

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289088

研究課題名(和文) サファイア加工基板側壁を成長起点とした半極性 {20-2-1} 面 GaN 基板の作製

研究課題名(英文) Fabrication of semipolar {20-2-1} plane GaN substrate grown from the sidewall of patterned sapphire substrate

研究代表者

只友 一行 (Tadatomo, Kazuyuki)

山口大学・理工学研究科・教授

研究者番号：10379927

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000 円

研究成果の概要(和文)：本研究では、サファイア加工基板(PSS)を使い、光デバイスやパワーデバイスに有望な、大口径・高品質の半極性{20-2-1}自立GaN基板の成長技術の研究に取り組んだ。{20-2-1}GaNは窒化処理を施した{22-43}PSSのc面近傍側壁から成長したが、再現性に課題が残った。{20-2-1}GaN自立基板は、{22-43}面PSSに成長した{20-21}GaN基板の裏面上に成長することで実現した。{20-2-1}GaNは、成長に伴う転位密度の低減が{20-21}GaNに比べて速い特徴があることが新しく見出された。以上のように、半極性{20-2-1}自立GaN基板の作製技術を確立した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have focused on the research and development of the growth of free standing large sized semipolar {20-2-1} GaN substrate, which are promising for realizing high performance optical and power devices. A {20-2-1} GaN was grown from a c-plane-like sapphire sidewall of {22-43} patterned sapphire substrates (PSS) by metal-organic vapor phase epitaxy (MOVPE) and hydride vapor phase epitaxy (HVPE). On the other hand, a {20-2-1} GaN was grown from a nitrided c-plane-like sapphire sidewall of {22-43} PSS by MOVPE. However, the {20-2-1} GaN was not grown on the PSS with good reproducibility. We demonstrated the thick growth of a {20-2-1} GaN on the back surface of {20-21} GaN substrate by HVPE. We found that the dark spot density in the {20-2-1} GaN layer decreased more rapidly than that in the {20-21} GaN layer as growth thickness increased.

研究分野：半導体工学

キーワード：GaN 半極性面 MOVPE HVPE 転位 サファイア基板

1. 研究開始当初の背景

(1) 社会的・技術的背景

InGaN 層を発光層に用いた発光ダイオード (LED: Light Emitting Diodes) の外部量子効率近年急速に向上し、重要な省エネ技術として LED 照明の普及が進んでいる。しかしながら、InGaN 系 LED には高電流注入時に外部量子効率が低下する「効率ドロップ (Droop) 現象」があり、照明光源の高効率化を妨げている。ドロップ現象は、LED が極性面 (*c* 面) を使って作製されていることがその要因の一つと考えられる [1]。即ち、極性面では、発光層 (量子井戸層) に直交する強い内部電界が存在しているために、注入された電子と正孔は空間的に分離する。この空間的に分離した電子と正孔を近づけるために、量子井戸層は 3 nm 程度と非常に薄く作製される。そのため、量子井戸層内の電子 (正孔) 密度が上昇し易く、In 組成ゆらぎに起因するポテンシャルの極小の所に局在化している電子 (正孔) のオーバーフローによる欠陥への捕獲の増加等がドロップ現象の発現するメカニズムと考えられる。無 (半) 極性面 GaN では量子井戸層と直交する内部電界の影響を抑えることができ、量子井戸層の厚膜化が可能になる。この厚膜化により電子 (正孔) 密度を低減でき、効率ドロップの抑制が期待される。更に、{20-2-1} 面等では In の取り込み効率が高いので、成長温度を上げることができる [1]。これにより量子井戸層の高品質化が期待される。

