

気相拡散を用いた選択 MOVPE による 半極性面上 InGaN/GaN 多重量子井戸 モノリシック多色発光 LED の作製

Fabrication of monolithic multi-color LEDs of semi-polar
InGaN/GaN MQWs with Selective-Area MOVPE
based on vapor-phase-diffusion

指導教官：杉山 正和 准教授

電気系工学専攻

藤原 達記

目次

概要.....	1
第 1 章 序論.....	2
1.1 背景.....	2
1.2 III 族窒化物半導体.....	3
1.3 窒化ガリウム(GaN).....	4
1.3.1 GaN の結晶成長における技術向上.....	4
1.3.2 p 型 GaN.....	5
1.3.3 n 型 GaN.....	5
1.4 GaN 系発光ダイオード(LED).....	5
1.5 InGaN/GaN MQW LED.....	6
1.6 III 族窒化物半導体の結晶成長.....	8
1.6.1 分子線エピタキシー(MBE).....	9
1.6.2 有機金属気相成長(MOVPE).....	10
1.7 本研究室における GaN 系材料選択 MOVPE 成長の取り組み.....	10
1.8 本研究の目的と構成.....	13
第 2 章 実験・評価方法.....	14
2.1 概要.....	14
2.2 有機金属気相成長(MOVPE).....	14
2.3 GaN の MOVPE 成長.....	15
2.4 測定方法.....	19
2.4.1 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM).....	19
2.4.2 X 線回折装置(X-Ray Diffraction : XRD).....	19
2.4.3 μ PL.....	20
2.4.4 Cathode Luminescence.....	21
第 3 章 平坦成長における InGaN 系 LED 発光波長変調と結晶品質.....	22
3.1 概要.....	22
3.2 GaN の最適条件成長の評価.....	22
3.2.1 GaN 成長中観察.....	22
3.2.3 GaN の成長条件最適化.....	25
3.3 平坦成長における InGaN/GaN 多重量子井戸の発光波長変調.....	30
3.3.1 実験・評価方法.....	30
3.3.2 結果.....	34

目次

3.4 平坦成長における InGaN 系 LED の発光波長変調	43
3.4.1 実験・評価方法	43
3.4.2 結果.....	44
3.5 EL (Electro Luminescence)測定	50
まとめ	53
第4章 GaN 半極性面上 InGaN/GaN MQW 選択成長による発光波長変調.....	54
4.1 概要	54
4.2 選択成長.....	54
4.3 半極性面成長.....	55
4.3.1 InGaN 系 LED の長波長発光への課題.....	55
4.3.2 極性面・半極性面・無極性面.....	58
4.3.3 半極性成長.....	59
4.4 半極性面上 InGaN/GaN MQW 成長	61
4.5 選択成長	62
4.6 GaN 半極性面上 InGaN/GaN MQW 選択成長による発光波長変調.....	63
4.6.1 実験・評価方法	63
4.6.2 結果.....	65
まとめ	85
第5章 GaN 半極性面を用いたモノリシック多色発光 LED の作製	86
5.1 概要	86
5.2 AlGaIn 層および p-GaN 層を積んだピラミッド LED の成長	86
5.2.1 実験・評価方法	86
5.2.2 結果.....	87
5.3 EL 測定	93
5.3.1 電極金属の検討	93
5.3.2 ピラミッド LED の作製.....	96
まとめ	104
第6章 結論と今後の課題	105
参考文献	107
本研究に関する発表など	109
謝辞.....	110

概要

本研究では、近年、発光デバイスとしての発展が目覚ましい InGaN 系 LED について、新たな生産技術の提案を行うものである。昨今の発光デバイスの発展はまさに日進月歩であり、より低価格で高品質な発光デバイスの登場が待ち望まれている。特に LED は近年急速に普及しつつある発光デバイスである。まず、従来の白熱電球に比べて非常に消費電力が小さく、その簡単な構造から長寿命というメリットも併せ持っている。消費電力が非常に小さいことから、環境保全にも大いに貢献できる次世代発光デバイスである。しかし、この InGaN 系 LED には解決されていない問題を抱えている。InGaN は、混晶内の In 組成比を変化させることで、理論上では近紫外から遠赤外までの波長で発光が可能である。しかし、現在の技術では青色から緑色程度までしか高輝度な LED は実現しておらず、早期の InGaN 系 LED の長波長化が望まれている。

そこで本研究では、InGaN 系 LED 成長において、選択成長と{11-22}半極性面成長という 2 つの成長技術を用いることで新たな InGaN 系 LED 作製手法の提案を行った。選択成長技術とは、気相拡散効果によって同一サンプル上で異なる発光波長を持った LED を成長させることができるというものである。つまり、モノリシックに多色発光の LED を成長させることができるので、非常に生産性の高いマルチカラーLED の実現が可能になる。これまで本研究室では塩田、富田が階段状マスクを用いた選択成長でマルチカラーLED の実現を試みてきた。しかしながら c 面での InGaN/GaN MQW 成長では QCSE によって長波長化が妨げられていた[]。そこで、本研究では新たに{11-22}半極性面成長を導入することで QCSE を抑制し、従来の LED よりも長波長かつ、高効率な発光を目指した。

本研究の目的が達成されることで、従来よりも LED の生産コストが下がり、より世間に普及することで省エネルギーや環境保全など、社会に対して大きく貢献できるものであると考えられる。

第 1 章 序論

第 1 章 序論

1.1 背景

真空管の発明以来，エレクトロニクス分野の技術発展は目覚ましいものがある．中でもトランジスタの発明，その後の集積回路の発展により現在の高度情報通信社会が形成されるに至った．シリコン ULSI(Ultra-Large Scale Integration)や化合物半導体の発展において半導体微細加工技術やエピタキシャル成長技術が大きく貢献してきた．特にシリコンにおける微細加工技術・集積化技術の近年の発展は特筆すべきものがあり，「ムーアの法則(Moore's law)」に代表される 1 チップ上のトランジスタ数の増大化・デバイスサイズの縮小化がなされてきた．一般的に，半導体デバイスはそのサイズが小さくなればなるほどスケールリング則にのっとり電流・容量・回路遅延・消費電力が小さくなることが導かれており半導体デバイスの高性能化において微細化は重要な役割を担っていると言える．以下に ITRS(The International Technology Roadmap For Semiconductors)のロードマップを示す(Table.1-1)．2009 年の物理ゲート長は 29nm であり，2021 年には 10nm を切るほどに微細化が進むと見られている．

Table.1-1 ITRS による短期的な技術指標 [1]

YEAR OF PRODUCTION	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Flash Uncontacted Poly Si $\frac{1}{2}$ Pitch (nm)	38	32	28	25	23	20	18	15.9
DRAM stagger-contacted Metal 1 (M1) $\frac{1}{2}$ Pitch (nm)	52	45	40	36	32	28	25	22.5
MPU/ASIC stagger-contacted Metal 1 (M1) $\frac{1}{2}$ Pitch (nm)	54	45	38	32	27	24	21	18.9
MPU Printed Gate Length (nm)	47	41	35	31	28	25	22	19.8
MPU Physical Gate Length (nm)	29	27	24	22	20	18	17	15.3

この微細加工技術とともに，高性能半導体デバイス実現のためにデバイス材料の品質改善，つまり半導体結晶の高品質化も行われてきた．シリコンでは早い段階から高品位な結晶製造技術が確立されてきたが，他の化合物半導体，特に III 族窒素化合物半導体はシリコンでは到達しえない高性能なデバイス作製に欠かせない材料であるにも関わらず，まだ結晶成長技術が成熟するに至っていない．この III 族窒素化合物半導体の分野では，微細化ではなくエピタキシャル成長が大きな役割を担ってきた．エピタキシャル成長とは，「ある結晶が別の結晶上に成長するときに特定の結晶学的な関係を持って成長すること」であり，III 族窒化物半導体において単結晶とヘテロ構造の成長の両方のプロセスにおいてたいへん重要なものである．III 族窒素化合物半導体をはじめとする III-V 族化合物半導体のエピタキシャル成長法には液相エピタキシャル成長(Liquid Phase Epitaxy : LPE)法，気相エピタキシャル成長(Vapor Phase Epitaxy : VPE)法，分子線エピタキシャル成長(Molecular Beam Epitaxy : MBE)法などがある．現在，III-V 族化合物半導体成長法では主に気相エピタキシャル成長と MBE 法が用いられる．この 2 つの手法は LPE に比べ，より遅い成長速度の制御が可能になり，量子効果を用いることができるほどの超薄膜を成長することができるよ

第 1 章 序論

うになった。さらに、気相エピタキシャル成長には、ハライド気相成長(Halide-VPE)法、ハイドライド気相成長(Hydride-VPE)法、有機金属気相成長(Metal-organic Vapor Phase Epitaxy : MOVPE)法があり、より高品質な結晶成長を可能にすべく研究がおこなわれている。以上の様な歴史的背景の中で、III 族窒素化合物半導体は優れた物理的・化学的性質ゆえに、次世代エレクトロニクスに応用されるデバイスとして研究が活発に行われている。

1.2 III 族窒化物半導体

以下に III 族窒化物半導体の特徴を示す(Table.1-2)。

Table.1-2 III 族窒化物半導体の特徴 [2](一部抜粋・改)

- | |
|--|
| a. 室温における最も安定な結晶構造はウルツ鉱型 |
| b. ウルツ鉱型のエネルギー帯構造は直接遷移型 |
| c. バンドギャップエネルギーは可視(遠赤外)から近紫外域にわたる
広範囲をカバーする |
| d. 化学的に安定 |
| e. 放射線耐性が優れている |
| f. 熱伝導性が大きい |
| g. 他の半導体に比べて、高温での動作が可能 |
| h. 窒化物デバイスは環境に優しい |

BN を除く III 族窒化物半導体(AlN, GaN, In)は上記の Table.1-2 のように直接遷移型のエネルギーバンドを持つ半導体である。また、三元混晶や四元混晶の作製も可能で、それらも全て直接遷移型バンド構造を持つ。そのバンドギャップは 0.7eV(InN)から 6.2eV(AlN)に及ぶため、例えば三元混晶である InGaN に含まれる In や、AlGaN に含まれる Al の組成比を変化させることで近紫外域から遠赤外まで可視光全域をカバーすることができる(Fig.1-1)。この特性を生かすことで、可視光全体の波長をカバーする発光ダイオード(LEDs : Light-Emitting Diodes)や、レーザダイオード(LDs : Laser Diodes)の実現に向けて非常に有望な半導体材料であることが言える。それだけでなく、GaN は電子飽和度が GaAs のそれよりも大きく、AlGaN は負の電子親和力を持つこともわかっており III 族窒化物半導体は超高周波・高出力動作のトランジスタなどの次世代デバイスへの応用も期待されている。また、III 族窒化物半導体は物理的にも化学的にも安定で AlN や GaN は比較的熱伝導率が高い(AlN : 2.8W/cm·K, GaN : 1.3W/cm·K, GaAs : 0.5 W/cm·K)ので、他の化合物半導体に比べてより過酷な環境下での動作が可能になる。また、III 族窒化物半導体は As のような人体・環境に有害な元素を使用しないので、環境保全という観点からも非常に優れた材料であると言える。

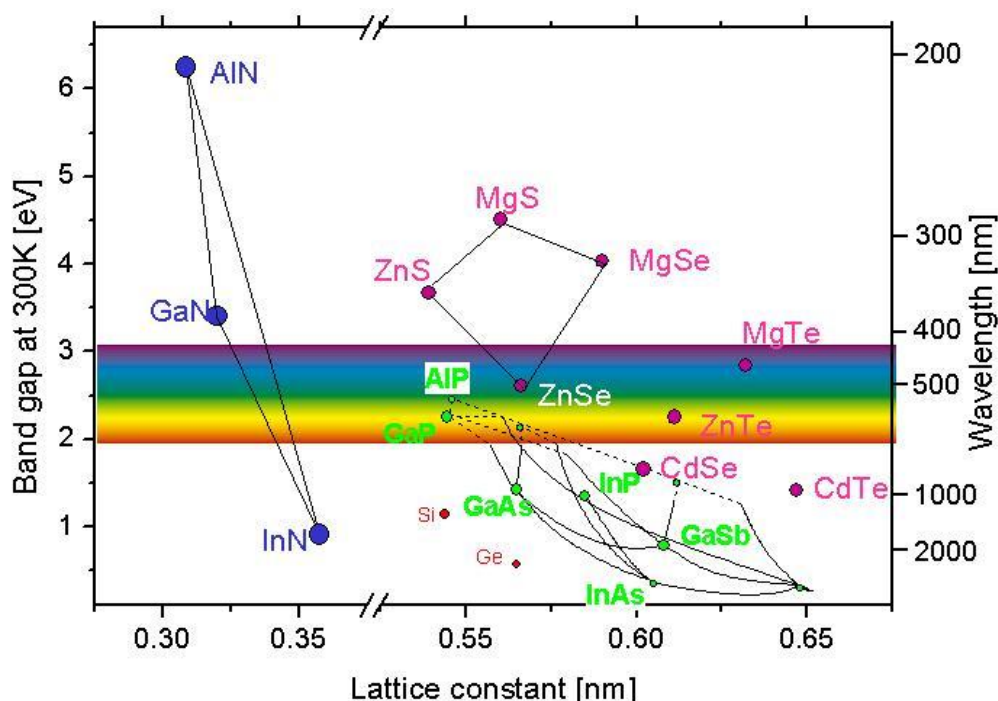


Fig.1-1 主な III-V 族化合物半導体，および IV 族半導体のバンドギャップと格子定数[3]

1.3 窒化ガリウム(GaN)

1.3.1 GaN の結晶成長における技術向上

III 族窒化物半導体の代表である GaN について，1960 年代後半から 1980 年代前半にかけて各種方法による結晶成長に関する研究がおこなわれてきた[4]．GaN はさまざまな長所を持つ半面，高品質な結晶成長が非常に難しく，GaN 基板結晶作製技術がまだ確立されていない現状においては異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長に依らざるを得ないのが実状である．この異種基板として古くから使用されてきたのがサファイア(α - Al_2O_3)である．1969 年にサファイヤ基板を用いてハイドライド VPE(HVPE)法により[5]，GaN の単結晶膜が得られ，これを用いて Maruska らによって光吸収の実験から GaN が約 3.4eV というバンドギャップエネルギーを持つ直接遷移型の半導体であることを初めて示した．その後 1970 年代後半には，ルミネッセンスなどの光学的性質の研究が盛り上がりを見せた．しかし，これらの GaN は表面の凹凸が激しく，クラックの多いものであった．1986 年，MOVPE 法による低温堆積緩衝層技術[6]が開発され，GaN の結晶性，電気的・光学的特性が飛躍的に向上した．その後，低温堆積緩衝層技術は GaN だけでなく，三元混晶である AlGaIn や InGaIn に対しても効果的であることが分かった．

1.3.2 p 型 GaN

史上初の p 型 GaN は、先述の低温堆積緩衝層を用いた MOVPE 法により成長された GaN 結晶に Cp_2Mg をドーパントとして Mg を添加し、その Mg を低速度電子線照射(Low energy electron beam irradiation : LEEBI)により 1989 年に初めて実現された[7]。その後、水素フリー雰囲気中で Mg ドープ GaN の熱処理により p 型 GaN を実現する方法が開発され[8]、p 型 GaN の大量生産が可能となった。

1.3.3 n 型 GaN

GaN への Si ドーピングは Sayyah らを始めとして[9]、試みられてきた。しかし、残留ドナー密度が高く、電気的特性は得られなかった。一方、低温堆積緩衝層を介して成長する GaN は高抵抗になってしまい、実際のデバイスに必要な低抵抗 n 型 GaN は得られなかった。そこで、MOVPE 法により低温堆積緩衝層を用いて結晶を高品質化し、 SiH_4 (または SiH_6)を添加することで Si 濃度を制御して抵抗値を制御することが可能になった[10]。

このような歴史をもって GaN の結晶性が飛躍的に改善され、p 型・n 型 GaN の電気伝導の制御が達成された。

1.4 GaN 系発光ダイオード(LED)

GaN 系半導体は禁制帯幅が十分大きく、バンド間遷移も直接遷移型であるので LED に非常に適した材料である。pn 接合型 GaN 系 LED は発光層に添加した不純物を発光中心として発光再結合させるバルク型と、不純物を添加せずにバンド間で再結合させて発光させる量子井戸(Quantum Well : QW)型の 2 種類に分類される。本研究では、より明るく鮮やかな発光が可能な QW 型 LED を採用した。QW 型 LED の特徴として、QW 発光層が超薄膜多層構造であり、膜厚の再現性、均一性など、MOVPE 結晶成長に置いて高精度の成長技術が要求される。しかし、結晶品質の優れた超薄膜 QW 層を成長させることができれば、発光効率を高めることも可能になり、高輝度 LED の実現が可能になる。InN と GaN の禁制帯幅はそれぞれ 0.7eV と 3.4eV である。そのため、InGaN の 3 元系混晶を用いることで Fig.1-1 に示すように近紫外から遠赤外までの発光が可能である。その発光波長は、In の組成比でもって変調させることができる。InGaN 量子井戸層(QW)と、GaN 量子障壁層(Quantum Barrier : QB)を交互に成長させることで多重量子井戸構造(Multiple Quantum Wells : MQW)が形成される。また、成長技術の発展により、高品質な GaN の上に成長させることができるようになったおかげで数原子層オーダーの超薄膜多層構造が可能になった。InGaN/GaN の量子井戸構造において InGaN 層の膜厚数 nm で成長させると量子サイズ効果が確認されている[11]。さらに、実際の LED 素子としてこの MQW 層を光らせるためには MQW 層の上に p-GaN 層を成長しなければならない。この p 型 GaN 層の導入に関して大きく関与した 2 つの研究が存在する。天野、赤崎らによって 1986 年に発表された

第 1 章 序論

Mg 添加 GaN, および電子線による p 型活性化処理技術[7]とその後, 中村らにより 1994 年に報告された Mg 添加 GaN 層の熱処理による p 型変換技術である[12]. これらの技術によって 1 カンデラ(cd)クラスの高輝度青色 LED が登場した. その後, 高輝度青緑色 LED や, 高輝度緑色 LED など窒化物系化合物半導体を用いた発光デバイスは飛躍的な進歩を遂げている.

1.5 InGaN/GaN MQW LED

InGaN/GaN MQW を用いた LED 構造について Fig.1-2 に示す. この MQW 層の InGaN 井戸層膜厚が数 nm の超薄膜にすることで量子サイズ効果が得られ, バンド間発光ではなく量子準位発光を可能にする. さらにこの LED では, InGaN 井戸層膜厚を厚くすることで, 井戸層内の量子準位に変化が起こり, より長波長の発光が得られる. また, InGaN 井戸層内の In 固相組成比を増加させることによっても, 禁制帯幅の大きさが InN 側にシフトするので長波長発光が得られる. つまり, 量子サイズ効果を実現する MQW 構造において, 長波長発光を目指す場合, InGaN 井戸膜厚を厚くする(量子サイズ効果が得られる範囲内)か, InGaN 井戸層の In 組成比を上げるかの 2 通りが考えられる. InGaN/GaN MQW を成長した後, その上に p-AlGaN を成長させる. これは, バンドギャップ大きい AlGaN 層を挟むことで電流の逆流を防ぐ働きを持っている. この障壁のおかげで, 電子と正孔の再結合効率が上がり, 高効率な発光を可能にしている.

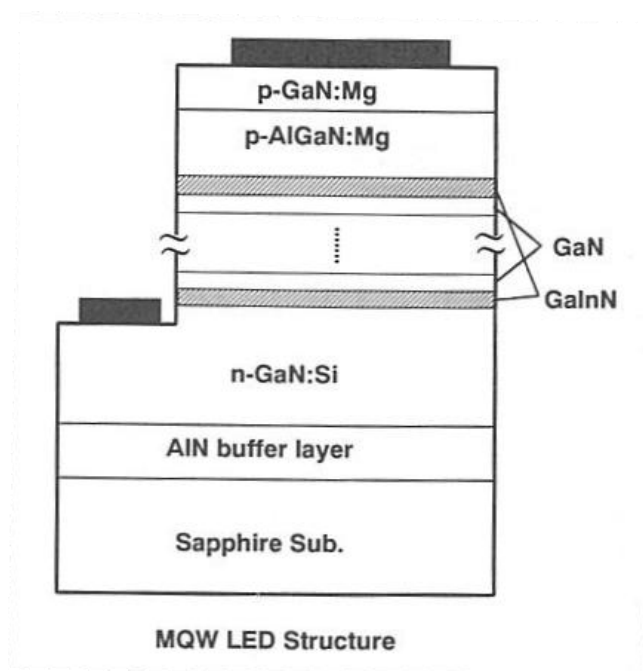


Fig.1-2 InGaN/GaN MQW を用いた LED 構造の模式図

第 1 章 序論

しかしここで問題なのがこの AlGaIn 層の成長条件である。AlGaIn は GaN や InGaIn よりも高温で成長しなければ高品質な結晶ができず、その昇温過程で発光層の InGaIn 井戸層内の In が脱離したりしてしまうことで InGaIn 井戸層の品質が低下してしまう。そういった構造的な要求から、高温に耐えうる InGaIn/GaN MQW の一層の高品質成長が望まれるのである。InGaIn 井戸層のさらなる課題として、相分離が挙げられる。これは、InGaIn 層内の In 組成比が面内および井戸層ごとに変わってくる現象である。Fig.1-3 に TEM で観察したその結果を示す[13]。Fig.1-3(a)に関して、InGaIn の面方向に In 組成比のばらつきが見られることが分かる。さらに Fig.1-3(b)からもわかるように、InGaIn 井戸層 5 層のうち、[0001]方向つまり成長方向に進むに従って InGaIn 井戸層内の In 組成比が下がっていることが分かる。また、カソードルミネッセンス(Cathode Luminescence : CL)による面内での発光波長の分布を Fig.1-4 に示す[14]。この図からもわかるように、同一平面内でも長波長と短波長つまり In 組成比の大きいところと小さいところに分離してしまっていることがわかる。このような多重量子井戸層内での In の組成不均一は未だ決定的な解決法は見つかっておらず、青色 LED などの商用デバイスでは「結果的に光ればいい」程度の精度で生産されているのが現状である。

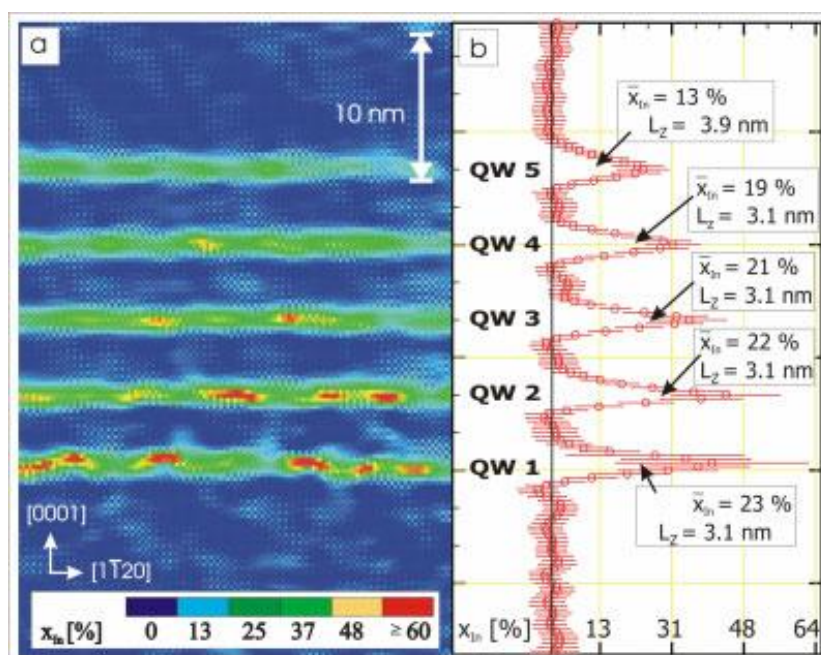


Fig.1-3 a) InGaIn/GaN MQW 構造の In 組成比分布

b) MQW 内の平均 In 組成比[13]

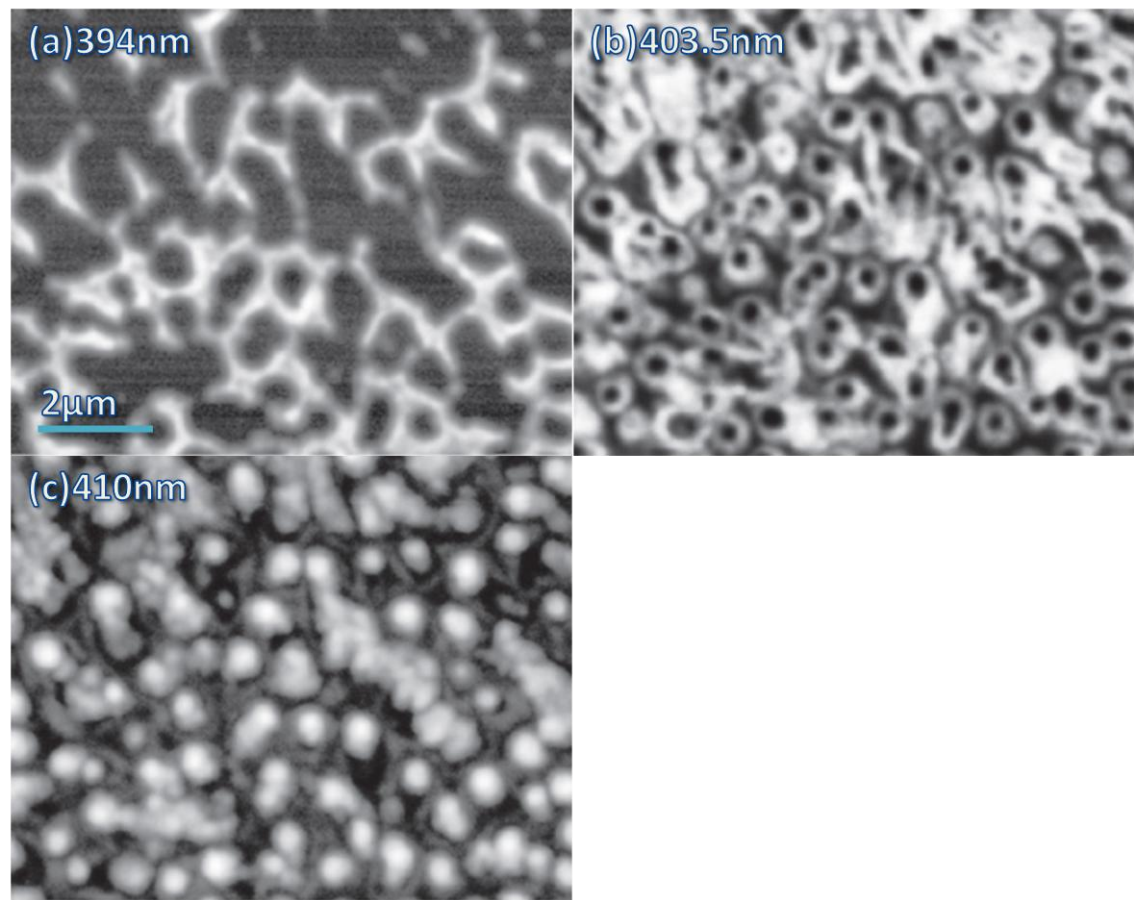


Fig.1-4 CL による各波長での発光の様子(左上の波長は観測波長)[14]

1.6 III 族窒化物半導体の結晶成長

III 族窒化物半導体の成長方法としては、前章で述べたように LPE 法, MBE 法, MOVPE 法が存在する. 中でも, MBE 法と MOVPE 法がメジャーな成長方法である. 以下にそれぞれ成長方法における特徴を示す(Table.1-3).

Table.1-3 MBE 法と MOVPE 法による結晶成長の比較

	MBE	MOVPE
製膜速度制御	◎	○
表面均一性	○	◎
成長時条件	△(超高真空)	○(大気圧 or 低圧)
界面急峻性	◎	○
大面積成長	△	◎
生産性	△	◎

1.6.1 分子線エピタキシー(MBE)

MBE は真空蒸着法的一种である。その真空蒸着法での化合物半導体の成長を可能にしたのは超高真空(Ultra-High Vacuum : UHV)技術の進展である。UHV 技術とは、 10^{-7}Pa 以下の到達残留圧力を実現する技術の総称で、MBE 成長には 10^{-9}Pa 以下のステンレス製真空槽が用いられるのが一般的である。これだけでは残留ガス分子が存在するので、さらにポンプ系の工夫やクライオパネルの利用などにより基板周辺の実効的な真空度を高くする努力が行われている。

MBE 成長の基本構成は基板結晶とそれに対向する分子線源である。分子線源は蒸発原料を入れるるつぼと、その過熱機構、および分子線を制御するシャッターによって構成されている(Fig.1-5)。分子線から放出された原料分子、原子が基板に到達して吸着し、結晶格子に取り込まれることによって成長が生じる。

MBE 成長は超高真空中における成長のため、質量観察(Mass Spectroscopy : MS)、反射高エネルギー電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED)など成長過程のその場(in-situ)観察が可能である。このため成長速度、不純物量、結晶品質などに関する制御性は非常に高く、原子層レベルで制御された超格子の成長が可能である。

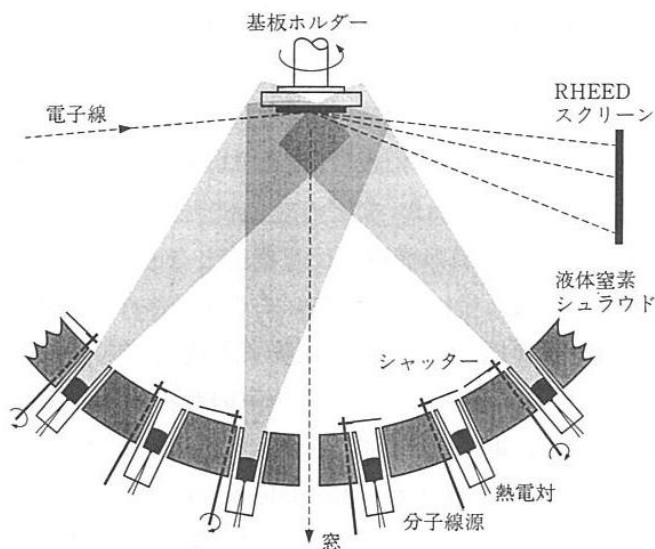


Fig.1-5 MBE 成長装置の基本構成 [15]

1.6.2 有機金属気相成長(MOVPE)

MOVPE は有機金属化合物と水素化物を原料として熱分解により、半導体薄膜を基板上に堆積させる化学気相堆積(Cheical Vapor Deposition : CVD)である。III 族窒化物半導体の場合、金属元素(III 族)の原料としてアルキル基($C_nH_m\cdot$)を有する有機金属化合物と、V 族元素である窒素を含む原料ガス(通常、アンモニア)を過熱された基板上に送り込んで基板上に成長を行う手法である。従来は MOCVD と呼ばれていたが、基板の結晶配向に合わせて成長するエピタキシャル成長の場合は MOVPE と呼ぶようになり、広く化学気相堆積を指すのみに使用する場合は MOCVD として区別している。本論文では、MOVPE を採用する。

1.7 本研究室における GaN 系材料選択 MOVPE 成長の取り組み

以上のように GaN 系デバイスは青色までの発光は実現されてきたが、赤や黄緑などの長波長発光は様々な障壁によりなかなか実現にこぎつけられていないのが現状である。そこで本研究室の塩田、富田らはこれらの問題に対する解決策の一つとして選択成長なる技術を導入した[16]。これは気相拡散・表面拡散効果に基づくものであり、原料にガスを使用する MOVPE 成長の特性を巧みに利用したものである。MOVPE 成長中、マスク上に降下してきた原料ガスは、マスク上は成長できないので、拡散長だけ移動して成長領域にもう一度降下する(気相拡散効果)、もしくは、表面拡散によってマスク上を横滑りして成長領域に到達することで成長領域での成長を行う。成長領域に流れ込んでくる原料ガスは、近傍のマスクで成長できずに跳ね返されたものが降下してくるので、近傍のマスクの大きさを制御することで原料ガスの成長領域への流量、つまり成長量を制御することができる。GaN、および InGaN の成長では、拡散長の短い表面拡散効果はマスク直近のファセット形成に寄与し、拡散長の長い気相拡散効果は成長領域の成長速度変調に応用することができる。Fig.1-6 のように、階段状のマスクを上下対称に作製し、2つのマスク間の溝の部分に GaN、および InGaN/GaN 多重量子井戸を成長させた。成長領域に流れ込む原料ガスの

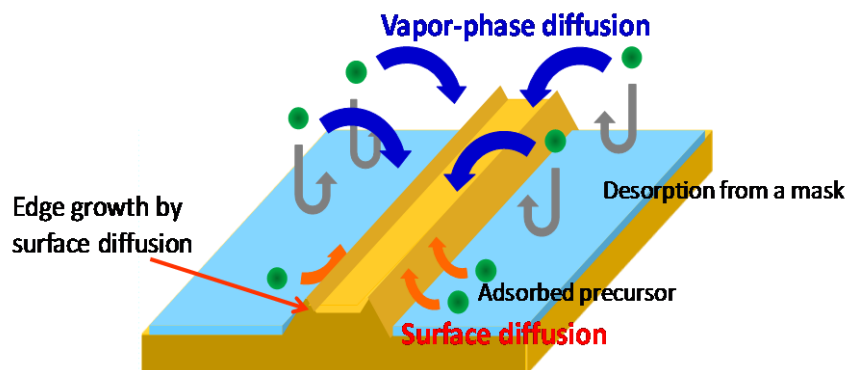


Fig.1-6 表面拡散と気相拡散の概略図

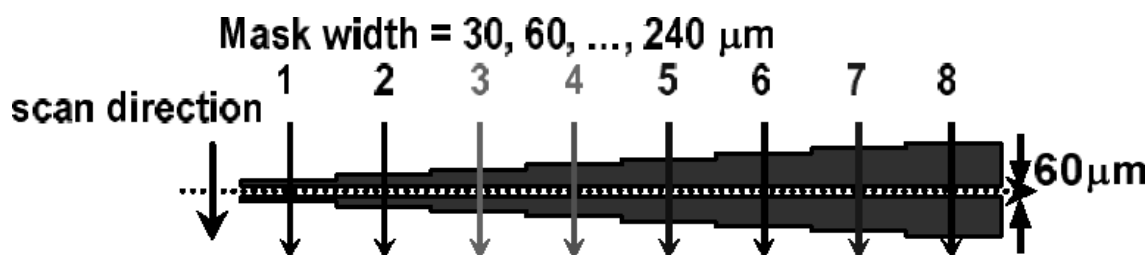


Fig.1-7 選択成長 SiO_2 マスクの模式図 [16]

量を SiO_2 マスクの大きさによって制御した $30\mu\text{m}$ ごとに大きくなるマスク幅にしたがって、成長領域に流れ込む原料ガスも増えるので成長速度が上がっていく。そうすることで、成長領域での InGaN/GaN 多重量子井戸内の InGaN 井戸膜厚が厚くなり、量子サイズ効果により発光波長を長波長に変調することができる。以上の原理を用いて、気相拡散効果を用いてモノリシック集積マルチカラー発光 LED を作製した。Fig.1-8 は InGaN/GaN 多重量子井戸の発光波長を見るために階段状マスクに挟まれた成長領域を蛍光顕微鏡で観察した写真である。本研究室で使用している蛍光顕微鏡は、励起フィルタ： 405nm ，ダイクロイックミラー： 430nm ，吸収フィルタ： 435nm である。励起光源水銀ランプより出た励起光を励起フィルタに通すことで 405nm 付近の光を透過しサンプルに照射し、ダイクロイックミラーにより反射光に含まれる励起光を反射させ、観測像から排除する。また、吸収フィルタにより 430nm 以下の蛍光を吸収することで、 InGaN/GaN 多重量子井戸からのみの発光を選択的に観測できる光学系を組んでいる。顕微鏡観察像 Fig.1-8 からわかるように、マスク幅が増大するにしたがってその成長領域での発光が長波長側にシフトしている様子が見える。また、マスク直近の成長領域では発光の偏りが見えるところもあり、これは表面拡散の影響でファセットが形成されて発光が見えなくなっていると考えられる。マスク幅が大きくなるに従って発光していない領域が広がるのは、表面拡散によってファセット形成に寄与する原料ガスがマスク幅の増大とともに増えていることがわかる。さらに、Fig.1-9 では、カソードルミネッセンス(Cathode Luminescence : CL)によるピーク発光波長の分布を示す。図中 1 から 4 とマスク幅が増加するに従って発光波長が長波長側にシフトしていったことが分かる。また、 In の取り込み速度がマスク幅に依存せずに一定であり、 InGaN 井戸層内の In の組成濃度は、マスク幅の増大に依存しないということも分かった。つまり、 InGaN/GaN MQW の選択成長において発光波長を変調させる因子となるものは成長速度のみで、結果として多重量子井戸層膜厚の変化によって発光波長シフトが発生すると考えられる。その結果、発光波長は 371nm から 438nm までの 67nm 発光波長シフトに成功した。

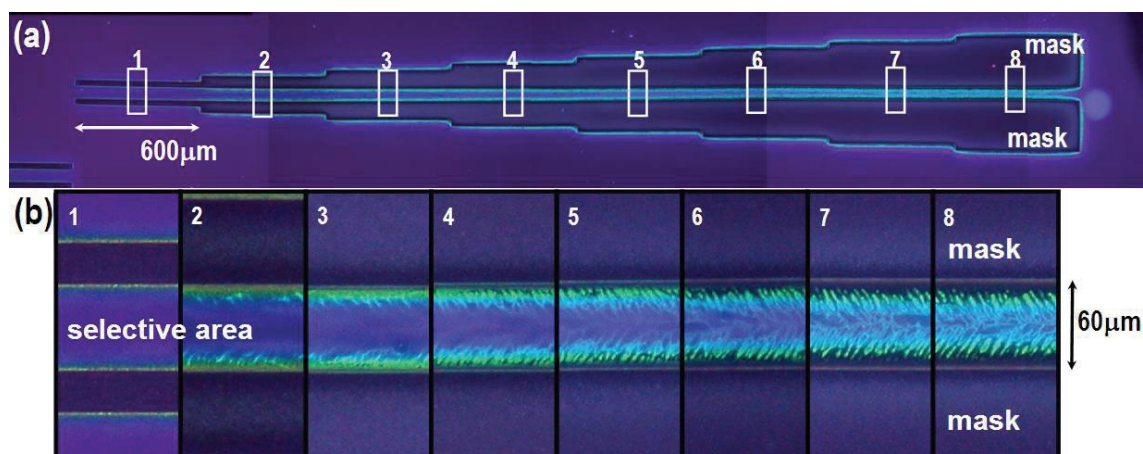


Fig.1-8 InGaN/GaN 量子井戸構造の蛍光顕微鏡像[16]

(a) 全体像(b) 選択成長領域を拡大した像

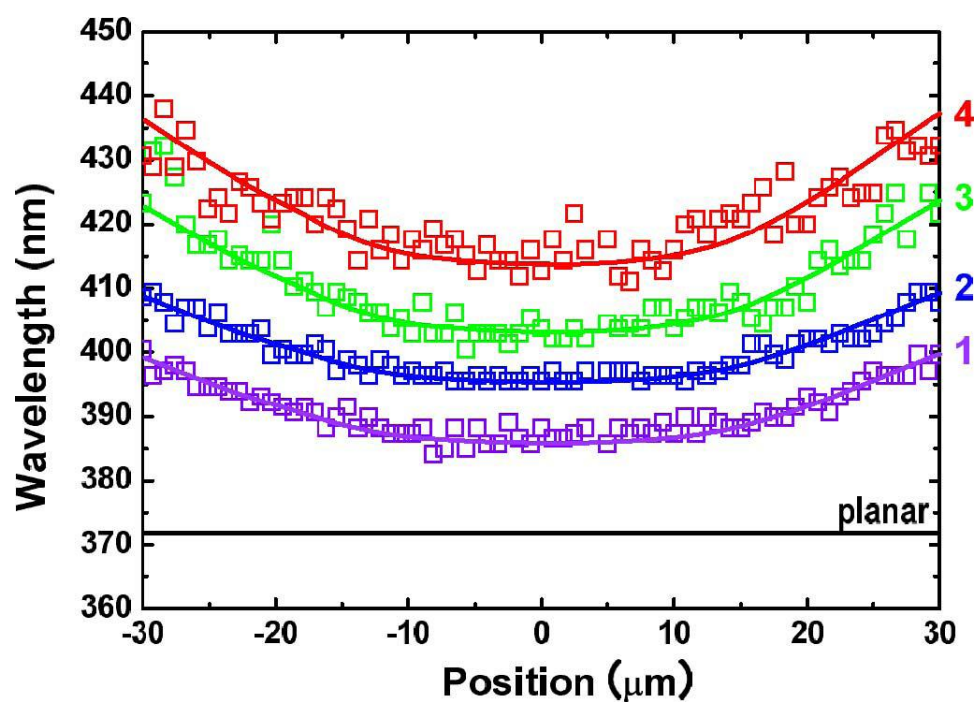


Fig.1-9 選択成長領域での CL ピーク発光波長(各グラフの番号は Fig.1-8 に対応) [16]

1.8 本研究の目的と構成

本研究では、モノリシック多色発光 LED の作製を目的とする。そのアプローチとして、一般的な c 面 GaN 上 InGaN/GaN MQW の平坦成長では、QCSE と呼ばれる効果によって長波長発光が妨げられてきていた。本研究室でこれまで行われてきた選択成長に関する研究も、この QCSE によって長波長での発光が困難であった。そのために、従来のモノリシック多色発光 LED では、発光波長変調幅が小さく、青色から黄色や緑色までの発光しか観測できなかった。そこで、本研究で用いた半極性面成長という技術を導入することで、この QCSE を抑え、さらなる長波長での発光が期待できる。さらに、本研究室で今まで培われてきた選択成長技術に関する知見を活用することで、Fig.1-10 のようなモノリシック多色発光 LED の実現を目指した。その作製手順として、まずは第3章において選択成長を用いずに平坦領域の InGaN/GaN MQW および LED 構造の発光波長変調について実験・考察を行うことで、InGaN 井戸層内の In 組成、および井戸層膜厚が成長条件によってどのように影響されるのかを調べた。その後、第4章および第5章において半極性面上の InGaN/GaN MQW および LED について実験・考察を行い、半極性面 GaN 上にモノリシックで多色発光可能な LED の作製を試みた。理論上は InGaN の In 組成比を変化させることで発光波長が可視光領域をカバーできるので、フルカラーLED の実現が期待できる。本研究の目的が達成されることで、現在、社会に出まわっている LED 素子の生産性能を新たな領域まで進歩させることができ、世界中の LED のさらなる省エネルギー化、低価格化を実現することができ、社会に大きく貢献できるのではないかと考えられる。

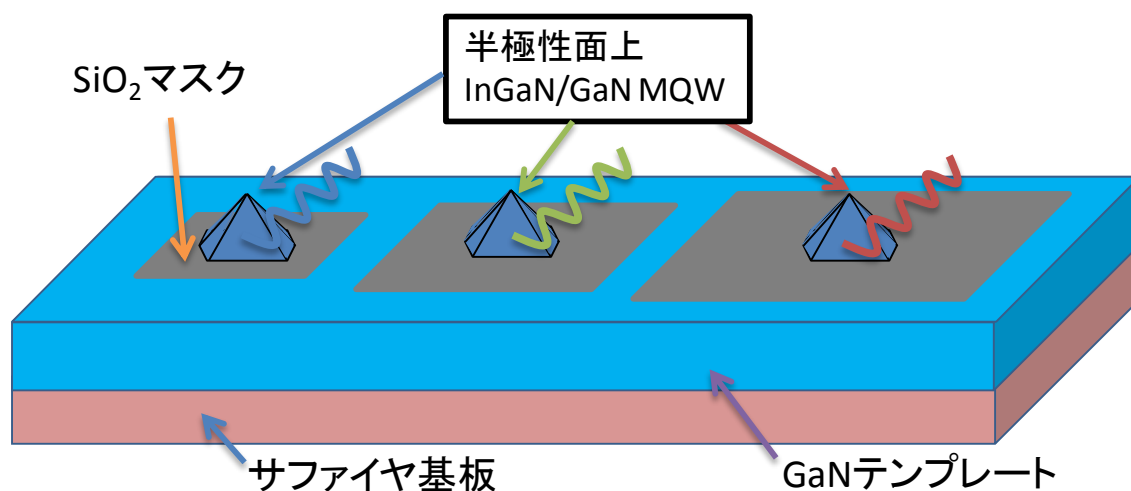


Fig.1-10 選択成長を用いたモノリシック集積半極性面マルチカラーLED 模式

第 2 章 実験・評価方法

2.1 概要

本章では、実際に GaN を始めとする III 族窒素化合物半導体がどのように作製されているのか、また GaN の結晶構造、光学的特性の評価方法について述べる。

2.2 有機金属気相成長(MOVPE)

