

非極性 GaN 層中の微結晶粒の 効率的な検出と今後の展望

徳本有紀¹⁾ 李 賢宰¹⁾* 大野 裕²⁾ 八百隆文²⁾* 米永一郎³⁾

1. はじめに

窒化インジウム(InN), 窒化アルミニウム(AlN), 窒化ガリウム(GaN)およびそれらの混晶である窒化物半導体はバンドギャップが 0.7 eV(InN)から 6.2 eV(AlN)におよぶ直接遷移型の半導体であり, 広い波長範囲の発光素子に用いられている. 室温, 大気圧下で最安定な結晶構造として図 1 に示す六方晶のウルツ鉱構造をとる. 従来の窒化物半導体発光素子には安定面である c 面((0001) 面)成長層が用いられてきた(図 1(a)). しかし, ウルツ鉱構造では c 軸方向に極性を有するため, c 面配向の発光素子の場合, 積層方向に沿って自発分極および圧電分極が発生し, 窒化物半導体同士のヘテロ界面で内部電界が生じる⁽¹⁾. このことは特に, GaN と InN の混晶である窒化インジウムガリウム(InGaN)を発光層に用いた発光ダイオード(Light emitting Diode: LED)の発光効率に大きく影響を与える. InGaN の In 組成が大きくなるほど, InGaN/GaN ヘテロ界面で生じる内部電界が大きくなるために, 電子・正孔が空間的に引き離され, 発光再結合確率が低下してしまう⁽²⁾⁽³⁾. さらに, 量子閉じ込めシュタルク効果(Quantum Confined Stark Effect: QCSE)により, 電流密度の増加に伴い電流注入発光ピークが高エネルギー側へシフトしてしまう. このため緑色波長領域で高効率な発光素子を得るのが困難になっている.

この問題に対し, 近年, 高効率発光素子を実現するために, 分極効果の無い, もしくは小さい非極性・半極性面の成長が盛んに取り組みられている⁽⁴⁾. 図 1(b), (c)に示す a 面($\{11\bar{2}0\}$ 面)成長層および m 面($\{1\bar{1}00\}$ 面)成長層は c 軸が窒化物半導体同士のヘテロ界面に平行な非極性面であり, 分極

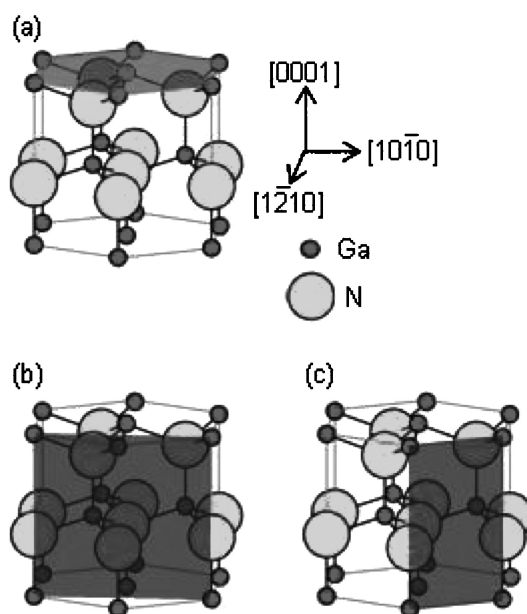


図 1 ウルツ鉱構造 GaN. (a) c 面, (b) a 面および(c) m 面.

が発生しないためヘテロ界面における内部電界がゼロとなる. また, $\{20\bar{2}1\}$ 面や $\{30\bar{3}1\}$ 面といった半極性面については, 分極がゼロではないものの c 面成長層より小さく, かつ, 非極性面成長層に比べて In 取り込み量が多いというメリットがあることが報告されている⁽⁵⁾.

