最近の研究

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^{*}」李 賢宰^{**}大野 裕^{*}」八百隆文^{**}米永一郎^{*}

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ヘシ 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 長が盛んに取り組まれている⁽⁴⁾.図1(b),(c)に示す *a* 面 ({1120}面)成長層および *m* 面({1100}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、{2021}面や{3031}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鉱構造が混 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]

^{*} 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)

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(Xray 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(20/0 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にある程度 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(1102面)サファイア基板に 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

$$(11\bar{2}0)_{a\,\,{
m f m R holdsymbol m R}}//(1\bar{1}02)_{{}_{{}_{{
m T} {}_{{
m T}} {}_{{
m T}}}}}, \ [0001]_{a\,\,{
m f m R holdsymbol m R}}//$$
 $[\bar{1}101]_{{}_{{}_{{
m T} {}_{{
m T}} {}_{{
m T}} {}_{{
m T}}}}$ (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)_{ウルツ鉱}//{111}_{四亜鉛鉱}, <1120>_{ウルツ鉱}//<110>_{四亜鉛鉱}で あることがよく知られている.そこで,閃亜鉛鉱構造の <110>方向の中でもGaN/サファイア界面に平行な[110]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[110]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[2203]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[1120]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鉱構造 GaN の[110]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ため閃亜鉛鉱構造 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[2203]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鉱構造 からの回折点であることを示す.(c)(b)の1100h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 関亜鉛鉱構造GaNの構造モデルを示す.関亜鉛鉱構造の [1ī1]方向が a 面配向層の[000ī]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 向と関亜鉛鉱構造の[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[1ī20]方向が共通していること がわかる.この共通の[1ī20]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[1120]標準ステレオ投影 図, 閃亜鉛鉱構造の[110]標準ステレオ投影図および *a* 面配向層の[2203]標準ステレオ投影図.(b) ウルツ鉱構 造微結晶粒の[1120]方向および閃亜鉛鉱構造の[110]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[1210] 標準ステレオ投影図. (b)(a) に対応する構造モデル.

ぞれの[0001] 軸が共通の[1210] 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 に関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 テージの煽り角 χ を35°近傍に設定し,煽り角 χ を固定した



(b)



χ≈359に固定してΦスキャン(0-360°)

図8 X線回折極点図測定の際の試料ステージ.(a) 煽り角 を35°近傍に設定し,(b) x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 $\phi \geq 0$ 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をと もに〈1120〉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 粒とで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.



図11 a 面配向層の原子構造モデル.図9,10の極点図におけ る面内回転角 φ との対応も示す.

基板の方位関係(1)に基づくと、図11中の b_a 結合1または2 に沿った方向をc軸方向として成長した微結晶粒はGa極性 を有し、 b_a 結合3または4に沿った方向をc軸方向として 成長した微結晶粒はN極性を有することになる.したがっ て、極点図で見られたピーク強度の差は極性を反映している と考えられる.実際に、本稿で紹介したGaNの成膜条件下 ではN極性が優先的に成長することが確認されており⁽¹²⁾、

これは b_a 結合 3,4 に沿った方向をc軸方向とした微結晶粒 が優先的に成長することをサポートする.一方,HVPE 法 によるc面配向 GaN 層の成長ではサファイア基板を一塩化 ガリウム(GaCl)で処理したり酸化亜鉛(ZnO)や AlN バッフ ァ層を挿入することにより Ga 極性を優先的に成長させられ ることが知られている⁽¹³⁾.したがって,非極性 GaN 層の成 長でも成膜条件を調整して優先的に成長する極性を変えるこ とができれば方位の異なる微結晶粒の量も制御できると推察 される.