MOVPE 成長は、原料に気体を使用しており堆積速度は原料供給量で制御する。また、混晶組成比は、供給する原料組成比(気体であるため分圧比)で制御することができる。また、成長速度を落とすことができるため急峻なヘテロ界面や pn 接合を容易に作製することができ、気相成長であるため原理的には高均一、大面積、多数枚成長が可能である。そのため実用化という観点から、LED や LD などの化合物半導体デバイスの大量生産に最も適した成長方法であると言える。本研究では、以上のような特徴を持つ MOVPE 装置を用いて実験を行った。Fig.2-1 に本研究で用いた AIXTRON 社製、減圧横型 MOVPE 装置、AIX200/4 RF-1719(東京大学 中野・杉山研究室 2 号機)の模式図を示す。使用する III 族の有機金属化合物は、Ga の原料としてトリメチルガリウム(Tri-Methyl-Gallium: TMG, $[\text{Ga}(\text{CH}_3)_3]$), In の原料としてトリメチルインジウム(Tri-Methyl-Indium: TMI, $[\text{In}(\text{CH}_3)_3]$), Al の原料としてトリメチルアルミニウム(Tri-Methyl-Aluminum, $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]$)である。アクセプタ不純物であるマグネシウム(Mg)の原料には Cp_2Mg (Cyclapentadienyli-Magnesium, $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$)を用いた。

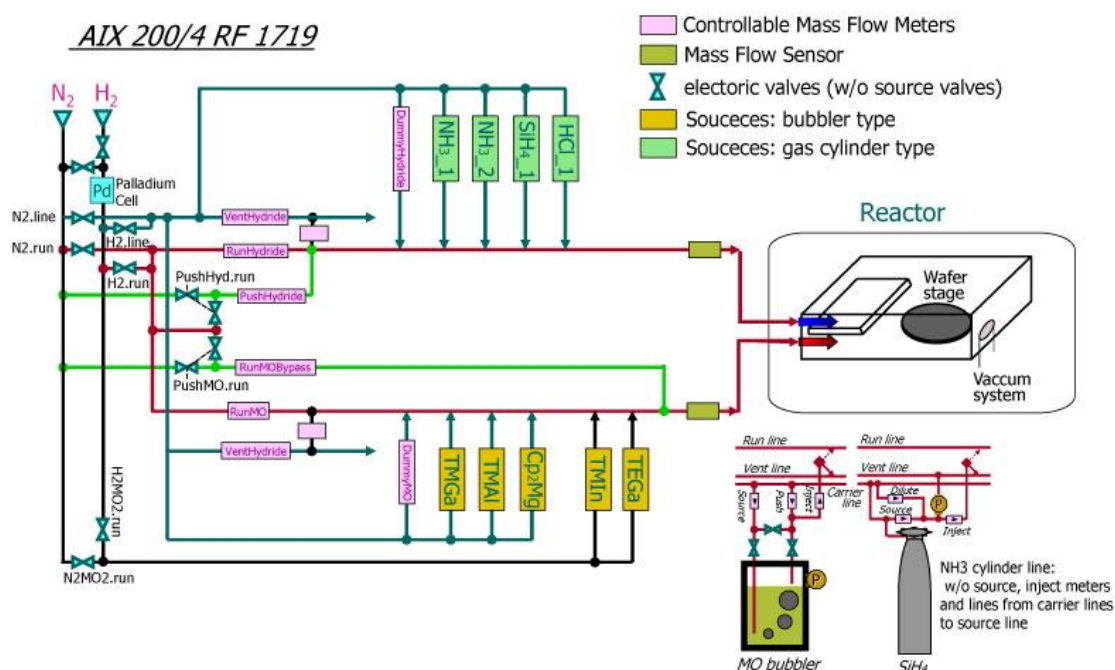


Fig.2-1 MOVPE 装置の模式図



Fig.2-2 MOVPE 装置反応炉の外観と Epitune の光入射位置

一方、V 族元素の原料ガスは、窒素の原料ガスとしてアンモニア[NH_3]を使用した。ドナー不純物であるシリコン(Si)の原料ガスにはシラン(SiH_4)を使用した。III 族原料ガスと V 族原料ガスを別々の供給ラインで反応管に供給し、基板上で流しこまれる。本研究で使用した反応管は横型 MOVPE 装置と呼ばれるもので、有機金属化合物と NH_3 はサセプタ直前まで分離して供給され、基板上で合流する。サセプタはその下に置かれ、均一性を向上させるため基板を回転させている。基板を設置するディスクの下には渦状に溝が入っているローテーションディスクがあり、そこに窒素または水素を流す。流し込まれた気体の流れによって、基板が回転する仕組みになっている。Fig.2-2 に本研究で用いた MOVPE 反応炉の外観を示す。左側から原料ガスが流入し、のぞき窓があるリアクタ部分を通り右側のポンプによって排気される仕組みである。本研究で用いた MOVPE 装置はサセプタの裏側からパイロメータで成長温度を計測しており、本論文での成長温度とはこの値を指す。また、表面からの観察装置として Luxtron 社の Epitune が設置されている。これは基板表面上から入射波長 950nm の光を入射することで表面温度と反射率のその場(in-situ)観察をすることができるものである。反射率を測定することによって成長速度や、表面状態を水死臆することができ、リアルタイムでの成長状態の把握ができるようになっている。具体的な例については、次章で紹介する。

2.3 GaN の MOVPE 成長

MOVPE で成長が可能な GaN は、ウルツ鉱構造および閃亜鉛鉱構造である。発光ダイオードやレーザダイオードとして実用化が進んでいるのはウルツ鉱構造であり、本研究ではこのウルツ鉱構造について論じる。実用化されている発光ダイオード基板で用いられてい

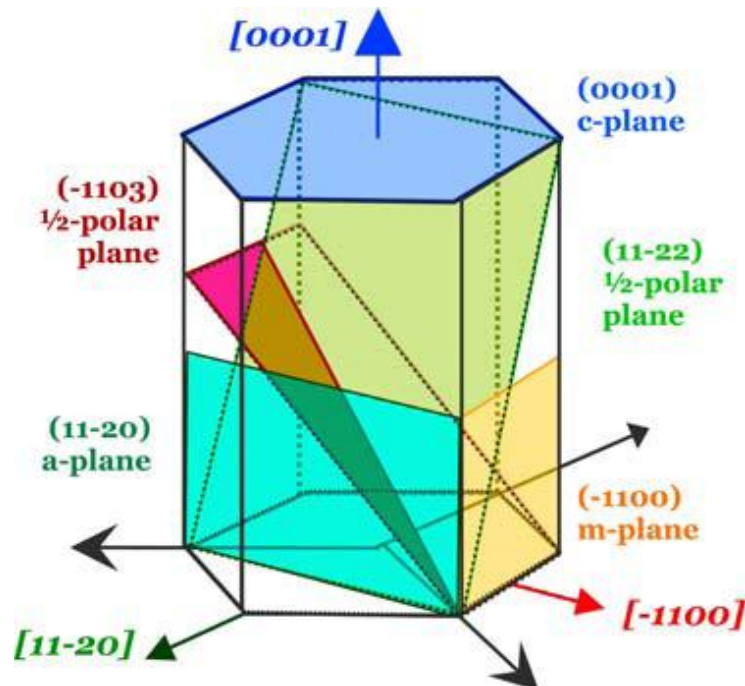


Fig.2-3 GaN の面方位と軸 [17]

るものはサファイヤ(0001)面および(11-20)面である．それぞれ C 面および A 面と呼ばれている．本研究でも，サファイヤ(0001)面を基板として実験を行っている．サファイヤ(0001)面上に GaN を成長させると GaN は[0001]軸(c 軸)方向に成長する(Fig.2-3)．C 面同士を比較した場合，GaN はサファイヤに対して約 16%，原子間ボンドの結合長が長くなっている．

そのため，格子定数不整が存在し，転位などの欠陥を発生して緩和する．特に初期段階では高密度の欠陥が存在してしまう．そのような状態で厚膜成長しても，クラックが発生しそれが GaN 膜中にまで伝搬してしまう．さらにピットなどの表面欠陥も多く，これらを制御するのは極めて困難であった．

そこで 1986 年に発表された低温堆積緩衝層技術はこの GaN 膜質を一変させることに成功した[6]．結晶品質だけでなく，表面は原子スケールで平坦であり，従来よりも格段に優れた GaN を得ることができるようになった．Fig.2-4 に本研究で行った低温堆積層を用いた GaN の成長時の温度変化と反射率の変化を示す．GaN テンプレート成長は以下の手順で行う．

1. サファイヤ基板を水素雰囲気中で高温(1100℃)アニーリングを行う．
2. 低温堆積層を成長させる(550℃)．
3. アンモニア+水素雰囲気中で GaN の成長温度である 1150℃まで昇温する．
4. 成長温度(1150℃)での成長を行う．

第 2 章 実験・評価方法

手順 1. は、サファイヤ基板に 1100℃において高温アニーリングすることによってエッチングが起こる。弱いステップの面積が最小になるようにエッチングが進み、安定なサファイヤ(001)面が残るようクリーニングを行う。この手順を踏むことにより、原子層レベルで平坦なサファイヤ基板を得ることができる。その上に手順 2. で低温堆積層を成長させる。ここで GaN の核成長が起こる。GaN の核発生は成長温度・時間の制御で再現性を得ることが難しいとされているが、Epitune で反射率を測定しその変化を制御することで再現性を向上させている。本研究で用いた GaN 成長において、ガス供給のための流量制御、温度制御、バルブ開閉、時間制御を制御シーケンスで自動的に行っているが、GaN 核発生の時間制御だけは手動で行うことで再現性の高い GaN 薄膜の作製ができるようになっている。低温堆積緩衝層堆積後、手順 3. アンモニア+水素雰囲気下でアニールを行う。このアニール条件によって出来上がりの GaN 結晶品質は大きく影響を受ける。Fig.2-5 に熱処理による低温堆積緩衝層の表面状態の変化の模式図を示す。適正な熱処理(b)では、結晶成長核が適度に存在するこの層上を自然 ELO(Epitaxial Lateral Overgrowth)的に GaN が成長する。この成長初期の ELO 横成長により、斜めに伸びた転位がぶつかり消滅することで 16%もの格子不整が大部分緩和される。熱処理不足(a)では、結晶成長核密度が高すぎて、得られる GaN の結晶品質は高くない。また、過度な熱処理(c)を行った場合、低温堆積緩衝層を全て昇華させてしまう。これらの現象は非常に微妙なものであり、温度、時間を精密に制御する必要がある。この過程を終えた後で手順 4. の GaN 成長を行う。ここでの温度は 1120℃である。この GaN 成長時には反射率にファブリーペロー振動が観測され、干渉パターンの周期 Δt から次式

$$r = \frac{\lambda}{n} \frac{1}{2\Delta t} \quad \dots(2.1)$$

により成長速度 r が算出される。ここで GaN の屈折率 $n = 2.4$ であり、 $\lambda = 950\text{nm}$ であるから Fig.2-4 より、その成長速度 r は約 $2\mu\text{m/h}$ と算出される。

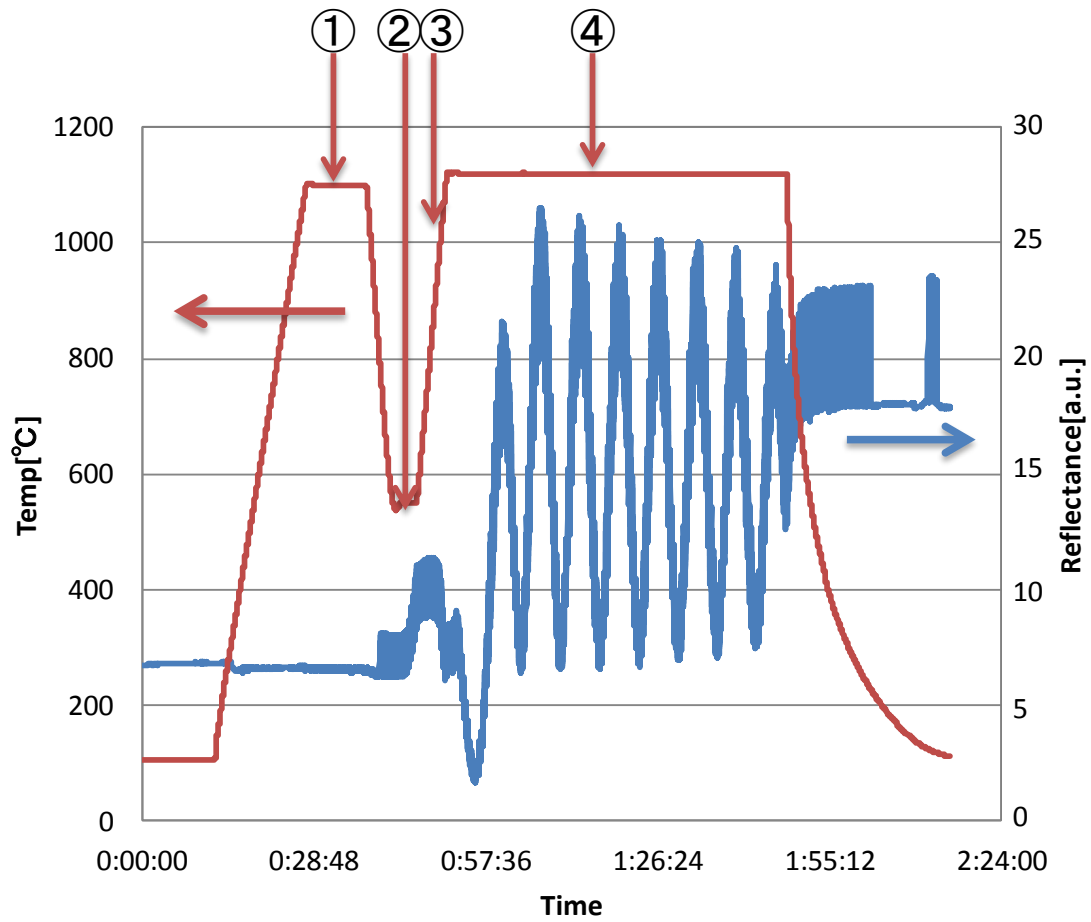


Fig.2-4 GaN template 成長時の成長温度と反射率変化
(手順 1~4.は図中の①~④に対応)

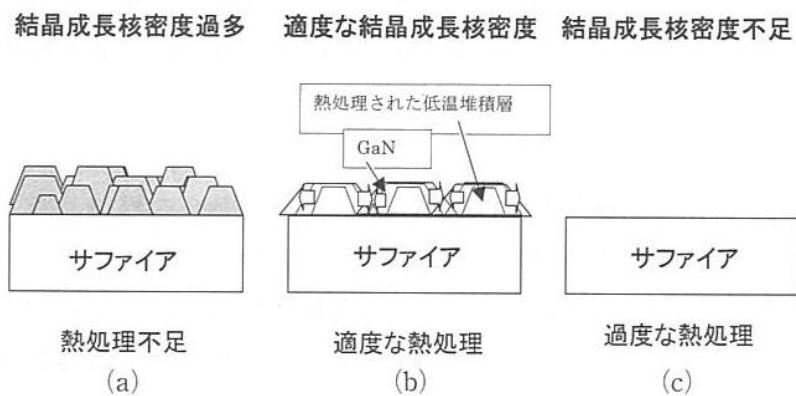


Fig.2-5 低温堆積層の熱処理条件と形態 [18]

2.4 測定方法

2.4.1 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)

原子間力顕微鏡は、走査型プローブ顕微鏡の一種であり、サンプルと探針の間に発生する原子間力を感知してその信号によって顕微鏡像を得る。分解能は探針の先端のサイズに依存し、数 nm を実現している。本研究で用いた AFM の測定方法は、コンタクトモードと呼ばれるものであり、探針の先端に当てたレーザの反射光をフォトダイオードで感知、測定する。探針の先端がサンプルに近づくと、原子間力によって探針の先端がサンプルに引き寄せられる。そこで探針がしなり、先端に当てていたレーザの受光強度が変化する。その変化を 0 に戻すようにフィードバックをかけながらサンプル上をなぞるようにスキャンしていく。この過程での制御情報によってサンプル表面の凹凸状態を観測することができる。

2.4.2 X 線回折装置(X-Ray Diffraction : XRD)

X 線回折装置は、X 線をサンプルに照射することでサンプル内の結晶格子内で回折を起こし、周期的な物質の結晶構造を調べる装置である。その回折条件は非常に単純で、

$$2d \sin \theta = \lambda \quad \cdots(2.2)$$

で表される。ここで λ は入射 X 線波長、 d は格子面間隔、 θ は回折角である。この条件を満たす時、入射された X 線が強めあって検出器に届く。Fig.2-6 および Fig.2-7 に X 線回折装置光学系および結晶回折のイメージ図を示す。具体的な解析については次章で述べる。また、本研究で用いた X 線ビーム半径は約 1mm 程度である。

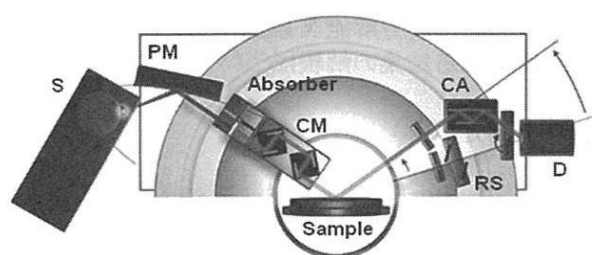


Fig.2-6 X 線回折光学系[19]

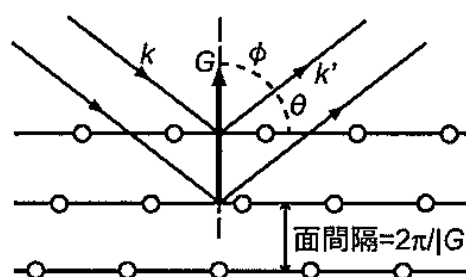


Fig.2-7 結晶回折のイメージ図[20]

2.4.3 μ PL

結晶成長後の光学的特性を調べる上で使用した μ PL(Micro-Photoluminescence)装置について述べる。ルミネッセンスは、系から熱放射以上に過剰に放出される放射と定義される。中でもフォトルミネッセンスは、光による励起のことを言う。光によって励起し、試料からのルミネッセンスを分光器に入れ、スペクトル分析を行う。本実験で用いた励起光は InGaN 系半導体レーザを用い、その波長は 406nm である。ディテクタは Si を用いており、さらに 420nm のローパスフィルターを装着しているので実際の測定可能範囲は 420nm~900nm である。以下に μ PL 装置の構成図を示す。InGaN レーザから入射された光は、顕微レンズを使い励起光を数 μ m まで絞ることができる。また、照射位置も顕微鏡によって定める事ができる。

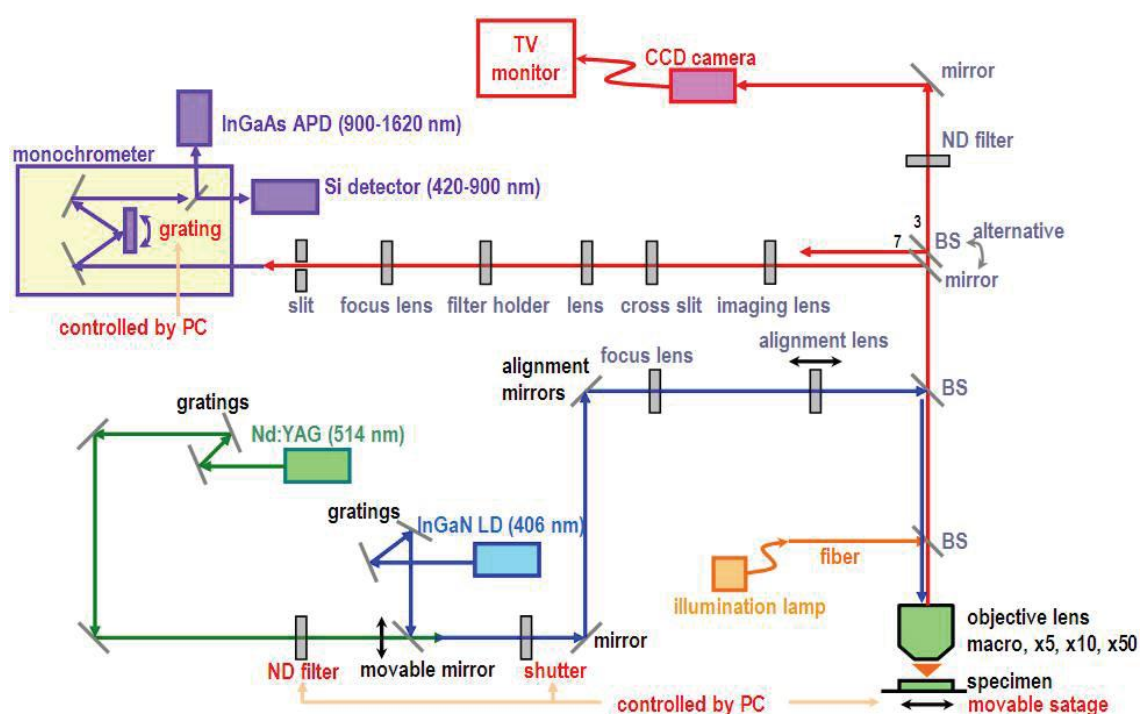


Fig.2-8 本研究で用いた μ PL 装置の構成図

2.4.4 Cathode Luminescence

前節で述べた μ PL 装置では照射スポットサイズが数 μm 程度までしか絞れないため、数 μm 以下のオーダーでの発光を測定するためにカソードルミネッセンス(CL)測定を行った。CL は、電子線励起による試料からの発光を見ることができる。測定には日本電子社製 JSM-7001F を用い、走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)も実装しているためルミネッセンス測定と同時に SEM 像を得ることも可能である。また、SEM と CL の制御系が連動しており、SEM 像を見ながら任意の位置でルミネッセンス測定を行うことができる。この測定手法の特徴は前述の μ PL に比べ格段に高い空間分解能が得られるということである。走査電子線を用いるためにキャリアの拡散長 100nm オーダーでルミネッセンスを測定することができる。特に窒化物半導体は直接遷移型であるがゆえに薄膜でも比較的大きな信号強度が得られる。深さ方向に対する分解能は入射電子線の加速電圧によって算出することができ、電子線侵入深さは数十 nm 程度と見積もられる。よって、キャリアの拡散長の影響の方が大きいと考えられる。また、加速電圧の制御によって電子線の侵入深さを変化させることができるので、任意の深さまで電子線によって励起させそこからルミネッセンスを測定することが可能である。Fig.2-9 に CL 測定の模式図を示す。

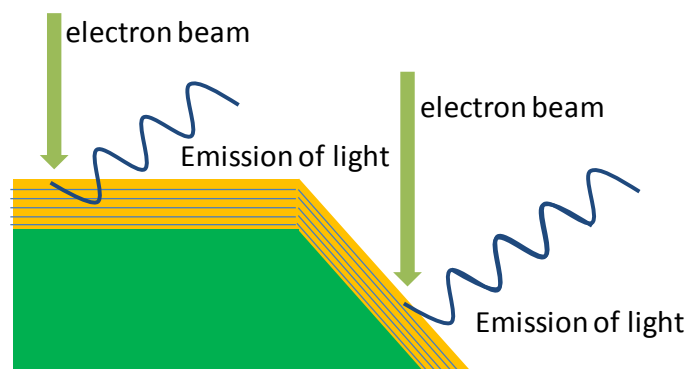


Fig.2-9 CL 測定の模式図

第3章 平坦成長における InGaN 系 LED 発光波長変調と結晶品質

3.1 概要

本章では，平坦成長における InGaN/GaN MQW を作製し，In 組成比や InGaN 井戸層膜厚などを変化させてそれが及ぼす発光波長や強度，結晶品質を調べた．さらに LED 構造を作製し，発光を評価した．

3.2 GaN の最適条件成長の評価

III 族窒化物半導体デバイス，LED や LD などの性能において基板となる GaN テンプレートの質は重要な役割を担っている．また，GaN 成長時の最適温度は非常にシビアな条件を満たさなければならず，かなりの高精度での MOVPE 成長が要求される．そこで本節では，反応炉の状態が変化した後成長条件が変わってしまっ，そこから高品質な GaN 成長条件に至るまでの過程を以下に示す．

3.2.1 GaN 成長中観察

Fig.3-1 に作製した GaN テンプレートの構造図を示す．

ライナーチューブやローテーションディスクを交換した場合など，リアクターの状態が変化すると GaN の成長条件が変わってしまう．そこで，必ず行わなければならないのが，成長条件の最適化である．その際に非常に重要になるのが反射率変化である．第2章で述べたように，本研究を行った MOVPE 装置には EpiTune が装着されているので，成長中の結晶状態をリアルタイムに観察することができる．その情報によって成長中の状態をおおまかに推測することができる．さらに，成長後の評価方法として XRD およびノマルスキ顕微鏡による測定を行った．今回，サファイヤ基板上への GaN テンプレート成長は以下の手順で行った．

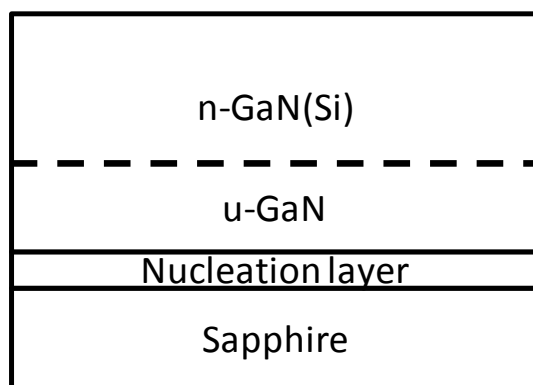


Fig.3-1 GaN テンプレートの構造図

第3章 平坦成長における InGaN 系 LED 発光波長変化と結晶品質

1. サファイヤ基板を水素雰囲気中で高温(1120℃)アニーリングを行う。
2. 低温堆積層を成長させる(550℃)。
3. アンモニア+水素雰囲気中で GaN の成長温度である 1150℃まで昇温する。
4. 成長温度(1150℃)での成長を行う。

参考データとして、反応炉内の状態変化前の最適化された GaN の反射率変化、および温度変化を示す。

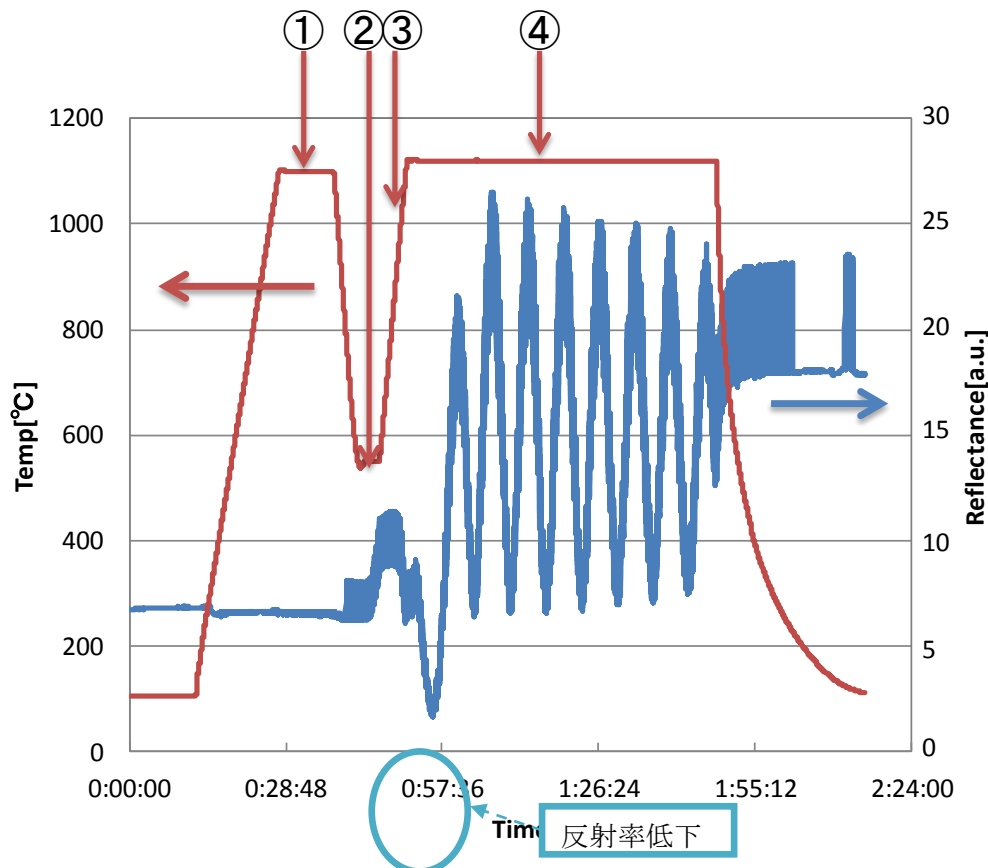


Fig.3-2 GaN 最適成長条件下の温度と反射率変化
(手順 1~4.は図中の①~④に対応)

GaN 成長では、手順 2.において、反射率が 1.7 上がってから次の手順に進むことで、再現性の確立が難しい低温堆積層の成長の再現性を確保している。その後、手順 3.により NH_3 雰囲気下でアニーリングを行うことによって 3 次元成長を起こさせている。この段階で GaN にファセット面を出させて転位を消滅させることで転位密度を低下させている。その後、手順 4.に進み、GaN テンプレート層を成長させている。ここで注目したいのが手順 3.のアニーリングによって起こる反射率の低下である。これは、GaN のファセット面が出てくる 3 次元成長が起こることにより、表面が荒れてしまうことで反射率が低下していると考えられる。その後、反射率は上昇していき、やがてファブリー・ペロー振動を起こす。

3.2.2 GaN 成長後の表面観察・評価

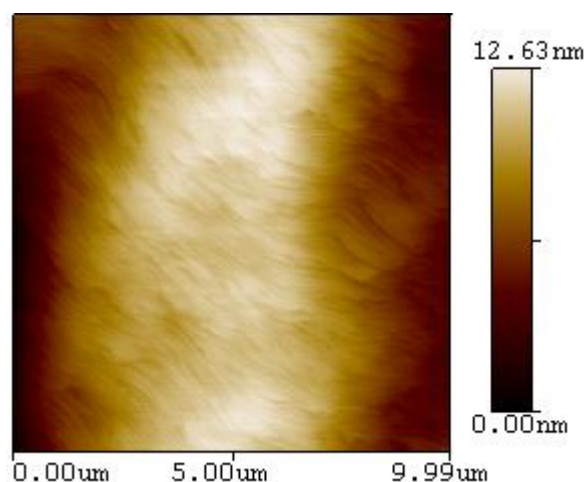


Fig.3-3 GaN 最適成長条件下の AFM 像

Fig.3-3 に AFM によって観察した GaN テンプレート表面画像を示す． Fig.3-3 からわかるように，表面に細かな溝が形成されている．これは原子ステップと呼ばれるもので，原子層レベルで表面が階段状になっていることがわかる．このようにきれいな原子ステップが現れる時，GaN 表面は高品質な成長が進んでいると言える．この時の平均高さ(二乗平均平方根：Root mean square：RMS)は，2.77nm となっている．この RMS という指標も，表面の粗さを評価する基準として非常に重要である．

また，表面を直接見るという AFM 像の他に，より高分解能に結晶品質を評価するために XRD による測定も行った．その具体的な手法について述べる．XRD を用いて巨視的な結晶学的構造評価は，モザイク性評価とも呼ばれ，0.1～数 μm 程度の大きさの結晶が集合して膜を形成している GaN の結晶状態を評価するものである． Fig.3-4 に XRD による反射強度の測定結果を示す．また，Table.3-1.に，各測定面における半値幅を示す．今回，XRD による評価面として対称面の(002)面および，非対称面である(-102)面を測定した．この 2 つの面で測定することによって，GaN の c 面成長方向と面方向の原子配列のばらつきを評価することができる．本研究室のこれまでの最良データでは，GaN の(002)面での半値幅は 250arcsec，(-102)面での半値幅は 350arcsec 程度である．

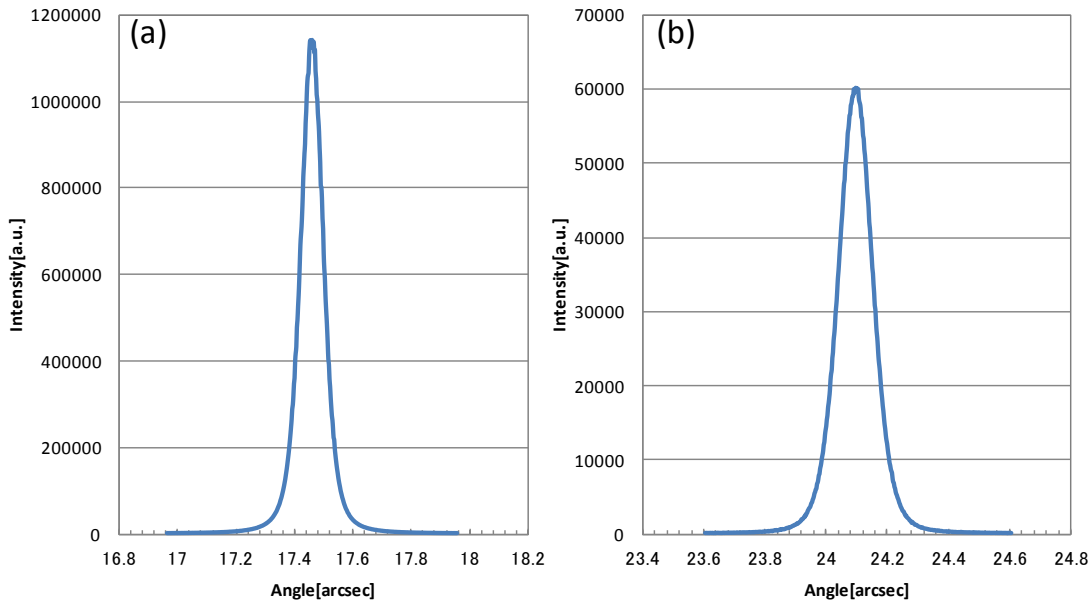


Fig.3-4 XRD 測定による反射強度
(a) : (002)面, (b) : (-102)面

Table.3-1 最適条件下 GaN の XRD 測定による各面での半値幅結果

FWHM of X-Ray Rocking Curve	(002)面	(-102)面
最適成長 GaN	326.988°	464.004°

3.2.3 GaN の成長条件最適化

リアクター内の状態が変化した後,以下の条件(Table.3-2)で GaN を成長させると Fig.3-5 のような反射率変化が見てとれた. ちなみに, この Sample A の成長条件は, 上記のリアクター状態変化前の最適成長条件と同じである.

Table.3-2 Sample A の成長条件

Sample A	時間 [sec]	温度 [°C]	TMG 分圧 [mbar]	NH ₃ 分圧 [mbar]	V/III 比
Nucleation	約 210	550	0.03688	80.5	2183
GaN	2400	1120	0.04710	80	1698

しかしながら, Fig.3-5 を見てもわかるように, 低温堆積層成長時の反射率低下以後の反射率の上昇が遅く, GaN テンプレート成長時のファブリーペロー振動の反射率も低くなっている.

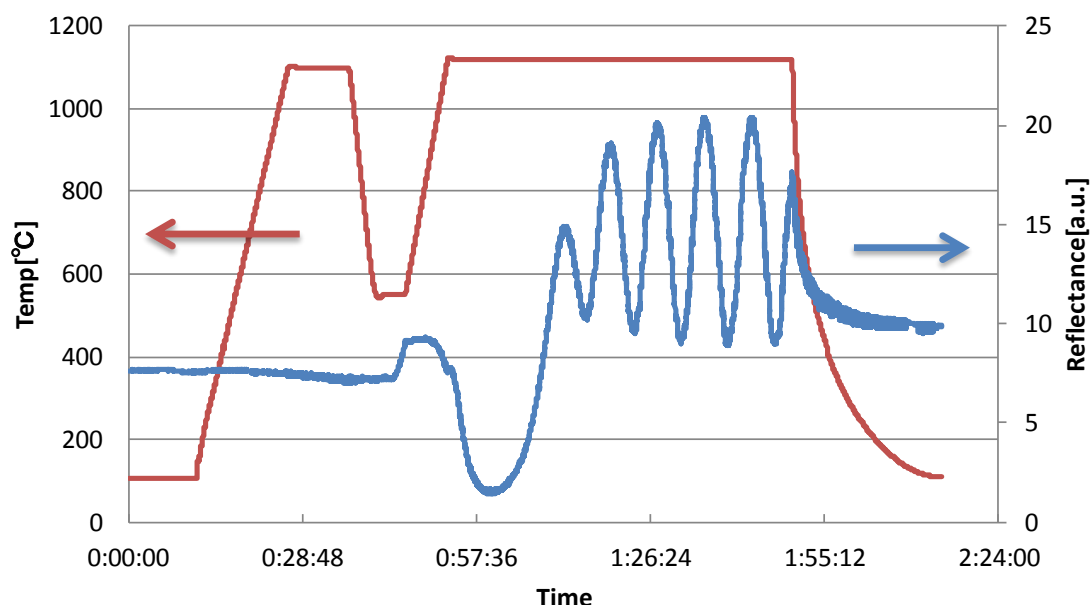


Fig.3-5 Sample A における成長中反射率変化

ここで考え得るのが、低温堆積層成長が不十分であった可能性である．そこで Sample B では、TMG 分圧を 2 倍にすることで低温堆積層成長を促した．

Table.3-3 Sample B の成長条件(赤は Sample A から変化した値)

Sample B	時間 [sec]	温度 [°C]	TMG 分圧 [mbar]	NH ₃ 分圧 [mbar]	V/III 比
Nucleation	約 210	550	0.73717	80.5	1091
GaN	2400	1120	0.04710	80	1698

Fig.3-6 に示した Sample B における反射率変化からもわかるように、明らかに低温堆積層成長の反射率低下、およびその後の反射率上昇が急峻になっている．TMG 流量を増やしたことで、サファイヤ上の 3 次元成長が Sample A よりも促進され、より良い GaN の成長条件になっていることがわかる．ここで、Sample A、および Sample B それぞれの AFM 像 (Fig.3-7) と XRD 半値幅 (Table. 3-4) を示す．AFM 画像からもわかるように、両サンプルともに、原子ステップが観測される．また、それぞれのサンプルの RMS は 1.8673 (Sample A), 1.7082 (Sample B) となっており、表面粗さの点で低温堆積層成長の改善で GaN テンプレート成長の改善が達成されたと言える．また、XRD 測定半値幅では、(002) 面、(-102) 面ともに改善が見られ、特に (-102) 面では劇的に結晶性が改善された．この非対称面反射測定では、表面の結晶の配列のばらつきを見ており、これが低温堆積層成長の最適化により GaN 表面での成長が改善されたことを意味している．

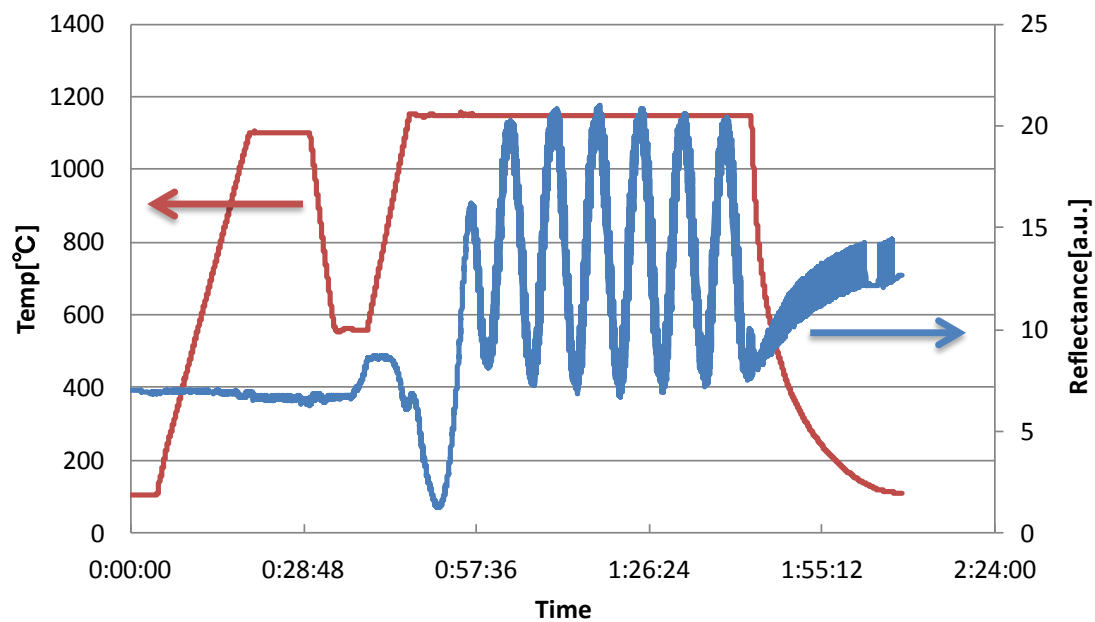


Fig.3-6 Sample B における成長中反射率変化

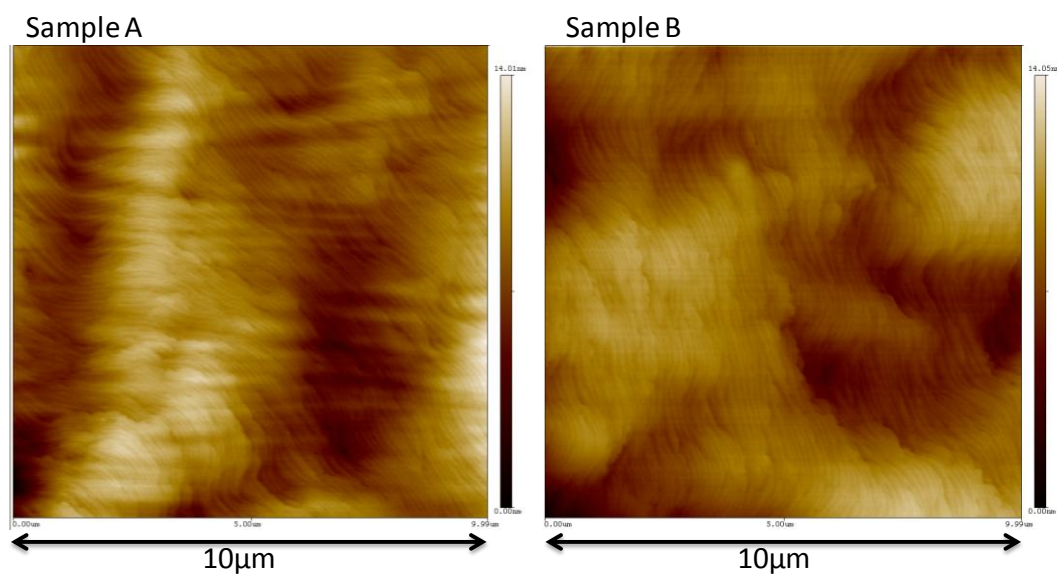


Fig.3-7 Sample A および B の AFM 像

Table. 3-4 Sample A および B の XRD 測定半値幅結果

FWHM of X-Ray Rocking Curve	(002)面	(-102)面
Sample A	554.292°	729.18°
Sample B	432.684°	263.124°

