窒化物半導体結晶のエピ成長と欠陥発生

桑野範之・沖 憲典*・平松和政**

九州大学先端科学技術共同研究センター ☎ 816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

*九州大学大学院総理工学研究科量子プロセス理工学専攻 ☎ 816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

**三重大学工学部電子電気工学科 ☎ 514-8507 三重県津市上浜町 1515

(1999 年 10 月 15 日受理)

Epitaxial Growth and Dislocation Formation in Crystals of Nitride Semiconductors

Noriyuki KUWANO, Kensuke OKI* and Kazumasa HIRAMATSU**

Advanced Science and Technology Center for Cooperative Research, Kyushu University
6-1 Kasuga Koh-en, Kasuga, Fukuoka 816-8580*Department of Advanced Science for Electronics and Materials,
Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, 6-1 Kasuga Koh-en, Kasuga, Fukuoka 816-8580

**Department of Electrical and Electronic Engineering, Mie University, 1515 Kamihama, Tsu, Mie 514-8507

(Received October 15, 1999)

Our recent research on the dislocation behavior in GaN thin layers analyzed by means of cross sectional transmission electron microscopy (TEM) is briefly described. Layers of GaN and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x \sim 0.2$) were grown by different vapor phase epitaxial methods. (1) On the surface of InGaN ($T = 100$ nm) grown on GaN, a pit was produced on the end of each threading dislocation. A thicker layer of InGaN has a two-story structure originated from the pits. This demonstrates that dislocations have strong influences on the growth process and the resultant layer-structure. (2) Microstructures in the epitaxial lateral overgrown (ELO) layers of GaN depend upon the growth conditions: When nitrogen (N_2) is used as a carrier gas, the c -axis of ELO-GaN tilts by 40° at most. The c -axis tilting is due to the generation of horizontal dislocations during the growth. The degree of tilting depends also on the width of mask-terrace. In case of a H_2 -carrier gas, on the other hand, there is no tilting of c -axis, and regions of few dislocations are left over the terraces.

1. は じ め に

材料の機能特性は材料内部の微細組織に大きく依存する。窒化ガリウム (GaN) が直接遷移型のワイドギャップ半導体であることから, GaN およびその混晶は緑～紫外領域にわたる短波長域の発光ダイオード (LED) やレーザダイオード (LD) 材料としての応用が期待されていたが, その実現には長期間を要した。その主な原因として, (1) 良質結晶の育成と (2) GaN の p 型化がなかなか困難であったことがあげられる。現在ではこれらの問題点はそれぞれ, 基板上に予め低温域でバッファ層を堆積しておく二段成長法^{1, 2)}と, Mg ドープとそれに続く低エネルギー電子線照射³⁾あるいはアニール処理⁴⁾

により大方の解決を見ている。前者については, それでもなお通常 10^9 cm^{-2} 程度の貫通転位が残留する。幸いにも GaN 系結晶では貫通転位は発光効率にあまり大きな影響を与えないので, LED としての応用には致命的な障害にはなっていない。しかし, 高効率でかつ長寿命の LD 材料として応用するには転位密度をさらに減少させる必要がある。その 1 つの方法としてはエピタキシャル横方向成長 (ELO: epitaxial lateral overgrowth) 法^{5~10)}があげられる。Fig. 1 に ELO 法による成長膜の内部組織モデル図を示す。GaN は非晶質 SiO_2 ($a\text{-SiO}_2$) 上には核形成しないので, GaN 上に $a\text{-SiO}_2$ の有孔マスクを乗せてから GaN を堆積させると, マスクの開口 (ウィンドウ) 部分で選択的に成長が進行する。これは選択成長と呼ばれる。さらに成長を続けると, マスクのテラス上を横方向に成長するようになる。この領域は開口部の選択

Fig. 1 Schematic arrangement of threading dislocations in ELO-GaN/GaN. TD: threading dislocation.