しかし, 半極性・非極性面の成長では, c 面成長の場合と比較して方位の異なる微結晶粒や立方晶の閃亜鉛構造が混在しやすい⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾. それらの母相との界面は, キャリア捕獲中心あるいはキャリア散乱中心として働く可能性があるた

* 東北大学金属材料研究所; 1)助教 2)准教授 3)教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

** 東北大学学際科学国際高等研究センター; 1)研究員 2)教授

Effective Detection Method for Misoriented Grains in Nonpolar GaN Layers and Future Prospect; Yuki Tokumoto*, Hyun-Jae Lee**, Yutaka Ohno*, Takafumi Yao** and Ichiro Yonenaga* (*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **Center for Interdisciplinary Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: GaN(Gallium nitride), nonpolar, XRD(x-ray diffraction) pole figures, TEM(transmission electron microscopy), misoriented grains, polarity

2013年 1月10日受理[doi:10.2320/materia.52.273]

め、方位の異なる微結晶粒の形成を抑制する必要がある。つまり、高効率緑色 LED 実現のためには、GaN 系半極性・非極性面成長層の組織制御が重要な課題となる。この場合、混入しやすい微結晶粒の形成メカニズムはその方位によっても異なるので、半極性・非極性面成長層の組織制御のためには混入しやすい微結晶粒の方位とその形成メカニズムとを対応させて理解することが不可欠である。

そこで筆者らは非極性 GaN 層中に混在する微結晶粒の形成メカニズム解明に関する研究に取り組んできた。本稿では、筆者らが行った *a* 面配向 GaN 層中微結晶粒の方位解析および形成メカニズムに関する研究を紹介し、非破壊かつ簡便な測定法で、非極性 GaN に混入しやすい微結晶粒を効率的に検出する方法を提案する。さらに、この混入微結晶粒の形成を成膜条件等により制御できる可能性を推察する。

2. 非極性 GaN 層の微細構造解析

半極性・非極性面成長層の組織評価として X 線回折 (X-ray Diffraction, XRD) 法がよく用いられるが、試料表面に対して平行な格子面を測定する対称反射測定 ($2\theta/\theta$ 測定) では方位の異なる微結晶粒の存在は見落とされやすい。XRD 極点図測定を行うにしても測定時間を短縮するためある程度測定範囲を限定することが求められる。そこで筆者らは、まず非極性 GaN 層成長において混入しやすい微結晶粒の方位を透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 観察で解析し、原子構造の観点からその形成メカニズムを考察した。このメカニズムに基づき XRD 極点図の測定範囲を限定することを狙いとした。

3. *a* 面配向 GaN 層と混入微結晶粒の方位関係

GaN 層はハイドライド気相成長 (Hydride Vapor Phase Epitaxy, HVPE) 法により作製した⁽⁸⁾⁽⁹⁾。*r* 面 ($\bar{1}\bar{1}02$ 面) サファイア基板上に 1353 K で表面窒化処理を施した後、823 K で低温 GaN 層を堆積させた。低温 GaN 層の膜厚は 260 nm および 410 nm の二種類を準備した。その後、高温層堆積温度の 1313 K まで昇温した。イオン研磨法により断面 TEM 観察用試料を作製し、TEM 観察を行った⁽¹⁰⁾。

どちらの膜厚の試料についても GaN は主に *a* 面配向となっており、その中に方位の異なる微結晶粒が混在していることが確認された。図 2 に膜厚 410 nm の試料の断面 TEM 観察の結果を示す⁽¹⁰⁾。図 2(b), (c) に示す電子回折図形から GaN の *a* 面配向層とサファイア基板の方位関係は

$$\begin{aligned} & (11\bar{2}0)_{a\text{面配向層}} // (\bar{1}\bar{1}02)_{\text{サファイア}}, [0001]_{a\text{面配向層}} // \\ & [\bar{1}\bar{1}01]_{\text{サファイア}} \end{aligned} \quad (1)$$

であることがわかる。しかし、*a* 面配向層に混入した微結晶粒からの回折スポットの強度は弱く、微結晶粒の方位まで同定することはできない。そこで筆者らは、非極性面 GaN の成長において立方晶の閃亜鉛鉱構造が混入しやすいことを考慮に入れ、ウルツ鉱構造と閃亜鉛鉱構造の安定な方位関係を

手掛かりに微結晶粒の観察方向を選択することとした。ウルツ鉱構造と閃亜鉛鉱構造の安定な方位関係は図 3 に示すように $(0001)_{\text{ウルツ鉱}} // \{111\}_{\text{閃亜鉛鉱}}$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{ウルツ鉱}} // \langle 110 \rangle_{\text{閃亜鉛鉱}}$ であることがよく知られている。そこで、閃亜鉛鉱構造の $\langle 110 \rangle$ 方向の中でも GaN/サファイア界面に平行な $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向から観察すれば微結晶粒の方位解析の手掛かりが得られると考えた。そこで図 4 に示すステレオ投影図に従い、膜厚 410 nm の試料について閃亜鉛鉱構造の $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向と平行になる