第 3 章 平坦成長における InGaN 系 LED 発光波長変化と結晶品質

本研究では、さらなる成長条件最適化を目指して、低温堆積層成長と GaN 成長の間のアンモニア+水素アニーリングの条件を調整し、GaN テンプレートの結晶性を評価した。具体的には、TMG 流量を減らし、ファセット面形成を促した。反射率の変化を Fig.3-8 に示す。今回の実験では、アニーリング中の各原料ガス流量はランプアップしているため、成長条件は記載しない。また、結晶性の変化のみを比較するため、GaN の成長は途中で止めた。AFM による測定では、RMS が 1.0479nm と表面粗さは最も小さいものになっている。さらに、XRD 測定半値幅では、(002)面、(-102)面ともに最小を達成した。

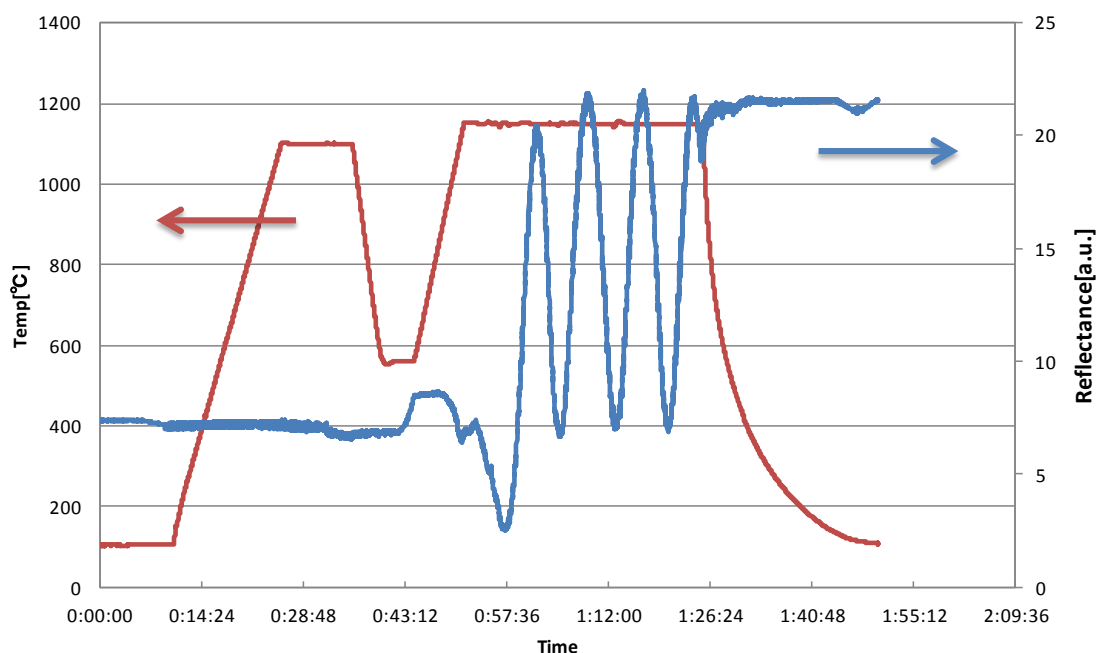


Fig. 3-8 Sample C の成長中反射率変化

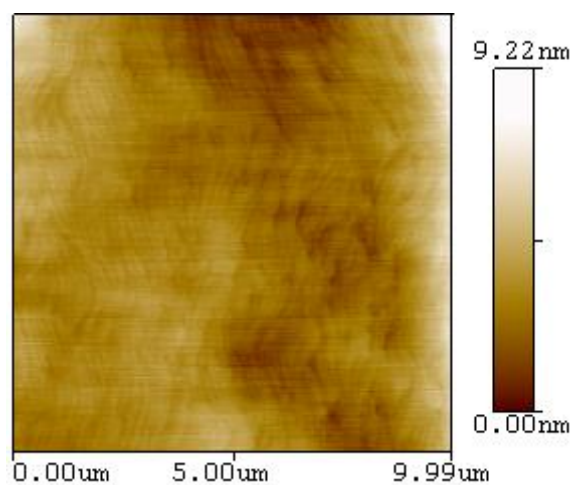


Fig.3-9 Sample C の AFM 像

Table. 3-5 SampleC の XRD 測定半値幅結果

FWHM of X-Ray Rocking Curve	(002)面	(-102)面
Sample C	346.716°	237.42°

以上のように，GaN の成長条件は非常にシビアであり，リアクターの状態が変化しただけで大幅に成長条件が変化してしまう．絶えず良好な結晶状態の GaN を成長するためにも GaN 成長を総合的に理解し，成長中に何が起きているかを把握することでよりの確な最適化が行える．

3.3 平坦成長における InGaN/GaN 多重量子井戸の発光波長変調

InGaN/GaN 多重量子井戸において，In 組成比や，膜厚の制御など様々な要因によって発光波長を変調することができる．なかでも本節では，平坦成長での発光波長変調を目的とした実験を行った．最終的な目標としてのデバイスは，LED 構造になるが，その前に n-GaN 上に InGaN/GaN 多重量子井戸(MQW)を製膜し，その特性を評価することから始める．本節での実験結果を受けて，次節で LED の作製に進む．

まず，模式図(Fig.3-10)のようなサンプルを成長させる．下地 GaN の成長条件は上記の最適化されたものであり，MQW の井戸層および，バリア層の成長条件を様々に変化させて成長を行った．

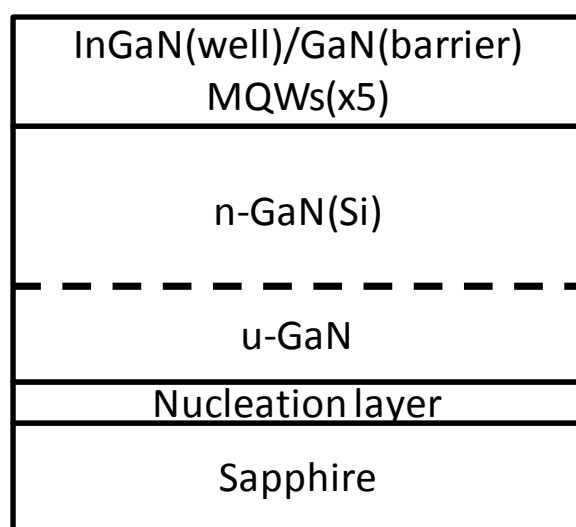


Fig.3-10 InGaN/GaN MQW サンプルの模式図

3.3.1 実験・評価方法

本節では，InGaN/GaN MQW を様々な条件で成長させ，光学的評価を行った．InGaN 系多重量子井戸 LED の長波長発光実現にあたって，定性的なアプローチとして以下の 2 つが挙げられる．

- i : 井戸層内の高 In 組成
- ii : 井戸層膜厚の厚膜化

アプローチ i に関して，InGaN 成長中は同一原料ガス分圧において低温になればなるほど In の取り込みが進むことが分かっている．また，MOVPE 成長のシーケンスであるレシピ上で TMI の流量をコントロールすることでリアクター内の TMI 分圧を上げることでも TMI 組成比の向上が狙える．また，アプローチ ii に関しては，成長時間を長くすることで達成できると考えられる．以上の 2 つのアプローチをふまえ，平坦成長での長

第 3 章 平坦成長における InGaN 系 LED 発光波長変化と結晶品質

波長発光を実現すべく、実験を行った。しかしながら、この 2 つのアプローチそれぞれに障害が存在する。まずアプローチ i に関して、InGaN 井戸層内での In 組成比が高くなると、GaN バリア層に挟まれた InGaN 層内のひずみが大きくなり、欠陥や転位が発生しやすくなってしまふ。また、アプローチ ii に対しての障害は、量子サイズ効果の限界、つまり臨界膜厚の存在である。量子井戸の井戸膜厚が厚くなるとその分だけ価電子帯の量子準位と伝導帯の量子準位が近づくので低エネルギーな発光、つまり長波長での発光が可能になる。しかし、この膜厚が厚すぎると量子準位が生じる限界の厚さ：臨界膜厚を超えてしまうのでバンド間発光になってしまう。以上の様な性質を踏まえたうえで InGaN/GaN MQW 発光の長波長発光を目指した。

量子井戸からの発光波長を長波長化することだけでなく、その結晶性も大いに重要である。発光デバイスを作製する場合、膜厚数 nm の井戸層から目に見えるほどの発光を実現しなければならない。そこで量子井戸の結晶品質が低いと、当然微弱な発光しか実現できない。そこで本節では、PL により、発光波長だけでなく強度を測定することで、結晶性の評価を行った。PL の測定は全て室温で行った。

また、PL だけでは評価しきれない構造解析手法として XRD による 2θ 測定を行った。これはサンプル表面に対して In 組成比、バリア層、および井戸層の膜厚が推測できる。以下の手順でそれぞれの値を特定する。

In 組成比算出方法

XRD の 2θ 測定では、InGaN 井戸層 1 層と GaN バリア層 1 層を合わせた厚さしか断定することができない。これは XRD 測定を行った場合、周期性を持ったものしか反射強度を強めあう、つまりフリンジが出る条件を満足できないために、井戸層 1 層とバリア層 1 層をひとまとめにして量子井戸内で周期的な構造をとることでフリンジを出すことができるからである。したがって、XRD 測定の結果だけでは一意に InGaN 井戸層の厚さや In 組成比を断定することができない。そこで、①XRD 測定によるピーク位置からの算出と②成長速度・成長時間からの算出の 2 つを照らし合わせることによって実際の InGaN 井戸層の厚さや In 組成比を算出しようと試みた。

①XRD ピーク位置からの算出

Fig.3-11 に XRD による反射強度測定結果を示す。 θ_{InGaN} および、 θ_{GaN} がそれぞれ InGaN と GaN の結晶回折によるピークである。InGaN のピークは、左にあるほど In の組成比が高い InGaN になり、右にあるほど In 組成比の低い InGaN になる。

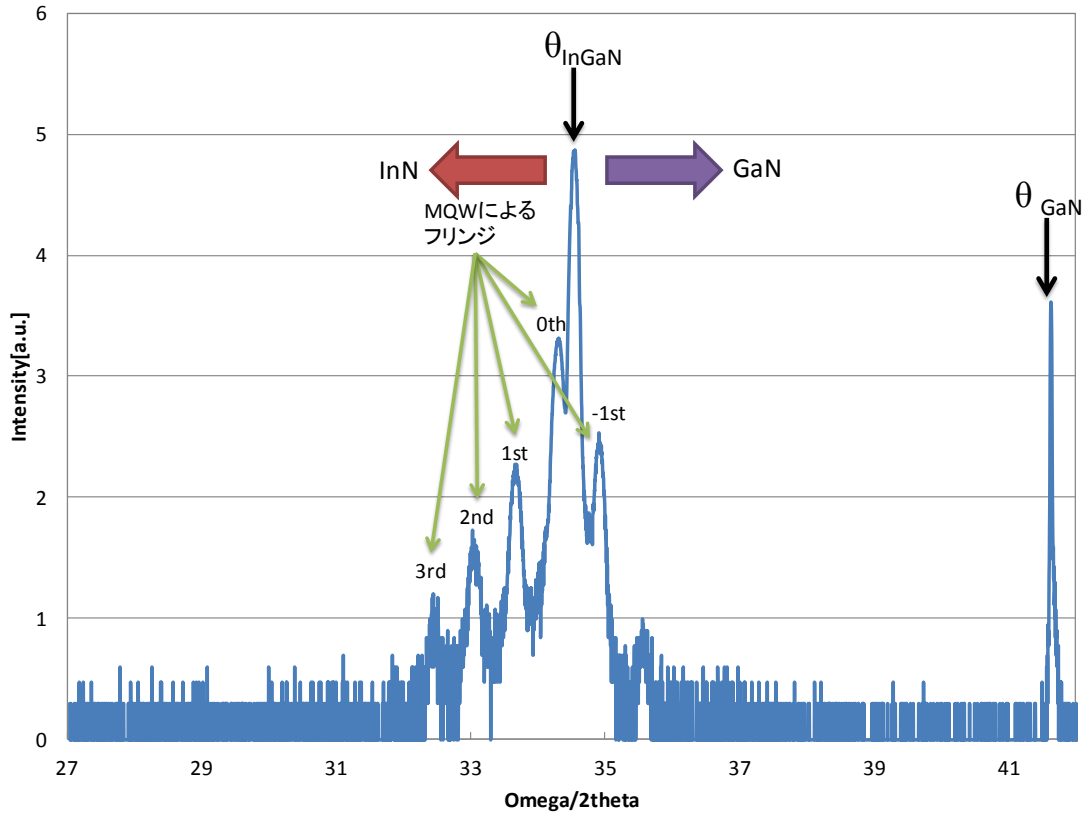


Fig.3-11 XRD による反射強度測定結果

まず，測定したサンプルの InGaN の格子定数を求める．しかしこの値はあくまで井戸層 1 層とバリア層 1 層が 1 セットになったものの中での In 組成比を反映したものであり，実際の InGaN 井戸層内の組成比を反映したものではない．

測定した InGaN，および GaN のピーク位置は，アライメントなどの関係上ずれてしまっているので以下の式(3.1)のように修正する． $fixed\theta_{GaN}$ は固有値である．

$$compensate\theta_{InGaN} = (fixed\theta_{GaN} - \theta_{GaN}) + \theta_{InGaN} \quad \cdots(3.1)$$

$compensate\theta_{InGaN}$ は次式に代入することで InGaN の格子定数 c を算出する．

$$n\lambda = 2c \sin \theta \quad \cdots(3.2)$$

ここで， θ にラジアン変換した $compensate\theta_{InGaN}$ を， n に 1 を， λ は測定 X 線波長(3.081196nm)

を代入する．ここで算出された InGaN の格子定数は GaN と InN の間でどの程度の割合で In 組成比が存在するのかを以下の式(3.3)で決める．

$$\%(In\ in\ MQW) = \frac{c_{InGaN} - c_{GaN}}{c_{InN} - c_{GaN}} \quad \cdots(3.3)$$

第3章 平坦成長における InGaN 系 LED 発光波長変化と結晶品質

式(3.3)の $\%(In\ in\ MQW)$ の値は一意に決まる。

しかし、この値では井戸層内の In 組成比、および井戸膜厚は算出できていない。そこで、井戸層 1 層 + バリア層 1 層をひとまとめとしてその中の井戸層の膜厚の割合を $Ratio1(InGaN / total)$ 、井戸層内の In 組成比を x_1 で表すとすると次の(3.4)のような式ができる。

$$x_1 = \frac{\%(In\ in\ MQW)}{Ratio1(InGaN / total)} \quad \cdots(3.4)$$

②成長速度・成長時間からの算出

本実験での MQW 成長中の原料ガス供給シーケンスは Fig.3-12 のようになっており、TMG とアンモニアは供給しっぱなしで TMI のみ on-off を切り替えることでヘテロ界面を実現している。

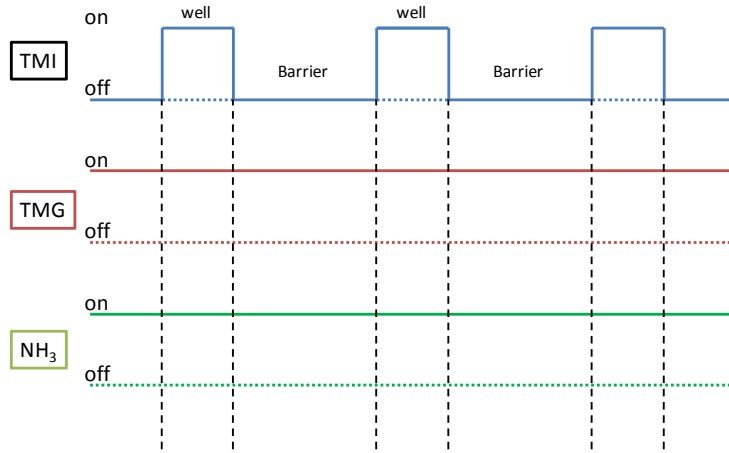


Fig.3-12 MQW 成長中の原料ガス供給

ここで InGaN 井戸層内の In 組成比を x_2 とおく。するとその組成比を表した井戸層は $In_{x_2}Ga_{1-x_2}N$ と表される。ここで、MQW 成長中に Ga は常に一定速度で成長し、井戸層成長時のみ TMI 供給により成長速度が増加すると考える。するとその成長速度はバリア層成長時の速度を R とすると、

$$R + R \cdot \frac{x}{1-x} = \frac{R}{1-x} \quad \cdots(3.5)$$

で表すことができる。井戸層成長時間を t_w 、バリア層成長時間を t_B とすると、それぞれの膜厚および井戸層 1 層とバリア層 1 層を足し合わせた膜厚は、以下のように表される。

$$thickness\ of\ well = R \cdot t_B \quad \cdots(3.6)$$

$$thickness\ of\ barrier = R \cdot t_w \cdot \frac{1}{1-x_2} \quad \cdots(3.7)$$

第 3 章 平坦成長における InGaN 系 LED 発光波長変化と結晶品質

$$total\ thickness = R(t_B + \frac{t_w}{1-x_2}) \quad \dots(3.8)$$

この total thickness は、XRD の測定値から一意に決まる値である。以上から井戸層 1 層 + バリア層 1 層をひとまとめとしてその中の井戸層の膜厚の割合を $Ratio2(InGaN / total)$ を出すことができ、

$$Ratio2(InGaN / total) = \frac{R \cdot t_w \cdot \frac{1}{1-x_2}}{R(t_B + t_w \cdot \frac{1}{1-x_2})} \quad \dots(3.9)$$

ここで①と同様に、 x_2 は以下のように表せる。

$$x_2 = 1 + \frac{t_w}{t_B} \left(\frac{1 - Ratio2}{Ratio2} \right) \quad \dots(3.10)$$

以上式(3.4)、式(3.10)より Ratio1、および Ratio2 を同じ値として 0 から 1 まで変化させてそれぞれの x_1 、 x_2 が最も近くなるように Ratio1、および Ratio2 を設定することで XRD 測定結果と成長速度・成長時間から井戸層内の In 組成比を推定することができる。

3.3.2 結果

MQW 成長時の成長条件を Table. 3-6 に示す。以下はすべて MQW 内の井戸層 1 層の成長条件を示したものであり、成長後のサンプルはこの層が 5 層積まれているということになる。便宜上、成長をおこなったサンプル番号も記載する。

Table. 3-6 成長サンプル条件

Sample #	成長温度 [°C]	成長時間 [s]	TEG 分圧 [mbar]	TMI 分圧 [mbar]	TMI 分圧比[%]	V/III 比
2770	780	60	0.0232	0.0106	31.4	4242
2764	745	60	0.0232	0.0106	31.4	4242
2765	710	60	0.0232	0.0106	31.4	4242
2747	780	90	0.0232	0.0106	31.4	4242
2762	745	90	0.0232	0.0106	31.4	4242
2763	710	90	0.0232	0.0106	31.4	4242
2813	780	90	0.0233	0.0145	38.4	3808
2812	780	60	0.0233	0.0145	38.4	3808
Barrier	780	315	0.0295			6182

(1) PL 発光測定

井戸層の成長条件を様々に変化させることで PL の発光がどのように変化するかを測定する。

(a) 温度依存性

まず、井戸成長温度が PL 発光に与える影響について述べる。

TMI 分圧比、井戸層成長時間をそれぞれ 31.4%と 60 秒に固定し、井戸層の成長温度を 710°C, 745°C, 780°C と変化させて PL 発光を観測した。その測定結果を Fig.3-13 に示す。Fig.3-13 から、成長温度が低くなればなるほど発光波長が長波長側にシフトしているが、発光はブロードになり、さらに強度は落ちていることが分かる。低温成長によって高 In 組成を実現できてはいるが、本研究の本来の目的である長波長領域での高輝度発光はこのままでは実現し難いと言える。

そこで、次に井戸層膜厚を厚膜化することで、高輝度長波長発光実現を試みた。今回も 710°C, 745°C, 780°C と温度を変化させて PL 発光を測定した。結果を Fig.3-14 に示す。Fig.3-13 と Fig.3-14 を比較して、それぞれの成長温度での PL 発光は、成長時間が長くなるにつれ発光が長波長側にシフトしていることが分かる。しかし、710°C 成長では、非常にブロードな発光になってしまっており、LED として要求される発光を得られないことが分かった。低温成長における厚膜化によって引き起こされる発光強度低下は、以下の要因が考えられる。InGaN/GaN MQW において、井戸層にあたる InGaN 層は、バリア層である GaN よりも格子定数が大きい。その格子定数の差が歪みを生むが、InGaN 井戸層の膜厚が厚くなるにつれ、歪みの大きさが大きくなる。歪みが大きくなってしまうと発光効率が下がってしまう。そのため、井戸層を長時間成長させると発光は長波長側にシフトするが、発光強度が下がってしまうという現象が現れると考えられる。このピエゾ電界と QCSE については次章で詳しく述べる。また、各 PL 発光スペクトルに見られる、長波長側に出ているピークであるが、これは InGaN 井戸層の本来のバンドギャップからの発光ではなく、結晶内に不純物や欠陥が起因して起こる発光である。当然、高輝度高効率発光を実現するためにはこの余計なピークを出現させないためにも結晶性の向上は欠かせない。

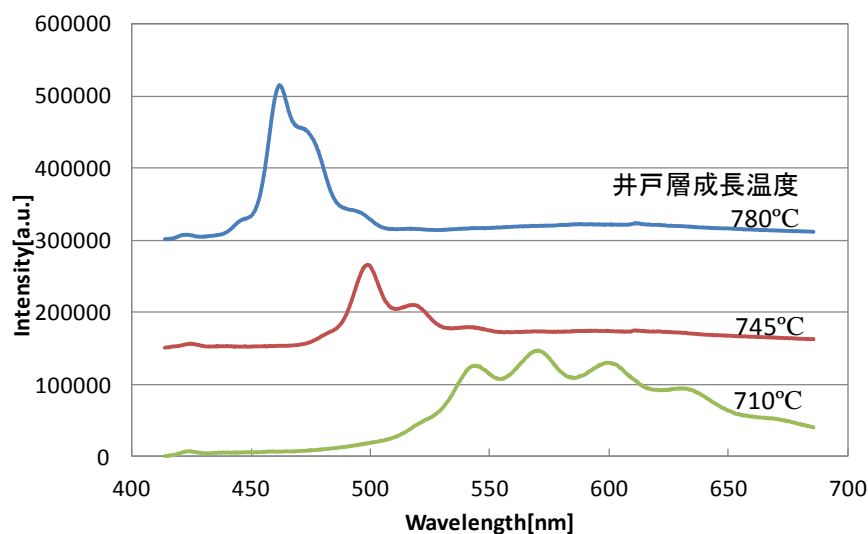


Fig.3-13 井戸成長時間 60 秒における，温度による PL 発光変化

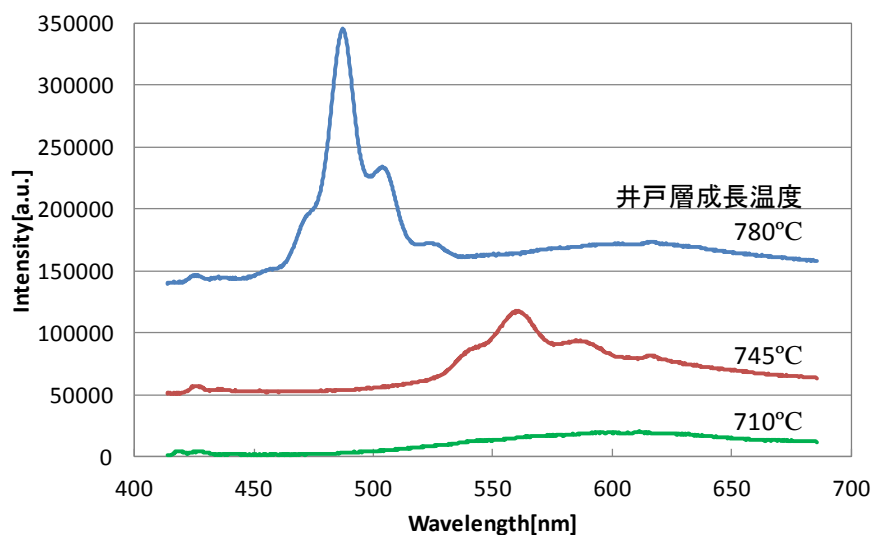


Fig.3-14 井戸成長時間 90 秒における，温度変化による PL 発光変化

Table.3-7 発光ピーク波長(Fig.3-13, Fig.3-14)

	成長温度[°C]	ピーク波長[nm]
60s成長	780	460
	745	496
	710	566
90s成長	780	485
	745	557
	710	なし

第 3 章 平坦成長における InGaN 系 LED 発光波長変化と結晶品質

(b)TMI 分圧依存性

次に，高 In 組成比 InGaN 井戸層成長のために，MOVPE 成長時の TMI 分圧を変化させることで PL 発光強度がどう変化するかを測定した．TMI 分圧をおよそ 1.4 倍，TEG と TMI の分圧 TMI 比{TMI 分圧/(TEG 分圧+TMI 分圧)}を 31%から 38%まで引き上げて成長を行い，PL 測定を行った．今回，井戸層成長時間は 60 秒および，90 秒で行った．TMI 分圧を変化させることで発光強度がどのように変化するか，より正確に把握するために，最も発光強度が大きい条件であると思われる 780℃成長で実験を行った．その結果を Fig.3-15 に示す．井戸層成長時間 60 秒では，発光ピーク波長に変化はあまり見られず，発光強度は下がった．また．90 秒成長では，発光ピーク波長は長波長側にシフトしたが，発光強度が下がってしまった．以上のことからわかるように，井戸層内の In 組成比を上げると，発光波長は長波長側にシフトするが発光強度は下落してしまう．これは，InGaN 井戸層内の In 組成比が増加することにより GaN バリア層との格子定数差が大きくなり，歪みや欠陥が生じてしまうことで発光強度の低下を招いていると考えられる．

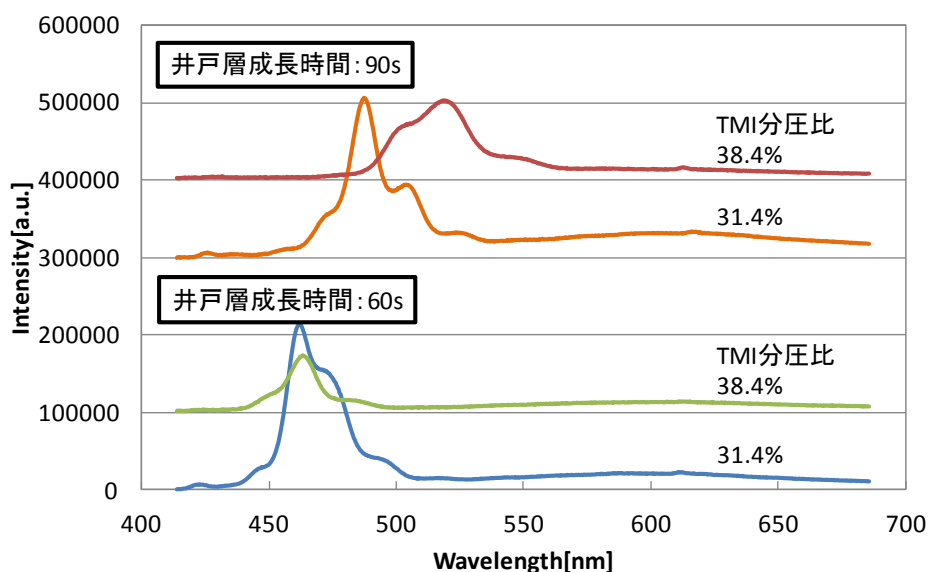


Fig.3-15 TMI 分圧変化による，PL 発光変化

Table.3-8 発光ピーク波長(Fig.3-15)

780℃成長	TMI 分圧比[%]	ピーク波長[nm]
90s	38.4%	516
	31.4%	485
60s	38.4%	460
	31.4%	460

以上の結果より, InGaN/GaN MQW からの長波長発光を実現するためには, 高 In 組成, および井戸層膜圧の厚膜が必要であったがそのどちらも実現しようとするとう結晶性が悪くなってしまう, これらの関係はトレードオフになってしまうということが確認された. 結晶性の向上には, 結晶中に生じる歪みの制御が不可欠である. これは, GaN および InGaN 結晶内に歪みが生じると, 電気陰性度のバランスが崩れてしまい, 結晶内部に電界が生まれてしまう. 生まれた内部電界によって MQW 内の InGaN 井戸層で再結合するはずだった電子と正孔が井戸層内で偏在してしまう. 電子と正孔の電荷は逆なので, 井戸層内でお互いに離れて偏在してしまうため, いざ再結合しようとしても波動関数の重なりが内部電界がかかっていない状態よりも少なくなってしまう, 結果として発光効率が低下してしまう. 本研究ではその解決案として, 半極性面成長を提唱している. 詳細は次章で述べる.

(c)アニーリングによる効果

InGaN/GaN MQW を様々な条件で成長することで, PL 測定での長波長発光実現へ様々な課題が見えてきた. ここでは, 実際に LED を作製するにあたって避けては通れない高温状態にさらすことで InGaN/GaN MQW にどのような影響があるのか, 実験を行った. InGaN 系 LED 作製の場合, 本実験で用いた MQW 構造の上に AlGaIn 層, および Mg ドープの p-GaN 層を成長する. この AlGaIn 層, p-GaN 層の成長条件が 1000°C 付近の高温成長になるので, 710~780°C で成長された MQW 構造がその後の高温成長によっていかなる影響を受けるのか, LED 作製過程においては非常に重要な事項である. 今回, RTA(Rapid Thermal Annealing)を用いてアニーリングを行った. 使用したサンプルは井戸成長時間を 90 秒に固定し, 710°C, 745°C, 780°C のサンプルをそれぞれ 1050°C 1 分アニーリングした. Fig.3-16 にアニーリング前後の PL 測定結果を示す. 全サンプルにおいて, 発光強度は上昇した. しかし 780°C 成長サンプルでは, アニール後に発光ピーク波長は短波長側に動いてしまい, かなりブロードな発光となってしまうことがわかる. また, 745°C 成長サンプルではアニール後に 560nm 付近でピークが観測されたが, 長波長側に不純物や欠陥による発光が見られる. MQW が高温になると結晶状態に具体的にどのような変化が起こっているのか推測することは難しいが, MQW のみの成長よりも LED 構造として AlGaIn 層や p-GaN 層をさらに成長することは容易ではないことが推測される.

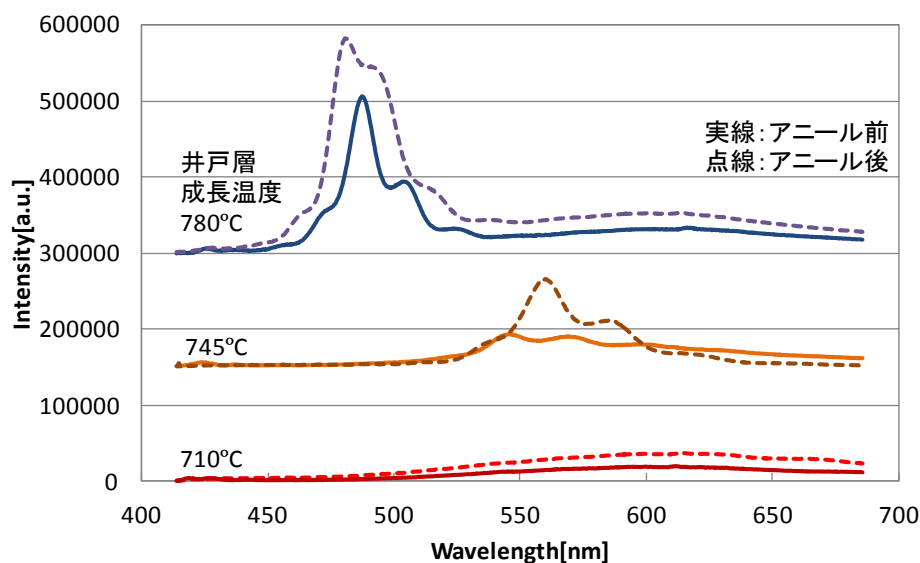


Fig.3-16 1050℃1 分アニーリング前後での PL 発光変化

Table.3-9 発光ピーク波長(Fig.3-16)

成長温度[℃]		ピーク波長[nm]
780	アニール前	485
	後	479
745	前	557
	後	556
710	前	なし
	後	なし

(2)XRD 測定

PL 測定によって、成長した MQW がどのように発光するかを定性的に比較したが、より詳細に MQW の構造を比較するために XRD による測定を行った。手法は先述したとおりであり、サンプル番号は Table.3-6 に対応する。表内の細字は実験時の数値で実際の値を示す太字での数値は上記の算出方法から導いた推算値になっている。Tabl.3-5 から PL 測定の結果と同様の見解が得られる。まず、同一井戸層成長時間での温度依存性であるが、60 秒、90 秒ともに In 組成比が向上している。さらに、MQW 成長中は TEG の分圧は一定であり、井戸層成長時のみ TMI の分だけサンプルに降る製膜種は増えるので、温度が低い方が、井戸層が厚くなっていることも説明できる。また、同一温度での井戸層成長時間依存性を見ると、ほぼ同じ In 組成比を維持しながら膜厚のみが厚くなっていることが分かる。よって、井戸層成長時間 60 秒と 90 秒では In 組成比は変わらずに膜厚制御ができていることが分かった。

第 3 章 平坦成長における InGaN 系 LED 発光波長変化と結晶品質

Table.3-10 XRD 測定による各サンプルの推算値

Sample #	成長温度[°C]	成長時間[s]		TMI 分圧比[%]	In 組成[%]	厚さ[nm]	
		井戸	バリア			井戸	バリア
2770	780	60	315	31.4	22	2.72	11.2
2764	745	60	315	31.4	27	2.82	10.8
2765	710	60	315	31.4	33	2.84	9.96
2747	780	90	315	31.4	22	4.00	10.8
2762	745	90	315	31.4	29	4.26	10.5
2763	710	90	315	31.4	32	4.29	10.11
2813	780	90	315	38.4	25	3.75	9.17
2812	780	60	315	38.4	28	2.33	9.45
アニール後							
2747	780	90	315	31.4	22	3.94	10.76
2762	745	90	315	31.4	24	4.08	10.92
2763	710	90	315	31.4	29	4.32	10.68

また、TMI 分圧比を上げたサンプルでは、元の TMI 分圧比のサンプルよりも In 組成が上がっているが、井戸膜厚、バリア膜厚ともに薄くなってしまっている。成長時の TMI 分圧比が大きければ大きいほど、膜内に均一に分布しにくくなってくるので膜厚や In 組成は微妙に変化してくる可能性があり、今回の XRD 測定結果だけでは結論付けることができず、より詳細な解析が必要である。

またアニーリングを行い、PL 測定を行ったサンプルについても XRD による測定を行った。Table.3-10 からわかるように、井戸層成長温度が低くなるほど膜厚はあまり変化しないが、井戸成長温度の低いサンプルでは In 組成比が下がっている。この現象は LED を作製するにあたって非常に重要なファクターになってくるので詳細に分析する。Fig.3-17 に XRD による測定結果を示す。サンプルによって x 軸である $\Omega/2\theta$ の数値が変わってしまうので、サファイアのピークである 42 付近(一番右に見られるピーク)の位置を合わせることで InGaN/GaN MQW の XRD 反射強度を比較した。

井戸層成長温度 780°C については、アニール前後であまり変化は見られなかった。Table.3-10 からアニール前後で変化は見られなかった。井戸層成長温度 745°C について、アニール後の XRD の InGaN/GaN MQW によるピーク反射強度はいずれもかなり落ち込んでいる。さらに、InGaN の 0 次ピークが GaN よりにシフトしてしまっており、In 組成比が下がってしまっていることが分かる。アニール処理することにより、MQW の界面急峻性が落ちてしまっていることが予想される。同様のことが井戸層成長温度 710°C のサンプルにも言える。

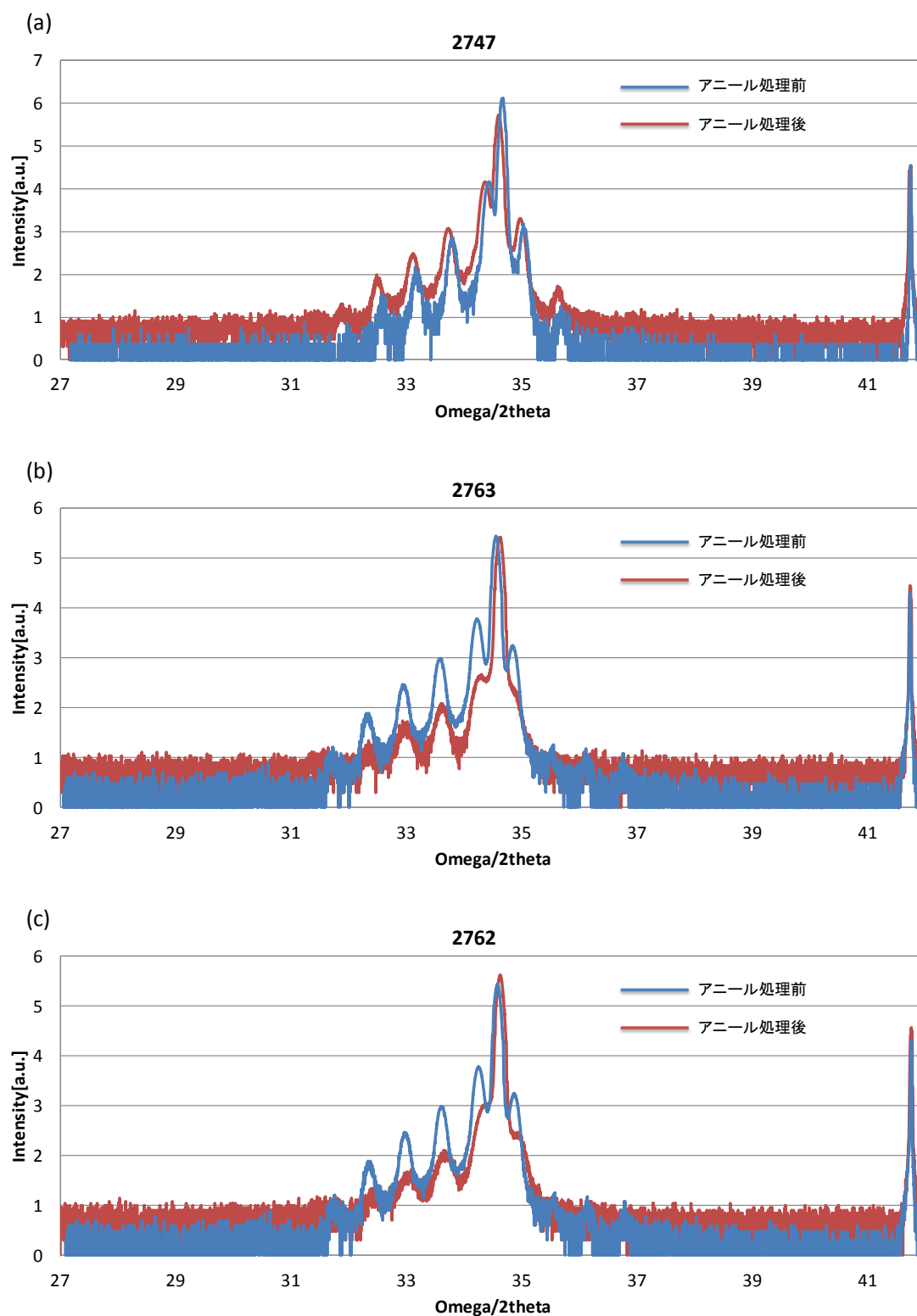


Fig.3-17 アニール前後の XRD 測定結果
(a) 780°C, (b) 745°C, (c) 710°C

第 3 章 平坦成長における InGaN 系 LED 発光波長変化と結晶品質

InGaN/GaN MQW 成長後のアニーリング効果について、780℃より低温で成長させると、その後の 1200℃アニールによって MQW 構造が幾ばくか壊れてしまう。さらに、In 組成比も落ちていることから MQW 構造内で In が蒸発してしまい、全体として In 組成比が下がっていると考えられる。温度が低くなればなるほどその傾向は顕著であり、井戸層成長温度 710℃では、0 次ピークの下がり具合が最も大きかった。

以上の結果を踏まえて、長波長発光に向けた 2 つの方法 : i. 高 In 組成, ii. 井戸層厚膜化について述べる。

i. 高 In 組成について

本実験では、低温成長と TMI 分圧制御によって井戸層内の In 取り込みを上げることを試みた。低温成長では PL 発光のピークは高い温度での成長よりも長波長側にシフトさせることができたため、高 In 組成が実現できていると考えられる。特に井戸層成長 60 秒では、発光ピーク波長 460nm(780℃)から 566nm(710℃)と非常に大きな波長変調を実現することができた。しかしながら、井戸成長 90 秒では、710℃での MQW 成長は発光ピークが見られなくなってしまった。また、その後のアニーリング実験によっても MQW 成長は低温ほど PL 発光結果が悪くなることが分かった。これは XRD による構造変化を見ても明らかで、界面急峻性が非常に悪くなってしまった。また、TMI 分圧を上げることによって In 組成の向上を図ったが、短い井戸成長時間では PL 測定結果に変化は起きず、構造的には In 組成比を上げることができた。TMI 分圧を上げて、780℃で成長を行っているためその後のアニーリングによっても界面急峻性が損なわれることは考えにくく、高 In 組成比実現に向けては有効な手立てではないかと考えられる。

ii. 井戸層厚膜化について

本実験では、まず 60 秒と 90 秒の井戸層成長時間制御で実験を行ったが、どのサンプルについてもバリア層はそのままの膜厚で井戸層のみを厚くすることに成功している。また、In 組成比も変化していないので、井戸層成長時間のみの制御によって井戸層膜厚が制御できていると言える。発光波長は、TMI 分圧が低い時(31.4%)には 460nm(60 秒)から 485nm(90 秒)まで、長波長にシフトさせることができた。また、TMI 分圧が高い時(38.4%)には 460nm(60 秒)から 516nm(90 秒)まで、長波長にシフトさせることができた。また、TMI 分圧を上げると、井戸層成長中にサンプルに降る製膜種の圧力は上がるので、成長速度も速くなり、井戸層は厚くなる。そのため、この 2 つの原因によって 56nm という大きな波長変調幅が実現されたと考えられる。

本節では、本節で MQW からの長波長発光においては、TMI の分圧向上ならびに井戸成長時間の制御によって井戸層の膜厚を厚くすることで実現できるのではないかと結論付ける。次節では、この MQW からの発光の成長条件による制御の知見を生かし、LED 構造での発光波長の長波長化を目指す。

第3章 平坦成長における InGaN 系 LED 発光波長変化と結晶品質

3.4 平坦成長における InGaN 系 LED の発光波長変調

本節では，前節で得られた InGaN/GaN MQW の成長条件と発光波長に関する知見より LED 構造において長波長発光を目指す．

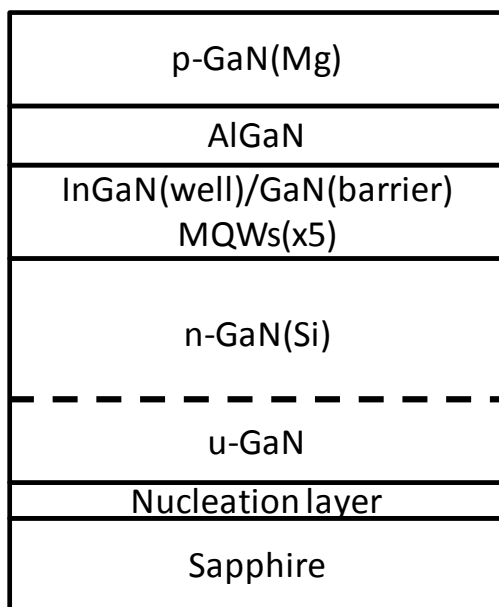


Fig.3-18 InGaN 系 LED 構造の構造図

3.4.1 実験・評価方法

Fig.3-18 に実験を行ったサンプルの構造図を示す．InGaN/GaN MQW の上にさらに AlGaN 層，および p-GaN 層を成長した．それぞれの成長条件は Table.3-11 に示す通りである．今回の実験では，AlGaN 層および，p-GaN 層は成長条件を変えずに MQW の成長条件のみを変化させることで発光と構造にどのような影響があるのか調べた．