5. おわりに

本稿では、非極性面 GaN 層中に混入した微結晶粒の検出 の一例として、a 面配向 GaN 層中に混入した微結晶粒の方 位解析と成長メカニズムの考察に基づいた効率的な検出法を 紹介した. TEM 観察の結果、a 面配向層の中に方位の異な る微結晶粒が混入していることがわかった. GaN の原子構 造を考慮することにより、方位の異なる微結晶粒はa 面配向 層の b_a 結合に沿った方向をc 軸方向として成長しているこ とがわかった. また、XRD 極点図測定の結果、TEM で観 察されたものと同等の方位の異なる微結晶粒の成長方向が4 方向あり、それぞれがa 面配向層の b_a 結合の方向に対応し ていることが確認された. このような知見に基づくと XRD 極点図測定の際の煽り角の範囲を予め限定することができ、 試料作製に時間を要する TEM 観察を行わなくても非破壊か つ簡便な XRD 極点図測定のみで非極性 GaN に混入しやす い微結晶粒を効率的に検出することが可能である.さらに, XRD 極点図測定で検出される4方向の中でも極性の違いに より成長する微結晶粒の量に差が生じることが示された.こ の結果は,この混入微結晶粒の形成を成膜条件により制御で きる可能性を示唆する.本稿で紹介した方法が対称反射測定 では見落とされてしまう微結晶粒の検出,さらには微結晶粒 の形成の制御に役立てられれば幸甚である.

本研究は科学研究費補助金特定領域研究(21016002)およ び基盤研究(A)(24246103)の助成を受けた.本研究の遂行 にあたり、X線回折装置を使用させていただいた東北大学 金属材料研究所の松岡隆志教授に感謝の意を表す.

文 献

- (1) F. Bernardini, V. Fiorentini and D. Vanderbilt: Phys. Rev. B, 56(1997), R10024–R10027.
- (2) T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997), L382–L385.
- (3) C. Wetzel, T. Takeuchi, H. Amano and I. Akasaki: Phys. Rev. B, **62**(2000), R13302–R13305.
- (4) H. Masui, S. Nakamura, S. P. DenBaars and U. K. Mishra: IEEE Trans. Electron Devices, 57 (2010), 88–100.
- (5) Y. Zhao, Q. Yan, C. Y. Huang, S. C. Huang, P. S. Hsu, S. Tanaka, C. C. Pan, Y. Kawaguchi, K. Fujito, C. G. Van de Walle, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura and D. Feezell: Appl. Phys. Lett., **100** (2012), 201108.
- (6) L. Lahourcade, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, M. Abouzaid and P. Ruterana: Appl. Phys. Lett., 90(2007), 131909.
- (7) K. Iwata, H. Asahi, K. Asami, R. Kuroiwa and S. Gonda: Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997), L661–L664.
- (8) H.-J. Lee, J.-S. Ha, T. Goto, T. Yao, C. Kim, S.-K. Hong and J. Chang: Appl. Phys. Lett., 94(2009), 102103.
- (9) H.-J. Lee, T. Goto, K. Fujii, T. Yao, C. Kim and J. Chang: J. Cryst. Growth, **312**(2010), 198–201.
- (10) Y. Tokumoto, H.-J. Lee, Y. Ohno, T. Yao and I. Yonenaga: J. Cryst. Growth, 334(2012), 80–83.
- (11) Y. Tokumoto, H.-J. Lee, Y. Ohno, T. Yao and I. Yonenaga: Mater. Trans., 53(2012), 1881–1884.
- (12) H.-J. Lee, T. Yao, C. Kim and J. Chang: Cryst. Growth Des., 10(2010), 5307–5311.
- (13) M. Sumiya and S. Fuke: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 9(2004), 1–32.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★ 徳本有紀

2006年4月 東京大学新領域創成科学科物質系専攻博士課程進学,日本学術 振興会特別研究員(DC1)

2009年3月 東京大学新領域創成科学科物質系専攻博士課程修了

2009年4月- 現職

専門分野:半導体中の格子欠陥評価

◎格子欠陥の構造解析と物性評価に従事