成長した部分をとおして成長するので、テラス下に貫通転位があってもその影響を受けないことになる¹⁰⁾。ELO法による GaN 中の転位密度の低減機構や転位密度分布などについては NEC の研究グループによる詳細な解析結果^{11~13)}が報告されている。しかしながら、貫通転位の挙動は GaN の成長条件によって大きく異なる。このことは結晶表面での転位が成長機構と深く関与していることを示唆している。我々はこれまでに種々の GaN 系薄膜試料について透過型電子顕微鏡 (TEM) による微組織解析を行ってきた。それらのうち本報告では、転位の挙動と、転位が微組織に及ぼす影響についての最近の研究結果を紹介する。

2. 観 察 試 料

本報告で紹介する試料はいずれもサファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) の (0001) 基板に窒化アルミニウムの低温パッファ層 (LT-AlN) を介して GaN を、さらにその上に目的の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ もしくは ELO 法により GaN を成長させたもので、簡単のため、前者を InGa $_x$ N/GaN 試料、後者を ELO-GaN 試料と呼ぶ。Fig. 2 にこれらの試料の模式図を示す。ここで、LT-GaN パッファ層とその上の GaN および $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ は水素をキャリアガスとした有機金属気相エピタキシャル成長 (MOVPE) 法で成長させた。MOVPE 法での III 族金属と窒素の原料ガスとしてはそれぞれトリメチル金属、アンモニアを用いた。ELO-GaN 試料では a-SiO $_2$ のストライプ状マスクを採用した。マスクのストライプ方向 S は $[2\bar{1}10]$ 、あるいは $[01\bar{1}0]$ に平行とした。目的の GaN 層 (ELO-GaN 層) は窒素をキャリアガスとしたハイドライド気相エピタキシャル (HVPE) 法および窒素あるいは水素をキャリアガスとした MOVPE 法で成長させた。ただし、マスクのテラス上にまで横方向成長していなくても、マスクを形成した後

Fig. 2 Schematic structures of samples. (a) InGa $_x$ N/GaN sample, (b) ELO-GaN/GaN sample. Masks in some ELO-GaN samples have been completely buried.

成長した部分を簡単のため「ELO-GaN 層」と称する。また、以下の記述で MOVPE-GaN (N_2) などのような標記は、ELO-GaN 層の成長条件を表している。成長条件の詳細は文献^{14~17)}を参照されたい。

断面 TEM 観察用試料は通常のアルゴンイオン研磨装置あるいは集束イオンビーム (FIB) 装置で作製した。観察には JEM-2000 EX/T 型電子顕微鏡 (加速電圧: 200 kV) を用いた。

3. エピ層中の転位と微細組織

3.1 ピットの形成

Fig. 3 は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{LT-AlN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ の断面 TEM 像である^{15,16)}。Fig. 3(a) からわかるように、InGa $_x$ N 層は GaN 層の平滑な (0001) 面上に整合的に成長しており、表面はきわめて平滑な (0001) 面からなっている。これは InGa $_x$ N が (0001) を成長面として成長したことを示している。GaN 層を貫通してきた転位は InGa $_x$ N 層に受け継がれているが、InGa $_x$ N 層の途中から転位芯が開き、 $\{10\bar{1}1\}$ 面から成る逆六角錐状のピットが形成されている。このようなピットは GaN 層表面には見られないもので、InGa $_x$ N 層特有といつてよい。さらに InGa $_x$ N

Fig. 3 Cross sectional TEM photographs of InGaN/GaN sample. (a) Pit formation on the end of a threading dislocation in InGaN(100 nm)/GaN, (b) Two-layer structure in InGaN(~1 μm)/GaN. The thicknesses of InGaN are approximately (a) 100 nm and (b) 1 μm. TD: threading dislocation, T: top-surface of the InGaN layer.

の成長を続けるとピットも大きくなり、ついには隣接するピット同士がぶつかる。その結果、InGaN層はピラミッド状になる。さらに成長を継続すると、InGaNはピラミッド状InGaNの傾斜面に堆積するようになる。すなわち、InGaN層は2階層組織となる。GaN直上のピラミッド状InGaN層を「下層」、ピラミッド斜面上に堆積したInGaN層を「上層」と呼ぶことにする。上層はピラミッド斜面を底面とした長柱集合組織となる。Fig. 3 (b) から、上層の表面は底面すなわち下層のピラミッド斜面の形状をそのまま保存していることがわかる。このInGaN層は一定の成長条件下で作製されているにもか

わらず、下層部分と上層部分とはIn組成が異なることが確かめられている。上層は目的組成($x=0.2$)を有しているが、下層部はGaN層との整合性を保とうとするために(組成引き込み効果^{15, 19)}) In組成は $x \sim 0.1$ 程度に低下している。

InGaNは高輝度のLEDやLDを設計する上できわめて重要な混晶相である。ところが、(InGaN/GaN)量子井戸多層膜において貫通転位が引き金となってVノッチが発生することが大きな問題となってきた^{20~22)}。このVノッチはここで紹介したピットが多層膜でも形成したものである。すなわち、貫通転位は、結晶内に含まれると単に発光効率や寿命に影響を与えるだけでなく、薄膜の成長プロセスに直接影響を与えて、薄膜の組織自体を変えてしまう場合がある。