Table.3-11 AlGaN 層，および p-GaN 層の成長条件

	時間 [s]	温度 [°C]	TMG 分圧 [mbar]	TMA 分圧 [mbar]	NH ₃ 分圧 [mbar]	V/III 比
AlGaN	180	1020	0.00837	0.00071	6.0939	671
p-GaN(Mg)	450	1020	0.02670		54.421	2083

また，以下に本節の実験で用いたサンプルの MQW 成長条件を Table.3-12 に示す．実験使用サンプルは Table.3-12 の MQW 成長条件の後に，Table.3-11 の条件に則って AlGaN 層，p-GaN 層を成長したものである．

第 3 章 平坦成長における InGaN 系 LED 発光波長変化と結晶品質

Table. 3-12 成長サンプル各条件

Sample #	成長温度 [°C]	井戸層 成長時間[s]	TEG 分圧 [mbar]	TMI 分圧 [mbar]	TMI 分圧比[%]	V/III 比
2608	780	90	0.0232	0.0106	31.4 %	4242
2774	745	90	0.0232	0.0106	31.4	4242
2761	710	90	0.0232	0.0106	31.4	4242
2597	780	60	0.0232	0.0106	31.4	4242
2622	780	120	0.0232	0.0106	31.4	4242
2703	780	90	0.0232	0.0145	38.4	3808
2702	780	120	0.0233	0.0145	38.4	3808
Barrier	780	315	0.0295			6182

3.4.2 結果

(1)PL 測定

(a)井戸層成長温度依存性

前節(c)で、1200°C1 分間アニーリングが MQW に与える影響について述べた。これは、LED 構造において AlGaIn 層および、p-GaN 層の成長温度を想定してのものであったが、実際に AlGaIn 層と p-GaN 層を成長させ、PL 発光スペクトル測定を行った。今回用いた MQW の成長条件はサンプル番号 2747, 2762, 2763(井戸層成長：90 秒，バリア層成長：315 秒，成長温度：710°C～780°C，TMI 分圧比：31.4%)と同じである。その上に Table.3-11 の AlGaIn 層と p-GaN 層を成長した。その結果を Fig.3-19 に示す。今までの PL スペクトルと違い、600nm 付近になだらかなピークが存在するが、これはイエロールミネッセンスと呼ばれるもので、結晶中の欠陥準位から発光するものである。MQW まで成長させたサンプルでの PL 測定でこのイエロールミネッセンスが見られなかったのは、PL の測定条件が異なるからである。MQW までのサンプルでは、弱い励起光でも十分な発光スペクトルが得られたのに対し、LED 構造サンプルでは上に AlGaIn 層、p-GaN 層が積まれているので PL スペクトルを得るためには強い励起光を当てなければならない。そのため、より欠陥準位での発光が見られやすくなり、イエロールミネッセンスが観測されたと思われる。それぞれの成長温度でグラフを読み取ると、やはり 745°C 以下では発光が見えなくなってしまっている。MQW からの発光がないのか、イエロールミネッセンスに隠れてしまっているのか断定することはできないが、780°C よりも低い温度での LED 作製は非常に難しいものであると考えられる。しかし、780°C においては 454nm での発光が観測された。以上の結果より、LED 構造において MQW の成長温度は 780°C が最適であると考えられる。逆に、これ以上高温で MQW を成長させると井戸層内の In 組成が下がってしまい、長波長発光はより難しいものになってしまうと考えられる。

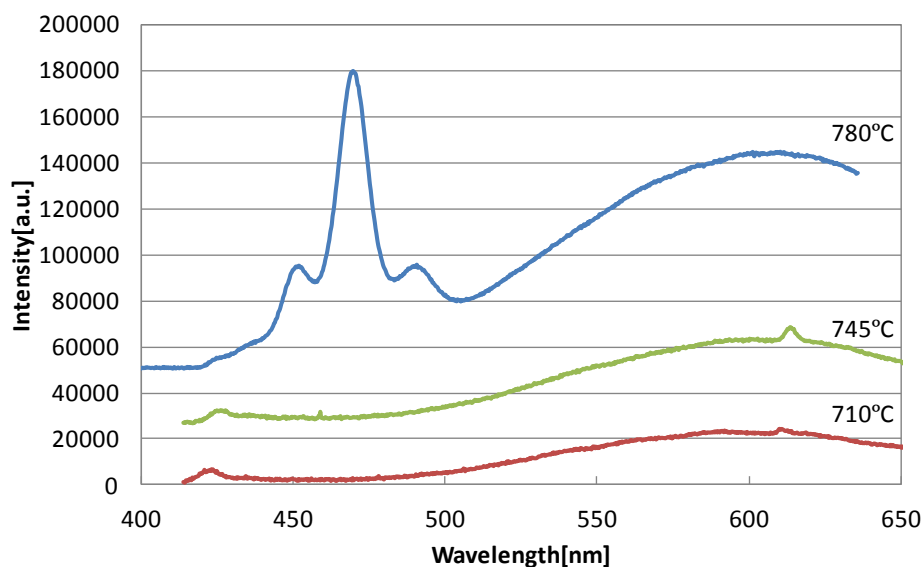


Fig.3-19 温度変化による LED 構造サンプルからの PL 発光変化

Table. 3-12 発光波長ピーク (Fig.3-19)

成長温度[°C]	ピーク波長[nm]
780	467
745	なし
710	なし

(b)井戸層成長時間依存性

上記の実験の結果を受け、今後は MQW の成長温度を 780°C に固定し、他の条件を適宜変化させることで LED 構造サンプルの特性を評価した。まず、井戸層の成長時間を変化させることで PL 発光にどのような影響を及ぼすのか実験を行った。その結果を Fig.3-20 に示す。井戸層成長時間が長くなればなるほど、発光ピーク波長は長波長側にシフトしていくことが分かる。また、MQW のみ成長させたサンプルのように発光強度が落ちることもなく、理想的に長波長シフトが起こっていると言える。しかし、どのサンプルでもイエローミネッセンスが非常に大きいのは、欠陥が多いためであると推測される。これは、高温での AlGaIn 層および p-GaN 層成長によって熱歪みが生じたことによるものと考えられる[21]。このように結晶状態が芳しくない状態で実際に LED 素子として光らせた場合に、高輝度・高効率で光らせることは難しくなると思われる。

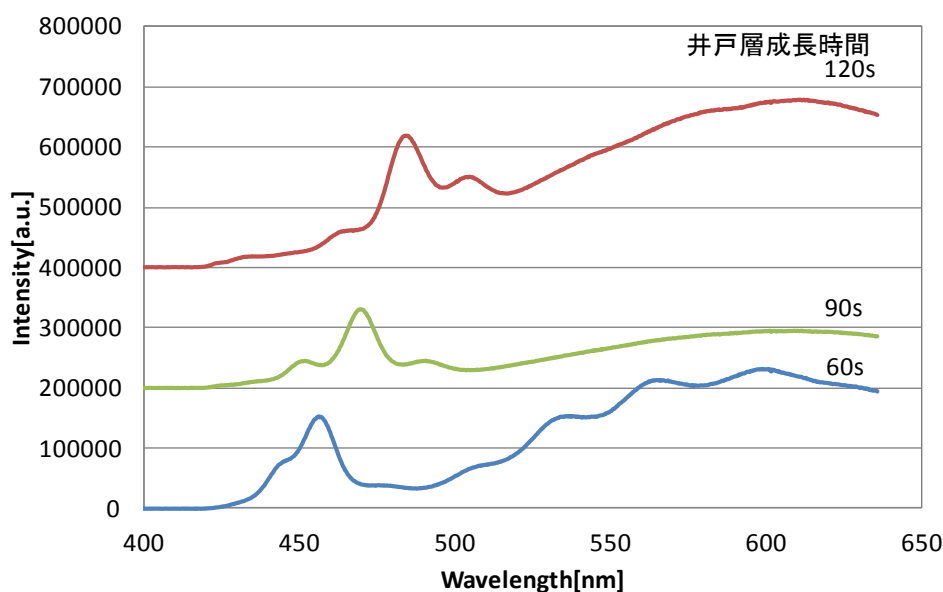


Fig.3-20 780°C成長での，PL 発光の井戸層成長時間依存性

Table. 3-13 発光波長ピーク (Fig.3-20)

井戸層成長時間[s]	ピーク波長[nm]
60	454
90	467
120	482

今回成長を行った LED 構造と，AlGaIn 層と p-GaN 層を成長していない MQW までのサンプルを比較すると，発光ピーク波長はあまり変化していないので AlGaIn 層と p-GaN 層の成長条件は Table.3-11 で最適であると言える。

(c)TMI 分圧比依存性

実験(b)において，井戸層成長時間を長くすることによって発光波長を長波長側にシフトさせられることが確認できた。もう一つの方法として，TMI 分圧を上げることで PL 発光はどのように影響されるのか実験を行った。その結果が Fig.3-21 である。(井戸成長時間 90 秒，TMI 分圧比 38.4%の PL 結果はフラットなものであったので結果を 10 倍して示してある。) このグラフからわかるように，TMI 分圧比が上がると発光は見えなくなってしまう。InGaIn 井戸層内の In 組成比が上がると，発光波長は長波長側へシフトするが，その後の AlGaIn，p-GaN 高温成長によって MQW 構造に悪影響が及ぼされていると考えられる。

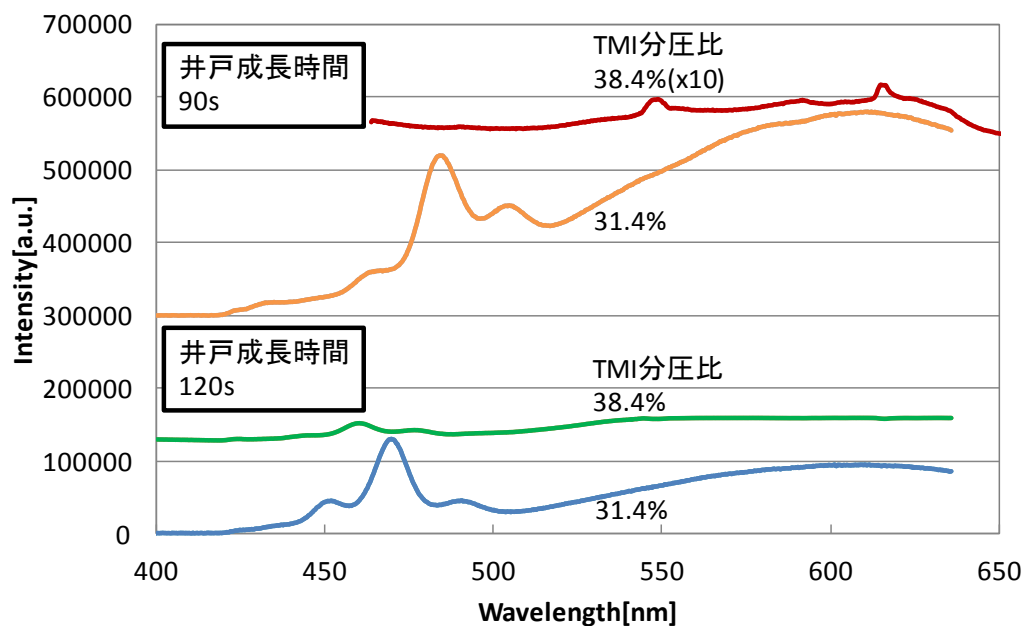


Fig.3-21 井戸層 780℃成長時の，PL 発光の TMI 分圧比依存性

Table. 3-14 発光波長ピーク (Fig.3-21)

井戸層成長時間[s]	TMI 分圧比[%]	ピーク波長[nm]
90	38.4	なし
	31.4	467
120	38.4	なし
	31.4	482

以上の結果をまとめると，LED 構造の PL 発光長波長化に関して，井戸層成長時間を長くすることによって PL 発光波長を長波長化させることは実現できた．しかしながら，TMI 分圧を上げることによる長波長化は，MQW 構造が壊れてしまう可能性が高く，実現が難しいと考えられる．

第3章 平坦成長における InGaN 系 LED 発光波長変化と結晶品質

(2)XRD 測定

LED 構造の各サンプルについても，XRD による測定を行い，In 組成比，井戸層，バリア層の厚さの推算を行った．Table.3-15 にその結果を示す．細字はピーク位置による実際の数値，太字が推算値である．数値が入っていないものは InGaN よび MQW のフリンジピークが見られず，推算できなかった．

Table.3-15 XRD 測定による各サンプルの推算値

Sample #	成長温度[°C]	成長時間[s]		TMI 分圧比[%]	In 組成 [%]	厚さ[nm]	
		井戸	バリア			井戸	バリア
2608	780	90	315	31.4	21	3.17	8.83
2774	745	90	315	31.4	—	—	—
2761	710	90	315	31.4	—	—	—
2597	780	60	315	31.4	23	2.44	9.86
2622	780	120	315	31.4	22	4.28	8.82
2703	780	90	315	38.4	20	3.8	10.7
2702	780	120	315	38.4	—	—	—

MQW の成長温度が 780°C よりも低くなると，InGaN および MQW からのピークが見られなかった．温度が低い状態で MQW を成長し，その後 1020°C という高温で AlGaIn 層，p-GaN 層の成長を行うと，MQW 構造が破壊されることが確認された．また，TMI 分圧が変化しても井戸層の In 組成比はあまり変化していない．井戸層成長時間 90 秒では，TMI 分圧比 31.4% よりも 38.4% のほうが井戸層，およびバリア層がどちらも厚く成長が起きている．MQW 成長中は，Fig.3-12 のように TEG を流しっぱなしで井戸層時のみ TMI を流しているという成長シーケンスになっているのでサンプルに TMI 分圧比が 31.4% から 38.4% に高くなると，成長速度は上がると考えられるが，バリア層も厚くなってしまっている．これは，AlGaIn 層を成長させたために，MQW 上に InGaIn や GaN の格子定数よりも格子定数の小さい AlGaIn 層が 1020°C で成長される．ここで歪みが発生することにより，MQW 内の InGaIn や GaN の格子定数に変化が起これば，XRD 測定でのピークに変化が起これたのではないかと考えられる．特に TMI 分圧が 38.4% と高い時，InGaIn と AlGaIn の格子定数差は大きくなるので TMI 分圧が 31.4% の時よりもより影響を受けやすいため，今回の井戸層およびバリア層の推算値に矛盾が生じたと考えられる．XRD 測定による InGaIn のピークは，InGaIn 井戸層と GaN バリア層を合わせた MQW 全体の中の In 組成比で決定されるので，AlGaIn 層の格子定数により影響を無視することはできない．以上の様な状況を考慮して，LED 構造サンプルにおける構造決定は，TEM 観察などの，XRD 反射強度測定よりも詳細な解析が必要である．

第 3 章 平坦成長における InGaN 系 LED 発光波長変化と結晶品質

以上の結果を踏まえて、長波長発光に向けた 2 つの方法 : i. 高 In 組成, ii. 井戸層厚膜化について述べる.

i. 高 In 組成について

LED 構造に関しても、低温成長による高い n 組成比の MQW 実現は難しい. 780°C よりも低温で MQW を成長させ、その後 1020°C で AlGaIn, p-GaN 層を成長させると MQW の界面急峻性は著しく落ちてしまう. 最低限、発光するためにも MQW 構造が維持された状態で AlGaIn, p-GaN 層を成長させねばならないので MQW の成長温度は 780°C が最も適していると断定できる. また、TMI の分圧を上げることによって高 In 組成を実現しようとしたが、XRD 測定結果の見かけでは In 組成比は向上しなかった. しかしこれは AlGaIn 層の格子定数によって MQW 内の InGaIn および GaIn の格子定数に何らかの影響が及ぼされた結果であるとも考えられ、TEM 観察などのより詳細な解析が必要である.

ii. 井戸層厚膜化について

本実験では、まず 780°C において井戸層成長時間を 60 秒, 90 秒, 120 秒と変化させてその PL 測定および XRD 測定を行った. その結果、PL 測定では 454nm から 482nm までの発光波長変調を実現した. XRD 測定結果からも In 組成比はそのまま井戸層膜厚が制御されているので成長時間によって井戸層膜厚が制御できていることが確認された. TMI 分圧を上げて成長を行ったサンプルに対しても井戸成長時間 90 秒, 120 秒で PL, XRD 測定を行ったが、PL による発光は見られず、XRD 測定結果も信頼性の低い結果となってしまった. このことから、TMI 分圧を上げ、より高い In 組成の InGaIn/GaIn MQW を成長させようとしても、InGaIn および GaIn と、AlGaIn との格子定数の差から XRD では信頼性のある推算値は算出できないことがわかった.

本節では、LED 構造内の MQW からの発光を MQW の成長条件を変化させることによって制御しようと試みた. その結果、低温成長はその後の高温成長で MQW 構造を破壊してしまうため、長波長発光に適しているとは言いがたい. また、長時間井戸層を成長することで井戸層厚膜を図ったが、長波長への発光シフト幅があまり大きくないことがネックである. また、TMI 分圧を上げることで高 In 組成比を実現することを狙ったが、PL 測定、XRD 測定ともに評価できるほどの精度の良い結果は得られなかった. 以上の知見を踏まえて、長波長発光に向けて最も現実的な制御すべき成長条件は井戸層成長時間であると言える.

3.5 EL (Electro Luminescence)測定

これまで、LED 構造の PL 発光，および XRD による構造評価を行ってきたが，実際に LED 素子として光らせるためには，電極形成等，以下のプロセスがさらに必要になる．

1. p-GaN 層活性化(900℃，1 分間アニール)

Mg ドープの GaN をアニーリングすることによって電氣的に p 型特性にする．

2. p 電極蒸着(Ni)

簡易蒸着器を用いて，Ni を電熱線で溶かし，炉の中で蒸着させる．

3. p 電極合金化(500℃，20 秒アニール)

蒸着した Ni を p-GaN とオーミックになるようにアニーリングを行う．

4. n 電極作製

表面よりダイヤモンドペンで傷をつけ，n-GaN 層まで貫通させた後，InSn を刷り込むことで，n 型電極を形成する．

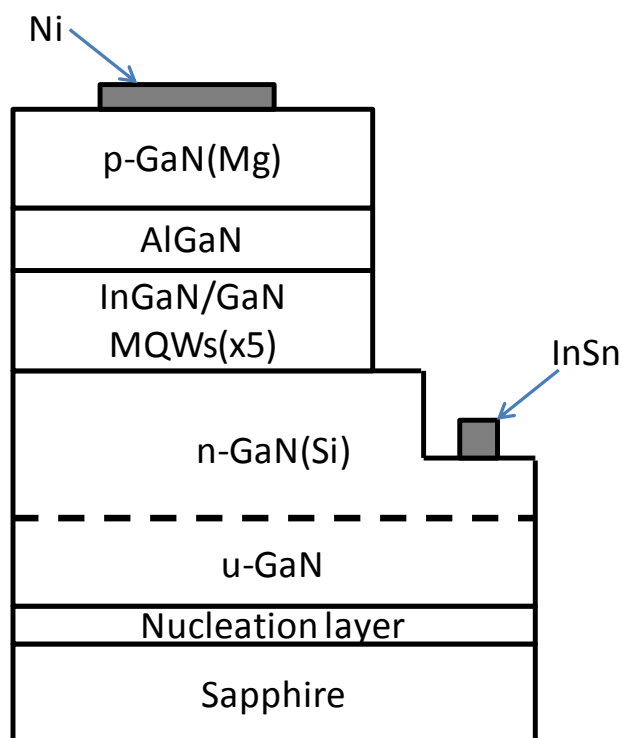


Fig.3-22 電極作製後の LED の模式図

第 3 章 平坦成長における InGaN 系 LED 発光波長変化と結晶品質

本実験では、最も結晶状態の良かった井戸層成長温度 780℃、成長時間 90 秒のサンプルで LED 作製を行った。完成した LED の様子を Fig.3-23 に示す。また、この LED 素子の I-V 特性、PL スペクトル、発光スペクトルをそれぞれ Fig.3-24, Fig.3-25, Fig.3-26 に示す。

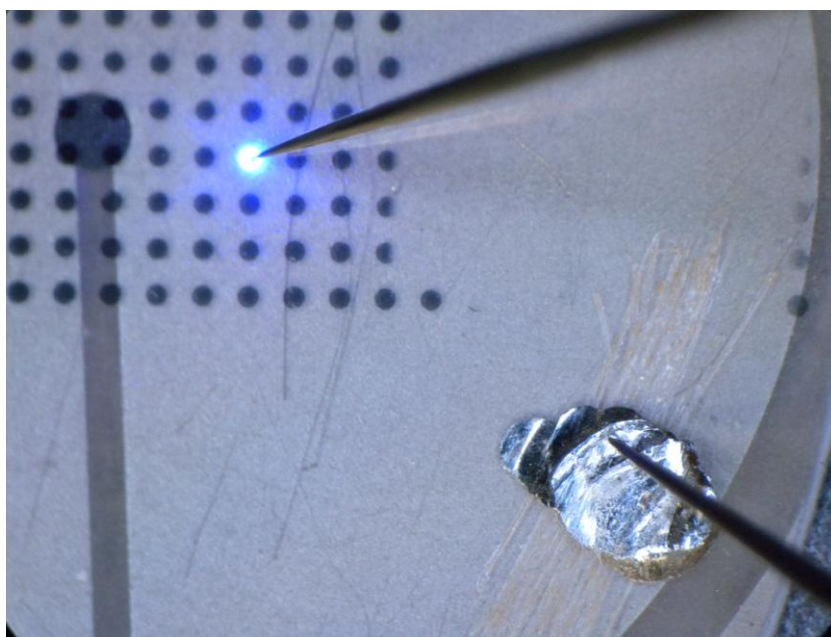


Fig.3-23 作製した LED

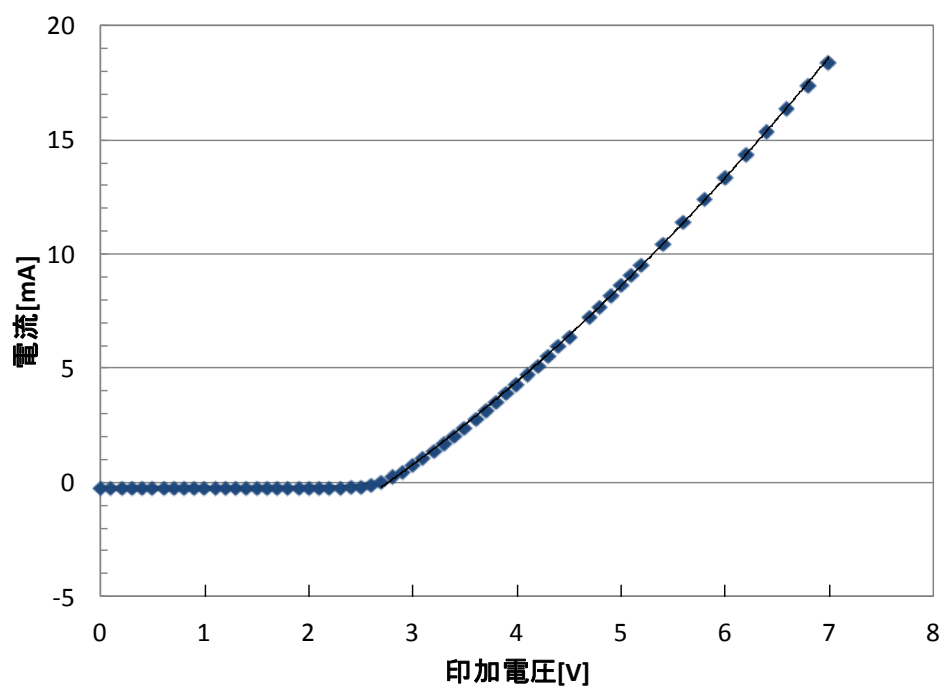


Fig.3-24 LED の I-V 特性

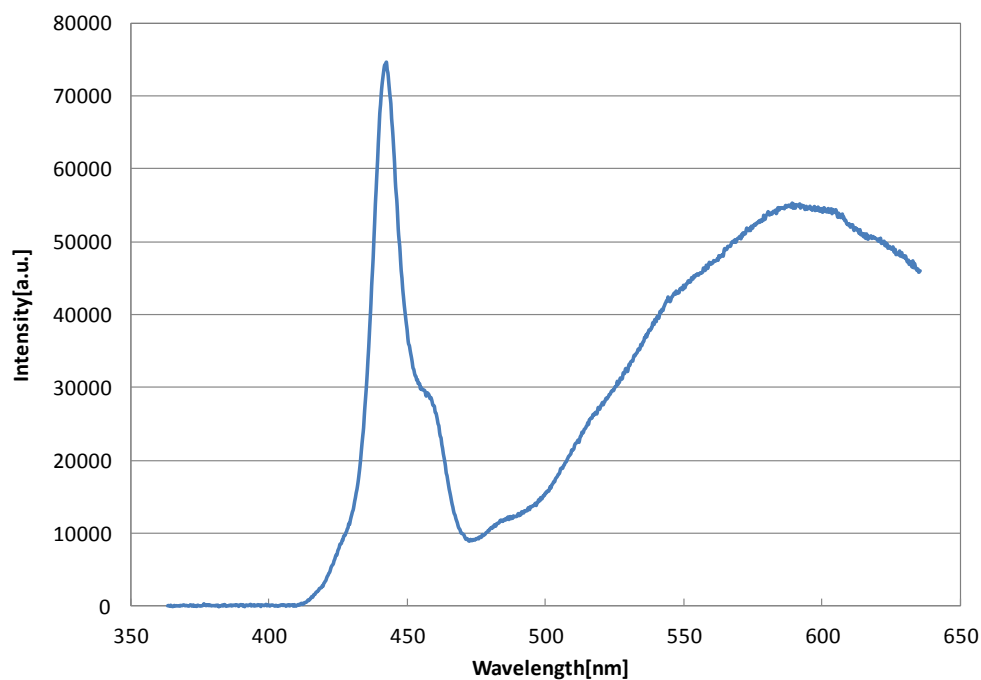


Fig.3-25 LED の PL スペクトル

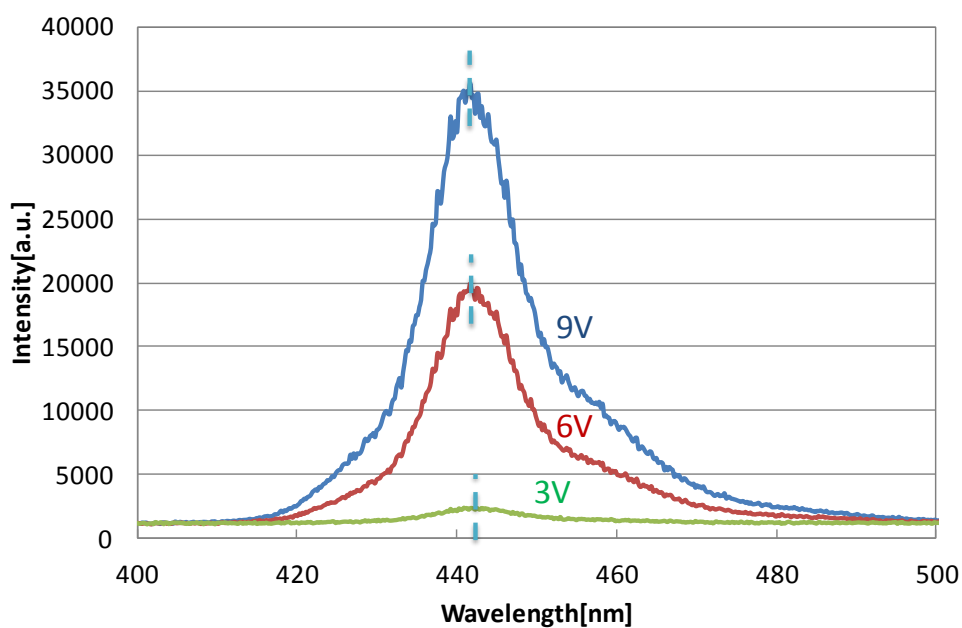


Fig.3-26 電圧印加時の LED 発光スペクトル

Fig.3-24 の I-V 特性からもわかるように、本実験での LED の閾値電圧は 2.7V である。また、PL スペクトルは 441nm で発光ピークが見え、EL による発光スペクトルでは、440nm の発光が観測され、よく一致している。LED 構造成長のみのサンプルでは、Table. 3-13 に見られるように発光ピーク波長が 467nm で合ったのに対し、本実験では 440nm と非常

第 3 章 平坦成長における InGaN 系 LED 発光波長変化と結晶品質

に再現性が悪い状態での成長を行っていることがわかった。より良い実験環境を維持しなければならない。また、印加電圧が大きくなるにつれて発光波長もわずかではあるが短波長側にシフトしている。このことから、c 面成長において Blue-shift が観測され、これが長波長発光の妨げになっているということが予測される。

まとめ

本章では、c 面 GaN 上 InGaN/GaN MQW 平坦成長での発光の成長条件依存性を調べた。そのための手段として、In 組成比を増やすアプローチを試みた。低温化および原料ガス分圧向上を行ったが、発光波長の長波長化は実現できたが発光強度の点で改善の余地が残った。井戸層膜厚を厚膜化することでも長波長化を図ったが、その結果 In 組成比向上よりも現実的な手法であることがわかった。c 面 GaN 上 InGaN/GaN MQW 長波長化において井戸層厚膜化が最も現実的な手法であると言える。また、最も結晶状態の良い MQW 成長条件で LED 作製も行った。すると、閾値電圧は 2.7V になり、440nm での発光が観測された。また、印加電圧が大きくなるにつれ Blue-shift が起こっていることも確認され、c 面成長において長波長化への大きな妨げになっているということが予測される。

第 4 章 GaN 半極性面上 InGaN/GaN MQW 選択成長による発光波長変調

4.1 概要

本章では、選択成長と半極性面成長という 2 つの技術を用いて InGaN/GaN MQW での長波長発光を目指し、実験を行ったその結果について述べる。本研究室で今までに培われてきた選択成長に関するノウハウや数多くの知見に加え、半極性面成長という長波長・高効率発光が期待できる技術も用いた。

4.2 選択成長

序論でも述べたように、モノリシック集積マルチカラー発光 LED を実現するにあたって選択成長は非常に重要な役割を担う。SiO₂ ラインマスクを用いた GaN/サファイヤ基板上への MOVPE 成長は 1994 年に発表された[22]。ラインパターンにスパッタされた SiO₂ マスクに挟まれた成長領域に立体構造を形成している(Fig.4-1)。また、六角すい状のピラミッド構造が 1995 年に発表された(Fig.4-2)[23]。六角錐台の頂上部には GaN の(0001)面が存在するが、この(0001)面が出やすい成長条件は高温または TMG 流量が少ない時であるということが発表された。つまり、六角錐台での斜面である面を出したい時には低温もしくは TMG 流量を増やして成長させる必要がある。GaN の平坦成長では一方向にしか成長できなかったために転位や歪みが残ってしまっていたが、立体構造で成長させることで平面に対して垂直な方向と平面に対して傾いた斜め方向の二方向に成長することで転位が抜けたり、歪みが緩和されやすくなるなどの現象が期待される。この GaN ピラミッド斜面での成長に関しては次の節で述べる。

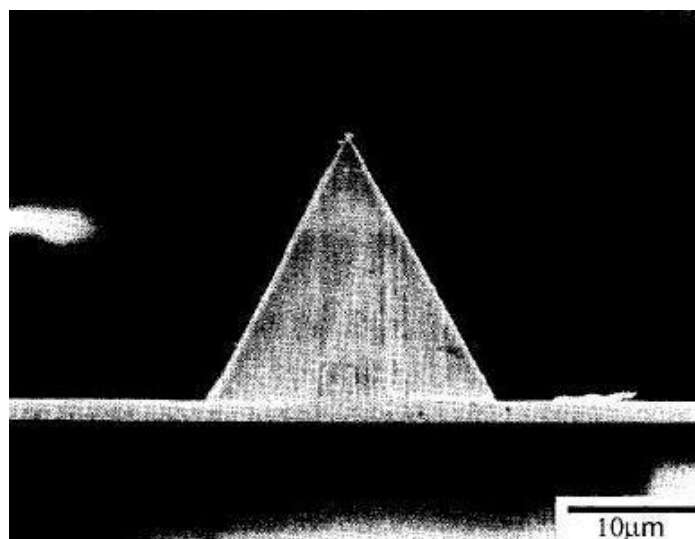


Fig.4-1 ラインパターンを用いた GaN の立体構造選択成長[22]

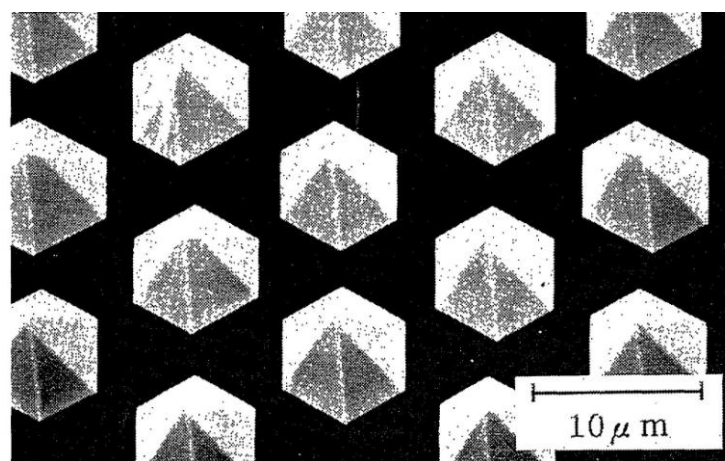


Fig.4-2 六角形成長領域を持つマスクパターンを用いた GaN のピラミッド型選択成長[23]

4.3 半極性面成長

4.3.1 InGaN 系 LED の長波長発光への課題

現在 InGaN 系 LED は緑色をはじめ長波長発光 LED の実現に至っていない。市販されている緑色 LED は青色 LED と比較してまだまだ効率が低く、青色 LED のような完成度には至っていない。赤色に至っては、InGaN 系 LED での発光が未だ実現されておらず、世界中で研究が進められている。そのため、実用化されている赤色 LED は AlInGaP が材料として使われている。ちなみに、市販されている白色 LED は、青色 LED チップを発光させ、黄色蛍光体や赤色蛍光体に当てて白色発光させているものが主流である。このような現状であるがゆえに、InGaN 系 LED の長波長発光が実現されれば、LED の生産性が飛躍的に向上し、社会に大きく貢献するであろうと考えられる。前章の実験結果からも、平坦成長における InGaN 系長波長発光 LED 実現は非常に難しく、クリアしなければならない壁は非常に高い。

このように、今後の技術の進歩に大きな期待がかかる InGaN 系 LED であるが、長波長発光に向けた課題は非常に多い。GaN 特有の以下の 2 つの問題も抱えている。

(i) 量子閉じ込めシュタルク効果による Red-Shift

量子閉じ込めシュタルク効果(Quantum-Confined Stark Effect : QCSE)とは、Miller らによって発表されたもので、GaAs-AlGaAs 量子井戸の中で膜内面方向とは垂直方向に内部電界がかかるというものであった[24]。Fig.4-3(b)に、内部電界が発生した場合とそうでない場合のバンド図を示す。量子井戸に対して垂直に、つまり積層方向に電界がかかるので、Fig.4-3(b)のような曲がった井戸になる。ゆえに電子と正孔は井戸内で空間的にそれぞれ反対側に分布してしまい、電子と正孔の再結合による放出エネルギーは(a)のようにフラットなバンドに対して、小さくなってしまう。この波長シフトを本論文では Red-Shift と呼ぶ。

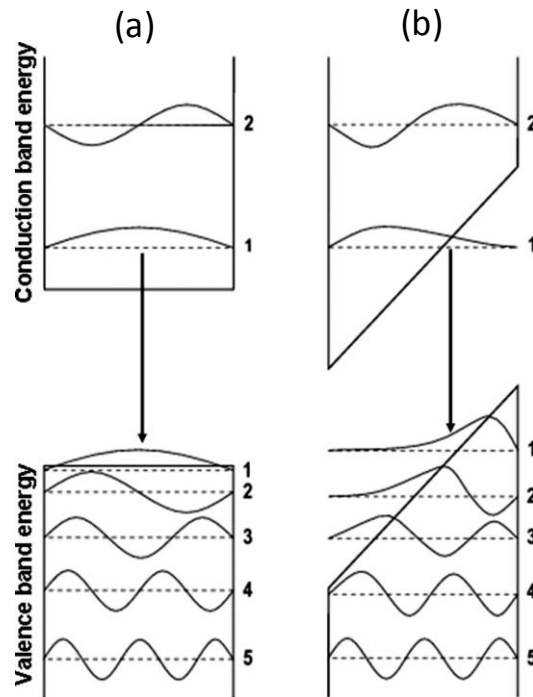


Fig.4-3 内部電界が(a)かかっている時と, (b)かかっていない時のバンド図[25]

さらに, 電子と正孔それぞれの基底準位では, 同じエネルギーを持つ電子および正孔の波動関数の重なりが少なくなり, 結果として放出される確率も小さくなってしまう.

では, なぜこの内部電界が発生するのかそのしくみについて述べる. Fig.4-4 はウルツ鉱結晶構造と GaN の面方位および軸を示した図である. Fig.4-4(a)のように, 結晶内の原子がきれいに配列されている場合, 極性を打ち消す形で規則的な構造配列を保っている. しかし, この規則的配列が崩れると, 極性のバランスが取れなくなり, 面内で分極が起こり, 内部電界が発生する. この分極が起こるのは, 面に対して垂直方向(c 軸方向)に原子が歪んだ時だけである. 面内方向に歪みが起きても, 原子の結合は Fig.4-4(a)のように正四面体型になっており, 面方向での極性は必ず打ち消される. よって, c 軸方向の歪みに対してのみ内部電界が発生する. この電界をピエゾ電界, 結晶が歪んだことによって起こった分極をピエゾ分極と呼んでいる. このピエゾ電極によって電子と正孔の偏在が起こり, 再結合による光の放出エネルギーが変化して発光波長が Red-shift してしまったり, 波動関数の重なりが小さくなったりすることで発光効率が下がるといった弊害が発生する.

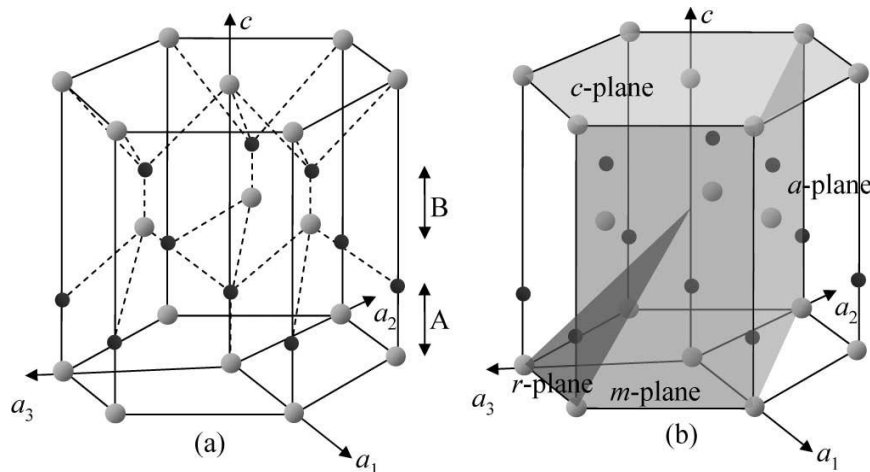


Fig.4-4 (a)ウルツ鉱結晶構造, (b)GaN の面方位と軸[25]

(ii)電流注入による Blue-Shift

上記(i)で, QCSE による発光波長の Red-shift について述べた. 本研究の目的としているところは多色発光 LED であるので, この Red-shift は有益なもののように思えるが, そうではない. 通常, 量子井戸に電圧をかけて電流を注入すると, 電子と正孔が再結合し発光が起こる. 人の目に見えるほどの光出力を確保するためにはそれなりの電流注入量が必要である. しかし, Fig.4-3(b)のような傾いた井戸層では, 電子と正孔それぞれの基底準位に入れる電子および正孔はかなり少ないので基底準位はすぐに一杯になってしまう. 基底準位がいっぱいになるとエネルギー的に一つ上の順位に電子と正孔は埋まっていく. そうすることで高いエネルギーを持つ電子と正孔が再結合する時のエネルギーギャップは井戸層の基底準位同士のエネルギーギャップよりも大きいものになってしまう. 電子と正孔の高いエネルギー準位同士の方が, 波動関数の重なりも大きくなるので再結合効率は高くなってしまふ. このような現象によって発光波長が短波長側にシフトしてしまう. これを本論文では Blue-shift と呼ぶ. 武内らのグループによって励起子の強度を上げることで PL の発光波長 InGaN MQW からの発光波長が短波長側にシフトすることが確認されている Fig.4-5(a)[26]. また, Fig.4-5(b)では, 井戸幅を x 軸として点線は内部電界が存在する場合の InGaN MQW からの PL 発光ピークエネルギーのシミュレーション, 実線は内部電界が存在しない場合の InGaN MQW からの PL ピーク発光エネルギーのシミュレーションをそれぞれ示している. ある一定の井戸幅を超えると, 内部電界が存在しない場合のピーク発光エネルギーと重なる. これはつまり, 井戸幅がある一定値を超えると結晶内の歪みが小さくなり, QCSE の影響を受けなくなるということであり, 結晶内の歪みによって QCSE が引き起こされているということが分かった.

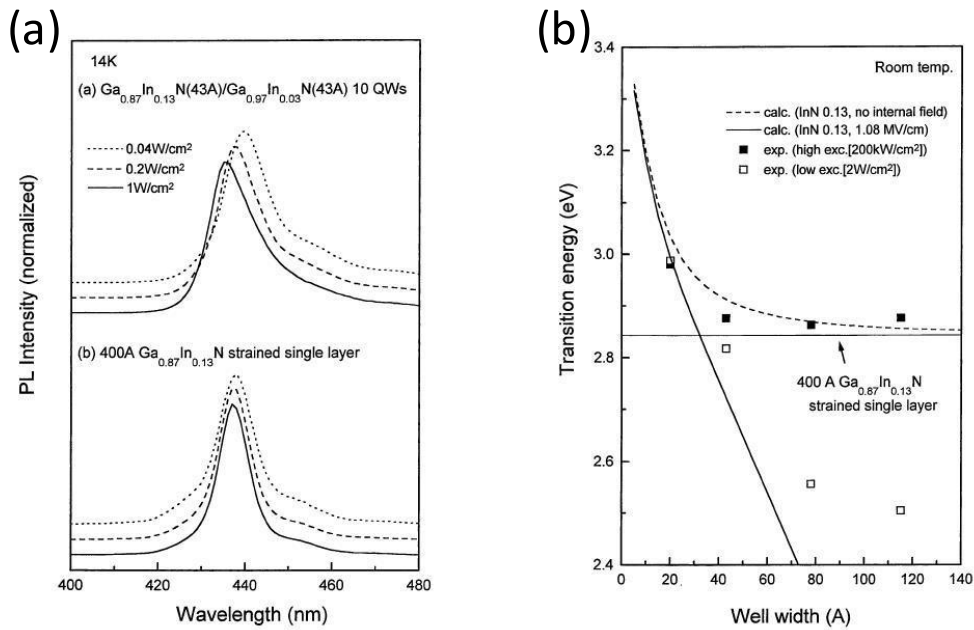


Fig.4-5 QCSE による(a)発光波長シフト(b)発光エネルギー井戸幅依存性 [26]

以上の様な QCSE による Red-shift, Blue-shift はすべて歪みによって生じるピエゾ電界が原因であり, ピエゾ電界や QCSE を解決することが高輝度・高効率な長波長発光 LED に向けて非常に重要である. 次節では, その解決策の一つとして半極性面成長について述べる.

4.3.2 極性面・半極性面・無極性面

GaN には Fig.4-6 のように, 様々な面が存在するが, 大きく分けて 3 種類に分別することができる.

