2 インチ基板を配備し、サセプタ直下に配置されたグラファイトヒータの抵抗加熱により 1200 °C まで昇温が可能である。熱電対は加熱部の中心付近に設置されているが、サセプタの直下にありどの部分とも接しておらず、基板温度でもサセプタ温度でもないが、本論文ではこれを温度の目安とし、成長温度として記載した。ステンレス製のリアクタ内には、三層流を形成する石英ガラス製のフローチャネルが設置されている。この三層流の下部に V 族原料とそのキャリアガスが、中間には III 族原料とそのキャリアガス、上部には成長には直接関係しないガスが流れる。これら反応ガスはリアクタ内まで隔離されて輸送される。また、排気速度 90 m<sup>3</sup>/h のスクリー型ドライポンプによって高速排気を行うことにより、成長圧力を減圧にて成長を行うことが出来る。

III 族原料にはトリメチルガリウム(TMGa; trimethylgallium), トリメチルアルミニウム (TMAl; trimethylaluminum), トリメチルインジウム (TMIn; trimethylindium)を、V 族原料にはアンモニアを使用した。また、n 型ドーパントには水素希釈 10 ppm (part per million)のモノシラン(SiH<sub>4</sub>)を、p 型ドーパントにはビスシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp<sub>2</sub>Mg; bis (cyclopentadienyl) magnesium)を用いた。キャリアガスには水素および窒素が用いられ、これらは精製機を通して使用している。バルブ制御には外部に設置された CE (cold evaporation)タンクの窒素が直接用いられ、成長におけるほぼ全てのシーケンス制御はパソコン上のプログラムにより行った。

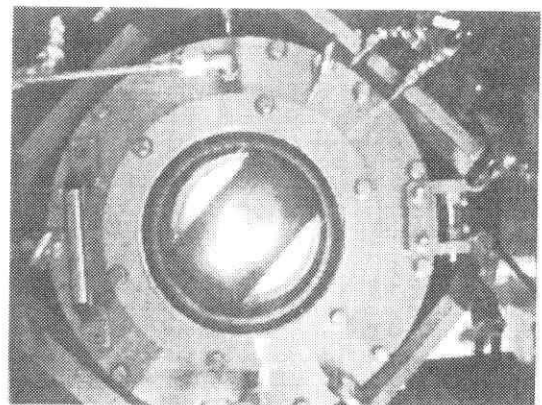
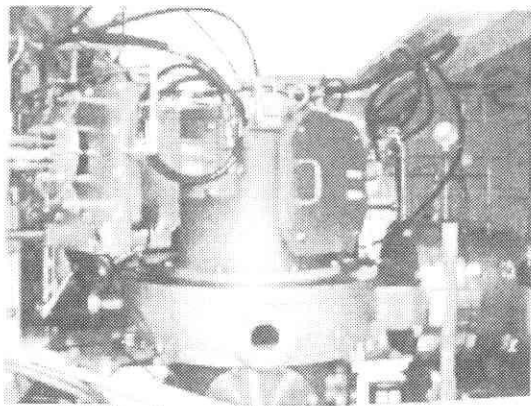
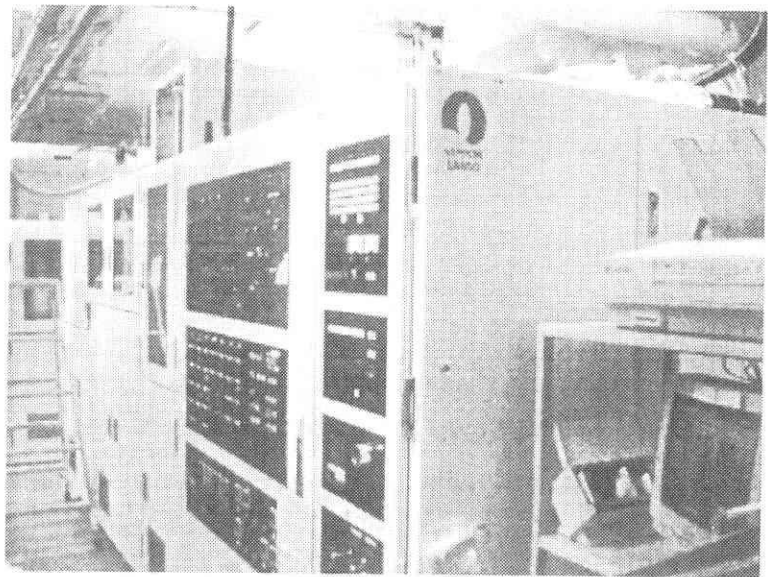
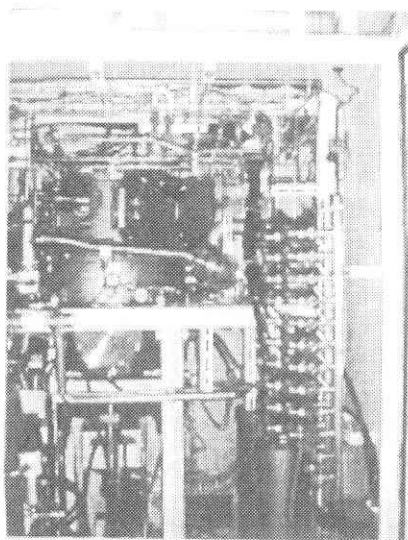
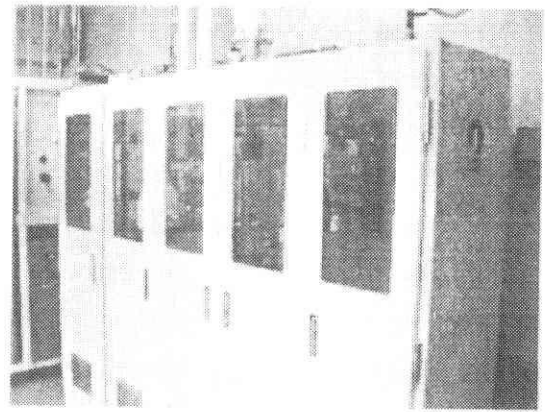
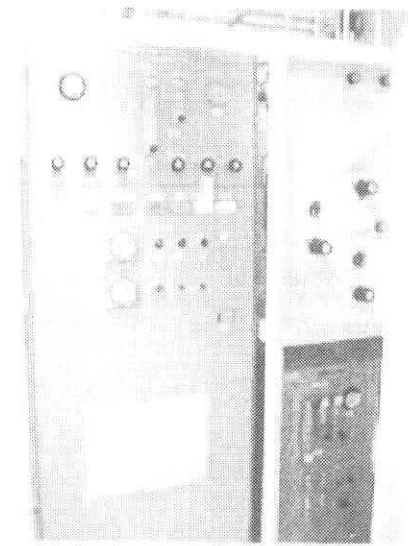


図 1.3 MOCVD 装置全景写真

## 参考文献

- 
- <sup>1</sup> K. Iga, F. Koyama, and S. Kinoshita, IEEE J. Quantum Electron. **QE-24**, 1845 (1988).
  - <sup>2</sup> H. Soda, K. Iga, C. Kitahara, and Y. Suematsu, Jpn. J. Appl. Phys. **18**, 2329 (1979).
  - <sup>3</sup> Y. Motegi, H. Soda, and K. Iga, Electron. Lett. **18**, 462 (1982).
  - <sup>4</sup> A. Ibaraki, S. Ishikawa, S. Ohkouchi, and K. Iga, Jpn. J. Appl. Phys. **23**, 781 (1984).
  - <sup>5</sup> A. Chailertvanitkul, I. Iga, and K. Moriki, Electron. Lett. **21**, 303 (1985).
  - <sup>6</sup> S. Sakaguchi, F. Koyama, and K. Iga, Electron. Lett. **24**, 928 (1988).
  - <sup>7</sup> F. Koyama, S. Kinoshita, and K. Iga, Appl. Phys. Lett. **55**, 221 (1989).
  - <sup>8</sup> D. L. Huffaker, D. G. Deppe, K. Kumar, and T. J. Rogers, Appl. Phys. Lett. **65**, 97 (1994).
  - <sup>9</sup> H. P. Maruska, and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969).
  - <sup>10</sup> J. I. Pankove, E. A. Miller, D. Richman, and J. E. Berkeyheiser, J. Lumin. **4**, 63 (1971).
  - <sup>11</sup> H. P. Maruska, W. C. Rhines, and D. A. Stevenson, Mater. Res. Bull. **7**, 777 (1972).
  - <sup>12</sup> Y. Ohki, Y. Toyoda, H. Kobayashi, and I. Akasaki, Inst. Phys. Conf. Ser. **63** 479 (1981).
  - <sup>13</sup> S. Yoshida, S. Misawa, and S. Gonda, Appl. Phys. Lett. **42**, 427 (1983).
  - <sup>14</sup> H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
  - <sup>15</sup> I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, J. Cryst. Growth **98**, 209 (1989).
  - <sup>16</sup> H. Amano, I. Akasaki, T. Kozawa, K. Hiramatsu, N. Sawaki, K. Ikeda, and Y. Ishii, J. Lumin. **40 & 41**, 121 (1988).
  - <sup>17</sup> H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2112 (1989).
  - <sup>18</sup> S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1705 (1991).
  - <sup>19</sup> S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L139 (1992).
  - <sup>20</sup> T. Nagatomo, T. Kuboyama, H. Minamino, and O. Omoto, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1334 (1989).
  - <sup>21</sup> N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, and A. Katsui, Appl. Phys. Lett. **59**, 2251 (1991).
  - <sup>22</sup> S. Nakamura, and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L1457 (1992).

- 
- <sup>23</sup> A. Koukitu, N. Takahashi, T. Taki, and H. Seki, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L673 (1996).
- <sup>24</sup> A. Koukitu, N. Takahashi, T. Taki, and H. Seki, J. Cryst. Growth **170**, 306 (1997).
- <sup>25</sup> S. Nakamura, N. Iwasa, and S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys. **32** L338 (1993).
- <sup>26</sup> S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, S. Nagahama, and N. Iwasa, J. Appl. Phys. **74**, 3911 (1993).
- <sup>27</sup> S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Appl. Phys. Lett. **64**, 1687 (1994).
- <sup>28</sup> S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, J. Appl. Phys. **76**, 8189 (1994).
- <sup>29</sup> S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L797 (1995).
- <sup>30</sup> S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada, and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1332 (1995).
- <sup>31</sup> S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L74 (1996).
- <sup>32</sup> S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, Appl. Phys. Lett. **69**, 4056 (1996).
- <sup>33</sup> S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L309 (1998).
- <sup>34</sup> K. Iga, *Proceedings of the First International Symposium on Blue Lasers and Light Emitting Diodes* (Chiba, Japan, 1996), Th-11.
- <sup>35</sup> K. Goto, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 2274 (1998).
- <sup>36</sup> T. Honda, A. Katsube, T. Sakaguchi, F. Koyama, and K. Iga, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 3527 (1995).
- <sup>37</sup> M. A. Khan, J. N. Kuznia, J. M. Van Hove, and D. T. Olson, Appl. Phys. Lett. **59**, 1449 (1991).
- <sup>38</sup> 赤崎勇編著, “III-V 族化合物半導体”, 培風館 (1994).
- <sup>39</sup> 赤崎勇編著, “III 族窒化物半導体”, 培風館 (1999).
- <sup>40</sup> I. J. Fritz, and T. J. Drummond, Electron. Lett. **31**, 68 (1995).
- <sup>41</sup> T. Shirasawa, N. Mochida, A. Inoue, T. Honda, T. Sakaguchi, F. Koyama, and K. Iga, J. Cryst. Growth **189/190**, 124 (1998).
- <sup>42</sup> T. Someya, and Y. Arakawa, Appl. Phys. Lett. **73**, 3653 (1998).
- <sup>43</sup> T. Someya, K. Tachibana, J. Lee, T. Kamiya, and Y. Arakawa, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L1424 (1998).
- <sup>44</sup> T. Someya, R. Werner, A. Forchel, M. Catalano, R. Cingolani, and Y. Arakawa, science **285**, 1905 (1999).



- 
- <sup>45</sup> J. M. Redwing, D. A. S. Loeber, N. G. Anderson, M. A. Tischler, and J. S. Flynn, Appl. Phys. Lett. **69**, 1 (1996).
- <sup>46</sup> H. M. Ng, D. Doppalapudi, E. Iliopoulos, and T. D. Moustakas, Appl. Phys. Lett. **74**, 1036 (1999).
- <sup>47</sup> R. Langer, A. Barski, J. Simon, N. T. Pelekanos, O. Konovalov, R. Andre, and Le Si Dang, Appl. Phys. Lett. **74**, 3610 (1999).
- <sup>48</sup> H. M. Ng, T. D. Moustakas, and S. N. G. Chu, Appl. Phys. Lett. **76**, 2818 (2000).
- <sup>49</sup> Y. K. Song, H. Zhou, M. Diagne, I. Ozden, A. Vertikov, A. V. Nurmikko, C. Carter-Coman, R. S. Kern, F. A. Kish, and M. R. Krames, Appl. Phys. Lett. **74**, 3441 (1999).
- <sup>50</sup> Y. K. Song, H. Zhou, M. Diagne, A. V. Nurmikko, R. P. Schneider, Jr., C. P. Kuo, M. R. Krames, R. S. Kern, C. Carter-Coman, and F. A. Kish, Appl. Phys. Lett. **76**, 1662 (2000).
- <sup>51</sup> Y. K. Song, M. Diagne, H. Zhou, A. V. Nurmikko, C. Carter-Coman, R. S. Kern, F. A. Kish, and M. R. Krames, Appl. Phys. Lett. **74**, 3720 (1999).
- <sup>52</sup> Y. K. Song, M. Diagne, H. Zhou, A. V. Nurmikko, R. P. Schneider, Jr., and T. Takeuchi, Appl. Phys. Lett. **77**, 1744 (2000).
- <sup>53</sup> ESPRIT-AGETHA Project IST-1999-10292.
- <sup>54</sup> S. Fernandez, F. B. Naranjo, F. Calle, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, P. Venegues, A. Trampert, and K. H. Ploog, Appl. Phys. Lett. **79**, 2136 (2001).
- <sup>55</sup> F. B. Naranjo, S. Fernandez, M. A. Sanchez-Garcia, F. Calle, and E. Calleja, Appl. Phys. Lett. **80**, 2198 (2002).

