

博士論文

電子顕微鏡を用いた
GaN 層中の欠陥構造に関する研究

(Study of defect structure in GaN layer using electron microscopy)

平成 29 年 9 月

松 原 徹

山口大学大学院 理工学研究科

電子顕微鏡を用いた GaN 層中の欠陥構造に関する研究

山口大学大学院 理工学研究科 物質工学系専攻

松原 徹

論文要旨

我が国が抱えるエネルギー問題や、国際社会が直面する環境問題を考えると、再生可能エネルギーとともにキーテクノロジーとなるのが省エネルギー技術であり、電力変換時の損失を大幅に削減できるパワーデバイスが重要となる。従来用いられてきた Si 系パワーデバイスの性能改善は限界に近づいてきており、Si の物性値を上回る GaN や SiC などのワイドギャップ半導体が、高速動作が可能で高電圧省電力で使用できるパワーデバイスとして注目を集めている。

GaN 単結晶の成長は GaN と格子整合する基板が存在せず、異種基板上へヘテロエピタキシャル成長する必要があったため、多結晶を含む低品質の結晶しか得ることができなかった。しかし、1986 年にサファイア基板上に低温バッファ層を堆積させることで GaN 単結晶ヘテロエピタキシャル成長に成功した。低温バッファ層により、高品質な GaN 結晶が得られるようになったことで、青色発光ダイオード (Light Emitting Diode ; LED)、緑色 LED が実用化した。現在では照明器具や交通標識が LED に置き換えられつつある。先に述べたように、GaN は高周波デバイスやパワーエレクトロニクスデバイスとして期待されている。しかし、低温バッファ層を用いてもサファイア基板上に完全な GaN 結晶を作製できておらず、貫通転位や積層欠陥に代表される結晶欠陥が残存している。貫通転位は紫外線や緑色 LED の内部量子効率の減少、リーク電流増加、デバイス寿命の低下などデバイス性能に悪影響することが分かってきた。低温バッファ層は高密度の積層欠陥を含むモザイク構造であり、隣接する結晶粒の積層シーケンスの違いに適応するために、ショックレー部分転位とフランク部分転位が高密度に存在する。ショックレー部分転位とフランク部分転位は貫通転位の発生源になるという報告もある。また、GaN 層表面に V 形のピット(V ピット)が形成されることが表面平坦性の悪化や、リーク電流増加といった重要な問題となる。V ピットは貫通転位に起因する他、反転ドメインと関係すると報告されている。以上のように、GaN をより有効にデバイスに応用するためには、これらの結晶欠陥を低減することが重要である。本研究では、貫通転位、積層欠陥、モザイク構造、V ピット、反転ドメインといった結晶欠陥について、電子顕微鏡を用いた原子スケールでの基礎的な評価を行うことで、これら結晶欠陥の発生源や相互関係を明らかにすることを目的とした。

第一に、サファイア基板上に成長した GaN 層の成長初期における結晶欠陥に関して、積層欠陥、貫通転位と粒界を含むモザイク構造について調査した。積層欠陥領域を起点とした

刃状貫通転位はフランク部分転位を起点として発生し、周囲のウルツ鉱構造に対して変位したウルツ鉱構造を付随していた。貫通転位は積層欠陥領域のような不完全結晶から完全なウルツ鉱構造への移行により生成されると考えられた。一方、成長初期におけるアイランド同士の会合では、モザイク構造のチルトやツイストにより貫通転位が生成すると考えられているが、それらに加えて積層シーケンスの不整合が貫通転位を生成する可能性が示唆された。

第二に、GaN 層の貫通転位芯の原子配置とその挙動の両方について評価した。過去に報告されている刃状転位の転位芯構造に加えて、転位芯の近くに余分な像コントラストが観察された。これは転位芯周辺に存在する余分な変位に起因すると考えられ、基本的な転位芯構造から変位を伴う構造への遷移は転位の伝搬方向の傾斜との関係が示唆された。転位の c 軸方向からの傾斜は、 a 軸方向と m 軸方向の両方であることが分かった。また、変位を伴う刃状転位芯の原子配置が基底面らせん転位と類似していることから、刃状転位は基底面らせん転位を伴うことで a 軸方向に傾くことができ、このように傾いた転位芯は変位を伴って観察されると結論付けた。

第三に、ファセット制御選択横方向成長(Epitaxial Lateral Overgrowth; ELO)技術を用いて全面低転位化に成功したハイドライド気相成長(Hydride Vapor Phase Epitaxy; HVPE) GaN 層に関して、斜め研磨した試料を SEM-カソードルミネッセンス(Cathodoluminescence; CL)測定することにより、転位密度の三次元分布とユニークな転位挙動を可視化し、その転位低減機構モデルを提案した。貫通転位と基底面転位密度の三次元分布より、貫通転位は c 面成長領域において c 軸方向に向かって伝搬し、 c 面成長領域とファセット成長領域の界面で曲がり、ファセット成長領域中央に集中することで、通常の c 面成長よりも高い確率で対消滅や反応し、ファセット成長領域で消滅しなかった貫通転位はその後 c 面成長領域において分散するという、転位伝搬と低減のモデルを示した。

第四に、HVPE 成長 GaN において、異物を起点として発生した柱状の反転ドメインを伴う V ピットの調査を行った。V ピットが多く形成された HVPE 成長 GaN 層を使用して、V ピットと反転ドメインの起源の解明を行った。その結果、V ピットは柱状の反転ドメインから発生しており、反転ドメインの起源として、 α - Si_3N_4 粒子と黒鉛系炭素粒子が観察された。このような粒子は、HVPE 炉の構成物に起因し、低温バッファ層表面に付着しやすいと考えられた。 Si_3N_4 粒子に起因する Si 不純物や、炭素粒子の表面に取り込まれた N が反転ドメインを誘発すると推定された。

以上の結果から、GaN 中の貫通転位、積層欠陥、モザイク構造、V ピット、反転ドメインといった結晶欠陥について発生源や相互関係を明らかにした。

Study of defect structure in GaN layer using electron microscopy

Department of Material Science and Engineering,
Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

Tohoru Matsubara

Abstract

From the view point of the energy problem and the environmental problem in the world, the energy-saving technique including power devices which can reduce the loss in the power conversion is definitely the critical technology. The performance of Si power devices will be limited by the Si material characteristics, therefore wide bandgap semiconductors such as GaN and SiC are attracted applying to high-speed and high-voltage power devices due to their exceeded material characteristics.

Because of lack of lattice matched substrates only low-quality GaN crystals including polycrystalline had been grown on foreign substrates. However, single crystal hetero epitaxial GaN layer has been succeeded to grown on the sapphire substrate with low-temperature (LT) buffer layer deposited on the substrate in 1986. High-quality GaN crystals using the LT-GaN buffer layer made the practical application of the blue and green light emitting diode (LED) possible. Recently, being replaced lighting equipment and traffic signs by LEDs, and also GaN is expected as the material of power devices. However, perfect GaN crystal has not been fabricated even with LT-GaN buffer layer, and the defect structure such as threading dislocations (TDs) and stacking faults (SFs) remain in the GaN layer. These TDs affect device performance by significantly reducing the internal quantum efficiencies at ultraviolet and green emission wavelengths, introducing leakage currents and reducing device lifetimes. The LT-GaN buffer layer is the mosaic structure contains a high density of SFs, and partial dislocations accommodating differences in stacking sequence between adjacent grains. Some results suggest that Shockley and Frank partial dislocations might be the origin of TDs. Also, the formation of V-shaped pits (so-called V-pits) on the surfaces on GaN layers is a significant problem such as surface flatness deterioration or leakage current. The formation of V-pits is often associated with the presence of inversion domains (IDs). Therefore, the reduction of these defect structure is necessary to produce high-quality GaN wafers. In this study, we tried to elucidate the origin and the relationship between TDs, SFs, mosaic structure, V-pits and IDs at atomic-scale using electron microscopy.

Firstly, Structural defects in the initial growth stages of GaN on sapphire, including SFs, TDs, and mosaic structure with grain boundaries, were investigated at the atomic scale. Individual grains in the as-deposited LT-GaN buffer layer were found to have twists correlated with those of the adjacent grains.

These grains had little similarity on the stacking sequences, and the atomic arrangement on each side of the grain boundaries were rearranged by annealing to achieve higher similarity in the stacking sequence. The TD identified as *a*-type at the top of the SFs-rich interfacial region was originate from Frank partial dislocations. The TD was generated by the transition from an imperfect crystal, such as SF regions, to perfect wurtzite. On the other hand, The TD identified as *a+c* type was generated by well-known coalescence of islands. The difference in stacking sequence between islands caused stacking mismatch which was bounded by insertion of an extra basal plane of the defect and SFs.

Secondly, we investigated both the atomic arrangements in the core structure of TDs and their behaviors in unintentionally doped *c*-plane-GaN layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) and hydride vapor phase epitaxy (HVPE) using high angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM). The extra image contrast near the core was attributed to an extra displacement in *a*-type TDs in addition to the core structures revealed in previous reports; we used the notation “with displacement” to describe the new core structure. We found that TDs incline towards both the *m*- and *a*-directions from the *c*-direction. The transition of *a*-type TDs from the conventional core structure to the structure with displacement was deduced from its relationship to the TD inclination. We also found similarities between *a*-type screw dislocations and *a*-type TDs with displacement in the atomic-scale HAADF-STEM images. We concluded that *a*-type TDs could incline towards the *a*-direction via *a*-type screw dislocations, and that these inclined *a*-type TDs are observed as the core structure with displacement.

Thirdly, we investigated the unique dislocation behavior in the HVPE-grown GaN with low TD density on the order of 10^4 - 10^5 cm⁻² over the whole surface using selective area growth with a facet controlling technique. Although the GaN layer was grown using patterned masks, no concentration of dislocations was observed over the whole surface of the GaN layer. We also visualized the dislocation behavior over the entire selectively grown GaN layer area. Three-dimensional distributions of dislocation densities of both the TDs and in-plane dislocations of the HVPE-grown GaN were visualized by three dimensional cathodoluminescence (CL) imaging using inclined polished specimens. TDs were gathered to the center of the facet growth region by bent TDs and in-plane dislocations, and likely annihilate or react with each other with a high probability. The residual dislocations in the center of the facet growth region were spread out by bent TDs and in-plane dislocations to the lateral direction, and no concentration of dislocations at the GaN layer surface was found.

Fourthly, the V-pits observed in HVPE-grown GaN and associated with the columnar IDs originating from foreign particles were investigated. It was found that the V-pits originate from the columnar inversion domains. The IDs, in turn, arise from the particles that exist on a LT-GaN buffer layer on sapphire substrate. These particles were found to be of α -Si₃N₄ and graphitic carbon. Such particles are attributable to the components of the reactor and adhere to the LT-GaN buffer layer, which

has a surface roughness of the order of several nanometers. The Si impurities form Si_3N_4 particles, while the N incorporated into the surface of the graphitic carbon induce IDs to form on themselves.

These findings revealed that the origin and the relationship between TDs, SFs, mosaic structure, V-pits and IDs in GaN layer at atomic-scale.

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景.....	1
1.2 成長方法.....	7
1.2.1 有機金属気相成長法 (MOVPE).....	7
1.2.2 ハイドライド気相成長法 (HVPE).....	8
1.2.3 横方向成長法 (ELO).....	9
1.3 評価方法.....	10
1.3.1 透過電子顕微鏡法 (TEM).....	10
1.3.2 電子回折と高速フーリエ変換 (FFT).....	12
1.3.3 ウィーク・ビーム法.....	14
1.3.4 走査透過電子顕微鏡法 (STEM).....	16
1.3.5 走査電子顕微鏡法 (SEM).....	18
1.3.6 カソードルミネッセンス法 (CL).....	18
1.3.7 試料前処理.....	18
1.3.8 マルチスライスシミュレーション.....	20
1.4 本研究の目的と本論文の構成.....	22
参考文献.....	25
第2章 成長初期における貫通転位、積層欠陥、モザイク構造	27
2.1 緒言.....	27
2.2 MOVPE 初期成長試料作製と観察.....	28
2.3 サファイア基板上初期成長.....	29
2.4 モザイク構造におけるツイストの解析.....	33
2.5 低温バッファ層の積層シーケンスの解析.....	36
2.6 貫通転位の起点の原子配列解析 I (積層欠陥領域).....	40
2.7 貫通転位の起点の原子配列解析 II (アイランド会合部).....	46

2.8 総括.....	50
参考文献.....	52
第3章 転位の挙動と貫通転位芯の構造.....	53
3.1 緒言.....	53
3.2 MOVPE ならびに HVPE 成長による膜厚の異なる GaN 層の成膜と観察	54
3.3 貫通転位芯の構造と成長膜厚の関係	56
3.4 貫通転位の傾斜.....	61
3.5 傾斜した貫通転位の構造解析	65
3.6 総括.....	69
参考文献.....	70
第4章 貫通転位低減機構の解明.....	72
4.1 緒言.....	72
4.2 斜め研磨による三次元的転位密度の可視化.....	73
4.3 転位傾斜角度の解析.....	81
4.4 転位種密度評価.....	84
4.5 転位低減モデル.....	86
4.6 総括.....	87
参考文献.....	88
第5章 Vピットと反転ドメイン.....	89
5.1 緒言.....	89
5.2 Vピットが多く形成された HVPE 成長 GaN 層の成膜と観察	90
5.3 Vピットの起点.....	91
5.4 反転ドメインの起点.....	94
5.5 反転ドメインの発生機構と反転ドメイン境界の解析	98
5.6 総括.....	101

参考文献.....	102
第 6 章 結論.....	104
6.1 本論文の総括.....	104
謝辞.....	106
研究実績.....	107

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

我が国が抱えるエネルギー問題や、国際社会が直面する環境問題を考えると、再生可能エネルギーとともにキーテクノロジーとなるのが省エネルギー技術である。現在日本では、インバータやコンバータなど電力変換機器、電源機器を通過して消費される電力量は、総供給電力量の 40%にも達しており[1]、電力変換時の損失を大幅に削減できるパワーデバイスが重要となる。従来用いられてきた Si 系パワーデバイスは、低欠陥・高品質なエピタキシャル結晶技術と超微細プロセス技術の開発により目覚ましい進歩を遂げてきたが、その性能改善は限界に近づいてきている。そこで Si の物性値を上回る GaN をはじめとする III 族窒化物半導体や SiC などのワイドギャップ半導体が、高速動作が可能で高電圧省電力で使用できるパワーデバイスとして注目を集めている。

GaN は室温常圧下で 4 配位のウルツ鉱構造が最安定相である。ウルツ鉱構造 GaN の結晶構造と主な結晶面方位を図 1.1 に示す。 c 軸方向では反転対称性を欠いており、Ga と N の電気陰性度の差により分極が生じる。 c 面は Ga 極性面(+ c 面)と N 極性面(- c 面)に分類される。GaN は軽元素の N を V 族構成元素として持つことにより、Ga-N の原子間結合が強く、格子定数も従来の半導体に比べ著しく小さい。これは格子整合する基板がないという技術的課題に直接的に結びつく。一方で原子間結合の強さは、熱的、化学的、機械的に堅牢であるという優れた特徴に結びつく。GaN 単結晶の成長は 1969 年に Maruska らによって初めて報告された[2]。この時用いられた結晶成長法は成長速度が早いハイドライド気相成長法(Hydride Vapor Phase Epitaxy; HVPE)であった。この結晶を用いて GaN のバンド構造、光学的特性、電気的特性など基礎的物性が解明された。しかしながら、平坦性や膜厚制御が困難で結晶品質は劣悪であったと言われている。その後、有機金属気相成長法(Metalorganic Vapor Phase Epitaxy; MOVPE)の利用が検討されたが、GaN と格子整合する基板が存在せず、異種基板上へヘテロエピタキシャル成長する必要があったため、多結晶を含む低品質の結晶しか得ることができなかった。しかし、1986 年にサファイア基板上に低温バッファ層を堆積させることで、GaN 単結晶ヘテロエピタキシャル成長に成功した[3]。図 1.2 に示すように、GaN とサファイアの格子不整合は 16%にもおよぶことが知られている[4]。サファイア基板上の低温バッファ層の役割は、直接成長では三次元的な成長となって、平坦性の劣る多結晶膜しか得られなかったのに対して、低温バッファ層が基板

結晶の配向を引き継いだ高密度の成長核を提供し、それが昇温過程での再結晶化により、その上に高温で成長する GaN の横方向成長を促進するというものである[5-7]。その結果、高温 GaN 成長初期に存在する島状領域は、合体して最終的に平坦な成長面が得られる。

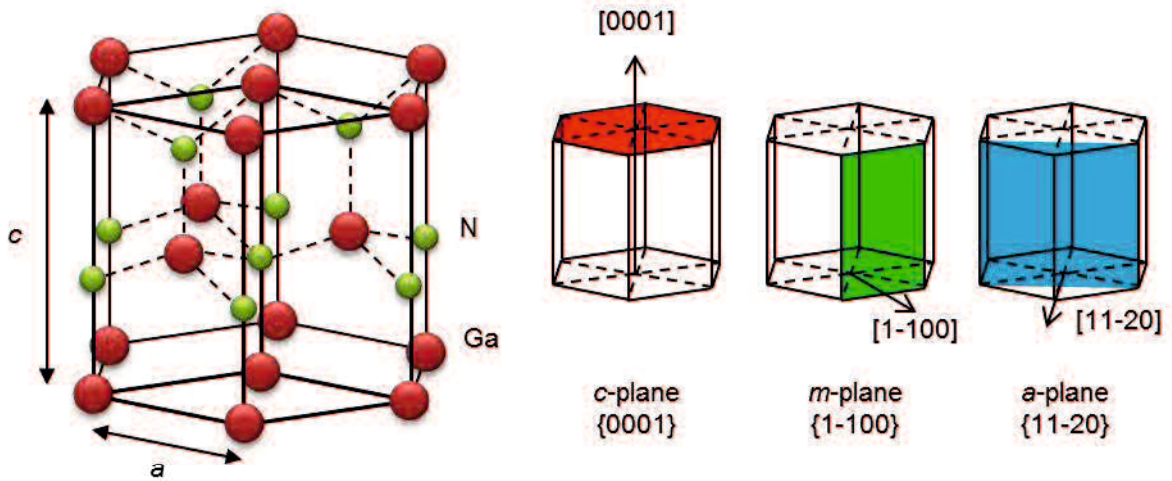


図 1.1 GaN の結晶構造と主な結晶面

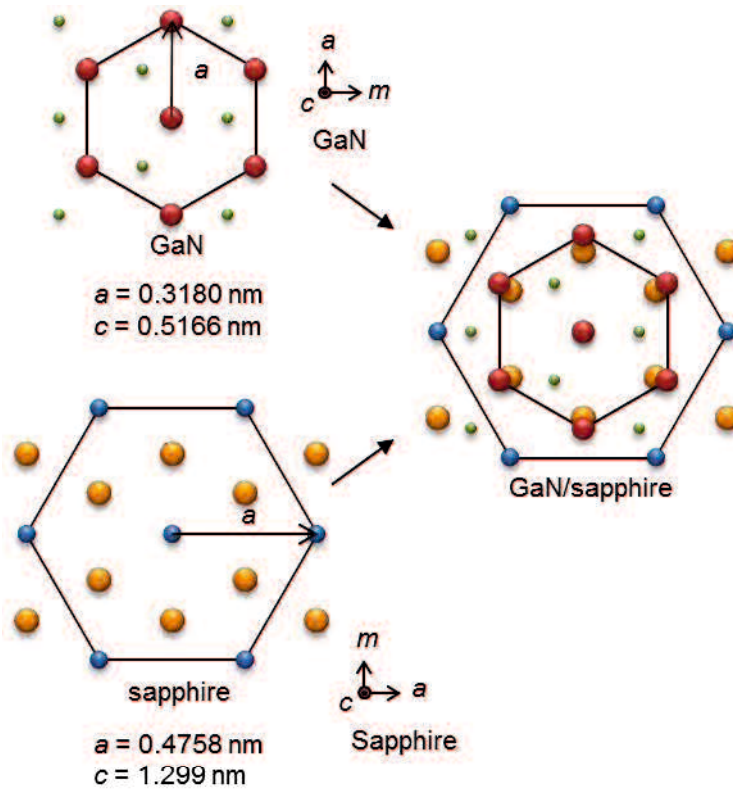


図 1.2 格子不整合による GaN とサファイアの c 面における原子配列の差

低温バッファ層により、高品質な GaN 結晶が得られるようになったことで、青色発光ダイオード(Light Emitting Diode; LED)、緑色 LED が実用化した。現在では照明器具や交通標識が LED に置き換えられつつある。先に述べたように、GaN は高周波デバイスやパワーエレクトロニクスデバイスとして期待されている。しかし、低温バッファ層を用いてもサファイア基板上に完全な GaN 結晶を作製できておらず、貫通転位や積層欠陥に代表される結晶欠陥が残存している。

ウルツ鉱構造における貫通転位はバーガースベクトルが $b=1/3\langle 11-20 \rangle$ の刃状転位(*a*-type)、 $b=\langle 0001 \rangle$ のらせん転位(*c*-type)、 $b=1/3\langle 11-23 \rangle$ の混合転位(*(a+c)*-type)である。これらのモデル図を図 1.3 に示す。貫通転位の伝搬方向は *c* 軸方向であり、格子不整合によって生じる二軸性応力とは垂直な関係であるため、格子不整合を緩和するために貫通転位が発生しているとは考えにくい[8]。成長初期においては格子不整合を緩和するため、Volmer-Weber 型と呼ばれる三次元的なアイランドとなる成長様式で結晶核が形成すると考えられる。大きな格子不整合を緩和するため、それぞれの結晶粒の結晶方位は基板の結晶方位と完全には一致せず、しかも結晶粒同士でもそれぞれの結晶方位は一致しない。このようなモザイク構造において、成長方向に対する結晶軸のずれをチルトと呼び、面内での結晶軸のずれ(回転)をツイストと呼ぶ(図 1.4)。それぞれに結晶軸がずれた結晶粒の会合により、高密度の貫通転位が発生すると考えられている。一般にチルトとらせん転位が、ツイストと刃状転位が関係すると考えられている。このようにして高密度に存在する貫通転位は、高品質なデバイスの性能を阻害することが明らかになってきた[9,10]。貫通転位は、紫外線[11]や緑色[12]LED の内部量子効率の減少、リーク電流増加[13,14]、デバイス寿命の低下[15]などデバイス性能に悪影響することが知られている。また、基底面転位と呼ばれる GaN の基底面である *c* 面に存在し、面内を伝搬する転位も存在する。

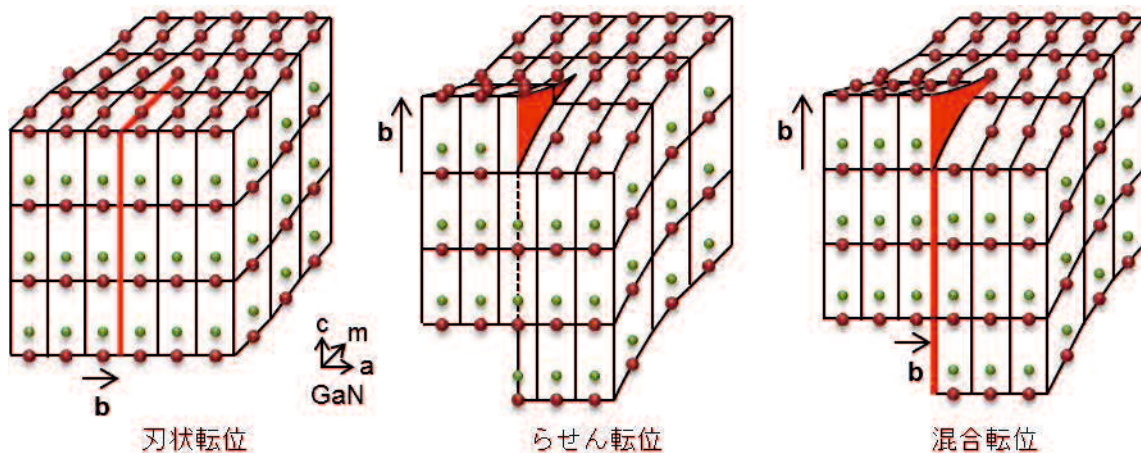


図 1.3 GaN 中の貫通転位モデル図

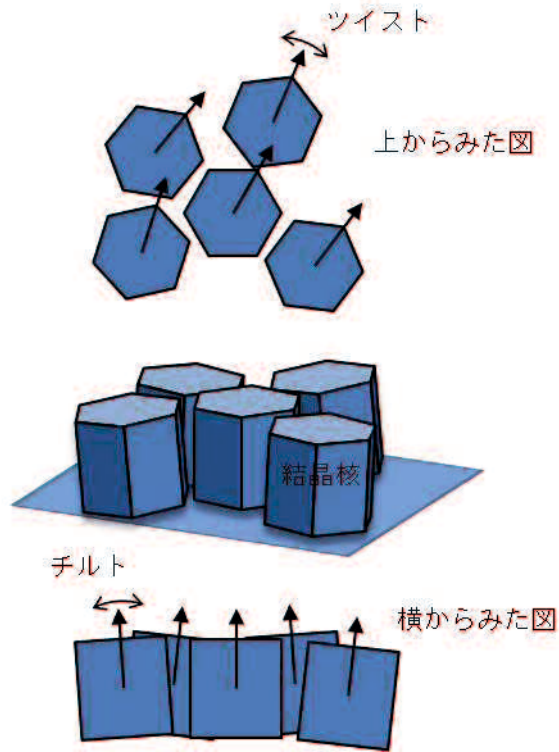


図 1.4 モザイク構造の概略図

低温バッファ層は上記モザイク構造のために結晶粒界が存在し[16]、その結晶粒は閃亜鉛鉱(ABCABC...) とウルツ鉱(ABAB...)の積層シーケンス[17,18]の混合から構成されている。積層シーケンスの概略図を図 1.5 に示す。また、低温バッファ層は高密度の積層欠陥を含む[16,17,19,20]。積層欠陥は低温成長における表面での吸着原子の運動性が低いため、積層面のアクセシビリティの結果として生成される[20]。たとえば、積層欠陥タイプ I_1 (ABABCBCB...)はウルツ鉱型の A 層が C 層の位置に置き換えられることで、積層欠陥タイプ I_2 (ABABCACA...)は A 層が C 層の位置に、B 層が A 層の位置にそれぞれ置き換えられることで生成される[20,21]。低温バッファ層では隣接する結晶粒の積層シーケンスの違いに適応するために、図 1.6 に示すようなショックレー部分転位($b_{\text{Shockley}}=1/3\langle 10-10 \rangle$)とフランク部分転位($b_{\text{Frank}}=1/2\langle 0001 \rangle$)が高密度に存在する[17,19]。ショックレー部分転位とフランク部分転位は貫通転位の発生源になるという報告もある[19,20]。

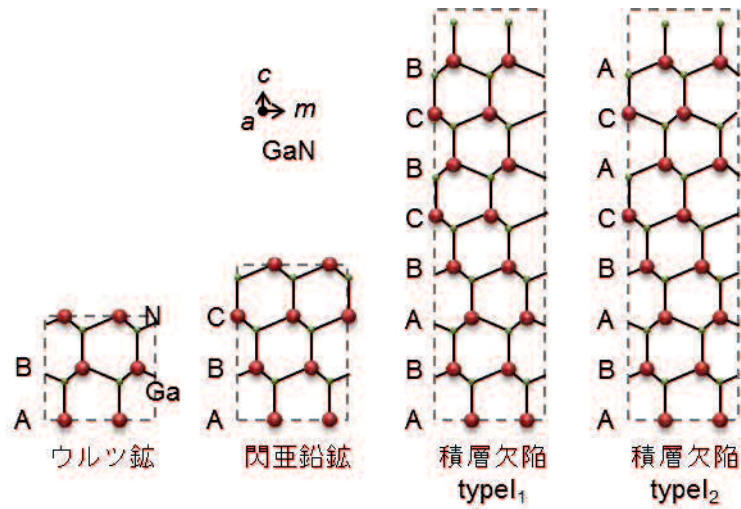


図 1.5 積層シーケンスの概略図

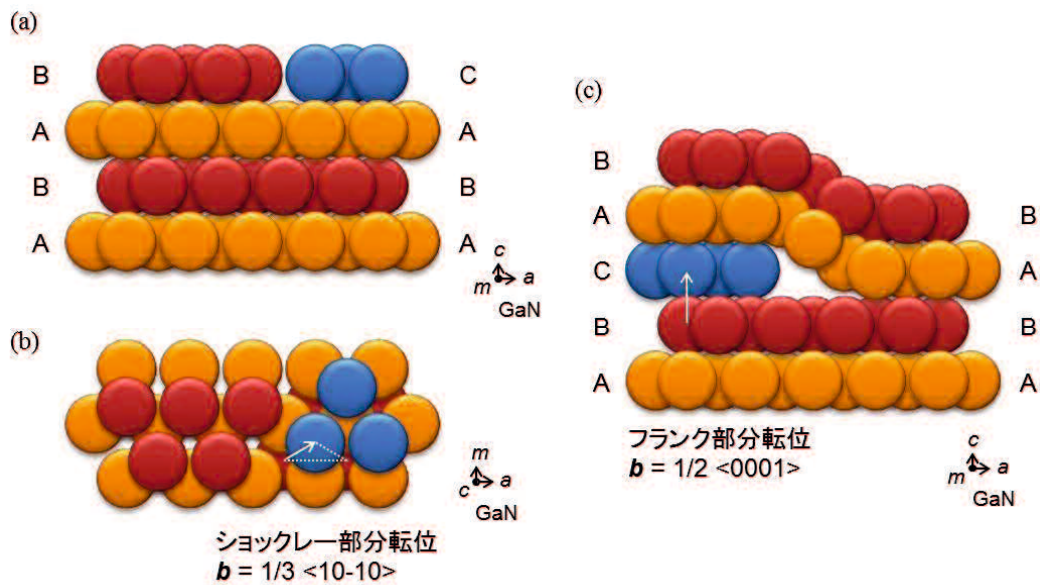


図 1.6 部分転位の概略図

GaN 基板の上にデバイスを形成するためには、GaN 層表面に V 形のピット(いわゆる V ピット)が形成されることが表面平坦性の悪化[22]や、リーク電流増加[23]といった重要な問題となる。V ピットは貫通転位に起因する[24]の他、反転ドメイン(inversion domains; IDs)と関係すると報告が多くされている[25]。バルク結晶が Ga 極性 GaN の場合、反転ドメインは N 極性 GaN となる(図 1.7)。N 極性の成長速度は周辺の Ga 極性より低いため、V ピットの形状は極性間の成長速度の違いに起因すると考えられる。反転ドメインは GaN 層と基板界面で発生することが示唆されている[26]。

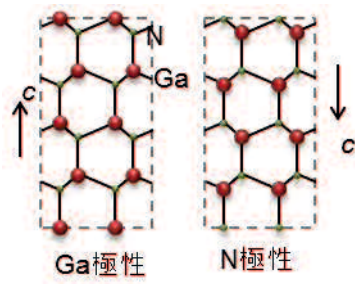


図 1.7 GaN における極性

以上のように、GaN をより有効にデバイスに応用するためには、完全な GaN 結晶を作製するべく、貫通転位、積層欠陥、モザイク構造、V ピット、反転ドメインといった結晶欠陥を低減することが重要である。これらの欠陥の発生源や相互関係を明らかにするためには、原子スケールでの基礎的な理解が必要と考えられる。

1.2 成長方法

1.2.1 有機金属気相成長法(MOVPE)

有機金属気相成長法(Metalorganic Vapor Phase Epitaxy; MOVPE)とは、有機金属化合物や水素化合物を気相原料として、熱分解反応によって基板上に半導体結晶をエピタキシャル成長させる代表的な手法である。GaN 系 LED を作製する場合には、III 族元素の Ga、In、および Al の原料として、それぞれ有機金属化合物であるトリメチルガリウム(trimethyl gallium; TMG)、トリメチルインジウム(trimethyl indium ; TMI)およびトリメチルアルミニウム(trimethyl aluminum ; TMA)を用い、V 族元素の N の原料としてアンモニア(NH₃)を用いる。また、ドナー不純物であるシリコン(Si)の原料としてシラン(SiH₄)を、アクセプター不純物であるマグネシウム(Mg)の原料としてビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Cp₂Mg)を用いる。この原料を加熱したサファイア基板に水素や窒素などのキャリアガスと共に供給すると、原料ガスの分解および反応が生じて基板に半導体結晶が成長する[4]。

MOVPE 装置の概略図を図 1.8 に示す。有機金属化合物材料はステンレスシリンダの中に封入されており、装置内に高純度水素、高純度窒素などのガスを流し込みバブリングを行うと、出口側から飽和蒸気圧分だけの有機金属化合物を気体状で取り出すことができる。有機金属化合物は、一般に常温で液体のものが多いが、TMI や Cp₂Mg のように固体のものもある。固体材料の場合、気相での飽和状態を実現するものは液体ほど容易ではないため、できるだけ固体の表面積を多くするなどの工夫がなされている。シリンダが室温に対して高温で保持されているか、あるいは低温で保持されているかによって供給法は若干異なるが、低温で保持されている場合と比べ、高温で保持されている場合、供給ラインの一部でもシリンダより低温部分があると、その部分において有機金属化合物は凝固あるいは液化する可能性があるため、供給ラインすべてをヒーターによって高温に保持するなどの工夫もなされている。これらの原料ガスはマスフローコントローラー(MFC)で精密に流量が制御されているため、急峻な界面の結晶層が成長可能である。

反応炉には図 1.8 に示すように、フローチャネルと呼ばれる石英冶具が配置され、有機金属化合物と NH₃ はサセプタ直前まで分離されている。また、反応炉ではガスに対して上流側と下流側で原料の濃度勾配が異なり、成長の均一性を向上させるために石英シャフトによって基板を載せるサセプタを回転させている。

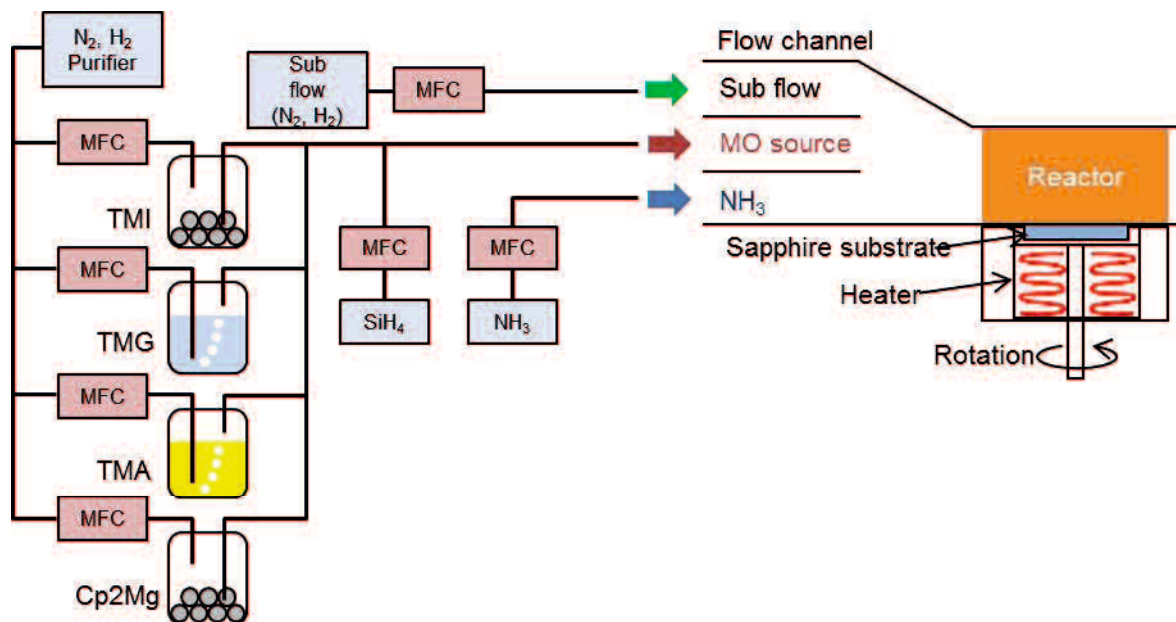
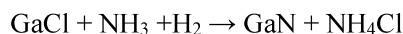
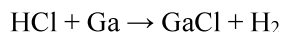


図 1.8 MOVPE 装置の概略図

1.2.2 ハイドライド気相成長法(HVPE)

ハイドライド気相成長法(Hydride Vapor Phase Epitaxy; HVPE)は、CVD(Chemical Vapor Deposition)法の一つである。HVPE 法の最大の特徴は数百 $\mu\text{m/h}$ 以上の高い成長速度が容易に得られる点であり自立基板作製のための結晶成長法として有望な方法である。HVPE 法による GaN の結晶成長自体の歴史は古く、1969 年に Maruska と Tietjen によって発表されている[27]。

図 1.9 に HVPE 装置の概略図を示す。HVPE 装置は原料部、成長部と大きく二つの部分に分けられる。原料部では石英リアクタ中に置かれた Ga 融液と HCl ガスとの反応によって GaCl が生成する。成長部では原料部で生成した GaCl と NH_3 とが反応し、基板上に GaN を成長させることができる。以下に HVPE 法での反応式を示す。



HVPE 法での GaN の成長条件は常圧、 1000°C 程度であり、2 インチ以上の大面積での成長を比較的容易に行うことができる。本研究において用いた HVPE 装置は反応管直径が 250 mm で、最大 6 インチの基板上へ成長が行える大型の装置である。しかしながら HVPE 成長に用いる GaN テンプレートは 2 インチ機である MOVPE にて作製しているため、HVPE も 2 インチサイズで成長を行った。基板の設置方法としてはガスの流れに垂直に設置するタイプである。

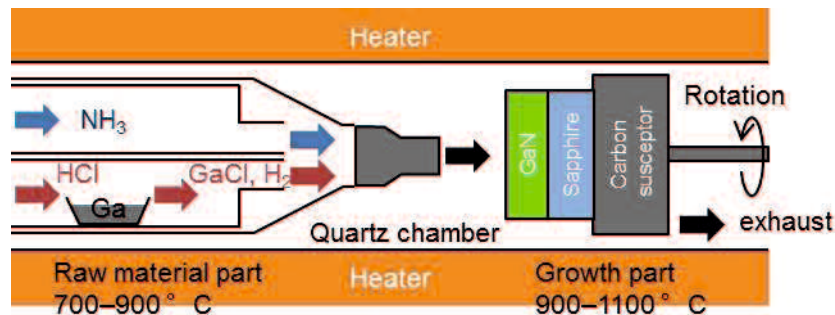


図 1.9 HVPE 装置のリアクタ内の概略図

1.2.3 横方向成長法(ELO)