(2) 山口大学の技術的背景

山口大学では、サファイア加工基板 (PSS: Patterned Sapphire Substrate) の *c* 面側壁 (正確には *c* 面近傍側壁であるが、ここでは *c* 面側壁と呼ぶ) から *c* 面 GaN を成長させ、様々な面方位の GaN を成長するオリジナルな技術を持っている。例えば、{22-43} サファイア基板の表面にストライプ状のトレンチ構造を形成し、トレンチ構造の *c* 面側壁から *c* 面 GaN を MOVPE (Metal-organic Vapor Phase Epitaxy) により成長すると、図 1 に示すように、サファイアと GaN の結晶の方位関係により、成長した GaN の {20-21} 面は基板と平行な面となっている。つまり、{22-43} PSS の表面には半極性 {20-21} GaN が全面に成長する [2, 3]。

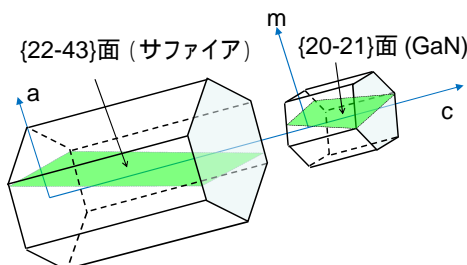


図 1 サファイア加工基板 (PSS) と PSS の *c* 面側壁から成長した GaN 結晶の方位関係

また、山口大学は HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) を使った厚膜成長技術を保有している。したがって、これらの技術を組み合わせることにより、自立半極性面 GaN 基板を作製することが可能である。今までに、*m* 面、{11-22} 面、{10-11} 面、{20-21} 面 GaN 基板を作製した実績がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は「族窒化物半導体を使った高効率発光素子の研究開発であるが、効率ドロップの抑制効果が期待される無極性面或いは半極性面 GaN に着目し、PSS の *c* 面側壁を成長起点とする大口径・高品質の半極性面 GaN 基板の研究開発を目指した。最近では、{20-21} 面や {20-2-1} 面などの半極性面 GaN の発光デバイスへの有用性が示され [1, 4]、安価で大口径・高品質 GaN 基板の開発ニーズが高まっている。これら半極性面 GaN 基板の作製には PSS 側壁を成長起点とした GaN 成長が有望であり、ここでは半極性 {20-2-1} GaN 基板の研究開発を具体的な研究目的とした。

3. 研究の方法

サファイアの {22-43} 面と *c* 面の成す角 (74.64°) は GaN の {20-21} 面と *c* 面の成す角 (75.06°) に極めて近い。GaN は *c* 軸がサファイアの *c* 軸に完全に平行を保って成長するので、{22-43} PSS の *c* 面側壁を起点に成長した GaN の {20-21} 面はサファイア基板の表面と平行になる (図 1 参照)。したがって、ここでは {22-43} PSS を使った。

ストライプ状のトレンチ構造は ICP-RIE (Inductive Coupled Plasma-Reactive Ion Etching) を使って形成するので、側壁は完全な *c* 面ではなく、「*c* 面近傍」となるが、「*c* 面近傍」からもサファイアの *c* 軸と完全に平行な *c* 軸を有する GaN が成長することは確認している。

図 2 に {20-21} 面 (図中の A 等) と {20-2-1} 面 (図中の B・C 等) を模式的に示す。この図より、{20-2-1} GaN は *c* 面 GaN の成長により得られることが分る。

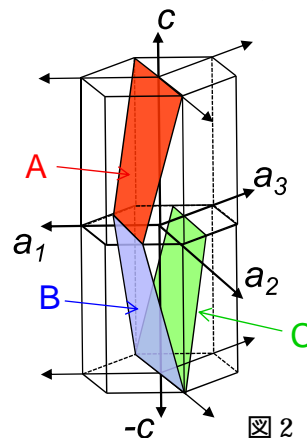


図 2 {20-21} GaN と {20-2-1} GaN

{22-43}PSS 上に半極性{20-2-1}GaN を成長する実験方法を図 3 に示す。{22-43}PSS の c 面側壁を起点として MOVPE により $-c$ 面 GaN 薄膜を成長し (図 3 (a))、テンプレートを作製する。次に、このテンプレートを下地基板として HVPE により GaN の厚膜成長を行い、自立半極性{20-2-1}GaN を得る。