Fig. 3 (a) から明らかなように、InGaN/GaNでは貫通転位端に必ずピットが発生するので、貫通転位の密度と分布は発生したピットから正確に評価できる。類似のエッチピット法では形成されるピットが必ずしも貫通転位と対応していない場合もあることから、これに替わる評価法として期待される。

3.2 貫通転位の湾曲

前説で紹介したように転位は結晶の種々の面での劣化を引き起こす原因となるので、できるだけ転位密度が低い結晶が求められる。金属結晶などでは結晶育成後の熱処理によって転位密度を減らす方法もあるが、GaN結晶などではそれは難しく、結晶育成時に減らしておく必要がある。その対策のひとつとして前述のELO法がある。良質のGaN結晶を育成する条件を確立するには、貫通転位がELO-GaN中でどのように振る舞うかを理解することが重要である。Fig. 4はHVPE-GaN(N₂)試料の断面TEM像である²³⁾。ストライプ方向は $S//[2\bar{1}10]$ である。マスクの開口部とテラスの幅はそれぞれ $W=800 \mu\text{m}$ 、 $T=130 \mu\text{m}$ と広かったため、テラス上にまでは成長しておらず、マスク端からシャープなファセット面が立ち上がっている。このファセット面は $(01\bar{1}1)$ である。貫通転位はマスクウィンドウを通過してHVPE-GaNに継承されているが、これらの貫通転位はファセット面に向かって傾斜しているのがわかる。これは、貫通転位はELO-GaN中ではFig. 1に示したようにそのまま真っ直ぐ上に上へ上へとは限らないことを示している。このほか、 (0001) 面に平行な転位(水平転位と呼ぶ)が見られるが、これについては次節で説明する。Fig. 5はMOVPE-GaN(H₂)の結果である。ただし、 $S//[01\bar{1}0]$ で、ファセット面は $(2\bar{1}\bar{1}2)$ である。ここでは貫通転位は、マスク端から $(2\bar{1}\bar{1}2)$ 面に平行に引いた線と交差する位置で方向を変えていることがわかる。これは、ELO-

Fig. 4 Cross sectional TEM photograph of HVPE-GaN(N₂) sample. $S // [2\bar{1}\bar{1}0]$, ($W/T = 800/130 \mu\text{m}$). The threading dislocations (arrowed) are leaning toward the facet plane. HD: horizontal dislocation.

Fig. 5 Cross sectional TEM photograph of MOVPE-GaN(H₂) sample. $S // [01\bar{1}0]$, ($W/T = 10/10 \mu\text{m}$).

GaNは成長初期段階では開口部分で(0001)面を成長面として $(2\bar{1}\bar{1}2)$ ファセット面を形成しながら(このときには $(2\bar{1}\bar{1}2)$ 面での成長は進行していない。)選択成長をしていき、その後、 $(2\bar{1}\bar{1}2)$ 面を成長面として横方

向成長が進行したことを示唆している。すなわち、転位がどの方向に継承されるかは、成長面と転位のバーガースペクトル b との関係に依存するものと考えられる。Fig. 5では(0001)に平行方向に曲がるものと $(2\bar{1}\bar{1}2)$

Fig. 6 Cross sectional TEM photograph of MOVPE-GaN(H₂) sample. $S // [01\bar{1}0]$, ($W/T = 3/3 \mu\text{m}$). T: top-surface of the InGaIn layer. Regions with few dislocations are left over the mask-terraces, as similarly as in Fig. 1.

面にほぼ垂直方向に向くものがある。予備的な解析ではどちらの転位も $(a+c)$ 型転位であった。ここで、 a 、 c は結晶軸ベクトルで、 $a+c$ はバーガースベクトルが a と c の両方の成分を有していることを表す。この種のバーガースベクトルは全体で 6 種類の方向がある。個々のバーガースベクトルと $(2\bar{1}\bar{1}2)$ 成長面との相対的な関係によって曲がりの方向が定まることが考えられる。

これに対して **Fig. 6** は MOVPE-GaN(H₂) でマスク幅が小さい ($W/T = 3/3 \mu\text{m}$) 試料である。この試料では、開口部を通過した貫通転位は途中では曲がらず、そのまま表面に達している。その結果、マスクテラス上に貫通転位を含まない領域が形成されていることがわかる。このような貫通転位の形状は、Fig. 1 に示した ELO 法による低転位密度結晶の模式図をよく再現している。これに対して碓井ら^{14, 15)}は横方向成長する際の成長面を適当に制御することにより、貫通転位を積極的に横方向に折り曲げ、貫通転位が上部に達しないようにしている。

3.3 結晶軸の傾斜

Fig. 4 に示したように ELO-GaN 試料によっては多数の水平転位の発生が観察された。TEM 写真では直線状に見えるが、実はこれらは (0001) 面上にのっている半

Fig. 7 Cross sectional TEM photograph of HVPE-GaN (N₂) sample. $S // [01\bar{1}0]$, ($W/T = 800/220 \mu\text{m}$).