横方向成長(Epitaxial Lateral Overgrowth; ELO)法は GaN 中の転位密度を低減する有効な方法として確立されている。サファイア基板上に MOVPE で作製した GaN テンプレート上に成長阻害層として SiO₂ マスクを形成し、HVPE で ELO 成長したモデルを図 1.10 に示す。サファイア基板と GaN の界面で発生した貫通転位のうち、選択成長領域である SiO₂ マスク間から HVPE 成長層へ伝搬したものは横方向成長により伝搬方向が曲げられ、結果的に貫通する転位密度が低減可能である。DEEP(dislocation elimination by epitaxial growth with inverse-pyramidal pits)[28,29]、FACELO(facet-controlled ELO)[30]、s FIELO(stripe-facet-initiated ELO)[31]などのパターンマスクを用いた ELO 法は大幅に貫通転位密度を削減可能で、例えば DEEP 法は貫通転位密度を $6 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 以下に減少できる。しかしながら、これらの方法はマスクパターンに対応して GaN 層の表面に貫通転位の集中が見られる。一方、VAS(void-assisted separation)法[32,33]、r-FIELO(random-islands facet-initiated ELO)[34]などのパターンなしの ELO 法は 10^6 cm^{-2} 程度にしか貫通転位密度を減少できていない。したがって、ELO 法を用いて貫通転位密度を効果的かつ均一に減少させることは、いまだ研究課題である。

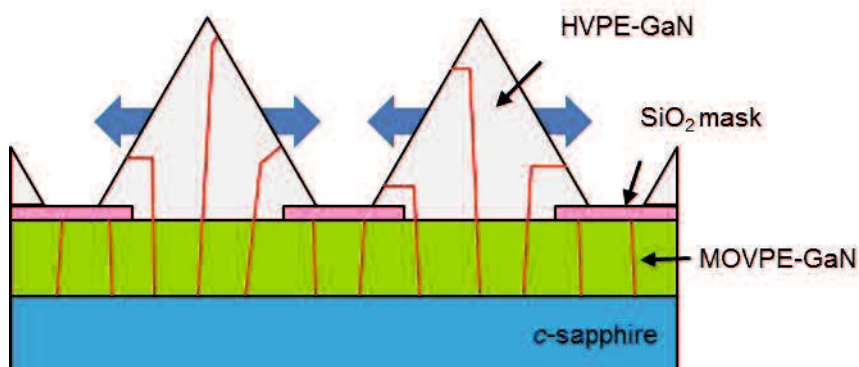


図 1.10 SiO₂ マスクを用いた横方向成長モデル

1.3 評価方法

1.3.1 透過電子顕微鏡法(TEM)

透過電子顕微鏡法(Transmission electron microscopy; TEM)は、通常 200 keV 程度の高い電圧に加速された電子が試料を透過する際に生じる様々な相互作用を利用して、形態、結晶性、組成、化学状態などを調べる手法である。TEM では図 1.11 に示す光路図のように、多段のレンズを用いて試料の拡大像を形成する。まず、電子銃から放出された電子は収束レンズと対物レンズの前方磁界によって平行照射となる。厚さ 100 nm 以下の薄い試料を透過・散乱した電子は対物レンズの後焦点面に回折パターンを形成した後、拡大された中間像を形成する。中間レンズはこの像を投影レンズの物面に結像するが、その焦点距離を変化させることにより最終的な倍率を制御する[35,36]。電子線と試料の相互作用を図 1.12 に示す。入射電子のうち、試料と相互作用せずに透過するものは透過電子と呼ばれる。散乱電子はエネルギーが変化せず方向が変化した弾性散乱電子と、エネルギーが変化する非弾性散乱電子に大別される。弾性散乱電子の一種である回折電子は透過電子と合わせて、明視野(Bright field; BF)-TEM 像や電子回折パターンとして利用される。また、反射電子も弾性散乱電子である。非弾性散乱はフォノン励起、プラズモン励起、バンド間遷移、内殻電子励起、自由電子励起、制動放射などがある。内殻電子励起において、励起状態から基底状態に移る際に余分なエネルギーの放出には、オージェ電子と特性 X 線があり、特性 X 線のエネルギーを分光し元素の同定に用いるのがエネルギー分散型 X 線分光(Energy dispersive X-ray spectroscopy; EDS)である。一方、電子エネルギー損失分光法(Electron energy-loss spectroscopy; EELS)はプラズモン励起、バンド間遷移、内殻電子励起において損失したエネルギーを分光し元素の同定や状態分析に用いられる[37]。

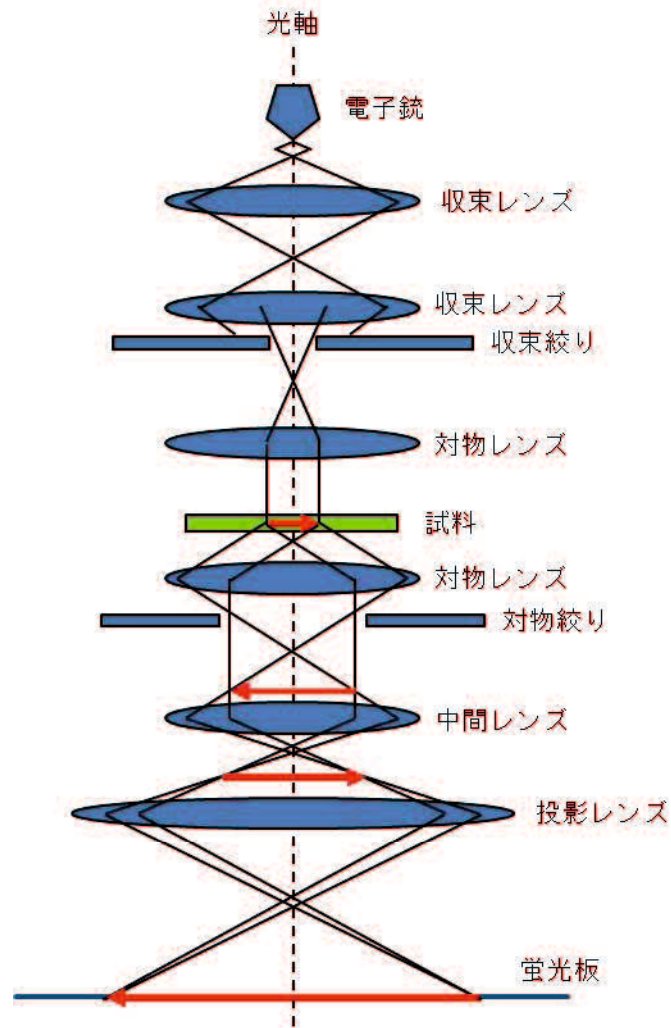


図 1.11 TEM の光路図

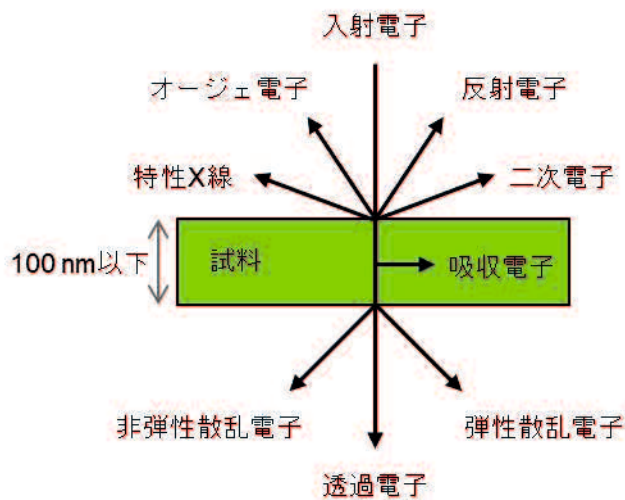


図 1.12 電子線と試料の相互作用

1.3.2 電子回折と高速フーリエ変換(FFT)

透過電子と回折電子の光路図を図 1.13 に示す。結晶性試料に入射した電子のうち、相互作用せずに透過した透過電子と、結晶内でブラッグ回折をおこしブラッグ角 $2\theta_B$ で回折される回折電子を考える。透過電子と回折電子ともに対物レンズにより後焦点面に焦点を結ぶ。これを中間レンズで拡大すれば電子回折パターンが得られる。一方、透過電子と回折電子は後焦点面で回折パターンを形成した後、像面に拡大像を形成する。ここで、回折パターンは試料下面の波動関数のフーリエ変換に、拡大像は回折パターンの逆フーリエ変換に相当する。回折パターンにおいて、透過電子がつくるダイレクトスポットと回折電子がつくる回折スポットの像面における距離 r 、カメラ長 L 、ブラッグ角 $2\theta_B$ の関係は $r/L = \tan 2\theta_B$ となる(図 1.14)[39]。一方、結晶におけるブラッグの回折条件より、面間隔 d 、ブラッグ角 $2\theta_B$ 、電子の波長 λ の関係は $2d \sin \theta_B = \lambda$ となるため、 θ_B が十分小さいときには、両者の関係から $\lambda L = dr$ となる。 λL はカメラ定数と呼ばれ、測定条件により決まるため、像面におけるスポット間の距離 r を実測することで回折面の面間隔 d を求めることができる。このような解析を二次元の回折パターンに対して行うことで、結晶の同定や任意の結晶に対する入射方位を求めることができる。

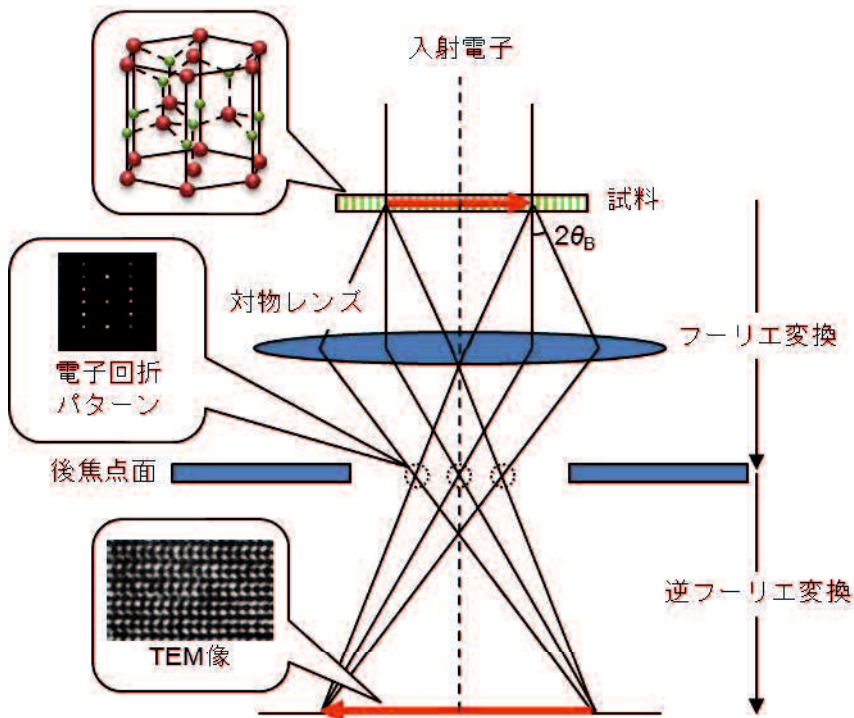


図 1.13 透過電子と回折電子の光路図

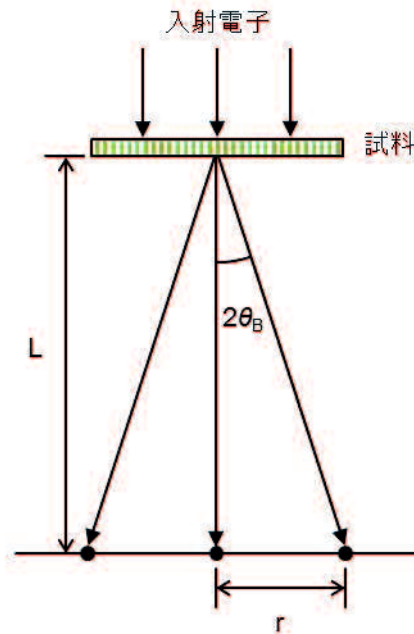


図 1.14 回折スポット間隔 r 、カメラ定数 L ブラッグ角 θ_B の関係

電子回折パターンの形成方法として主に、制限視野回折法(selected-area diffraction; SAD)、ナノビーム電子回折法(nano-beam diffraction; NBD)、収束電子回折法(convergent-beam electron diffraction; CBED)がある。各法の光路図を図 1.15 に示す。SAD 法は試料に入射電子を平行照射し、比較的広い領域(100 nmφ 以上)からの情報として、結晶試料の場合上記のように面間隔に対応したスポット間隔で構成される回折パターンを得る(図 1.15(a))。NBD 法は入射電子を細く絞って 10 nm 以下の領域からの情報を得る方法であり、スポットはややディスク状になる(図 1.15(b))。CBED 法では収束角を大きくすることにより、ディスク状のパターンが得られる(図 1.15(c))。ディスク中にあらわれる強度分布を解析することで結晶の対称性を調べることができる[39]。GaN は中心対称性を欠く結晶であり、図 1.7 に示すような極性を 0002 と -0002 ディスクの強度分布の違いとして調べることができる。また、TEM 結晶格子像を高速フーリエ変換(fast Fourier transform; FFT)することによって得られる FFT パターンも二次元の周期構造を示し、電子回折パターンと同等の情報を得ることができる。

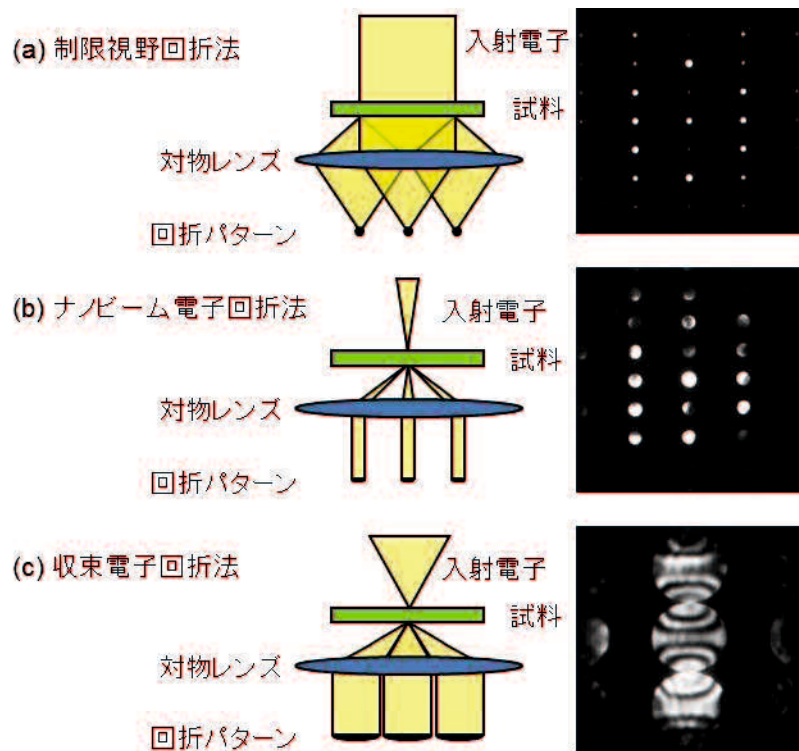


図 1.15 SAD 法、NBD 法、CBED 法の光路図

1.3.3 ウィークビーム法

先に述べたように、ウルツ鉱構造における貫通転位はバーガースベクトルが $b=1/3\langle 11-20 \rangle$ の刃状転位、 $b=\langle 0001 \rangle$ のらせん転位、 $b=1/3\langle 11-23 \rangle$ の混合転位があり、これらを TEM で区別するために一般的にウィークビーム法(weak-beam method)が用いられる[39]。回折スポットが励起される条件は散乱(回折)ベクトルの始点から $1/\lambda$ の距離にできるエwald球と逆格子点が重なった場合となる。図 1.16(a)に晶帯軸入射条件におけるエwaldの作図を示す。この場合、エwald球と逆格子点が重なる $\pm g^*$ が強く励起される。図 1.16(b)のように、試料を傾斜すると逆格子点も同様に傾くため、 $3g^*$ を励起することができる。この条件で g^* の回折スポットを用いて暗視野(Dark filed; DF)-TEM 像を得る方法がウィークビーム法となる。完全結晶の場合、 g^* は弱励起となるので全体に暗い像となる。次に、刃状転位が存在する場合のウィークビーム法を考える。転位から離れた部分は完全結晶と同様に $3g^*$ が励起されるため、 g^* の回折スポットを用いて結像した DF-TEM 像は暗くなる。図 1.17(a)に示すように、転位のバーガースベクトルと g^* が直交しない場合、転位芯の周辺では回折面のひずみにより g^* を励起することができる。このことにより g^* の回折スポットを用いて結像した DF-TEM 像では転位が明るく観察されることになる。一方、転位のバーガースベクトルと g^* が直交する場合は、図 1.17(b)のように転位芯の周辺においても g^* は励起されることがなく、 g^* の回折スポットを用いて結像した DF-TEM

像において転位は観察されないことになる。このように g^* の方向を変えて測定し、転位が観察されるか否かを調べることで転位のバーガースベクトルの向きを確認することができる。

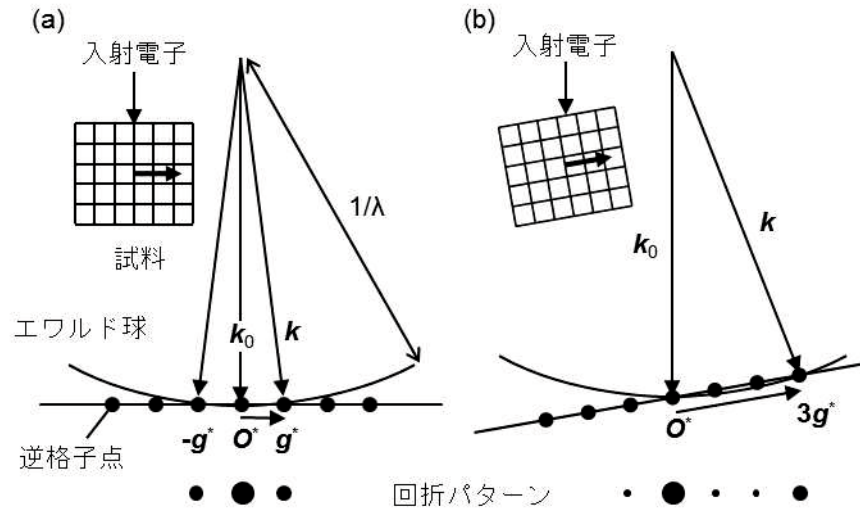


図 1.16 エワルドの作図 (a) 晶帯軸入射の場合、(b) $3g^*$ の回折条件が満たされた場合

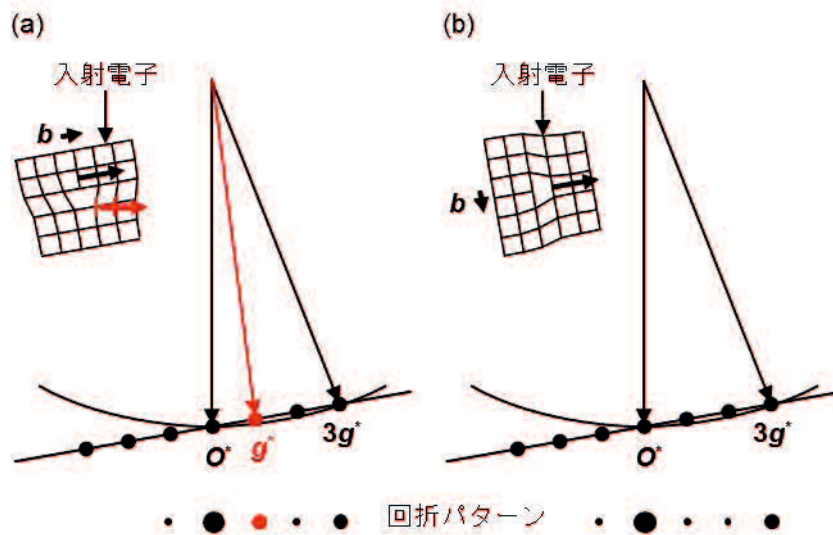


図 1.17 刃状転位がある場合の試料傾斜と励起される回折スポットの関係 (a) $b \cdot g^* \neq 0$ となる場合、(b) $b \cdot g^* = 0$ となる場合

1.3.4 走査透過電子顕微鏡法(STEM)

試料に電子を平行照射する TEM に対して、走査透過電子顕微鏡法(Scanning transmission electron microscopy; STEM)は細く絞った電子を試料に走査し、透過電子や散乱電子を検出する方法である(図 1.18)。集束レンズの球面収差を補正することにより、走査する電子プローブを 0.1 nm 程度に集束することが可能となっており、原子列を分解して観察することができる。STEM 検出器には TEM 像と等価な像を得ることができる明視野(Bright field; BF)検出器と、ドーナツ形状で透過電子を検出する円環明視野(Annular bright field; ABF)検出器、散乱電子を検出する円環暗視野(Annular dark field; ADF)検出器がある。ADF 検出器を用いて、50 mrad 以上に大きく散乱した電子を検出する高角環状暗視野(high-angle annular dark field; HAADF)-STEM 像は直感的に原子位置と原子番号の情報として解釈できる[40]。GaN を HAADF-STEM 観察した場合、比較的軽原子である Ga 原子列の位置が明るいスポットとなる。一方、ABF-STEM 像は軽原子と重原子の両方を観察するために使用され、ABF-STEM 像中の暗いスポットが重い Ga 原子列と軽い N 原子列の位置に対応する[41]。GaN を<11-20>から観察した場合の TEM 像、BF-STEM 像、ABF-STEM 像、HAADF-STEM 像の試料厚みとフォーカスによる変化を像計算(1.3.8 参照)し、図 1.19 に示す。高分解能 TEM 像は透過電子と回折電子の干渉を利用して結晶格子像を結像するため、試料厚みやフォーカスにより像のコントラストが反転する。このため完全結晶部においても原子配列を識別するためには像計算との比較が必須であり、結晶欠陥部においては更に原子位置特定は困難であることが分かる。これに対して ABF-STEM 像と HAADF-STEM 像は一貫して原子位置に対応した像コントラストを示すため、結晶欠陥部においても原子位置の特定に威力を発揮することが期待できる。

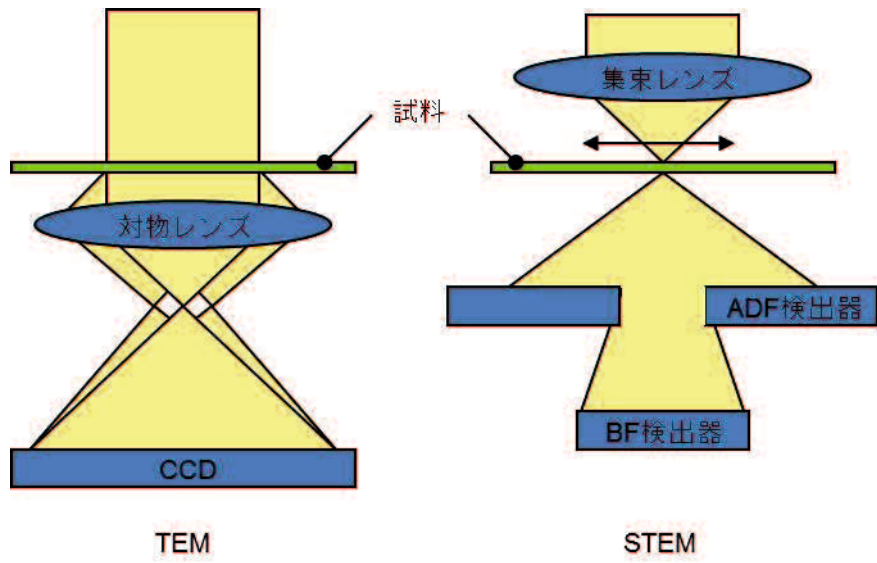


図 1.18 TEM と STEM の概略図

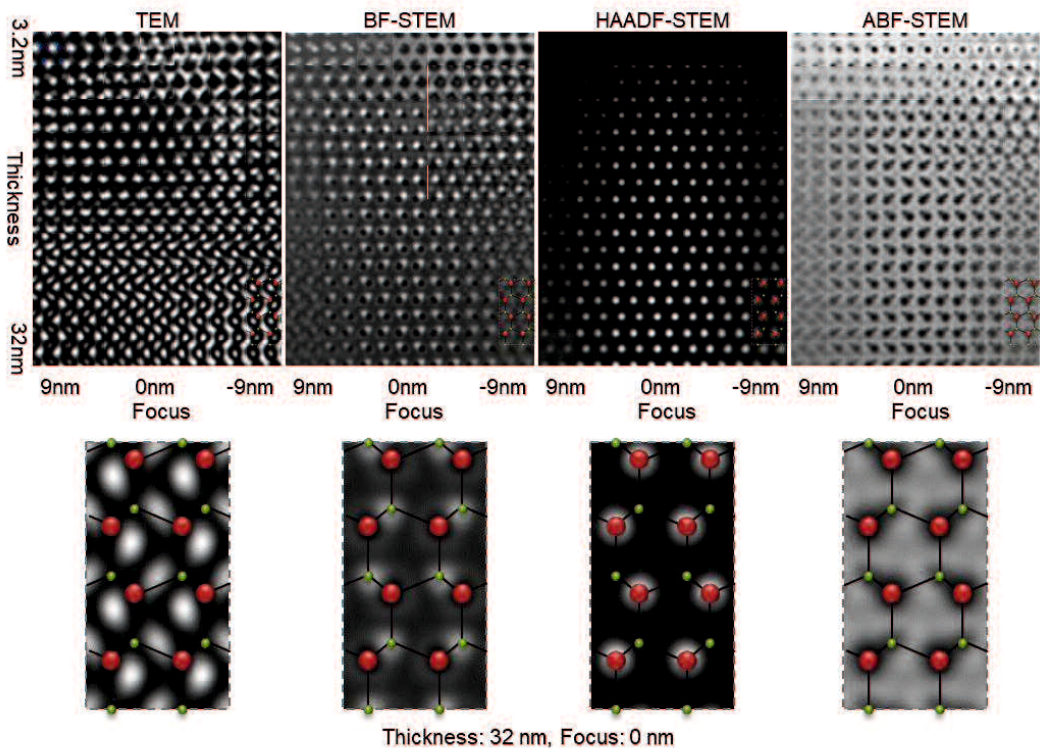


図 1.19 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ GaN の TEM 像と BF-, HAADF-, ABF- 各 STEM 像の試料厚みとフォーカスによる変化を示す計算像、および原子モデルとの関係(Ga: 赤丸、N: 緑丸)

1.3.5 走査電子顕微鏡法(SEM)

走査電子顕微鏡法(Scanning electron microscopy; SEM)は試料表面を観察するために広く利用される手法である。図 1.20 に示すように、通常 30 keV 以下の電圧で加速された電子プローブで試料表面を走査し、プローブ位置と同期させて二次電子や反射電子を検出することで、二次元画像を得る方法である[37]。

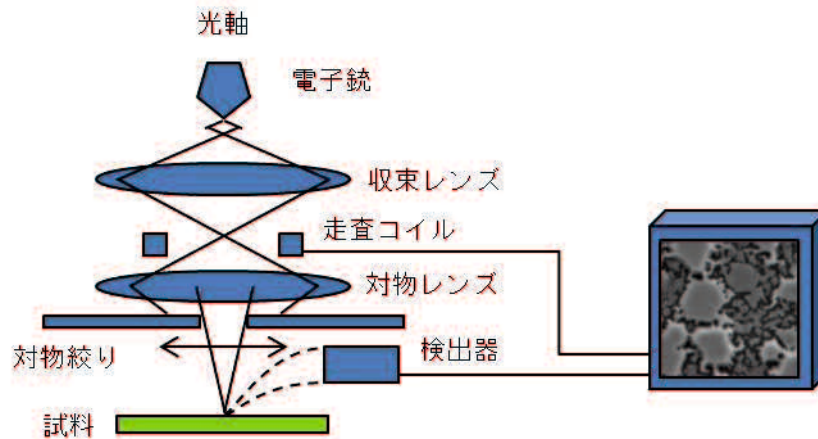


図 1.20 SEM の原理

1.3.6 カソードルミネッセンス(CL)

カソードルミネッセンス(Cathodoluminescence; CL)は半導体試料に入射した電子が励起した電子-正孔対が再結合する際に放出する光子を検出する手法である。SEM と組み合わせることで、発光を二次元のマップとして測定することができる。GaN の CL 像において、転位は非発光再結合中心であり[42]、周辺に比較して暗く観察されるため、SEM-CL は転位の密度や分布の評価方法として用いられる。

1.3.7 試料前処理

光学顕微鏡(Optical microscopy; OM)や SEM 用試料として成長したままの表面や劈開面を観察する場合以外に研磨法が用いられる。表面、裏面や斜め面について、ラッピングディスクとダイヤモンドスラリーを用いて研磨し、必要に応じて化学機械研磨(chemical mechanical polishing; CMP)により仕上げる。TEM 試料は電子が透過するように一般的に 100 nm 以下になるように薄く加工する必要がある。このため機械的研磨と Ar イオンによるスパッタリングにより薄片化を行う Ar イオンミリング法や、Ga イオンを集束して走査し試料をサンプリングと薄片化を行う集束イオンビーム(focused ion beam; FIB)法を用いた。Ar イオンミリング法と FIB 法の概要を図 1.21 と図 1.22 にそれぞれ示す。

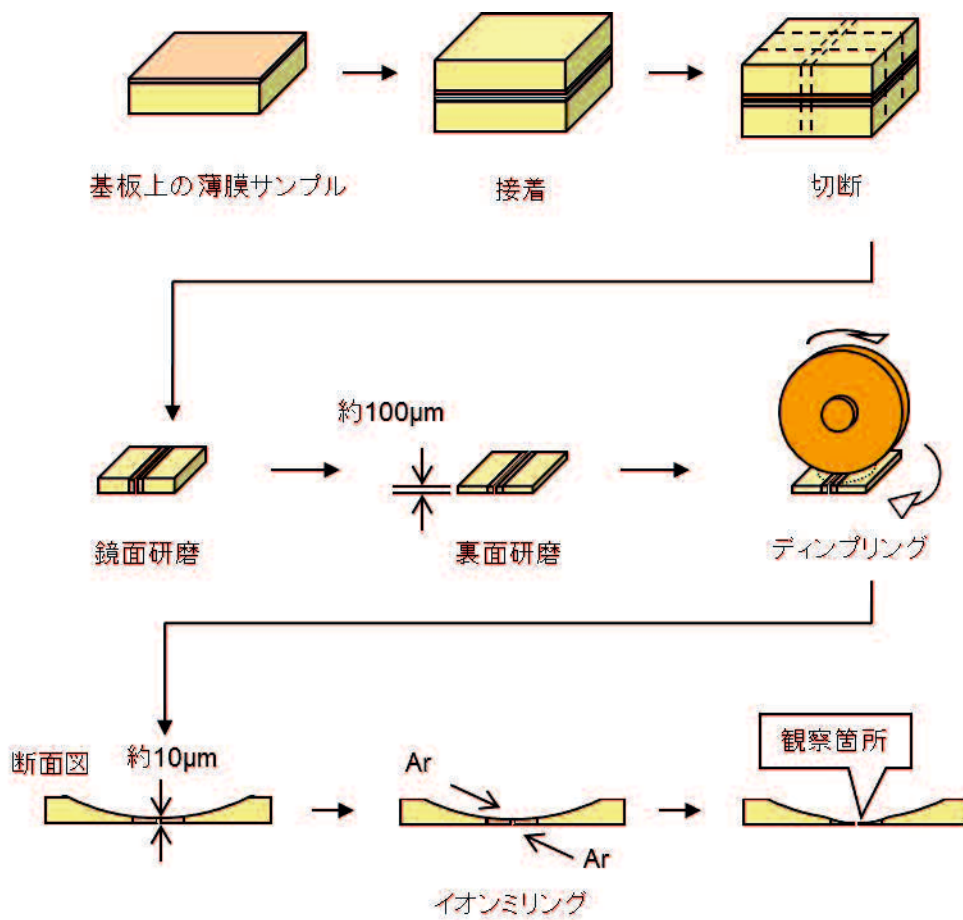


図 1.21 Ar イオンミリング法の概要

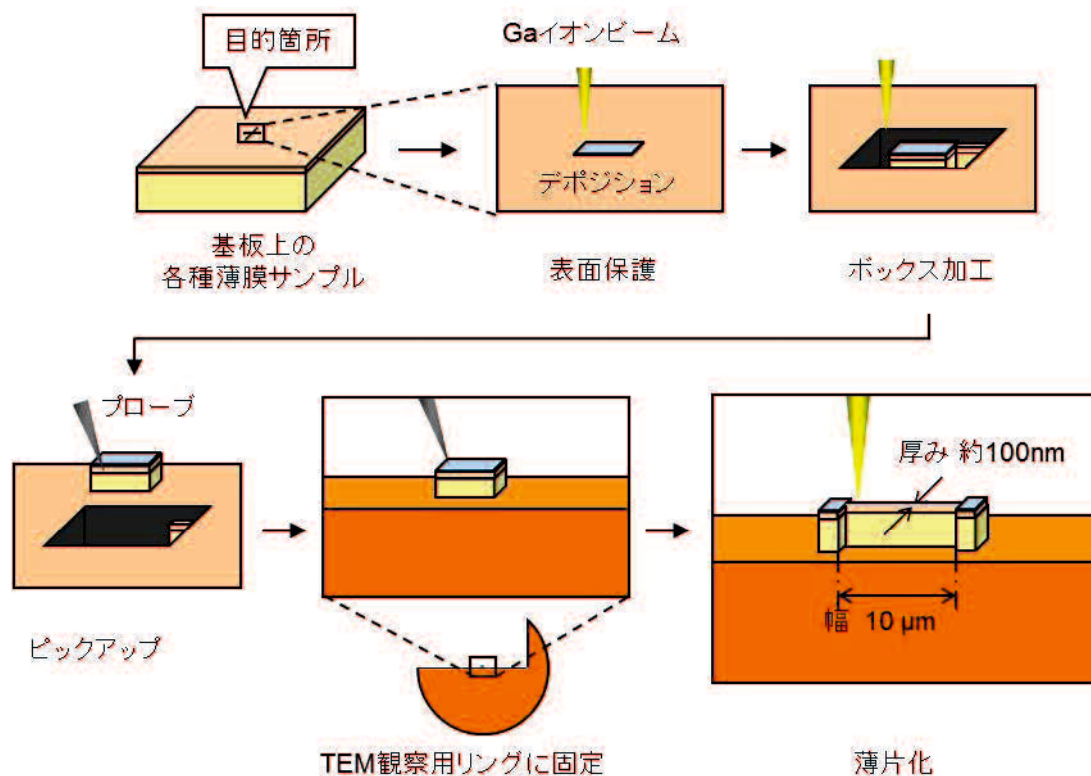


図 1.22 FIB 法の概要

1.3.8 マルチスライスシミュレーション

ここではSTEM像の像計算について考える[36]。図 1.23 に示すように、試料の一点に電子プローブが止まっているときの下方への散乱電子線強度を計算するには、まず、電子プローブの波動関数を求める。このプローブは少しずつ傾いた方向から入射する多数の平面波を重ね合わせて作ることができる。次に、このプローブ波動関数が試料結晶内で回折される様子を計算する。ここで、結晶を多くの薄いスライスに分ける。各スライスに入射したプローブ波動関数は投影ポテンシャル面での位相の変化を受け、空間を伝搬して位相変調を受けた後に、次のスライスに入射する。これを繰り返し計算することで、試料直下での波動関数を求めることができる。最後に、検出器の位置に入る電子を積分したものがSTEM像の一点の強度となる。これを各プローブの位置について順次計算することでSTEM像とする。実際には、結晶モデルを作成し、測定条件を反映させたパラメータ(加速電圧、入射方位、試料厚み、球面収差、フォーカスなど)を用いて像計算を実行する。

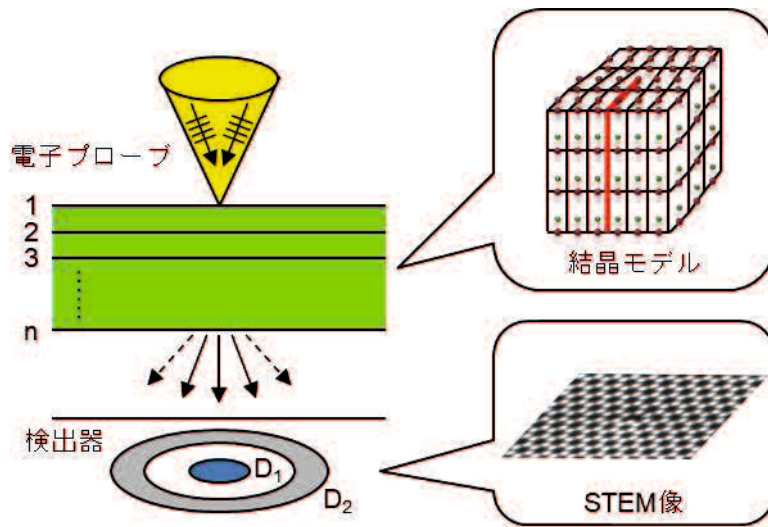


図 1.23 マルチスライス法による STEM 像計算の手順

1.4 本研究の目的と本論文の構成

以上の背景の元、本研究では GaN をより有効にデバイスに応用するために、貫通転位、積層欠陥、モザイク構造、V ピット、反転ドメインといった結晶欠陥について、原子スケールでの基礎的な評価を行うことで、これら結晶欠陥の発生源や相互関係を明らかにすることを目的とした。これまでに多くの GaN 層中の欠陥構造に関する報告があるが、必ずしも詳細なデータが示されず推測の域を出ていない場合や、構造のスケールに評価が追いついていない場合がある。例えば、低温バッファ層のモザイク構造において1~3°のツイストが報告されている[43]が、個々の結晶粒のツイストについては言及されていない。また、基板と方位がそろった結晶粒がそれ以外を乗り越えて成長すると提案されている[6]ものの、そのデータは示されていない。貫通転位の起点についてもいくつか報告がある[19,20]が、起点における原子配列までは議論されていない。さらに、貫通転位は伝搬方向が c 軸方向から変化し傾斜することが分かっているが、そのような転位挙動と転位芯構造の関係は報告されていない。これらは TEM を用いて原子スケールで評価する場合、結晶欠陥が TEM 試料厚みに対して小さいため、明確な情報として取り出せていないことが原因と考えられる。また、先に述べたように、TEM は電子の干渉像であるため、結晶欠陥における原子位置の特定は困難なためと考えられる。そこで本研究では、1) 評価に適した試料を作製する、2) 球面収差補正 STEM を利用して原子位置特定に挑む、3) 結晶欠陥の構造が観察方向において重なっていることを考慮した解析を行う、というアプローチを行うことにより GaN 層中の結晶欠陥について、原子スケールでの新しい知見が得られると考えた。