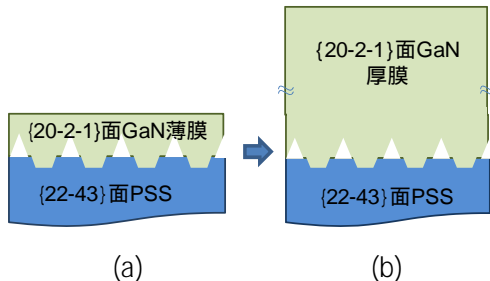


図 3 {20-2-1}GaN を作製する工程図

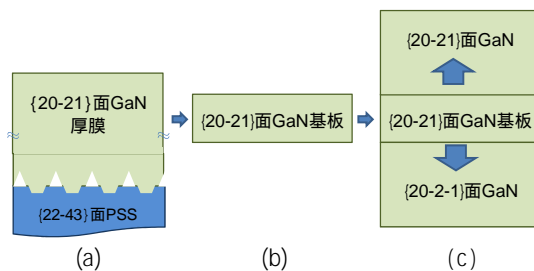


図 4 {20-2-1}GaN を作製する別の工程図

{20-2-1}GaN を作製する別のアプローチを図 4 に示す。最初に{20-2-1}GaN 基板を作製し [図 4 (a)(b)]、その裏面側 [{20-2-1}GaN] から HVPE 厚膜成長を行い [図 4(c)]、自立半極性{20-2-1}GaN を得る。

4. 研究成果

(1) {22-43}面 PSS 上への{20-2-1}面 GaN 薄膜の MOVPE 成長

{22-43}PSS は、一般的なフォトリソグラフィ技術と ICP-RIE により作製した。表面形状は周期 $6\ \mu\text{m}$ 、幅 $3\ \mu\text{m}$ 、深さ $1\ \mu\text{m}$ のストライプ状のトレンチ構造とした。PSS の c 面側壁を成長起点として $-c$ 面 GaN を MOVPE により成長するために、通常使われる低温バッファ層は使わず、図 5 に示すように、サーマルクリーニング (T/C) 時に NH_3 を流し、 c 面側壁の窒化を行った。窒化処理条件は最適化し、 c 面側壁から $-c$ 面 GaN が成長する条件を選択した。

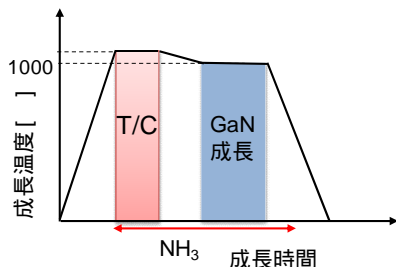


図 5 {20-2-1}面 GaN を MOVPE で成長する時のタイミングチャート

窒化処理の後に 20 分間の GaN を成長したサンプルの断面 SEM 像を図 6 に示す。窒化処理をしないで、通常の低温バッファ層を成長し、高温で 20 分間 GaN を成長したサンプルの断面 SEM 像を図 6(c) に示す。図 6(b) 及び (c) は基板となす角度から推定される、それぞれの結晶面方位を示す。窒化処理を行い、GaN を 20 分間成長したサンプルでは、図 6(a) 及び(b)に示すように、GaN は m 面と $-c$ 面で囲まれていると推定される。しかしながら、X 線回折 (XRD : X-ray Diffraction) 測定の結果より、他の面方位の GaN も競争的に成長していることが確認され、結晶成長の再現性に問題があることが分かった。一方、窒化処理を行わずに成長した場合は、図 6(c) 及び(d) に示すように、 $-c$ 面と {10-11}面 で囲まれた状態であった。XRD 測定の結果も、{20-2-1}面からの強い回折ピークが得られた。