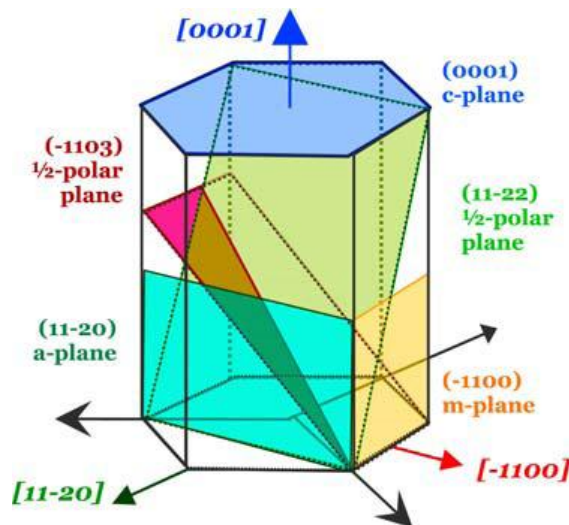


Fig.4-6 GaN の面方位[25]

[0001]面の①極性面、(11-22)面や(-1103)面の②半極性面、(11-20)面や(-1100)面の③無極性面と呼ばれる。

まず①極性面であるが、最も一般的な成長面であり、サファイヤ基板上に MOVPE や MBE で成長を行った場合、この面に垂直な方向(c 軸方向)に沿って成長は進む。しかしながら極性面成長では結晶内に歪みが発生してしまうと QCSE が生じ、発光効率低下および、発光波長シフトが起きる。

次に、②半極性面は、Fig.4-6 からわかるように、c 軸に対して傾いている面である。ピエゾ電界は、c 軸方向に発生するので成長軸をずらすことによって QCSE を軽減させることができると考えられている。また、c 軸に対してどれくらい傾けるとピエゾ電界が発生するかも研究されている[27]。成長プロセスとしては、極性面よりも条件はシビアであるが、無極性面ほどは難しい。

③無極性面について、c 軸に対して垂直な成長軸を持っている面である。ピエゾ電界が全くかからない QCSE に対する解決策としては理想的な面方向であるが、成長が非常に難しく未だ決定的な成長プロセスが確立されていない。

4.3.3 半極性成長

本研究では、QCSE を軽減しつつ、成長条件も無極性面ほどシビアではない半極性面に着目し、実験を行った。

まず、成長面を半極性面方向にするにはどうすればよいのか、成長条件より述べる。

(i)成長条件

GaN の半極性面を成長面にする場合、普通 SiO₂ マスクを作製し、そのマスクに囲まれた成長領域で GaN 半極性面を出させるように成長を行う。これは、GaN の半極性面は無極性面(c 面)と比べて成長速度が遅い。そのために、平坦面における成長では c 面成長が支配的になってしまい、半極性面を出させることができない。そこで基板上に製膜種が成長できない SiO₂ マスクを作製することで、成長領域の周辺から製膜種がなだれ込んでくるようにする。そうすることで、成長領域周辺からの製膜種の流入濃度が向上し、成長速度が上昇するので、c 面成長に阻害されずに半極性面成長を行うことができる。この成長領域周辺からの製膜種の流れ込みを表面拡散と言う。表面拡散効果を用いるだけでは、半極性面成長は実現できず、MOVPE による成長条件の制御も必要な要素である。Fig.4-7 に、成長領域が六角形状に開いたマスクパターンに GaN の MOVPE 成長を行い、ピラミッド上面にできた平面の幅の大きさの成長温度、および TMG 流量依存性を示したものである。●、■、▲の数値はそれぞれ TMG の流量を示している。上面の幅が小さければ小さいほど、ピラミッド形状の成長が進んでおり、半極性面成長が進んでいると言える。Fig.4-7 からわかるように、成長温度が低いほど、TMG 分圧が高いほど半極性面成長が進んでいる。

つまり、半極性面成長に適した成長条件は低温かつ、低 V/III 比である。

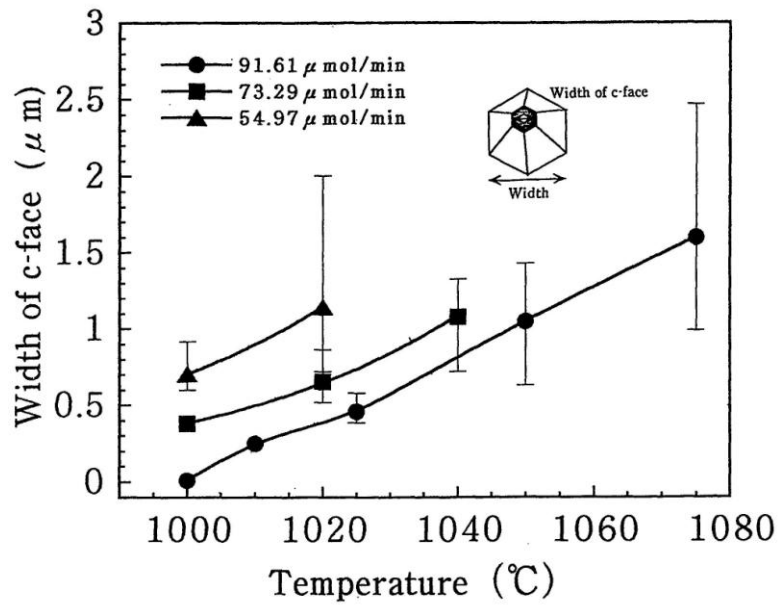


Fig. 4-7 ピラミッド上面の幅の成長温度依存性[23]

(ii)半極性面の決定

次に、複数存在する半極性面の中から、どの面を用いるのが最も適当か論じる. Fig.4-6 からもわかるように、半極性面は複数存在する. そこで、QCSE を低減するという目的で最も適した面はどの面であるかということについて述べる. Fig.4-8(a)は、六方晶構造を表したもので、Fig.4-8 (b)における x 軸(θ)がそれぞれに対応する[27]. Fig.4-8(b)は、歪みが生じている $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ の c 軸方向のピエゾ電界の大きさを計算したものである. θ の値が 0 の時に c 面と対応している.

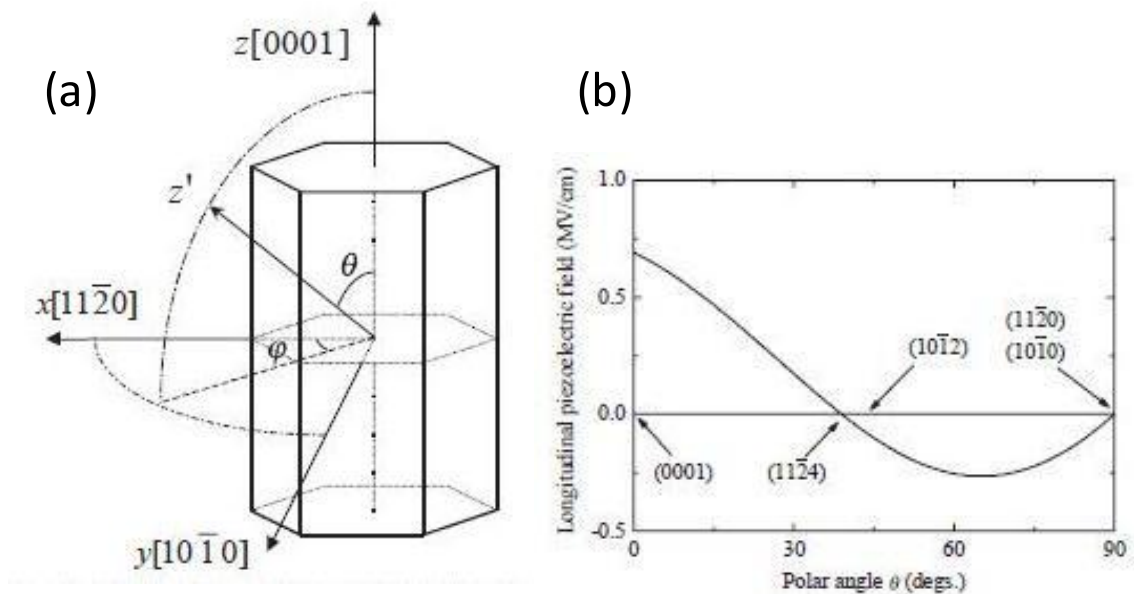


Fig.4-8 (a)GaN 六方晶構造模式図 (b)ピエゾ電界の GaN 面傾斜角 θ 依存性[27]

θ が 39° および 90° の時にピエゾ電界が 0 になっており, QCSE を低減する上で最も効果的な面は θ が 39° 傾いている(11-24)面と, 90° 傾いている無極性面(11-20)面, (10-10)面であることが分かった. そこで本実験では(11-24)面に最も近く, 比較的半極性面成長しやすい(11-22)面を用いることとした.

4.4 半極性面上 InGaN/GaN MQW 成長

この半極性面上に InGaN 層を成長させ, その発光を見るという研究も三宅らによってすでに行われている[28]. Fig.4-9 は選択 MOVPE 成長によって作製された, GaN ピラミッドの上に InGaN 層を積んだ SEM 像である. 半極性面は{10-11}面で N 極性の半極性面が析出している. 以上の様な構造の GaN ピラミッドの CL スペクトルを見たのが Fig.4-10 である. なお, グラフ内の時間は GaN ピラミッド上に成長した InGaN 層の成長時間である. 14 分を超える成長時間では, CL の発光ピーク波長が Red-shift してしまうことがわかり, また, CL マッピングにより, GaN ピラミッドの頂上部と裾野部では, 頂上部の方が長波長で発光しているということも確認された.

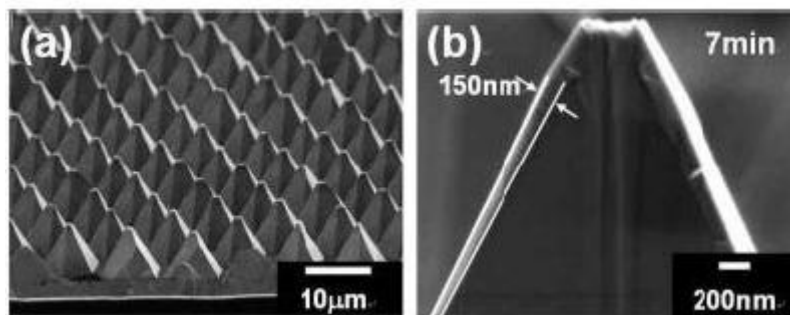


Fig.4-9 選択成長によって斜面上に量子井戸を積んだ GaN ピラミッド[28]

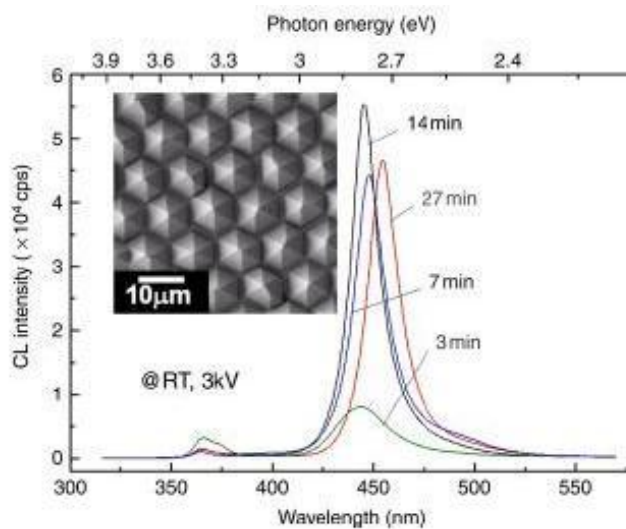


Fig.4-10 GaN ピラミッド上 InGaN からの CL 発光スペクトル[28]

4.5 選択成長

本研究室では、塩田氏、富田らによって GaN の階段状マスクを用いた選択成長を行ってきた[15]。そのメカニズムを Fig.4-11 に示す。MOVPE リアクタ内において、サンプルに降ってきた製膜種は空間的に均一な濃度で降りてくる。しかし、SiO₂ マスクによって成長できない領域が存在すると、マスク上に降ってきた製膜種はマスク上には安定して存在できないので、横滑りするか、上に跳ね返されてしまう。横滑りした製膜種は、そのまま成長領域まで到達する。マスク近傍の成長領域では、平坦領域よりも成長速度が高い状態で成長が起こり、ある一定の成長速度を超えると、ファセット面が形成されつつ成長が進む。横滑りする長さは製膜種によって決まっており、その値を表面拡散長と言う。GaN の場合、数 μm である。また、上に跳ね返された製膜種は、もう一度ある距離を移動してサンプル表面に降ってくる。一度、マスク上に降って来て、跳ね返されてもう一度降ってくるまでに移動する距離を気相拡散長と言い、GaN の場合、数 10~100 μm である。気相拡散の場合、跳ね返った製膜種は気相拡散長だけ移動し、降ってくるので主にサンプル表面に対して垂直方向、GaN では c 面成長方向に寄与すると考えられる。塩田、富田らによる知見によれば、階段状マスクでの GaN 選択成長は c 面方向成長速度は気相拡散によってのみ制御され、表面拡散効果は寄与しないとの結論を得られた。また、気相拡散において InGaN/GaN MQW の成長に対する実験・評価も行ったが、気相拡散効果は成長速度に対してのみ有効であり、InGaN 内の In 取り込み速度に関しては気相拡散によって変化しないということも確認された。

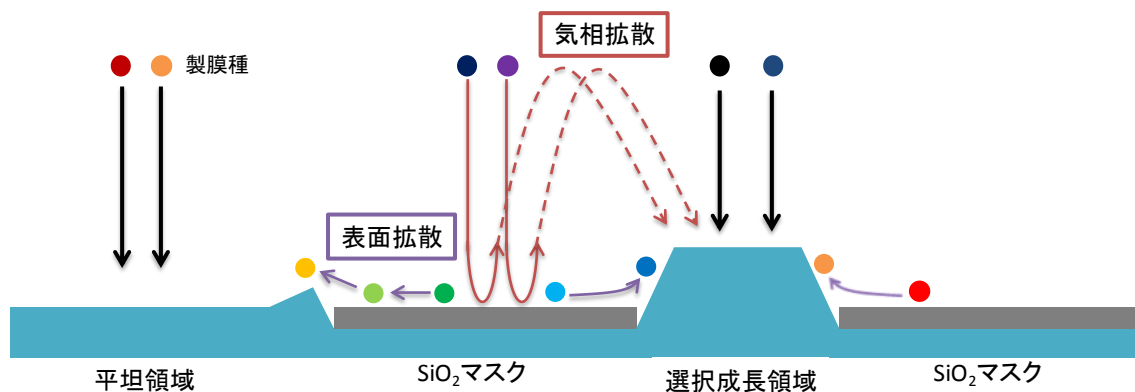


Fig.4-11 選択成長のメカニズム

4.6 GaN 半極性面上 InGaN/GaN MQW 選択成長による発光波長変調

本研究室でこれまで行われてきた選択成長の知見を生かし、さらなる長波長発光可能なマルチカラーLED 実現に向けて、半極性面を用いた InGaN/GaN MQW の発光波長変調を試みた。

4.6.1 実験・評価方法

今回行った実験プロセスの模式図を Fig.4-12 に示す。まず、サファイヤ(001)基板(手順 1.)に c 面成長 GaN テンプレートを MOVPE 成長する(手順 2.)。これは、第 3 章 2 節で用いた GaN テンプレートと同じ要領で成長されたものである。次に、スパッタで SiO₂ を蒸着する(手順 3.)。この時の厚さは 100nm 程度である。その上にフォトリソグラフィーによって、パターンを形成し、現像液に浸け、露光された部分を取り除く(手順 4.)。その後、レジストがのっていない領域をフッ酸によってエッチングすることで、SiO₂ 膜を六角形の窓が開いている正方形型にパターンニングする。そして、サンプルを剥離液に浸し、残ったレジストを完全に除去する(手順 5.)。最後に、成長領域に MOVPE によって選択成長を行い、プロセスが完成する(手順 6.)。

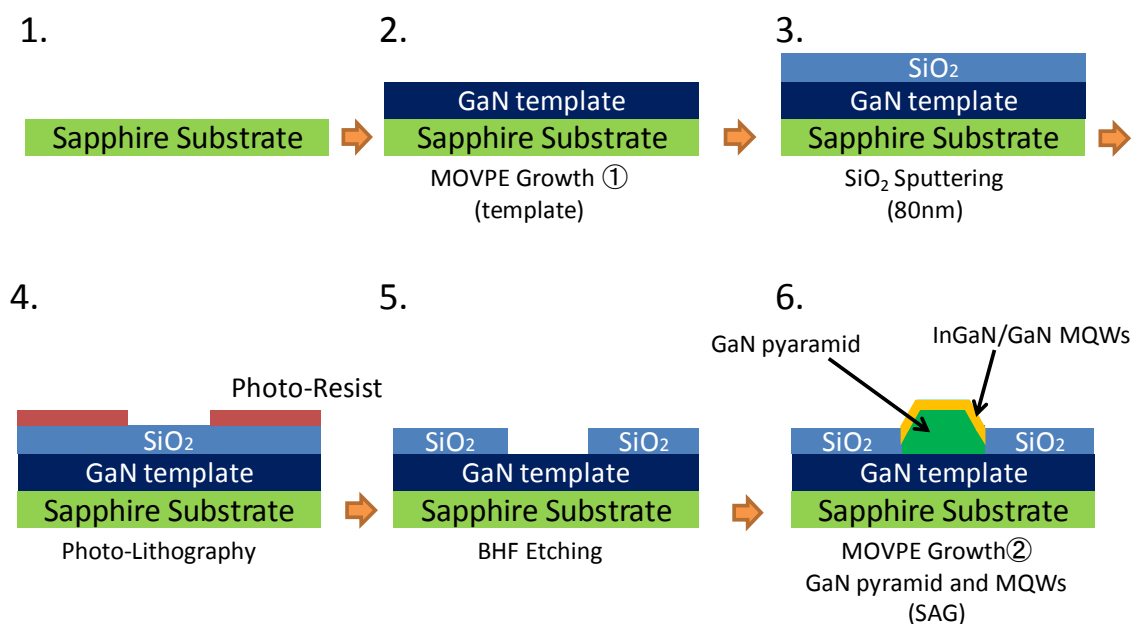


Fig.4-12 実験プロセスの模式図

第 4 章 GaN 半極性面上 InGaN/GaN MQW 選択成長による発光波長変調

マスクパターン作製

続いて、作製したマスクパターンについて述べる．Fig.4-13 に作製した SiO_2 マスクパターンの模式図を示す．サファイヤ上に成長した GaN テンプレート上にこの青色になっている部分が SiO_2 マスクとして作製される．今回作成したマスク幅が $40\mu\text{m}$ から $240\mu\text{m}$ までの $40\mu\text{m}$ きざみで 6 種類、かつマスクの中央に開いた六角形のサイズは $10\mu\text{m}$ と $5\mu\text{m}$ の 2 種類を用意した．マスク幅の大きさ($40\sim 240\mu\text{m}$)は、GaN 気相拡散長が数 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であることから設定され、マスクとマスクの距離は気相拡散効果が影響し合わないよう $500\mu\text{m}$ 離して作製されている．

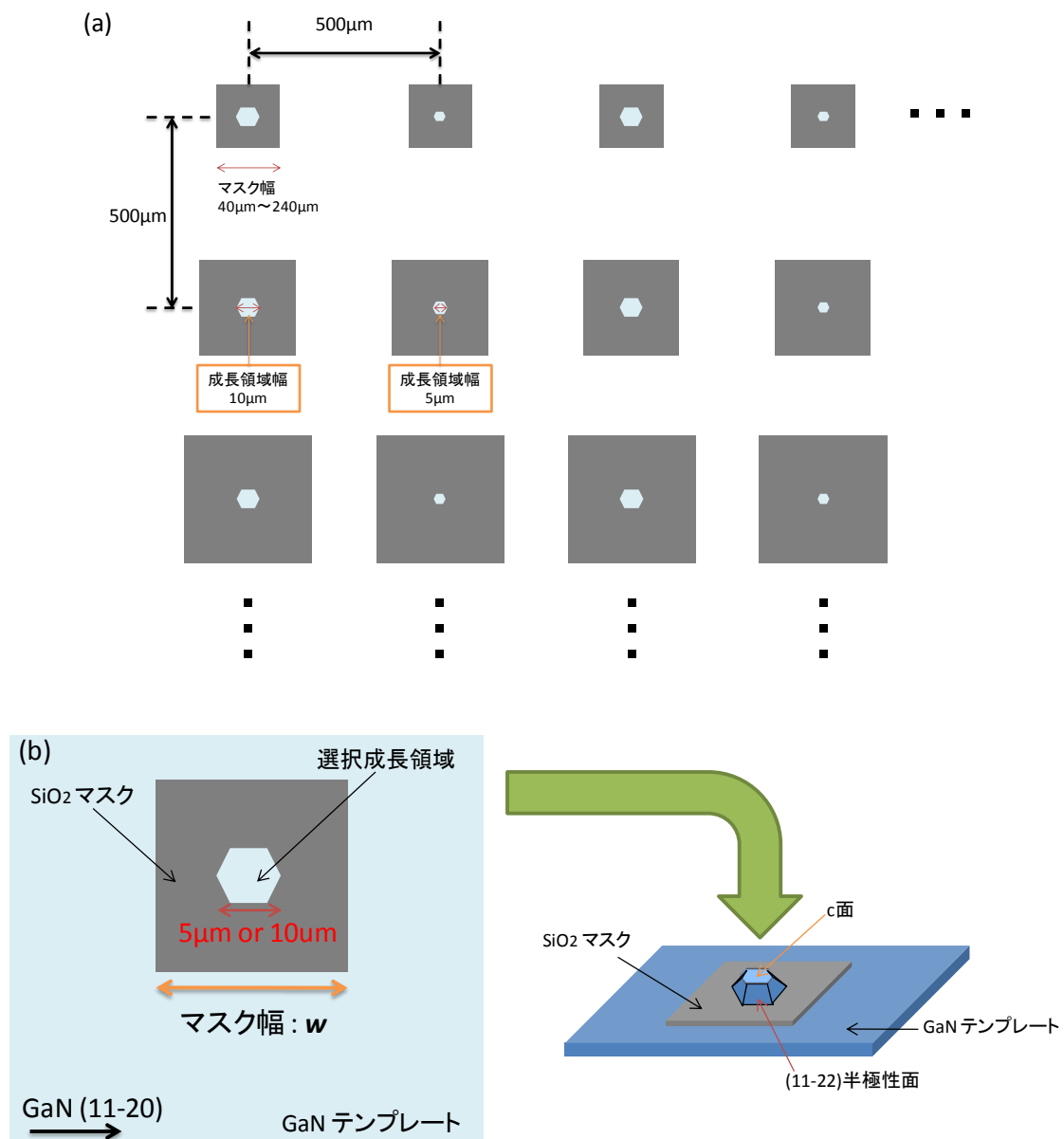


Fig.4-13 (a) SiO_2 マスクパターン, (b)マスク拡大図

第 4 章 GaN 半極性面上 InGaN/GaN MQW 選択成長による発光波長変調

成長レシピ

パターンマスクを作製し、MOVPE によって再成長を行った。以下に、本実験で用いた再成長条件を示す。GaN ピラミッド下地を成長させ、その上に InGaN/GaN MQW を成長した。MQW の成長条件は、平坦成長で最も結晶状態の良かった成長条件で成長を行っている。

Table.4-1 半極性面 GaN ピラミッド下地と MQW の成長条件

GaN ピラミッド成長条件	成長温度 [°C]	成長時間 [min]	TMG 分圧 [mbar]	NH ₃ 分圧 [mbar]	V/III 比	
1	1150	20	0.0486	20.618	424	
2	1150	30	0.0324	20.618	636	
3	1150	100	0.0275	10.047	365	
MQW 成長条件	成長温度 [°C]	成長時間 [s]	TEG 分圧 [mbar]	TMI 分圧 [mbar]	TMI 分圧比[%]	V/III 比
井戸層	780	60~120s	0.0232	0.0106	31.4	4242
バリア層	780	315	0.0295			6182

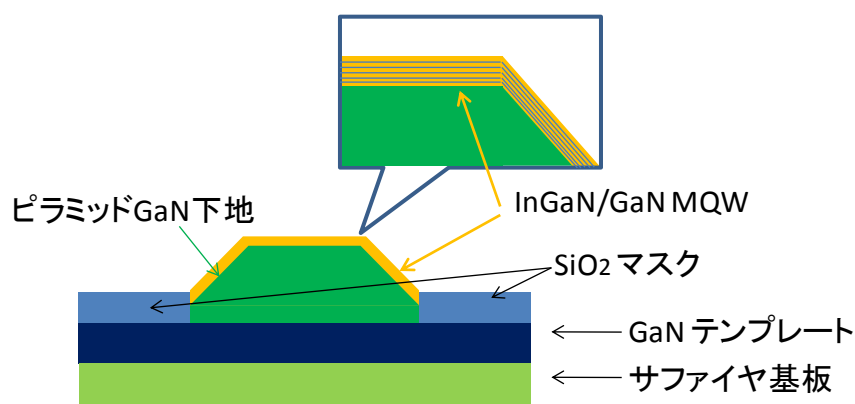


Fig.4-14 半極性面成長 InGaN/GaN MQW の断面模式図

4.6.2 結果

長波長発光 GaN ピラミッド LED 実現のために、平坦領域と同様に MQW からの発光を様々な条件で調べるために GaN ピラミッド下地最適条件を模索した。まず、SEM によって観察を行い、その後 CL によって観察を行った。その結果を以下に示す。

(i) SEM, および STEM による観察

・GaN ピラミッド下地成長条件 1 での成長結果

井戸層成長時間を 90 秒、および 120 秒にして成長を行った。マスク中心の成長領域 5 μ m および 10 μ m の SEM 像を以下 Fig.4-15, Fig.4-16 に示す。

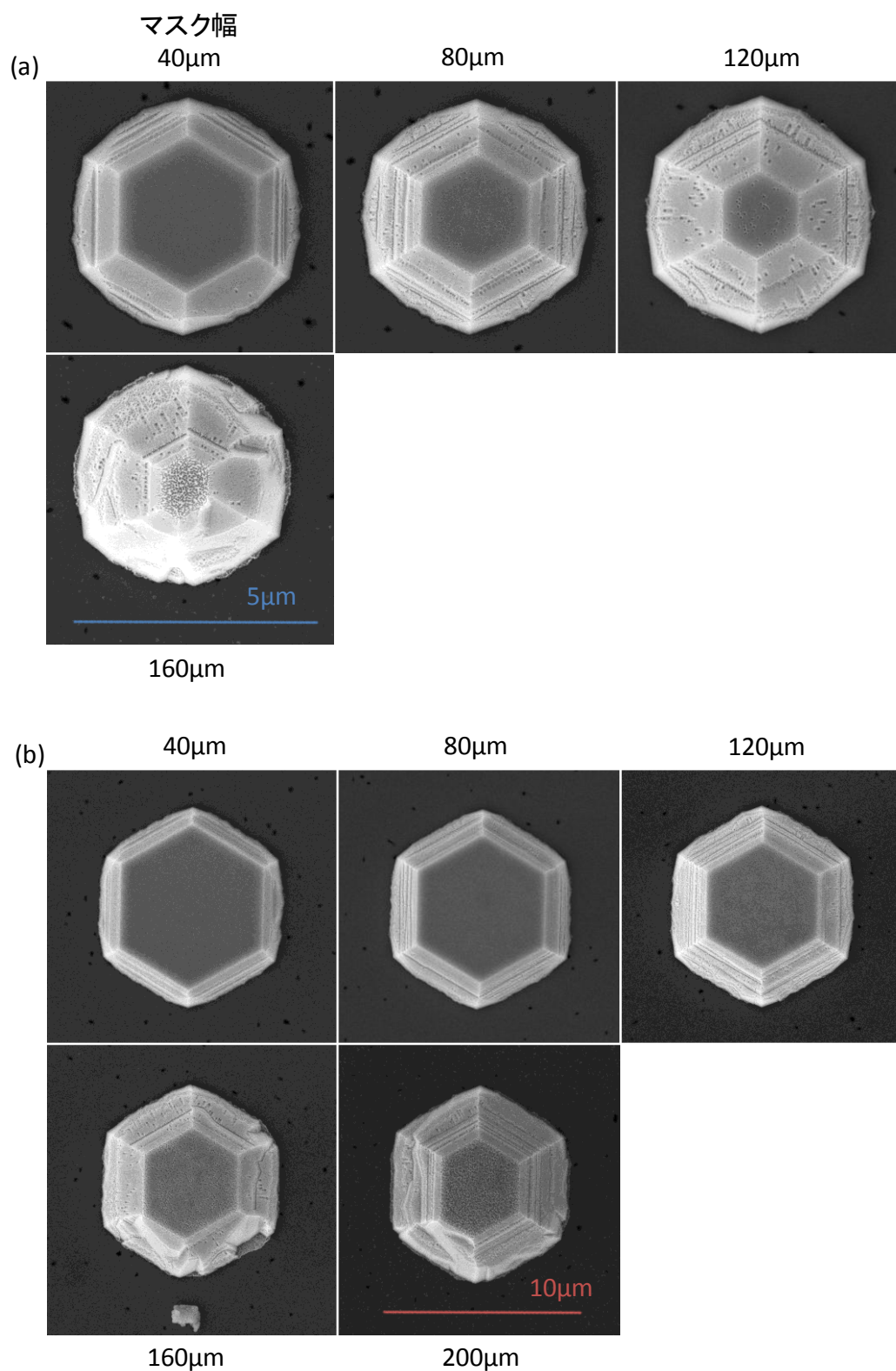


Fig.4-15 GaN ピラミッド下地成長条件 1 における

(a)井戸層成長時間 90 秒 GaN ピラミッド SEM 像(成長領域 5 μm)

(b)井戸層成長時間 90 秒 GaN ピラミッド SEM 像(成長領域 10 μm)

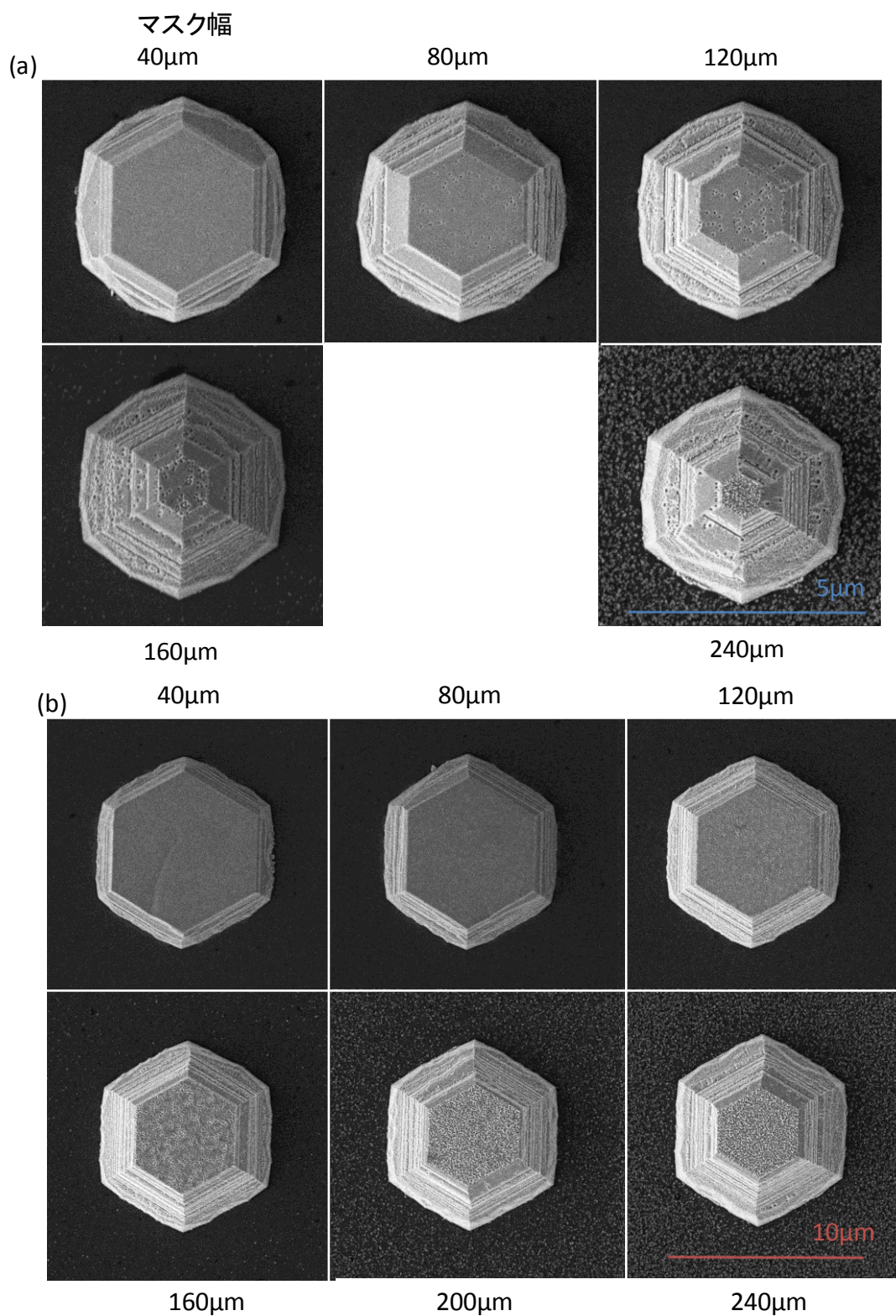


Fig.4-16 GaN ピラミッド下地成長条件 1 における

(a)井戸層成長時間 120 秒 GaN ピラミッド SEM 像(成長領域 5 μm)

(b)井戸層成長時間 120 秒 GaN ピラミッド SEM 像(成長領域 10 μm)

まず、井戸層成長時間 90 秒(Fig.4-15)について述べる。画像がないマスク幅は、ピラミッド成長が行われておらず、半極性面が得られなかった。成長領域 $5\mu\text{m}$ と $10\mu\text{m}$ を比較すると、 $5\mu\text{m}$ の方が、ピラミッド形成速度が速いことがうかがえる。成長領域の大きさは数 μm オーダーなので表、面拡散と気相拡散の両方の影響を受けるが、ピラミッドの高さ方向(c 面成長方向)の成長速度が成長領域の大きさによって変化するということは c 面成長方向の成長速度は、マスク中心の成長領域になだれこむ製膜種の濃度によって決まっているということが推測される。ゆえに、選択成長という目的で、本実験を行ったが、気相拡散を用いた成長速度制御は c 面方向成長において成功していると考えられる。詳細な解析は、次節で行う。続いて、マスク幅の増大と成長量の関係について述べる。 $40\mu\text{m}$ から、 $240\mu\text{m}$ は、 $5\mu\text{m}$ の方が斜面の平坦性がなく、非常に凹凸の多い斜面になっている。また、Fig.4-16 についても同様のことが言える。成長領域が狭い方がマスク上に降ってきた製膜種が気相拡散によって成長領域になだれ込む量が増えるので、成長が進みやすくなる。マスク幅の大きさの違いについても同様で、マスク幅が大きいほど成長領域になだれこむ製膜種の量は増えるので、成長は進みやすい。ここで、各マスク幅において成長がうまくできた Fig.4-16(b)の GaN ピラミッド下地成長条件 1 井戸層成長時間 120 秒のピラミッドにおいて GaN テンプレートからの高さを測定した(Fig.4-17)。Fig.4-17 からわかるように、マスク幅が増大するに従って、c 面成長方向に成長が進んでいることが分かる。つまり、マスク幅を変化させることで GaN ピラミッド形成の成長速度を制御することに成功した。

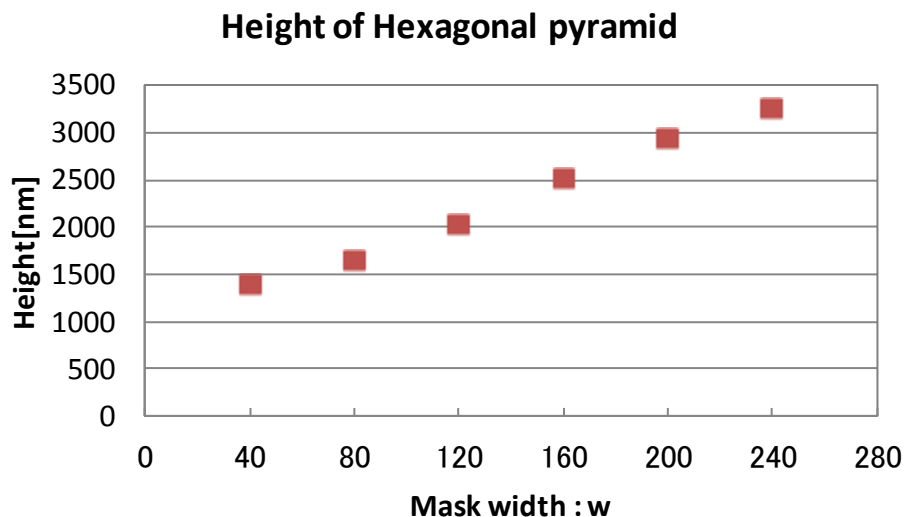


Fig.4-17 GaN ピラミッド下地成長条件 1 & 井戸層成長時間 120 秒の GaN ピラミッド高さ

第 4 章 GaN 半極性面上 InGaN/GaN MQW 選択成長による発光波長変調

・ GaN ピラミッド下地成長条件 2 での成長結果

GaN ピラミッド下地成長条件 1 でのピラミッド成長は，SEM 観察結果を見てもわかるように，本実験の目的である半極性面がきれいに成長できていない．そこで，成長速度が速すぎるために凹凸の激しい半極性面になってしまったのではないかと考え，GaN ピラミッド下地成長の際に TMG の流量を下げることによって，成長速度を落とし，きれいな半極性面成長を目指した．また，成長領域 $5\mu\text{m}$ ピラミッドは成長速度が速すぎるため，成長領域 $10\mu\text{m}$ の GaN ピラミッドの成長条件と同一サンプル上で共存させることができないと考え，成長領域は今後， $10\mu\text{m}$ のみで統一することとする．

成長速度を落とした成長条件を GaN ピラミッド下地成長条件 2 とする．その SEM 観察結果を Fig.4-18 に示す．SEM 観察画像から見ても明らかにピラミッド斜面は平坦になっており，きれいな半極性面が得られた．マスク幅の増大に従ってピラミッド形成も進んでおり，成長速度のマスク幅制御ができていることが確認できる．

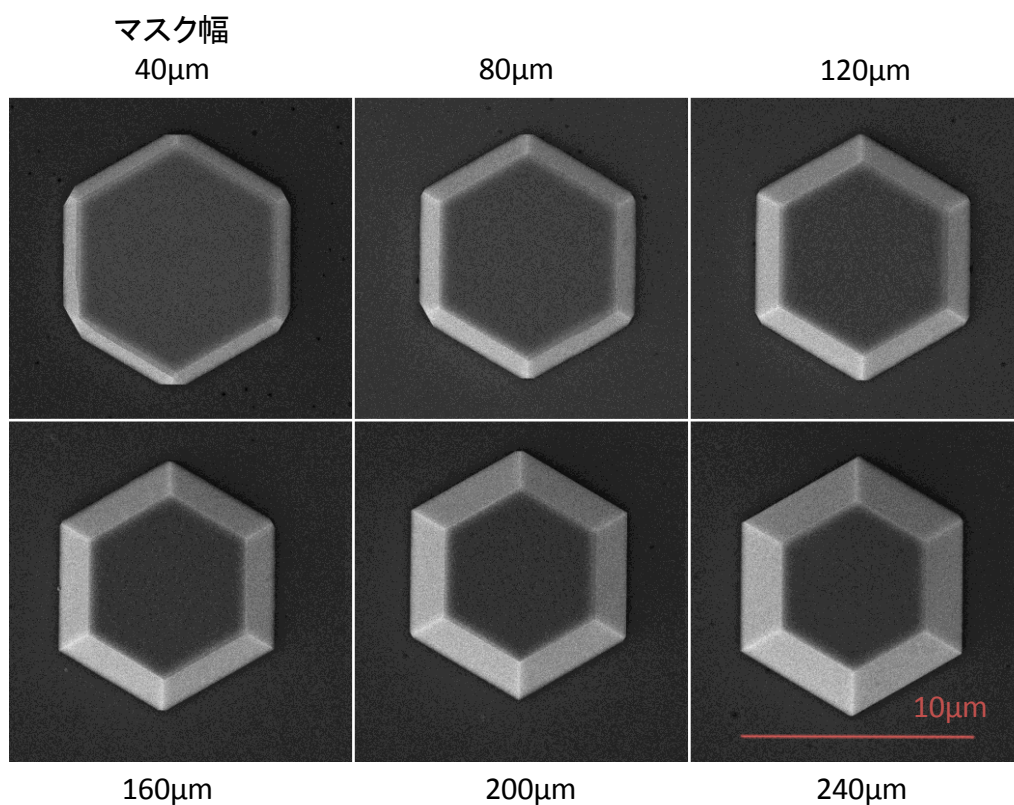


Fig.4-18 GaN 下地成長条件 2 における
井戸層成長時間 90 秒 GaN ピラミッド SEM 像(成長領域 $10\mu\text{m}$)

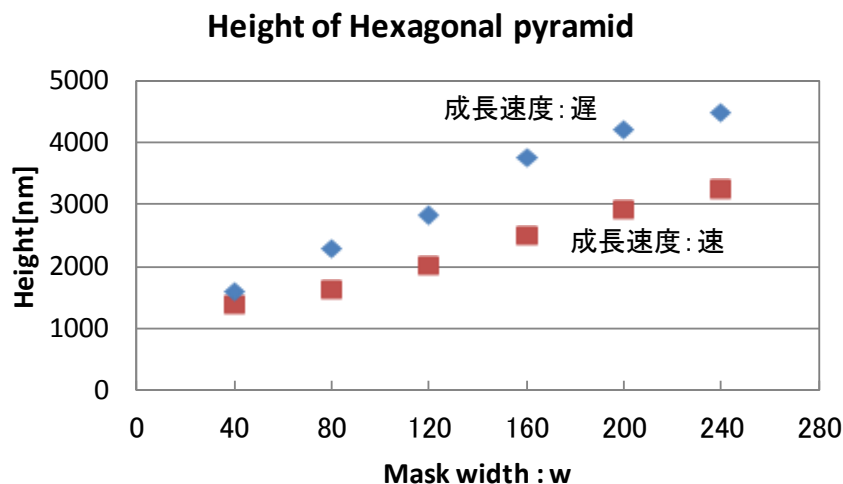


Fig.4-19 GaN ピラミッド下地成長条件 2&井戸層成長時間 90 秒 GaN ピラミッド高さ

また、この各ピラミッドに対して高さ測定を行った。その結果を Fig.4-19 に示す。「成長速度：速」が GaN ピラミッド下地条件 1 であり、「成長速度：遅」が GaN ピラミッド下地条件 2 である。SEM 画像で比較すると、成長速度が速い方がピラミッド形成が進んでいるため、高さが高いかと思われたが実際はその逆であった。これは、成長速度が速いとピラミッド斜面が段々状になってしまい、c 面成長よりもファセット面形成の方が先行してしまったため、c 面成長方向に成長があまり進まず、ピラミッド上面平面の面積が小さくなってしまったと考えられる。半極性面発光 LED を得るためには、半極性が断続的に続いているピラミッド斜面は好ましくない。よって、「成長速度：遅」の方がより最適な GaN ピラミッド下地成長条件に近いと考えられる。また、この 2 つのサンプルに対してきれいに MQW が積まれているのか確認するために STEM 測定を行った。この STEM 測定は SII ナノテクノロジー社に行っていただいたもので、上記の高さを測定したピラミッドと同一のピラミッドでの測定を大菜うことができなかった。また、マスク幅の大きさも確認することができなかったので、SEM 画像と以下の MQW 構造の STEM 像を比較して、高品質な半極性面 MQW を得るための定性的な判断材料とする。まず、成長速度が速い場合(GaN ピラミッド下地成長条件 1)、遅い場合(GaN ピラミッド下地成長条件 2)の GaN ピラミッドの SEM 像および半極性面 MQW の断面図をそれぞれ Fig.4-20、Fig.4-21 に示す。まず、Fig.4-20 について述べる。GaN ピラミッド下地の成長速度が速い条件では、ピラミッド斜面に凹凸が出来てしまい、その結果、MQW 構造も井戸層厚さが一定にならず、膜厚均一性が非常に低くなってしまっていることが分かる。井戸層膜厚は薄いところが約 4.7nm から厚いところでは約 5.8nm までとなっており、In 組成比が 20%~30%程度、ピエゾ電界が存在しないと仮定すると、井戸層は量子サイズ効果の臨界膜厚付近になり、数 nm 程度の発光波長ばらつきに収まる。