## 第2章

# サファイア基板上への

# GaN のエピタキシャル成長

### 2.1 はじめに

転位の構造解析には様々な方法が利用される。中でも TEM は結晶構造と微細組織に関する詳細な解析が可能で、非常に有効な評価法の一つである。しかし、観察試料の作製が容易ではないという短所もある。本研究では非破壊で比較的容易に表面の微細構造の観察が可能であるという長所を持つ AFM を用い、表面モフォロジーと貫通転位、さらには電気的、光学的特性との関連を論じる。

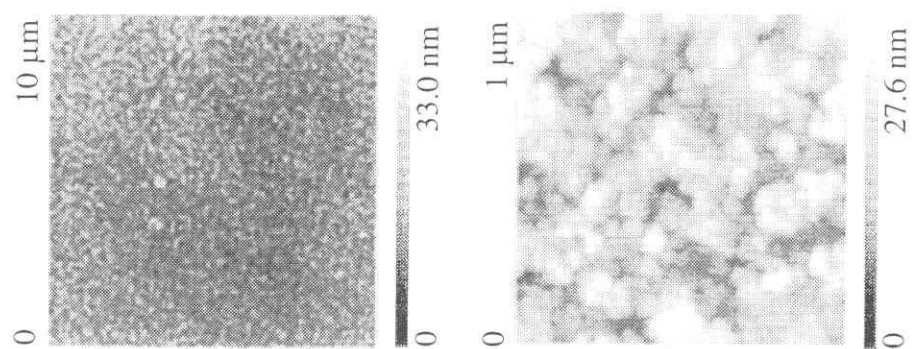
また、気相中の寄生反応が問題となる AlGaN の結晶成長において、寄生反応を抑制するためリアクタ内圧力を減圧とし、その成長条件の調査を行った。

### 2.2 サファイア基板上への GaN のエピタキシャル成長

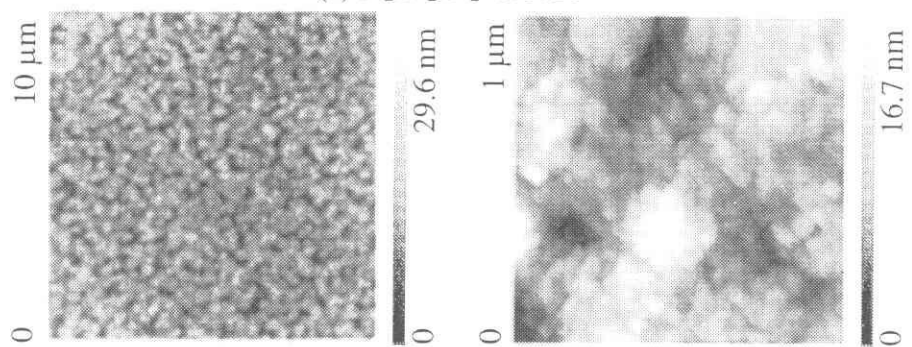
サファイア基板上への GaN の結晶成長は、通常 AlN または GaN 低温緩衝層を介して行われる<sup>1</sup>。この低温緩衝層は、サファイア基板の表面を水素雰囲気中で 1200 °C 程度の高温に加熱して洗浄・平坦化された後に堆積される。500 ~ 600 °C の低温で数 10 nm の厚さで堆積された低温緩衝層は、極めて微小な微結晶粒界構造を形成し、~ 1100 °C 程度の成長温度まで昇温する際に熱処理が行われ、内部原子が再配列される。AlN 低温緩衝層の最適厚さは~ 50 nm で<sup>2</sup>、一方の GaN を低温緩衝層に用いた場合、最適厚さは 20 nm で、室温における電子移動度が  $600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と、AlN 低温緩衝層を用いた場合よりも電気的特性に優れた高品質の結晶が報告されている<sup>3</sup>。低温緩衝層の堆積厚さや結晶成長温度への昇温

時間<sup>4</sup>、昇温雰囲気<sup>5, 6</sup>が結晶成長層に与える影響は大きい。GaN 低温緩衝層は AlN 低温緩衝層と比較すると昇華温度が低く、雰囲気ガスに水素が含まれていると窒素の場合と比べて昇華速度が速く、表面泳動や昇華一再付着の影響が大きい。昇温による熱処理を行うと凹凸が大きくなることもある。GaN 低温緩衝層の堆積温度を 500 °C から 50 °C 毎に 650 °C まで変化させた温度で 30 nm 堆積し、4 種類の昇温雰囲気において 1100 °C の成長温度まで昇温した場合の AFM による表面モフォロジーを図 2.1 から図 2.4 に示す。実験では低温緩衝層の堆積前に、水素雰囲気中において 1200 °C の高温で 10 分間の熱処理を行った後、低温緩衝層の堆積温度に降温して GaN 低温緩衝層を 30 nm 堆積し、その後結晶成長温度の 1100 °C まで 10 分間で昇温を行った。また、昇温雰囲気は三層流の下から V 族キャリアガス(V), III 族キャリアガス(III), サブフロー(Sub.)の順に V/III/sub.の形式で表示した。図 2.1 (a), (b)に示すように、昇温雰囲気を窒素のみで昇温した場合と、窒素にアンモニアを加えて昇温した場合は、堆積後の微結晶粒は再配列化によって横方向に徐々に大きくなり c 軸方向に配向した微小柱構造を形成し、大きさが均一で凹凸も比較的小さい。これに水素を加えた場合、図 2.1 (c)に示すように微小柱構造がいくつか結合し、集合している様子がわかる。水素の分圧を上げた図 2.1 (d)では、これら集合した微小柱構造が完全に結合している。また、低温緩衝層の堆積温度を上げていった場合、微小柱構造が横方向に広がって結合しやすくなる。つまり、堆積温度が高いほど 2 次元成長が促進されている。また、昇温雰囲気に水素を加える場合はその制御が微妙であり、以降、本研究では、核発生源となる微小柱構造が密に形成されている図 2.1 (c)に示した GaN 低温緩衝層を用いて結晶成長を行うこととした。

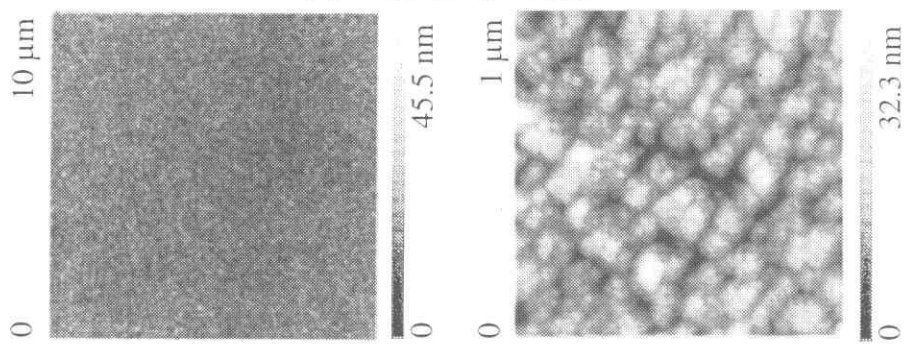
昇温により柱状構造になった低温緩衝層は結晶発生核となり、高温で GaN の結晶成長を開始すると GaN が核発生して均質に堆積する。はじめのうちは欠陥が非常に多いが、成長速度が速い結晶粒が近隣の結晶粒を覆うようにして大きくなり、欠陥の少ない成長層が得られる。低温緩衝層直上の欠陥の多い領域は、成長温度から室温に降温したときに発生する熱歪を吸収する役割も果たす。低温緩衝層の導入により高品質の GaN 結晶が得られるようになったが、貫通転位密度は  $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$  程度残る。GaN 系半導体はこのように多くの転位を残しながらも発光特性にはあまり大きな影響を与えないが<sup>7</sup>、リーク電流の原因や<sup>8, 9</sup>、デバイスの長寿命化の障害となっている<sup>10</sup>。このため、1997 年には Usui らのグループや Nam らのグループにより、横方向成長(ELO; epitaxial lateral overgrowth)技術による低転位密度化の手法が報告された<sup>11, 12</sup>。この手法は、サファイア基板上に低温緩衝層を用いて結晶成長した GaN 上に SiO<sub>2</sub> などの薄膜で表面を覆い、この一部にリソグラフィを用いて開口部(窓)を設ける。この後、再び結晶成長させるとこの開口部から横方向に GaN が結晶成長し、やがて隣の開口部から横方



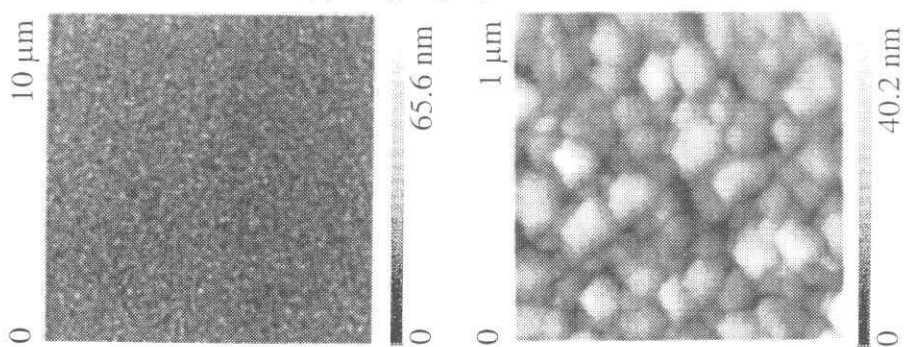
(a)  $\text{N}_2/\text{N}_2/\text{N}_2=5/5/20$



(b)  $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{N}_2=5/5/20$

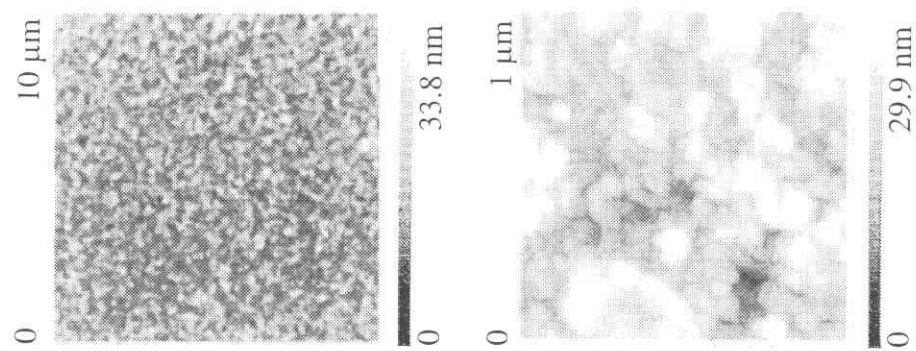


(c)  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{N}_2=5/5/20$

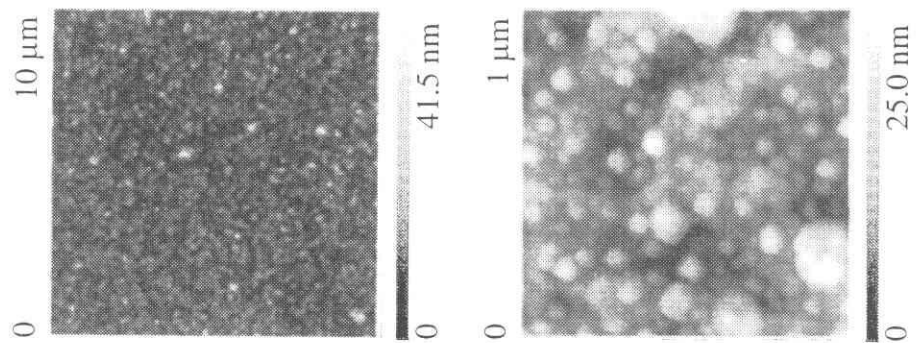


(d)  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{N}_2=10/10/20$

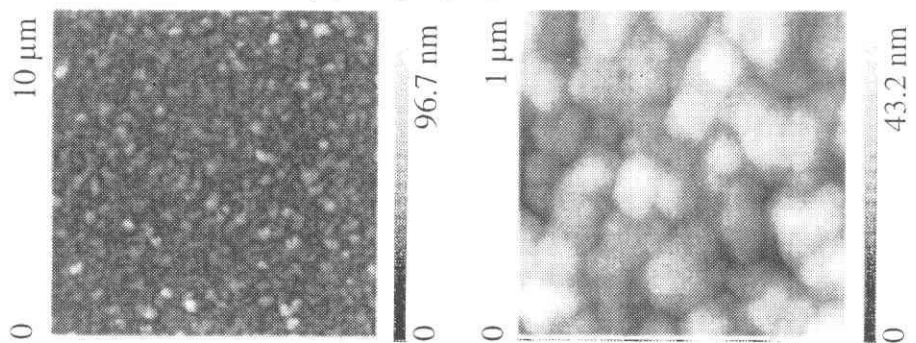
図 2.1 500 °C で堆積した GaN 低温緩衝層の昇温後の AFM 像



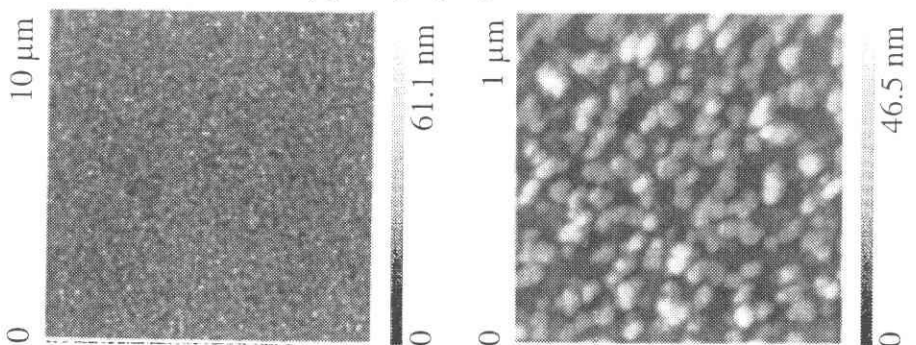
(a)  $\text{N}_2/\text{N}_2/\text{N}_2=5/5/20$