本研究で対象とする結晶欠陥の模式図を図 1.24 に示す。第 2 章では、サファイア基板上に成長した GaN 層の成長初期における結晶欠陥に関して調査を行った。SEM、TEM、HAADF-STEM を用いて積層欠陥(図中①)、貫通転位(図中②)と粒界を含むモザイク構造(図中③)について調査し、低温バッファ層の個々の結晶粒のツイストの分布、結晶粒界両側における積層シーケンスの関係、結晶粒の粒界における部分転位の存在、および貫通転位の起点に関して原子スケールで明らかにした結果を示す。

次に、第 3 章において、GaN 中の転位挙動、ここでは転位の傾斜(図中④)について STEM を用いて調査し、転位の微視的な傾斜とその転位芯構造の関係について明らかにした結果を示す。

続いて、上記のように発生した貫通転位を低減する技術として、ファセット制御 ELO 技術を用いて HVPE 成長 GaN 層において全面低転位化に成功した。斜め研磨した試料を SEM-CL

測定することにより、転位密度の三次元分布とユニークな転位挙動(図中⑤)を可視化し、その転位低減機構モデルを提案した。また、本手法により低減される転位種の特徴について HAADF-STEM を用いて調査した結果を第 4 章に示す。

さらに、第 5 章に HVPE 成長 GaN における異物を起点として発生した柱状の反転ドメイン(図中⑥)を伴う V ピット(図中⑦)について示す。V ピットは反転ドメインと関係するとされ、GaN 層と基板界面で反転ドメインが発生することが示唆されている。しかし、V ピット、反転ドメイン、および異物粒子の形成との関係はまだ詳細に報告されていない。本研究では、V ピットが多く形成された HVPE 成長 GaN 層を使用して、研磨と SEM-EDS、電子回折、HAADF-STEM と ABF-STEM を用いて V ピットと反転ドメインの起点の解明を行った。

最後に、第 6 章では本研究で得られた結果のまとめ、今後の展望を述べる。

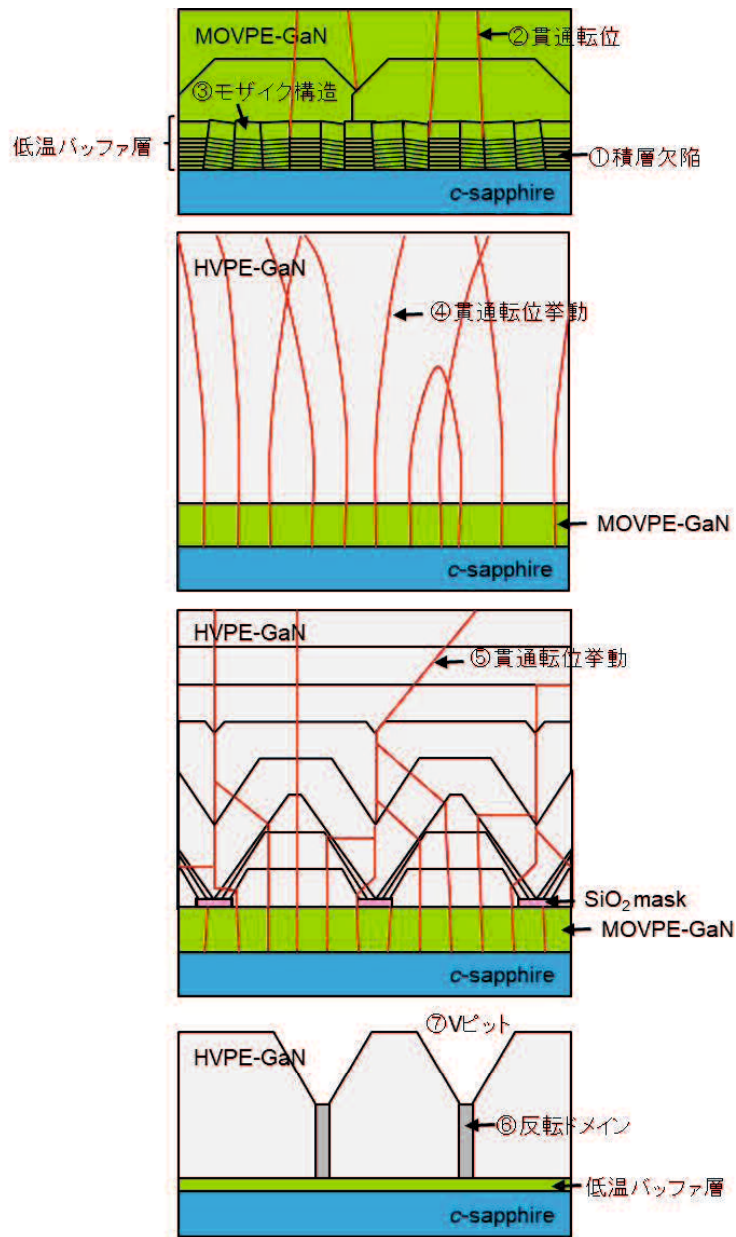


図 1.24 本研究で対象とする結晶欠陥の模式図

参考文献

- 1) 高橋清 :ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス(森北出版 :2006 年)
- 2) H. P. Maruska, and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969).
- 3) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
- 4) 中嶋一雄 :エピタキシャル成長のメカニズム(共立出版 :2002 年)
- 5) I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, J. Cryst. Growth, **98**, 209 (1989).
- 6) K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi, and K. Oki, J. Cryst. Growth **115**, 628 (1991).
- 7) I. Akasaki, J. Cryst. Growth, **221**, 213 (2000).
- 8) 中嶋一雄 :エピタキシャル成長のフロンティア(共立出版 :2002 年)
- 9) A. Hinoki, J. Kikawa, T. Yamada, T. Tsuchiya, S. Kamiya, M. Kurouchi, K. Kosaka, T. Araki, A. Suzuki, and Y. Nanishi, Appl. Phys. Express 1, 011103 (2008).
- 10) L. Lymperakis, J. Neugebauer, M. Albrecht, T. Remmele, and H. P. Strunk, Phys. Rev. Lett. 93, 196401 (2004).
- 11) I. Belabbas, G. Nouet, and P. Komninou, J. Cryst. Growth **300**, 212 (2007).
- 12) J. Wu, J. Appl. Phys. 106, 011101 (2009).
- 13) M. S. Ferdous, X. Wang, M. N. Fairchild, and S. D. Hersee, Appl. Phys. Lett. 91, 231107 (2007).
- 14) J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, R. J. Molnar, B. Heying, and J. S. Speck, Appl. Phys. Lett. 81, 79 (2002).
- 15) M. F. Schubert, S. Chhajed, J. K. Kim, E. F. Schubert, D. D. Koleske, M. H. Crawford, S. R. Lee, A. J. Fischer, C. Thaler, and M. A. Banas, Appl. Phys. Lett. 91, 231114 (2007).
- 16) K. Lorenz, M. Gonsalves, W. Kim, V. Narayanan, and S. Mahajan, Appl. Phys. Lett. 77, 3391 (2000)
- 17) X. H. Wu, P. Fini, E. J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. Denbaars, and J. S. Speck, J. Cryst. Growth 189, 231 (1998).
- 18) F. Degave, P. Ruterana, G. Nouet, J. H. Je, and C. C. Kim, Mater. Sci. Eng. B 93, 177 (2002).
- 19) V. Narayanan, K. Lorenz, W. Kim, and S. Mahajan, Appl. Phys. Lett. 78, 1544 (2001).
- 20) F. Y. Meng, I. Han, H. McFelea, E. Lindow, R. Bertram, C. Werkhoven, C. Arena, and S. Mahajan, Scr. Mater. 64, 93 (2011).
- 21) C. Stampfl, and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B 57, 15052 (1998).
- 22) E. Richter, M. Gründer, C. Netzel, M. Weyers, and G. Tränkle, J. Cryst. Growth 350, 89 (2012).
- 23) S. L. Selvaraj, T. Suzue, and Takashi Egawa, Appl. Phys. Express 2, 111005 (2009).
- 24) K. S. Son, D. G. Kim, H. K. Cho, K. H. Lee, S. W. Kim, K. S. Park, J. Cryst. Growth 261, 50 (2004).
- 25) Z. Liliental-Weber, Y. Chen, S. Ruvimov, and J. Washburn, Phys. Rev. Lett. 79, 2835 (1997).
- 26) B. Pécz, Z. Makkai, M. A. di Forte-Possion, F. Huet, and R. E. Dunin-Borkowski, Appl. Phys. Lett. 78, 1529 (2001).

- 27) H. P. Maruska and J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* 15, 10.1063/1.1652845 (1969).
- 28) K. Motoki, T. Okahisa, S. Nakahata, N. Matsumoto, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, M. Ueno, Y. Kumagai, A. Koukitu, and H. Seki, *J. Cryst. Growth*, 237-239, 912 (2002).
- 29) K. Motoki, T. Okahisa, R. Hirota, S. Nakahata, K. Uematsu, and N. Matsumoto, *J. Cryst. Growth*, 305, 377 (2007).
- 30) K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, *J. Cryst. Growth*, 221, 316 (2000).
- 31) A. Sakai, H. Sunakawa, and A. Usui, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2259 (1997).
- 32) Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, H. Sunakawa, K. Kobayashi, T. Ichihashi, and A. Usui, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, L1 (2003).
- 33) A. Usui, T. Ichihashi, K. Kobayashi, H. Sunakawa, Y. Oshima, T. Eri, and M. Shibata, *Phys. Status Solidi A* 194, 572 (2002).
- 34) H. Geng, H. Sunakawa, N. Sumi, K. Yamamoto, A. Atsushi, and A. Usui, *J. Cryst. Growth*, 350, 44 (2012).
- 35) 坂公恭 :結晶電子顕微鏡額(内田老鶴圃 : 1997 年)
- 36) 田中信夫 電子線ナノイメージング(内田老鶴圃 : 2009 年)
- 37) 進藤大輔、及川哲夫 材料評価のための分析電子顕微鏡法(共立出版 : 1999 年)
- 38) 三宅静雄 電子回折・電子分光(共立出版 : 1991 年)
- 39) 今野豊彦 物質からの回折と結像(共立出版 : 2003 年)
- 40) N. Shibata, S. J. Pennycook, T. R. Gosnell, G. S. Painter, W. A. Shelton, and P. F. Becher, *Nature* 428, 730 (2004).
- 41) Y. Kotaka, *Appl. Phys. Lett.* 101, 133107-1 (2012).
- 42) T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Tomano, and S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L398 (1998).
- 43) X. H. Wu, D. Kapolnek, E. J. Tarsa, and B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, and U. K. Mishra, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1371 (1996).

第2章 成長初期における貫通転位、積層欠陥、モザイク構造

2.1. 緒言

第1章に記述した通り、基板格子定数と熱膨張係数の大きな不一致にもかかわらず GaN のエピタキシャル成長のためにサファイア基板が最も広く使われている。MOVPE によるサファイア基板上の GaN エピタキシャル成長を最適化するため、低温バッファ層を堆積する方法が開発された[1]。続いて高温で成長するプロセスは比較的高品質の結晶 GaN 層(HT-GaN)を生成することが知られている[1,2]。

低温バッファ層の性質を明らかにするため、これまでも TEM を用いた構造解析が行われており、第1章で述べたような積層欠陥、貫通転位、粒界を含むモザイク構造といった多数の欠陥構造を含むことを明らかにされている。近年、電子プローブ形成レンズの球面収差補正装置が開発されたことにより、STEM を用いた原子スケールでの観察が可能になった。球面収差補正 HAADF-STEM を用いて GaN 層の観察を行った例としては、貫通転位芯の平面観察[3,4]や、閃亜鉛鉱構造とウルツ鉱構造間の界面の転位[5]などがある。しかしながら、個々の結晶粒のツイストの分布、低温バッファ層の個々の結晶粒の積層シーケンスの関係、結晶粒界における部分転位の存在、および貫通転位の起点に関する原子スケールでの報告はない。

本章では、*c* 面サファイア基板上の GaN 層の初期成長段階について、電子回折法、FFT、TEM、および HAADF-STEM を用いて原子スケールでの結晶欠陥に関して調査した。

2.2. MOVPE 初期成長試料作製と観察

GaN 層は *c* 面サファイア基板の上に MOVPE 法を用いて行った。通常のシーケンスでは基板のサーマルアニーリングの後、460°C で低温バッファ層(厚さ約 30 nm)を堆積、460°C から 1150°C にかけてアニール処理、1150°C で HT-GaN を成長する。本章では成長初期における結晶欠陥を解析するため、図 2.1 の成長タイミングチャートで示すように、初期成長した試料を取り出した。HT-GaN は成長レートから 10 nm、50 nm 厚となる設定であるが、実際には後述するように形成されるアイランドの高さは分布を持つ。断面および平面 TEM 試料は Ar イオンミリング法により作製した。SEM 観察は加速電圧 5 keV にて、日本電子 JSM-7800F システムを使用した。TEM および STEM 観察は球面収差補正装置を付属した日本電子 JEM-2100F を用いて、加速電圧 120 keV で行った。HAADF-STEM 像は取り込み散乱角 74-196 mrad で収集した。高分解能 STEM 像は二次元ローパス FFT フィルターを使用してフィルター処理した。GaN 結晶粒の結晶方位解析は Gatan 社製 DigitalMicrograph による FFT を用いて行った。STEM 像の像計算は HREM 社製 xHREM ソフトウェアパッケージを用いた。R パッケージを用いて Morans'I 統計量[6]の空間的自己相関分析を行った。

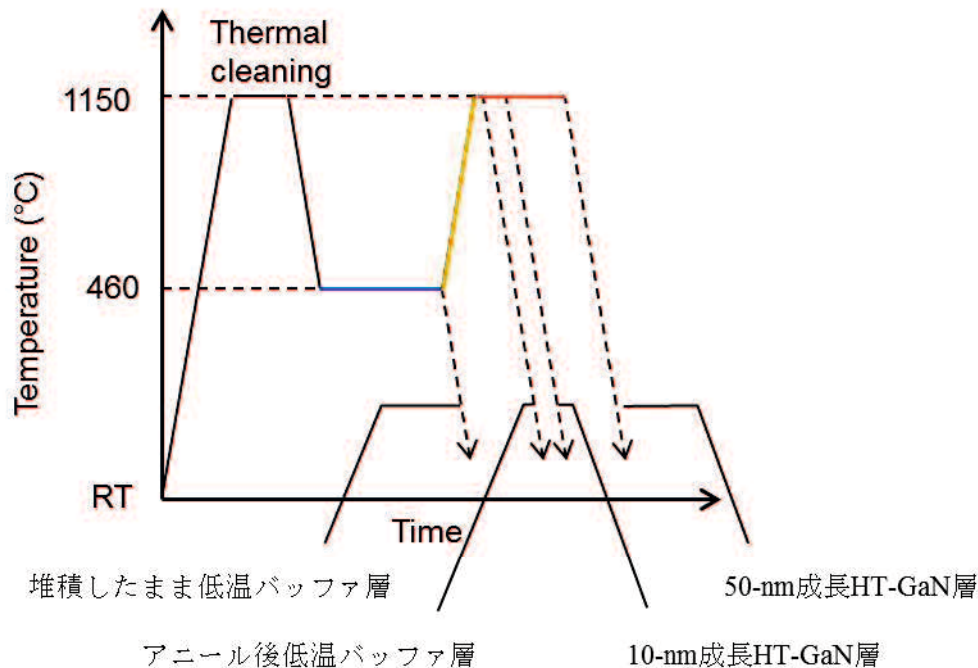


図 2.1 MOVPE 初期成長におけるタイミングチャート

2.3 サファイア基板上初期成長

堆積したままの低温バッファ層、アニール処理した低温バッファ層、10-nm 成長 HT-GaN 層、および 50-nm 成長 HT-GaN 層の表面 SEM 像を図 2.2 に示す。図 2.2(a)に示すように、堆積したままの低温バッファ層はナノメートルサイズの結晶粒が形成されている。アニール処理により、低温バッファ層の表面性状はアイランド状へと劇的に変化する(図 2.2(b))。HT-GaN 成長中にアイランドの密度は減少し、サイズは大きくなる(図 2.2(c),(d))。この間、アイランド同士の会合が生じていると考えられる。

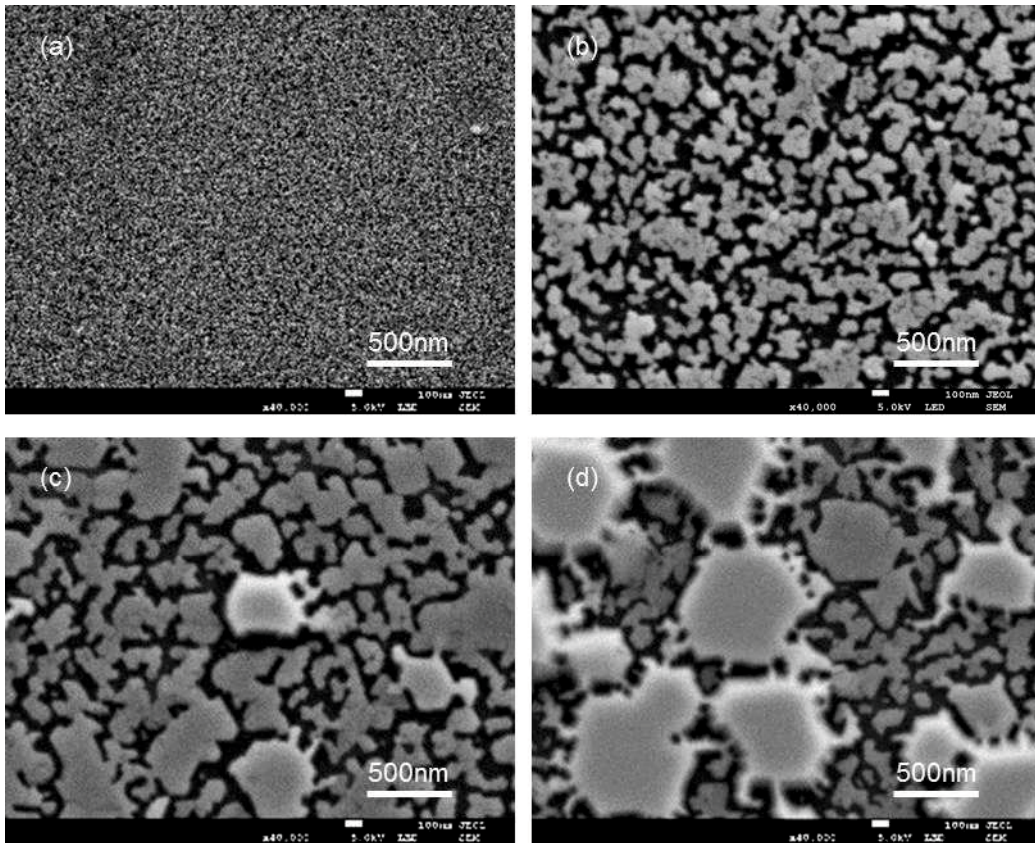


図 2.2 表面 SEM 像 (a) 堆積したまま低温バッファ層、(b) アニール後低温バッファ層、(c) 10-nm 成長 HT-GaN 層、(d) 50-nm 成長 HT-GaN 層

GaN 層の断面 TEM 像を図 2.3 に示す。図 2.3(a)に示すように、堆積したままの低温バッファ層は約 30 nm の高さの会合したピラミッド形状の結晶粒から成っている。アニール処理後、低温バッファ層は高さ約 25 nm のメサ状アイランドとなる(図 2.3(b))。10-nm 成長の HT-GaN は高さ 25–50 nm(図 2.3(c))、50-nm 成長の HT-GaN では高さ 30–200 nm(図 2.3(d):別途確認)とより

大きく表面が平坦なアイランドが形成される。

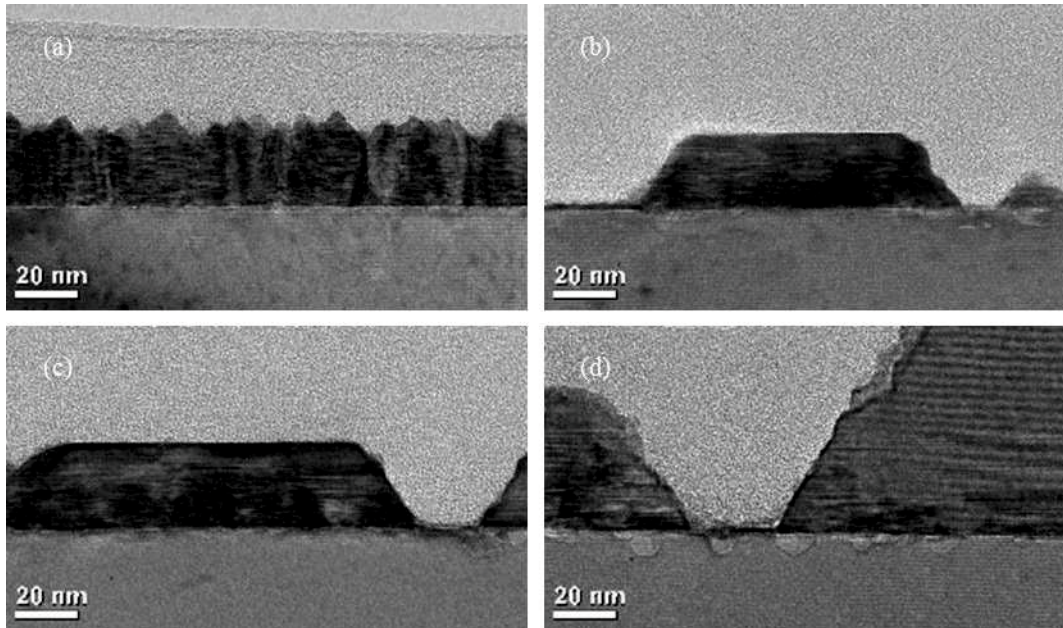


図 2.3 断面 TEM 像 (a) 堆積したまま低温バッファ層、(b) アニール後低温バッファ層、(c) 10-nm 成長 HT-GaN 層、(d) 50-nm 成長 HT-GaN 層

GaN/サファイア界面の高分解能 TEM 像と FFT パターンを図 2.4 に示す。FFT パターンにおける縦方向のストリークが積層欠陥に対応する。堆積したままの低温バッファ層において(図 2.4(a))、高密度の積層欠陥と結晶粒子間の結晶粒界が認められる(図中矢印部)。アニール処理や高温成長にもかかわらず、アニール処理後低温バッファ層(図 2.4(b))、HT-GaN 層(Fig. 2.4(c),(d))の界面近傍に積層欠陥は残っている一方、結晶粒界は消失して見える。次に、GaN/サファイア界面から約 25 nm 上部の高分解能 TEM 像と FFT パターンを図 2.5 に示す。堆積したままの低温バッファ層は、上部にも高密度の積層欠陥と結晶粒界が認められた(図 2.5(a))。アニール処理後低温バッファ層と HT-GaN 層の上部には結晶粒界は認められず、完全なウルツ鉱構造を示している(図 2.5(b)–(d))。

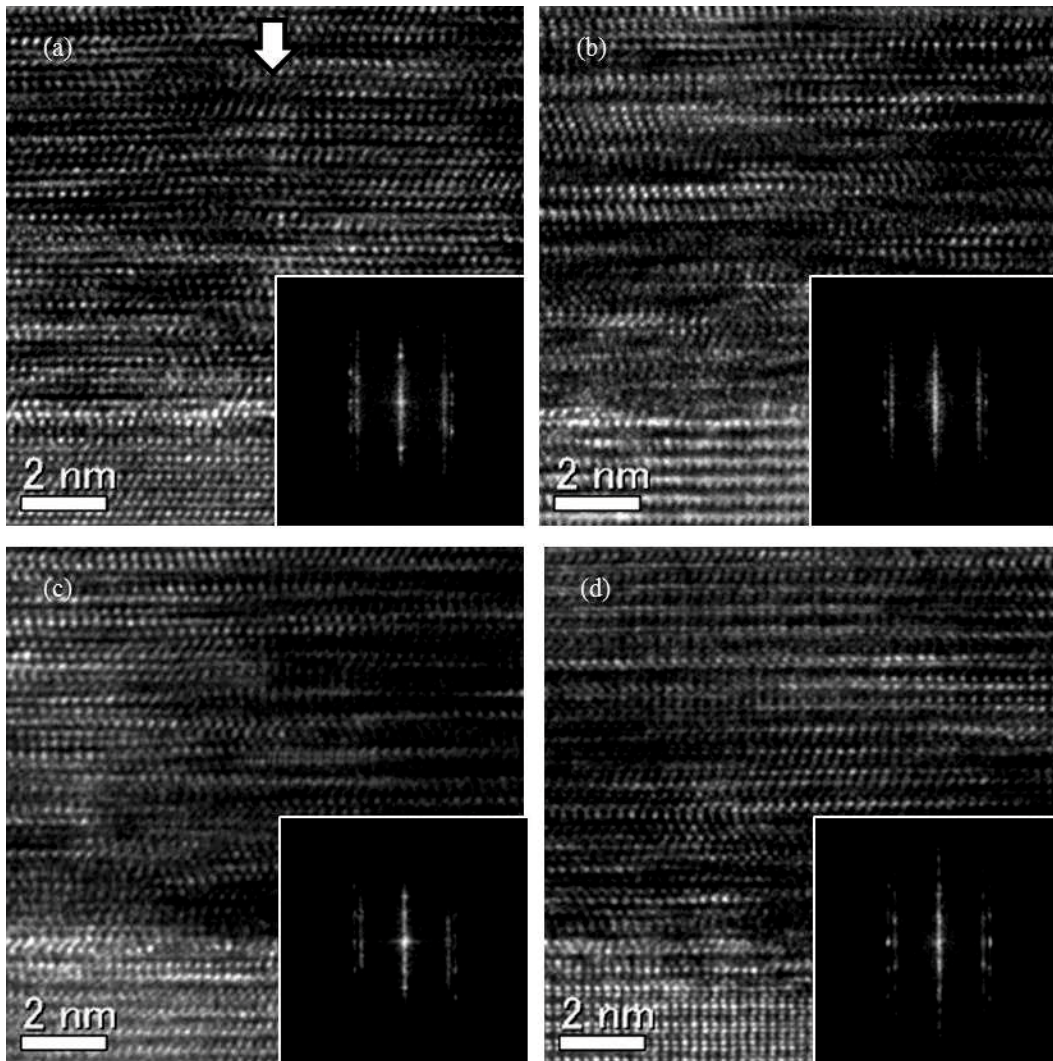


図 2.4 GaN/サファイア界面の高分解能断面 TEM 像および FFT パターン (a) 堆積したまま低温バッファ層、(b) アニール後低温バッファ層、(c) 10-nm 成長 HT-GaN 層、(d) 50-nm 成長 HT-GaN 層

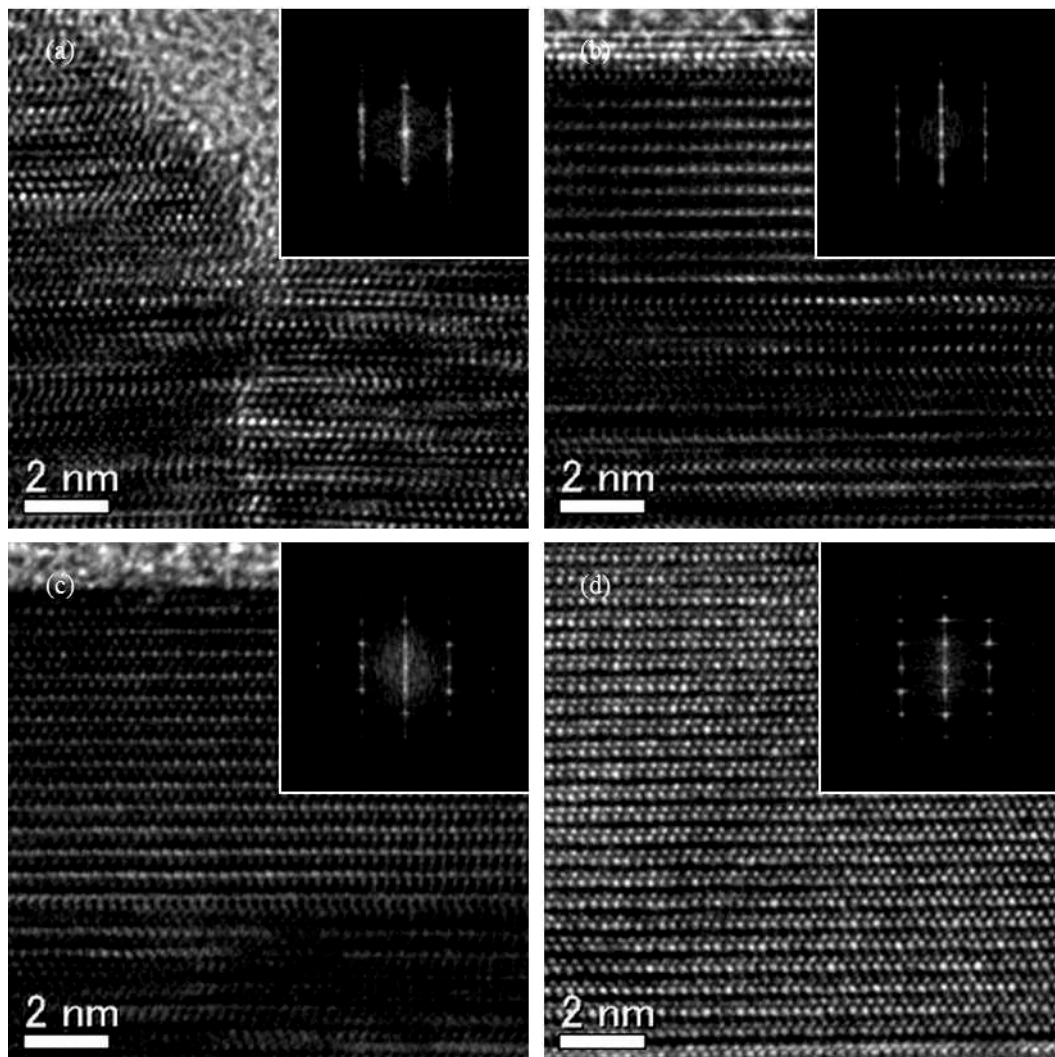


図 2.5 GaN/サファイア界面から約 25 nm 上部の高分解能断面 TEM 像および FFT パターン (a) 堆積したまま低温バッファ層、(b) アニール後低温バッファ層、(c) 10-nm 成長 HT-GaN 層、(d) 50-nm 成長 HT-GaN 層

2.4 モザイク構造におけるツイストの解析

堆積したままの低温バッファ層、アニール処理後低温バッファ層、10-nm 成長 HT-GaN 層、および 50-nm 成長 HT-GaN 層の[0001]平面 TEM 像を図 2.6(a1)–(d1)に、電子回折パターンを図 2.6(a2)–(d2)に、10-10 スポット強度プロファイルを図 2.6(a3)–(d3)に示す。円周方向への 10-10 スポットの広がり具合はツイスト成分に対応する。これらの試料の間で、堆積したままの低温バッファ層はツイスト角が大きく、成長とともにそれが減少することが分かる。

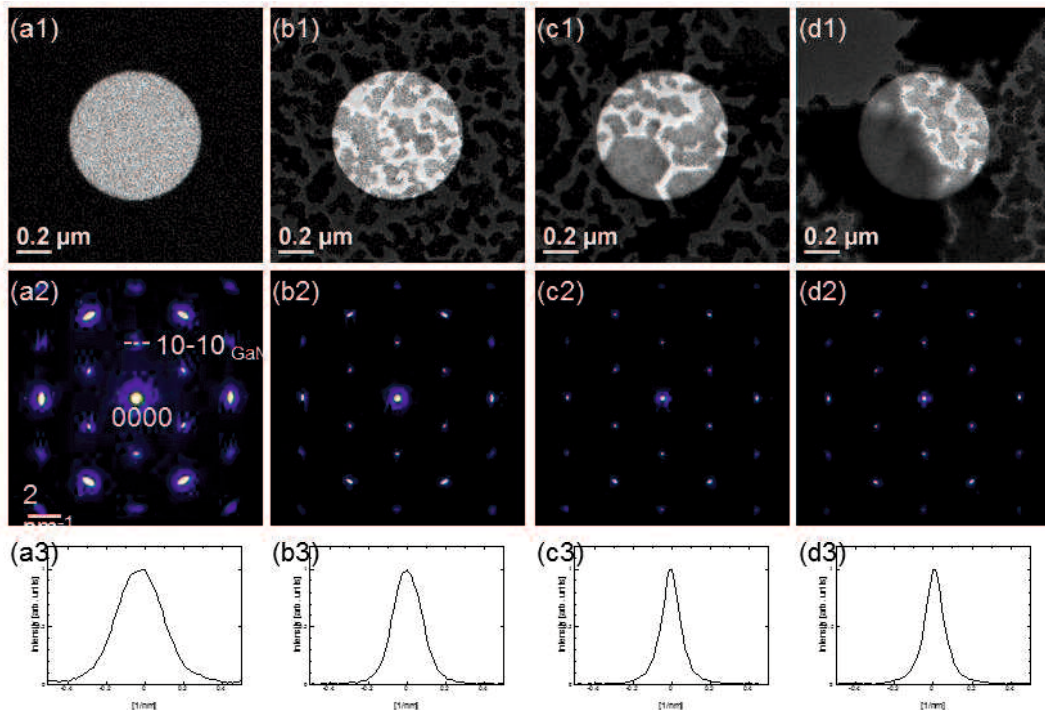


図 2.6 GaN[0001]平面 TEM 像、電子回折パターン、10-10 スポット強度プロファイル (a1, a2, a3) 堆積したまま低温バッファ層、(b1, b2, b3) アニール後低温バッファ層、(c1, c2, c3) 10-nm 成長 HT-GaN 層、(d1, d2, d3) 50-nm 成長 HT-GaN 層(電子回折パターンは平面 TEM 像中の明るい領域から得た)

電子回折パターンを用いて堆積したままの低温バッファ層に 1~3°程度のツイスト成分を認めた報告はある[7,8]が、個々結晶粒のツイストの空間的な分布は未だ明らかにされていない。我々は厚さ約 30 nm の低温バッファ層のみから構成させる平面 TEM 試料作製に成功したことにより、以下の解析を可能とした。まず高分解能平面 TEM 観察と FFT 解析によりツイストを評価した。堆積したままの低温バッファ層の高分解能[0001]平面 TEM 像を図 2.7(a)に示す。試

料の厚い領域にはサファイア基板が含まれており、その FFT パターンには図 2.7(b)に示すようにサファイア基板の 3-300 スポットが観察される。各結晶粒の FFT パターンにおいて、サファイア基板の 3-300 スポットに対する GaN の 11-20 スポットの角度はツイスト角度を示す。たとえば、図 2.7(c)に示す FFT パターンでは GaN の 11-20 スポットはサファイア 3-300 に対して、ツイスト角度は時計回りに 1.79° を示す。

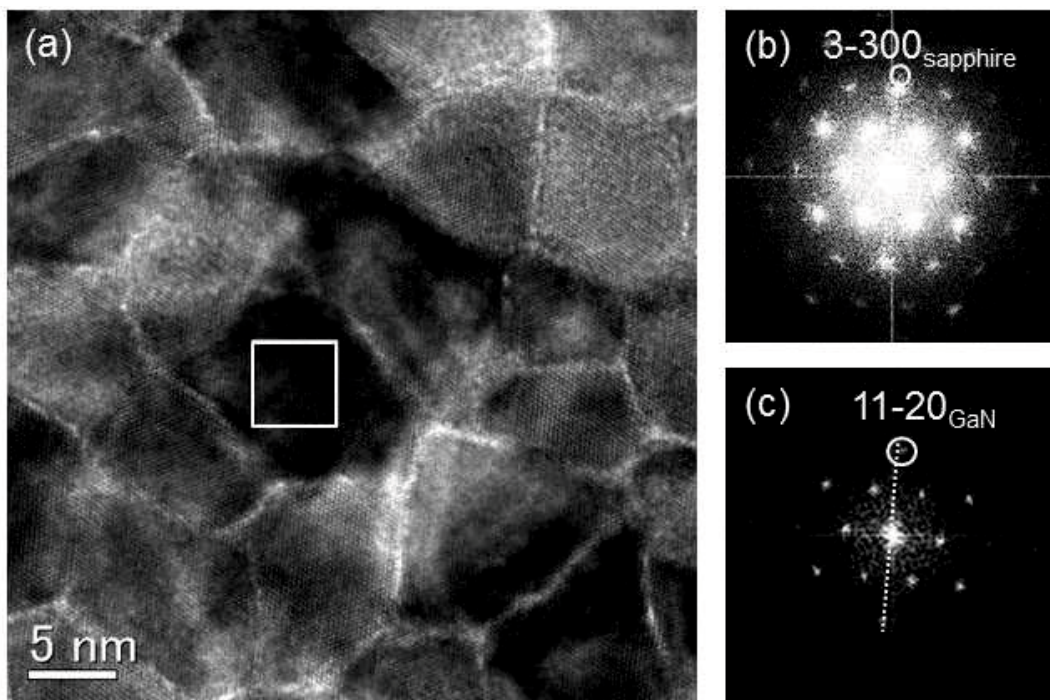


図 2.7 堆積したまま低温バッファ層の (a) 高分解能[0001]平面 TEM 像、(b) サファイア基板を含む視野での FFT パターン、(c) TEM 像中の四角部からの FFT パターン

次に空間的なツイスト分布を求めるため、FFT パターンを使用して高分解能 TEM 像中の個々結晶粒のツイスト角を測定した。本解析に十分な分解能と範囲を持つようにモンタージュした[0001]平面 TEM 像を図 2.8(a)に、ツイストマップを図 2.8(b)に示す。各結晶粒はサファイア基板に対して -4.40° から 4.32° の範囲のツイスト角を示す。図 2.8(b)において、個々の結晶粒は隣接する結晶粒に近いツイスト角を持つように見える。個々の結晶粒とその隣接結晶粒子間のツイスト角の空間的な相関を調べるため、結晶粒の形状とツイスト角を用いて Morans'I 統計量を計算した[9]。Morans'I 統計量の定義は完全分散の場合の-1 から、完全な相関関係の場合の 1 の範囲内の値をとる。我々の計算では Morans'I 統計量は 0.26 となり、弱い正の空間的自己相関を示した。すなわち個々の結晶粒は隣接する結晶粒と相関するツイスト角を持つ傾向があることが分かった。周囲の結晶粒と相関するツイスト角を持つことは隣接結晶粒間における関係、