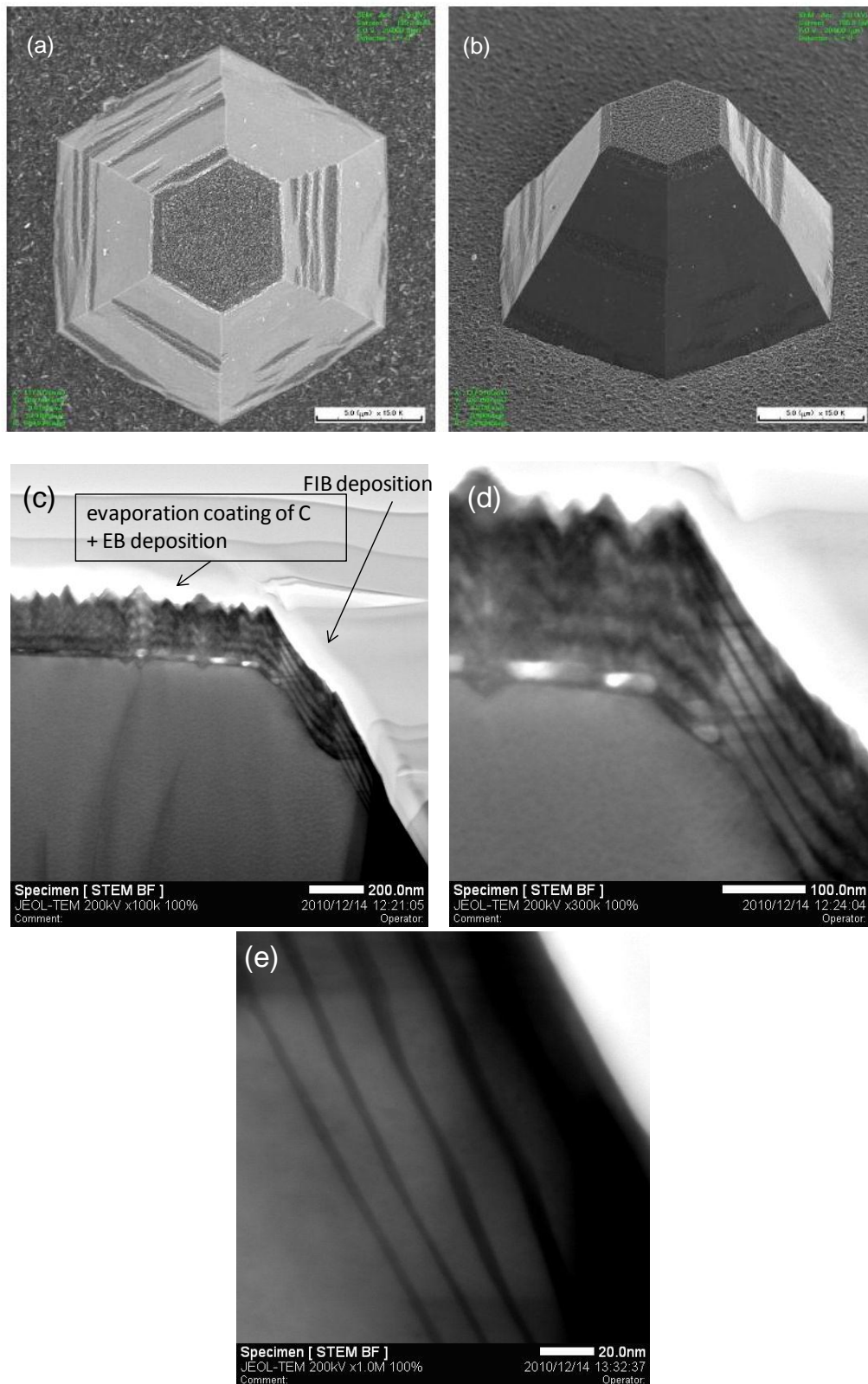
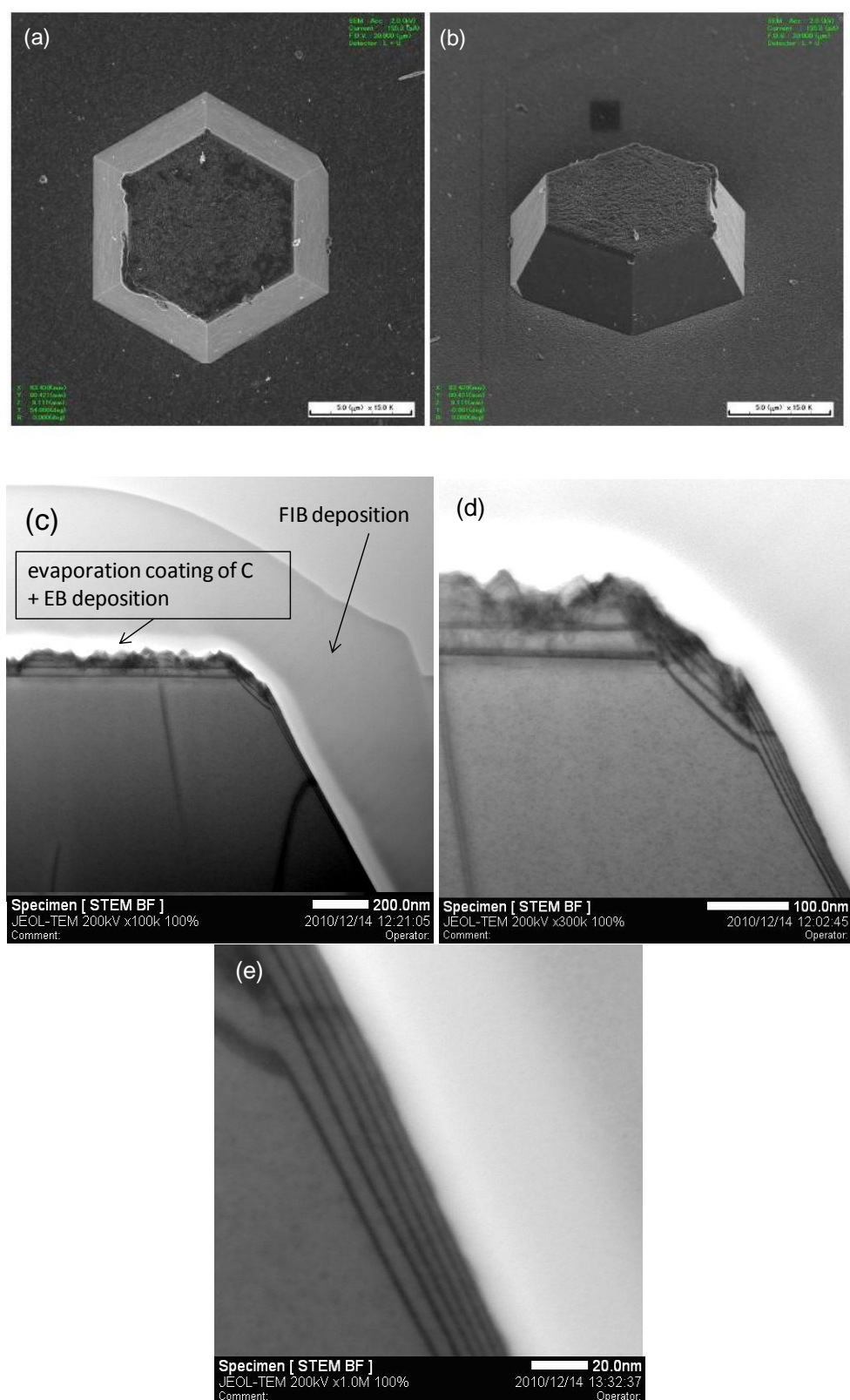


Fig.4-20 成長速度が速い GaN ピラミッド半極性面 MQW の
(a), (b)SEM 像, (c), (d), (e)STEM 像



以上の様に、GaN ピラミッド成長速度が速い場合、ファセット成長よりも c 面成長が先行してしまい、平坦な半極性面が形成されずに成長が進んでしまう。そのために、MQW の製膜厚さ均一性が失われることで発光波長にばらつきが生じてしまうため、平坦な半極性面形成は必要不可欠な条件である。そこで、平坦な半極性面形成を目指して成長速度を落とした GaN ピラミッド下地成長条件 2 についての SEM および STEM 像について Fig.4-21 に示す。Fig.4-21 からわかるように、GaN ピラミッド斜面に凹凸がないと、その上に積まれる MQW も均一な厚さできれいに積まれていることが見て取れる。しかしながら、5 層ある井戸層でも、外側に成長するに従ってその厚さが薄くなってしまっている。これは、ピラミッド形成において、凹凸が激しい上面での製膜種取り込み速度が大きくなり、MQW 成長が進むに従ってピラミッド上面に吸い込まれる製膜種が増え、その結果 MQW 井戸層が薄くなってしまっていると考えられる。特に、In 製膜種は欠陥に取り込まれやすいということが知られているため、その傾向が強いと考えられる。MQW 成長が進むに従ってピラミッド上面の凹凸が激しくなり、上面での取り込み速度が増え、井戸層およびバリア層が薄くなってしまったと考えられる。確かに、ピラミッド上面平面はかなり凹凸が激しく、MQW の構造は 3 層目以降、確認できない。STEM 像から、井戸層厚さは約 2.45nm から約 2nm まで変化しており、同様に In 組成比 20% から 30% 程度と仮定し、ピエゾ電極が存在しないとして計算を行うと発光波長は数十 nm でばらつきが発生する。これは、先述の場合と比較して非常に薄い井戸層となっており、量子サイズ効果が十分に反映される範囲内であるからである。逆にいえば、ばらつきを抑え、量子サイズ効果を応用できる範囲内で井戸層厚さを変化させることができれば、発光波長を大幅に変調させることができると考えられる。

STEM 観察によって定性的ではあるが、GaN ピラミッド斜面の平坦性がいかに重要であるか確認することができた。

続いて、GaN ピラミッド成長が気相拡散によってもたらされているかを検証するために以下の手法で解析を行った。

気相拡散効果の解析

Fig.4-22 に拡散方程式を用いてシミュレーションを行う際に使用した模式図を示す。まず、製膜種の濃度 C の気相中での分布は拡散方程式で表され、

$$\nabla^2 C = 0 \quad \cdots(4.1)$$

に従う。基板上の成長領域においては、 C の濃度勾配が表面反応速度定数 ks m/s と表面付近での製膜種濃度 Cs の積に比例することから、

$$-(D\nabla C) \cdot \vec{n} = ksCs \quad \cdots(4.2)$$

で表されるフラックスが生じる。ここで D m²/s は製膜種の気相の拡散係数である。この D と ks の値が Ga 製膜種と In 製膜種で異なることが Ga 製膜種と In 製膜種に異なる空間分布を持たせ、成長された結晶にバンドギャップの分布をもたらすことになる。本モデル

第 4 章 GaN 半極性面上 InGaN/GaN MQW 選択成長による発光波長変調

の最も特徴的なのはここで、拡散(D) と反応(ks) の比(D/ks) によって、選択 MOVPE における製膜種の振る舞いが決定されるというものである。

式(4.2) から、製膜種濃度の空間分布は D/ks に依存することが分かる。 D/ks が大きい時は拡散係数が大きく、また製膜種が吸着されにくいことからマスク形状による製膜種濃度の分布は一様に近い状態になり、逆に D/ks が小さい時は製膜種濃度に偏りの大きい分布が生じると考えられる。また、境界条件としてマスク上では製膜種が吸着されないこと、扱う空間の側壁部分では対称性から製膜種が側壁を越えて移動しないことからマスク側壁部分では、

$$-(D\nabla C) \cdot \vec{n} = 0 \quad \cdots(4.3)$$

であり、基板から十分離れた所では製膜種の濃度は一定値 C_0 であるとして

$$C = C_0 \quad \cdots(4.4)$$

とした。

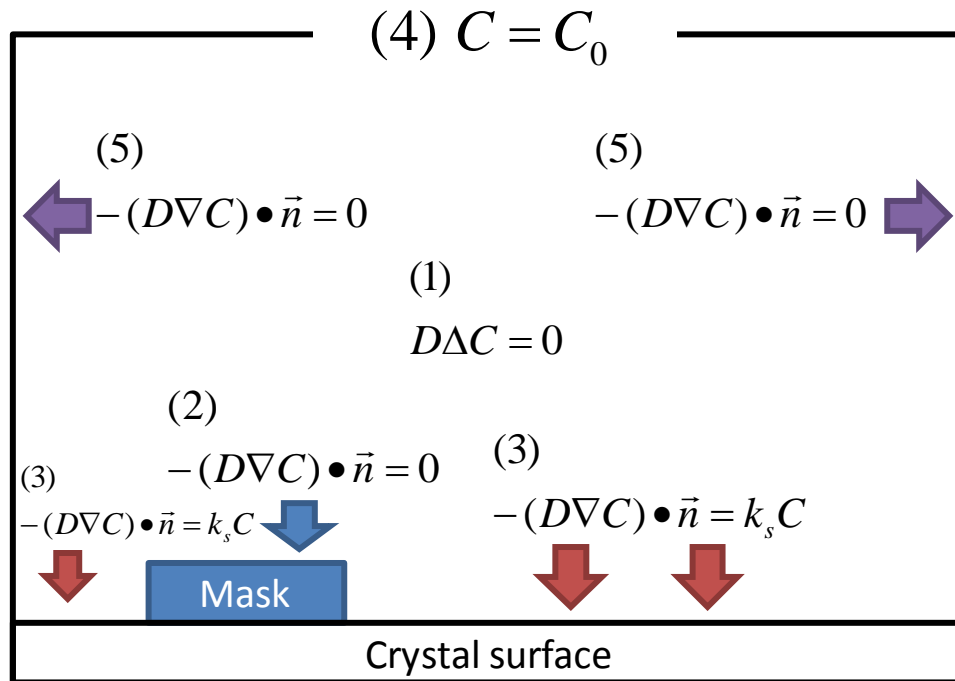


Fig.4-22 気相拡散モデルに使用した拡散方程式の模式図

第 4 章 GaN 半極性面上 InGaN/GaN MQW 選択成長による発光波長変調

これらの境界条件の下で拡散方程式を解くことで製膜種の濃度分布が得られる．マスクが無い場合の成長領域表面近傍での製膜種濃度 C_{sp} は解析的に得られ、

$$C_{sp} = \frac{C_0}{1 + \frac{Hk_s}{D}} \quad \cdots(4.5)$$

となる．Fig. 4-22 に示されるモデルを数値的に解き、表面での任意の場所の製膜種濃度とこの C_{sp} を比較する事により、どれだけ製膜種が選択成長によって増えているかがわかる．平坦領域での膜厚と選択成長によって促進された膜厚の比を Growth Rate Enhancement (G.R.E.)と呼び、次のように表される．

$$G.R.E. = \frac{k_s C}{k_s C_{sp}} = \frac{C}{C_0} \left(1 + \frac{H}{D/k_s}\right) \quad \cdots(4.6)$$

本研究では、この G.R.E.を求めることで選択成長領域での製膜種濃度が平坦領域での濃度に比べどれほど大きくなるのかをシミュレーションした．そのシミュレーションを行った系について述べる．Fig.4-23 にその概略図を示す．まず、500 μm 四方の立方体を想定する．これは、マスクの大きさに対して気相拡散が付近の他のマスクに影響を及ぼさないようにするため、高さを十分高く取るためである．対称性を利用し、Fig.4-23 左図の右上 4 分の 1 だけをシミュレーションにかけ、左右上下に対称に折り返すことによって計算量の節約を行った．G.R.E.の場所依存性は、赤い矢印(plot direction)の方向に取った． D/k_s が 20 μm の時のシミュレーション結果を Fig.4-24 に示す．ここで、position が 0 になるときの G.R.E.の値が、選択成長における c 面成長の速度とどのような関係があるのか、拡散長 D/k_s を変化させて比較を行った．

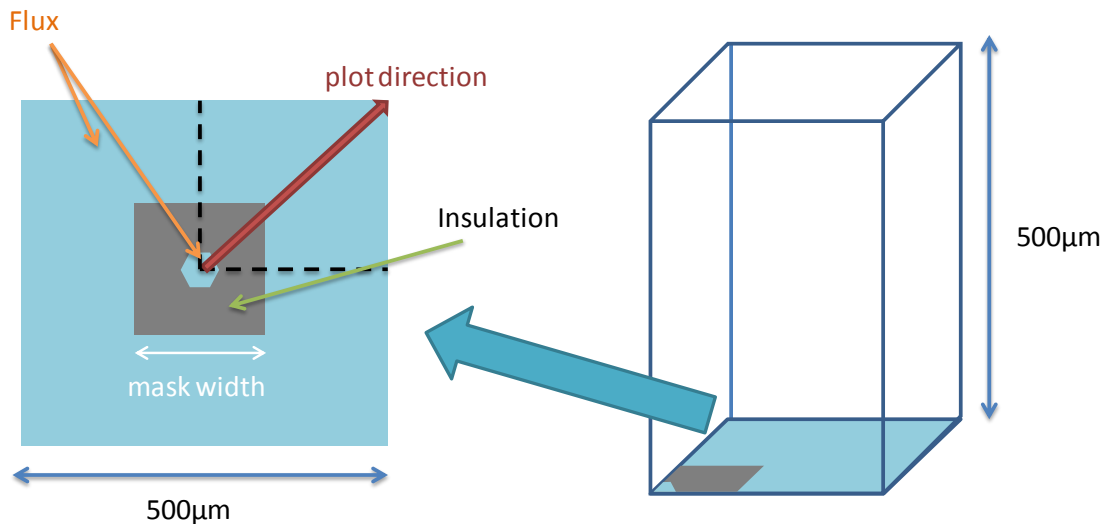


Fig.4-23 本実験に用いたシミュレーションモデルの模式図

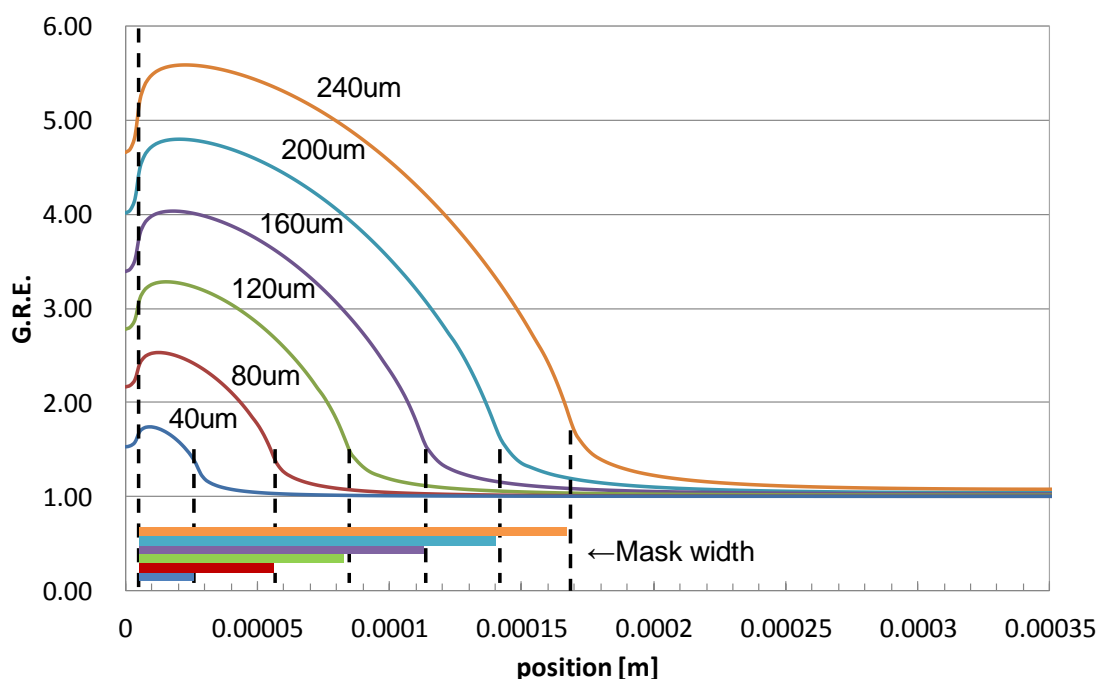


Fig.4-24 G.R.E.の場所依存性

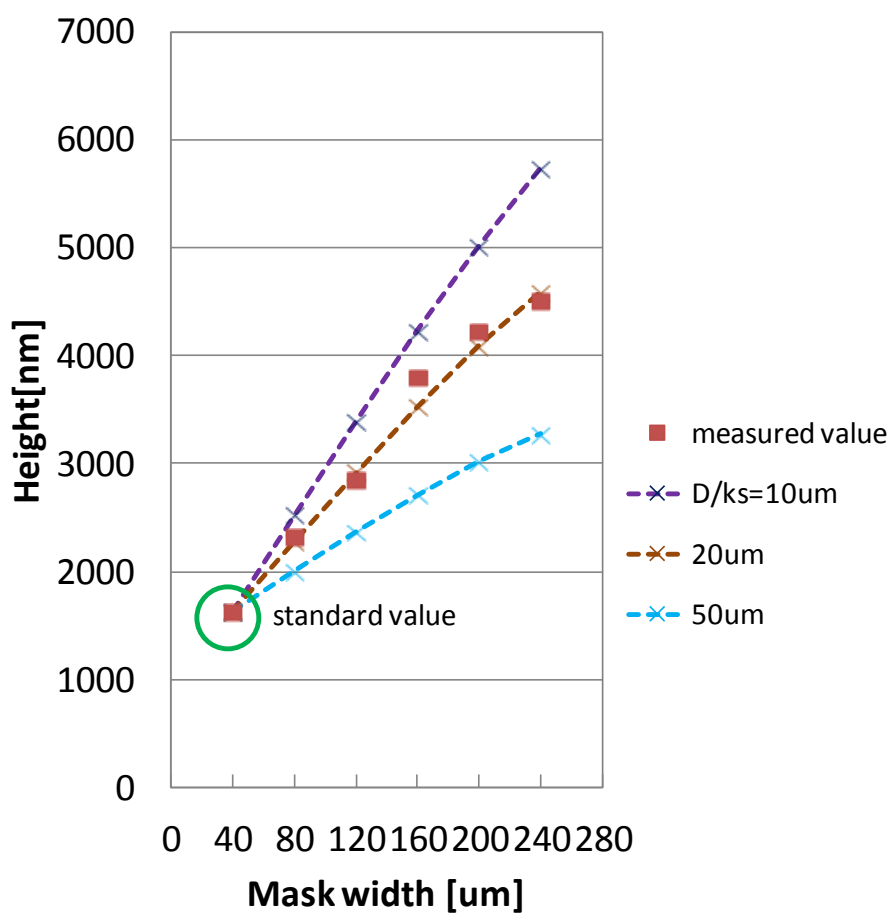


Fig. 4-25 G.R.E.から算出される GaN ピラミッド高さの D/ks 依存性

第 4 章 GaN 半極性面上 InGaN/GaN MQW 選択成長による発光波長変調

本実験では、平坦領域での成長膜厚がわからないので、選択成長効果が最も小さいと思われるマスク幅 $40\mu\text{m}$ の GaN ピラミッド高さを基準とし、そこから他のマスク幅のピラミッドの高さが何倍になっているかで比較を行った。まず、各 D/ks での position “0” でのマスク幅 $40\mu\text{m}$ の G.R.E.を測定地である $40\mu\text{m}$ ピラミッド高さに標準化する。その後、他のマスク幅での G.R.E.との比で GaN ピラミッド高さ計算値を算出していく。その結果を Fig.4-25 に示す。Fig.4-25 に示す通り、 D/ks を $10\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$ と変化させると $20\mu\text{m}$ の時に GaN ピラミッド高さ測定値とシミュレーションの値が一致した。以上のことから、GaN ピラミッド成長における c 面成長の拡散定数 D/ks は約 $20\mu\text{m}$ と推定することができる。さらに、今回のシミュレーションモデルでは表面拡散の影響を考慮していないので、気相拡散効果が c 面成長速度の成長速度変調の起源であることがわかった。

以上の結果より、GaN ピラミッド形成において成長速度変調の起源が気相拡散であることが分かった。

(ii)CL による発光波長スペクトル観察

今までの実験より，GaN ピラミッド下地成長条件は 1 よりも 2 の方が良く，気相拡散による成長速度変調も確認できたので，GaN ピラミッド下地成長条件 2 を用いて井戸層成長時間を変化させ，発光波長の変化を観察した．まず，井戸層成長時間 90 秒について，CL 測定結果を示す(Fig.4-26)．この発光スペクトルは，GaN ピラミッドの SEM 像を撮った後，その SEM 像上で半極性面を指定し，加速電圧 5keV，照射電流 8mA での発光を観測した．電子線の分解能はキャリア拡散長である約 160nm 程度と考えられ，半極性面上から電子線を照射することは容易である．グラフからもわかるように，マスク幅が増大するほど発光ピーク波長は長波長側にシフトしていっていることが分かる．本サンプルでは，445nm から 500nm まで発光波長を変調させることに成功した．これは，本研究室で塩田，富田が階段状選択成長で達成した 371nm から 438nm までの発光波長シフトよりも長波長側でのシフトに成功した．

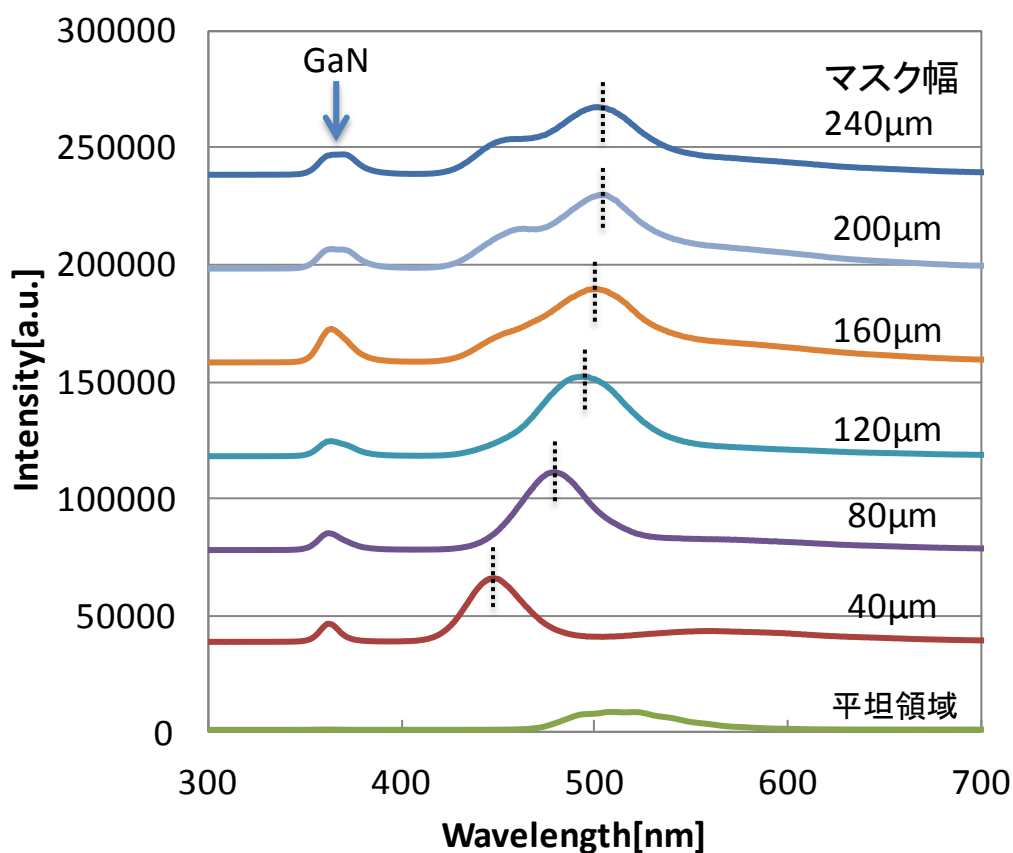


Fig.4-26 GaN ピラミッド下地成長条件 2&井戸層成長時間 90 秒での CL 測定結果

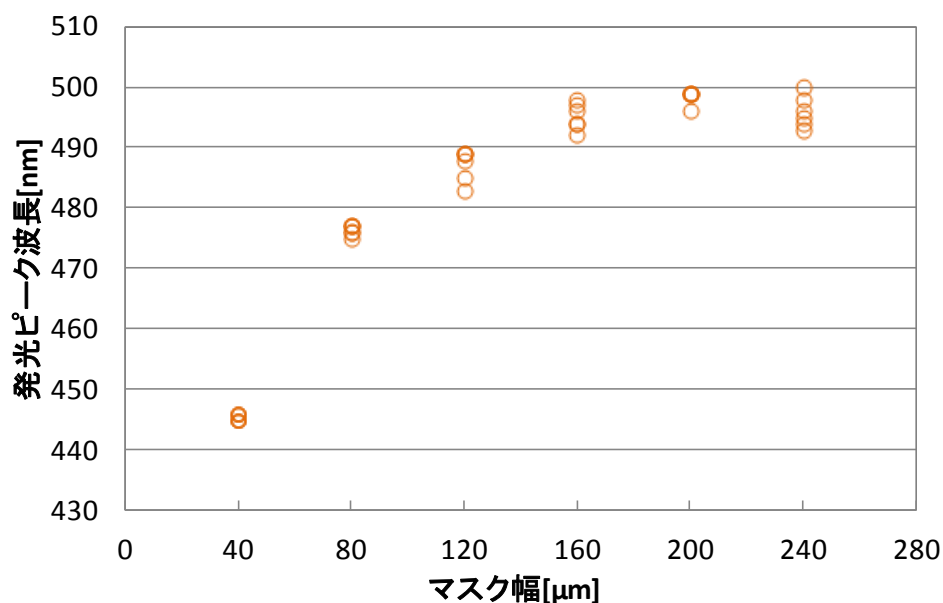


Fig.4-27 GaN ピラミッド下地成長条件 2&井戸層成長時間 90 秒の発光ピーク波長

Fig.4-27 に発光ピーク波長のマスク幅依存性を示す。CL 測定の際、半極性面上 MQW は 6 面あるので、6 面全ての発光スペクトルを測定し、まとめたものである。同一マスク幅をもつマスク内の GaN ピラミッド半極性面によって数 nm 程度の発光波長のばらつきはあるが、マスク幅が増大するに従って、発光波長が長波長側にシフトしているということが確認できた。

さらに、先述の気相拡散シミュレーションモデルを用いて MQW からの発光の解析を行った。手順は以下のとおりである。まず、井戸層の厚さを G.R.E.の各マスク幅の比から算出する。Fig.4-19 で示した STEM 像は、六角錐台の上面と底面の大きさの比からマスク幅が 200μm であると割り出せる。そこで、マスク幅 200μm を基準とした各マスク幅の井戸層厚さを算出した(Table.4-2)。

Table.4-2 G.R.E.から求めた井戸層膜厚

Mask width[μm]	well thickness[nm]
40	0.95
80	1.34
120	1.71
160	2.07
200	2.40
240	2.70

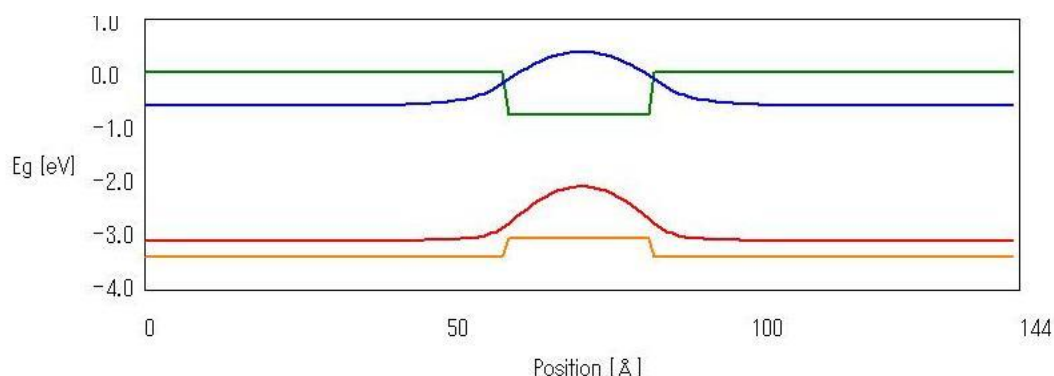


Fig.4-28 シミュレーションに用いた矩形ポテンシャル

さらに今回 Fig.4-28 に示すような矩形ポテンシャルを考える．本実験では半極性面を利用するのでピエゾ電極のかかっていないフラットな量子井戸を用いる．ここに井戸層膜厚，In 組成比を代入することで理論値での発光波長が分かる．その結果，Fig.4-29 に示すようなシミュレーション値が得られ，今回のサンプルでは In 組成比が 30%であることがわかった．これは非常に高い In 組成比であり，長波長発光 LED に向けて，有望な実験結果が得られたと言える．

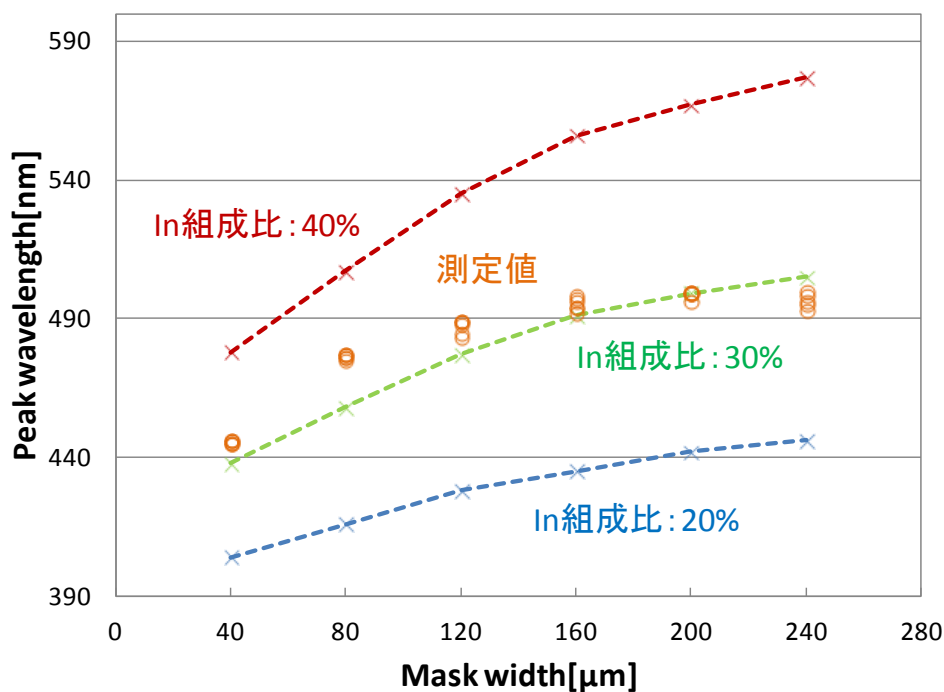


Fig.4-29 矩形ポテンシャルを用いたシミュレーション値と実測値

次に、井戸層成長時間を変化させることで発光スペクトルにどのような影響があるか調べた。そこで、井戸層成長時間を 60 秒と 120 秒に変化させて SEM 像、および CL 発光スペクトルを観測した。SEM 像を Fig.4-30 に示す。井戸層成長時間 120 秒は他の井戸層成長時間のサンプルに比べ、ピラミッド斜面の平坦性が極端に悪く、ピラミッド上面の面積も小さくなっていることがわかる。これは、井戸層成長時間が長かったために成長が進んだとは考えにくい。先ほどの STEM 像で井戸層膜厚は数 nm であったので、井戸層成長時間が長くなっても Fig.4-30 の SEM 像で見られるようなピラミッド形成が大きく進むとは考えにくいからである。さらに、このピラミッド形成が井戸層成長時間によるものなのか確認すべく、CL 測定を行った。そのピーク波長結果を Fig.4-31 に示す。SEM 画像でピラミッド斜面が平坦であった井戸層成長時間 60 秒と 90 秒では、井戸層成長時間が長くなるにつれて発光波長が長波長側にシフトしている。60 秒サンプルでは、発光ピーク波長は 396nm から 436nm まで変調された。一方、井戸層成長時間 120 秒では、90 秒よりもかなり短波長側で発光しており、60 秒の場合とほぼ同じ波長帯で発光している。いじょうのことからも、SEM 像で確認できる半極性面の平坦性が発光性能に大きく関わっているということが確認された。

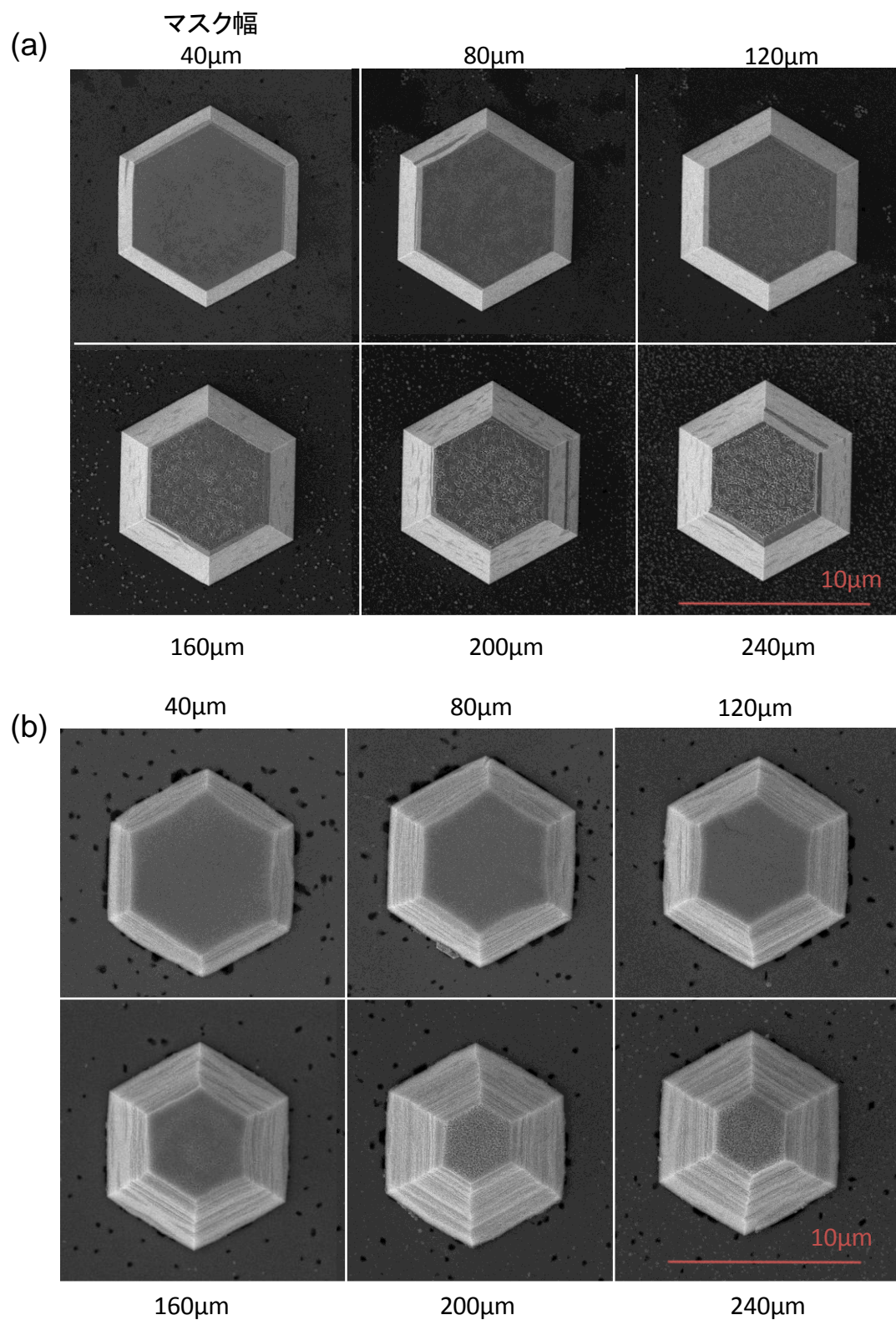


Fig.4-30 GaN ピラミッド下地成長条件 2 における
(a)井戸層成長時間 60 秒 SEM 像, (b)井戸層成長時間 120 秒 SEM 像

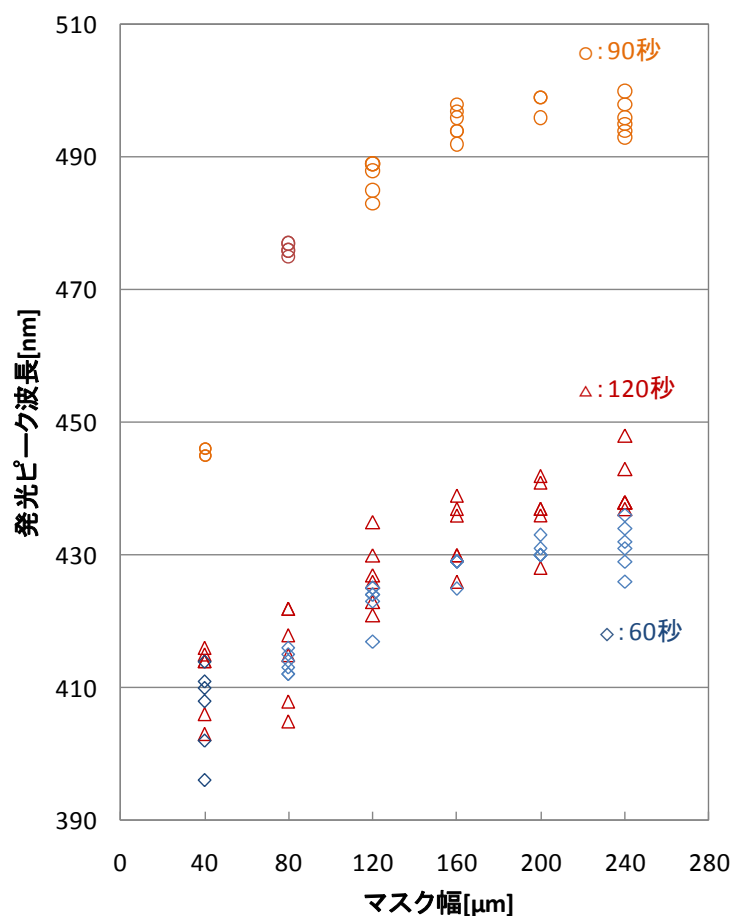


Fig.4-31 発光波長ピークの井戸層成長時間による変化

次に、本研究の目的である、半極性面 LED を作製するために、完全ピラミッド型の GaN ピラミッドを作製し、その上に MQW を成長させることを試みた。これまでの実験では、c 面の発光も確認するためにピラミッド上面を残していたが、全て半極性面にした場合には発光がどのように観測されるか調べた。そのために GaN ピラミッド下地成長条件 2 での原料ガス流量で、成長時間を 60 分に延ばして実験を行ったが、完全なピラミッド型に成長されなかった。そこで、V/III 比はあまり変化させずに TMG および NH_3 流量を減らすことで成長速度を遅くした。GaN ピラミッド下地成長条件 3 で 100 分成長を行ったとき、マスク幅 120 μm 以上の洗濯成長領域で完全ピラミッド型 GaN が成長された。その SEM 像を Fig.4-32 に示す。マスク幅が増大するにしたがって、成長が進んでおり、一度ピラミッドの頂点がふさがると、斜面の平坦性が下がってしまっている。これは、凹凸の激しかったピラミッド上面で促進されていた原料ガス取り込みが、頂点がふさがることによって取り込みができなくなってしまったため、ピラミッド斜面上に不均一に成長が行われたと考えられる。