(b)  $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{N}_2=5/5/20$



(c)  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{N}_2=5/5/20$



(d)  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{N}_2=10/10/20$

図 2.2 550 °C で堆積した GaN 低温緩衝層の昇温後の AFM 像

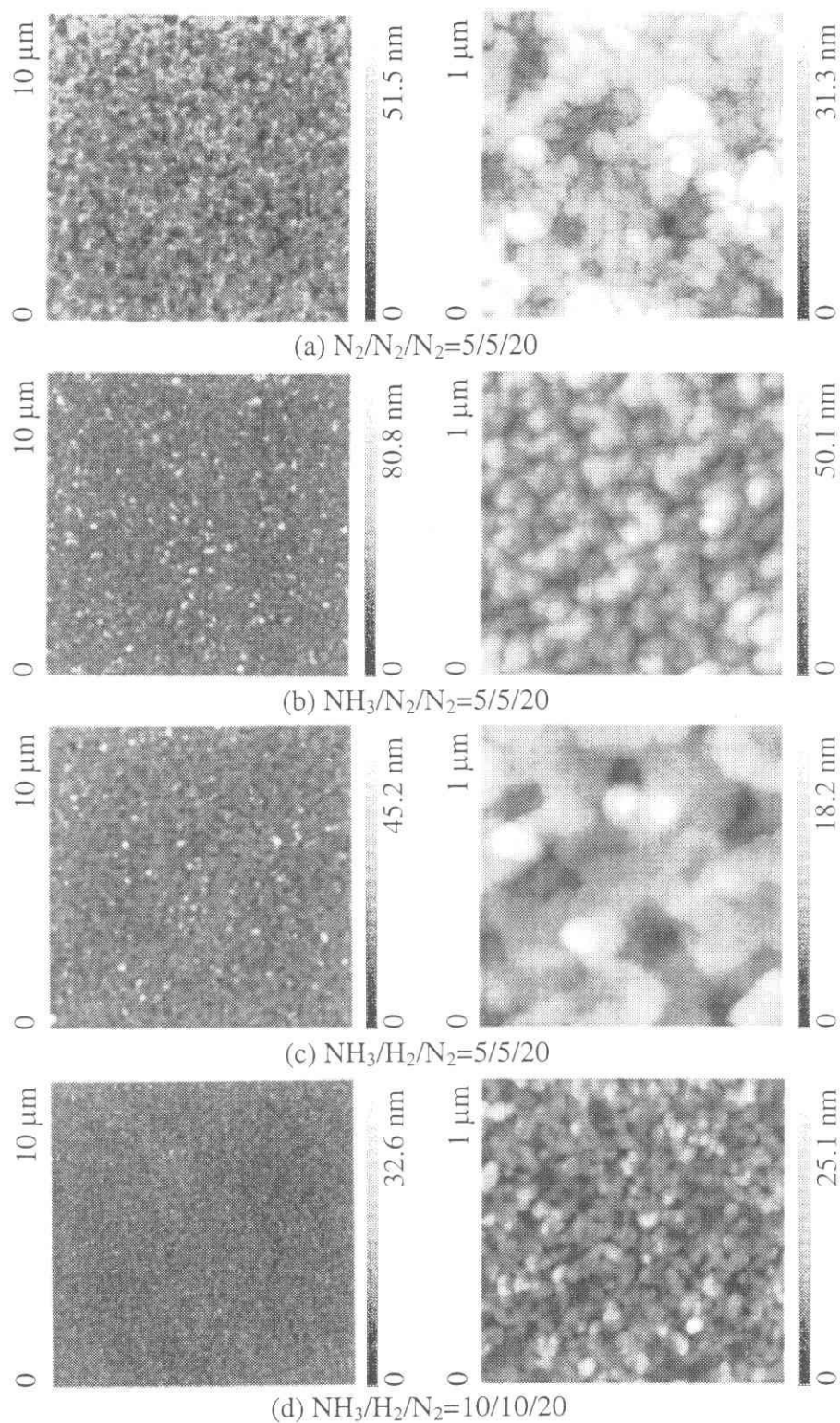
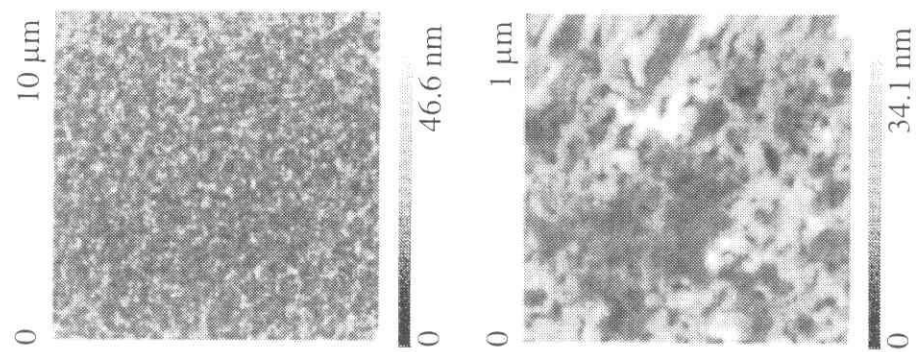
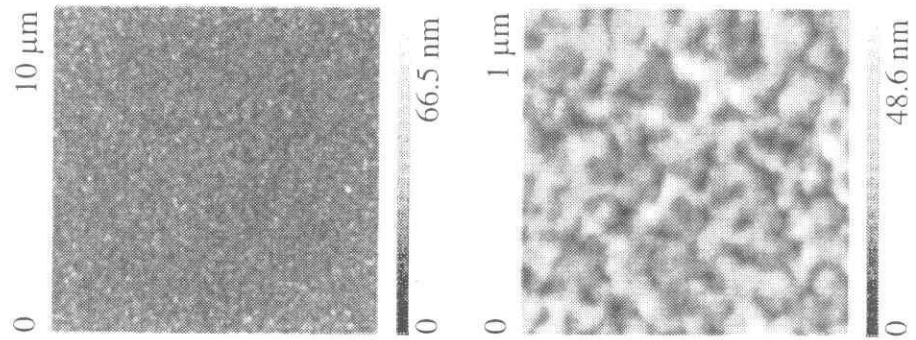


図 2.3 600 °C で堆積した GaN 低温緩衝層の昇温後の AFM 像

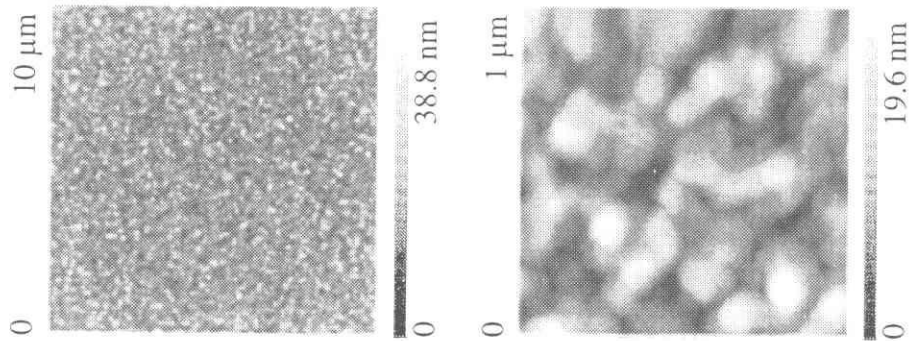




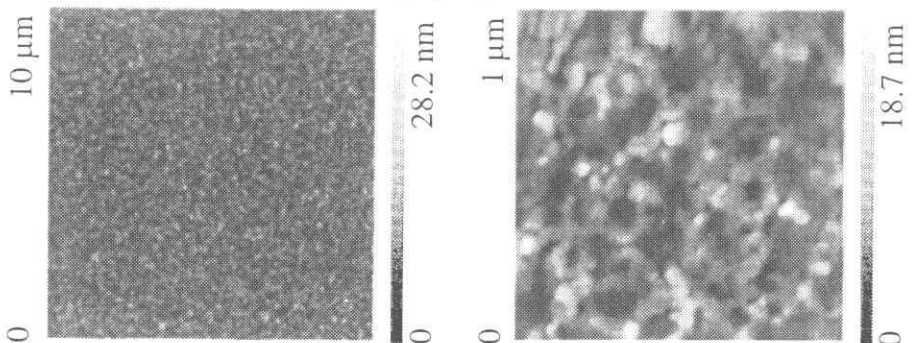
(a)  $\text{N}_2/\text{N}_2/\text{N}_2=5/5/20$



(b)  $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{N}_2=5/5/20$



(c)  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{N}_2=5/5/20$



(d)  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{N}_2=10/10/20$

図 2.4 650 °C で堆積した GaN 低温緩衝層の昇温後の AFM 像

向成長した GaN とつながり、平坦な成長層を得るというものである。最初に結晶成長した GaN 層からの貫通転位がマスクによってブロックされ、表面に貫通する転位密度が大幅に低減できる。

## 2.3 n-GaN の結晶成長と転位

サファイア基板上に GaN 低温緩衝層を 30 nm 堆積した後、n 型ドーパントとして Si をドーパした n-GaN の、ホール測定による室温でのキャリア密度と移動度との関係を図 2.5 に示す。多くの測定点は、キャリア密度に対して右下がりの直線上に乗っている。これは移動度がイオン化不純物散乱に支配されていることを意味する。しかし、直線上から外れた、同じキャリア密度でも低い移動度を示すものがある。図 2.6 は、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  程度のほぼ同じキャリア密度を示すサンプルについて、キャリア濃度と移動度との関係を示したものである。同程度のキャリア密度における移動度の低下は、欠陥に基づくキャリア散乱によるものであり、このようなキャリア密度が低い領域において支配的となる<sup>13</sup>。GaN は格子散乱、イオン化不純物散乱、欠陥散乱の 3 つの散乱メカニズムにより移動度が支配され、キャリア密度が低い場合には欠陥散乱に、キャリア密度が高い場合はイオン化不純物散乱に支配される<sup>13</sup>。格子散乱に支配される領域は、さらに高い移動度の場合となる。このように、n-GaN の転位について評価を行う場合、キャリア濃度の低い領域にて評価を行うことが有効であると考えられる。以降、図 2.6 に示した同程度の低キャリア濃度を示すサンプルについて、特性評価を行う。

### 2.3.1 AFM

キャリア密度が  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  程度のほぼ同じ値を持つサンプルについて、AFM を用いて表面モフォロジーの観察を行った。測定は  $3 \mu\text{m}$  四方の領域において行い、各サンプルにつき 4 箇所にて測定を行った。典型的な表面モフォロジーを図 2.7 に示し、同図の 4 つのサンプルをそれぞれサンプル A, B, C, D とする。これら 4 つのサンプルのキャリア濃度と移動度の関係は図 2.6 中にラベルで示した。AFM 測定から、本研究の成長条件下ではどのサンプルもステップフロー成長によるものと思われる表面構造を示していることが分かる。また、測定結果より、これらのステップ高さは GaN の 1 分子層厚さ、つまり、 $c$  軸長の半分である  $1/c = 0.26 \text{ nm}$  とほぼ一致する。一方、ステップの形状は各サンプルによって異なっている。サンプル A およびサンプル D は、図 2.7 (A), (D) に示したようにステップの方向がどれもばらばらで一致せず、ステップ間隔も大きく異なっている。これに対しサンプル B およびサンプル C は、図 2.7 (B), (C) に示したよう



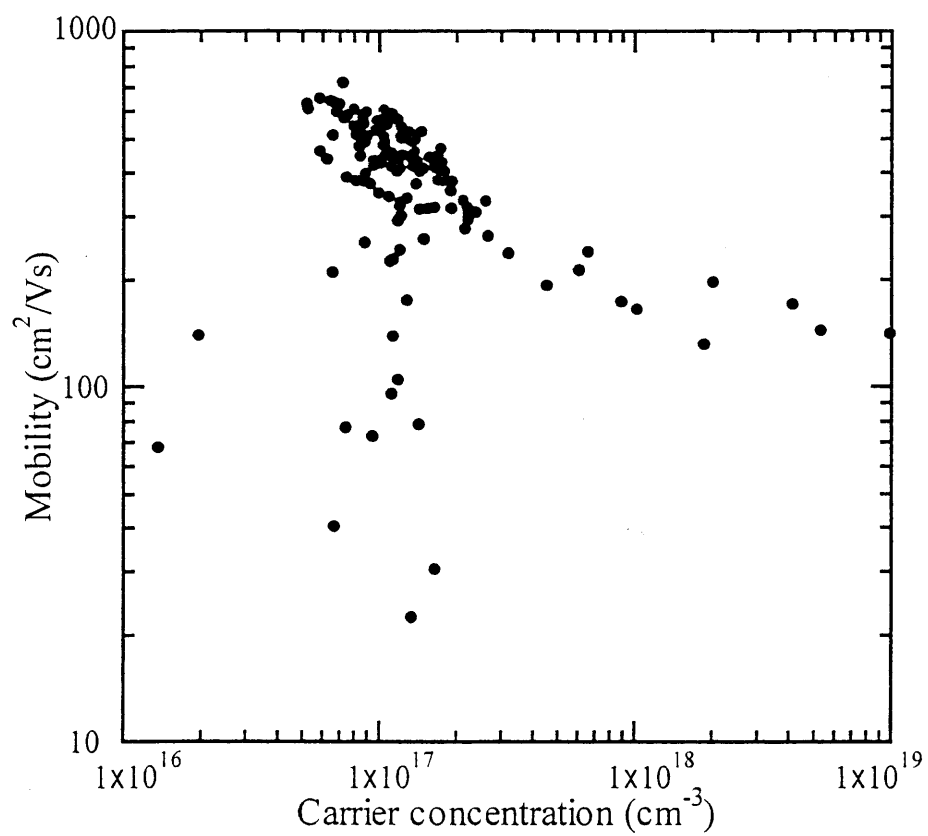


図 2.5 n-GaN のキャリア濃度と移動度との関係 (300 K)