すなわち結晶粒界がなんらかの役割を果たしていると考えられ、隣接結晶粒間における積層シーケンスの相関が、ツイスト分布の相関に影響を与えていると予想される。

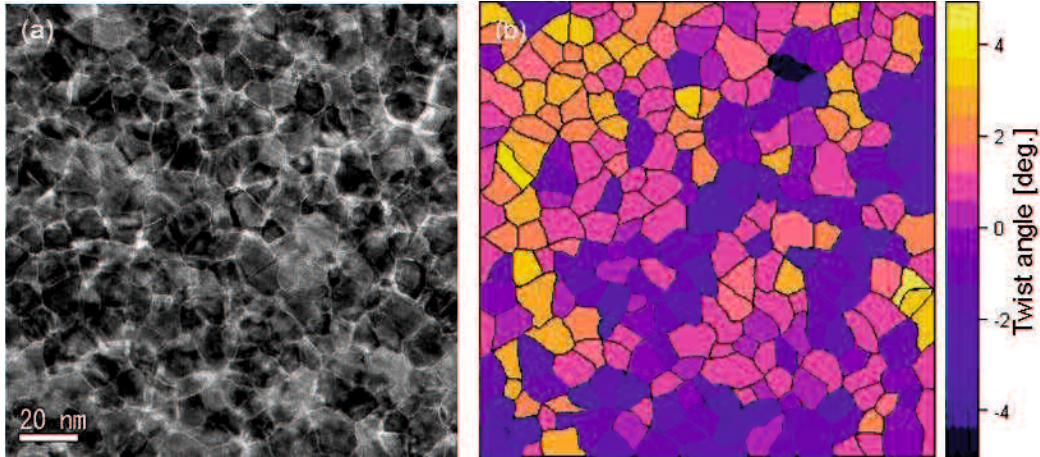


図 2.8 堆積したまま低温バッファ層の (a) 高分解能[0001]平面 TEM 像、(b) 各結晶粒のツイスト角マップ(ツイスト角はカラーバーに示す色で表示)

2.5 低温バッファ層の積層シーケンスの解析

堆積したままの低温バッファ層とアニール処理後の低温バッファ層の高分解能[11-20]断面 HAADF-STEM 像を図 2.9(a),(b)にそれぞれ示す。像解釈のため STEM 像計算を行った。本研究では、ウルツ鉱構造と閃亜鉛鉱構造とともに、積層欠陥タイプ I_1 と積層欠陥タイプ I_2 の 2 つ構造[10,11]を考える。これらのモデルを用いた HAADF-STEM 計算像を図 2.10(a2)-(d2)に示す。ここで HAADF-STEM 像中の明るい点が Ga 原子列の位置に対応することが分かる。図 2.9 の画像に重ねて表示した白線は明るい点の配置を表しており、積層シーケンスに対応する。堆積したままの低温バッファ層において、結晶粒界が明瞭に観察され、隣接する結晶粒は異なる積層シーケンスを持っていることが分かる。アニール処理後低温バッファ層において結晶粒界はほぼ消失し、積層欠陥は残留した状態で結晶粒間の積層シーケンスは上部を除いて類似している。参考として、図 2.9 において結晶粒界の両側の積層シーケンスが一致している箇所を青く表示する。アニール処理を経て積層シーケンスがより高い類似性を示すことは、結晶粒界の両側の原子配列が再配置したことを意味する。ただし、積層シーケンスの違いは完全には消失しない。また、隣接する結晶粒の積層シーケンスの類似度が高い方がエネルギー的に安定と考えられ、前節における堆積したまま低温バッファ層におけるツイスト分布の空間的な相関は隣接する結晶粒間における積層シーケンスの類似によるものと推察される。

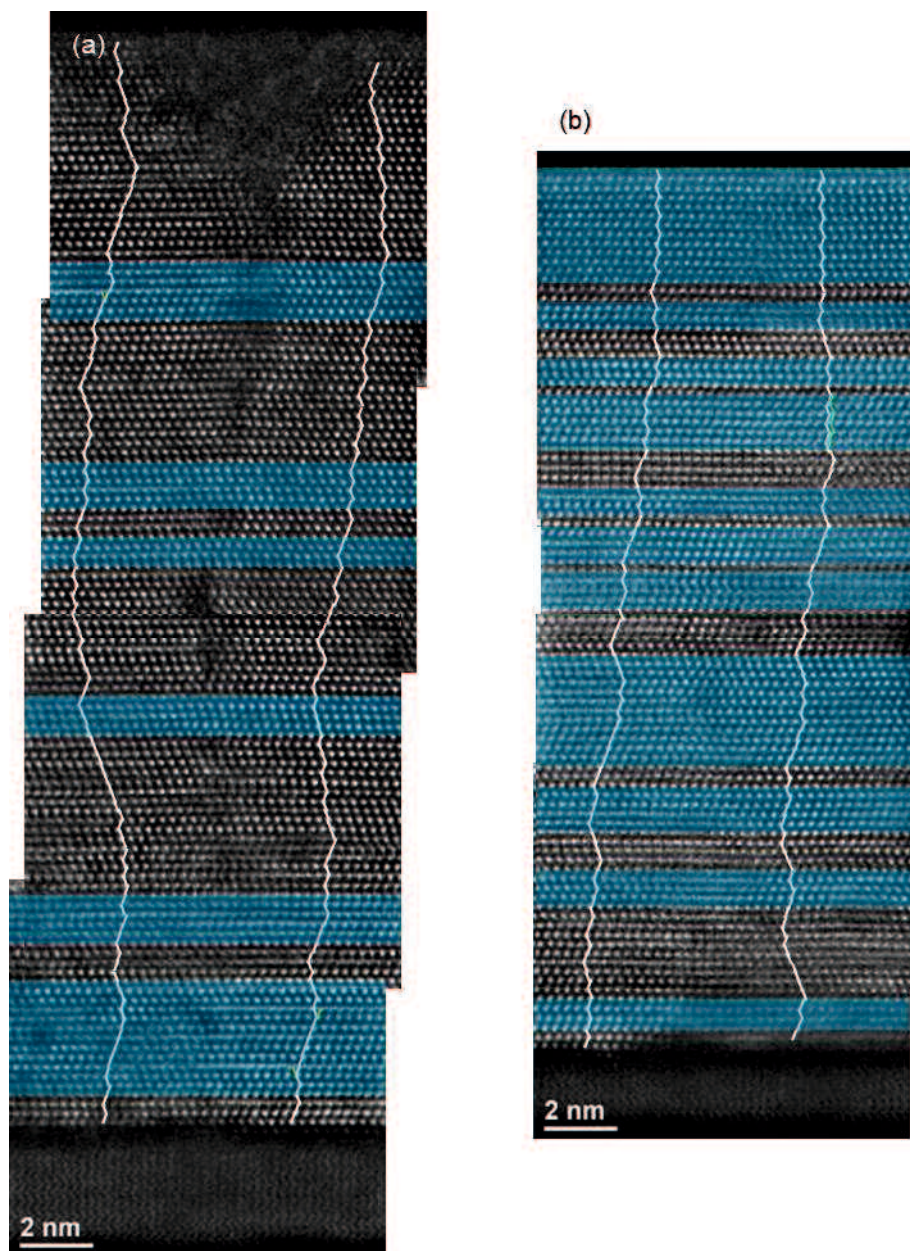


図 2.9 高分解能[11-20]断面 HAADF-STEM 像 (a) 堆積したまま低温バッファ層、(b) アニール処理後低温バッファ層、(白いラインは積層シーケンスを示す)

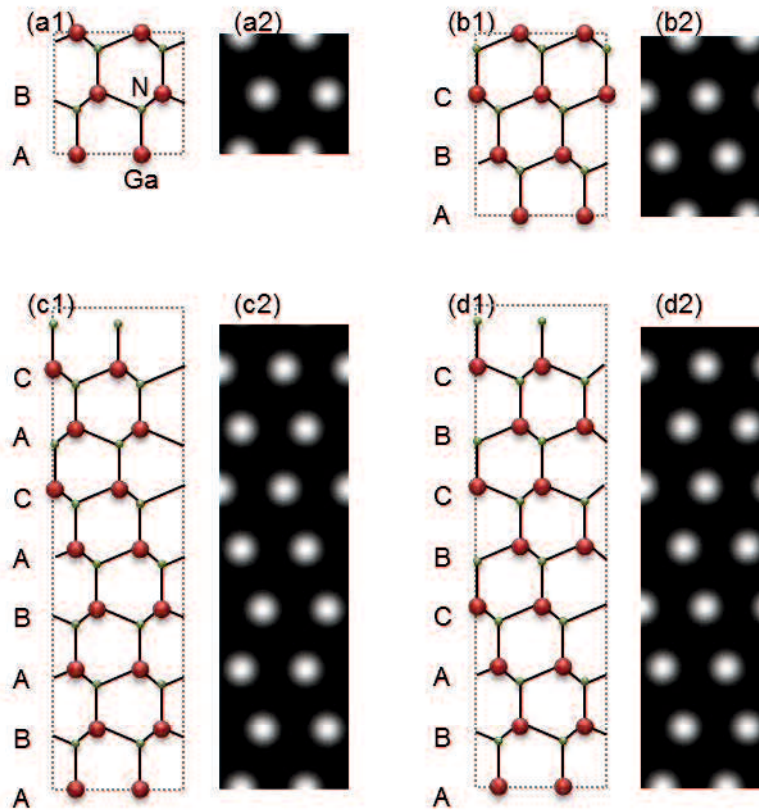


図 2.10 積層シーケンス原子モデル (a1) ウルツ鉱、(b1) 閃亜鉛鉱、(c1) 積層欠陥タイプ I_1 、(d1) 積層欠陥タイプ I_2 (赤丸が Ga、緑丸が N)、これらのモデルを用いた HAADF-STEM 計算像 (a2, b2, c2, d2)

堆積したままの低温バッファ層とアニール処理後低温バッファ層の[0001]平面 HAADF-STEM 像を図 2.11 に示す。堆積したままの低温バッファ層の結晶粒界は明瞭に観察されており、隣接する結晶粒で原子列を示す像コントラストが異なっている。この像コントラストの違いは積層シーケンスの違いに起因する。異なる積層シーケンスの例として、閃亜鉛鉱構造(1)、積層欠陥タイプ I_1 (2)、ウルツ鉱(3)と積層欠陥タイプ I_2 (4)の HAADF-STEM 計算像を図 2.11(c),(d) 中の比較的像コントラストが近い位置に示す。図 2.11(b)において、積層シーケンスの違いが像コントラストの違いとして表れ、それらの違いはアニール処理後の低温バッファ層においても観察される。高分解能 STEM 像において、積層シーケンスの違いにより像コントラストとして結晶粒界を識別できる。これらの積層シーケンスが異なる箇所に部分転位が存在すると考えられる[12,13]。

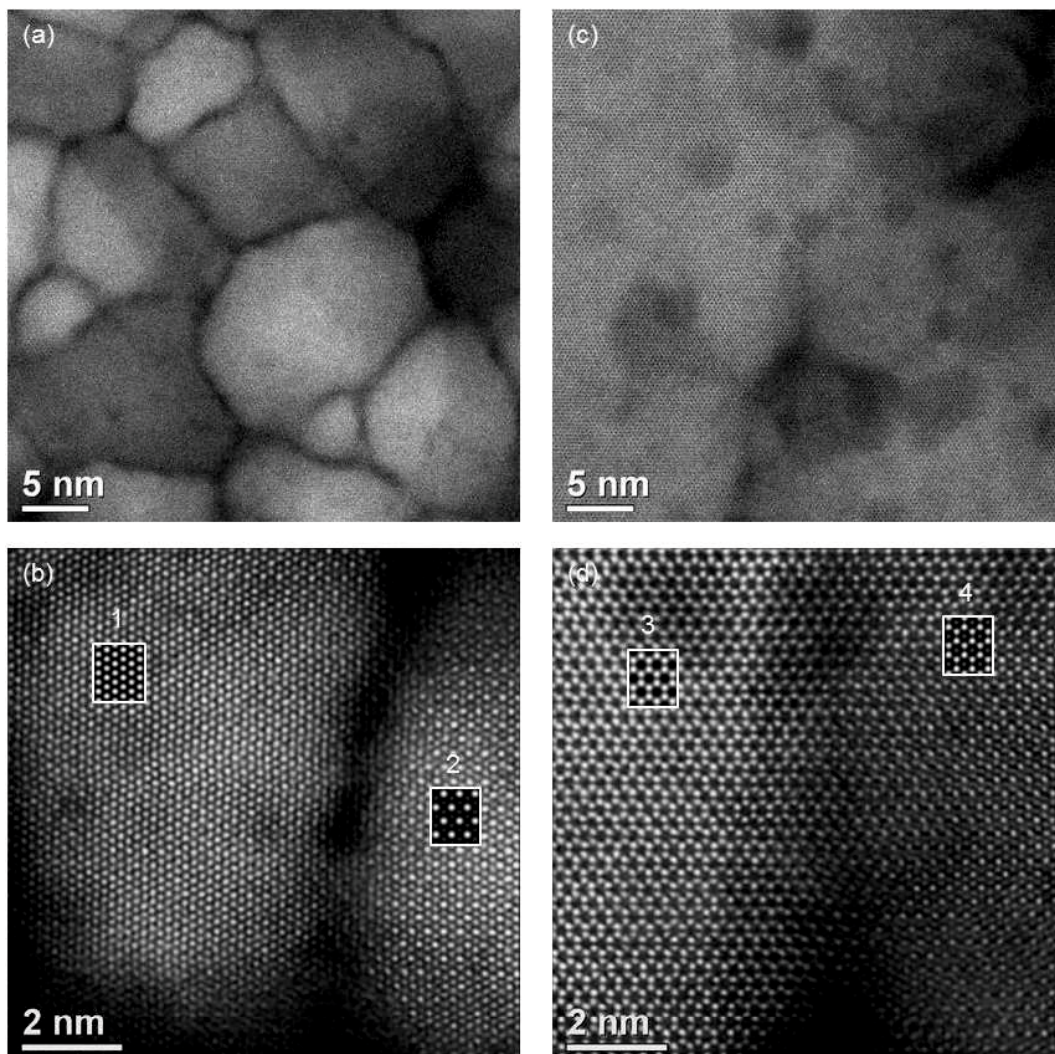


図 2.11 高分解能[0001]平面 HAADF-STEM 像 (a) 堆積したまま低温バッファ層、(b) アニール処理後低温バッファ層、(図中に挿入した HAADF-STEM 計算像 (1) 閃亜鉛鋅構造、(2) 積層欠陥タイプ I₁、(3) ウルツ鋅、(4) 積層欠陥タイプ I₂)

2.6 貫通転位の起点の原子配列解析 I(積層欠陥領域)

貫通転位の起点についてはアイランドの会合による貫通転位の生成[12]に加えて、高密度の積層欠陥が存在する領域(以下積層欠陥領域)において、部分転位を起点に貫通転位が生成することが報告されている[13,14]が、起点における原子配列までは議論されていない。本節では後者の積層欠陥領域を起点とした貫通転位が生成に着目する。積層シーケンス、部分転位と貫通転位の起点の関係を明らかにするために、HT-GaN 層の初期成長段階において、積層欠陥領域に由来する貫通転位に注目し調査した。初期成長段階の 10-nm 成長 HT-GaN 層について、BF-TEM 像、二波励起条件 $g=1-210$ 、 0002 でのウィークビーム DF-TEM 像を図 2.12 に示す。ここでは HT-GaN アイランド内部の積層欠陥領域上部から 2 つの貫通転位発生を捉えている。上記 2 つの貫通転位は混合転位($a+c$ タイプ)と刃状転位(a タイプ)と識別される。このうち図 2.12(a)内に四角で示す刃状転位の起点直下の $[11-20]$ 断面 BF-STEM 像および HAADF-STEM 像を図 2.13 に示す。部分転位は積層シーケンスを解析することにより認識でき、図 2.13(b)中に上向き矢印と左向き矢印で示す。部分転位の並びは消失した低温バッファ層の結晶粒界に対応すると推測する。貫通転位はショックレー部分転位とフランク部分転位間の中間領域から生成していることが分かる。

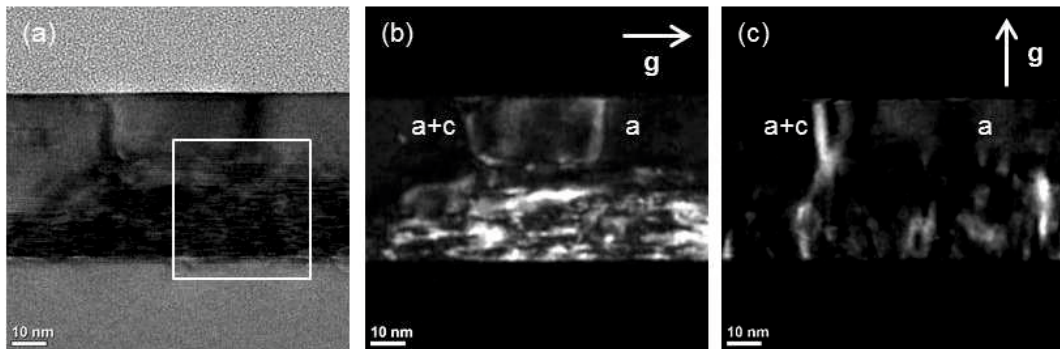


図 2.12 10-nm 成長 HT-GaN 層の (a) BF-TEM 像、(b) DF-TEM 像 $g=1-210$ 、(c) DF-TEM 像 $g=0002$

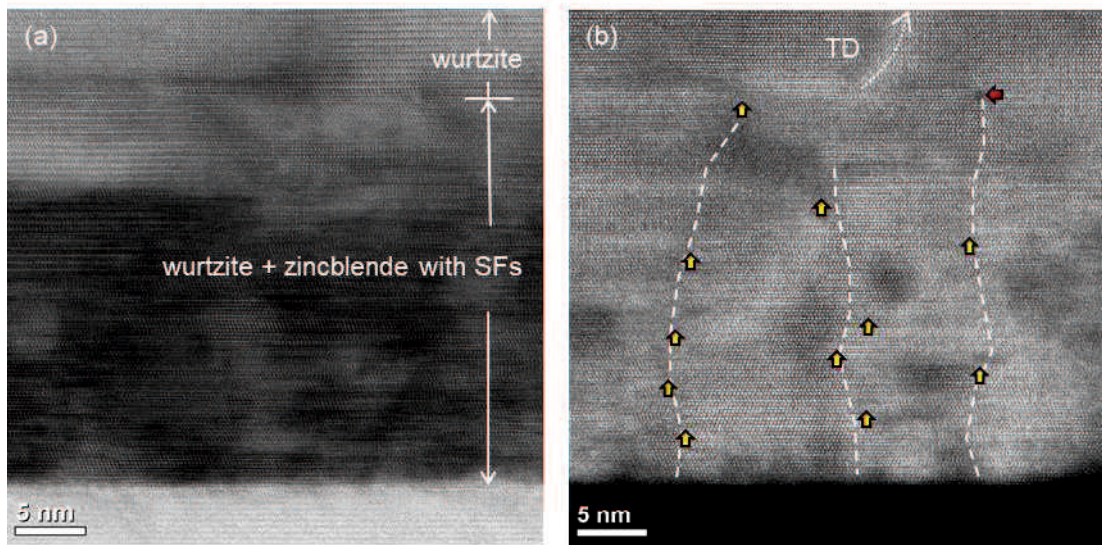


図 2.13 10-nm 成長 HT-GaN 層の貫通転位発生起点付近 (a) 断面 BF-STEM 像、(b) HAADF-STEM 像(ショックレー部分転位を上向き黄色矢印、フランク部分転位を左向き赤矢印で示す、白点線は推定された消失した低温バッファ層の結晶粒界)

図 2.12(a)の刃状転位の起点を含む領域の高分解能[11-20]HAADF-STEM 像を図 2.14 に示す。白い点線は貫通転位を表す。2 つの部分転位の間基底面積層欠陥が存在しており、基底面積層欠陥内における原子配列は変位している。積層シーケンスと変位を詳細に分析することによって、基底面積層欠陥内では 2 つの異なる構造が観察方向に重なっていると結論付けた。図 2.14 中の位置 A-G における重なった 2 つの構造をモデル化した(図 2.15)。基底面積層欠陥領域では、1 つの構造は積層欠陥タイプ I_2 、もう 1 つの構造はウルツ鉱構造から積層欠陥タイプ I_1 へと移行すると考えられる。これらの原子モデルを用いた STEM 計算像を図 2.14 中に示す。ここで TEM 試料厚みに関する情報不足と HAADF-STEM 像は試料厚みの影響が小さいため、重なった 2 種類の構造モデルは観察方向にそれぞれ同じ厚さ(3.2+3.2 nm)と仮定した。これらの計算像は良く実験像を再現しているため、基底面積層欠陥と貫通転位領域の HAADF-STEM 像は観察方向の 2 種類構造が重なっていると解釈できる。

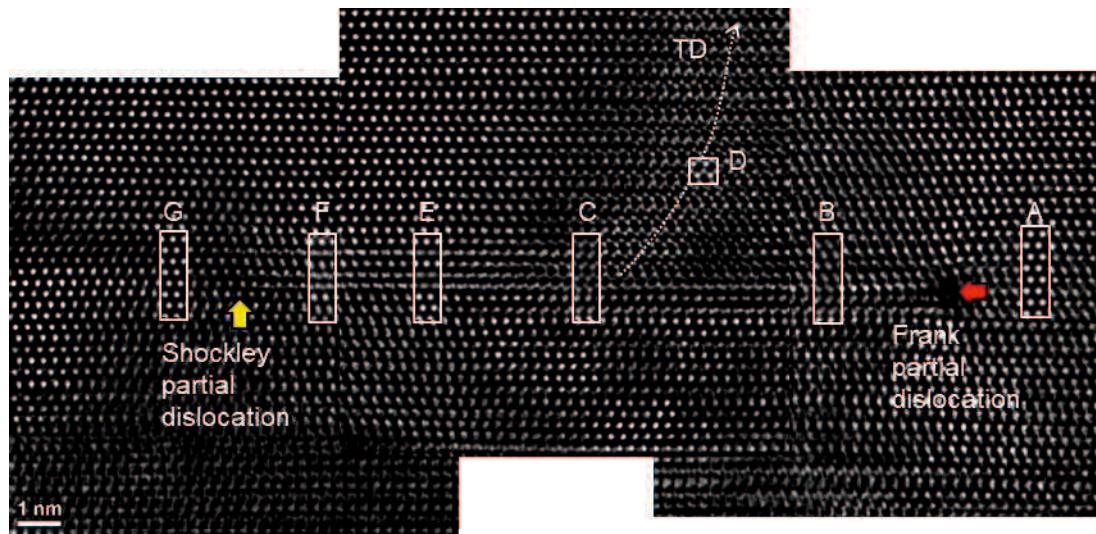


図 2.14 10-nm 成長 HT-GaN 層の貫通転位発生起点付近高分解能 HAADF-STEM 像(白点線は貫通転位を示す)、図 3.15 のモデルを用いた HAADF-STEM 計算像(A-G)

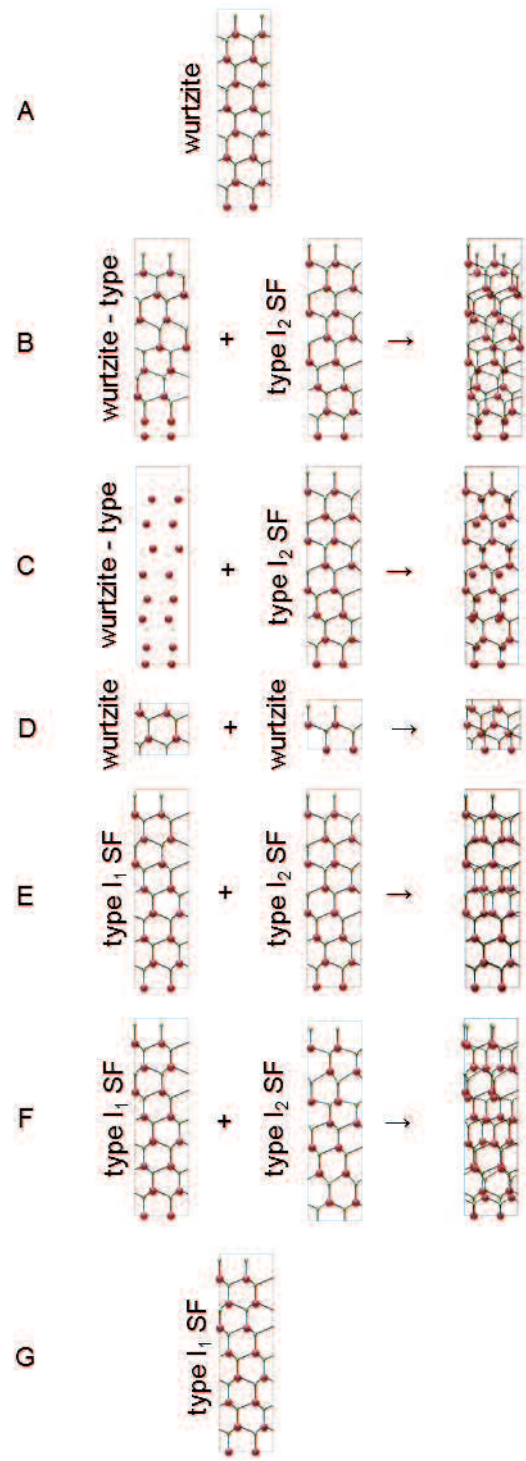


図 2.15 HAADF-STEM 像(図 2.14)の原子構造モデル、モデル B-F は 2 つの異なる構造が観察方向に重なっていると仮定した

残留した積層シーケンスの違いに起因するショックレー部分転位とフランク部分転位の間領域からの貫通転位発生機構を理解するために、HAADF-STEM 像と仮定した構造モデルに基づいて形式的なモデルを提案する。図 2.16 に[11-20]断面 HAADF-STEM 像(a)と平面模式図(b)を示す。STEM 像と平面モデルの位置関係を図 2.16(c)に示す。

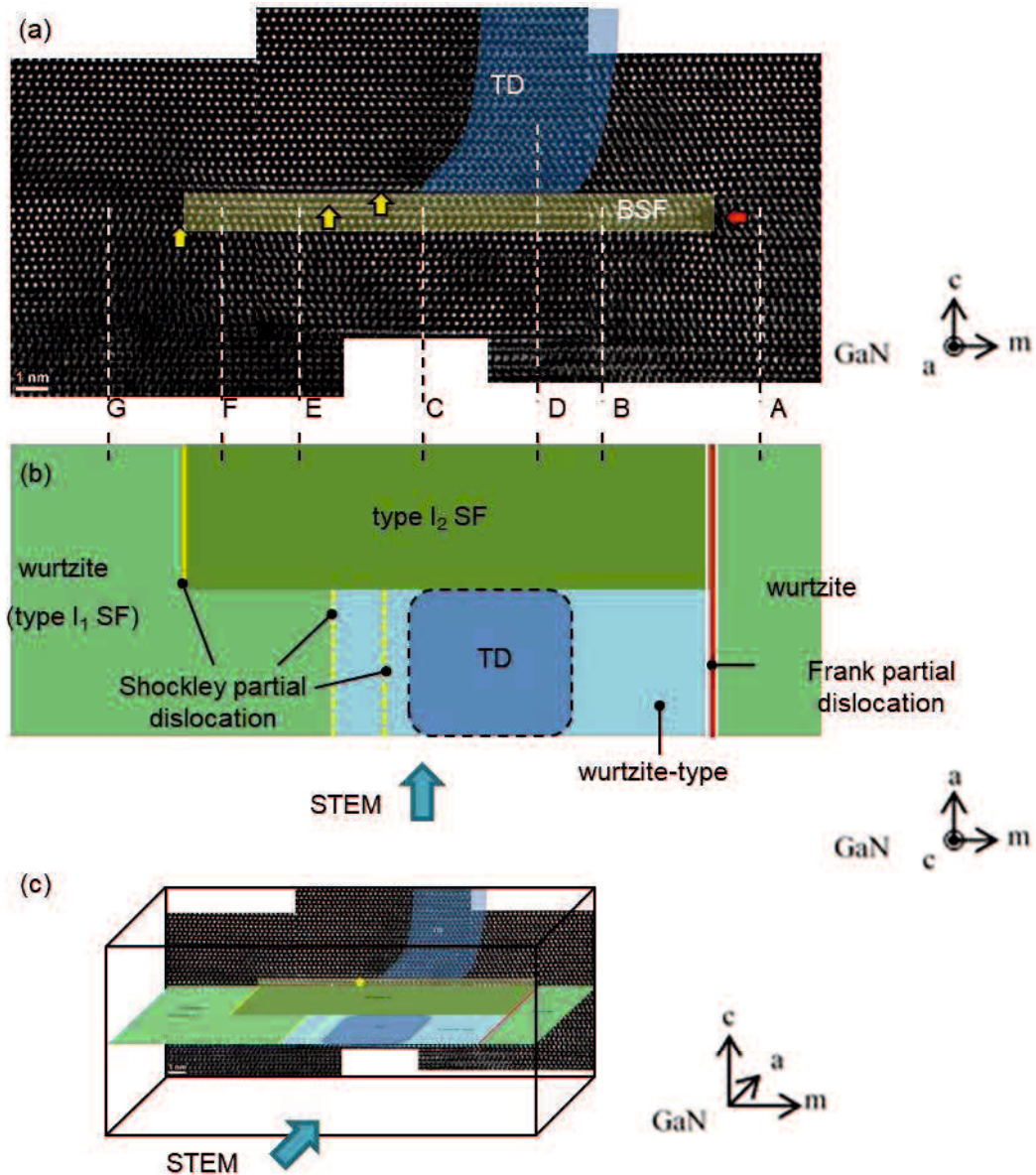


図 2.16 (a) 高分解能断面 HAADF-STEM 像(図 3.14)、(b) 平面模式図、(c) HAADF-STEM 像と平面模式図の位置関係

フランク部分転位の右側においては通常のウルツ鉱構造である(A)が、フランク部分転位により積層欠陥タイプ I_2 と変位したウルツ鉱型構造の 2 種類の構造が生成され、これらが重なっ

て観察されている(B)。フランク部分転位の左では、ウルツ鉱型構造の変位は著しくなり(C)、貫通転位のリリースによって変位は緩和される(D)。貫通転位中では、周囲のウルツ鉱構造に対して変位したウルツ鉱型構造として存在する。変位を伴うウルツ鉱型構造は積層欠陥タイプ I_1 に移行する(E,F)。この基底面積層欠陥で積層欠陥タイプ I_2 には大きな変化はなく、ショックレ一部分転位により、積層欠陥タイプ I_2 は周囲の構造と同じ積層欠陥タイプ I_1 に移行する(G)。

この観測方向から推定される貫通転位中の変位はバーガースベクトル $\mathbf{b} = -0.72 \mathbf{b}_{\text{Shockley}} - 0.36 \mathbf{b}_{\text{Frank}}$ であった。ショックレ一部分転位とフランク部分転位のバーガースベクトルは $\mathbf{b}_{\text{Shockley}} = 1/3 \langle 10-10 \rangle$ 、 $\mathbf{b}_{\text{Frank}} = 1/2 \langle 0001 \rangle$ であり[13]、貫通転位中にみられる原子の配列は、部分転位や刃状転位に期待されるそれとは異なる。貫通転位中の変位をともなう転位芯の原子配列については第4章で述べる。

結晶性が不完全な積層欠陥領域は格子定数の大きな不一致により予想されるミスフィット転位の発生を防ぐバッファ層として機能すると考えられる。しかし一方で、不完全な結晶から完全なウルツ鉱構造への移行は貫通転位を生成する場合がある。

2.7 貫通転位の起点の原子配列解析 II(アイランド会合部)

前節ではアイランド内部における積層欠陥領域を起点とした貫通転位の生成を解析した。本節では、アイランド同士の会合による貫通転位の生成に着目する。アイランド初期成長段階の 50-nm 成長 HT-GaN 層の BF-TEM 像、二波励起条件 $g=1-210$ 、0002 でのウィークビーム DF-TEM 像を図 2.17 に示す。図 2.17(a)の四角部に 混合転位の発生が確認される(後述するが転位表面付近は $g=0002$ でコントラストが焼失しており刃状転位と考えられる)。前節の図 2.12 の断面 TEM 像ではアイランド表面が平滑であり、転位発生個所はアイランド内部と考えられた。一方、図 2.17 においてはアイランド表面がうねっており、転位の両側でアイランドの厚さが異なることから、同図はアイランド同士の会合による貫通転位の生成を捉えていると考えられる。

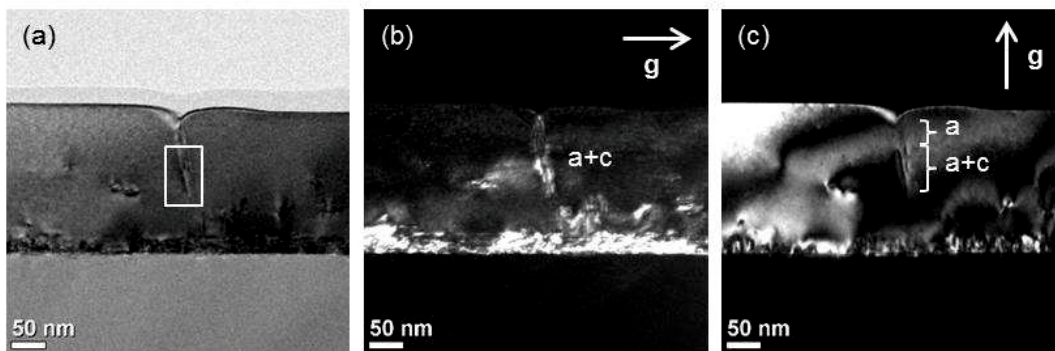


図 2.17 50-nm 成長 HT-GaN 層 (a) BF-TEM 像、(b) DF-TEM 像 $g=1-210$ 、(c) DF-TEM 像 $g=0002$

図 2.17(a)内に四角で示す転位の起点付近の拡大 HAADF-STEM 像を図 2.18 に示す。図中の視野 1-3 に対応する高分解能[11-20]HAADF-STEM 像を図 2.19 に示す。積層シーケンスを解析し図中に示す。視野 3 において、右側のアイランドの矢印部に積層欠陥タイプ I_1 があるため、左右のアイランドが会合することにより積層不整合境界を生じていると考えられる。この積層シーケンスの不整合は上部の視野 2 においても継続している。加えて境界の左右で積層高さが異なり始めており、右側の方がやや低くなっている(図 2.19(b)中に点線で示す)。この積層高さのずれはさらに上部の視野 3 では大きくなっており、図中の矢印部に積層欠陥タイプ I_2 が生じることで、積層シーケンスの不整合と積層高さのずれが解消されている。これらの積層不整合境界の原子モデルを図 2.20 に示す。結果として、右側のアイランドに基底面が挿入された形となっている。積層欠陥タイプ I_2 が生じる直下において図 2.19(a)に白線で示すように、原子配列がらせんを投影した形に観察され、アイランド同士の会合により生じたらせん成分は基底面の

挿入により消失したと推察される。積層欠陥タイプ I_2 より上部においては、刃状転位の成分のみ貫通転位として伝搬しており、これが図 2.17(c)のコントラストに対応すると考えられる。

成長初期におけるアイランド同士の会合では、モザイク構造のチルトやツイストにより貫通転位が生成すると考えられている。それらに加えて本節のように積層シーケンスの不整合が貫通転位を生成する可能性も考えられる。

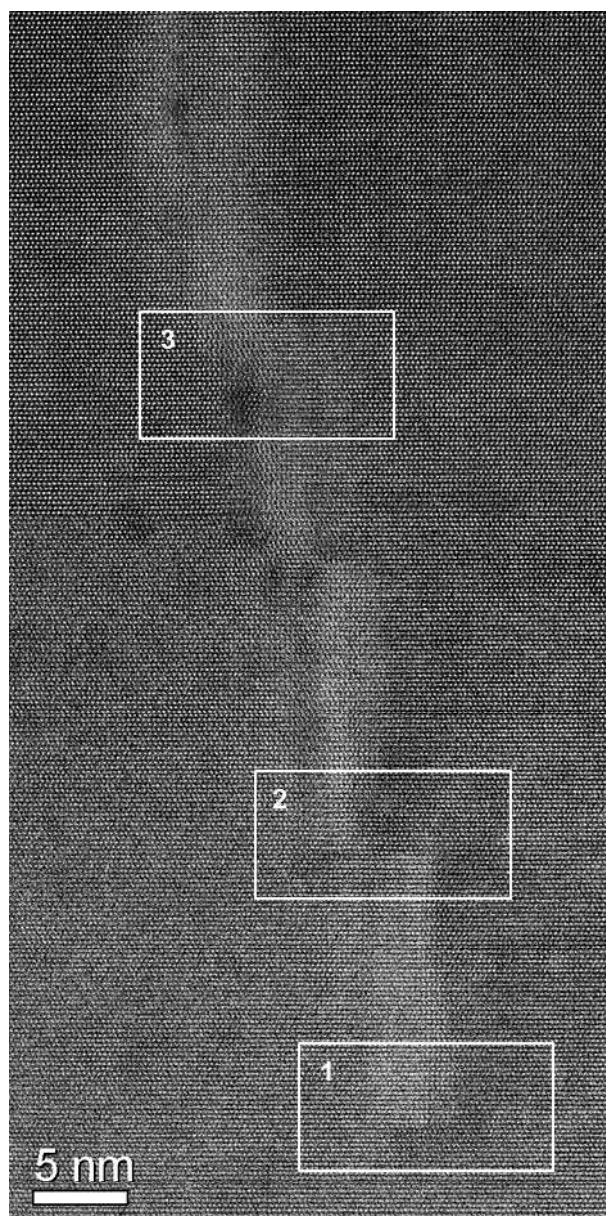


図 2.18 50-nm 成長 HT-GaN 層の貫通転位発生起点付近の HAADF-STEM 像

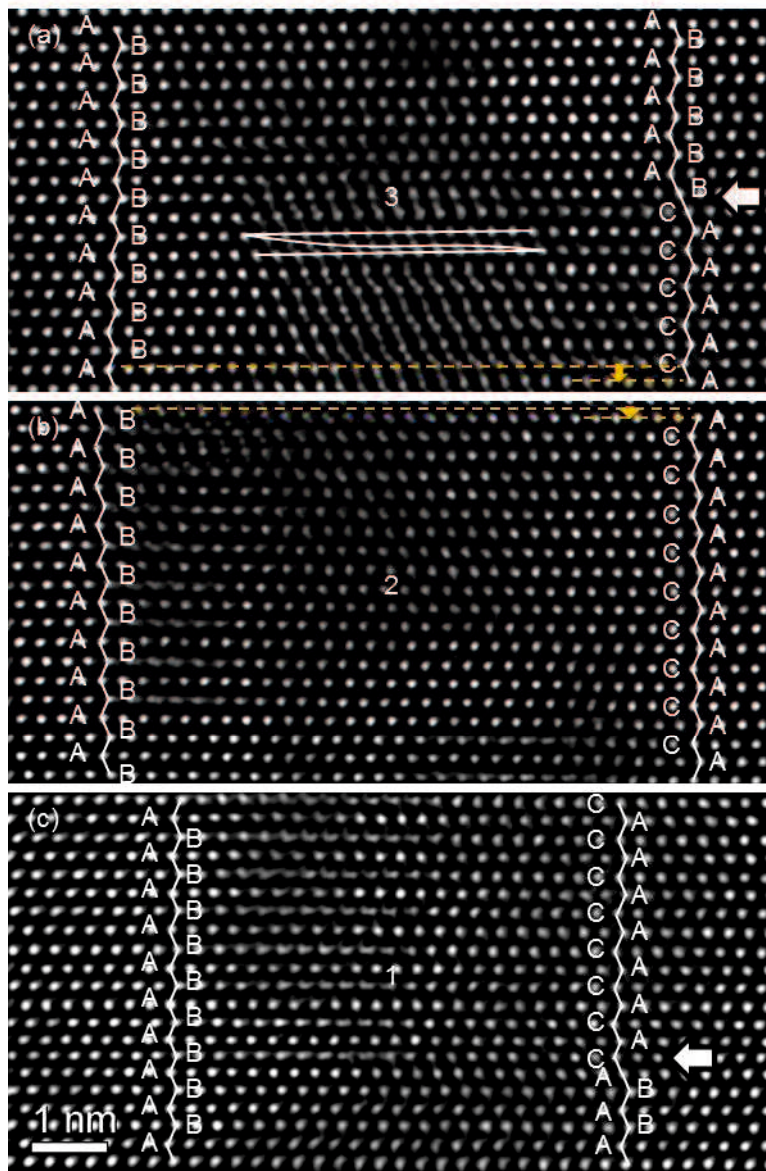


図 2.19 高分解能[11-20]断面 HAADF-STEM 像 図 3.18 中の視野 1 (a)、視野 2 (b)、視野 3 (c)、
(白いラインは積層シーケンスを示す)