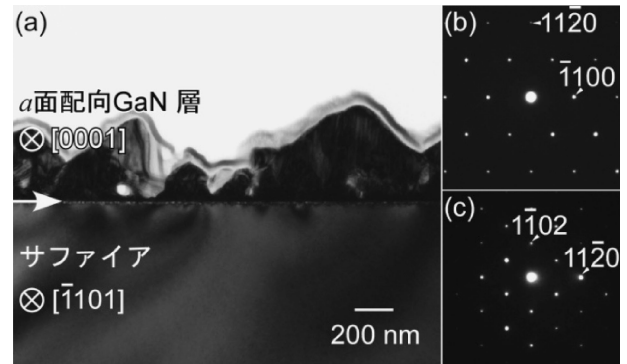


図 2 *r* 面サファイア基板上に堆積させた膜厚 410 nm の熱処理後の低温 GaN 層の (a) 断面 TEM 明視野像および (b) GaN 層と (c) サファイア基板からの電子回折図形。

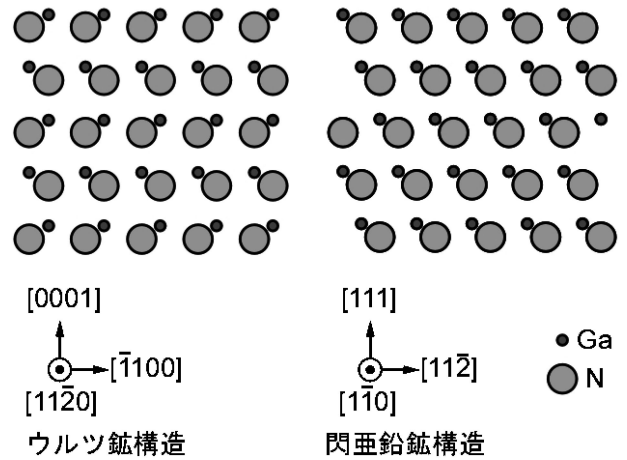


図 3 ウルツ鉱構造と閃亜鉛鉱構造の安定な方位関係。

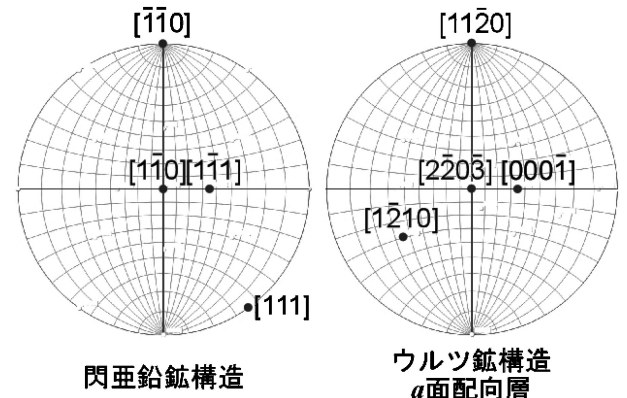


図 4 閃亜鉛鉱構造とウルツ鉱構造のステレオ投影図。

ウルツ鉱構造の a 面配向層の $[2\bar{2}03]$ 方向から観察した結果を図 5 に示す⁽¹⁰⁾。図 5(a) は TEM 明視野像で、図 5(a) 中の方位の異なる微結晶粒を含む領域から得た電子回折図形を図 5(b) に示す。白線で結んだ点は a 面配向層からのものであり、それ以外の点は方位の異なる微結晶粒からのものである。 a 面配向層に混入している微結晶粒からの回折点はウルツ鉱構造 GaN の $[11\bar{2}0]$ 入射のものに相当することがわかる。これらの回折点の一つを選択して得られた TEM 暗視野像を図 5(c) に示す。図 5(c) から、この方位を持った微結晶粒がサファイア基板との界面近傍に多く存在していることがわかる。さらに、強度は弱いが閃亜鉛構造 GaN の $[\bar{1}10]$ 入射に相当する回折点も見られた。ただしウルツ鉱構造 GaN の回折点との距離が近いので閃亜鉛構造 GaN の回折点のみを選択した暗視野像を観察することはできず、その空間分布は明らかではない。