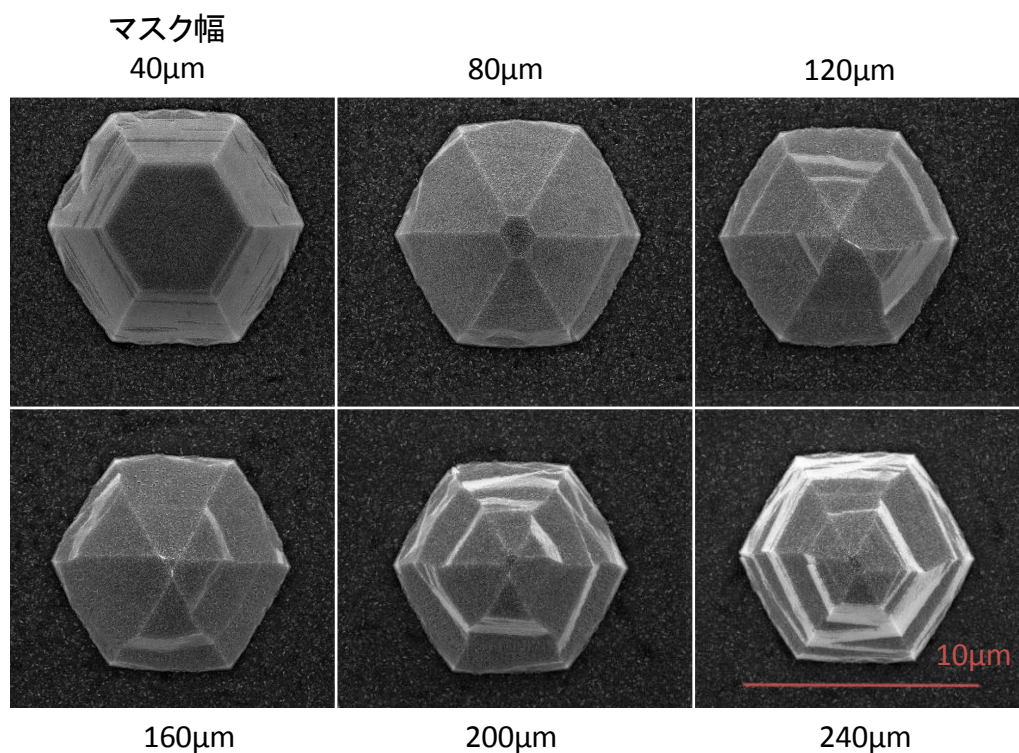


Fig.4-32 GaN ピラミッド下地成長条件 3 における井戸層成長時間 90 秒 SEM 像

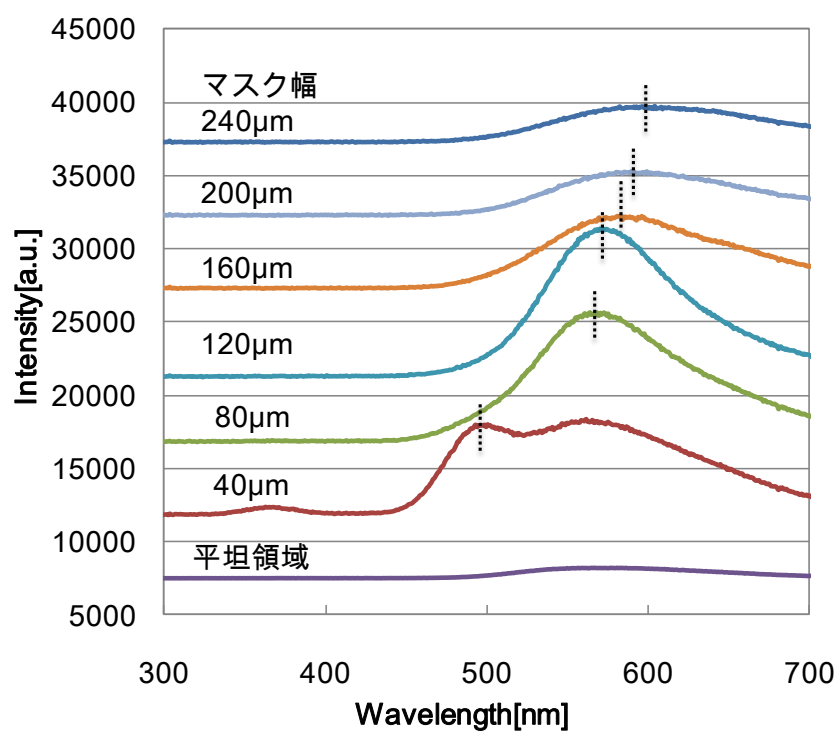


Fig.4-33 GaN ピラミッド下地成長条件 3 における
井戸層成長時間 90 秒の CL 発光スペクトル

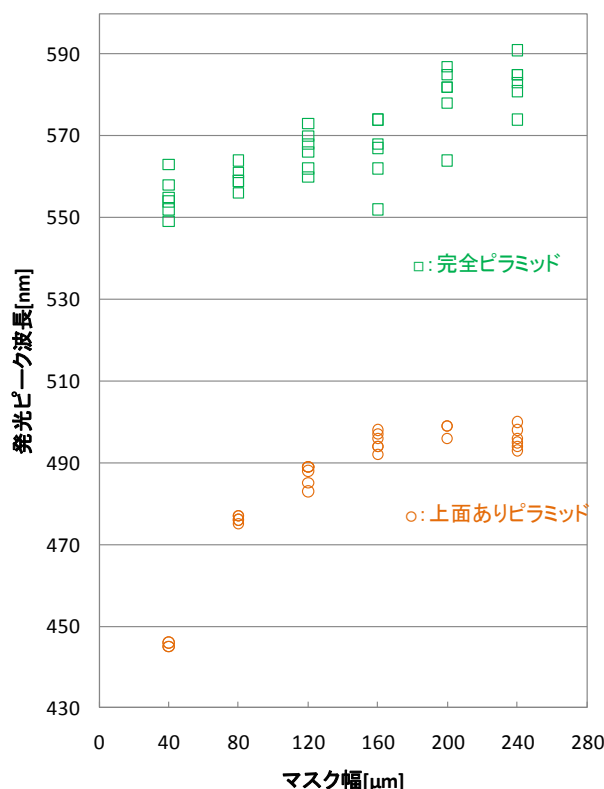


Fig.4-34 完全ピラミッドと上面ありピラミッドの発光ピーク波長

その CL 測定結果を Fig.4-33 に示す。マスク幅が小さいピラミッドからの発光は、発光のピークが見えているが、マスク幅の大きいピラミッドからの発光ピークは、550nm 付近でのイエロールミネッセンスとかぶってしまっていると考えられ、結晶品質が悪いために発光ピークが見られなかったと推測される。Fig.4-34 に完全ピラミッド型とピラミッド上面を残したピラミッドの発光ピーク波長を示す。上面ありピラミッドよりも、発光波長は長波長にシフトしているが、ばらつきは大きくなった。これは SEM 像を見てもピラミッド斜面が均一になっておらず、In 組成比や井戸層膜厚が不均一になってしまっていると考えられる。

まとめ

本章では、ピラミッド GaN 半極性面上に MQW を成長させ、発光を確認した。さらに、GaN ピラミッドの c 面方向成長が気相拡散によって制御されているということもわかった。さらに CL での発光を確認し、それが気相拡散効果による膜厚変化に則っているということも確認された。また、GaN ピラミッド成長条件の最適化を行い、完全なる GaN ピラミッド形状を成長することにも成長した。その結果、上面に残った GaN ピラミッドよりも長波長側で発光していることが確認され、長波長発光 LED の作製に向けて大きな前進となった。

第 5 章 GaN 半極性面を用いたモノリシック多色発光 LED の作製

5.1 概要

本章では，モノリシック多色発光 LED の実現に向けて，MOVPE 選択成長による GaN ピラミッドの半極性面上に InGaN/GaN MQW を成長させさらにその上に LED 構造に必要な AlGaIn 層および，p-GaN 層を成長させその特性を測定した．さらにピラミッド構造だけでなく n 側および p 側に電極をコンタクトし，電圧をかけることで発光させることを試みた．

5.2 AlGaIn 層および p-GaN 層を積んだピラミッド LED の成長

これまでの GaN ピラミッド構造上の MQW に加え，LED 構造として必要な AlGaIn 層および p-GaN 層の成長を行い，LED 構造として機能させることができるように成長を行った．今までの GaN ピラミッド下地成長条件の変更点として，V/III 比を低めにしたことと，n-GaN ピラミッド下地を成長するために SiH₄ ドープを行った．

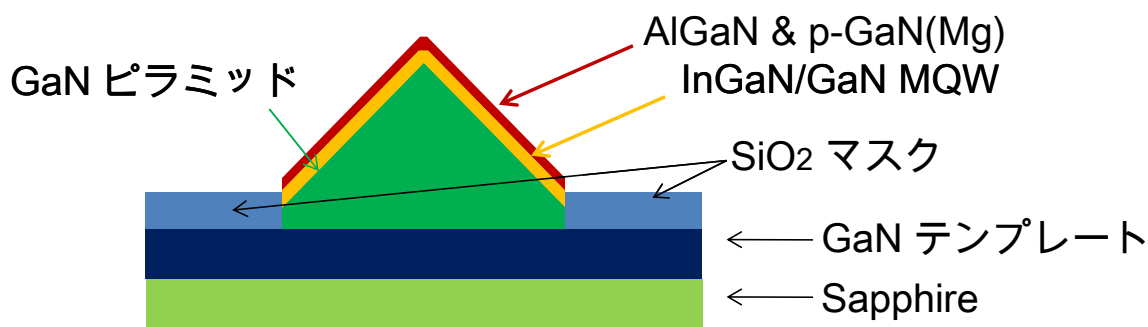


Fig.5-1 GaN ピラミッド LED 模式図

5.2.1 実験・評価方法

前章と同様に，SiO₂ パターンマスクを作製し，GaN ピラミッド選択成長を行った．サファイヤ上の n-GaN テンプレートは第 2 章で成長最適化を行ったものを使用した．Table.5-1 に成長条件を示す．SiH₄ ドープを行ったために，今までの GaN ピラミッド下地成長条件が微妙に変化したため，今までよりも V/III 比の低い条件になっている．まずは長波長発光を目指すのではなく，LED 素子として駆動することを目的とし，平坦領域での成長で最も結晶品質が良かった MQW 成長条件を利用することとする．作製したサンプルの評価は SEM 観察及び，CL スペクトル観察を行った．

第 5 章 GaN 半極性面を用いたモノリシック多色発光 LED の作製

Table.5-1 GaN ピラミッド LED 成長条件

GaN ピラミッド下地成長条件	成長温度	成長時間	TMG 分圧	NH ₃ 分圧	V/III 比	
4(Si ドープ)	1150	60min	0.0496	13.483	271	
MQW 成長条件	成長温度	成長時間	TEG 分圧	TMI 分圧	TMI 分圧比	V/III 比
井戸層	780 °C	90~120 s	0.0232 mbar	0.0106 mbar	31.4 %	4242
バリア層	780	315s	0.0295			6182
AlGaIn, p-GaN 成長条件				TMA 分圧	NH ₃ 分圧	
AlGaIn	1020	180s	0.00837	0.00071mbar	6.0939mbar	671
p-GaN(Mg)	1020	45s	0.02670		54.421	2083

5.2.2 結果

Table.5-1 に示したように、新たな GaN ピラミッド下地成長条件 4 で下地成長を行い、MQW(井戸層成長時間 90 秒と 120 秒)および AlGaIn 層、p-GaN 層の成長を行った。参考として、AlGaIn 層と p-GaN 層のない、今までと同じ MQW までの成長で止めた GaN ピラミッドも作製した。その SEM 像を Fig.5-3 から Fig.5-5 に示す。

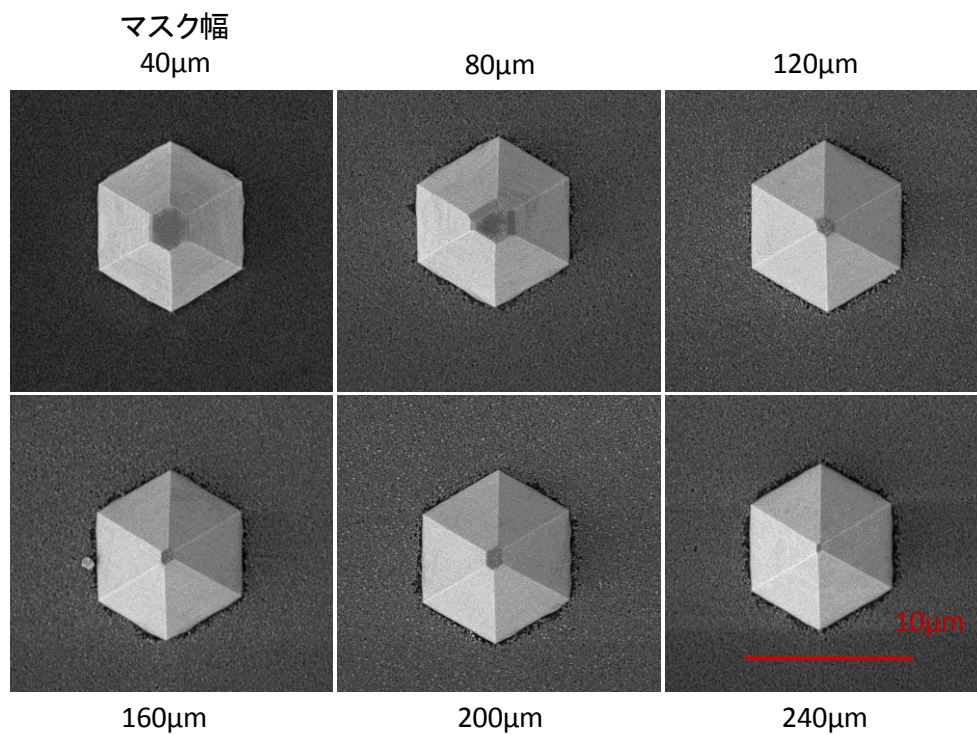


Fig.5-2 GaN ピラミッド下地成長条件 4 における
井戸層成長時間 90 秒 GaN ピラミッド MQW SEM 像(成長領域 10 μ m)

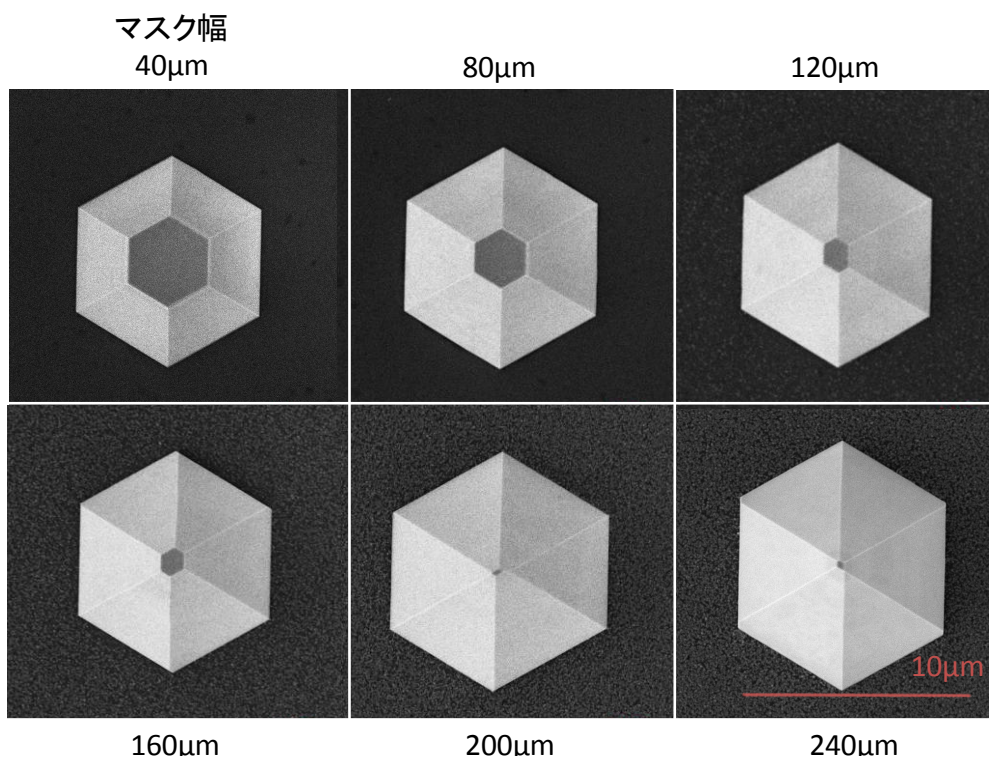


Fig.5-3 GaN ピラミッド下地成長条件 4 における
井戸層成長時間 90 秒 GaN ピラミッド LED SEM 像(成長領域 10 μ m)

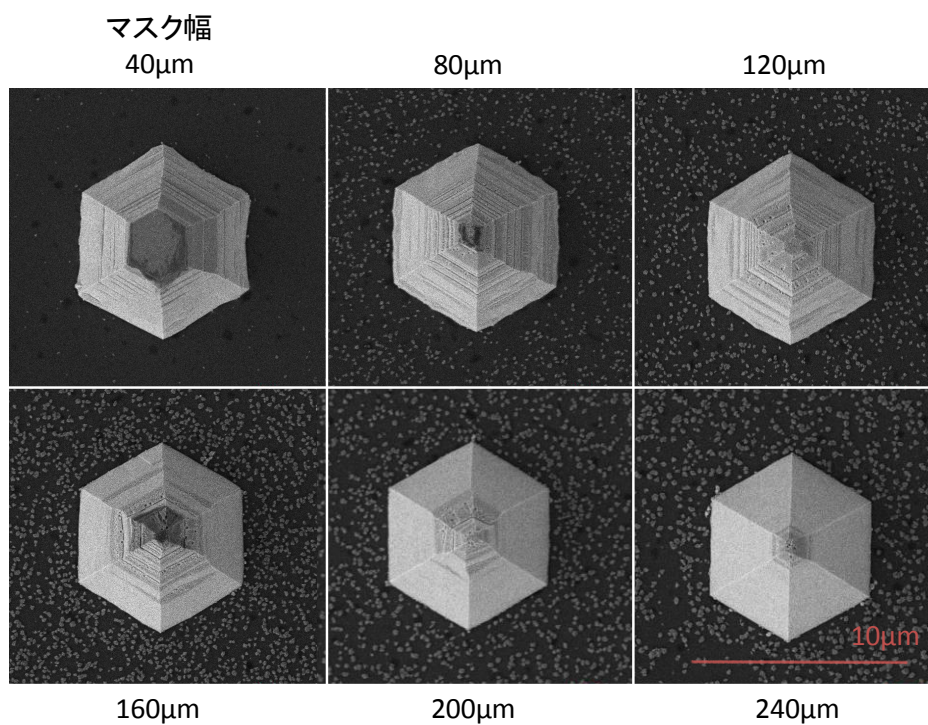


Fig.5-4 GaN ピラミッド下地成長条件 4 における
井戸層成長時間 120 秒 GaN ピラミッド MQW SEM 像(成長領域 10 μm)

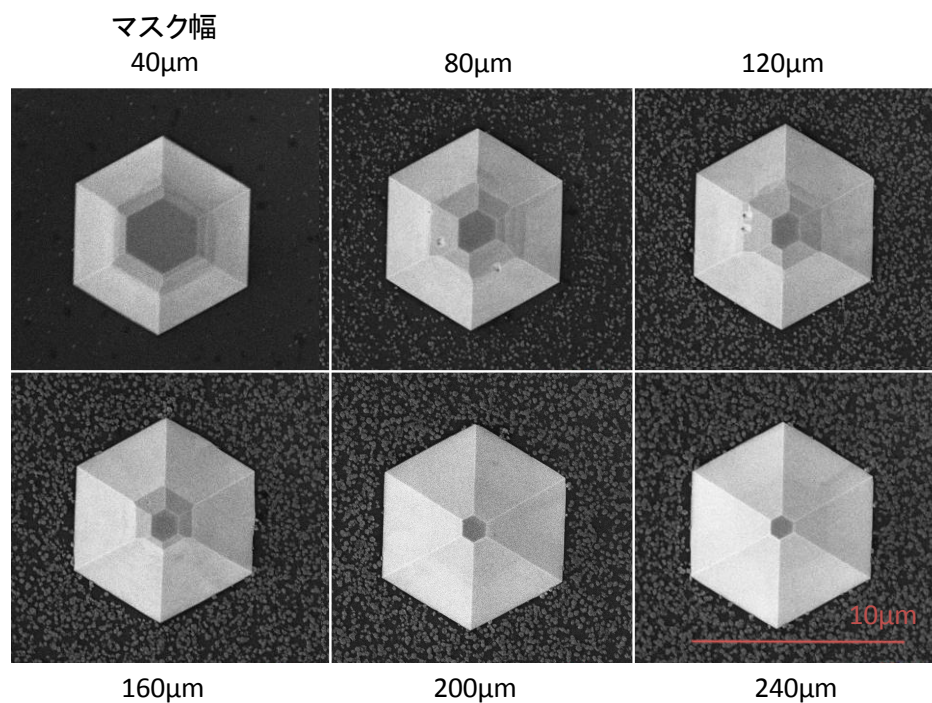


Fig.5-5 GaN ピラミッド下地成長条件 4 における
井戸層成長時間 120 秒 GaN ピラミッド LED SEM 像(成長領域 10 μm)

第 5 章 GaN 半極性面を用いたモノリシック多色発光 LED の作製

ピラミッド GaN 上 LED 構造の SEM 像は, 井戸層成長時間 90 秒(Fig.5-3), 120 秒(Fig.5-5) ともにあまり変化は見られなかった. この 2 つのピラミッド LED に関しては非常に良好な再現性が実現できているといえる.

90 秒 MQW と LED の比較

井戸層 120 秒のピラミッド上 MQW と LED では, 表面の平坦性に大きな違いがみられた. この原因が再現性によるものなのか, 1020℃で AlGaIn 層および p-GaN 層を成長させたことによるものなのかは断定することはできないが, LED 構造において平坦なピラミッド斜面が得られたので, 井戸層成長時間 90 秒ならびに 120 秒の CL スペクトルを測定した. Fig.5-6 に井戸層成長時間 90 秒の CL スペクトルを示す. MQW の上に AlGaIn 層および p-GaN 層を成長してもマスク幅の増大によって CL 発光波長が長波長側にシフトしていることが確認された. しかし, Fig.5-7 に示すように波長変調幅は, 井戸層 90 秒で 390nm から 435nm, 120 秒で 404nm から 435nm と波長変調幅も小さく, 最長波長もまだまだ短波長である. 長波長発光を実現させるためには, さらなる成長条件の最適化およびマスク幅の最適化が必要である.

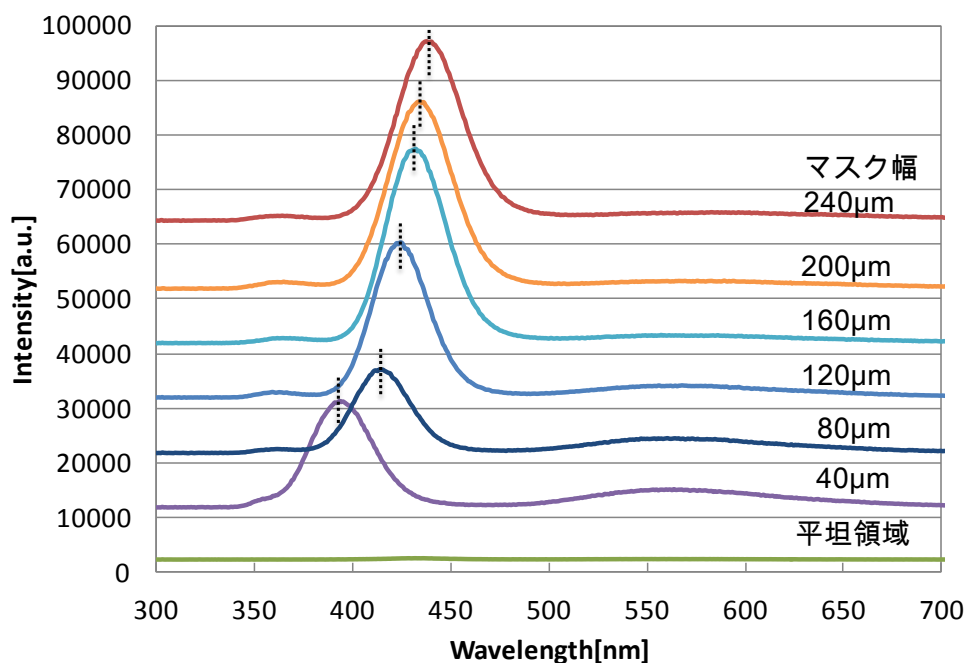


Fig.5-6 GaN ピラミッド下地成長条件 4&井戸層成長時間 90 秒ピラミッド LED の CL 結果

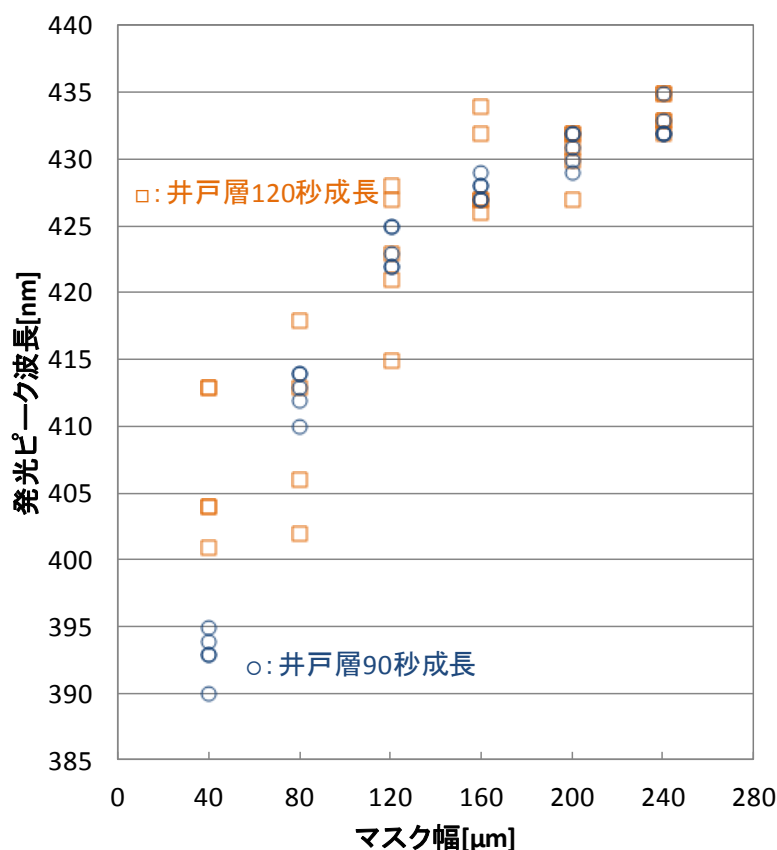


Fig.5-7 井戸層成長時間 90 秒および 120 秒ピラミッド LED の CL ピーク波長

ここでさらに、前章で発光波長シミュレーションを行った MQW と同じ条件で成長を行った GaN ピラミッド下地成長条件 4 井戸層成長時間 90 秒 LED 構造サンプルの発光波長の解析を行った。まず、各マスクでの井戸層の厚さを前章の G.R.E.から算出した厚さに仮定する。そこで、矩形ポテンシャルのシミュレーションを行い、In 組成比を変化させながら実際の発光波長とシミュレーション値を比較した。その結果を Fig.5-8 に示す。今回の GaN ピラミッド LED 構造では、前回行ったシミュレーションでの結果 30%よりも大幅に低い In 組成比であることがわかった。これは、GaN の{11-22}面を成長するにあたり、様々な条件で成長を行い、より高品位な{11-22}を成長することができるようになったことで、逆に In が取り込まれにくくなってしまったからと考えられる。これはつまり、{11-22}面が In の取り込みが非常に困難な面であるということである。成長条件が洗練されるまでは、きれいな{11-22}面ができていなかったために、比較的 In 取り込みが多く高い In 組成比の MQW から長波長で発光起こっていたと予測される。他の研究グループでも、m 面上 GaN 成長による 453nm 発光[29]、ストライプ形状で{11-22}面を析出させるような成長によって 492nm までの報告例[30][31]は存在するが、{11-22}面を用いた InGaN MQW からの発光は 500nm を超えるような論文は現在のところ発表されていない。

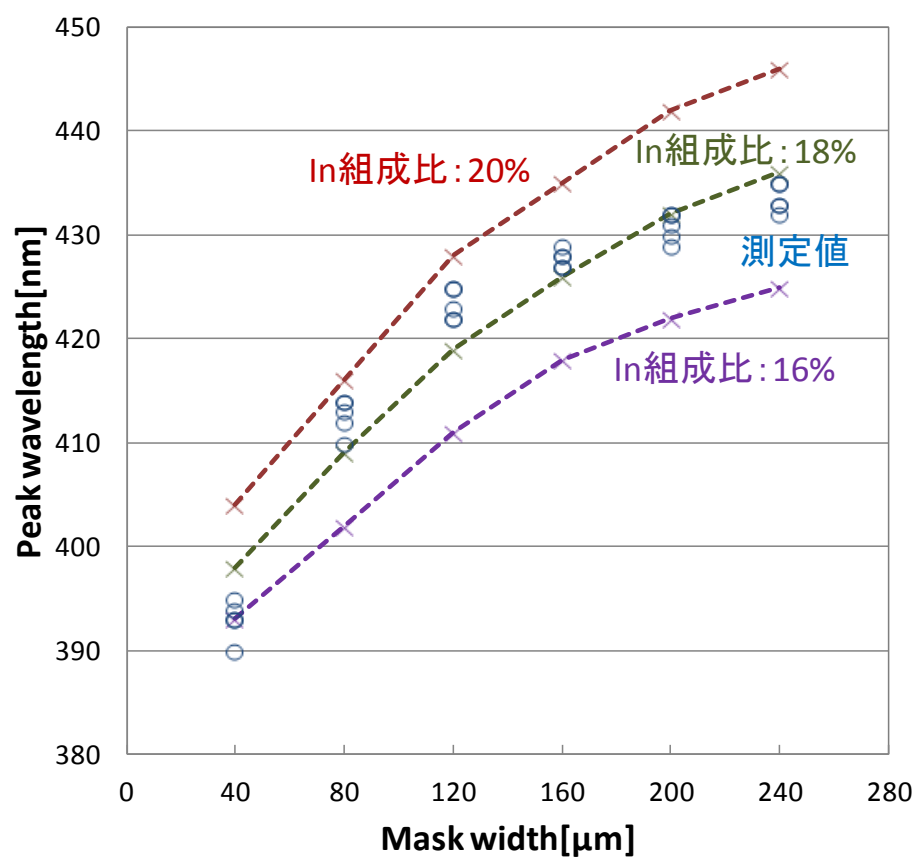


Fig.5-8 ピラミッド LED からの発光波長の測定値とシミュレーション値

5.3 EL 測定

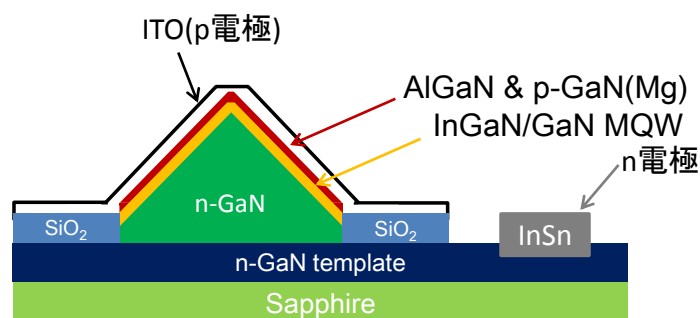
以上のように，GaN ピラミッド構造の上に LED 構造を成長し CL 測定を行った結果，マスク幅の制御によって発光波長を変調させることが確認できた．そこで，LED 素子として発光させるべく，電極形成を試み，電圧を印加することで素子がどのような特性を示すのか，測定を行った．

5.3.1 電極金属の検討

電極の作製

電極に用いた材料は，平坦成長 LED において用いたものをベースに，n 型が InSn，p 型が(i)ITO，(ii)Ni の 2 種類を試みた(Fig.5-9)．今回のサンプルの場合，平坦成長 LED のように p 電極を局所的に蒸着させることは難しいので，透明電極として酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide : ITO)を用いた．蒸着は大阪研の八井先生の協力で行うことができた．

(i) ITO 電極蒸着



(ii) Ni 電極蒸着

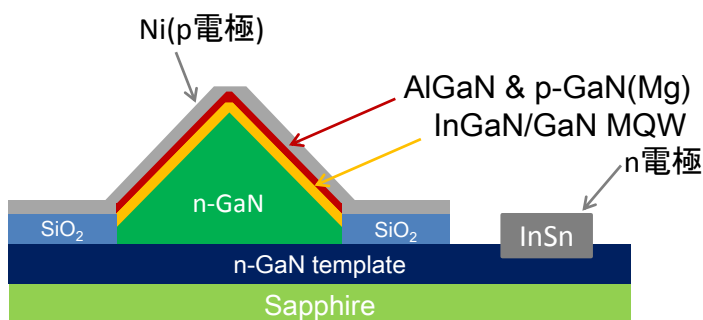


Fig.5-9 Ni&ITO 電極蒸着模式図

第5章 GaN 半極性面を用いたモノリシック多色発光 LED の作製

予備実験として、ITO が LED 素子とコンタクトが取れるかどうか以下の要領で予備実験を行った。平坦成長 LED 構造のサンプルを用意し、(i)ITO, (ii)Ni の 2 種類の電極を蒸着させ、電気特性を測定した。Ni 電極に関しては、サンプル表面から MQW による発光が見える程度の薄膜の蒸着によって、LED 素子として機能するように工夫した。Fig.5-10 にその模式図を示す。ITO 蒸着の膜厚はおよそ 100nm 程度、Ni 薄膜は 100nm 以下程度の厚さでそれぞれ蒸着を行った。それぞれの電極での I-V 特性を測定した。結果を Fig.5-12, Fig.5-13 に示す。

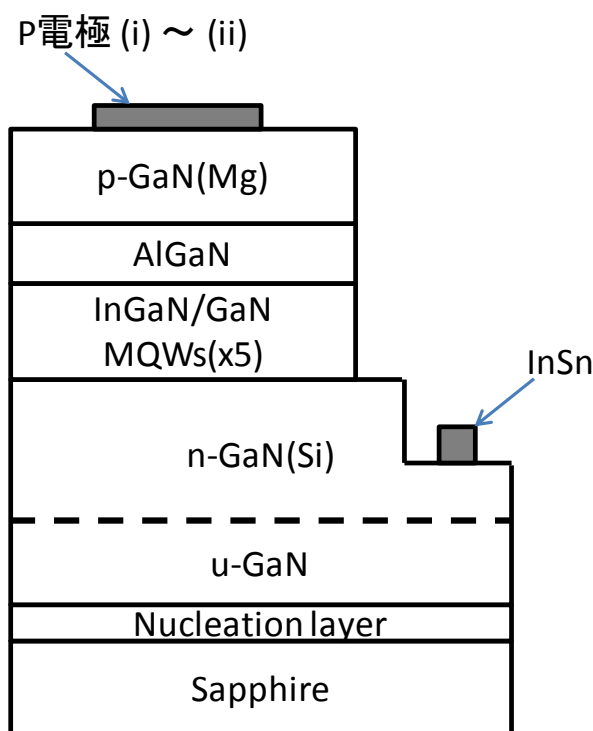


Fig.5-10 平坦成長 LED 模式図

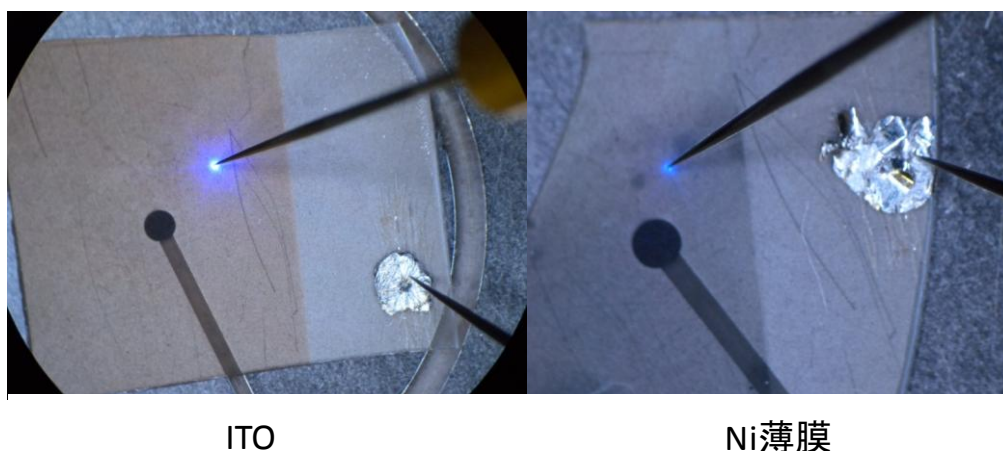


Fig.5-11 各電極を作製した様子

(i)ITO

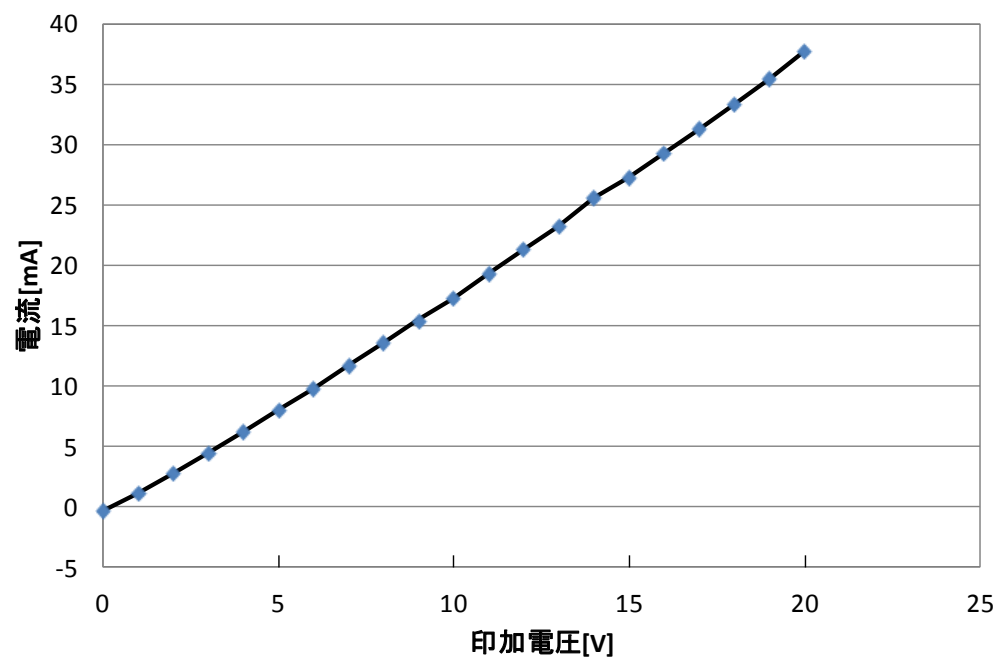


Fig.5-12 ITO 電極蒸着の I-V 特性

(ii)Ni 薄膜

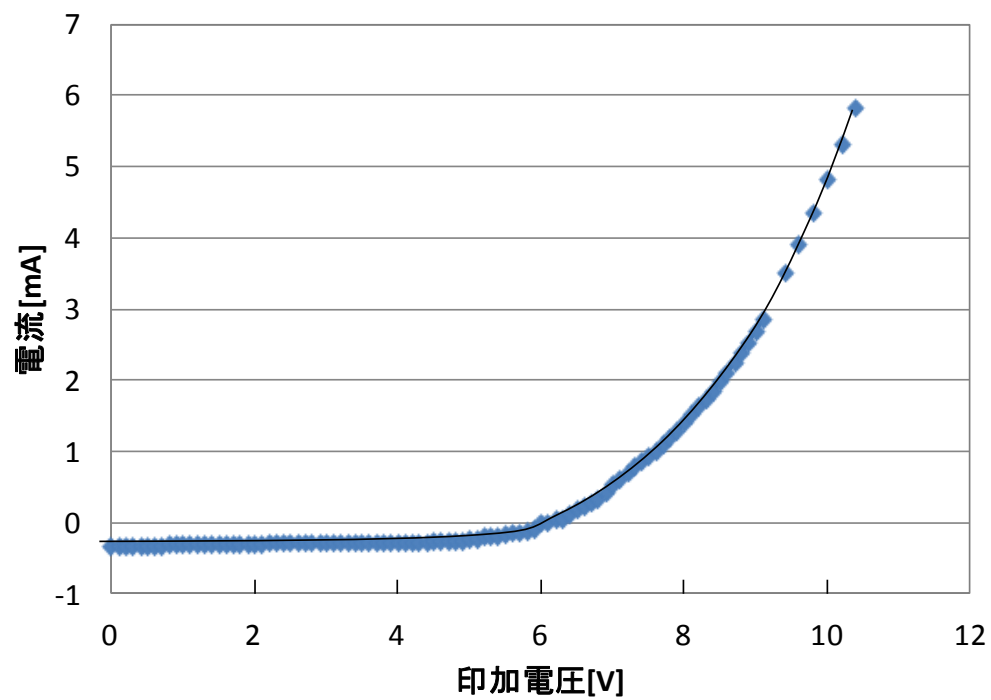


Fig.5-13 Ni 薄膜電極の I-V 特性

第 5 章 GaN 半極性面を用いたモノリシック多色発光 LED の作製

Fig.5-12 から, ITO 電極では, オーミック特性を示してしまっている. この原因として, ITO と p-GaN とのコンタクトが悪く, MQW 層まで電流が流れずに ITO を短絡して電極間に電流が流れ, オーミック特性を示したものと考えられる. Ni 電極では, きれいなダイオード特性になっており, p-電極として Ni の方が適していると言える.

5.3.2 ピラミッド LED の作製

前節の実験結果より, まずは薄膜 Ni を蒸着し, 電圧をかけることで LED として機能するかどうか確認した. Fig.5-14 のように, 電圧源に接続したプローブがピラミッド LED にあたって発光を邪魔しないように少し場所をずらして電圧印加を行った. しかし, 全く電流は流れず, 高電圧をかけると放電がおこり, サンプルが割れてしまった(Fig.5-15)

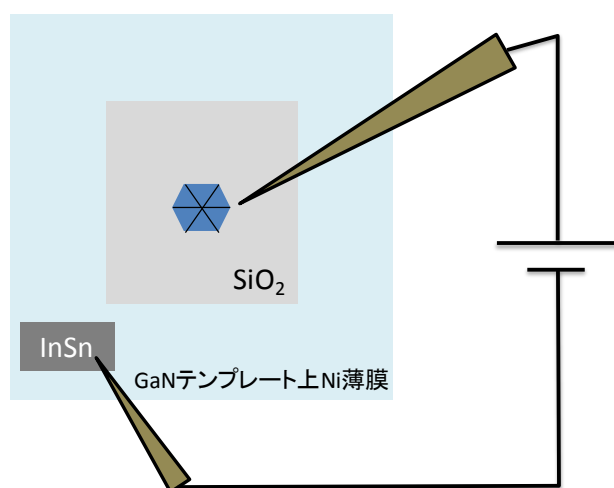


Fig.5-14 Ni 電極への電圧印加の模式図

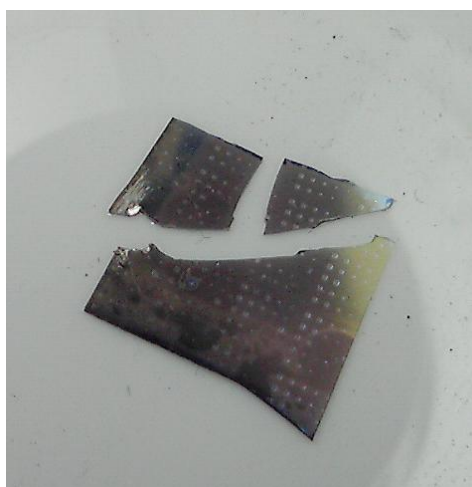


Fig.5-15 高電圧をかけた後のサンプル

第 5 章 GaN 半極性面を用いたモノリシック多色発光 LED の作製

これは, Ni 電極は p-GaN へのコンタクトは非常に良いが, プローブを落としたその場所以外の場所にはほとんど電流が流れず, GaN ピラミッド付近のプローブからの GaN ピラミッドへの電流の流れ込みは起こらなかったことによるものと思われる. そこで, p-GaN と Ni のコンタクトを生かしつつ, GaN ピラミッド近傍にプローブを落としても発光を確認できるよう, Ni 薄膜を蒸着後, ITO を蒸着することによって改善を試みた. まず, 予備実験として平坦成長 LED での I-V 特性を測定した. 結果を Fig.5-16 に示す. 以下 Fig.5-17 に模式図, Fig.5-18 にその様子を示す.