ループ状の転位である。水平転位は a 型もしくは $(a+c)$ 型がほとんどであるが、バーガースベクトルの a 成分の向きが一方に偏ると結晶方位が傾いてくる。**Fig. 7** は HVPE-GaN (N₂) 試料 ($S // [01\bar{1}0]$, $W/T = 800/220 \mu\text{m}$) のマスク端近傍の TEM 像である。ELO-GaN 領域には

(0001) に平行な線状のコントラストを示す水平転位が観察される。ところが、この線状コントラストは開口部上では水平であるが、マスクテラス上では傾いている。その傾き角度はマスク端からの距離とともに連続的に増大している。線状コントラストは (0001) 面上の転位であることから、これは (0001) 面自体が傾斜していることを示している。結晶軸が実際にこのように傾斜していることは、電子回折パターンから直接確認している²³⁾。

Fig. 8 Changes in tilting angle of *c*-axis of ELO-GaN(N₂) as a function of the distance from the mask-edge.

また、別途に測定した X 線ロッキングカーブ (XRC) 測定¹⁶⁾や電子線背面散乱パターン (EBSP: electron back scattering pattern) 測定からも確かめられた。Kobayashi ら²⁴⁾も XRC から結晶軸の傾斜を評価できることを報告している。今回の実験では FIB を用いることにより広い範囲にわたって観察できる TEM 試料が得られたので、*c* 軸の傾斜の様子を測定することができた。その結果を Fig. 8 に示す。驚くべきことに、GaN 結晶は最大 40° も連続的に傾斜できることがわかった。また、傾斜角度はマスク幅にも依存し、テラス幅が広いほど傾斜は大きくなる傾向が見られた^{17, 23)}。

このように結晶軸が傾斜するのは含まれている転位のバーガスベクトルの向きに偏りがあるからで、連続的に傾斜するのは転位が無秩序に分布しているからである。実際、Fig. 7 の試料の ELO-GaN 領域を (0001) に平行に切り出した TEM 試料で、半ループ状の水平転位が複雑に絡み合って分布しているのが観察された²³⁾。水平転位が一行に並ぶと小傾角粒界を形成する。MOVPE-GaN(N₂) 試料では Fig. 9 に示すように多数の小傾角粒界が入ることによって *c* 軸が徐々に傾斜する²³⁾。これに対して MOVPE-GaN(H₂) 試料では Fig. 5 と Fig. 6 に示したように水平転位の新たな形成はなく、したがって *c* 軸の傾斜も認められなかった。これらの結果を総合すると、キャリアガスに N₂ を用いると *c* 軸は傾斜し、H₂ ではほとんど傾斜しない。N₂ の場合には、HVPE では連

Fig. 9 Cross sectional TEM photograph of MOVPE-GaN(N₂) sample. *S* // [0110], (*W*/*T* = 10/10 μm). Low-angle grain boundaries are arrowed.

統的に傾斜し、MOVPE では小傾角粒界が形成されることがわかる。

4. ま と め

本報告では、我々が行った GaN 中の欠陥構造についての断面 TEM 観察による研究の一端を紹介した。微細組織に与える影響はきわめて大きく、しかも成長方法に強く依存することがわかった。重要な点は、転位の発生と挙動さらにそれに伴う欠陥構造の形成には結晶成長機構が直接関与していることである。すなわち、供給された構成原子が成長表面でどのように結晶の中に取り込まれ、そのとき転位などの欠陥はどのように継承されていくのかが解明のポイントとなる。成長表面での構造緩和も重要な要素になる。ELO-GaN のファセット面の種類や成長方向が供給ガス組成、成長温度、成長圧力などにより系統的に変化する様子がわかってきた²⁹⁾。結晶表面での成長機構や成長形態のちがいと欠陥構造との関連は、貫通転位の制御という観点からも興味深いテーマである。