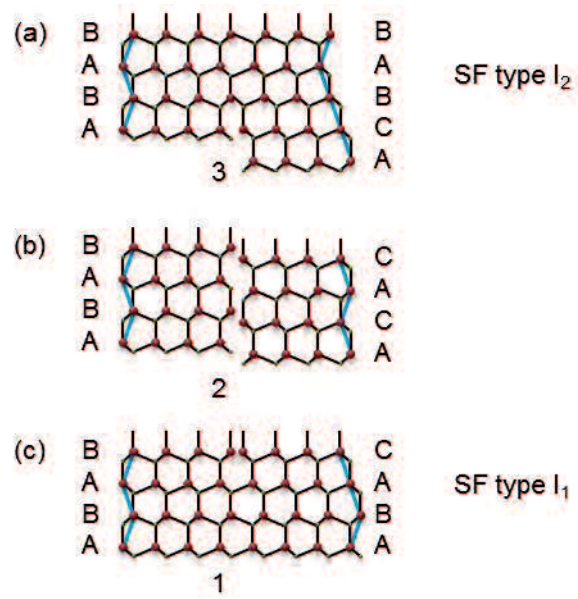


図 2.20 積層不整合境界(図 2.19)の原子構造モデル

2.8. 総括

本章では低温バッファ層における、個々のツイストの分布、隣接する結晶粒間での積層シーケンス関係、結晶粒界での部分転位の存在、および貫通転位の起点について、電子回折、FFT、TEM、HAADF-STEM により原子スケールでの調査を行った結果について述べた。

堆積したままの低温バッファ層はナノメートルサイズの結晶粒が形成されている。アニール処理により、低温バッファ層の表面性状はアイランド状へと劇的に変化した。堆積したままの低温バッファ層は全層において、高密度の積層欠陥と結晶粒子間の結晶粒界が認められた。アニール処理後低温バッファ層や HT-GaN 層の界面近傍においては、アニール処理や高温成長にもかかわらず積層欠陥は残存した。一方、結晶粒界は消失し、上部には結晶粒界は認められず完全なウルツ鉱構造を示した。

厚さ約 30 nm の低温バッファ層のみから構成される平面 TEM 試料の作製に成功したことにより、堆積したままの低温バッファ層はツイスト角が大きく、成長とともにそれが減少すること、堆積したままの低温バッファ層の個々の結晶粒が隣接する結晶粒とツイスト角の相関関係を持つ傾向があることを明らかにした。アニール処理により、結晶粒界両側の積層シーケンスは類似することが分かった。積層シーケンスの違いは平面 STEM 像の像コントラストの違いとしても表れることが確認された。

球面収差補正 HAADF-STEM を結晶欠陥に応用し、結晶欠陥の構造が観察方向において重なっていることを考慮した解析を行った結果、積層欠陥領域を起点とした貫通転位ならびに成長初期におけるアイランド同士の会合を起点とする貫通転位について、その発生を原子スケールで明らかにすることができた。

積層欠陥領域を起点とした貫通転位については、消失した低温バッファ層の結晶粒界に対応すると推測される部分転位の並びのうち、最上部に存在するフランク部分転位を起点として貫通転位は発生していることを明らかにした。フランク部分転位で発生したウルツ鉱構造の変位を、周囲のウルツ鉱構造に対して変位したウルツ鉱構造を付随した貫通転位として開放することで、変位構造は緩和すると考えられる。貫通転位は積層欠陥領域のような不完全結晶から完全なウルツ鉱構造への移行により生成すると考えられた。

成長初期におけるアイランド同士の会合を起点とする貫通転位の発生では、積層シーケンスの不整合により生じたらせん成分が基底面の挿入により消失し、刃状転位の成分のみ貫通転位として伝搬していると推察される。成長初期におけるアイランド同士の会合では、モザイク

構造のチルトやツイストにより貫通転位が生成すると考えられている。それらに加えて本章のように積層シーケンスの不整合が貫通転位を生成する可能性が示唆された。

以上のように、低温バッファ層は不完全結晶として存在することでサファイアと GaN の格子不整合を緩和し、上部の完全なウルツ鉱構造へ基板の方位情報を伝達する役割を果たしており、完全結晶に移行する際に最低限の貫通転位を生成していると考えられる。このようにして発生した貫通転位の伝搬挙動について次章で述べる。

参考文献

- 1) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- 2) S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705 (1991).
- 3) P. D. Nellist, P. B. Hirsch, S. Rhode, M. K. Horton, J. G. Lozano, A. Yasuhara, E. Okunishi, S. Zhang, S.-L. Sahonta, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, and M. A. Moram, *J. Phys.: Conf. Ser.* **522**, 012037 (2014).
- 4) J. G. Lozano, M. P. Guerrero-Lebrero, A. Yasuhara, E. Okinishi, S. Zhang, C. J. Humphreys, P. L. Galindo, P. B. Hirsch, and P. D. Nellist, *J. Phys.: Conf. Ser.* **522**, 012048 (2014).
- 5) D. Poppitz, A. Lotnyk, J. W. Gerlach, J. Lenzner, M. Grundmann, and B. Rauschenbach, *Micron* **73** 1 (2015).
- 6) K. Hornik, The R FAQ URL[<http://CRAN.R-project.org/doc/FAQ/R-FAQ.html>] (2011).
- 7) X. H. Wu, D. Kapolnek, E. J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. Denbaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1371 (1996).
- 8) J. Narayan, P. Pant, and A. Chugh, *J. Appl. Phys.* **99**, 054313 (2006).
- 9) P. A. P. Moran, *J. R. Stat. Soc., Ser. B* **10**, 2, 243 (1948).
- 10) C. Stampfl, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **57**, 15052 (1998).
- 11) I. G. Batyrev, W. L. Sarney, T. S. Zheleva, C. Nguyen, B. M. Rice, and K. A. Jones, *Phys. Status Solidi A* **208**, 7, 1566 (2011).
- 12) X. H. Wu, P. Fini, E. J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. Denbaars, and J. S. Speck, *J. Cryst. Growth* **189**, 231 (1998).
- 13) V. Narayanan, K. Lorenz, W. Kim, and S. Mahajan, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1544 (2001).
- 14) F. Y. Meng, I. Han, H. McFelea, E. Lindow, R. Bertram, C. Werkhoven, C. Arena, and S. Mahajan, *Scr. Mater.* **64**, 93 (2011).

第3章 転位の挙動と貫通転位芯の構造

3.1 緒言

GaN系III族窒化物は低温バッファ層の開発とInGaN/GaN多重量子井戸が光学的に高効率を有するため、光デバイスやパワーデバイスに広く用いられてきた[1-6]。GaN系材料の開発は急速な進展をみせているが、他の半導体材料と比較して、その特性についての基本的な理解については限られた進歩しかなされていない。GaN系デバイスの応用分野が広がりにつれて、サファイア基板上GaNの代表的な値で 10^8 cm^{-2} オーダーという高密度の貫通転位が高品質のデバイスの性能を厳しく制限することが明らかになった[7, 8]。これらの貫通転位は、紫外線[1]および緑色[9]発光波長での内部量子効率を大幅に低減し、リーク電流を導入すること[10, 11]、およびデバイスの寿命を短縮すること[12]が分かってきた。したがって、高品質のGaN基板を製作するためには、貫通転位密度の低減が必要である。発生した貫通転位は第1章で述べたELO法[13-16]のように積極的に曲げられる以外には、互いのバーガスベクトルを打ち消し合うような転位同士が会合する対消滅[17, 18]の場合か、系外に吐き出される場合しか減少することはない。そのため、転位の傾斜[19-22]は転位低減のための重要な要素である。また、貫通転位芯の構造は形成する深い電子の準位[8, 23-25]や不純物の取り込み[26]に影響するため、その構造を評価することも重要である。最近ではHAADF-STEMを用いたGaN層中の貫通転位芯構造解析[23, 27-29]、および理論計算[24, 25, 30, 31]が研究されている。GaN層中の刃状転位芯の最も安定した構造は5/7員環タイプであることが報告されている[27-29]。混合転位芯が解離または非解離タイプを形成することも報告されている[23, 27, 29]。GaNの刃状転位は連続するジョグによるクライムプロセスによって[32]、そのバーガスベクトル($1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$)に垂直な m 軸方向に向かって傾くことが示されている。単純立方格子構造においては、刃状転位は連続するキンクによるグライドプロセスによって傾き[33]、刃状転位のキンクにらせん転位伴う[34]ことが報告されている。GaNの六方晶格子構造においては、刃状転位の a 軸方向への傾斜は計算のみで示されている[35]ものの、貫通転位芯構造と傾斜に関する報告はまだない。本研究では、MOVPEおよびHVPE成長したGaN層について、HAADF-STEMを用いて転位芯構造における原子配列と貫通転位の挙動を評価した。

3.2 MOVPE ならびに HVPE 成長による膜厚の異なる GaN 層の成膜と観察

図 3.1 に示すように、4 種類のノンドープ *c* 面 GaN 層を成長した。*c* 面サファイア基板上に MOVPE 成長した 4 μm 厚の GaN 層(以下 MOVPE-GaN と記す)、MOVPE-GaN 上に HVPE 成長した 200 μm 厚および 3000 μm 厚の GaN 層(以下 HVPE-GaN(200 μm)、HVPE-GaN(3000 μm))、および MOVPE-GaN 上に *a* 軸に平行な SiO₂ マスクパターンによる ELO 法を用いて HVPE 成長した 1500 μm 厚の GaN 層(以下 ELO-GaN)である。典型的な残留不純物濃度は 10^{16} cm^{-3} 程度であった。ELO 法を用いると横方向成長時に半極性面が現れるため、 10^{17} cm^{-2} オーダーと高い酸素不純物濃度を有する。最終的に GaN 層は *c* 面成長するが、C と Si については 10^{17} cm^{-2} オーダーと高い不純物濃度を有することが分かっている。CL イメージングにより評価した各試料の GaN 層の貫通転位密度は $2.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ (MOVPE-GaN)、 $2.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ (HVPE-GaN(200 μm))、 $1.7 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (HVPE-GaN(3000 μm))、および $7.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ (ELO-GaN)であった。ラマンシフトによって確認された GaN 層の圧縮応力は、HVPE 成長により GaN 層が厚くなると徐々に緩和された。このひずみ状態の変化は、転位の挙動に影響を与える可能性があるが、本研究では考慮に入れていない。各試料表面の平面 TEM 試料は、機械研磨と Ar イオンミリングにより作製した。TEM、HAADF-STEM、BF-STEM 像測定は、球面収差補正装置付属の電子 JEM-2100F(120 keV)システムを使用した。高分解能 STEM 像は、二次元のローパス FFT フィルターを使用してフィルター処理した。STEM 像計算は HREM 社製 xHREM ソフトウェアパッケージを用いた。断面 CL 試料は、研磨、CMP、Ar イオンミリングにより作製した。CL 測定はパナクロマティック、室温条件で日本電子 JSM-7600F システムを用いた。

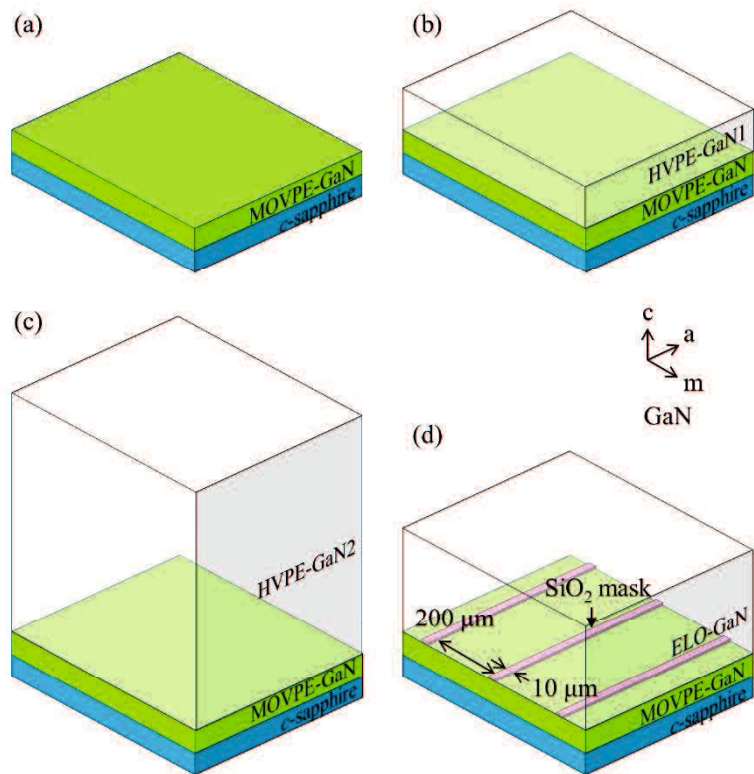


図 3.1 本章の解析に用いた GaN 層 (a) c 面サファイア基板上に MOVPE 成長した $4 \mu\text{m}$ 厚の GaN 層(MOVPE-GaN)、(b) MOVPE-GaN 上に HVPE 成長した $200 \mu\text{m}$ 厚の GaN 層(HVPE-GaN($200 \mu\text{m}$)), (c) MOVPE-GaN 上に HVPE 成長した $3000 \mu\text{m}$ 厚の GaN 層(HVPE-GaN($3000 \mu\text{m}$))), (d) MOVPE-GaN 上に a 軸に平行な SiO_2 マスクパターンによる ELO 法を用いて HVPE 成長した $1500 \mu\text{m}$ 厚の GaN 層(ELO-GaN)

3.3 貫通転位芯の構造と成長膜厚の関係

MOVPE-GaN において、139 個の貫通転位芯を観察した。図 3.2 に、MOVPE-GaN 層における貫通転位芯構造の代表的な高分解能 HAADF-STEM 像を示す。図 3.2(b)–(f)では、余剰面が転位芯の上側になるようにし、バーガースペクトルを矢印で表示した。多くの転位芯は、過去に実験的かつ理論的に明らかになっている、オープンコアタイプらせん転位芯(図 3.2(a))、解離タイプ混合転位芯(図 3.2(b))、5/7 員環タイプ刃状転位芯(図 3.2(c))、8 員環タイプ刃状転位芯(図 3.2(d))、及び 4 員環タイプ刃状転位芯(図 3.2(e)) [17–29, 31]として観察された。しかし、一部の転位芯構造(図 3.2(f))は転位芯付近に余分な像コントラスト(円で示す)が認められた。余分な像コントラストは刃状転位における余分な変位に起因すると考えられる[36]。したがって、以下ではこの構造を「変位を伴う」転位芯と呼ぶ。MOVPE-GaN において、観察された転位種および転位芯構造を表 3.1 に示す。

これまでに 8 員環タイプ刃状転位芯(または二重 5/6 員環タイプ混合転位芯、これは 8 員環タイプ刃状転位芯に似ている)は 300 keV の電子照射によって 4 員環タイプ刃状転位芯に変化すること[29]、および解離タイプ混合転位と非解離タイプの二重 5/6 員環タイプ混合転位芯がドーピングしていない GaN 層中で半々の存在割合であったこと[17]が報告されている。我々は混合転位芯と刃状転位芯を HAADF-STEM におけるエシエルビーツイストのコントラスト[29]により注意深く識別した。また、本研究における観察において、転位芯構造を変化させるような電子照射のダメージは認められなかった。そのため、全ての混合転位芯は 2 つの $b=1/2(a+c)$ 部分転位に解離したタイプと同定した。しかしながら、後述するように非解離タイプの混合転位芯は貫通転位の傾きにより解離タイプ混合転位として観察される可能性がある。刃状転位の大部分は安定した転位芯構造である 5/7 員環タイプ[31]であり、続いて 8 員環タイプ、4 員環タイプであった。変位を伴う転位芯は刃状転位全体の 1/5 に達し、このような転位芯構造が GaN 層において無視できないことが示された。

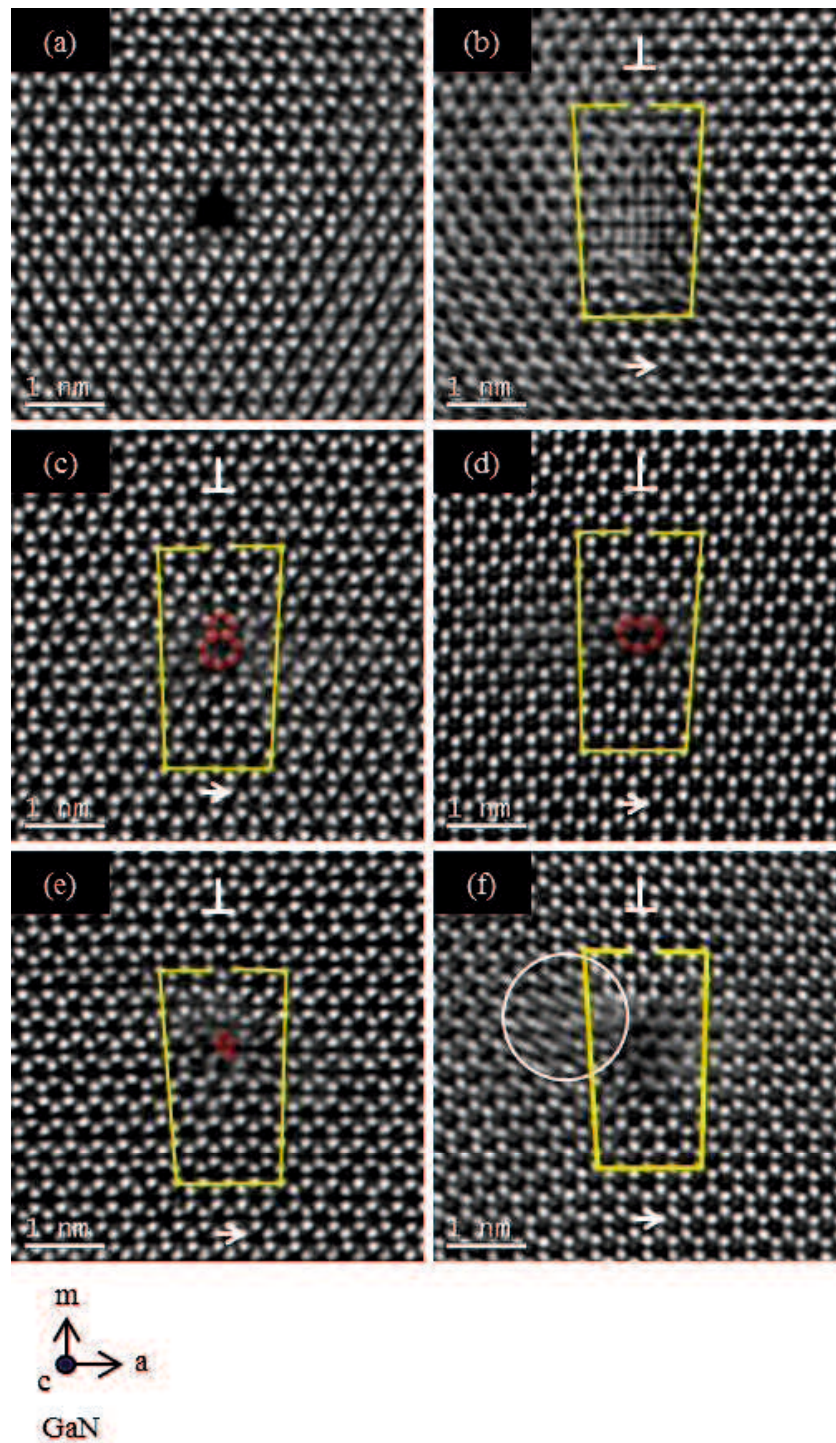


図 3.2 高分解能[0001]HAADF-STEM 像による MOVPE-GaN の転位芯構造 (a) らせん転位、(b) 解離タイプ混合転位、(c) 5/7 員環タイプ刃状転位、(d) 8 員環タイプ刃状転位、(e) 4 員環タイプ刃状転位、(f) 転位芯付近の余分なコントラスト(丸で示す)

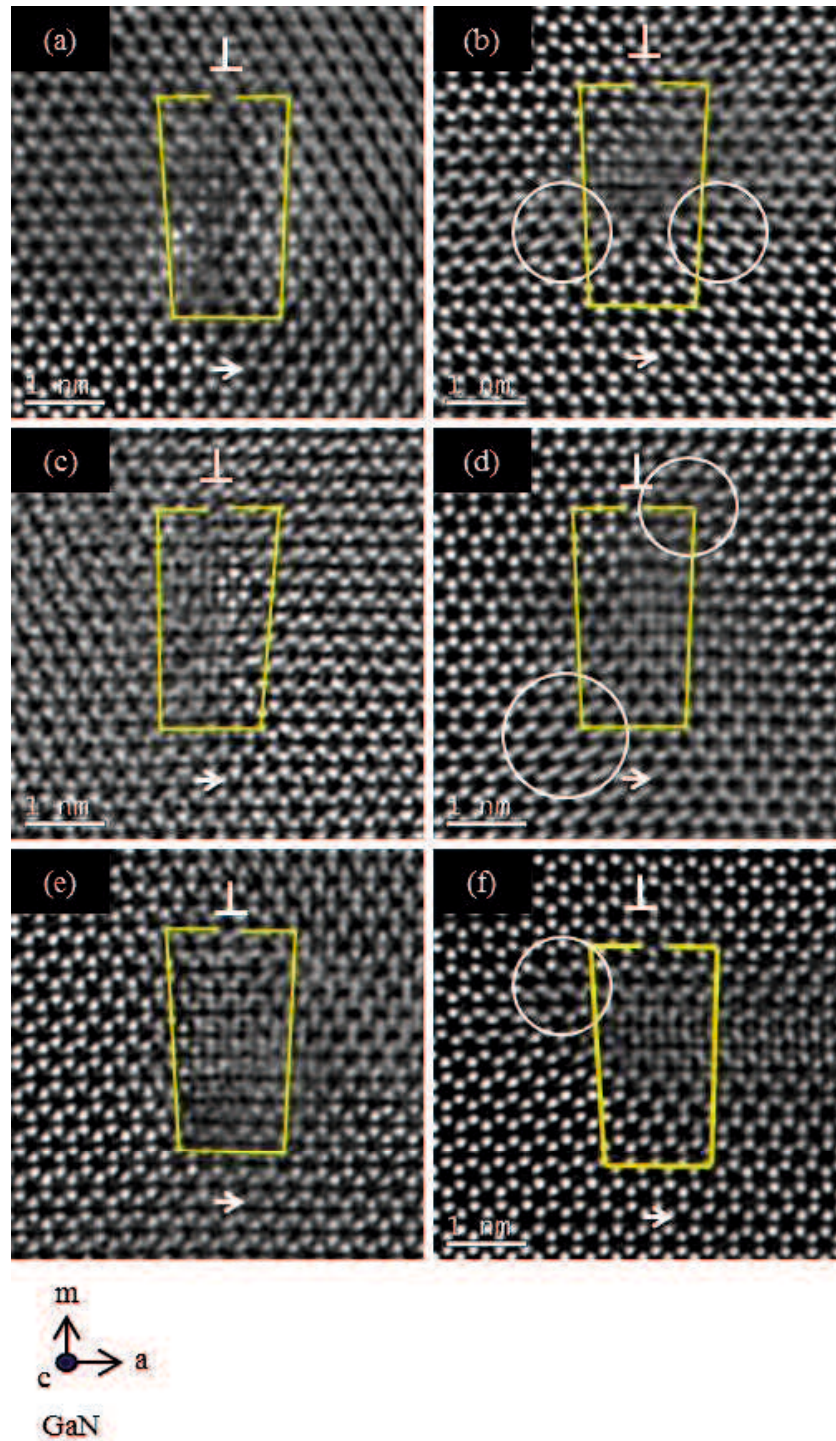


図 3.3 高分解能[0001]HAADF-STEM 像による HVPE-GaN(200 μm)の転位芯構造 (a)混合転位、(b) 変位を伴う刃状転位、HVPE-GaN(3000 μm)の転位芯構造 (c) 混合転位、(d) 変位を伴う刃状転位、ELO-GaN の転位芯構造 (e) 混合転位、(f) 変位を伴う刃状転位

次に、厚く成長した GaN 層中の貫通転位芯構造について評価した。HVPE-GaN(200 μm)、HVPE-GaN(3000 μm)、および ELO-GaN における貫通転位芯の高分解能 HAADF-STEM 像を図 3.3 に示す。観察された転位種および転位芯の数を表 3.2 に示す。混合転位芯構造は、MOVPE-GaN のものと同様に観察された。一方、これらの試料で観察された刃状転位は全て変位を伴う転位芯(円で示す)であった。次に、 a 面および m 面の典型的な断面 CL 像を図 3.4 に示す。これらの CL 像では転位は暗い線または点として観察される。HVPE-GaN(200 μm)、HVPE-GaN(3000 μm)、および ELO-GaN の試料で両方の断面において傾斜した貫通転位が観察された。したがって、刃状転位の一般的な転位芯構造から変位を伴う構造への変化は貫通転位の傾きと関係があると推測される。そこで、貫通転位の傾斜と転位芯構造の関係をさらに調査した。

表 3.1 MOVPE-GaN において観察された貫通転位種と転位芯構造数

Dislocation	Number of defect	Core type	Number of defect
a -type	89	5/7-atom rings	36
		8-atom rings	32
		4-atom rings	4
		with displacement	17
$(a+c)$ -type	49	dissociated	49
c -type	1	open-core	1

表 3.2 厚く成長した GaN 層において観察された貫通転位種と転位芯構造数

Dislocation/ core type	Number of defect		
	HVPE-GaN1	HVPE-GaN2	ELO-GaN
a -type with displacement	21	7	20
$(a+c)$ -type	31	9	7
c -type	0	0	0

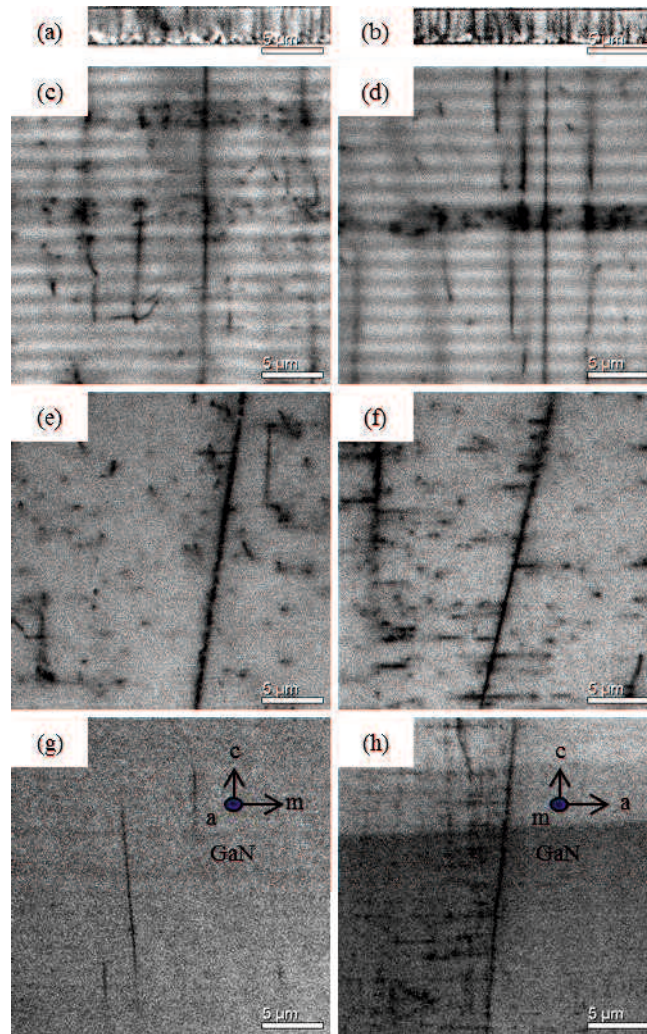


图 3.4 断面 CL 像 MOVPE-GaN (a) *a* 面、(b) *m* 面、HVPE-GaN(200 μm) (c) *a* 面、(d) *m* 面、HVPE-GaN(3000 μm) (e) *a* 面、(f) *m* 面、ELO-GaN (g) *a* 面、(h) *m* 面

3.4 貫通転位の傾斜

我々はバーガースベクトルと傾斜の関係と、原子スケールでの評価と貫通転位挙動の関係を明らかにするために、高分解能[0001]HAADF-STEM において転位芯を観察した同一貫通転位の傾きと方向を評価した。図 3.5 に示すように、GaN 層を c 軸方向に向かって真っすぐに伝播する貫通転位は点として観察され、傾斜した貫通転位は線として観察されると期待される。前節で述べた各貫通転位の低倍率における各試料の代表的な[0001]BF-STEM 像を図 3.6 に示す。貫通転位は MOVPE-GaN(図 3.6(a))においては点として観察されたが、他の試料では線として観察された(図 3.6(b)-(d))。貫通転位の傾斜方向は c 軸方向から観察される余剰面に平行な転位の長さ(m 軸方向)とバーガースベクトルに平行な転位の長さ(a 軸方向)から推定することができる。貫通転位は TEM 試料の厚さ 100 nm 以下(EELS によって確認: 図示せず)の視野のみで観察を行った。したがって、測定された貫通転位長さは試料間で比較可能と考える。各試料について、測定された m 軸方向および a 軸方向の貫通転位長さを図 3.7 に示す。

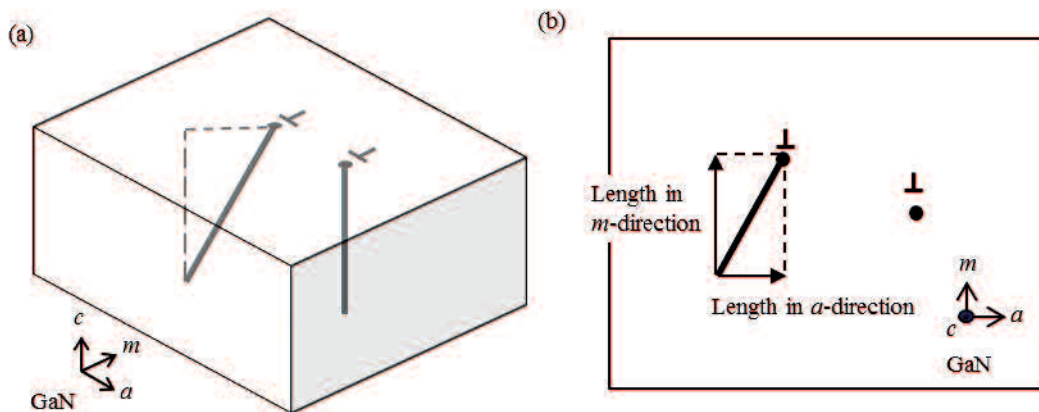


図 3.5 平面 TEM 試料における貫通転位の模式図 (a) 鳥瞰図 (b) 平面図、貫通転位の傾斜方向は c 軸方向から観察される余剰面に平行な m 軸方向の転位長さとバーガースベクトルに平行な a 軸方向の転位長さから推定

m 軸方向における平均の貫通転位長さは GaN 層の厚さが増加するにつれて増加した。 a 軸方向については、GaN 層の厚さが HVPE-GaN(3000 μm)の半分にもかかわらず、ELO-GaN の貫通転位長さは最も長い平均貫通転位長さを示した。この転位挙動のメカニズムは解明されてい

ないが、これは ELO 法を用いることにより c 面成長している領域においても、ELO 法を用いない場合に比べて貫通転位が曲がることを示唆している。ここで刃状転位の貫通転位長さ(傾き)のみが変位を伴う転位芯構造との関係についての調査対象であり、混合転位の貫通転位長さは参考として図 3.7(b)に示している。混合転位にも傾斜が確認されたが、図 3.3 に示すように転位芯構造に対する傾斜の影響が少ないことが認められた。この現象の原因は現在調査中であるが、解離した $b=1/2(a+c)$ 部分転位が傾斜の影響を分かり難くしていると推察される。以上の結果は貫通転位が c 軸方向から m 軸方向と a 軸方向の両方に傾いていることを示しており、より厚い GaN 層試料において貫通転位がより傾斜していると考えられる。

貫通転位の伝搬方向の傾斜の原因として、成長表面におけるステップバンチングの影響が考えられる。図 3.8 に各試料の表面ノマルスキー像を示す。HVPE で 3000 μm 成長したサンプルでは、より明瞭に微傾斜面とステップバンチングが観察され、ステップは a 軸方向と m 軸方向の両方が認められた。成長中のステップバンチングの流れにより貫通転位が傾斜すると考えられている[37]ことから、厚膜成長により表面におけるステップバンチング形成が促進され、結果的に貫通転位が傾斜したと考えられる。

GaN 層における貫通転位の a 軸方向への傾きは連続するキンクによるグライドプロセスによって説明することができる。単純立方格子構造では、刃状転位のキンクにらせん転位が存在するという報告がある[34]が、GaN のキンクの構造に関しての報告はまだない。これらの傾斜した貫通転位芯構造を GaN 層中の基底面らせん転位と比較による評価を試みた。

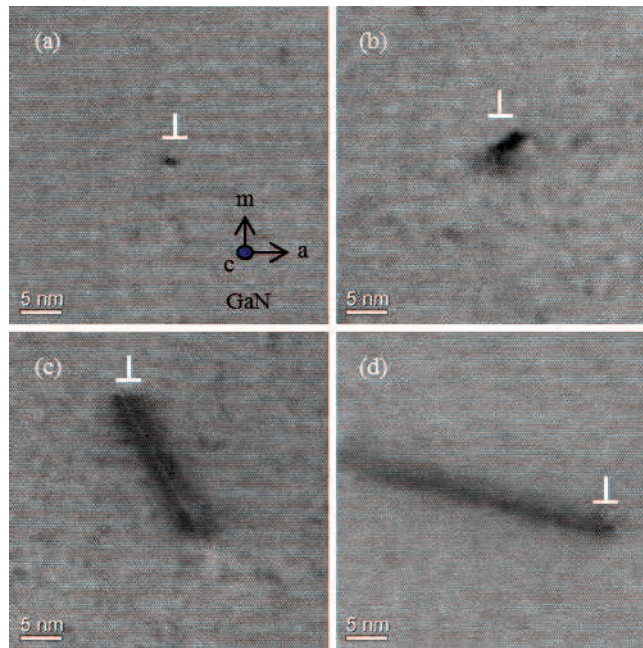


図 3.6 代表的な貫通転位の[0001]BF-STEM (a) MOVPE-GaN、(b) HVPE-GaN(200 μm)、(c) HVPE-GaN(3000 μm)、(d) ELO-GaN

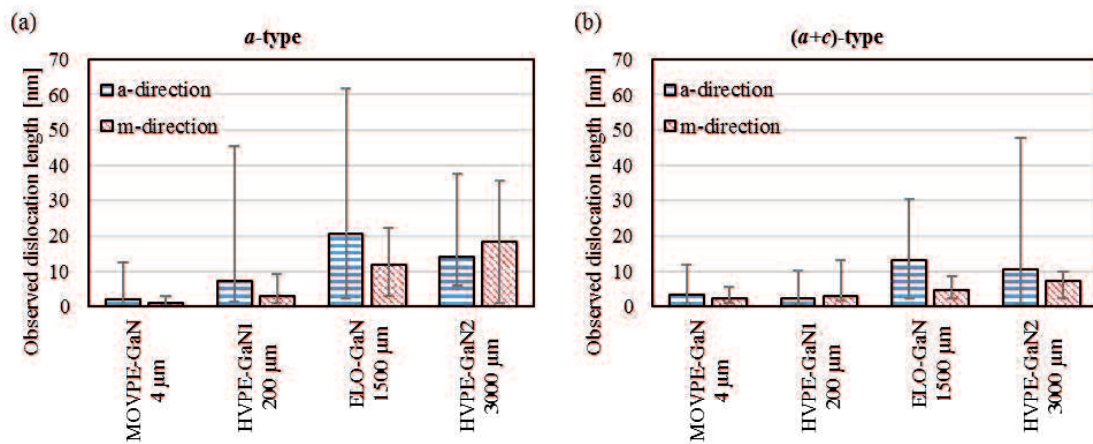


図 3.7 測定された m 軸方向および a 軸方向の貫通転位長さ (a) 刃状転位、(b) 混合転位、バーグラフは貫通転位長さの平均、エラーバーは最小・最大値を示す