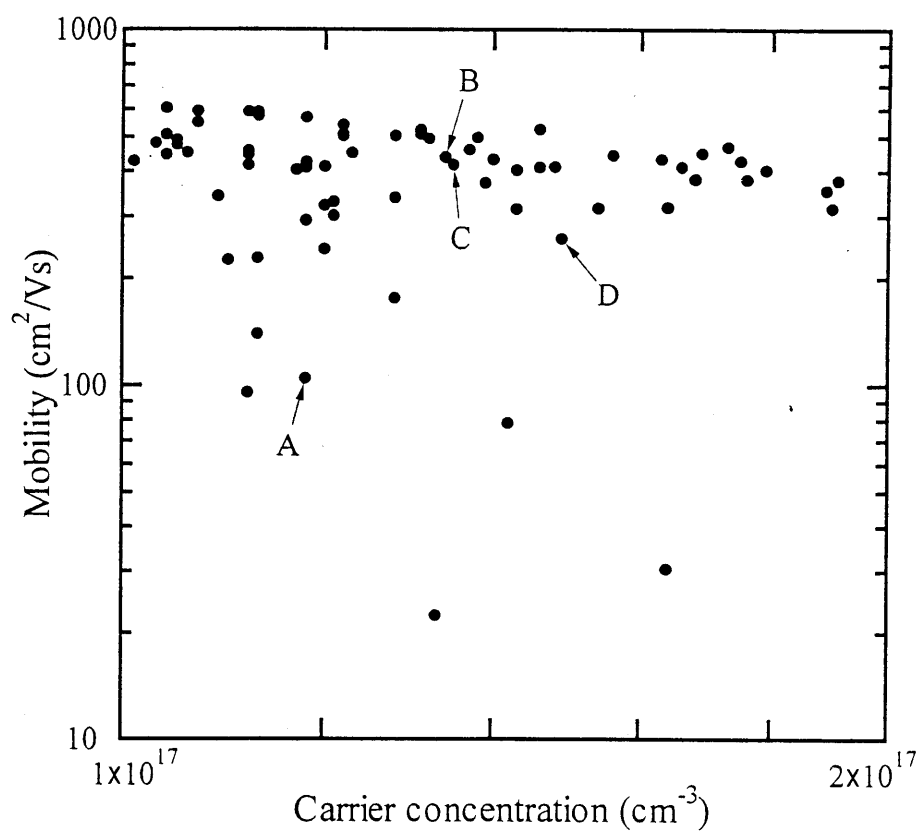


図 2.6 低キャリア密度領域におけるキャリア濃度と移動度との関係 (300 K)

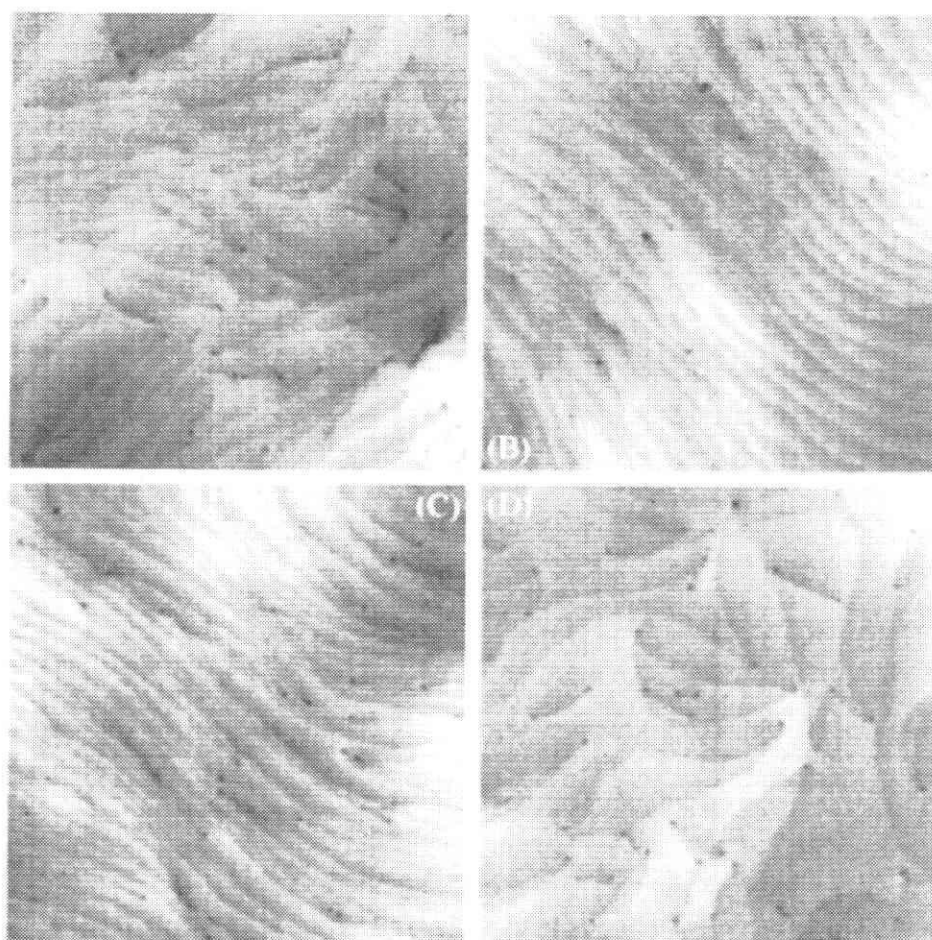


図 2.7 n-GaN の AFM による表面モフォロジー  
(測定領域は全て  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ )

にステップ間隔が一定で、その方向もほぼ平行となっている。これらの違いを移動度に対して当てはめてみると、図 2.6に示したように、ステップが揃っているサンプル B およびサンプル C では移動度が比較的高い値を示すのに対して、ステップが乱れているサンプル A およびサンプル D の移動度は低い値を示すことが分かる。

AFM 測定では、サンプル表面に多くの窪み(ピット)が観察される。これらピットは直径の大きなものと小さなものに分けられる。これは直径が 55 nm 程度のものと、直径が~ 30 nm 程度のものの 2 種類に大別されたとした Hansen らの報告と、ピットの大きさの点でも良く合う<sup>14</sup>。また、図 2.7からも分かるように、直径の大きなピットは必ずステップを終端させているが、これに対し直径の小さなピットはステップを終端させない。これは Kapolnek らの報告と一致する<sup>15</sup>。各サンプルの AFM 測定からピット密度を計算し、移動度との関係をプロットしたものを図 2.8に示す。ここでピット密度の計算は、各サンプルについて 3  $\mu\text{m}$  四方の領域で 4 箇所にて測定を行ったものの平均とし、直径の大きいピットのみを数え、直径の小さいピットは数えなかった。これは、直径の大きいピットはどのサンプルにおいても AFM 測定により容易に観察することが出来たが、直径の小さいピットはサンプルによって AFM 測定による観察が容易ではなく、密度の計算をするには信頼性にかけるものとなる可能性があるためである。図 2.9に直径の小さなピットが確認できる AFM 像を示す。図 2.8より、ピット密度が高くなるほど移動度が低下するのが分かる。また、サンプル別で見ると、サンプル B  $\rightarrow$  C  $\rightarrow$  D  $\rightarrow$  A の順にピット密度が高くなり、これと同様に移動度も低くなる様子が分かる。また、ステップが揃っているサンプル B およびサンプル C に対して、ステップが乱れているサンプル A およびサンプル D はピット密度が高く、移動度も低いことが分かる。ここで、ピット密度は直径の大きいピットのみで算出しているが、この直径の大きいピットはステップを終端させるため、ステップの乱れはピット密度と大きく関係していると考えられる。これらのピットは貫通転位の表面終端であると考えられる。GaN の  $c$  軸方向に伸びる貫通転位には、純粋刃状転位(pure edge dislocation)と純粋らせん転位(pure screw dislocation)、混合転位(mixed edge screw dislocation)がある。これらのバーガーズベクトル  $\mathbf{b}$  は、純粋刃状転位は  $\mathbf{b}=\pm[10\bar{1}0]$ ,  $\pm[11\bar{2}0]$ ,  $\pm[01\bar{1}0]$  ( $1/3[11\bar{2}0]$ ), 純粋らせん転位は  $\mathbf{b}=\pm[0001]$ , 混合転位は  $\mathbf{b}=\pm[10\bar{1}1]$ ,  $\pm[01\bar{1}1]$ ,  $\pm[11\bar{2}1]$  ( $1/3[11\bar{2}3]$ )である<sup>16</sup>。また、Kapolnek によると、ステップを終端するのは純粋らせん転位か混合転位で、純粋刃状転位はステップを終端させない<sup>15</sup>。つまり、AFM 測定においてステップを終端させた直径の大きいピットは純粋らせん転位か混合転位の表面終端で、直径の小さいピットは純粋刃状転位の表面終端と考えられる。貫通転位のうち、純粋らせん転位は成長初期にループを形成して終

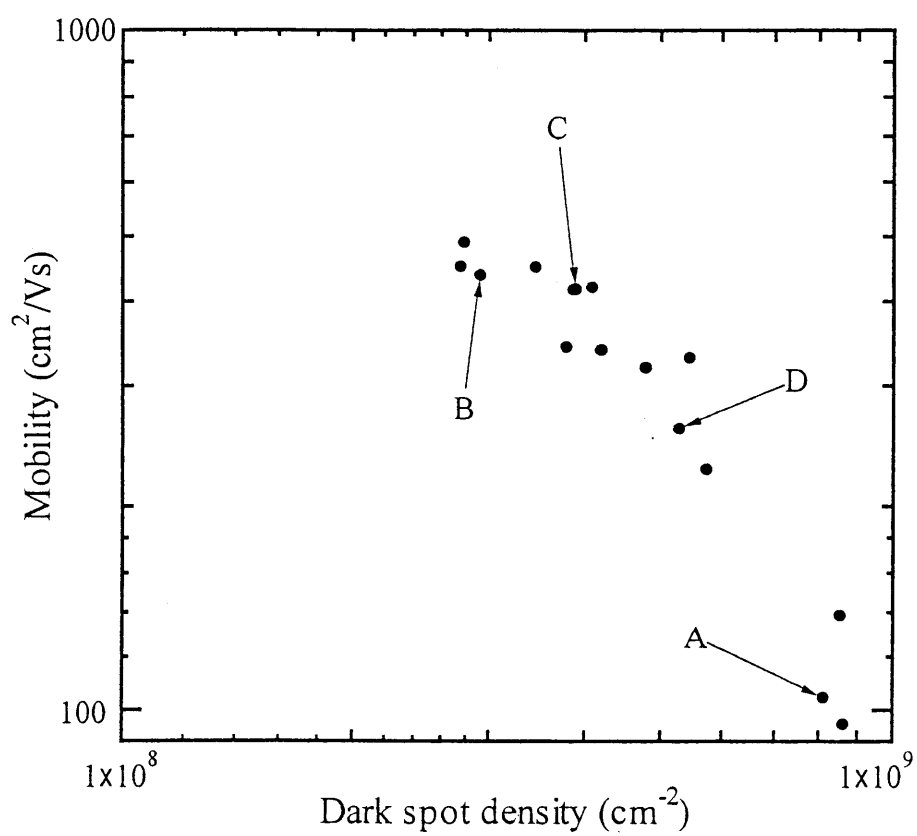


図 2.8 ピット密度と移動度との関係



図 2.9 n-GaN の AFM による表面モフォロジー  
(測定領域は全て  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ )

端し、それより厚い成長では貫通せず、ほとんどが表面に達しない。よって、ステップを終端させる直径の大きいピットは混合転位であると言える。

Read らによれば、刃状転位は転位線に沿ってアクセプタ中心を形成し、伝導帯の電子を捕らえマイナスに帯電する<sup>17</sup>。マイナスに帯電した転位は、クーロン散乱のように電子を散乱し、移動度の低下を引き起こす<sup>18, 19</sup>。この時の移動度  $\mu_{disl}$  は次式で表される<sup>20</sup>。

$$\mu_{disl} = \frac{30\sqrt{2\pi}\epsilon^2 d^2 (kT)^{3/2}}{N_{disl} e^3 f^2 \lambda_d \sqrt{m}} \quad (2.1)$$

ここで、 $d$  は転位線に沿ったアクセプタセンター間の距離で、 $f$  はアクセプタセンターの占有率、 $N_{disl}$  は転位密度、 $\lambda_d$  はデバイの遮蔽距離であり次式で表される。

$$\lambda_d = \left( \frac{\epsilon kT}{e^2 n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