謝 辞

本報告は著者らの研究成果の一部を紹介したものであるが、その研究の遂行には、学術振興会未来開拓研究「格子不整合のきわめて大きい系における界面緩衝層の動的過程と制御」からの援助を受けた。また、名古屋大学の澤木宣彦教授および川口靖利氏、九州大学の塚本恵介氏（現：（株）日立製作所）および堀淵嘉代氏には共同研究グループとして担当ならびにご協力を頂いた。

文 献

- 1) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda: Appl. Phys. Lett. **48**, 363 (1986).
- 2) S. Nakamura: Jpn J. Appl. Phys. **30**, L 1705 (1991).
- 3) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L 2112 (1989).
- 4) S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh and N. Iwasa: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L 139 (1992).
- 5) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagashima, N. Iwase, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L 1568 (1997).
- 6) Y. Ujie and T. Nishinaga: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L 337 (1989).
- 7) T.S. Zheleva, O.-H. Nam, M.O. Bremser and R.F. Davis: Appl. Phys. Lett. **71**, 2472 (1997).
- 8) T. Shibata, H. Sone, K. Yahashi, M. Yamaguchi, K. Hiramatsu, N. Sawaki and N. Itoh: J. Cryst. Growth **189/190**, 67 (1998).
- 9) A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai and A.A. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L 899 (1997).
- 10) O.-H. Nam, T.S. Zheleva, M.O. Bremser, D.B. Thomason and D.F. Davis: Mat. Res. Soc. Sym. Proc. **482**, 301 (1998).
- 11) A. Sakai, H. Sunakawa and A. Usui: Appl. Phys. Lett. **71**, 2259 (1997).
- 12) A. Sakai, H. Sunakawa and A. Usui: Appl. Phys. Lett. **73**, 481 (1998).
- 13) 酒井 朗, 碓井 彰: 応用物理 **68**, 774 (1999).
- 14) M. Shimizu, Y. Kawaguchi, K. Hiramatsu and N. Sawaki: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 3381 (1997).
- 15) Y. Kawaguchi, M. Shimizu, M. Yamaguchi, K. Hiramatsu, N. Sawaki, W. Taki, H. Tsuda, N. Kuwano, K. Oki, T. Zheleva and R.F. Davis: J. Cryst. Growth **189/190**, 67 (1998).
- 16) Y. Kawaguchi, S. Nambu, M. Yamaguchi, N. Sawaki, H. Miyake, K. Hiramatsu, K. Tsukamoto, N. Kuwano and K. Oki: Phys. Stat. Sol. (a) **176**, 561 (1999).
- 17) K. Tsukamoto, W. Taki, N. Kuwano, K. Oki, T. Shibata, N. Sawaki and K. Hiramatsu: Proc. 2nd Int'l Sym. Blue Laser and Light Emitting Diodes, Kisarazu (1998) p.488.
- 18) 桑野範之, 滝 海, 沖 憲典, 川口靖利, 平松和政, 澤木宣彦: 日本結晶成長学会誌 **25**, 106 (1998).
- 19) K. Hiramatsu, Y. Kawaguchi, M. Shimizu, N. Sawaki, T. Zheleva, R.F. Davis, H. Tsuda, W. Taki, N. Kuwano and K. Oki: MRS Internet J., Nitride Semiconductor Research **2**, Article-6 (1997).
- 20) C.J. Sun, M. Zubair-Anwar, Q. Chen, J.W. Yang, M. Asif Khan, M.S. Shur, A.D. Bykhovski, Z. Lilientat-Weber and C. Kisielowski: Appl. Phys. Lett. **70**, 2978 (1997).
- 21) Y. Chen, T. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki, N. Yamada, Y. Kaneko and S.Y. Wang: Appl. Phys. Lett. **72**, 710 (1998).
- 22) X.M. Wu, C.R. Elsass, A. Abare, M. Mack, S. Keller, P. M. Petroff, S.P. DenBaars and J.S. Speck: Appl. Phys. Lett. **72**, 692 (1998).
- 23) N. Kuwano, K. Tsukamoto, W. Taki, K. Horibuchi, K. Oki, Y. Kawaguchi, T. Shibata, N. Sawaki and K. Hiramatsu: J. Electron Microscopy **49**, (2000).
- 24) K. Kobayashi, A.A. Yamaguchi, S. Kimura, H. Sunakawa, A. Kimura and A. Usui: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L 611 (1999).
- 25) H. Miyake, A. Motogaito and K. Hiramatsu: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L 1000 (1999).