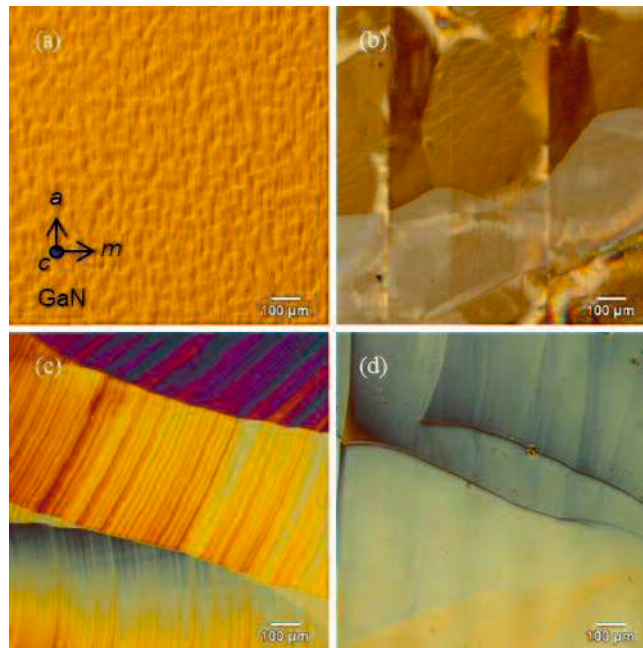


図 3.8 表面ノマルスキー像 (a) MOVPE-GaN、(b) HVPE-GaN(200 μm)、(c) HVPE-GaN(3000 μm)、(d) ELO-GaN

3.5 傾斜した貫通転位の構造解析

m 面の断面CL像(図3.4(f))における暗点は c 面上を a 軸方向に伝播する基底面転位を表す。これらの転位は貫通転位が 90° 曲がり横方向に伝播したと推定される。我々はこのような転位を平面TEM試料に見出した。HVPE-GaN(3000 μm)における基底面転位の[0001]BF-TEM像および $g = 01\text{-}10$ 、 $10\text{-}10$ 、 $1\text{-}100$ 条件下でのウィークビームDF-TEM像を図3.9(a)–(d)に示す。これらの測定条件より、転位の伝搬方向とバーガースベクトルの両方が、GaNの[11-20](a 軸方向)と決定された。この転位は基底面(c 面)に存在し、 a 軸方向に伝搬し、刃状転位のバーガースベクトルを有する。したがって、この転位は基底面らせん転位[14, 31, 38–40]であると結論付けた。この基底面らせん転位の高分解能HAADF-STEM像を図3.9(e)に示す。これはGaN中の基底面らせん転位の原子スケールでの初めての報告と考える。この転位のHAADF-STEM像において、像コントラストは転位芯の上下の原子位置を表す。基底面らせん転位の原子モデルと計算像(図3.9(e)挿入)との比較により、転位芯の上下両方の原子位置が m 軸方向に沿って徐々に a 軸方向に向かってシフトしていることが分かる。転位中央付近(領域II)では、転位芯上下の原子位置は $1/3\langle 11\text{-}20 \rangle$ の半分ほど互いにシフトしている。領域IとIIIでは、転位芯上下の原子位置が a 軸方向に向かって $1/3\langle 11\text{-}20 \rangle$ の半分以下であり、領域IとIIIにおける像コントラストは変位を伴う転位芯構造の余分なコントラストに類似している。したがって、基底面らせん転位のシフトした原子位置と同様に、「変位」は a 軸方向への原子位置のシフトに起因すると考えられる。基底面らせん転位の転位芯エネルギーは刃状貫通転位よりも低いと計算されている[31]。したがって、刃状転位は単純立方格子構造と同様に、キンクに基底面らせん転位を形成することにより伝搬方向を変化させる可能性がある。これらの結果から、変位を伴う転位芯構造は基底面らせん転位を含む刃状転位に相当することが示唆された。

図3.10に概略図を示すように、キンクを伴い傾斜した刃状転位モデルを構築した。貫通転位がキンクに基底面らせん転位を伴うことで c 軸方向から a 軸方向に向かって傾斜するモデルである(図3.10(a, b))。基底面らせん転位と8員環タイプ刃状転位の単純な積層モデルを用いて、刃状転位のキンクに基底面らせん転位を挿入した傾斜貫通転位モデルを検証するためHAADF-STEM像を計算した(図3.10(c, d))。我々は深さ方向の情報を得るために異なるフォーカスで貫通転位芯のHAADF-STEM像を測定した[41]。変位を伴う刃状転位芯構造のHAADF-STEM像のフォーカスシリーズを図3.11(a)–(c)に示す。図中に丸で示す同じ位置のコントラストがフォーカスで変化した。図3.11(d)–(f)中に円で示すように、計算像における像コントラストもフォーカスとともに変化した。各計算画像は対応する実験像を再現した。また、計算像にお

けるフォーカスによるコントラストの変化は基底面らせん転位なしでは発生しないことを確認している。これらの像コントラストの変化は c 軸方向に沿った a 軸方向への原子位置変位の変化に起因している。したがって、刃状貫通転位はキンクに基底面らせん転位を伴うこと a 軸方向に傾いていると結論した。このような傾斜した刃状転位芯は変位を伴う転位芯構造として観察されると考える。

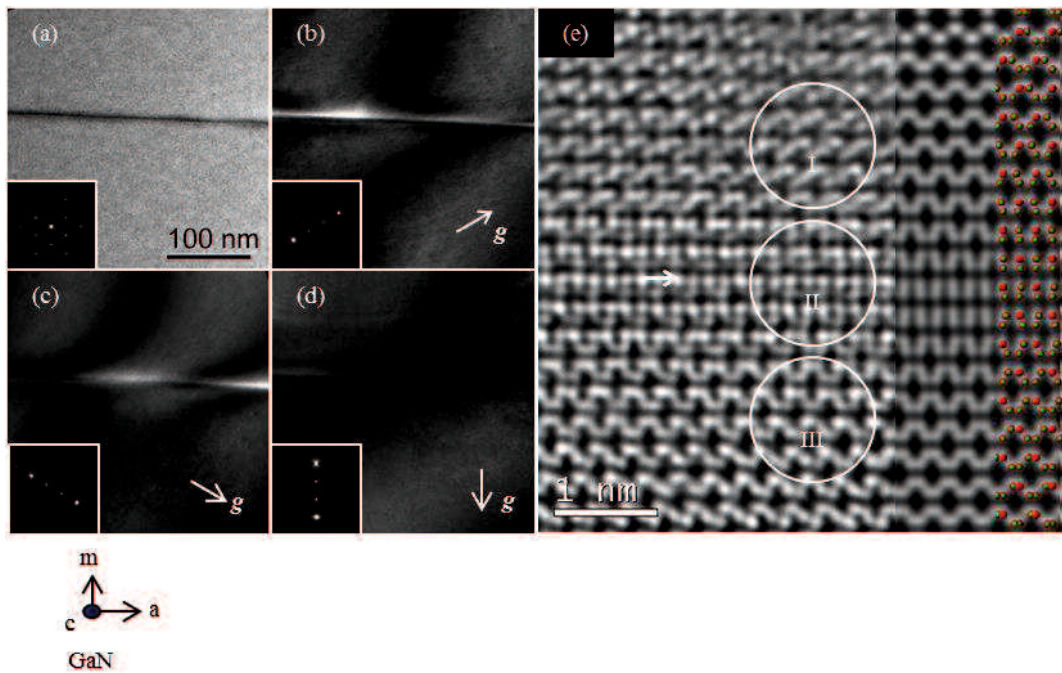


図 3.9 HVPE-GaN(3000 μm)中の基底面転位の (a)[0001]BF-TEM 像、(b) $g=01-10$ ウィークビーム DF-TEM 像、(c) $g=10-10$ ウィークビーム DF-TEM 像、(d) $g=1-100$ ウィークビーム DF-TEM 像、(e) 高分解能[0001]HAADF-STEM 像(原子モデルと計算像を図中に示す)

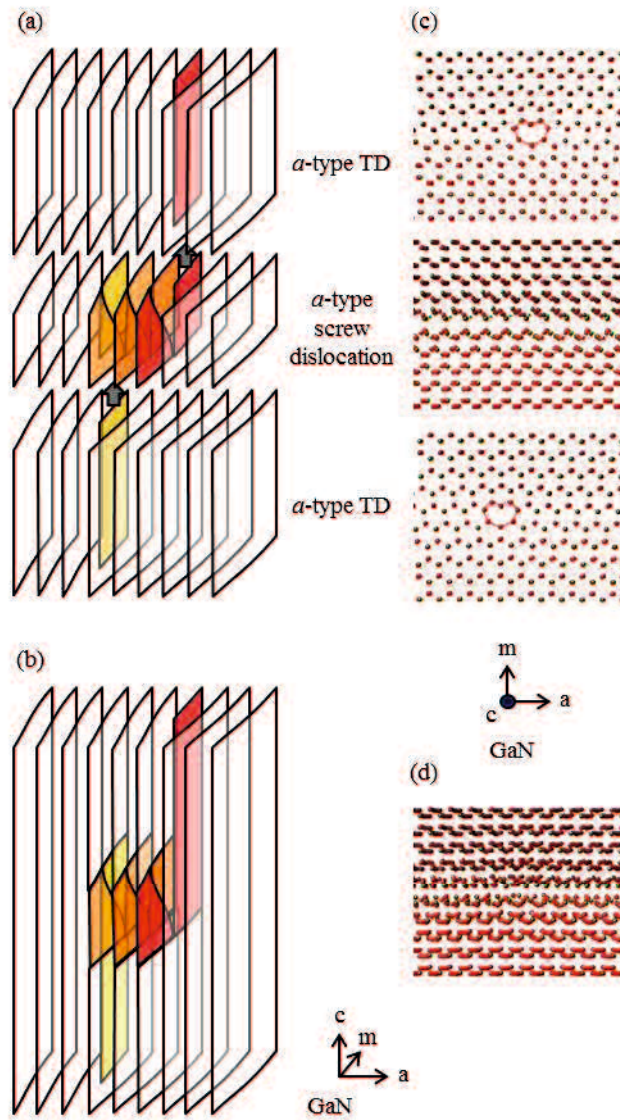


図 3.10 キンクを伴い傾斜した刃状転位モデル概略図 (a) 刃状転位間に基底面らせん転位を挿入、(b) c 軸方向から a 軸方向に向かって傾斜、(c) 基底面らせん転位と 8 員環タイプ刃状転位の単純な積層モデル、(d) 積層モデル重ね合わせ

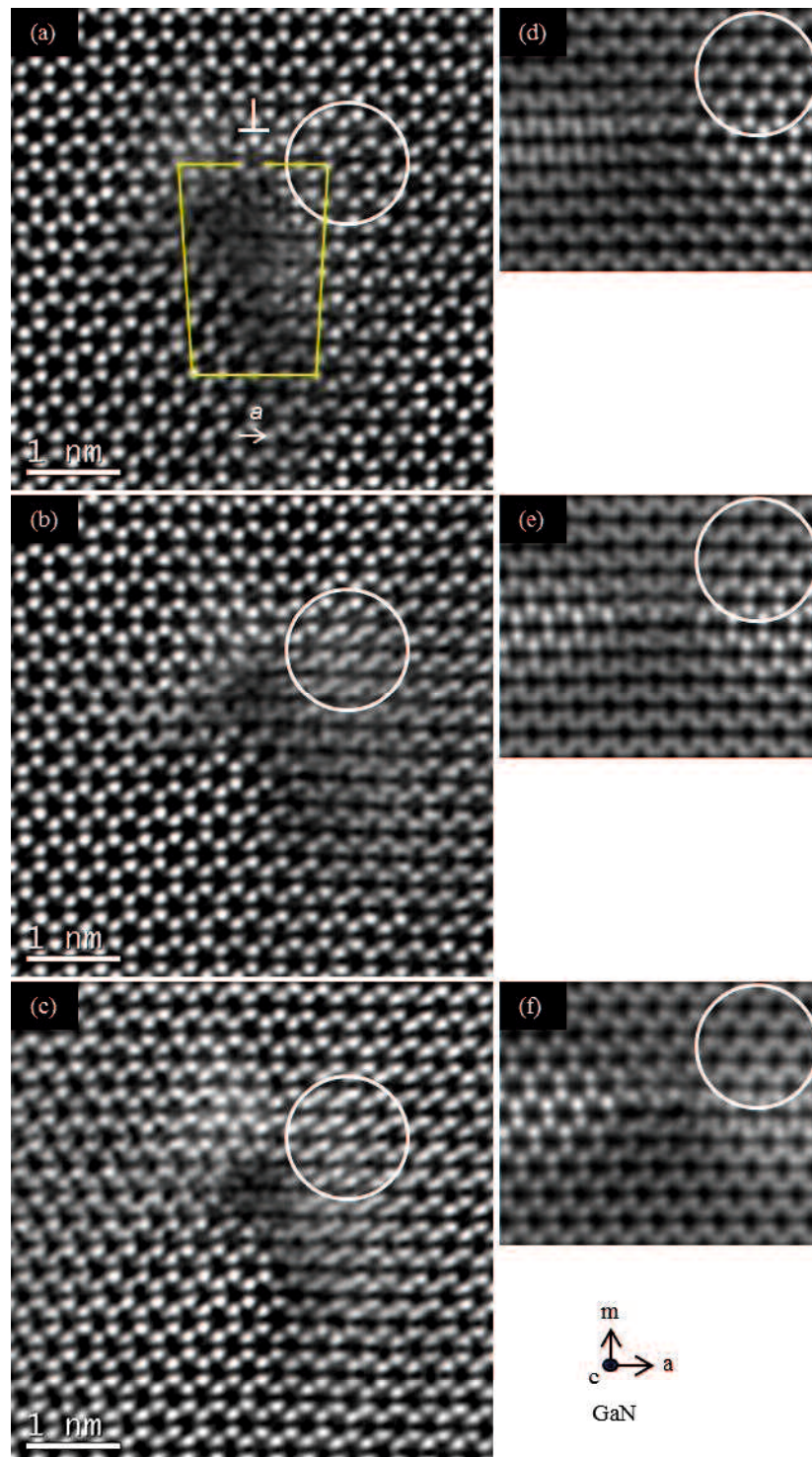


図 3.11 変位を伴う刃状転位芯構造の HAADF-STEM 像のフォーカスシリーズ：フォーカス値 (a) 0 nm、(b) -5 nm、(c) -10 nm、単純な積層モデルを用いた HAADF-STEM 計算像：フォーカス値(a) 0 nm、(b) -5 nm、(c) -10 nm

3.6 総括

本章では、MOVPE と HVPE によって成長した GaN 層における貫通転位芯構造とその挙動について、HAADF-STEM を用いて原子スケールで調査結果について述べた。

過去に報告されている貫通転位芯に加えて、転位芯付近に余分な像コントラストを見出し、これは刃状転位における余分な変位に起因すると考えられた。従来の刃状転位芯構造から変位を伴う構造への変化は貫通転位の傾斜と関係すると推定された。

また、転位芯構造を観察した各貫通転位について、バーガースベクトルと傾斜の関係を平面 TEM 試料において観察される貫通転位長さをを用いて調査したところ、貫通転位が c 軸方向から m 軸方向と a 軸方向の両方に傾いていることを示しており、より厚い GaN 層試料において貫通転位がより傾斜していると考えられた。

傾斜した貫通転位芯構造を GaN 層中の基底面らせん転位と比較による評価を試み、基底面らせん転位と変位を伴う刃状転位芯の間には、原子スケールの HAADF-STEM 像に類似点が見られた。貫通転位がキンクに基底面らせん転位を伴うことで c 軸方向から a 軸方向に向かって傾斜するモデルを用いた像計算を行い、フォーカスによる像コントラストの変化がこのモデルを支持した。したがって、刃状貫通転位はキンクに基底面らせん転位を伴うこと a 軸方向に傾いていると結論した。

本章では貫通転位芯構造と傾斜の関係を明らかにした。転位の傾斜は転位低減のために必要な要素であるが、通常の厚膜成長ではステップバンチングによる一方向への傾斜となり、対消滅以上の転位低減は期待できないと予想されることから、次に ELO 法を用いて積極的に転位を傾斜させて転位低減を試みた。

参考文献

- 1) M Kneissl, T Kolbe, C Chua, V Kueller, N Lobo, J Stellmach, A Knauer, H Rodriguez, S Einfeldt, Z Yang, *Semicond. Sci. Technol.* 26, 014036 (2011).
- 2) C. Y. Cho, M. K. Kwon, I. K. Park, S. H. Hong, J. J. Kim, S. E. Park, S. T. Kim, and S. J. Park, *Opt. Express* 19, A943 (2011).
- 3) P. Dogan, O. Brandt, C. Pfuller, J. Lahnemann, U. Jahn, C. Roder, A. Trampert, L. Geelhaar, and H. Riechert, *Cryst. Growth Des.* 11, 4257 (2011).
- 4) C. R. Eddy, N. Nepal, J. K. Hite, and M. A. Mastro, *J. Vac. Sci. Technol. A* 31, 058501 (2013).
- 5) S. C. Ling, C. L. Chao, J. R. Chen, P. C. Liu, T. S. Ko, T. C. Lu, H. C. Kuo, S. C. Wang, S. J. Cheng, and J. D. Tsay, *J. Cryst. Growth* 312, 1316 (2010).
- 6) D. Poppitz, A. Lotnyk, J. W. Gerlach, and B. Rauschenbach, *Acta Mater.* 65, 98 (2014).
- 7) A. Hinoki, J. Kikawa, T. Yamada, T. Tsuchiya, S. Kamiya, M. Kurouchi, K. Kosaka, T. Araki, A. Suzuki, and Y. Nanishi, *Appl. Phys. Express* 1, 011103 (2008).
- 8) L. Lymperakis, J. Neugebauer, M. Albrecht, T. Remmele, and H. P. Strunk, *Phys. Rev. Lett.* 93, 196401 (2004).
- 9) J. Wu, *J. Appl. Phys.* 106, 011101 (2009).
- 10) M. S. Ferdous, X. Wang, M. N. Fairchild, and S. D. Hersee, *Appl. Phys. Lett.* 91, 231107 (2007).
- 11) J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, R. J. Molnar, B. Heying, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* 81, 79 (2002).
- 12) M. F. Schubert, S. Chhajed, J. K. Kim, E. F. Schubert, D. D. Koleske, M. H. Crawford, S. R. Lee, A. J. Fischer, C. Thaler, and M. A. Banas, *Appl. Phys. Lett.* 91, 231114 (2007).
- 13) K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, *J. Cryst. Growth*, 221, 316 (2000).
- 14) A. Sakai, H. Sunakawa, and A. Usui, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2259 (1997).
- 15) Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, H. Sunakawa, K. Kobayashi, T. Ichihashi, and A. Usui, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, L1 (2003).
- 16) H. Geng, H. Sunakawa, N. Sumi, K. Yamamoto, A. Atsushi, and A. Usui, *J. Cryst. Growth*, 350, 44 (2012).
- 17) M. A. Moram, M. J. Kappers, F. Massabuau, R. A. Oliver, and C. J. Humphreys, *J. Appl. Phys.* 109, 073509 (2011).
- 18) S. K. Mathisa, A. E. Romanov, L. F. Chen, G.E. Beltz, W. Pompe, J. S. Speck, *J. Cryst. Growth*, 231, 371 (2001).

- 19) S. Gradeèak, P. Stadelmann, V. Wagner and M. Ilegems, *Appl. Phys. Lett.* 85, 4648 (2004).
- 20) I. Y. Knoke, E. Meissner, J. Friedrich, H. P. Strunk, G. Müller, *J. Cryst. Growth*, 310, 3351 (2008).
- 21) P. Cantu, F. Wu, P. Waltereit, S. Keller, A. E. Romanov, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* 97, 103534 (2005).
- 22) D. M. Follstaedt, S. R. Lee, A. A. Allerman, and J. A. Floro, *J. Appl. Phys.* 105, 083507 (2009).
- 23) M. K. Horton, S. L. Rhode, and M. A. Moram, *J. Appl. Phys.* 116, 063710 (2014).
- 24) C. J. Fall, R. Jones, P. R. Briddon, A. T. Blumenau, T. Frauenheim, M. I. Heggie, *Phys. Rev. B*, 65, 245304 (2002).
- 25) I. Belabbas, J. Chen, and G. Nouet, *Phys. Status Solidi C* 12, 1123 (2015).
- 26) S. Christenson, W. Xie, Y. Y. Sun, and S. B. Zhang, *Phys. Rev. B* 95, 121201R (2017).
- 27) S. K. Rhode, M. K. Horton, M. J. Kappers, S. Zhang, C. J. Humphreys, R. O. Dusane, S. -L. Sahonta, and M. A. Moram, *Phys. Rev. Lett.* 111, 025502 (2013).
- 28) P. D. Nellist, P. B. Hirsch, S. Rhode, M. K. Horton, J.G. Lozano, A. Yasuhara, E. Okunishi, S. Zhang, S.-L. Sahonta, M. J. Kappers, C.J. Humphreys, M. A. Moram, *J. Phys.: Conf. Ser.* 522, 012037 (2014).
- 29) S. L. Rhode, M. K. Horton, W. Y. Fu, S.-L. Sahonta, M. J. Kappers, T. J. Pennycook, C. J. Humphreys, R. O. Dusane, and M. A. Moram, *Appl. Phys. Lett.* 107, 243104 (2015).
- 30) J. Elsner, R. Jones, P. K. Sitch, V. D. Porezag, M. Elstner, and Th. Frauenheim, M. I. Heggie, S. Öberg, and P. R. Briddon, *Phys. Rev. Lett.*, 79, 3672 (1997).
- 31) A. Bere, and A. Serra, *Phys. Rev. B*, 65, 205323 (2002).
- 32) K. Forghani, L. Schade, U. T. Schwarz, F. Lipski, O. Klein, U. Kaiser, and F. Scholz, *J. Appl. Phys.* 112, 093102 (2012).
- 33) J. M. Howe, and N. Prabhu, *Acta Metall. Mater.*, 38, 881 (1990).
- 34) V. V. Bulatov, J. F. Justo, W. Cai, and S. Yip, *Phys. Rev. Lett.* 79, 5042 (1997).
- 35) N. S. Weingartena, and P. W. Chung, *Scripta Materialia* 69, 311 (2013).
- 36) T. Matsubara, K. Sugimoto, N. Okada, and K. Tadamoto, *Jap. J. Appl. Phys.* 55, 045501 (2016).
- 37) X. Q. Shen, H. Matsuhata, T. Ide, and M. Shimizu, *J. Appl. Phys.* 111, 103529 (2012).
- 38) N. Yamamoto, H. Itoh, V. Grillo, S. F. Chichibu, S. Keller, J. S. Speck, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, S. Nakamura, and G. Salviati, *J. Appl. Phys.* 94, 4315 (2003).
- 39) M. Albrecht, L. Lymperakis, and J. Neugebauer, *Phys. Rev. B*, 90, 241201 (2014).
- 40) I. Belabbas, J. Chen, and G. Nouet, *Phys. Status Solidi C* 13, 221 (2016).
- 41) J. G. Lozano, H. Yang, M. P. Guerrero-Lebrero, A. J. D'Alfonso, A. Yasuhara, E. Okunishi, S. Zhang, C. J. Humphreys, L. J. Allen, P. L. Galindo, P. B. Hirsch, and P. D. Nellist, *Phys. Rev. Lett.* 113, 135503 (2014).

第4章 貫通転位低減機構の解明

4.1 緒言

高性能・高信頼性な発光ダイオード、レーザーダイオード、高電子移動度トランジスタのために GaN 基板は欠かすことができない。HVPE 法はその高い成長速度と高結晶性のため、自立 GaN 基板の実用的な製造方法として現在使用されている。通常 GaN は熱膨張係数と格子が整合しない異種基板上に成長するため、両者の界面からは 10^8 cm^{-2} 程度と高密度の貫通転位が生成される。この貫通転位密度を低減することが、HVPE 法による高品質 GaN 基板の製造に必要とされている。ELO 法は GaN 層中の貫通転位密度を低減するために研究されている[1-7]。第1章で述べたように、パターンマスクを用いる ELO 法は貫通転位密度を大幅に削減可能であるが、マスクパターンに対応して GaN 層の表面に転位が集中した領域が形成される。一方、パターンマスクを用いない ELO 法は GaN 層の表面に転位が集中した領域は形成されないものの、貫通転位密度の低減は 10^6 cm^{-2} 程度に留まっている。したがって、ELO 法による貫通転位密度の効果的かつ均一化な低減は現在進行中の研究課題である。我々はファセット制御と埋め込み技術を用いた GaN の HVPE 成長により、表面全面にわたり 10^4 - 10^5 cm^{-2} と低い貫通転位密度を達成した。この手法で使用されるストライプマスクパターンは、幅が $10 \mu\text{m}$ の SiO_2 マスク領域と $200 \mu\text{m}$ と幅広い選択成長領域を持つ。本手法ではパターンマスクを用いるにもかかわらず、GaN 層表面における転位密度の集中が認められないことが分かった。本章ではこの GaN 層全体でのユニークな転位挙動の可視化を行った。HVPE 成長 GaN を斜め研磨した試料を用いた三次元的 CL イメージングにより、貫通転位と基底面転位の両方について、三次元な転位密度の分布を得た。さらに、本手法により低減される転位種の特徴について HAADF-STEM を用いて調査した。

4.2 斜め研磨による三次元的転位密度の可視化

MOVPE 法により c 面サファイア基板上に成長した c -GaN テンプレートの表面に、 SiO_2 ストライプマスクパターン(以下 SiO_2 マスク)を形成し、HVPE 法により主要となる ELO 法を用いた GaN 層を成長した。 SiO_2 マスクは図 4.1(a)に示すように、スパッタリングとフォトリソグラフィにより幅が $10\ \mu\text{m}$ の SiO_2 マスク領域と $200\ \mu\text{m}$ と幅広い選択成長領域をストライプが GaN の a 軸に平行になるように形成した。GaN 層の研磨には CMP と Ar イオンミリングを用いて加工面の CL 測定を可能とした。CMP はフェルトパッドおよびコロイダルシリカ懸濁液(ムサシノ電子、COMPOL80)を使用した。CL 測定はパングロマティック、室温条件で日本電子 JSM 7600F システムを用いた。

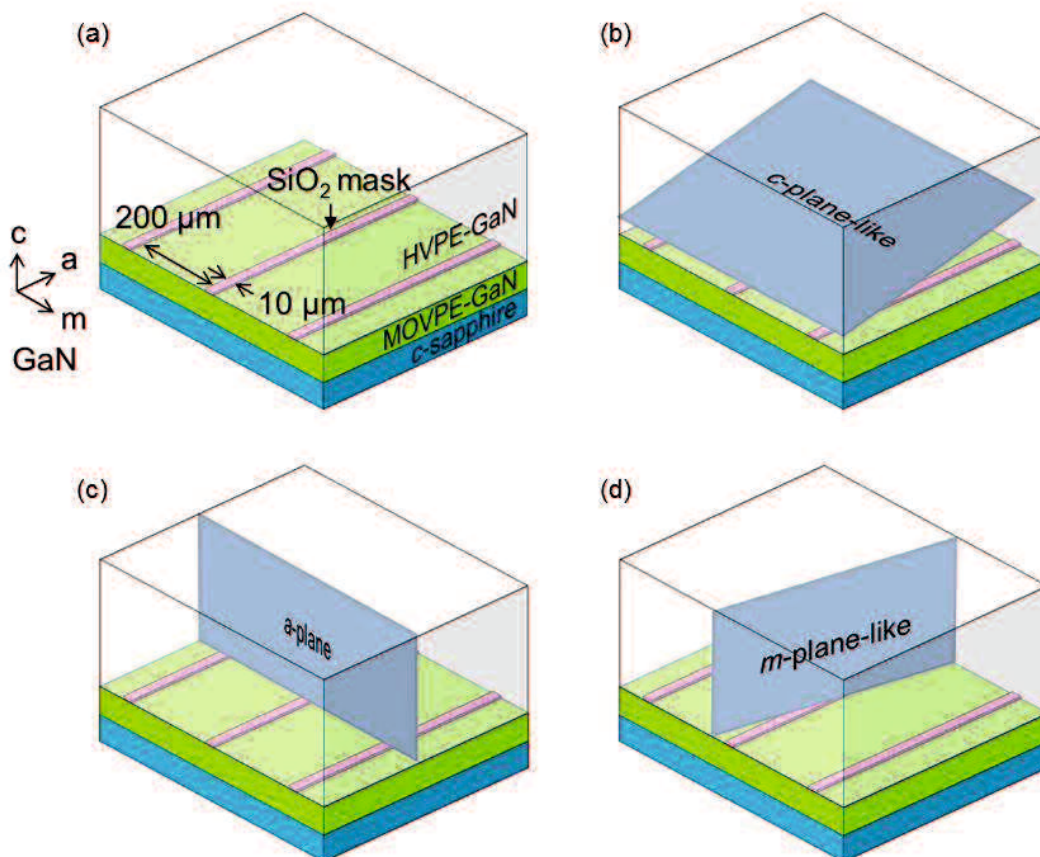


図 4.1 (a)GaN テンプレート上 SiO_2 マスクの鳥瞰図、(b) c 面ライク斜め研磨面、(c) a 面研磨面、(d) m 面ライク研磨面

図 4.1(b)、(c)、(d)に示すように、 c 面に対して a 軸方向に約 10° 傾斜した研磨面(以下 c 面ライク)、 a 面研磨面、 m 面に対して a 軸方向に約 10° 傾斜した面(以下 m 面ライク)という三方向の研磨面を用意した。GaN 選択成長領域の c 面ライク表面 CL 像を図 4.2 に示す。この CL 像において、成長の履歴を反映した明るいと暗い領域が観察される[1]。ここで c 面成長領域は暗く、ファセット成長領域は明るく観察されている。代表的な拡大 CL 像において、貫通転位は非発光再結合中心であるため暗点として観察されている[8]。成長の各段階における貫通転位密度分布を評価するために、 c 面ライクを m 軸方向に沿って $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ の正方形範囲内の暗点密度を算出した。一方、 c 面内を伝搬する基底面転位は c 面ライクにおいては暗線[9]として観察される。基底面転位密度を正確に評価するため、2 つのほぼ直交断面(a 面と m 面ライク)の CL 像において基底面転位を暗点として観察[10]し、 c 面ライク同じ面積の相当個所における暗点密度を基底面転位密度とした。

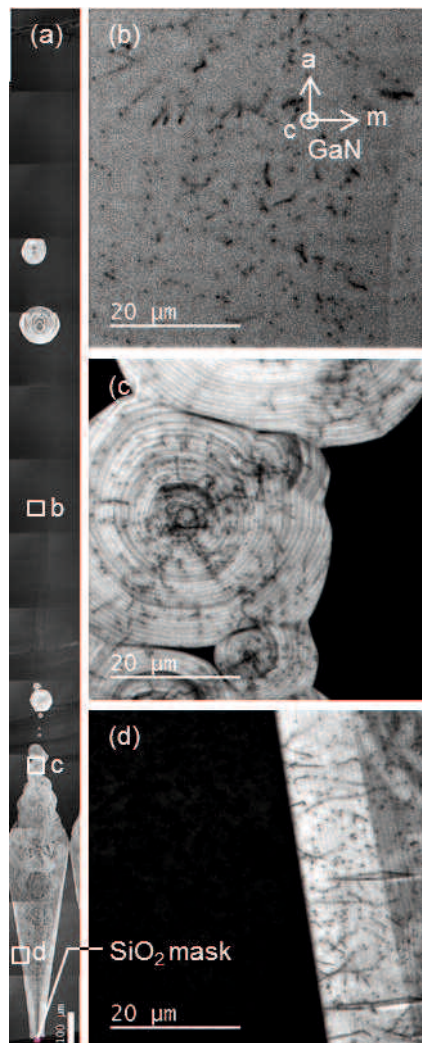


図 4.2 (a) GaN 選択成長領域の c 面ライク表面 CL 像、(b)–(d) 代表的な拡大像 (a) 中の四角領域に対応する

GaN 選択成長領域の a 面断面 CL 像を図 4.3(a)–(d)に示す。これらの CL 像において、暗く観察される三角形の領域は c 面成長した選択成長領域に相当する。一方、 SiO_2 マスク上部に形成される明るく観察される領域はファセット成長領域と考えられる。 c 面成長領域における貫通転位は c 軸方向に伝搬する暗線として観察され、ファセット成長領域との界面において貫通転位の伝搬方向が $20\text{--}90^\circ$ 曲がる(図 4.3(d))。図 4.3(c)に示すように、貫通転位はファセット成長領域の中央付近に集中する。ファセット成長終了後(図 4.3(b))、 c 面成長領域において貫通転位が傾斜あるいは 90° 曲がり拡散すると推察される。

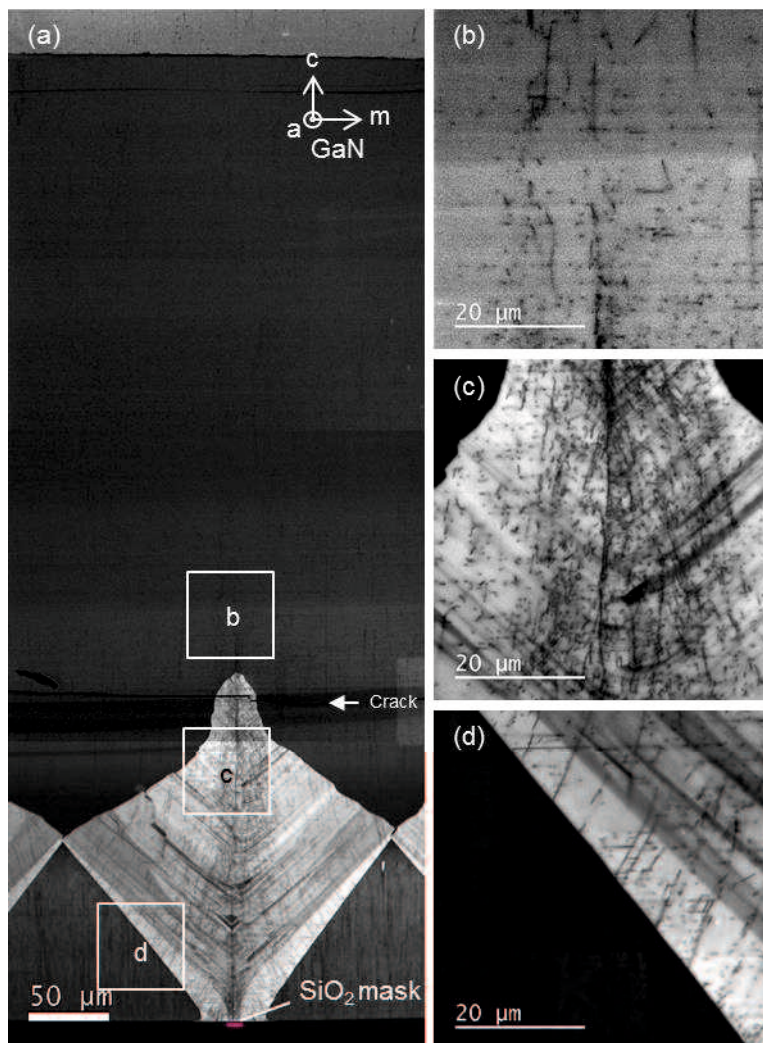


図 4.3 (a) GaN 選択成長領域の a 面断面 CL 像、(b)–(d) 代表的な拡大像(a)中の四角領域に対応する

同様に、GaN 選択成長領域の m 面ライク断面 CL 像を図 4.4(a)–(d)に示す。代表的な拡大 CL 像において、貫通転位は c 軸方向に伝搬する暗線として、基底面転位は暗点や a 軸方向に伝搬する暗線として観察されている。成長の各段階における基底面転位密度分布を評価するために、 a 面と m 面ライクを c 軸方向に沿って $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ の正方形範囲内の暗点密度を算出した。上記三方向の CL 像同士の三次元的な位置関係を図 4.5 に示す。貫通転位の挙動と密度低減のプロセスについて、三方向の CL 像(図 4.5)を用いて三次元の暗点密度分布から数値的に推定した。

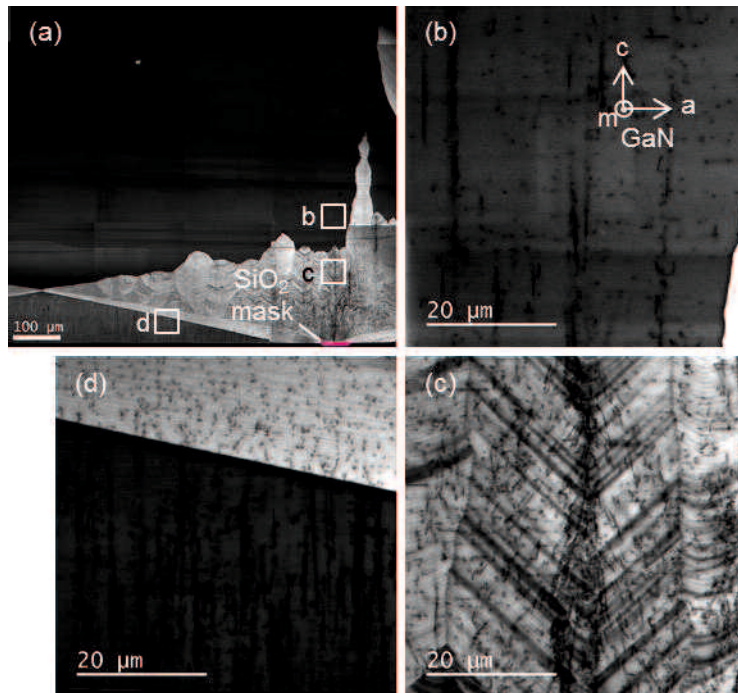


図 4.4 (a) GaN 選択成長領域の m 面ライク断面 CL 像、(b)–(d) 代表的な拡大像(a)中の四角領域に対応する

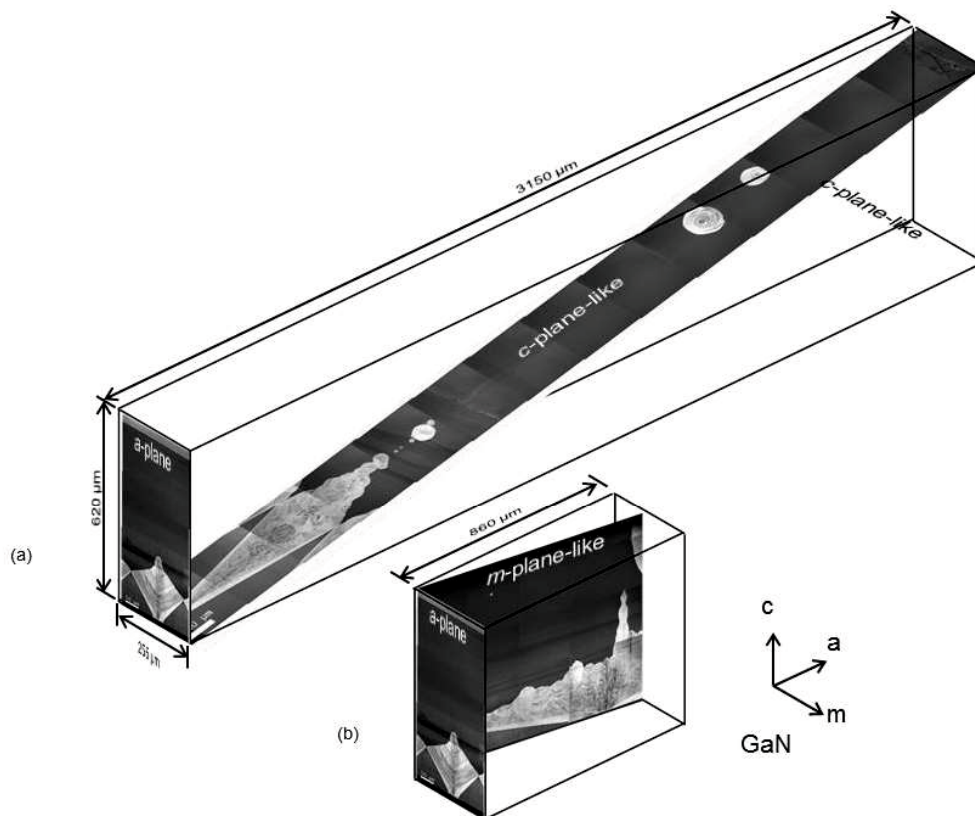


図 4.5. CL 像間の三次元的な位置関係 (a) a 面断面と c 面ライク表面 CL 像、(b) a 面断面と m 面ライク断面 CL 像

図 4.6 に GaN 層の厚みに対する貫通転位密度に相当する c 面ライクにおける暗点密度を黒線で、 m 軸方向へ伝搬する基底面転位密度に相当する m 面ライクにおける暗点密度を色線で、 a 軸方向へ伝搬する基底面転位密度に相当する a 面における暗点密度を破線で示す。図 4.6(b)–(e)には貫通転位密度低減の参照として、 SiO_2 マスクなしで HVPE 成長した GaN の c 面における暗点密度を白抜き丸で示す。図 4.6(b)に示すように、 SiO_2 マスク直上のファセット成長領域の中心においては、GaN テンプレートとの界面付近で貫通転位密度はリファレンスより低い値を示すが、成長に伴い増加する。 c 面成長領域とファセット成長領域の界面において、貫通転位密度は急激に減少する(図 4.6(d),(e))。その一方、同界面において、 m 面ライクの暗点密度は増加する。これは図 4.3(d)に認められるように、 c 軸方向へ伝搬する貫通転位が c 面成長領域とファセット成長領域の界面で曲がることに対応すると考えられる。最終的に、貫通転位密度は表面全面で $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以下となり、ファセット制御技術により貫通転位密度を 59%削減できることが分かった。