a 面配向層と方位の異なる微結晶粒との方位関係について

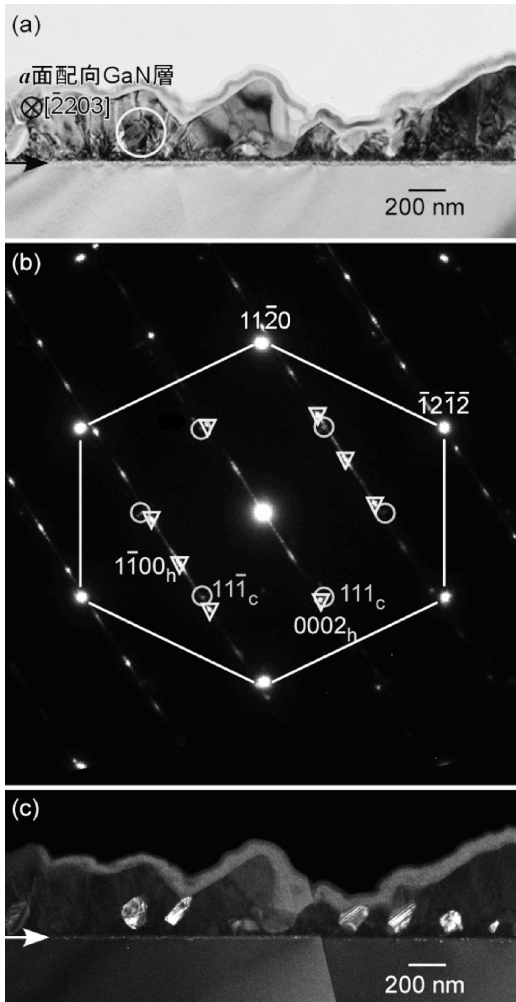


図 5 膜厚 410 nm の試料について (a) a 面配向層の $[2\bar{2}03]$ 方向から観察した TEM 明視野像。 (b) (a) 中の方位の異なる微結晶粒を含む領域から得た電子回折図形。白線で結んだ点は a 面配向層からのもので、それ以外の点は方位の異なる微結晶粒からのもの。指数の下付き文字 h と c はそれぞれ六方晶ウルツ鉱構造と立方晶閃亜鉛構造からの回折点であることを示す。 (c) (b) の $1\bar{1}00_h$ の回折点を選択して得られた TEM 暗視野像。

ステレオ投影図を用いて説明する。図 6 に、図 5 の TEM 像の観察方向に相当するステレオ投影図とウルツ鉱構造および閃亜鉛構造 GaN の構造モデルを示す。閃亜鉛構造の $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向が a 面配向層の $[000\bar{1}]$ 方向と平行となっており、さらに、ウルツ鉱構造の方位の異なる微結晶粒の $[0001]$ 方向と閃亜鉛構造の $[111]$ 方向が平行となっていることがわかる。さらに、方位の異なるウルツ鉱構造の微結晶粒と a 面配向層の方位関係を見ると $[1\bar{2}10]$ 方向が共通していることがわかる。この共通の $[1\bar{2}10]$ 標準ステレオ投影図および対応する構造モデルを図 7 に示す。この方向から見ると、それ

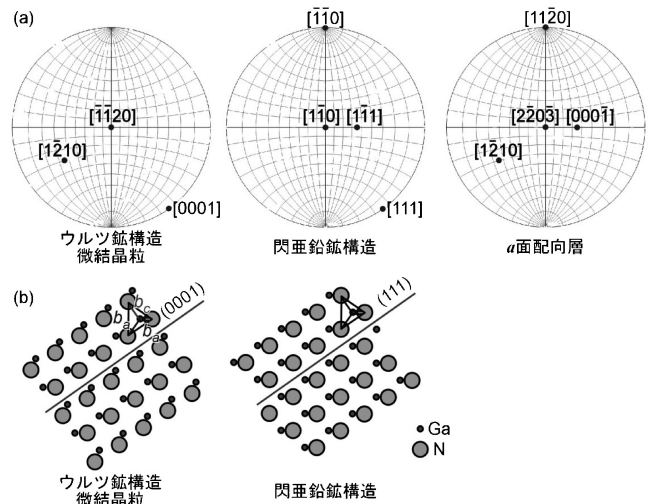


図 6 (a) ウルツ鉱構造微結晶粒の $[\bar{1}\bar{1}20]$ 標準ステレオ投影図、閃亜鉛構造の $[\bar{1}\bar{1}0]$ 標準ステレオ投影図および a 面配向層の $[2\bar{2}03]$ 標準ステレオ投影図。 (b) ウルツ鉱構造微結晶粒の $[1\bar{2}10]$ 方向および閃亜鉛構造の $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に沿って見た構造モデル。