$n$  はキャリア密度である。式(2.1), (2.2)より、転位密度を一定とすると、キャリア密度  $n$  の増加により移動度  $\mu_{disl}$  が増加することが分かる。つまり、キャリア密度の低い領域において転位散乱が支配的な場合は、図 2.5において、イオン化不純物散乱が支配的な右下がりの直線から外れた左下がりの直線上に乗ることになる。また、その直線の傾きは転位密度  $N_{disl}$  によって決まり、同じ転位密度を持つものが左下がりの一つの直線を形成することになる。

AFM 測定で算出したピット密度は、純粋らせん転位と混合転位の密度に相当するが、貫通転位のうち刃状転位が~ 50 %を占める(GaN 2.1  $\mu\text{m}$ )という報告や<sup>21</sup>、らせん成分は膜厚の増加とともに減少し、膜厚 1  $\mu\text{m}$  では全体の~ 40 %, 5  $\mu\text{m}$  では~ 70 %程度が刃状転位であるという報告もある<sup>16</sup>。同じ膜厚において、貫通転位全体に対して同じ割合で刃状転位が存在するとすれば、図 2.8は貫通転位全体の減少にしたがい刃状転位も減少し、刃状転位によるクーロン散乱も減少して移動度が増加するととらえることも出来る。

### 2.3.2 フォトルミネッセンス

上記 n-GaN について、室温にてフォトルミネッセンス(PL; photoluminescence)測定を行い、光学的特性の評価を行った。各サンプルにおいて、362 nm 付近に GaN のバンド端発光に相当する鋭いピークが、550 nm 付近にはイエローバンドと呼ばれる GaN の深い準位に起因する幅の広い発光が確認された<sup>22, 23</sup>。Ogino らは浅いドナーレベル( $E_c - 0.025$  eV)から深いアクセプタレベル( $E_v + 0.86$  eV)へ

の遷移によるものとし<sup>22</sup>、Glaster らは深いドナーレベル( $E_c - 0.7$  eV)から浅いアクセプタレベル( $E_v + 0.19$  eV)への遷移によるものとしている<sup>23</sup>。バンド端とイエローバンドそれぞれの発光強度はサンプルにより異なるため、これについて調べた。バンド端における発光強度を  $I_B$ 、イエローバンドでの発光強度を  $I_Y$  として、その比である  $I_B/I_Y$  と移動度との関係を図 2.10 に示す。図 2.10 より、PL 強度比  $I_B/I_Y$  が大きくなるほど移動度は高い値を示すことが分かる。また、ステップが乱れているサンプル A およびサンプル D は PL 強度比  $I_B/I_Y$  が小さく、ステップが揃っているサンプル B およびサンプル C は  $I_B/I_Y$  が大きい。また、サンプル B  $\rightarrow$  C  $\rightarrow$  D  $\rightarrow$  A の順に PL 強度比が小さくなり、図 2.8 に示したピット密度が高いサンプルほど PL 強度比  $I_B/I_Y$  が小さくなることも分かる。

PL 強度比  $I_B/I_Y$  の増大には 2 つの要因が考えられる。それはバンド端発光強度  $I_B$  の増大と、イエローバンド発光強度  $I_Y$  の減少である。Read らによれば、刃状転位は転位線にそってアクセプタ中心を形成し、伝導帯の電子を捕らえマイナスに帯電する<sup>17</sup>。また、Ponce らのカソードルミネッセンス(CL)測定によると、イエローバンド発光は n-GaN の六角形状のグレインの縁と中心の点から確認され、これらはグレインの面内での回転によって出来た隣り合う結晶粒との界面、あるいはグレインの結合の際に発生した転位か、点欠陥によるものと考えられる<sup>24</sup>。つまり、イエローバンド発光は刃状転位に起因するものであり、イエローバンド発光強度  $I_Y$  の減少は刃状転位の減少によってもたらされる。一方、Hino らの貫通転位の TEM 観察と PL 強度の関係によると、らせん成分のバーガーズベクトルを持つ純粋らせん転位と混合転位は非発光再結合中心となり、その密度の増加とともにバンド端における発光強度が弱くなる<sup>25</sup>。また、Ponce らによるとバンド端発光はグレインの内部からの発光であり、グレインのサイズが大きいほど発光強度が大きくなるとした<sup>24</sup>。Rosner らは同じ領域において AFM 測定と CL 測定を行った結果より、AFM 測定で観察されたステップを終端させるピットの周辺では、CL 測定においてバンド端からの発光が弱い領域と重なることが観察され、これらのピットは非発光再結合中心を形成しているとした<sup>26</sup>。つまり、バンド端発光強度  $I_B$  の増大は純粋らせん転位あるいは混合転位の減少によってもたらされるとできる。ここで、図 2.11 にピット密度とバンド端発光強度  $I_B$  との関係を示す。図 2.11 より、ピット密度が増大するとバンド端発光強度  $I_B$  が減少することが分かる。ここで、ピット密度は直径の大きいピット、つまり純粋らせん転位と混合転位の密度である。よって、これは純粋らせん転位あるいは混合転位の増大によりバンド端発光強度  $I_B$  が減少するという結果となる。純粋刃状転位の減少によるイエローバンド発光強度  $I_Y$  の減少があるかどうかは本研究では定かではないが、先にも述べたように、貫通転位の多くが刃状転位であるとすれば、純粋らせん転位あるいは混合転位が減少すれば刃状転位も減



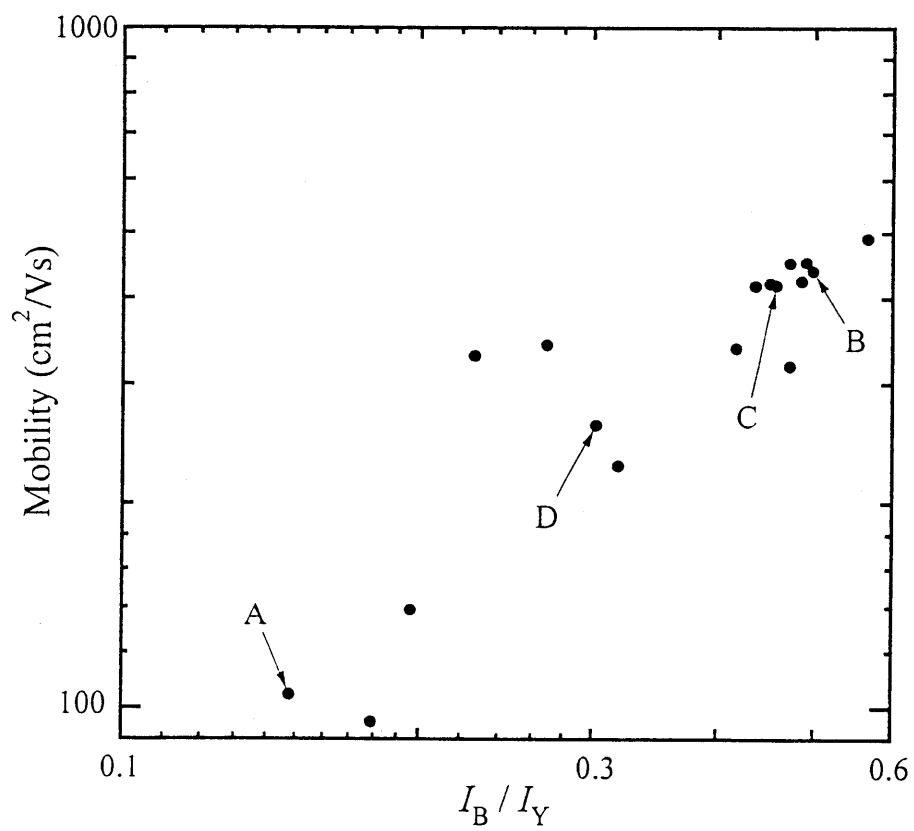


図 2.10 PL 強度比と移動度との関係

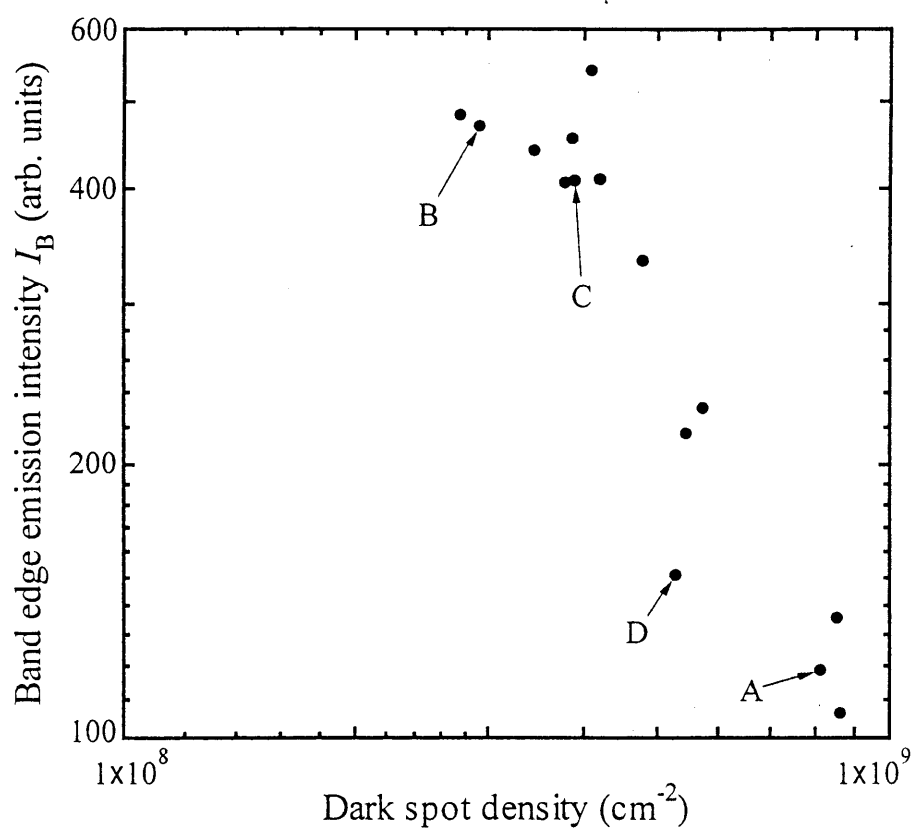


図 2.11 ピット密度とバンド端発光強度  $I_B$  との関係

少しており、これによりイエローバンド発光強度も減少すると推測できる。よって、AFM 測定におけるピット密度の減少は転位密度の減少を表し、PL 強度比  $I_B/I_Y$  の増加を意味する。PL 強度比  $I_B/I_Y$  は転位密度と移動度を評価する上での有効なパラメータとなると考えられる。

### 2.3.3 X 線回折

対称反射面として(0004)面を非対称反射面として(20 $\bar{2}$ 4)面を用い、X 線回折により n-GaN のロックングカーブ( $\omega$ -scan)測定を行った。それぞれの半値幅を  $\text{FWHM}_{(0004)}$ ,  $\text{FWHM}_{(20\bar{2}4)}$  とし、その比  $\text{FWHM}_{(0004)} / \text{FWHM}_{(20\bar{2}4)}$  と移動度との関係を図 2.12 に示す。図 2.12 より、ロックングカーブの半値幅比が小さくなるほど移動度が小さくなることが分かる。また、ステップの乱れているサンプル D およびサンプル A の方が、ステップの揃っているサンプル B およびサンプル C に比べて半値幅の比  $\text{FWHM}_{(0004)} / \text{FWHM}_{(20\bar{2}4)}$  が小さくなっている。さらに、サンプル B  $\rightarrow$  C  $\rightarrow$  D  $\rightarrow$  A の順に半値幅の比  $\text{FWHM}_{(0004)} / \text{FWHM}_{(20\bar{2}4)}$  が小さくなるとともに移動度が低くなり、これはピット密度、PL 強度比、バンド端発光強度と同じ傾向を示す。ここで、バーガーズベクトル  $\mathbf{b}=[0001]$  を持つ純粋らせん転位と  $\mathbf{b}=1/3[11\bar{2}3]$  を持つ混合転位は、(0004)面と(20 $\bar{2}$ 4)面の両方の半値幅を広げる。これに対し、純粋刃状転位はバーガーズベクトル  $\mathbf{b}=1/3[11\bar{2}0]$  を持ち、(20 $\bar{2}$ 4)面でのロックングカーブ半値幅のみを広げる。図 2.13 は、AFM 測定で観察されたピット密度と、(0004)面および(20 $\bar{2}$ 4)面のロックングカーブ半値幅との関係をプロットしたグラフである。図 2.13 より、(0004)面の半値幅  $\text{FWHM}_{(0004)}$  に対して(20 $\bar{2}$ 4)面の半値幅  $\text{FWHM}_{(20\bar{2}4)}$  は、ピット密度が増大していくと値が急激に大きくなることが分かる。(0004)面の半値幅  $\text{FWHM}_{(0004)}$  は純粋らせん転位と混合転位によって広げられるが、純粋らせん転位が非常に少ないと考えれば、 $\text{FWHM}_{(0004)}$  の増加は混合転位密度の増加によると考える事ができる。一方、(20 $\bar{2}$ 4)面の半値幅  $\text{FWHM}_{(20\bar{2}4)}$  は全ての転位によって広げられる。よって、純粋刃状転位密度が高くなると(20 $\bar{2}$ 4)面のロックングカーブ半値幅  $\text{FWHM}_{(20\bar{2}4)}$  を広げるため、半値幅比  $\text{FWHM}_{(0004)} / \text{FWHM}_{(20\bar{2}4)}$  は小さくなり移動度も低下する。これより半値幅比  $\text{FWHM}_{(0004)} / \text{FWHM}_{(20\bar{2}4)}$  は、転位密度の増大とともに値が減少し移動度も低下することから、転位密度と移動度を評価する上での有効なパラメータとなると考えられる。