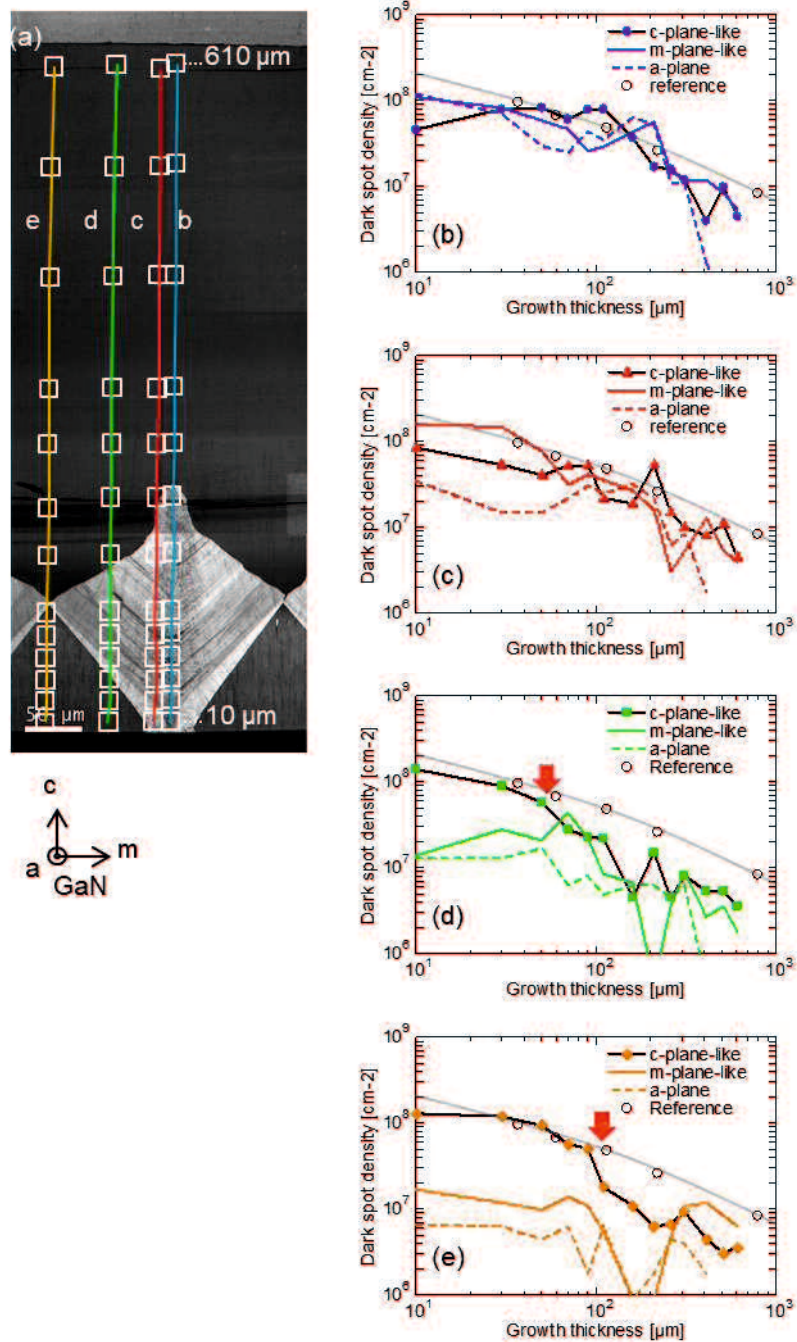


図 4.6 (a) *a* 面断面 CL 像、GaN 層の厚みに対する *c* 面ライクにおける暗点密度(黒線)、*m* 面ライクにおける暗点密度(色線)、*a* 面における暗点密度(破線)、(a) 中のライン b-e に対応する(赤矢印は *c* 面成長領域とファセット成長領域の界面位置を示す)

このような貫通転位と基底面転位密度の三次元分布は図 4.7 に示すように、暗点密度マップとして表現できる。これらのマップより、*c* 面成長領域で発生した貫通転位はファセット成

長領域へ移行し、SiO₂ マスク上部に集中する様子が分かる(図 3.7(a))。この貫通転位の集中に基底面転位が重要な役割を果たしている(図 4.7(b),(c))。SiO₂ マスク直上における転位挙動が s-FIELO[4]に近いことが示唆される。

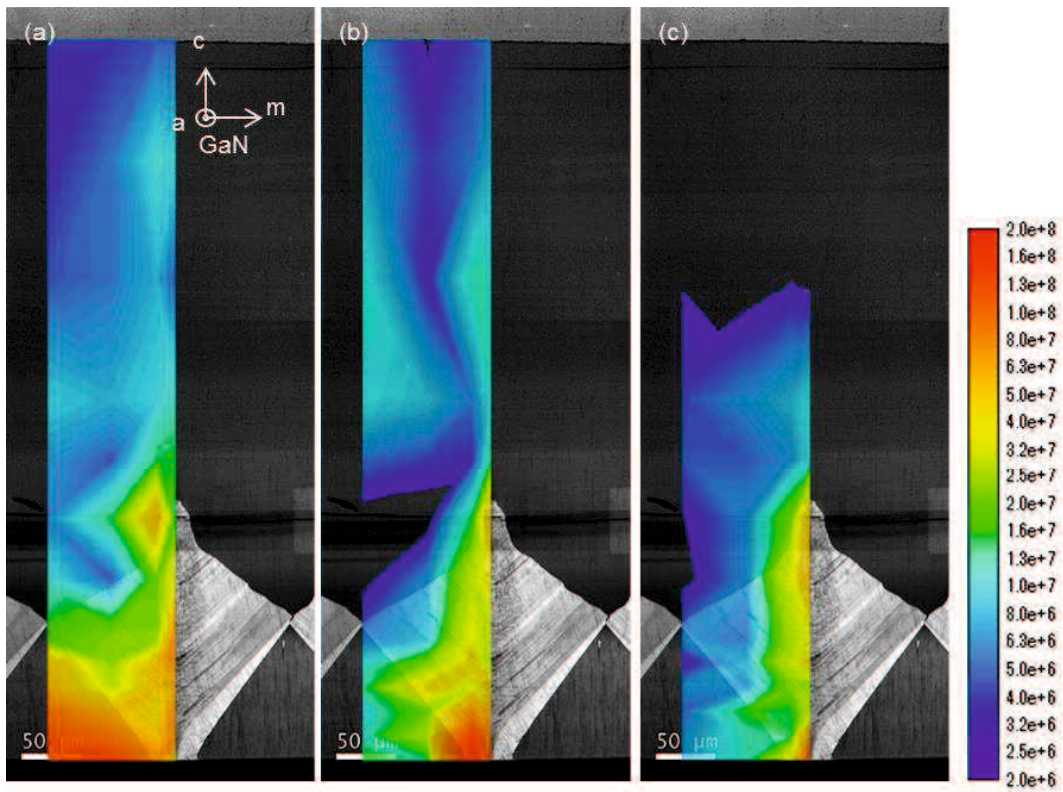


図 4.7 *a* 面断面 CL 像と暗点密度マップの合成像 (a) *c* 面ライクにおける暗点密度分布、(b) *m* 面ライクにおける暗点密度分布、(c) *a* 面における暗点密度分布

4.3 転位傾斜角度の解析

各成長領域における転位挙動を明らかにするために、貫通転位の伝搬方向に対応する a 面断面 CL 像における暗線の角度分布を調べた。角度分布は図 4.8 に示す 3 つの成長領域、すなわち SiO_2 マスク間の c 面成長領域(c 面成長領域 I)、ファセット成長領域、ファセット成長終了後の c 面成長領域(c 面成長領域 II)に分けて解析した。 c 面成長領域 I においては、 -20° から $+20^\circ$ の範囲で比較的 c 軸方向へ伝搬する貫通転位が高い頻度で存在する。ファセット成長領域では $+20^\circ$ 以上、すなわちファセット成長領域中央側に傾いた転位が多い。 c 面成長領域 II では暗線の絶対数は少ないものの c 面成長領域 I と比較して $+20^\circ$ から 90° に傾いた転位の割合が多いことが分かる。

このような貫通転位の伝搬方向の傾斜の原因としては、不純物による局所ひずみと成長表面におけるマクロステップの影響が考えられる。 c 面成長領域 I の典型的な残留不純物濃度は 10^{16} cm^{-3} 程度であった。これに比較してファセット成長領域では O が、 c 面成長領域 II では C と Si が 10^{17} cm^{-2} オーダーと高い不純物濃度を有することが分かっている。これらの不純物が転位芯に取り込まれることにより、転位芯周りの圧縮と引っ張りのバランスが崩れることで、転位余剰面が増減するクライムプロセスが生じ貫通転位が傾斜していると考えられる[11]。一方、 c 面成長領域 I と c 面成長領域 II 相当個所の表面形状像と表面プロファイルを図 4.9 に示す。 c 面成長領域 I と比較すると、 c 面成長領域 II では明確なステップバンチングが形成されており、その方向が一方向ではないことが分かる。ステップバンチングにより転位が曲げられることも報告されており[12]、これが c 面成長領域 II において傾いた転位が多い理由のひとつと考えられる。

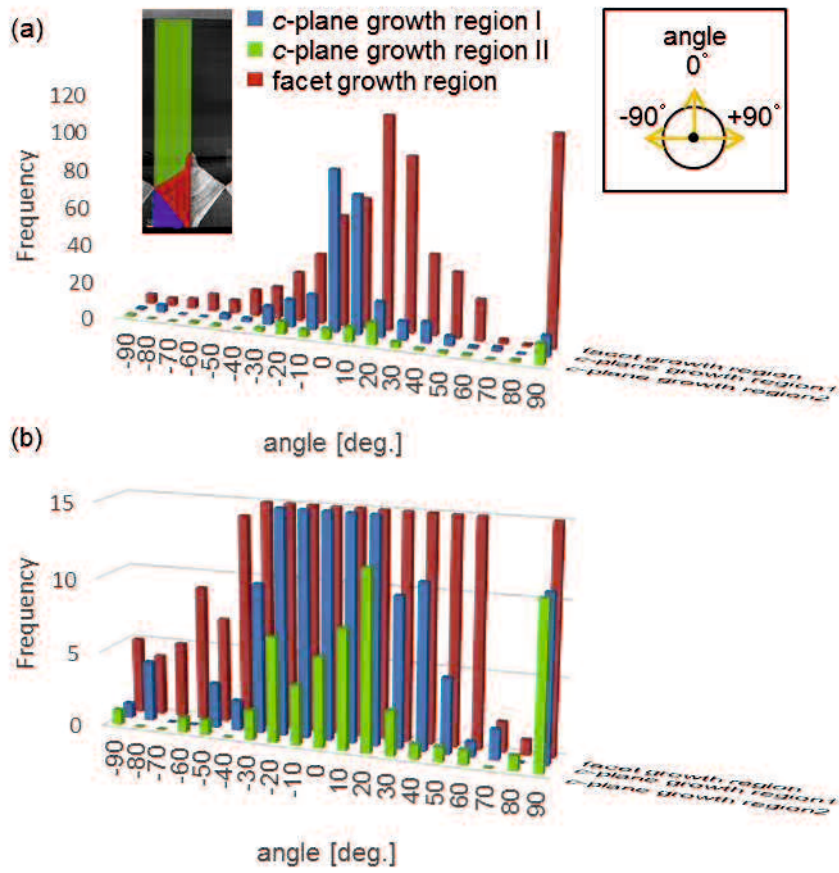


図 4.8 (a) a 面断面で観察される暗線の、 SiO_2 マスク間の c 面成長領域(c 面成長領域 I)、ファセット成長領域、ファセット成長終了後の c 面成長領域(c 面成長領域 II)における c 軸に対する角度の頻度、(b) 縦軸拡大

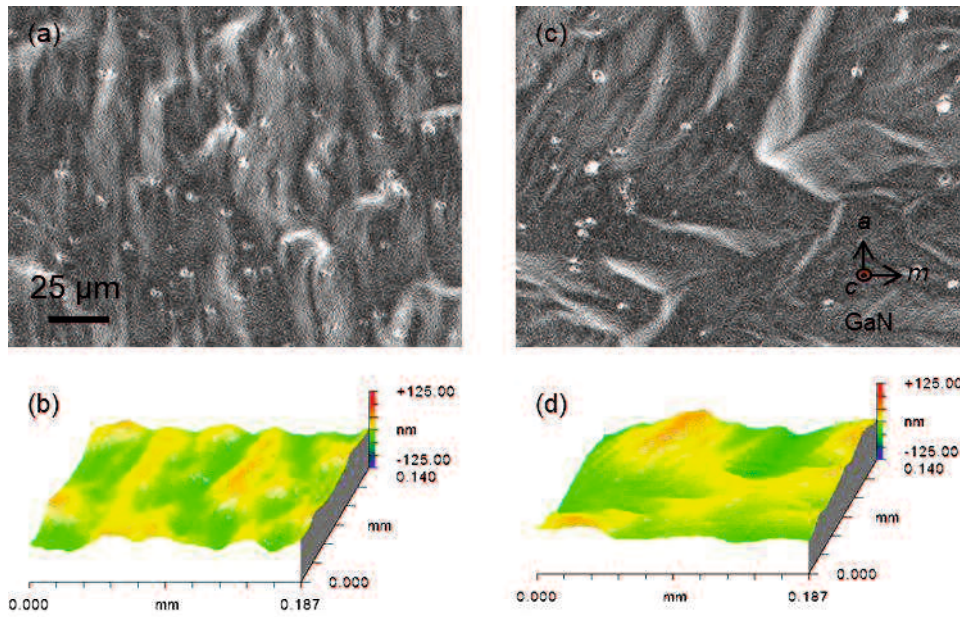


図 4.9 *c* 面成長領域 I の (a) 表面形状像、(b) 表面プロファイル、*c* 面成長領域 II の (c) 表面形状像、(d) 表面プロファイル

4.4 転位種密度評価

ファセット制御 ELO 法で 1500 μm 成長した GaN 層の表面に存在する貫通転位の高分解能 [0001] 平面 HAADF-STEM 像を図 4.10 に示す。本手法では転位芯の構造から刃状転位、混合転位、らせん転位を区別することができる[13]。図 4.10(a)は刃状転位、(b)は混合転位と考えられる。同様の解析を 27 個の転位芯について行ったところ、刃状転位は 20 個、混合転位は 7 個となった。比較のため、ELO 法を用いずに成長した厚みの異なる *c*-GaN 試料の表面に観察された転位種の数を表 4.1 に示す。STEM で転位密度を求めることは信頼性が低いため、SEM-CL による暗点密度を貫通転位密度とし、STEM から求めた転位種の割合を用いて算出した貫通転位種密度を表 4.2 に、成長膜厚と転位密度のプロットを図 4.11 に示す。ELO 法を用いていない試料の転位密度は図 4.11 中に点線で示した対消滅モデル[14]との一致がみられる。ELO 法を用いた試料は *c* 面成長における転位の対消滅だけでは説明できない転位の低減がみられる。また、ELO 法を用いた試料では混合転位((a+c)-type)が優先的に低減されていることが分かる。

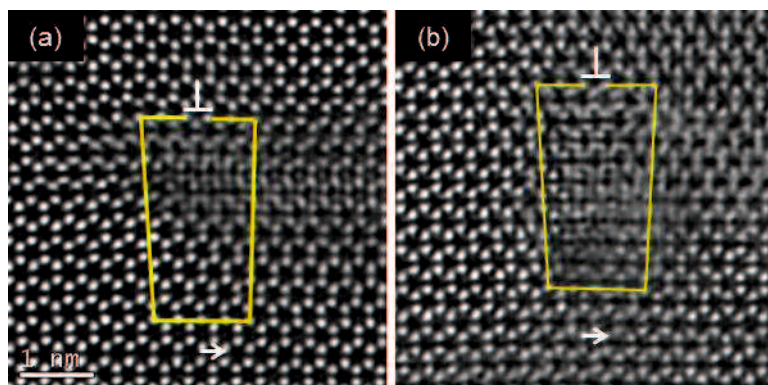


図 4.10 (a) 刃状転位、(b) 混合転位の高分解能[0001]平面 HAADF-STEM 像(図の上側に余剰面が挿入されている)

表 4.1 各試料で観察された貫通転位種の数

Dislocation/ type core	Number of defect			
	MOVPE 4 μm	HVPE 200 μm	HVPE 3000 μm	ELO 1500 μm
a-type	89	21	7	20
(a+c)-type	49	31	9	7
c-type	1	0	0	0

表 4.2 貫通転位種密度の算出(total 密度は SEM-CL による)

Dislocation	Density			
	MOVPE 4 μm	HVPE 200 μm	HVPE 3000 μm	ELO 1500 μm
a-type	$1.6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$	$8.1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$	$7.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$	$5.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$
(a+c)-type	$8.8 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$	$1.2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$	$9.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$	$1.9 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$
c-type	$1.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$	-	-	-
total	$2.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$	$2.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$	$1.7 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$	$7.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$

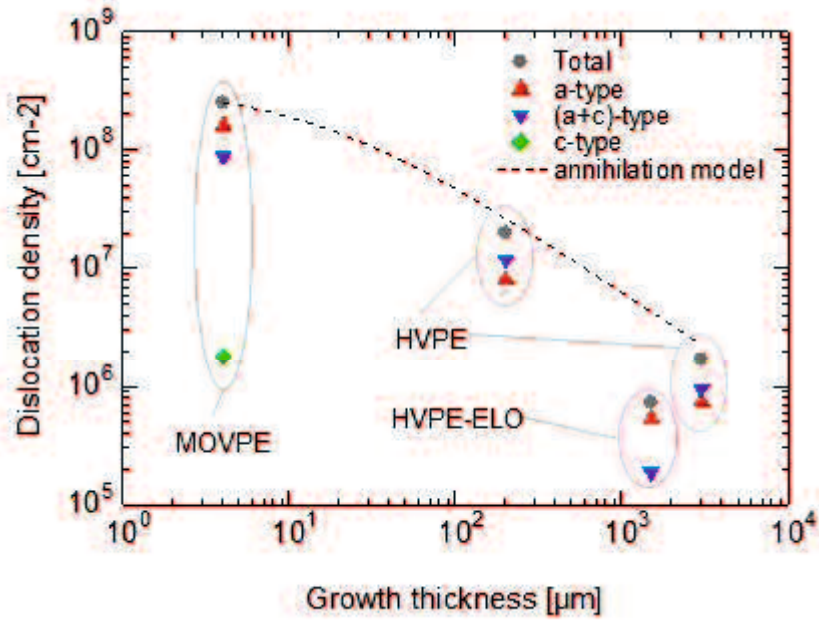


図 4.11 成長膜厚、成長方法による貫通転位種密度の変化(点線は対消滅モデル)

4.5 転位低減モデル

前節までの結果に基づいて、予想される転位挙動を図 4.12 に示す。貫通転位は c 面成長領域において c 軸方向に向かって伝搬し、 c 面成長領域 I とファセット成長領域の界面で曲がる。曲がった転位はファセット成長領域中央に集中することで、通常の c 面成長よりも高い確率で対消滅や反応する[15]。ファセット成長領域で残った貫通転位は傾斜した貫通転位の割合が高い c 面成長地域 II において分散すると予想される。

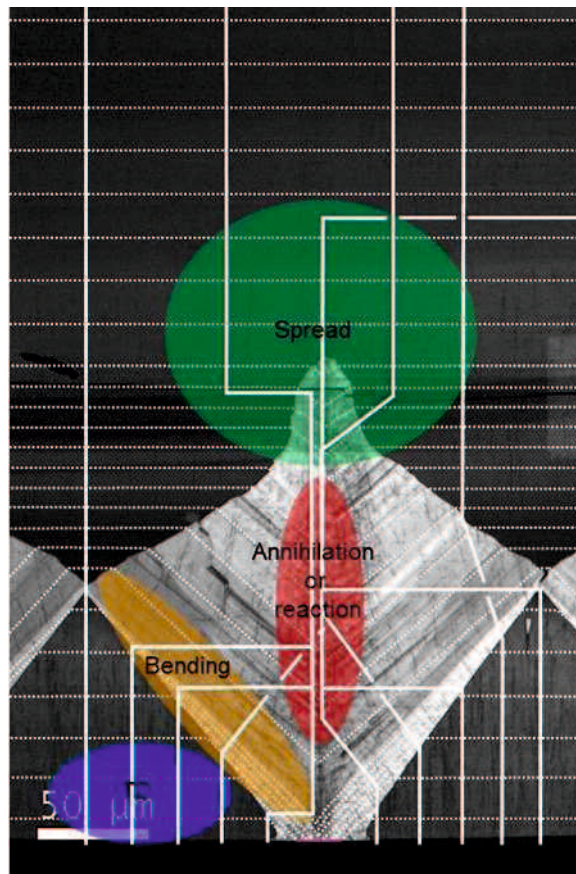


図 4.12 転位挙動の予想モデル、実線は転位の挙動、破線は成長表面を示す

4.6 総括

本章では、ELO 法を用いて HVPE 成長した GaN を斜め研磨した試料を用いた三次元的 CL イメージングにより求めた、貫通転位と基底面転位両方の三次元な転位密度の分布、貫通転位の伝搬方向の角度分布、低減される転位種の特徴、考えられる転位伝搬と低減のモデルについて述べた。

HVPE 成長 GaN の c 面ライク、 a 面研磨面、 m 面ライクという三方向の研磨面を用意した。各面の CL 像において、成長の履歴を反映し、 c 面成長領域は暗く、ファセット成長領域は明るく観察された。三方向の研磨面を用いて、三次元的 CL イメージングを行うことにより、貫通転位と基底面転位の両方について、三次元な転位密度の分布を得た。SiO₂ マスク直上のファセット成長領域の中心においては、GaN テンプレートとの界面付近で貫通転位密度は ELO を用いない場合に比較して低い値を示すが、成長に伴い増加し、この部分への転位の集中に対応すると考えられる。 c 面成長領域とファセット成長領域の界面において、貫通転位密度は急激に減少する一方、 m 面ライクの暗点密度は増加することから、 c 軸方向へ伝搬する貫通転位が c 面成長領域とファセット成長領域の界面で曲がることに対応すると考えられた。最終的に、貫通転位密度は表面全面で $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以下となり、ファセット制御技術により貫通転位密度を 59%削減できることが分かった。

各成長領域における転位挙動を明らかにするために、貫通転位の伝搬方向に対応する a 面断面 CL 像における暗線の角度分布を調べた。SiO₂ マスク間の c 面成長領域 I に比較して、ファセット成長領域では中央側に傾いた転位が多く、その後の c 面成長領域 II では c 面成長領域 I と比較して +20° から 90° に傾いた転位の割合が多いことが分かった。貫通転位の伝搬方向の傾斜の原因としては、成長表面におけるステップバンチングの影響が支配的と考えられた。

高分解能 HAADF-STEM による転位芯の構造から刃状転位とらせん転位を区別した。SEM-CL から貫通転位密度を、STEM から転位種の割合を求めて貫通転位種密度を算出したところ、ELO 法を用いていない試料に比較して、本手法では混合転位(($a+c$)-type)が優先的に低減されていることが分かった。

以上の結果より、貫通転位は c 面成長領域において c 軸方向に向かって伝搬し、 c 面成長領域とファセット成長領域の界面で曲がり、ファセット成長領域中央に集中することで、通常の c 面成長よりも高い確率で対消滅や反応し、ファセット成長領域で消滅しなかった貫通転位は、その後 c 面成長領域において分散するという、転位伝搬と低減のモデルを示した。

参考文献

- 1) K. Motoki, T. Okahisa, S. Nakahata, N. Matsumoto, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, M. Ueno, Y. Kumagai, A. Koukitu, and H. Seki, *J. Cryst. Growth*, 237-239, 912 (2002).
- 2) K. Motoki, T. Okahisa, R. Hirota, S. Nakahata, K. Uematsu, and N. Matsumoto, *J. Cryst. Growth*, 305, 377 (2007).
- 3) K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, *J. Cryst. Growth*, 221, 316 (2000).
- 4) A. Sakai, H. Sunakawa, and A. Usui, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2259 (1997).
- 5) Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, H. Sunakawa, K. Kobayashi, T. Ichihashi, and A. Usui, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, L1 (2003).
- 6) A. Usui, T. Ichihashi, K. Kobayashi, H. Sunakawa, Y. Oshima, T. Eri, and M. Shibata, *Phys. Status Solidi A* 194, 572 (2002).
- 7) H. Geng, H. Sunakawa, N. Sumi, K. Yamamoto, A. Atsushi, and A. Usui, *J. Cryst. Growth*, 350, 44 (2012).
- 8) T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Tomano, and S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L398 (1998).
- 9) S. J. Rosner, G. Girolami, H. Marchand, P. T. Fini, J. P. Ibbetson, L. Zhao, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 2035 (1999).
- 10) K. Yamane, T. Matsubara, T. Yamamoto, N. Okada, A. Wakahara, and K. Tadatomo, *J. Appl. Phys.*, 119, 045707 (2016).
- 11) K. Forghani, L. Schade, U. T. Schwarz, Frank Lipski, O. Klein, U. Kaiser, and F. Scholz, *J. Appl. Phys.*, 112, 093102 (2012).
- 12) X. Q. Shen, H. Matsuhata, T. Ide, and M. Shimizu, *J. Appl. Phys.* 111, 103529 (2012).
- 13) S. L. Rhode, M. K. Horton, W. Y. Fu, S.-L. Sahonta, M. J. Kappers, T. J. Pennycook, C. J. Humphreys, R. O. Dusane, and M. A. Moram, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 243104 (2015).
- 14) S. K. Mathis, A. E. Romanov, L. F. Chen, G. E. Beltz, W. Pompe, and J. S. Speck, *J. Cryst. Growth* 231, 371 (2001).
- 15) V. E. Bougrov, M. A. Odnoblyudov, A. E. Romanov, T. Lang, and O. V. Konstantinovp, *Phys. Status Solidi A* 203, 4, R25 (2006).

第5章 V ピットと反転ドメイン

5.1 緒言

第1章に記述した通り、HVPE 法はその高い成長率のため、厚膜 GaN 基板作製に適した成長法として知られている。HVPE での厚膜成長は通常 MOVPE で異種基板上に成長した GaN テンプレート上に行う[1,2]。HVPE により平滑な表面の GaN 層の成長は可能であるが[3,4]、成長条件によっては GaN 層表面に V 形状のピット(いわゆる V ピット)が形成されることが問題となっている[5,6]。V ピットはしばしば反転ドメインと関係すると報告されている[7-13]。N 極性の反転ドメインの成長率は周辺の Ga 極性の GaN より低い[7]ため、V ピットの形状は極性間の成長率の違いに起因すると考えられる。さらに、GaN 層と基板界面で反転ドメインが発生することが示唆されている[7-12]。したがって、反転ドメインの発生は不完全な基板準備のため[10,11]、または界面における多結晶粒子の形成が原因[14]と結論付けてられている。しかし、V ピット、反転ドメイン、およびその起点との関係はまだ詳細に報告されていない。本章では、V ピットが多く形成された HVPE 成長 GaN 層を使用して、V ピットと反転ドメインの起点の解明を試みた。MOVPE 法により堆積した *c* 面サファイア基板上の低温バッファ層上に、直接 HVPE 成長した GaN 層は、同一の成長条件にかかわらず V ピットが形成される場合と形成されない場合があった。GaN 層の評価は CMP、OM、SEM、EDS、TEM、CBED、HAADF-STEM と ABF-STEM を用いて行った。

5.2 V ピットが多く形成された HVPE 成長 GaN 層の成膜と観察

c 面サファイア基板上に MOVPE 法により堆積した低温バッファ層上に、HVPE 法により GaN 層を成長した。MOVPE 工程では、基板はサーマルアニーリングの後、460°C で低温バッファ層(厚さ約 30 nm)を堆積した。その後、HVPE 法により、NH₃ 8 slm 供給下で基板温度を 1040°C に上げ、V/III 比 10 にて GaN 層を 8 時間成長した。

OM と SEM 用の試料は表面および裏面研磨と CMP により作製した。CMP は、フェルトパッドおよびコロイダルシリカ懸濁液(武蔵野電子 COMPOL80)を使用した。SEM 観察は加速電圧 5 keV、EDS 分析は加速電圧 30 keV にて、日本電子 JSM-7800F システムを使用した。断面 TEM 試料は機械的研磨と Ar イオンミリングまたは FIB 加工により作製した。TEM および STEM 観察は球面収差補正装置付属の日本電子 JEM-2100F を使用し、加速電圧 120 keV で行った。HAADF および ABF-STEM 像はそれぞれ 49–130 と 11–21 mrad の取り込み角で収集した。高分解能 STEM 像は二次元ローパス FFT フィルターを使用してフィルター処理した。STEM 像と CBED パターンの計算は HREM 社製 xHREM ソフトウェアパッケージを用いた。

5.3 V ピットの起点

HVPE 成長 GaN 層の表面に形成された V ピットの SEM 像を図 5.1(a)に示す。V ピットは一般的に{1-101}ファセット面から構成される六角形逆ピラミッドが形成される[7-9]。本研究における V ピットでは、{1-101}と{11-22} ファセット面から構成される十二角形逆ピラミッド[13]であり、直径 200-400 μm と、ほぼ他の V ピットと会合するように観察されている。図 5.1(b)のように、個々の V ピットの底に暗い領域が観察され、類似の領域はほとんどの V ピットに認められた。V ピットの起点を調べるため、試料の表面と裏面を研磨し、SEM 観察を行った。研磨する前の V ピットの底の拡大表面 SEM 像を図 5.2(a)に、同じ V ピットを表面から研磨した面の SEM 像を図 5.2(b)に示す。V ピットの底に観察される暗い領域が表面研磨面では凹状に観察されている。一方、裏面研磨表面においては暗い領域に対応する形状が反転し凸状に観察されている(図 5.2(c))。サファイア基板、GaN 層、V ピットの位置関係と各 SEM 像の視点、観察方向を図 5.2(d)に示す。N 極性面は Ga 極性面よりも高い研磨レートを示すことが知られており、Ga 極性と N 極性の研磨レートの違いのため、研磨面において反転ドメインが凹状あるいは凸状の領域として観察できる[15]。つまり、Ga 極性の GaN 面において N 極性の反転ドメインは凹状となり、N 極性 GaN 面において Ga 極性の反転ドメインは凸状となっていると考えられる。V ピットの底を含む GaN 層の断面 TEM 像を図 5.3(a)に示す。V ピット下に $\langle 0001 \rangle$ に沿った 2 本のほぼ平行な線が観察される。これらの線の外側領域(ポイント 1 と 4)と内側領域(ポイント 2 と 3)の CBED パターンを図 5.3(b)-(e)に示す。これらの CBED パターンと計算によるパターンの比較により[16]、V ピット下に反転ドメインが存在し、2 つのほぼ平行線は反転ドメイン境界(inversion domain boundary; IDB)に相当すると判断できる。N 極性の反転ドメインの成長率が周囲の GaN よりも低いために V ピットが形成された[7]と考えられる。したがって、サファイア基板上の低温バッファ層付近から V ピットの下まで伸びる柱状の反転ドメインが存在すると結論付けることができる。

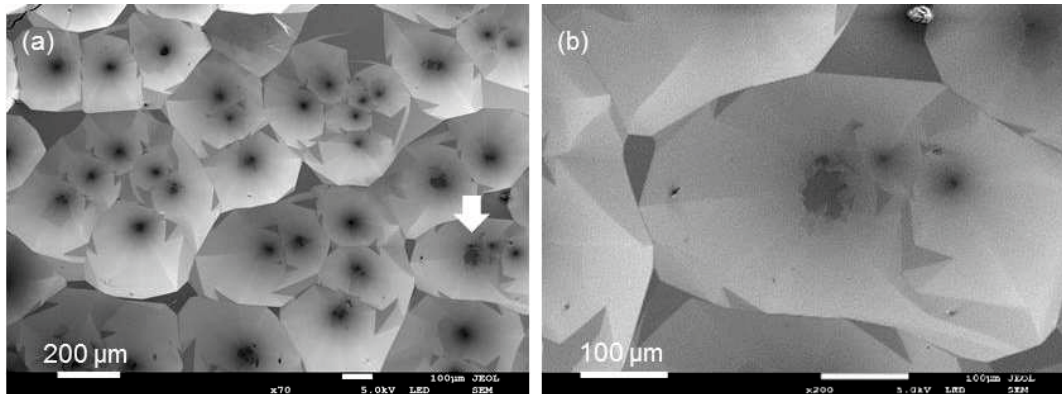


図 5.1 HVPE 成長 GaN 層の (a) 表面 SEM 像および (b) 白矢印部の拡大

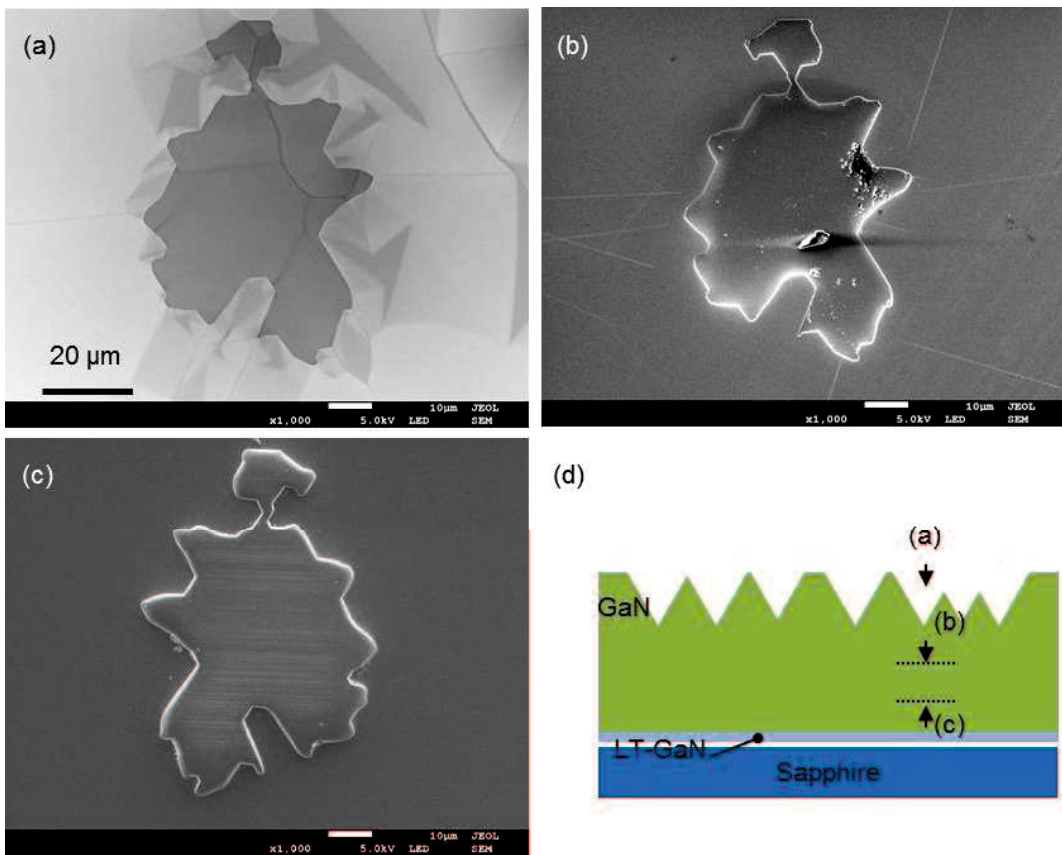


図 5.2(a) V ピットの底の拡大表面 SEM 像、(b) V ピット位置の表面研磨面の SEM 像、(c) 同じく裏面研磨面の SEM 像 (d) サファイア基板、GaN 層、V ピットの位置関係と各 SEM 像の視点、観察方向の断面模式図