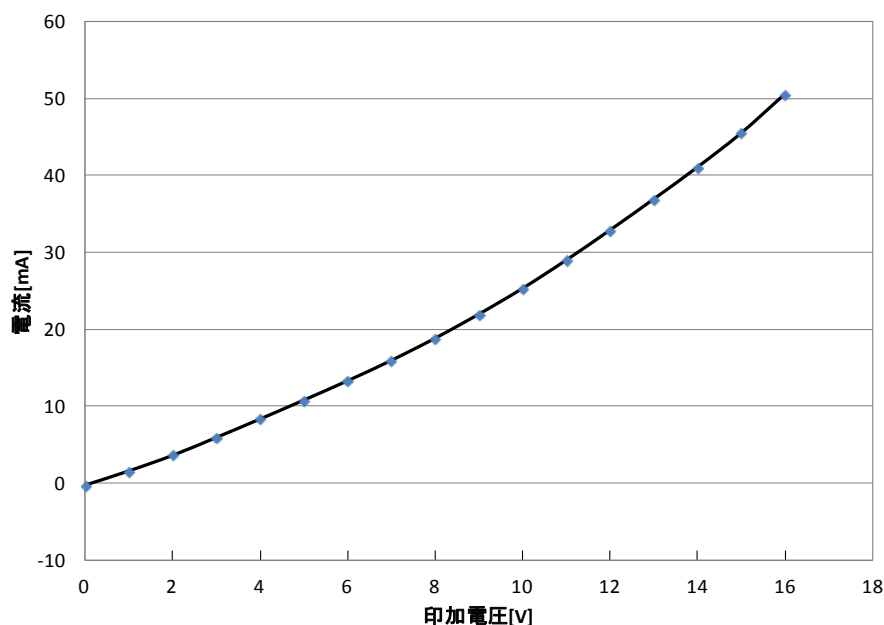


Fig.5-16 Ni 薄膜&ITO 電極の I-V 特性

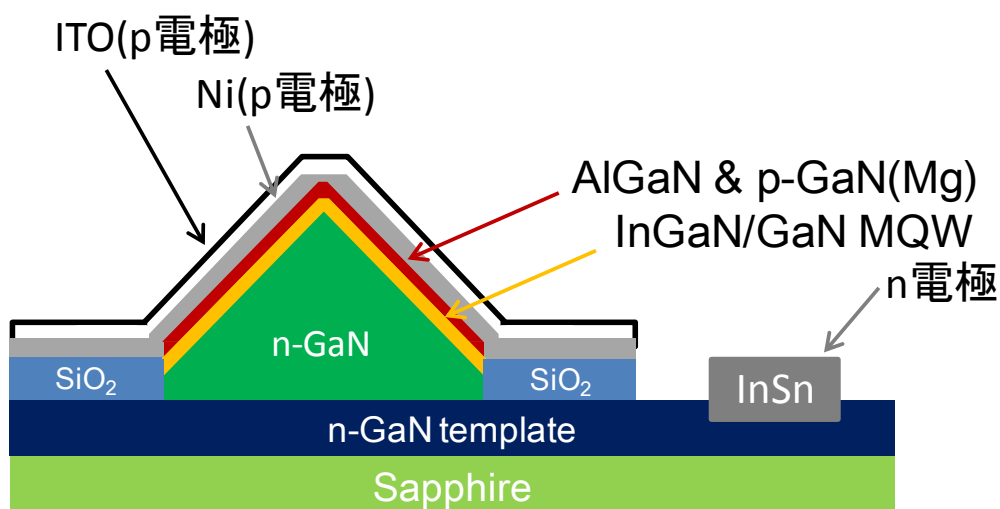


Fig.5-17 Ni&ITO 電極作製後模式図

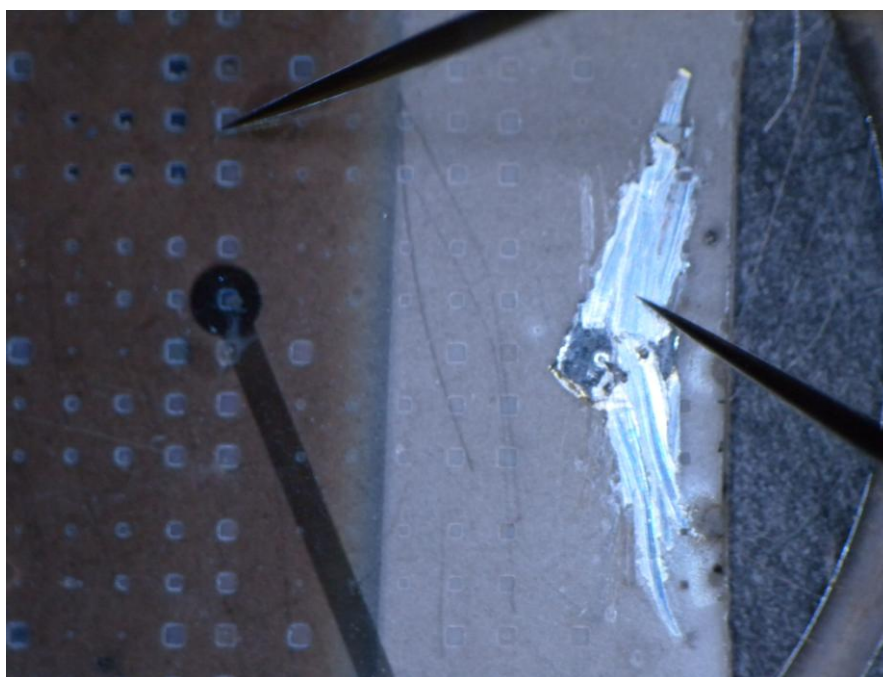


Fig.5-18 Ni&ITO 電極 LED の様子

この Ni&ITO 電極を p 電極にすることで, GaN ピラミッド近傍にプローブを当てて発光を見ることができた. Fig.5-19 にマスク幅 $240\mu\text{m}$ での発光の様子を示す. 閾電圧は 12V であった. しかしながら, 発光強度が非常に弱く, 分光器等で発光波長スペクトルなどを測定することができなかった. また, 他のマスク幅での GaN ピラミッドからの発光も確認できた. Fig.5-20 に示す. マスク幅 $200\mu\text{m}$ と $160\mu\text{m}$ の GaN ピラミッド LED からの発光は確認できたが, 他のマスク幅の GaN ピラミッド LED は, プローブからの電流がマスクの外側に流れてしまった結果, マスク周辺からの発光しか見えなかった.

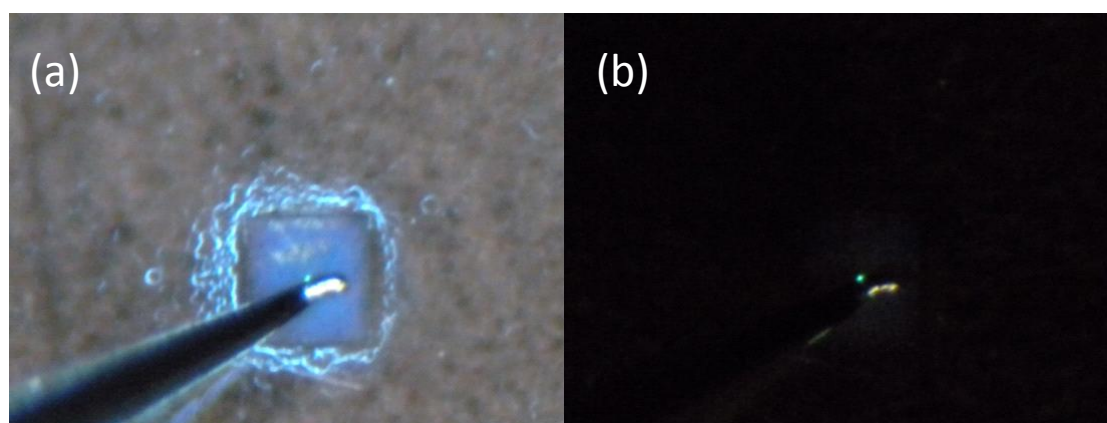


Fig.5-19 Ni&ITO 電極作製後の GaN ピラミッドからの発光(マスク幅 $240\mu\text{m}$)

(a)撮影照明あり(b)なし

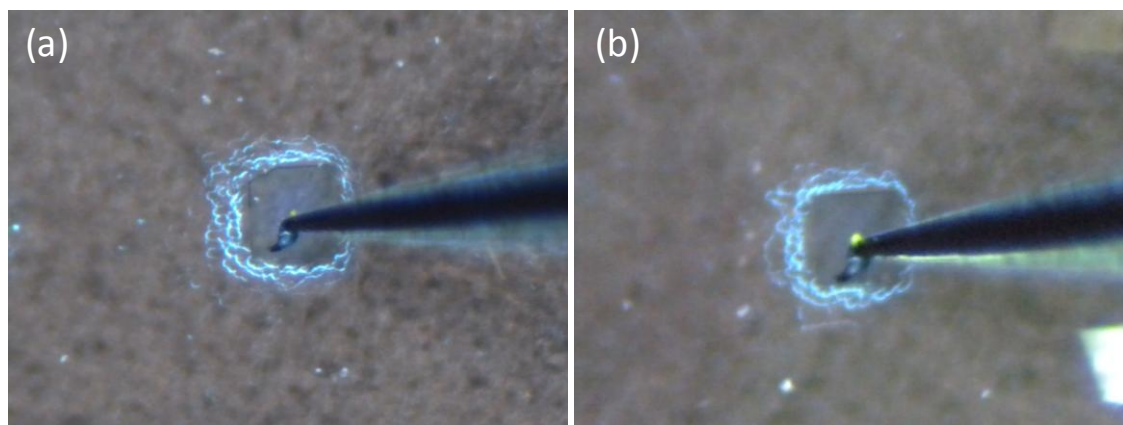


Fig.5-20 マスク幅(a)200 μm (b)160 μm での発光の様子

パターン Ni 薄膜蒸着によりコンタクト向上

小さいマスク幅でも，GaN ピラミッド LED からの発光が確認できるように，Fig.5-19 に示すようなパターン Ni 蒸着を行った．各マスク幅に対し，20 μm ～5 μm 四方小さくした Ni パターン薄膜を作製した．Fig.5-20 にそのプロセスを示す．マスク幅 240 μm ，200 μm ，160 μm ，120 μm は 20 μm の四方に余りを，マスク幅 80 μm は 10 μm 余りを，マスク幅 40 μm は 5 μm 余りを持たせた．

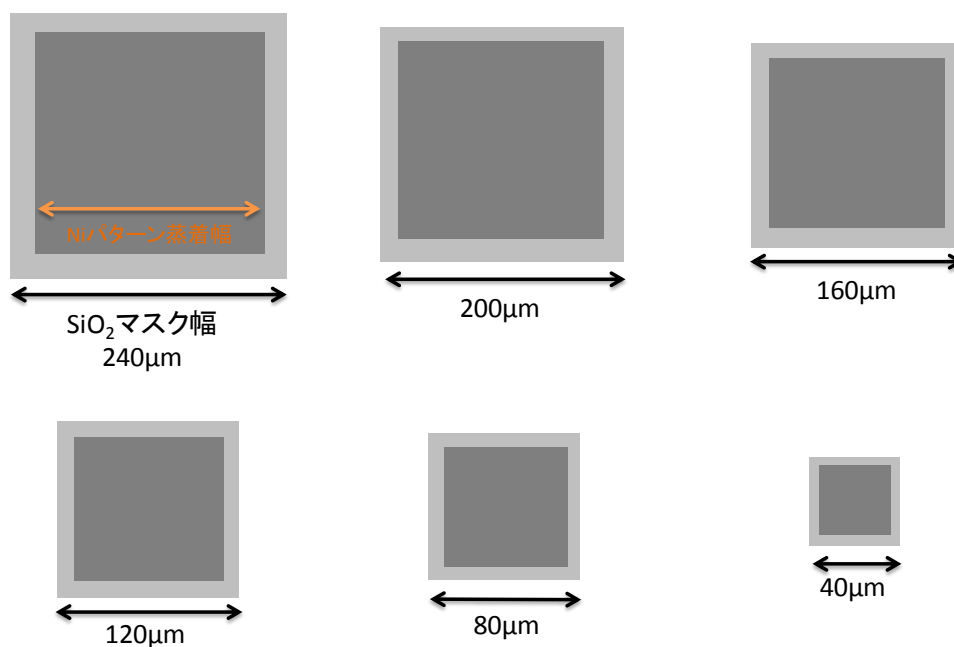


Fig.5-19 Ni 薄膜パターン蒸着模式図

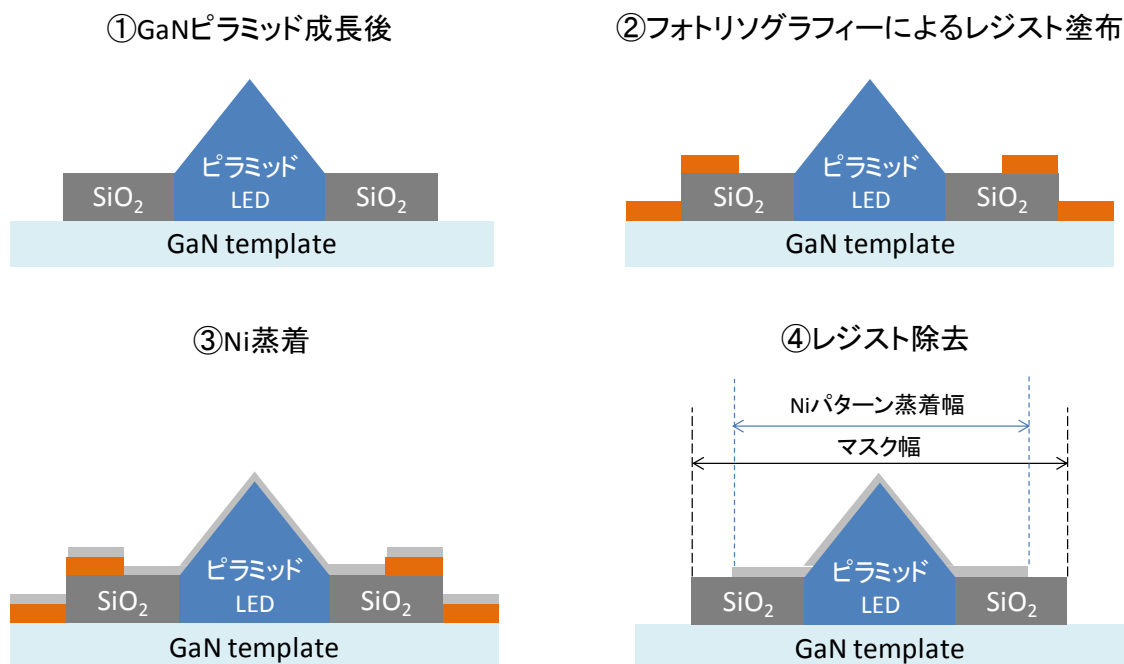


Fig.5-20 Ni パターン作製プロセス

以上の手順で Ni をマスク上だけに蒸着し、その後 n 電極用の領域を残してサンプル全面に ITO 蒸着を行った。Ni 薄膜の厚さは 100nm 以下程度、ITO の厚さは 100nm 程度である。ITO の上から、Al ボンディングを行おうと試みたが、密着性が非常に悪くプロセスが困難だったため、ITO の上にさらに薄膜 Ni を蒸着させることで密着性向上を図った。さらに、その上から Al ボンディングにより、マスク上の GaN ピラミッド LED 近傍に配線を施し、 Fig.5-21 のような基板を作製した。

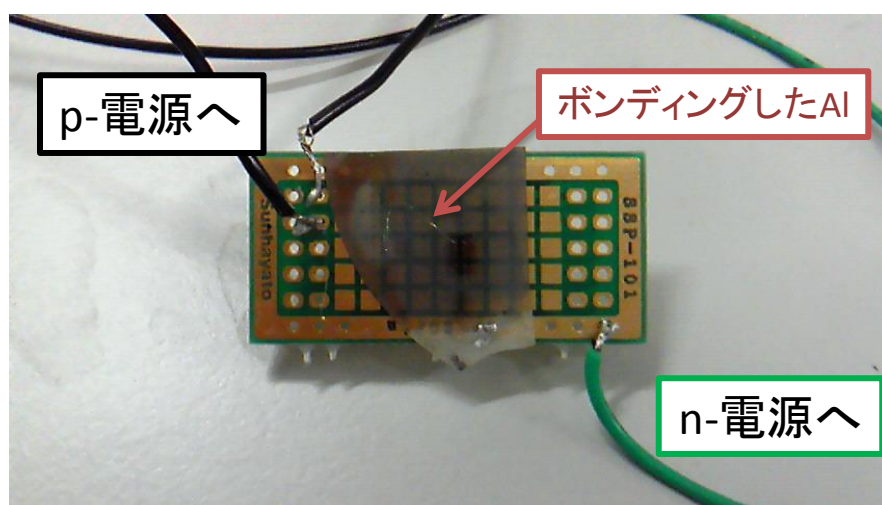


Fig.5-21 ボンディングによって作製された LED 基板

第 5 章 GaN 半極性面を用いたモノリシック多色発光 LED の作製

しかし、電極と LED とのコンタクトが悪かったためか、GaN ピラミッドからの発光は観測されなかった。今後の課題として、よりコンタクトの良い電極、さらにマスク周辺に電流が流れず、マスク中心にある GaN ピラミッド LED にのみ電流が流れるような p 電極の作製が急務である。さらに、GaN ピラミッド LED という非常に微小な領域からの発光であるので、その発光スペクトルを観測するためにもより精度の高い観測系が必要である。

μPL 装置のディテクターによる EL 発光測定

より精度の高い EL 発光スペクトル測定を行うため、μPL 装置を用いて測定を行った。励起レーザーを入れずに、n-電極および p-電極をピラミッド LED に接続し発光させることで発光スペクトル測定を試みた。本実験で用いたピラミッド LED 成長条件は、GaN ピラミッド下地条件 4、井戸層成長時間 90 秒である。μPL 装置を用いた GaN ピラミッド発光の様子を Fig.5-22 に示す。(a)は μPL にピラミッド LED および、プローブを接続した様子、(b)はピラミッド LED が発光している顕微鏡図である。Fig.5-22 (b)からもわかるように、GaN ピラミッド LED からのみの発光をとらえることができている。また、ピラミッド LED からのみ発光を確認できた電圧・電流値を Table.5-2 に示す。これは測定したマスク幅によって、ピラミッド LED からのみの発光を確認できる印加電圧が異なったからである。Table.5-2 の電圧よりも高電圧を印加してしまうと、マスク周辺からの発光も受光してしまうため、異なる印加電圧での測定を行った。

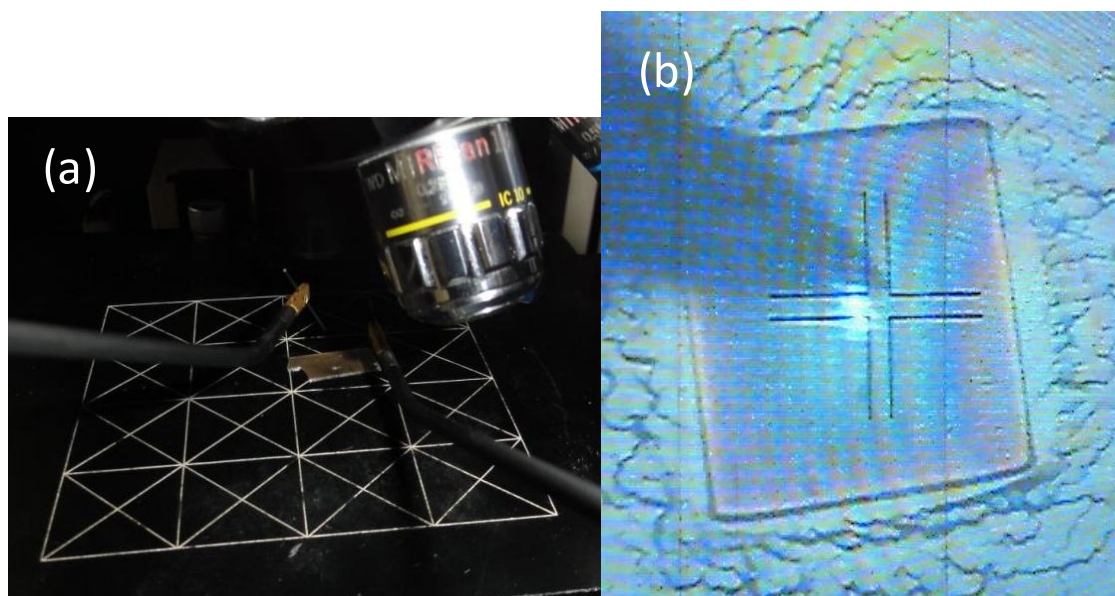


Fig.5-22 μPL 装置による EL 測定
(a)装置外観, (b)GaN ピラミッド発光顕微鏡図

Table.5-2 EL 観測時の電流・電圧値

マスク幅[μm]	電圧[V]	電流[mA]
40	8	59.8
80	11	70.0
120	13	93.3
160	12	65.0
200	14	77.7
240	13	86.4

Table.5-2 の条件で測定を行った発光スペクトルを Fig.5-23 に示す. それぞれのマスク幅によって発光強度が異なるために, マスク幅 40 μm の発光ピーク強度を基準に規格化を行った(Fig.5-23 内の倍数). さらに, 印加電圧も異なるので Fig.5-23 内に示す.

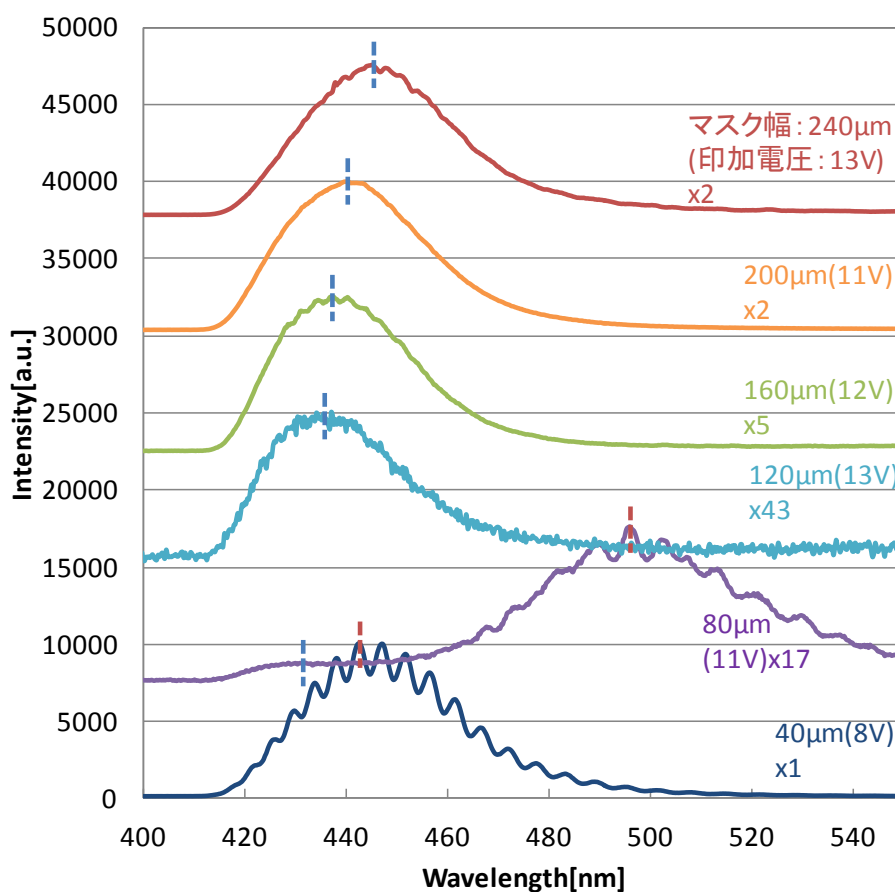


Fig.5-23 ピラミッド LED の EL 発光スペクトル

Fig.5-23 からわかるように、80 μm 以上、マスク幅の増大に従って発光ピーク波長が長波長側にシフトしていることが分かる。しかし、40 μm と 80 μm の発光では、それぞれ 440nm, 494nm で発光が見られる。これは、GaN ピラミッドの上面からの発光であると考えられる。c 面は、{11-22}面よりも In 取り込みが多いので、より長波長発光が起こるためであると考えられる。また、幅 40 μm マスクの中心の成長領域よりも幅 80 μm のマスク中心の成長領域直上の In 製膜種濃度は大きいので、より In が取りこまれる事で、長波長での発光が観測されたと考えられる。それぞれの発光ピーク波長と CL での発光ピーク波長の比較を Fig.5-24 に示す。Fig.5-24 からわかるように、マスク幅 40 μm , 80 μm ではピラミッドの上面である c 面からの発光とほぼ一致しており、マスク幅 120 μm 以上では、{11-22}面からの発光とよく一致している。これは、Fig.5-3 の SEM 像からも推測できることで、GaN ピラミッド上面の面積が発光に関わっており、ある一定の面積より上面の面積が大きくなってしまったマスク幅 40 μm のピラミッド LED では、{11-22}面からの発光が見えなくなってしまった。マスク幅 80 μm のピラミッド LED では、c 面と{11-22}面両方のピークが見えており、GaN ピラミッドが完全に{11-22}面で被覆されて初めて、きれいな{11-22}面からの発光が観測できる。また、CL の発行ピーク波長が EL よりも若干短波長側になっているのは、励起強度の差によるものであると思われる。CL による励起は EL よりも強く、低いエネルギー準位が埋まってしまい、高いエネルギー準位間で発光が起こってしまうために短波長での発光が見られると考えられる。

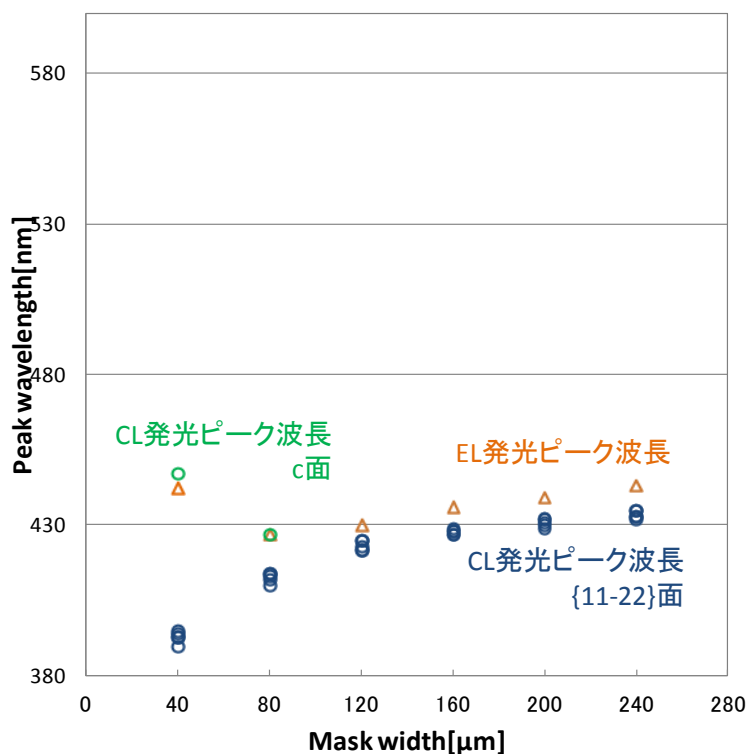


Fig.5-24 ピラミッド LED からの発光ピーク波長

まとめ

本章では、半極性面を用いた InGaN/GaN MQW を用いた LED の作製を試みた。さらなる GaN ピラミッド下地品質改善のために若干の成長条件調整を行い、より平坦性の高い GaN ピラミッドを得た。さらに CL 測定によって発光波長を観測し、マスク幅によって発光波長を変調させることができた。しかしながら、前章よりもかなり短波長での発光となってしまった。これはより質の高い{11-22}面を成長したことによってもともと In が取り込まれにくかった{11-22}面の特徴を引き出してしまったことによって、InGaN 井戸層内の In 組成比が落ちてしまったためだと考えられる。井戸層幅を仮定し、発光波長シミュレーションを行ったが MQW まで成長を行ったピラミッド GaN の 30%から 18%まで落ちてしまった。In の取り込まれやすさと、{11-22}面成長の結晶品質はトレード・オフになっているということが分かった。

また、LED 構造の GaN ピラミッドに電極作製を行い、Ni 薄膜&IT を組み合わせることにより所望の p 電極を作製することができた。さらに電圧をかけ、実際に発光を観測することができた。さらに発光波長を測定すると、マスク幅の増大に従って半極性面からの発光ピーク波長が長波長側にシフトしていることが確認された。GaN ピラミッド側面が半極性面で完全に被覆されている LED では、半極性面からの発光を確認できた。しかし、ピラミッド上面が残っている状態では、半極性面からの発光は見えにくくなってしまった。

第 6 章 結論と今後の課題

本研究では、InGa_N/Ga_N MQW 成長において選択成長と{11-22}半極性面成長という 2 つの成長技術を用いることで新たな InGa_N 系 LED 作製手法の提案を行った.. 選択成長技術によってモノリシックに発光波長の異なる LED を成長させることができるので、非常に生産性の高いマルチカラーLED の実現が可能になる。これまで本研究室では塩田、富田が階段状マスクを用いた選択成長でマルチカラーLED の実現を試みてきた。しかしながら c 面での InGa_N/Ga_N MQW 成長では QCSE によって長波長化が妨げられていた[]。そこで、本研究では新たに{11-22}半極性面成長を導入することで QCSE を抑制し、従来の LED よりも長波長かつ、高効率な発光を目指した。

本章では、本研究のまとめとして各章の内容を振り返り、今後の課題とそれに対する解決案を述べて結びとする。

まず、第 3 章では半極性面成長を行う前に平坦成長で InGa_N/Ga_N MQW からの発光が成長条件によってどのように変化するか、様々な知見を得た。特に MQW からの発光をいかに長波長にするかに重きを置いた。まず、In 組成比の向上を狙って成長温度低温化、および TMI 分圧向上を試した。どちらも、発光波長の長波長化には成功したが、発光強度は落ちる傾向にあった。また、井戸層厚膜化によっても長波長化を目指した。その結果、長波長化に成功し、発光強度も十分なものが得られた。しかし、LED 素子を作製するには MQW の上に高温で AlGa_N 層および p-Ga_N 層を成長せねばならず、長波長発光していた MQW でも、この高温成長過程において結晶品質が著しく悪くなってしまうことが確認された。LED 発光波長の長波長化においては、井戸層厚膜化が最も現実的なアプローチであると思われるが、さらなる成長条件の最適化が必要であり、改善の余地を残す結果となった。

次に第 4 章では、選択成長を用いた{11-22}半極性面 Ga_N 上 MQW の発光波長変調に成功した。

マスク幅が増大するに従って、発光波長は長波長側にシフトした。これはつまりマスク幅を変化させることによって、成長領域の Ga_N および InGa_N/Ga_N MQW の成長速度を制御することができたということである。また、Ga_N ピラミッドの高さ方向への成長(c 面成長)を、製膜種濃度分布のシミュレーションによって気相拡散効果によるものであると解明することができた。また、そのシミュレーション結果と STEM 観察結果を用いて、Ga_N ピラミッドの In 組成比 30%を算出することができた。これは非常に高い In 組成比であり、長波長発光に向けて大きな進歩であると言える。

第 5 章では、第 4 章で培った Ga_N 下地成長条件の知見を生かして、より平坦性の高い Ga_N ピラミッド下地成長を行い、その上に MQW を成長させ、さらに LED 構造として必要な AlGa_N 層と p-Ga_N 層の成長を行った。Ga_N ピラミッド下地の条件最適化はほぼできており、非常に平坦性の高い{11-22}半極性面を成長できるようになった。非常に平坦な{11-22}半極性面上に InGa_N 系 LED 成長を行った後、p 電極に用いる金属もいくつか検証

第 6 章 結論と今後の課題

を行った。その結果、Ni 薄膜蒸着後、ITO を蒸着させる 2 重構造の電極が最も適当であるという結論に達した。そして EL 測定を行った結果、 $\{11\cdot22\}$ 半極性面 LED からの発光が確認できた。さらに詳細な解析をすべく、LED 構造の MQW からの CL 測定を行った結果、今までよりもかなり短波長で発光しているということが分かった。これは、 $\{11\cdot22\}$ 半極性面が、実は In の取り込みが他の面に比べ非常に悪く、きれいな $\{11\cdot22\}$ 面を成長すればするほど In が入りにくくなってしまったために起こったものだと思う。つまり、 $\{11\cdot22\}$ 面の成長の質と In の取り込まれやすさはトレードオフの関係にあり、他の研究グループも 500nm 程度までしか長波長発光が実現できていなかった。

今後の課題として、半極性面成長と選択成長技術を利用してさらなる長波長発光を実現するために、 $\{11\cdot22\}$ 面よりも In が取り込まれやすい $\{1\cdot101\}$ 面上に LED を成長することでの長波長発光を提案する[32][33]。本研究と同様に、正方形のマスクを作製し、その中の成長領域を $\{1\cdot101\}$ 面が成長しやすい方位で並べることによって、今までの半極性面・選択成長技術を生かしたデバイス作製ができるのではないかと考える(Fig.6-1)。また、選択成長マスクの形を変化させることでより高輝度な LED が実現できるのではないかと考えられる。Fig.6-2 のように、半極性面が多く出ている状態で発光させることができれば、ピラミッド形状よりも高輝度な LED が期待できる。このように、本研究で得られた成長技術に関する知見を生かすことで、さらなる長波長領域での発光を可能にし、可視光全域をカバーするようなマルチカラーLED の実現が可能になると考えられる。

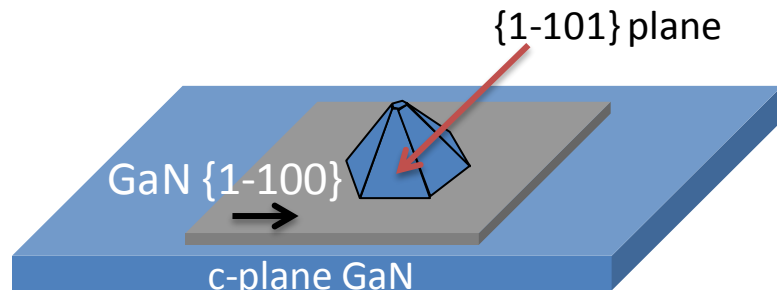


Fig.6-1 $\{1\cdot101\}$ 半極性面上 LED 模式図

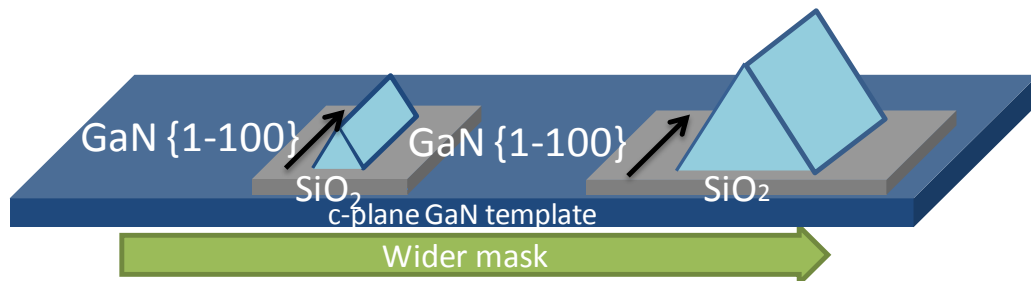


Fig.6-2 マスク形状の異なるデバイスの提案

参考文献

- [1] ITRS 2009 Edition page 14, Table B
- [2] 赤崎 勇 : III 族窒化物半導体, 培風館(1999), 総論
- [3] <http://www-opto.e-technik.uni-ulm.de/lehre/cs/>
- [4] 赤崎 勇 : III-V 族窒化物半導体, 培風館(1994), 第 13 章
- [5] H. P. Maruska and J. J. Tietjen : Appl. Phys. Lett. **15** (1969) 327.
- [6] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda : Appl. Phys. Lett. **48** (1986) 353.
- [7] H. Murakami, M. Kito, K. Hiramatsu, N. Sawaki and I. Akasaki : Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L2112.
- [8] S. Nakamura : Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L1705.
- [9] K. Sayyah, B. C. Chung and M. Gerershenzon : J. Crystal Growth **77** (1986) 424.
- [10] H. Amano and I. Akasaki : Mat. Res. Soc. Ext. Abst. **EA-21** (1990) 165.
- [11] M. Koike, S. Yamasaki, S. Nagai, N. Koide, S. Asami, H. Amano and I. Akasaki : Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 1403.
- [12] S. Nakamura, N. Iwata, M. Senoh and T. Mukai : Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 1258.
- [13] D. Gerthsen, E. Hahn, B. Neubauer, V. Potin, A. Rosenauer, and M. Schowalter : Phys. Stat. Sol.(c) **0**, (2003) No.6 1668
- [14] V. Hoffmann, A. Knauer, F. Brunner, C. Netzel, U. Zeimer, S. Einfeldt, M. Weyers, G. Trankle, J. M. Karaliunas, K. Kazlauskas, S. Jursenas, U. Jahn, J. R. vanLook, M. Kneissl : J. Crystal Growth, **310** (2008) 4525.
- [15] 赤崎勇 : III-V 族化合物半導体, 培風館(1994), 第 5 章
- [16] T. Shioda, Y. Tomita, M. Sugiyama, Y. Shimogaki and Y. Nakano : IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics, vol. **15**, 4, (2009) 2015433
- [17] Z. Bougrioua, M. Laügt, P. Vennéguès, I. Cestier, T. Gühne, E. Frayssinet, P. Gibart, and M. Leroux, phys. stat. sol. (a) **204**, (2007) No.1, 282
- [18] 赤崎 勇 : III-V 族窒化物半導体, 培風館(1994), 第 8 章
- [19] 結晶工学の基礎(第 10 版), 応用物理学会結晶工学スクール(2010), 第 8 章
- [20] 結晶工学の基礎(第 10 版), 応用物理学会結晶工学スクール(2010), 第 6 章
- [21] B. H. Kong, W. S. Han, H. K. Cho, M. Y. Kim, R. J. Choi and B. K. Kim : J. Crystal Growth, **310** (2008) 4916
- [22] Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu and N. Sawaki : J. Cryst. Growth, **144** (1994) 133.
- [23] S. Kitamura, K. Hiramatsu, and N. Sawaki : Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) L1184
- [24] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H.

- Wood, and C. A. Burrus, : Phys. Rev. Lett., **53**,No.22, (1984) 2173
- [25] J. H. Ryou, P. D. Yoder, J. L. Z. Lochner, H. Kim, S. Choi, H. J. Kim and R. D. Dupuis : IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics, vol. **15**, 4, (2009) 1080
- [26] T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki : Jpn. J. Appl. Phys., **36**, No. 4A, L382 (1997)
- [27] T. Takeuchi, H. Amano and I. Akasaki : Jpn. J. Appl. Phys, **39** (2000) 413
- [28] H. Miyake, K. Nakao, and K. Hiramatsu : Superlattices and Microstructures **41** (2007) 341
- [29] C. Y. Cho, I. K. Park, M. K. Kwon, J. Y. Kim, S. J. Park, D. R. Jung, and K. W. Kwon : Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 24110
- [30] M. Funato, T. Kondou, K. Hayashi, S. Nishiura, M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Narukawa and T. Mukai : Appl. Phys. Exp. **1** (2008) 011106
- [31] T. Gühne, P. DeMierry, M. Nemoz, E. Beraudo, S. Chenot and G. Nataf : Electronics Lett. **44** No.3 (2008) 231
- [32] T. kim, J. Kim, M. S. yang, S. Lee, Y. Park, U. I. Chung, Y. Cho : Appl. Phys. Lett **97** (2010) 241111
- [33] W. Feng, V. V. Kuryatkov, A. Chandolu, D. Y. Song, M. Pandikunta, S. A. Nikishin and M. Holtz : J. Appl. Phys. **104** (2008) 103530

本研究に関する発表など

発表

- [1] 藤原達記, 中野義昭, 杉山正和
「ピラミッド上半極性面 InGaN/GaN 多重量子井戸の気相拡散に基づく発光波長変調」
第 2 回窒化物半導体結晶成長講演会(三重大学) SA-08, 2010 年 5 月
- [2] Tatsuki Fujiwara, Yoshiaki Nakano, Masakazu Sugiyama
“Continuous wavelength modulation of r-plane InGaN/GaN MQWs based on vapor phase diffusion based selective area pyramidal growth” ISGN-3, MoP-27, Montpellier, France, July 2010
- [3] 藤原達記, 中野義昭, 杉山正和
“Continuous wavelength modulation of semipolar InGaN/GaN MQWs with vapor-phase-diffusion-based selective-area pyramidal growth” EMS29(静岡県伊豆) 2010 年 7 月
- [4] Tatsuki Fujiwara, Yoshiaki Nakano, Masakazu Sugiyama
“Continuous wavelength modulation from semi-polar InGaN/GaN MQWs with Vapor-phase-diffusion-based Selective-area pyramidal growth” IWN, 2010 AP1. 22, Tampa, Florida, USA September 2010
- [5] 藤原達記, 中野義昭, 杉山正和
”ピラミッド上半極性面 InGaN/GaN 多重量子井戸の気相拡散に基づく発光波長変調”
第 71 回応用物理学会学術講演会(長崎大学) 15a-C-7, 2010 年 9 月

Paper

- [6] Tastuki Fujiwara, Yoshiaki Nakano, and Masakazu Sugiyama
“Continuous wavelength modulation of semi-polar plane InGaN/GaN MQWs based on vaporphase-diffusion-based selective-area pyramidal growth”
phys. status. solidi. A, 1-3 (2011) / DOI 10.1002 / pssa.201000942
(Proceeding of ISGN-3)

謝辞

謝辞

本研究は研究室内外の多くの方々の協力のもと成り立っており，この場を借りて深くお礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり，右も左もわからなかった私に，懇切なるご指導，ご鞭撻を賜り，学会発表等様々な機会を与えてくださいました東京大学大学院工学系研究科，杉山 正和准教授に謹んで感謝いたします。

また，研究室のトップとして常に温かい目で見守り，様々にご指導をくださいました東京大学先端科学技術センター所長，中野 義昭教授に感謝・御礼を申し上げます。

マテリアル工学専攻 霜垣 幸浩 准教授には，窒化物関係のミーティングで様々な有益な助言をくださり，厚く感謝申し上げます。

久保田 雅則助教には様々な装置を使用させていただき，本研究で必要不可欠な様々なデバイスを提供してくださいました。深く御礼申し上げます。

また，東京大学先端科学技術センター，肥後 昭男助教，渡辺 健太郎助教には日ごろより実験，特にプロセス装置に関するご指導，親切なご助言を頂きました。この場をお借りして御礼申し上げます。

総合研究機構，大塚 滋様には本研究で重要な解析手法の一つであるカソードルミネッセンス測定の使用法等について示唆に富むご助言をいただきました。御礼申し上げます。

また，研究室内の同期として常に励まし合い，共に切磋琢磨し，実験においては様々な形でご協力をいただきました，近藤 佳幸氏，財津 優氏，小山 智史氏に深く感謝いたします。同じ実験装置使用者の先輩として装置の使用方法のご教授や，アクシデント時などに多大なご協力をくださいました，Hassanet Sodabanlu 氏に深く感謝申し上げます。さらに，本当に意欲的に装置の状況改善に尽力してくれた，穴澤 風彦氏にも深く感謝申し上げます。また，藤井 宏昌氏は，研究室内での雰囲気の高まりに一役買ってくれ，感謝申し上げます。また，常日頃から面倒を見ていただき，研究室内での様々なことに精通されており，不測の事態にも迅速・正確に対処してくださいました出浦 桃子氏に深く感謝申し上げます。また，日頃の研生活を送るに際し，各種装置の保守などにおいてもお世話になった，中野・杉山・種村研究室のメンバーの方々全てに厚く感謝申し上げます。