## 2.4 減圧 MOCVD 法による結晶成長とその評価

MOCVD 法による GaN の結晶成長には、原料として III 族源にはトリメチルガリウム (TMGa;  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ )、トリメチルアルミニウム (TMAI;  $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ ) といった

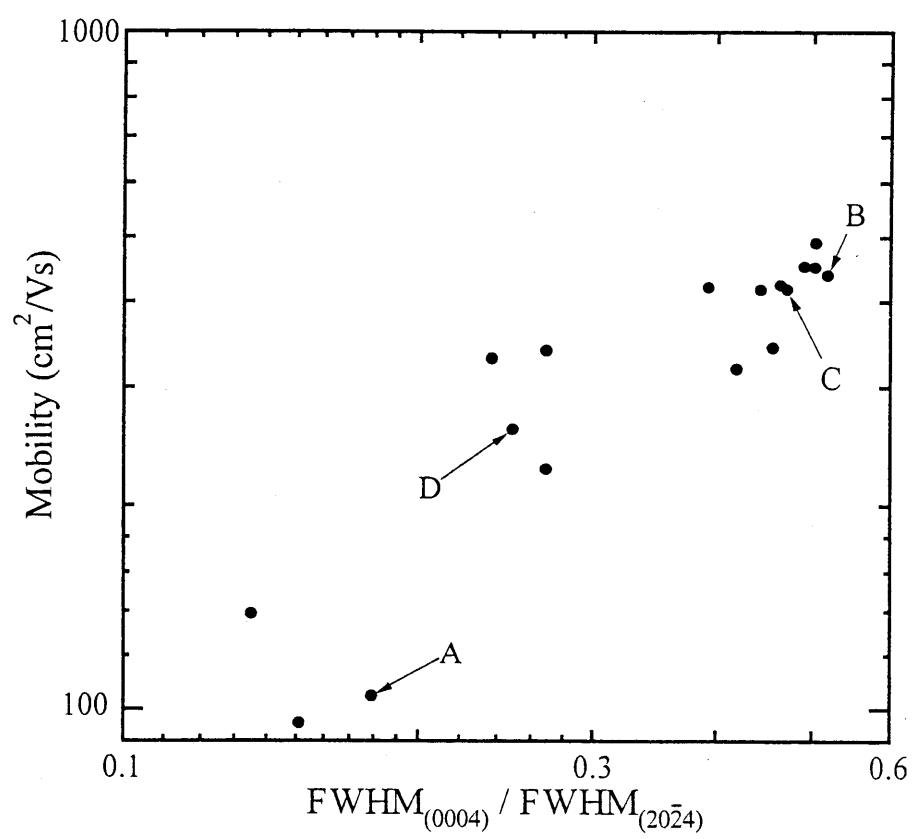


図 2.12 X 線半値幅比  $\text{FWHM}_{(0004)} / \text{FWHM}_{(20\bar{2}4)}$  と移動度との関係

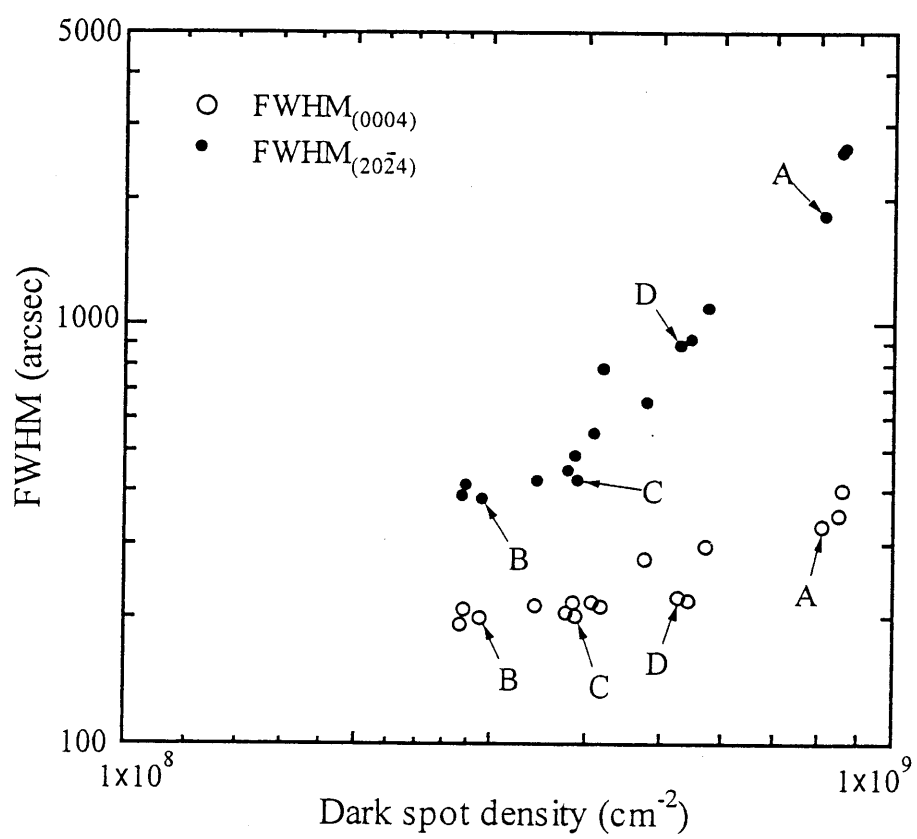


図 2.13 ピット密度とロッキングカーブ半値幅との関係

III 族アルキルが、V 族源には水素化物であるアンモニア( $\text{NH}_3$ )が用いられる。これらはルイス酸とルイス塩基の組み合わせであり、アダクトを形成する。通常、アダクトは高温となったサセプタ上で分解され、成長に有害な作用は及ぼさない。しかし、一部のケースでは、サセプタの上流で揮発性がほとんど無いポリマーを形成し、成長に寄与する原料の割合を低下させることがある。このような気相で進行する反応は寄生反応(parasitic reactions)と呼ばれ、特に Al 原料である TMAI と  $\text{NH}_3$  との寄生反応は TMGa と  $\text{NH}_3$  とのそれより 100 倍速く<sup>27</sup>、反応性が大きい<sup>28</sup>ため、結晶成長へ及ぼす影響が問題となる。寄生反応は、1. 成長に寄与する原料を減少させ、原料の成長への利用効率を低下させる、2. 固体のアダクトが成長表面に堆積した場合、十分に分解されないため C や H といった不純物となり、欠陥、多結晶成長の原因にもなる、3. 成長温度や成長圧力、ガス流速により大きく影響を受けるため、AlGaIn のような三元混晶における Al 組成を正確に、均一に制御する事が困難となる、といった問題がある<sup>29</sup>。このような寄生反応を抑制するために、リアクタへの原料ガスの供給機構の工夫や<sup>30</sup>、原料の供給口とサセプタの距離を短くした構造<sup>31</sup>、ガス流速を速くしサセプタを通過する時間を短縮、さらに、成長圧力を低くしリアクタ内のガス分子の数を少なくする<sup>27</sup>、といった対策が採られている。

本研究で用いた MOCVD 装置は、三層流によってサセプタ上に原料を供給するタイプで、III 族原料と V 族原料は高温となったサセプタの直前で混ぜられる。リアクタ内圧力を常圧にて成長する場合、TMGa と  $\text{NH}_3$  を用いた GaN の成長では寄生反応はほとんど無視することができるが、TMAI と  $\text{NH}_3$  を用いた AlGaIn の成長においては無視できず、供給ガスの総流量を大きくすることによって流速を早くし、高温部を通過する時間を短くして寄生反応を抑制している。しかし、供給した気相中の Al 濃度に対して、成長された AlGaIn の固相中の Al 濃度は小さく、また、高 Al 濃度の AlGaIn 成長が出来ない。本節ではリアクタ内圧力を減圧とすることにより、ガス分子の濃度を減少させることによって寄生反応を抑制させ、本リアクタにおける AlGaIn の成長条件の調査を行った。

三層流のフローバランスを、V 族( $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ ) / III 族 / Sub flow の形式で表し、総流量を表 2.1 に示す  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  の 3 種類において減圧成長 GaN(LP-GaN)と減圧成長 AlGaIn(LP-AlGaIn)の成長を行った。基板には 2 インチ C 面サファイア基板を用い、常圧で GaN 低温緩衝層 30 nm, GaN 1.5  $\mu\text{m}$ ,  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  20 nm を成長した後、リアクタ内圧力を減圧し、圧力が安定した後に LP-GaN, LP-AlGaIn の成長を開始した。成長時間はそれぞれ 20, 30 min とし、減圧成長時の TMGa の供給量は LP-GaN, LP-AlGaIn 成長時ともに 36  $\mu\text{mol}/\text{min}$  とし、LP-AlGaIn 成長時の TMAI の供給量は 36  $\mu\text{mol}/\text{min}$  とした。つまり、LP-AlGaIn 成長時の気相中における Al 濃度は 0.5 となる。表 2.2 に LP-GaN, LP-AlGaIn の各ガス流量における

表 2.1 三層流のフローバランス

条件名	フローバランス ( $\text{NH}_3+\text{H}_2$ / $\text{H}_2$ / $\text{N}_2$ ) (SLM)	総流量 (SLM)
Q <sub>1</sub>	5+5 / 10 / 20	40
Q <sub>2</sub>	2.5+2.5 / 5 / 10	20
Q <sub>3</sub>	1+1 / 2 / 4	8

表 2.2 各フローバランスにおける V/III 比

成長層	各フローバランスにおける V/III 比		
	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>
LP-AlGaIn	2800	1400	565
LP-GaN	5600	2800	1130

V/III 比を示す。ここで、成長温度は 1130 °C とし、成長圧力は 100, 200, 300 torr とした。ここで、フローバランス  $Q_1$  では総ガス流量が多いため、ドライポンプによりリアクタ内圧力を 100 torr とすることが出来ず、成長は行っていない。成長圧力に対する LP-GaN の成長レートを図 2.14 に、LP-AlGaIn の成長レートを図 2.15 に示す。成長レートは断面 SEM 観察による膜厚測定により求め、各サンプルについて 2 インチ基板の中心から 7 mm 毎、4 点において行った測定の平均とした。図 2.14 に示すように、LP-GaN の成長レートは各フローバランスにおいてリアクタ内圧力によらずほぼ一定であり、寄生反応は無視できる程度小さいと言える。一方、LP-AlGaIn の成長レートは、図 2.15 に示すように、各フローバランスにおいてリアクタ内圧力の低下とともに成長レートが増大している。フローバランス  $Q_3$  では、200 torr の成長圧力ではほとんど膜が形成されておらず、300 torr では LP-AlGaIn の成長は確認されなかった。これは寄生反応によって、結晶成長に利用される原料ガスが減少した結果である。リアクタ内圧力が低いほどガス分子の濃度が低下するため、寄生反応が抑えられ、LP-AlGaIn の成長レートが増大すると考えられる。また、リアクタ内圧力が同じ場合、ガスの総流量が多いほど LP-AlGaIn の成長レートは速く、原料ガスが混合されてから高温部を通過するまでの時間が短くなる。つまり、ガスの総流量の増加はガス流速の増大を意味する。図 2.16 にガス流速に対する LP-AlGaIn の成長レートと Al 組成の関係を示す。Al 組成の見積もりは X 線回折により行い、GaN と AlGaIn の回折ピーク差から求めた。歪みを考慮しておらず、ベガード則が成り立つとして計算を行った。図 2.16 より、ガス流速の増大とともに LP-AlGaIn の成長レートが増大することが分かる。また、原料供給における気相中の Al 濃度が 0.5 と一定であるにも関わらず、ガス流速が遅い場合は LP-AlGaIn の固相中における Al 濃度は低くなり、ガス流速の増大にしたがって Al 濃度が増えていく様子が分かる。これらは、ガス流速の増大によって、III 族原料と V 族原料が混ぜられてから基板上を通過するまでの時間が短縮し、寄生反応が低減されるためである。

上記結果から、寄生反応が結晶成長に及ぼす影響が最も小さいと考えられるフローバランス  $Q_2$ 、100 torr の成長条件において、III 族原料の気相中の Al 濃度を一定に保ち、III 族原料の供給量を変化させた場合の LP-AlGaIn の成長速度と固相中の Al 濃度を調べた。TMGa, TMAI の供給量はともに 36  $\mu\text{mol}/\text{min}$  とし、これより 2 分の 1, 4 分の 1 と減少させた。図 2.17 に III 族原料の供給量に対する LP-AlGaIn の成長効率と Al 組成の関係を示す。ここで、 $\text{NH}_3$  の流量は 2.5 SLM で一定であり、III 族の供給ガス中における Al 濃度も一定としているため、成長効率として成長レートを III 族原料のモル流量で割った値を用いた<sup>27, 32</sup>。図 2.17 に示すように、III 族原料の流量が増大するにしたがって、LP-AlGaIn の成長効率と固相中の Al 組成がともに減少していく様子が分かる。成長効率の低下は寄生