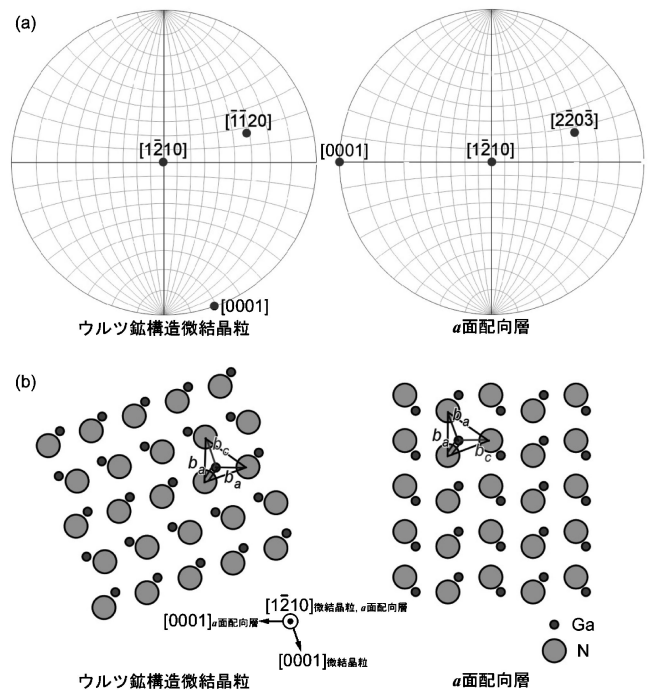


図 7 (a) ウルツ鉱構造微結晶粒と a 面配向層に共通の $[1\bar{2}10]$ 標準ステレオ投影図。 (b) (a) に対応する構造モデル。

その[0001]軸が共通の[1 $\bar{2}$ 10]軸周りに約109°回転した方位関係となっていることがわかる。GaNでは各原子が4個の隣接する原子と結合しており、ウルツ鉱構造の場合はc軸に平行な結合 b_c が1本とc軸に平行でない結合 b_a が3本ある。このウルツ鉱構造の方位の異なる微結晶粒とa面配向層の構造モデルを比較すると、ウルツ鉱構造の微結晶粒の b_c 結合がa面配向層の1本の b_a 結合と平行になるような方位関係があることがわかる。このことから、ウルツ鉱構造の微結晶粒はa面配向層の1本の b_a 結合の方向をc軸方向として成長したと考えられる⁽¹⁰⁾。低温成長の条件下では b_a 結合と b_c 結合の非等価性が無視できるようになり、このような方位関係を持つ微結晶粒が成長したのであろう。前述のように閃亜鉛鉱構造の微結晶粒の空間分布が現時点では明らかとなっていないため、それがウルツ鉱構造の方位の異なる微結晶粒の形成に必要なかどうかは不明である。

4. a面配向GaN層中の混入微結晶粒の成長メカニズム

前述のa面配向層の b_a 結合の方向は複数あるため、TEMで観察された方位関係と同等な方位関係が他にもあると予想される。そこで、TEMで観察された方位関係と同等の方位関係を有する微結晶粒の有無を評価するためにXRD極点図測定を行った。図8に試料ステージの写真を示す。TEM観察の結果、a面配向層に混入した微結晶粒のc軸は法線方向から約35°傾いていた(図5(b), 図6(a)参照)ので、試料ステージの傾角 χ を35°近傍に設定し、傾角 χ を固定した