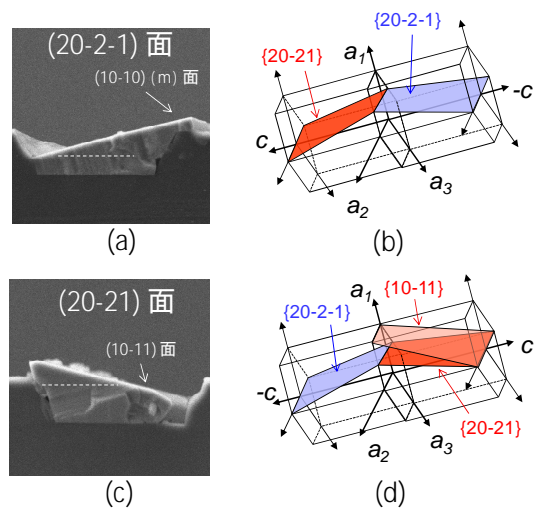


図 6 (a)窒化処理を行って MOVPE 成長した GaN の断面 SEM 像。(b)推定される結晶方位模式図。(c)窒化処理をしないで低温バッファ層を介して MOVPE 成長した GaN。(d)推定される結晶方位模式図。

{20-2-1}GaN を 3 時間成長すると、 $-c$ 面が消失し、 m 面と {10-11}面から構成された表面の連続膜が得られ、HVPE 成長の下地基板として十分使えるテンプレートが得られた。しかしながら、{20-2-1}GaN は他の面方位の GaN も競争的に成長していること、安定な {10-11}面が現れていないこと等が影響していると考えられるが、表面が比較的平坦なテンプレートは得られなかった。

(2) {22-43}面 PSS 上への{20-2-1}面 GaN 薄膜の HVPE 成長

MOVPE 成長により連続した {20-2-1}GaN テンプレートが得られないので、HVPE 成長による直接成長を検討した。前述の {22-43}PSS を HVPE 炉内で窒化処理を行い、1040 で GaN の厚膜成長を行った。窒化処理は HVPE 炉でも可能であること、 $-c$ 面 GaN が成長することは確認している。 NH_3 流量と Ga を供給するための HCl 流量をパラメータとして成長実験を行

った。その結果の一部を図7に示す。図7(a)はHVPE成長したサンプルの断面SEM像である。図7(b)はKOH溶液(重量比で水と50:50に混合し、80℃で使用)で極性判定のためのエッチング処理を行った後の断面SEM像である。窒化したPSSのc面側壁から-c面GaNが成長しているものの、その他の面方位のGaNも結晶成長が起こっていることが判明した。したがって、-c面GaNを選択的に{22-43}PSSより成長することは、MOVPE成長でもHVPE成長でも容易ではないと判断される。

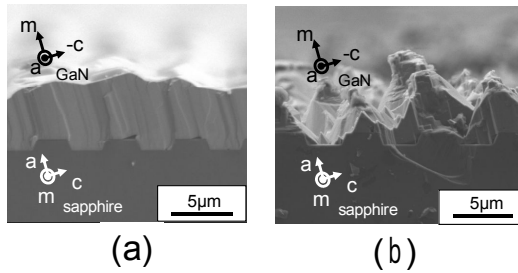


図7 (a) {22-43}PSS上に窒化処理を行ってからHVPE成長したGaNの断面SEM像。(b)極性判定のためにKOHによるエッチングを行った後の断面SEM像。

(3) {22-43}面PSSを使って作製した{20-21}面GaN基板の裏面からの{20-2-1}面GaNのHVPE成長

{20-21}GaN基板の裏面は{20-2-1}面となるので(図2のCの面に相当する)、{20-21}GaN基板の裏面からのGaN成長を試みた。{22-43}PSSのc面側壁を起点とする+c面GaNのMOVPE成長による{20-21}GaNテンプレートの作製、HVPE厚膜成長、PSSとの分離、研磨により、{20-21}GaN基板を作製した。この自立半極性{20-21}GaN基板の表面と裏面にそれぞれGaNをHVPE成長し、結晶品質の比較を行った。