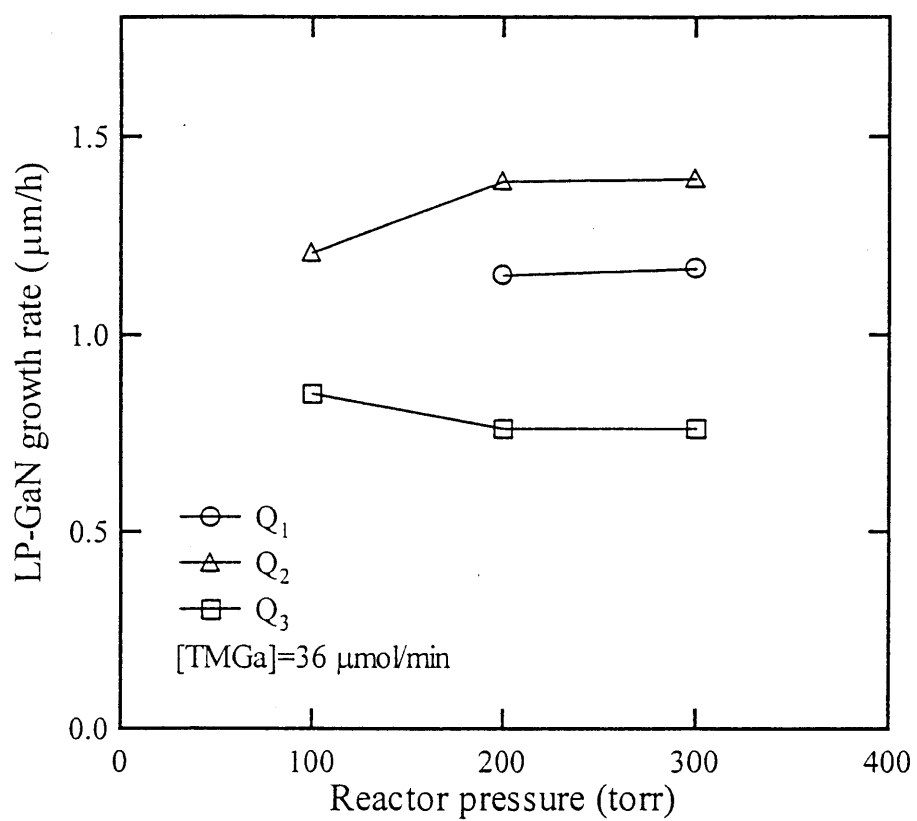


図 2.14 成長圧力に対する LP-GaN の成長レート

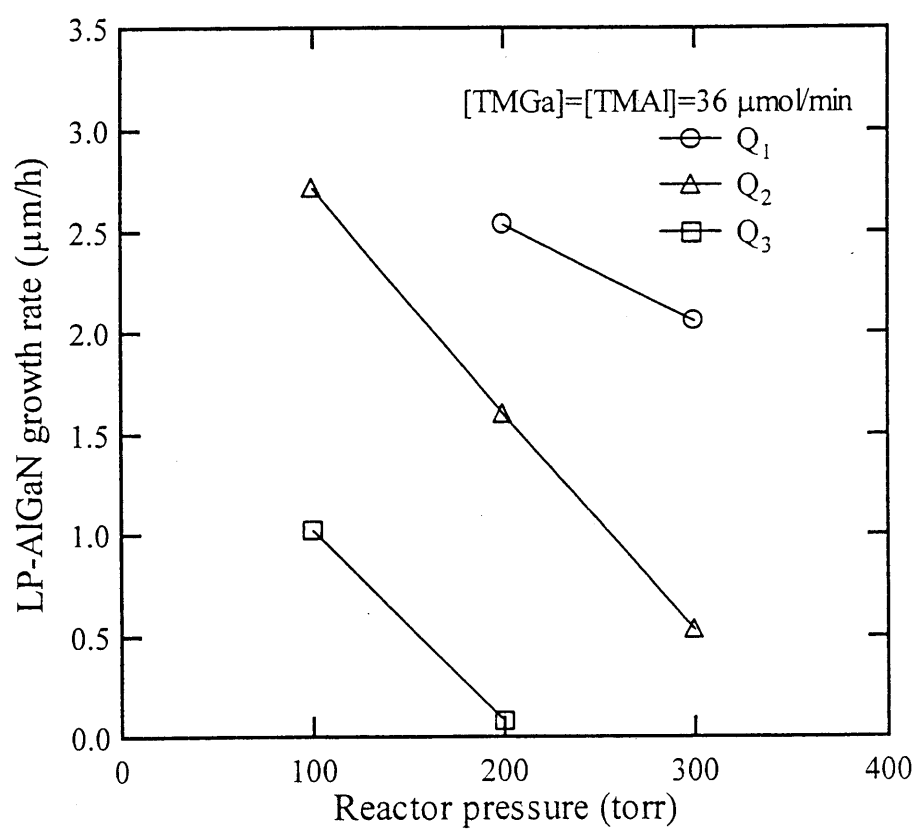


図 2.15 成長圧力に対する LP-AlGaIn の成長レート

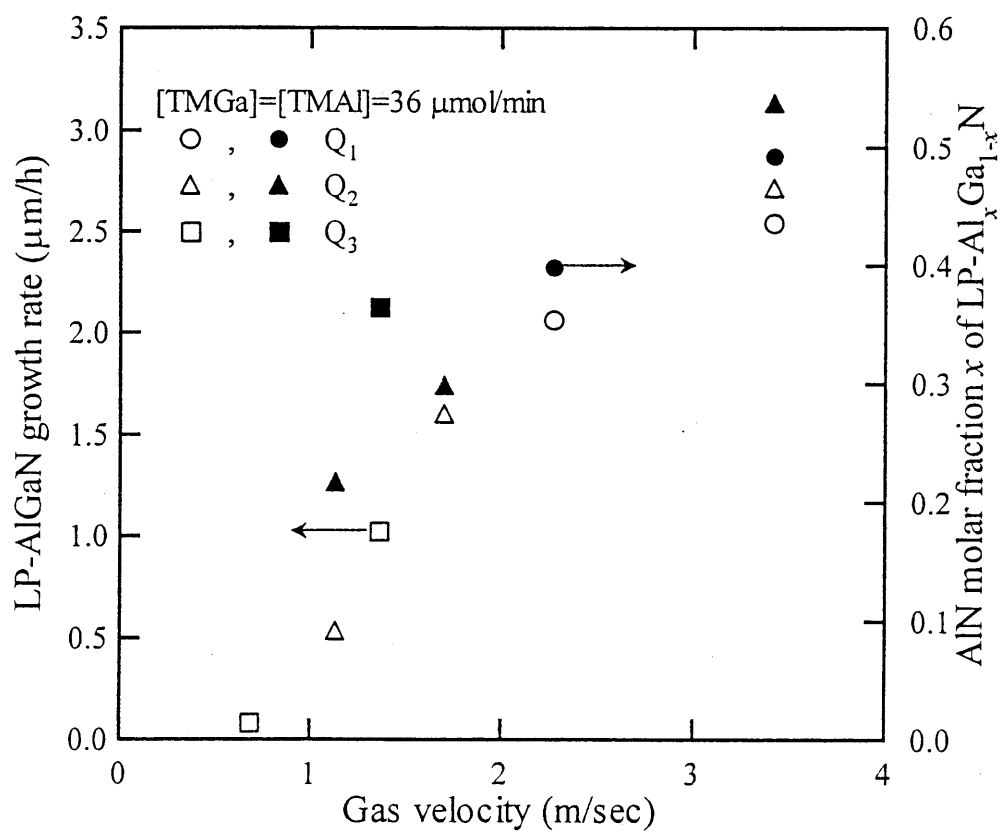


図 2.16 ガス流速に対する LP-AlGaN の成長レートと Al 組成

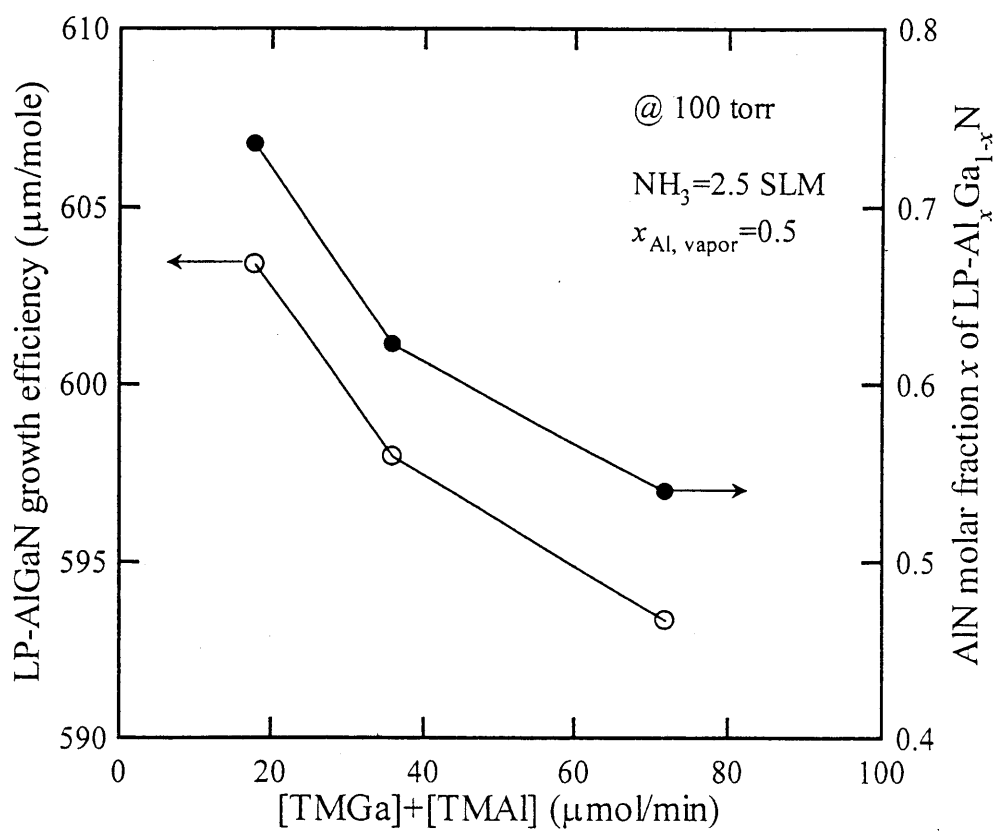


図 2.17 III 族原料の流量に対する LP-AlGaN の成長効率と Al 組成

反応の増大を示し、寄生反応の増大によつて固相中の Al 組成が低下していくと考えられる。

次に、供給する III 族原料の Al 濃度を変化させて、LP-AlGa<sub>0.5</sub>N の成長レートと Al 組成を調査した。気相中の Al 濃度が 0.5 の時、TMGa と TMAI の供給量を 18  $\mu\text{mol/min}$  とし、気相比 $[TMAI]/([TMAI]+[TMGa])$ が 0.5 より小さい場合は TMAI の供給量を、0.5 より大きい場合は TMGa の供給量を減らすことにより、気相中の Al 濃度を変化させた。気相比に対する LP-AlGa<sub>0.5</sub>N の成長効率を図 2.18 に、Al 組成を図 2.19 に示す。ここで、固相中の Al 濃度は X 線回折と EPMA (electron probe microanalysis) による定量分析により測定した。また、図 2.18 にはそれぞれの気相比における III 族原料の総流量を併せて示した。図 2.18 より、気相比が 0.5 より大きい領域では成長効率がほぼ一定であるが、気相比が 0.5 より小さい領域では気相比の増加に伴い成長効率が增大している。気相比が 0.5 より小さい領域では、気相比の増大は TMGa の供給量の増大を表す。この成長条件は気相比が 0.5 の場合を元に最適化されており、このようなガス流速が速く、リアクタ内の気体分子密度が低い条件では、TMGa がサセプタ上を通過する際に十分に分解されず、基板上に効率良く堆積されないためであると考えられる。また、図 2.19 より、気相比を 0 から 1 に変化させることにより、LP-GaN から LP-AlN に至るまでの固相中の Al 濃度を制御することが出来ることがわかる。X 線回折における Al 組成の見積もりには歪みを考慮に入れて計算を行っていないが、その値は EPMA による見積もりとほぼ同じ値を示している。図 2.20 に TMGa の供給量に対する LP-GaN の成長効率と成長レートとの関係を示す。TMGa の供給量の増加により LP-GaN の成長レートは増加していくが、その直線は原点を通らない。このため、TMGa の供給量が 72  $\mu\text{mol/min}$  より少ない領域では、TMGa の供給量の増加により成長効率が增大していき、供給量が 72  $\mu\text{mol/min}$  を超えるとほぼ一定の値に落ち着く。このように、ガス流速が早くリアクタ内の原料ガス分子密度が低い条件では、TMAI より反応性の小さい TMGa は、原料の供給量を増加させることによりリアクタ内での気相反応を促進させる必要がある。

## 2.5 まとめ

本実験では、AFM 測定において観察されたピットをその大きさに分類することによって転位の種類を 2 種類に大別し、特に AFM 測定にて容易に観察可能な直径の大きいピットがらせん成分を含む純粹らせん転位と混合転位の表面終端であることを調べた。PL 測定から、純粹らせん転位あるいは混合転位は非発光再結合中心を形成しており、その密度が減少すればバンド端発光強度  $I_B$  が増大