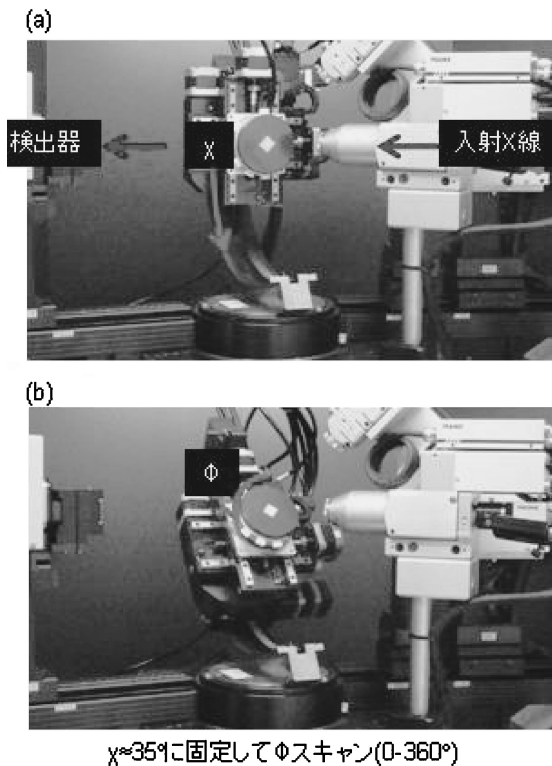


図8 X線回折極点図測定の際の試料ステージ。(a) 傾角 χ を35°近傍に設定し、(b) χ を固定した状態で面内回転角 ϕ を0から360°までスキャンした。

状態で面内回転角 ϕ を0から360°までスキャンした。図9に膜厚260 nmの試料についての(0002)面の極点図測定の結果を示す⁽¹¹⁾。(0002)面の極点図で4つのピークが検出されたことは、a面配向層に4つの異なる方位の微結晶粒が混入していることを示唆している。ここで、この4つのピークを面内回転角 ϕ の増加に伴い順にピーク1, 2, 3, 4とする。各ピークの強度を調べた結果、ピーク1, 2の強度と比較してピーク3, 4の強度が高かった。膜厚が410 nmの試料についても同様に極点図測定を行った結果を図10に示す⁽¹¹⁾。この試料では、(0002)面の極点図で2つのピークしか検出されなかった。この結果は図5でピーク1に相当する方位の微結晶粒は観察されずピーク3に相当する方位の微結晶粒のみ観察されたことと矛盾しない(図5のTEM観察を行った方位はピーク1および3に相当する方位の微結晶粒とともに<11 $\bar{2}$ 0>方向から観察できる方位である)。

極点図測定の結果と図11に示すa面配向層の構造モデルとを対応させて考えると、極点図測定で検出されたピーク1-4の方向は、a面配向層の b_a 結合1から4に沿った方向に近いことがわかった。また、図11に示す構造モデルから b_a 結合1, 2に沿った方向をc軸方向として成長した微結晶粒と b_a 結合3, 4に沿った方向をc軸方向として成長した微結晶粒とは極性が逆になると予想される。GaNとサファイア

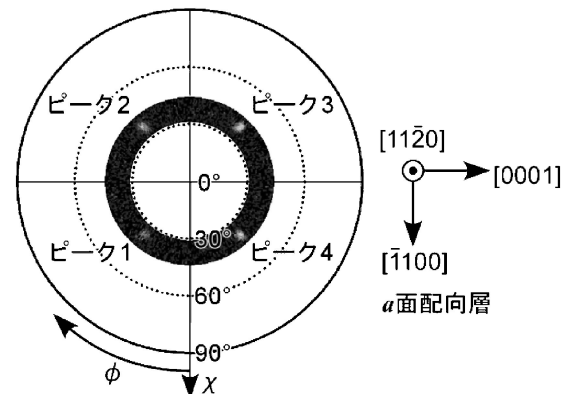


図9 膜厚260 nmの試料の(0002)面の極点図。a面配向層の方位も併せて示す。

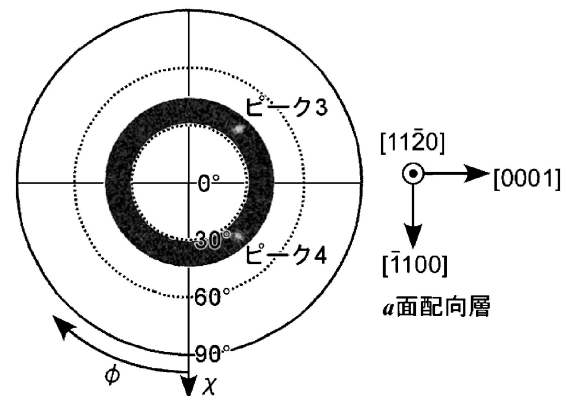


図10 膜厚410 nmの試料の(0002)面の極点図。a面配向層の方位も併せて示す。