図8に、{20-21}GaN基板の表側と裏面側のそれぞれにHVPE成長を4時間行ったサンプルのカソードルミネッセンス(CL: Cathode-luminescence)像を示す。表面[{20-21}GaN]のCL測定による暗点密度は $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ であるのに対して、裏面[{20-2-1}GaN]の暗点密度は $8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であった。この結果は、{20-2-1}GaNの方が、厚膜成長により転位密度が低減し易いことを示している。

図9にCL測定で得られた暗点密度の成長膜厚依存性を示す。転位は転位同士の相互作用による対消滅により減少する。対消滅による転位密度の低減は(1)式で近似される[5]。図9の実線は式(1)を使ってフィッティングしたものである。 r_s の値はフィッティングパラメータであるが、転位間の相互作用の大きさを表しており、{20-21}GaNと{20-2-1}GaNで、転位間の相互作用の大きさ、転位密度の低減率が大きく異なることが分った。

$$\rho_{TD} = \frac{1}{2r_s(h-h_0)^n + \frac{1}{\rho_0}} \quad (1)$$

ここで、 ρ_{TD} : 転位密度、 ρ_0 : GaNテンプレートの転位密度、 r_s : 衝突半径[nm]、 h : 成長膜厚、 h_0 : GaNテンプレートの膜厚である。

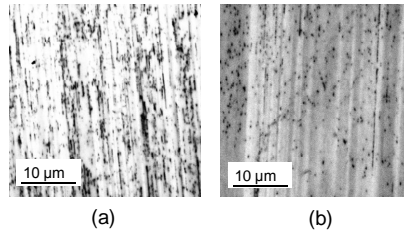


図8 (a) {22-43}PSS上に作製した{20-21}GaN基板の表面側[{20-21}GaN]に4時間HVPE成長したサンプルのCL像と(b)裏面側[{20-2-1}GaN]側に4時間HVPE成長したサンプルのCL像。

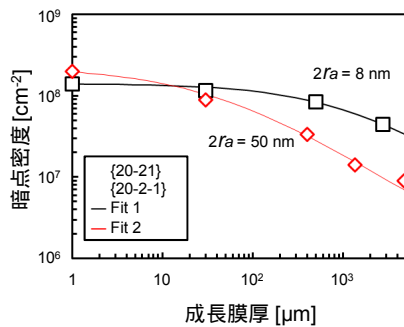


図9 {20-21}GaNと{20-2-1}GaNのCLの暗点密度の成長膜厚依存性。

(4) {22-43}面PSS上に成長した{20-21}面GaNのX線マイクロビームを使った評価

Spring 8にてX線マイクロビームを用いて、{20-21}GaN/{22-43}PSSにおける微小領域のXRD測定を行った。その結果、{20-21}GaNではテラス上(GaNが会合する領域)において結晶揺らぎが大きいことが確認された。この結晶揺らぎはX線の入射方向を[-1014]、[-12-10]とした場合のどちらにおいてもGaN会合時に増大することが明らかとなった。

<まとめ>

{22-43}PSSのc面側壁からのGaN成長により{20-21}GaN基板を作製し、その裏面の{20-2-1}面からのHVPE成長により{20-2-1}GaN基板を得る結晶成長技術を確立した。また、{20-2-1}面は転位の低減にも有効な面方位であることが分った。

<引用文献>

- [1] Y. Y. Zhao et al. Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 201108.
- [2] 只友一行ら, 応用物理 79 (2010) 59.
- [3] K. Yamane et al. Appl. Phys. Express 5 (2012) 095503.
- [4] Enya et al. Appl. Phys. Express 2 (2009) 082101.
- [5] S. K. Mathis et al. Crystal Growth 231 (2001) pp.371-390.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6 件)