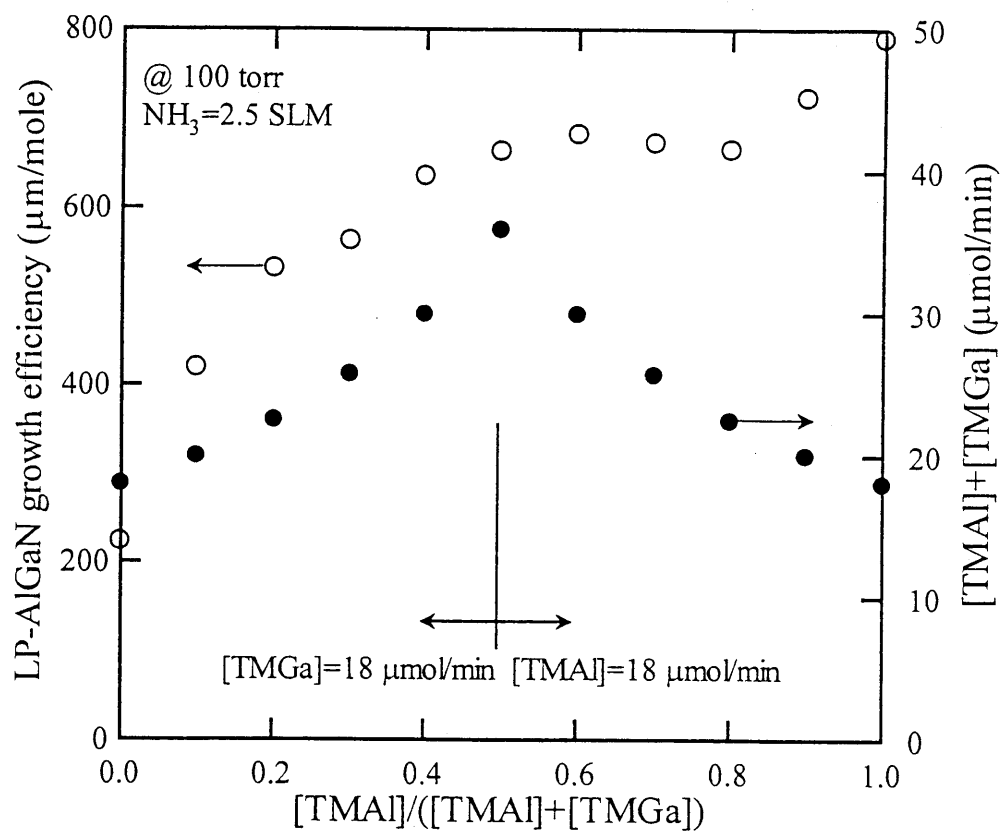


図 2.18 気相比に対する LP-AlGaIn の成長効率と III 族原料の供給量

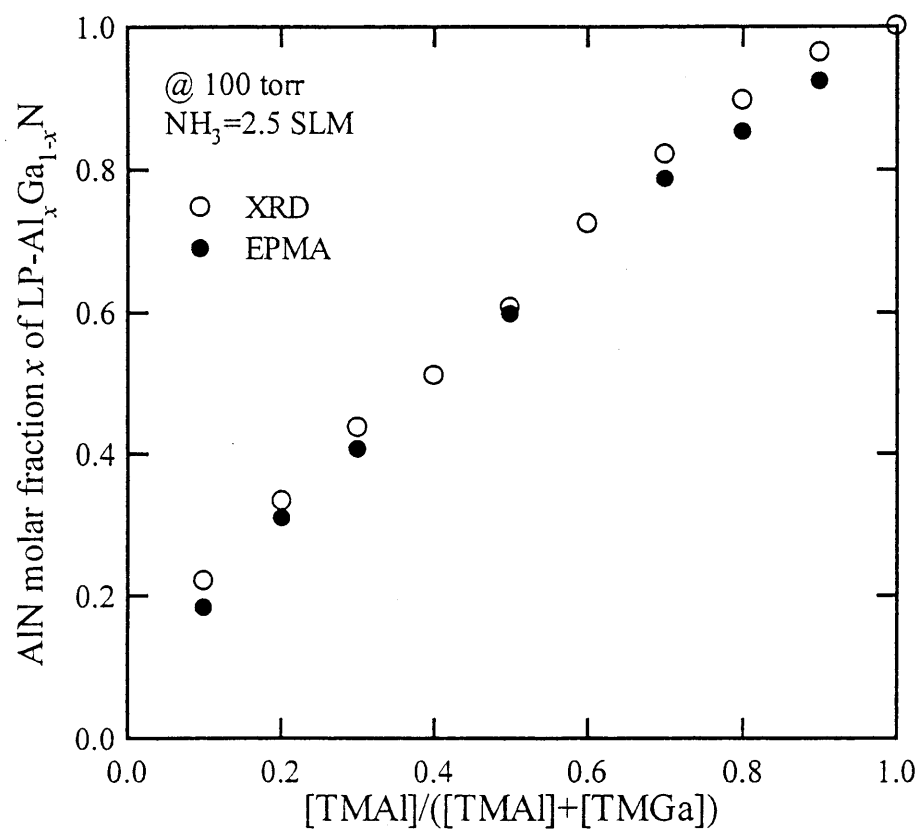


図 2.19 気相比に対する LP-AlGa<sub>x</sub>N の Al 組成

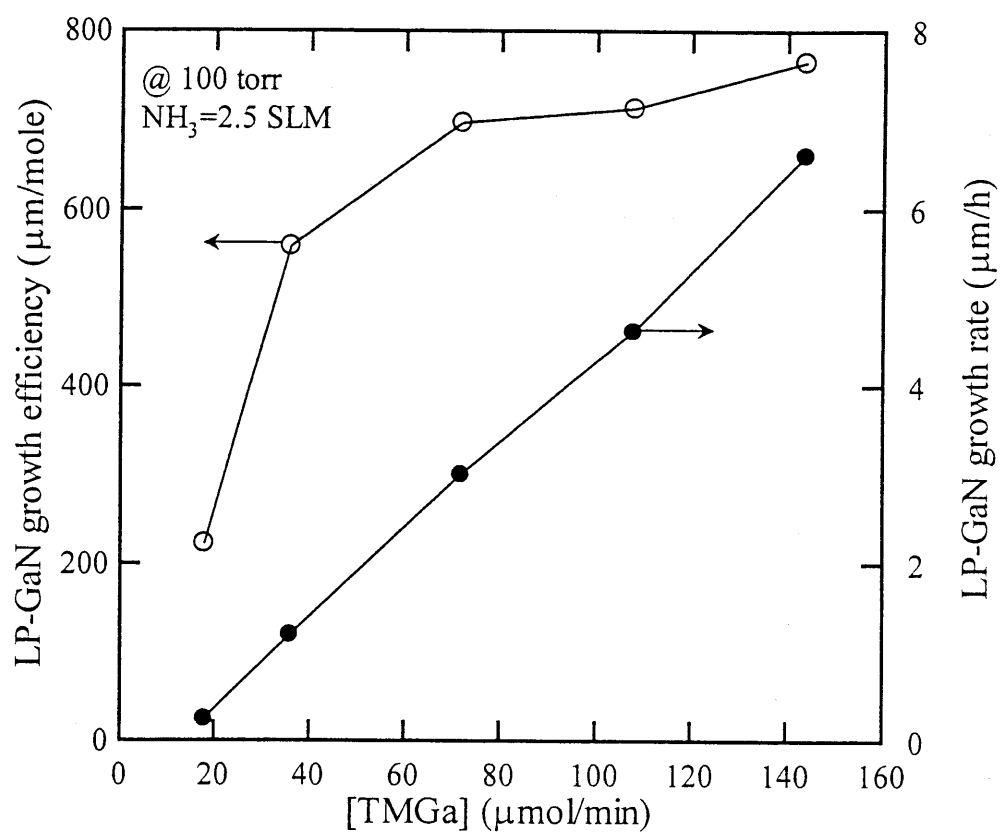


図 2.20 TMGa の供給量に対する LP-GaN の成長効率と成長レート



することを示した。また、転位密度の減少が PL 強度比  $I_B/I_Y$  を増加させることを示し、PL 強度比  $I_B/I_Y$  が転位密度と移動度を評価する上で有効なパラメータとなることを示した。X 線ロックングカーブ測定では、(0004)面のロックングカーブ半値幅  $\text{FWHM}_{(0004)}$  と  $(20\bar{2}4)$ 面のロックングカーブ半値幅  $\text{FWHM}_{(20\bar{2}4)}$  の比  $\text{FWHM}_{(0004)} / \text{FWHM}_{(20\bar{2}4)}$  が、転位密度の増大とともにその値が減少することを示した。半値幅比  $\text{FWHM}_{(0004)} / \text{FWHM}_{(20\bar{2}4)}$  の減少は転位密度の増大を表し、転位密度の増大は移動度を低下させることから、半値幅比  $\text{FWHM}_{(0004)} / \text{FWHM}_{(20\bar{2}4)}$  も転位密度と移動度を評価する上で有効なパラメータとなる。また、これらの結果は全て AFM 測定において観察されるステップ形状によっておおよそ判別することが出来た。すなわち、ステップが乱れているサンプルは、(1)移動度が低い、(2)ピット密度が高い、(3)PL 強度比が小さい、(4)バンド端発光が弱い、(5)ロックングカーブ半値幅比が小さい。以上のことから、AFM 測定による表面観察は、キャリア濃度の低い領域において、同程度のキャリア濃度の n-GaN を電氣的、光学的、結晶構造的側面から簡潔に評価することが出来る手段であると言える。

また、気相中の寄生反応が問題となる AlGaIn の結晶成長において、寄生反応を抑制するためリアクタ内圧力を減圧とし、その成長条件の調査を行った。リアクタ内に供給するガスの総流量とリアクタ内圧力を変化させたとき、TMGa と  $\text{NH}_3$  の寄生反応はほぼ無視できるほど小さいが、TMAI と  $\text{NH}_3$  の寄生反応は AlGaIn の結晶成長に大きく影響を及ぼす。このような寄生反応は、ガスの流速を増大させ、原料ガスが混合されてから高温となったサセプタ上を通過するまでの時間を短くすることにより抑制できる。これにより、常圧条件下では得られなかった Al 組成が 0 から 1 までの任意の AlGaIn の作製が可能となった。

## 参考文献

- <sup>1</sup> H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- <sup>2</sup> H. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi, and K. Oki, *J. Cryst. Growth* **115**, 628 (1991).
- <sup>3</sup> S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705 (1991).
- <sup>4</sup> T. Ito, M. Sumiya, Y. Takano, K. Ohtsuka, and S. Fuke, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 649 (1999).
- <sup>5</sup> J. Han, T. B. Ng, R. M. Biefeld, M. H. Crawford, and D. M. Follstaedt, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3114 (1997).
- <sup>6</sup> Y. Kobayashi, T. Akasaka, and N. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1208 (1998).
- <sup>7</sup> S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford, and D. A. Steigerwald, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1249 (1995).
- <sup>8</sup> A. Osinsky, S. Gangopadhyay, R. Gaska, B. Williams, M. A. Khan, D. Kuksenkov, and H. Temkin, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2334 (1997).
- <sup>9</sup> P. Kozodoy, J. P. Ibbetson, H. Marchand, P. T. Fini, S. Keller, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 975 (1998).
- <sup>10</sup> S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 211 (1998).
- <sup>11</sup> A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, and A. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L899 (1997).
- <sup>12</sup> O. Nam, M. D. Bremser, T. S. Zheleva, and R.F. Davis, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2638 (1997).
- <sup>13</sup> H. M. Ng, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, N. G. Weimann, and L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 821 (1998).
- <sup>14</sup> P. J. Hansen, Y. E. Strausser, A. N. Erickson, E. J. Tarsa, P. Kozodoy, E. G. Brazel, J. P. Ibbetson, U. Mishra, V. Narayanamurti, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2247 (1998).
- <sup>15</sup> D. Kapolnek, X. H. Wu, B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1541 (1995).
- <sup>16</sup> X. H. Wu, L. M. Brown, D. Kapolnek, S. Keller, B. Keller, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **80**, 3228 (1996).
- <sup>17</sup> W. T. Read Jr., *Philos. Mag.* **45**, 775 (1954).

- 
- <sup>18</sup> G. L. Pearson, W. T. Read, and F. J. Morin, *Phys. Rev.* **93**, 666 (1954).
- <sup>19</sup> W. T. Read, *Philos. Mag.* **46**, 111 (1954).
- <sup>20</sup> B. Pödör, *Phys. Status Solidi.* **16**, K167 (1966).
- <sup>21</sup> K. Shiojima, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 37 (2000).
- <sup>22</sup> T. Ogino, and M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 2395 (1980).
- <sup>23</sup> E. R. Glaser, T. A. Kennedy, K. Doverspike, L. B. Rowland, D. K. Gaskill, J. A. Freitas, Jr., M. A. Khan, D. T. Olson, and J. N. Kuznia, *Phys. Rev. B* **51**, 13326 (1995).
- <sup>24</sup> F. A. Ponce, D. P. Bour, W. Götz, and P. J. Wright, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 57 (1996).
- <sup>25</sup> T. Hino, S. Tomiya, T. Miyajima, K. Yanashima, S. Hashimoto, and M. Ikeda, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3421 (2000).
- <sup>26</sup> S. J. Rosner, E. C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, and H. I. Erikson, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 420 (1997).
- <sup>27</sup> C. H. Chen, H. Liu, D. Steigerwald, W. Imler, C. P. Kou, M. G. Craford, M. Ludowise, S. Lester, and J. Amano, *J. Electron. Mater.* **25**, 1004 (1996).
- <sup>28</sup> M. Ikenaga, K. Nakamura, A. Tachibana, and K. Matsumoto, *J. Cryst. Growth* **237-239**, 936 (2002).
- <sup>29</sup> Y. G. Zhou, R. Zhang, W. P. Li, B. Shen, P. Chen, Z. Z. Chen, S. L. Gu, Y. Shi, Y. D. Zheng, and Z. C. Huang, *Mater. Lett.* **45**, 331 (2000).
- <sup>30</sup> W. Van der Stricht, I. Moerman, P. Demeester, J. A. Crawley, and E. J. Thrush, *J. Cryst. Growth* **170**, 344 (1994).
- <sup>31</sup> Y. Koide, H. Itoh, N. Sawaki, I. Akasaki, and M. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1956 (1986).
- <sup>32</sup> S. C. Choi, J. H. Kim, J. Y. Choi, K. J. Lee, K. Y. L, and G. M Yang, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 172 (2000).