T. Uchiyama, S. Takeuchi, S. Kamada, T. Arauchi, Y. Hashimoto, K. Yamane, N. Okada, Y. Imai, S. Kimura, K. Tadatomo, and A. Sakai, Positional dependence of defect distribution in semipolar (20-21) hydride vapor phase epitaxy-GaN films grown on (22-43) patterned sapphire substrates, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 55 (2016) 05FA07/1-7.
DOI: 10.7567/JJAP.55.05FA07

Y. Hashimoto, K. Yamane, N. Okada, and K. Tadatomo, Growth of Semipolar {20-21} GaN and {20-2-1} GaN for GaN substrate, Phys Status Solidi B, 査読有, Vol. 253 (2016) pp. 36-45.
DOI: 10.1002/pssb.201552271

S. Takeuchi, T. Uchiyama, T. Arauchi, Y. Hashimoto, Y. Nakamura, K. Yamane, N. Okada, K. Tadatomo, and A. Sakai, Thickness and growth condition dependence of crystallinity in semipolar (20-21) GaN films grown on (22-43) patterned sapphire substrates, Phys. Status Solidi B, 査読有, Vol. 252 (2015) pp. 1142-1148.

K. Yamane, Y. Hashimoto, H. Furuya, T. Inagaki, N. Okada, and K. Tadatomo, Fabrication of free standing {20-21} GaN substrates by HVPE using SiO₂ masked GaN templates, Phys. Status Solidi C, 査読有, Vol. 11 (2014) pp. 401-404.
DOI: 10.1002/pssc.201300484

Y. Hashimoto, M. Koyama, T. Inagaki, K. Yamane, N. Okada, K. Tadatomo, Evaluation of Heteroepitaxially Grown Semipolar {20-21} GaN on Patterned Sapphire Substrate, Springer, Progress in Optoelectronic Technologies, 査読有, Vol. 306 of the series Lecture Notes in Electrical Engineering (2013) pp. 23-30.
DOI: 10.1007978-3-319-05711-8_3

[学会発表](計 12 件)

K. Tadatomo, Free standing GaN substrate grown on patterned sapphire substrate, PolarCoN Summer Seminar 2014, 2015 年 9 月 24 日, Bensheim, Germany.

永利 圭, サファイア加工基板上への半極性{20-2-1}GaN の成長, 2015 年度応用物理・物理系学会 中四国支部合同学術講

演会, 2015 年 8 月 1 日, 徳島大学, 徳島県徳島市

只友一行, HVPE による GaN 非極性基板作製, 日本学術振興会 第 162 委員会 第 94 回研究会, 2015 年 7 月 24 日, 主婦会館プラザエフ, 東京都千代田区.

K. Tadatomo, Fabrication of semipolar free standing GaN Substrate, German-Japanese-Spanish Joint Workshop on Frontier Photonics and Electronic Materials and Devices 2015, 2015 年 7 月 13 日, 京都大学芝蘭会館, 京都府京都市.

橋本健宏, HVPE 成長した半極性 {20-21} 面 GaN と {20-2-1} 面 GaN の結晶性比較, 2014 年 9 月 17 日, 2014 年第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 北海道札幌市.

Y. Hashimoto, Evaluation of Heteroepitaxially Grown Semipolar {20-21} GaN on Patterned Sapphire Substrate, International Symposium on Optomechatronic Technologies 2013 (ISOT2013), 2013 年 10 月 29 日, Jeju Island, Korea.

K. Yamane, Fabrication of freestanding {20-21} GaN substrates by HVPE and LED application, 10th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-10), 2013 年 8 月 26 日, Washington DC, USA.

[その他]

研究室のホームページ:

<http://device.eee.yamaguchi-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

只友 一行 (TADATOMO Kazuyuki)
山口大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 10379927

(2) 研究分担者

山田 陽一 (YAMADA Youichi)
山口大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 00251033

酒井 朗 (SAKAI Akira)
大阪大学・基礎工学研究科・教授
研究者番号: 20314031

岡田 成仁 (OKADA Narihito)
山口大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 70510684