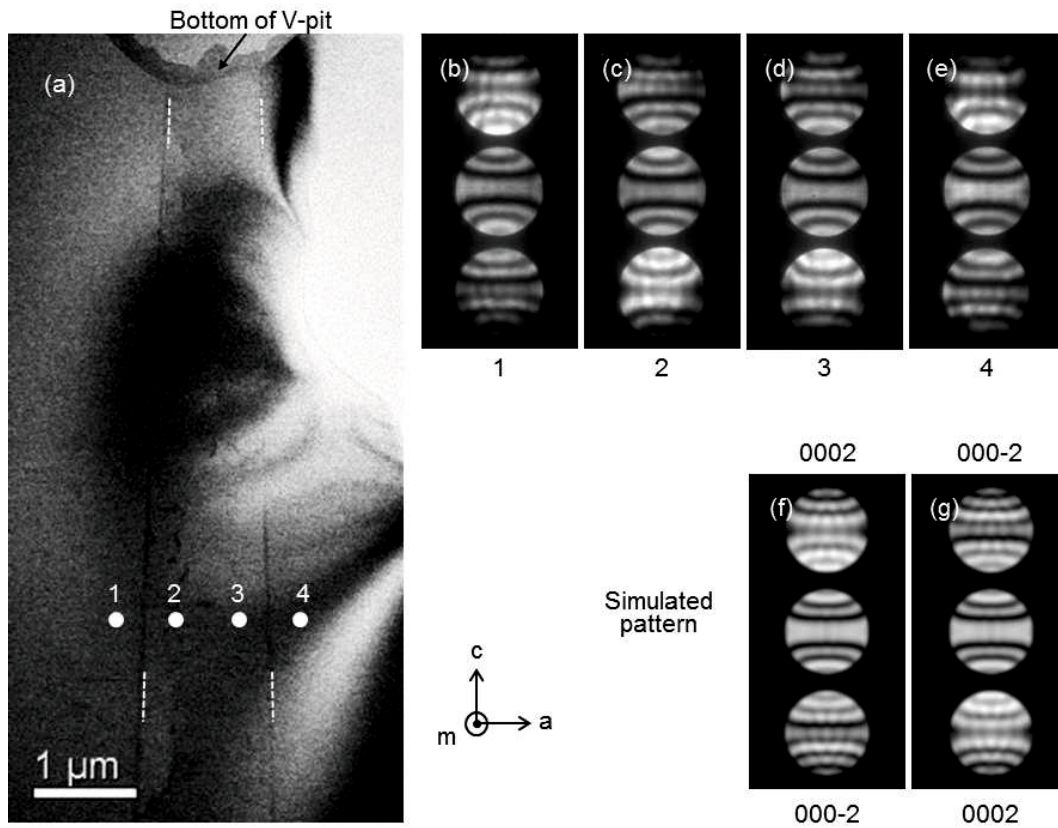


図 5.3 (a) V ピットの底を含む断面 TEM 像、 $\langle 0001 \rangle$ に沿って二本のほぼ平行な線が観察される (白点線はガイド) (b)–(e) CBED パターン、(b)と(e)は二本線の外側(分析点 1 と 4)、(c)と(d)は二本線の内側(分析点 2 と 3)、(f),(g) 計算パターン(試料厚み 119 nm)

5.4 反転ドメインの起点

柱状の反転ドメインの起点を明らかにするために、GaN 層の厚みが数 μm となるまで研磨した。同一視野の反射 OM 像と透過 OM 像を図 5.4 に示す。反射 OM 像において反転ドメイン (矢印で示す) は凹状の領域として観察されており、透過 OM 像ではその下に暗い粒子が観察されていることが分かる。このような粒子の組成を SEM-EDS により調べた。粒子が露出するまで表面研磨した GaN 層の透過 OM 像を図 5.5(a) に示す。上記粒子は図中の矢印で示される暗点に対応する。同じ領域の EDS マップを図 5.5(b)–(d) に示す。EDS マップより、上記粒子と同じ分布を示すのは C と Si のみであった。このことから、C と Si を含む二種類の粒子が反転ドメインの下に存在すると考えられる。

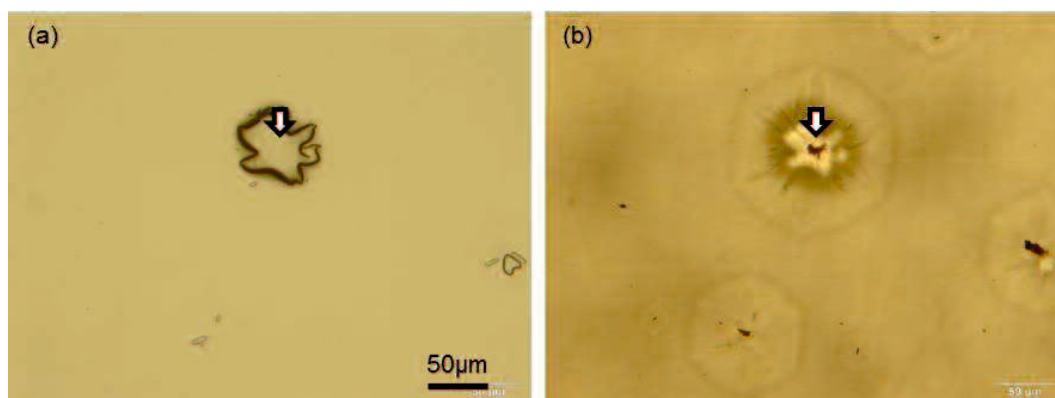


図 5.4 サファイア基板付近まで表面を研磨した GaN 層の (a) 反射 OM 像および (b) 透過 OM 像

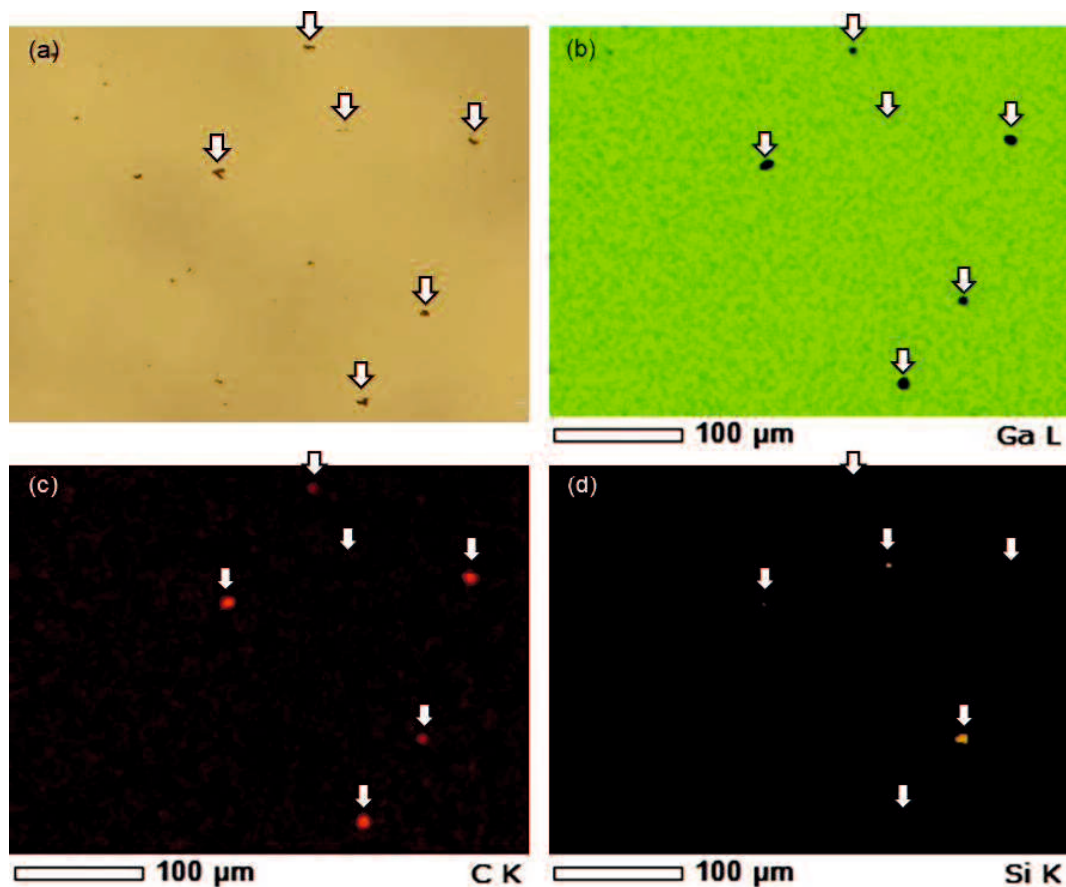


図 5.5 サファイア基板付近まで表面を研磨した GaN 層の (a) 透過 OM 像、(b) Ga、(c) C、(d) Si の EDS マップ

低温バッファ層上に存在する Si 含有粒子の断面 TEM 像を図 5.6(a)に示す。この粒子は図 5.6(b)に示す電子回折パターンにより $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と同定できた。一方、基板界面近傍の C 粒子の断面 TEM 像を図 5.7(a)に示す。粒子の電子回折パターンは図 5.7(b),(c)に示すように、黒鉛の(10-10)と(0002)のスポットが認められたことから、黒鉛系炭素粒子と考えられる。図 5.8(b)–(d)に示す CBED 結果より、粒子上に反転ドメインが存在することが確認された。さらに、反転ドメインの上部に研磨面の凹状部が対応していることも分かる(図 5.8(a))。これらの異物粒子は HVPE 炉の構成物に起因すると予想される。 Si_3N_4 は劣化した石英チャンバー表面から飛来した石英由来の粒子と NH_3 の反応により窒化したものが、低温バッファ層上に形成されたと推定される。同様に、黒鉛系炭素粒子はガスの流れによって、劣化したカーボンノズルから飛来したと推察される。HVPE 炉構成物の劣化機構は明らかになっておらず、また詳細な報告はなされていない。また、低温バッファ層が有する数 nm オーダーの表面粗さはミクロンオーダーの異物が付着しやすくなることが知られている[17–19]。図 5.7(a)において、黒鉛系炭素粒子が低温バッファ層から離れて観察されているのは、本断面以外の箇所で低温バッファ層と接触していたた

めと推察される。

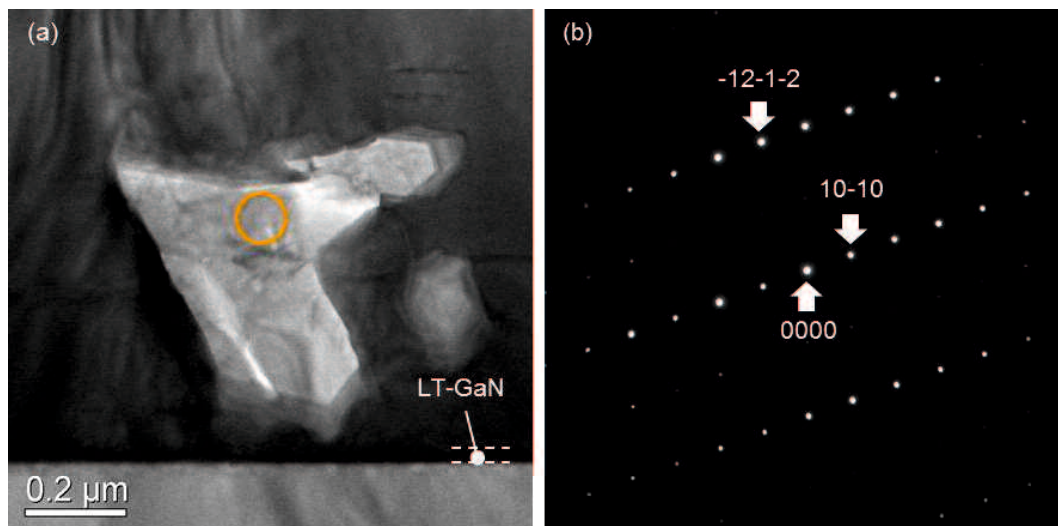


図 5.6 (a) 低温バッファ層上に存在する Si 含有粒子の断面 TEM 像、(b) TEM 像中に丸で示した箇所の電子回折パターン

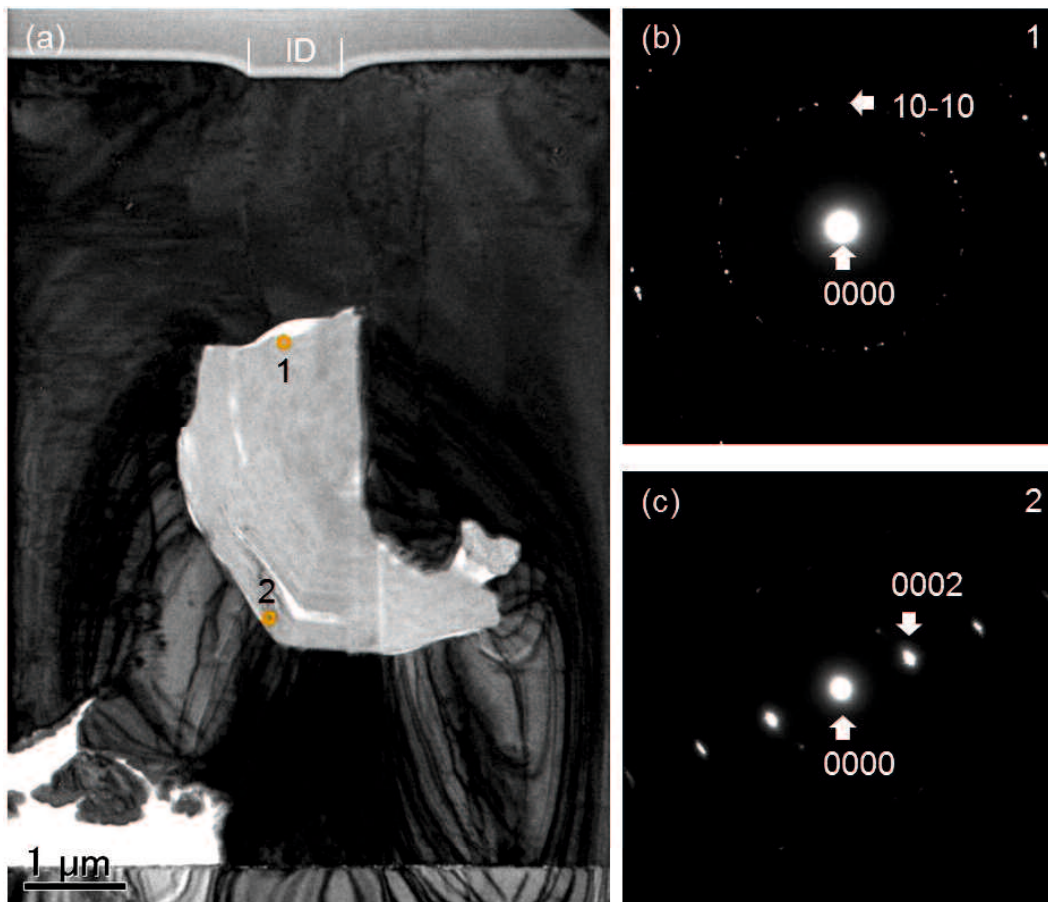


図 5.7 (a) 基板界面近傍の C 粒子の断面 TEM 像、(b),(c) TEM 像中の丸 1 と丸 2 に対応する電子回折パターン

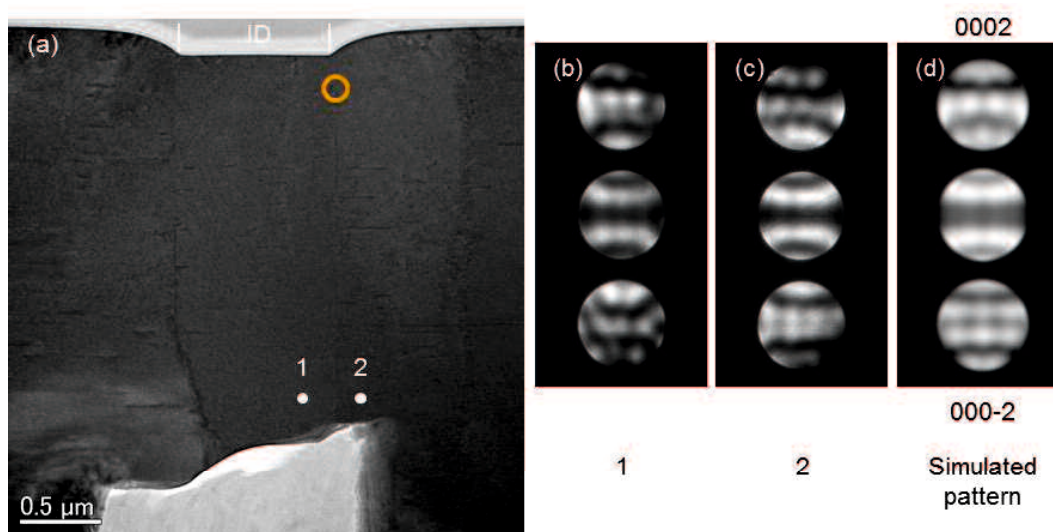


図 5.8 (a) 黒鉛系炭素粒子直上 GaN 層の断面 TEM 像、(b),(c) TEM 像中の分析点 1, 2 に対応する CBED パターン、(d) 計算パターン(試料厚み 57 nm)

5.5 反転ドメインの発生機構と反転ドメイン境界の解析

ここで、異物粒子からの反転ドメイン発生機構について考える。Si 原子が吸着することにより Ga 極性表面の極性反転の効果が報告されている[20]。図 5.9(a)に示すように、Si 終端された表面への N 層の形成はエネルギー的に安定だとされている。結果として、 Si_3N_4 粒子に起因する Si 不純物が反転ドメインの形成を誘発すると推測される。一方、図 5.9(b)に示すように、黒鉛上への N 極性 GaN のエピタキシャル成長が報告されている[21]。本研究においては、反転ドメイン下の炭素粒子は多結晶で、黒鉛の基底面ではなく端面に反転ドメインが形成されている。多結晶黒鉛炭素の端面の原子配列は黒鉛の基底面のそれとは異なるが、 NH_3 への暴露による黒鉛の端面への N が取り込まれるという報告があり[22]、N 終端基底面と同様の働きをする可能性がある。異物粒子と反転ドメインの界面は GaN の晶帯軸に平行ではなかったため、これらの界面の高分解能観察はできなかった。

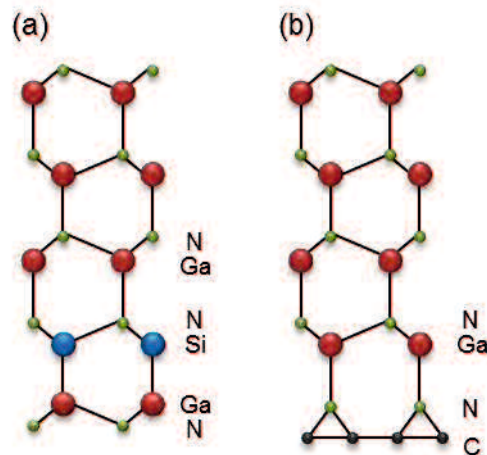


図 5.9 (a) Si 吸着粒子による反転ドメイン発生、(b) グラフェン上の N 極性 GaN の模式図

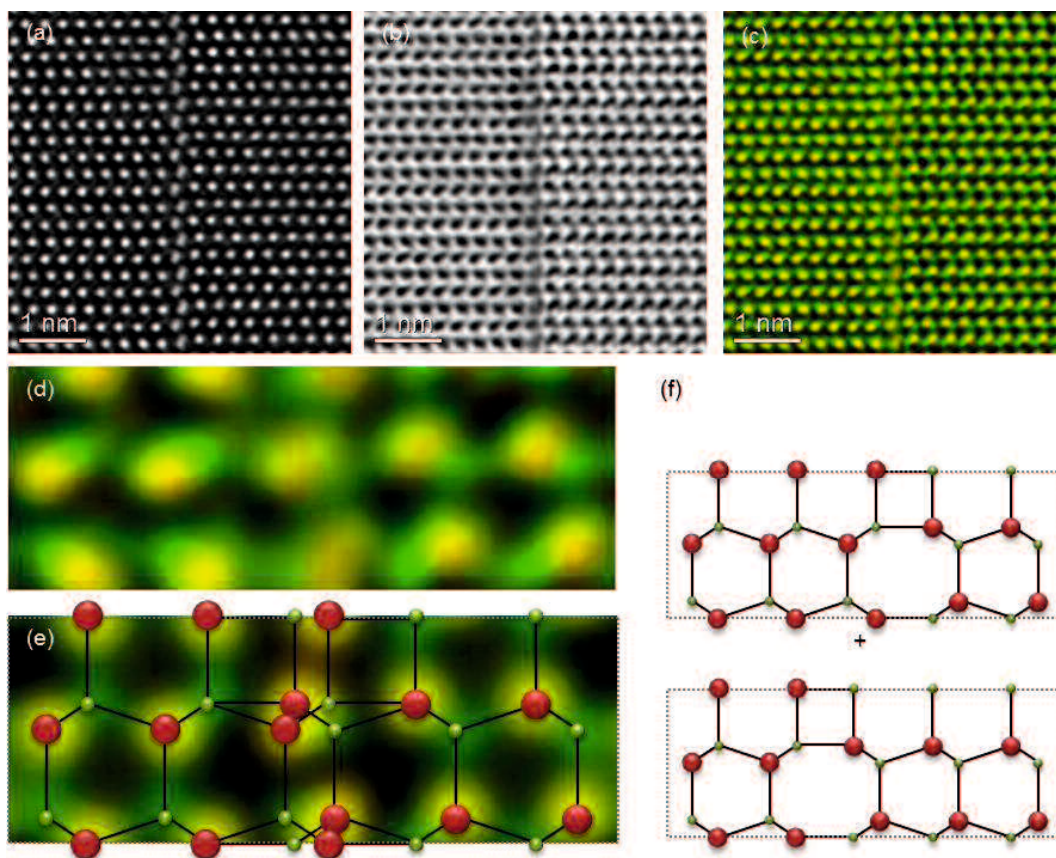


図 5.10 反転ドメインを含む GaN 層(図 2.8(a)中丸印)の (a) 高分解能 HAADF-STEM 像、(b) ABF STEM 像、(c) HAADF-STEM 像と強度反転した ABF STEM 像の合成像、(d) 合成像の反転ドメインの拡大、(e) 計算像と対応する原子構造モデル、(f) シフトして観察方向に重なった IDB*タイプの原子構造モデル

図 5.8(a)中の丸で示す領域において、高分解能 STEM を用いて反転ドメイン境界の存在を確認した。HAADF-STEM 像を図 5.10(a)に、ABF-STEM 像を図 5.10(b)に示す。HAADF-STEM 像内の明るいスポットは観察方向に沿った Ga 原子列の位置に対応する[23–25]。一方、ABF-STEM 像中の暗いスポットは Ga 原子列と N 原子列の位置に対応する[26–28]。HAADF-STEM 像を赤で、強度を反転させた ABF-STEM 像を緑での合成した像を図 5.10(c)に示す。この合成像において、Ga 原子列は赤+緑の黄色で、N 原子列は緑色となることが期待される。合成像より、反転ドメイン境界の右側は Ga 極性 GaN、左側は N 極の GaN ということが分かる。合成像の拡大を図 5.10(d)に示す。反転ドメイン境界の原子配列は、報告されているもの[29–32]では説明できず、より複雑と考えられた。解析の結果、IDB*タイプの構造[29]が観察方向にシフトして 2 つ重なっていると解釈した。IDB*タイプの構造は 4 配位と 8 配位の結合からなるが、Ga-Ga や N-N の結合はない。推定された反転ドメイン境界の原子配列と計算像を重ねて図 5.10(e)に示す。計算像は実験像に近いことから推定したモデルは妥当と考えられる。すなわち、

報告されているようにエネルギー的に安定で電氣的に不活性な IDB*タイプが観察方向に沿って斜めまたはギザギザに重なっていることが示唆される。

以上より、反転ドメインがサファイア基板上に形成された低温バッファ層状に存在する粒子から発生し、N 極性の反転ドメインの成長率が周囲の Ga 極性の GaN からのより低いため、柱状の反転ドメインに由来して V ピットが形成されると結論される。

5.6 総括

本章では、HVPE 成長 GaN 層における V ピットと反転ドメインの形成、および異物粒子との関係について述べた。

低温バッファ層上に存在にする異物に起因する柱状の反転ドメインと、この反転ドメインを伴う V ピットの起点を、CMP、OM、SEM、TEM、および STEM を使用して調査した。Ga 極性と N 極性の研磨レートの差を利用して反転ドメインを可視化することにより、サファイア基板付近から V ピットの下まで伸びる柱状の反転ドメインが存在し、V ピットはこの反転ドメインを起点として発生していることが分かった。反転ドメインは TEM-CBED により確認した。

柱状反転ドメインの起点には C や Si を含む異物粒子が存在した。反転ドメインの下に存在する α - Si_3N_4 粒子と黒鉛系炭素粒子を確認した。このような粒子は HVPE 炉の構成物に起因し、低温バッファ層表面に付着しやすいと考えられた。同一の成長条件にかかわらず V ピットが形成される場合と形成されない場合があることは HVPE 炉のメンテナンス状態に起因すると推察され、反転ドメインと V ピットを発生させることなく HVPE 成長で厚く平坦な GaN 基板を成長させるには、異物粒子の発生が少ない材質の構成物を用い、異物粒子の発生を防ぐために適切に HVPE チャンバーを維持する必要があると考えられる。

Si_3N_4 粒子に起因する Si 原子が Ga 極性表面吸着することや、炭素粒子の表面に取り込まれた N が反転ドメインを誘発すると推定された。反転ドメイン境界の HAADF および ABF-STEM 観察により、エネルギー的に安定で電氣的に不活性な IDB*タイプが、観察方向に沿って斜めまたはギザギザに重なっていることが示唆された。

参考文献

- 1) E. Valcheva, T. Poskova, M. V. Abrashev, P. A. O. Persson, P. P. Paskov, E. M. Goldys, R. Beccard, M. Heuken, and B. Monemar, *Mater. Sci. Eng. B* **82**, 35 (2001).
- 2) V. Darakchieva, T. Paskova, P. P. Paskov, B. Monemar, N. Ashkenov, and M. Schubert, *Phys. Status Solidi A* **195**, 516 (2003).
- 3) K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita, and S. Nagao, *J. Cryst. Growth* **311**, 3011 (2009).
- 4) K. Yamane, M. Ueno, H. Furuya, N. Okada, and K. Tadatomo, *J. Cryst. Growth* **358**, 1 (2012).
- 5) E. Richter, M. Gründer, C. Netzel, M. Weyers, and G. Tränkle, *J. Cryst. Growth* **350**, 89 (2012).
- 6) W. Lee, H. J. Lee, S. H. Park, K. Watanabe, K. Kumagai, T. Yao, J. H. Chang, and T. Sekiguchi, *J. Cryst. Growth* **351**, 83 (2012).
- 7) Z. Liliental-Weber, Y. Chen, S. Ruvimov, and J. Washburn, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2835 (1997).
- 8) H. K. Cho, J. Y. Lee, and G. M. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1370 (2002).
- 9) H. Li, T. Wang, Y. Lacroix, N. Jiang, and S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L 1254 (2001).
- 10) B. Łuczniak, B. Pastuszka, J. L. Weyher, G. Kamler, I. Grzegory, and S. Porowski, *Phys. Status Solidi C* **6**, S297 (2009).
- 11) J. L. Weyher, B. Łuczniak, I. Grzegory, J. Smalc-Koziorowska, and T. Paskova, *J. Cryst. Growth* **312**, 2611 (2010).
- 12) B. Pécz, Z. Makkai, M. A. di Forte-Posson, F. Huet, and R. E. Dunin-Borkowski, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1529 (2001).
- 13) E. Richter, U. Zeimer, F. Brunner, S. Hagedorn, M. Weyers, and G. Tränkle, *Phys. Status Solidi C* **7**, 28 (2010).
- 14) Y. Han, M. Caliebe, M. Kappers, F. Scholz, M. Pristovsek, and C. Humphreys, *J. Cryst. Growth* **415**, 170 (2015).
- 15) P. R. Tavernier, T. Margalith, L. A. Coldren, S. P. DenBaars, and D. R. Clarke, *Solid St.* **5**, G61 (2002).
- 16) J. Jasinski and Z. Liliental-Weber, *J. Electro. Mater.* **31**, 429 (2002).
- 17) M. Sumiya, N. Ogusu, Y. Yotsuda, M. Itoh, and S. Fuke, *J. Appl. Phys.* **93**, 1311–1319 (2003).
- 18) K. Hoshino, N. Yanagita, M. Araki, and K. Tadatomo, *J. Cryst. Growth* **298**, 232 (2007).
- 19) J. Katainen, M. Paaanen, E. Ahtolaa, V. Poreb, and J. Lahtinen, *J. Colloid Interface Sci.* **304**, 524 (2006).
- 20) A. L. Rosa and J. Neugebauer, *Surf. Sci.* **600**, 335 (2006).
- 21) A. Ishii, T. Tatani, and K. Nakada, *Status Solidi C* **8**, 1585 (2010).
- 22) E. J. Biddinger and U. S. Ozkan, *J. Phys. Chem. C* **114**, 15306 (2010).

- 23) N. Shibata, S. J. Pennycook, T. R. Gosnell, G. S. Painter, W. A. Shelton, and P. F. Becher, *Nature* **428**, 730 (2004).
- 24) J. P. Buban, K. Matsunaga, J. Chen, N. Shibata, W. Y. Ching, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, *Science* **311**, 212 (2006).
- 25) T. Matsubara, K. Sugimoto, N. Okada, and K. Tadamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 045501-1 (2016).
- 26) E. Okunishi, I. Ishikawa, H. Sawada, F. Hosokawa, M. Hori, and Y. Kondo, *Microsc. Microanal.* **15**, 164 (2009).
- 27) S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, and Y. Ikuhara, *Ultramicroscopy* **110**, 903 (2010).
- 28) Y. Kotaka, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 133107-1 (2012).
- 29) J. E. Northrup, J. Neugebauer, and L. T. Romano, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 103 (1996).
- 30) V. Potin, P. Ruterana, and G. Nouet, *J. Appl. Phys.* **82**, 2176 (1997).
- 31) J. L. Rouviere, M. Arlery, B. Daudin, G. Feuilet, and O. Briot, *Mater. Sci. Eng. B* **50**, 61 (1997).
- 32) G. P. Dimitrakopoulos, P. Komninou, J. Kioseoglou, T. Kehagias, E. Sarigiannidou, A. Georgakilas, G. Nouet, and T. Karakostas, *Phys. Rev. B* **64**, 245325-1 (2001).

第 6 章 結論

6.1 本論文の総括

本研究において得られた知見を総括すると以下の通りとなる。

- (1) 低温バッファ層のモザイク構造において、空間的なツイスト分布の可視化に成功し、堆積したままの低温バッファ層の個々の結晶粒が隣接する結晶粒とツイスト角の相関関係を持つ傾向があることを明らかにした。
- (2) アニール処理により、低温バッファ層の結晶粒界両側の積層シーケンスは類似することが分かった。積層シーケンスの違いは平面 STEM 像の像コントラストの違いとしても表れることが確認された。
- (3) 積層欠陥領域を起点とした刃状貫通転位について解析した結果、フランク部分転位で発生したウルツ鉱構造の変位を、周囲のウルツ鉱構造に対して変位したウルツ鉱構造を付随した貫通転位として開放することで、変位構造は緩和すると考えられた。貫通転位は積層欠陥領域のような不完全結晶から完全なウルツ鉱構造への移行により生成すると考えられる。
- (4) 成長初期におけるアイランド同士の会合を起点とする貫通転位の発生では、積層シーケンスの不整合により生じたらせん成分が、基底面の挿入により消失し、刃状転位の成分のみ貫通転位として伝搬していると推察される。成長初期におけるアイランド同士の会合では、モザイク構造のチルトやツイストにより貫通転位が生成すると考えられている。それらに加えて本章のように積層シーケンスの不整合が貫通転位を生成することが確認された。
- (5) 低温バッファ層は不完全結晶として存在することで、サファイアと GaN の格子不整合を緩和し、上部の完全なウルツ鉱構造へ基板の方位情報を伝達する役割を果たしており、完全結晶に移行する際に最低限の貫通転位を生成していると考えられることができる。
- (6) MOVPE と HVPE によって成長した GaN 層における貫通転位芯構造とその挙動について調査した。貫通転位は c 軸方向から m 軸方向と a 軸方向の両方に傾いており、より厚い GaN 層試料において貫通転位がより傾斜していると考えられた。
- (7) 過去に報告されている貫通転位芯に加えて、転位芯付近に余分な像コントラストを見出し、これは刃状転位における余分な変位に起因すると考えられた。従来の刃状転位芯

構造から変位を伴う構造への変化は貫通転位の傾斜と関係すると推定された。

- (8) 刃状貫通転位はキンクに基底面らせん転位を伴うこと a 軸方向に傾いていると結論した。貫通転位の伝搬方向の傾斜の原因としては、成長表面におけるステップバンチングの影響が考えられた。
- (9) ELO 法を用いて HVPE 成長した GaN について、三方向の CL 評価可能な研磨面を作製し、三次元的 CL イメージングを行うことにより、貫通転位と基底面転位の両方について、三次元な転位密度の分布を得た。貫通転位は c 面成長領域において c 軸方向に向かって伝搬し、 c 面成長領域とファセット成長領域の界面で曲がり、ファセット成長領域中央に集中することで、通常の c 面成長よりも高い確率で対消滅や反応し、ファセット成長領域で消滅しなかった貫通転位はその後 c 面成長領域において分散するという、転位伝搬と低減のモデルを示した。これらから、ファセット成長を長く続ける成長モードを選択することでさらなる転位低減が可能と予想される。
- (10) SEM-CL から貫通転位密度を、STEM から転位種の割合を求めて貫通転位種密度を算出したところ、ELO 法を用いていない試料に比較して、ELO 法では混合転位((a+c)-type)が優先的に低減されていることが分かった。
- (11) HVPE 成長 GaN 層における V ピットと反転ドメインの形成、および異物粒子との関係を調査した。Ga 極性と N 極性の研磨レートの差を利用して反転ドメインを可視化することにより、サファイア基板付近から V ピットの下まで伸びる柱状の反転ドメインが存在し、V ピットはこの反転ドメインを起点として発生していることが分かった。
- (12) 柱状反転ドメインの起点に α -Si₃N₄ 粒子と黒鉛系炭素粒子を確認した。このような粒子は HVPE 炉の構成物に起因し、低温バッファ層表面に付着しやすいと考えられた。同一の成長条件にかかわらず V ピットが形成される場合と形成されない場合があることは HVPE 炉のメンテナンス状態に起因すると推察された。
- (13) Si₃N₄ 粒子に起因する Si 原子が Ga 極性表面吸着することや、炭素粒子の表面に取り込まれた N が反転ドメインを誘発すると推定された。
- (14) 反転ドメイン境界はエネルギー的に安定で電氣的に不活性な IDB*タイプが、[11-20]に沿って斜め、またはギザギザに重なっていることが示唆された。

謝辞

本研究は山口大学大学院創成科学研究科教授 只友一行先生のご指導のもとに行われたものであります。本論文をまとめるにあたり、終始懇切なご指導とご教示を賜りましたことに深く感謝の意を表します。

本研究の遂行および本論文をまとめるにあたり、終始丁寧なご指導とご助言を頂いた山口大学大学院創成科学研究科助教 岡田成仁先生に心より感謝申し上げます。

本論文審査において、貴重なご指導とご助言を頂いた山口大学大学院創成科学研究科教授 小松隆一先生、同教授 小柳剛先生、同教授 山田陽一先生に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、適切なお助言を頂いた大阪大学大学院基礎工学研究科教授 酒井朗先生、豊橋技術科学大学電気電子情報系助教 山根啓輔先生、東北大学金属材料研究所助教 谷川智之先生、山口大学工学部電気電子工学科技術専門職員の河本直哉先生、学術研究員の井本良氏、幸康一郎氏に深く感謝申し上げます。

本研究をまとめる機会を与えて頂き、深いご理解とご支援を頂いた株式会社 UBE 科学分析センターの分析部門長 柏木公一氏、技術戦略部長 正田薫氏に深く感謝申し上げます。

共に研究に励み多くのご協力とご助言を頂いた山口大学大学院創成科学研究科只友研究室の皆様心から感謝致します。

最後に、本研究は株式会社 UBE 科学分析センター形態分析研究室の皆様の深いご理解とご協力があったて遂行できましたこと、深く感謝致します。

研究業績

発表論文

- (1) T. Matsubara, K. Sugimoto, N. Okada, and K. Tadamoto
“Atomic-scale investigation of structural defects in GaN layer on c-plane sapphire substrate during initial growth stage”,
Japanese Journal of Applied Physics, 55, 045501 (2016).
- (2) K. Yamane, T. Matsubara, T. Yamamoto, N. Okada, A. Wakahara, and K. Tadamoto
“Origin of lattice bowing of freestanding GaN substrates grown by hydride vapor phase epitaxy”,
Journal of Applied Physics, 119, 045707 (2016)
- (3) T. Matsubara, Y. Denpo, N. Okada, K. Tadamoto
“V-shaped pits in HVPE-grown GaN associated with columnar inversion domains originating from foreign particles of α -Si₃N₄ and graphitic carbon”
Micron, 94, 9 (2017)
- (4) T. Matsubara, S. Goubara, K. Yukizane, R. Inomoto, N. Okada, K. Tadamoto
“Visualization of dislocation behavior in HVPE-grown GaN using facet controlling techniques”
Physica Status Solidi B, 254, 1600716 (2017)
- (5) T. Matsubara, K. Sugimoto, S. Goubara, R. Inomoto, N. Okada, K. Tadamoto
“Direct observation of inclined a-type threading dislocation with a-type screw dislocation in GaN”
Journal of Applied Physics, 121, 185101 (2017)

国際発表会議

- (1) T. Matsubara, K. Sugimoto, N. Okada, and K. Tadamoto
“Transmission electron microscopy study on origin of threading dislocations in GaN layer grown on patterned sapphire substrate”
Micromechatronics for Information and Precision Equipment (MIPE2015), WeC-2-1, Kobe International Conference Center, Kobe, Japan, June 2015.
- (2) T. Matsubara, K. Sugimoto, N. Okada, and K. Tadamoto
“Transmission electron microscopy study on atomic arrangements at origin of threading dislocations at initial stages of GaN growth”
The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-6), We-B36, Act City Hamamatsu, Hamamatsu, Japan, November 2015.
- (3) T. Matsubara, S. Goubara, K. Yukizane, R. Inomoto, N. Okada, and K. Tadamoto
“Visualization of Dislocation Behavior in HVPE-Grown GaN Using Facet Controlling Technique”
International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2016), A2.10.06, Hilton Orlando Lake Buena Vista, Florida, USA, October 2016.
- (4) S. Goubara, K. Yukizane, N. Akita, T. Matsubara, K. Yamane, R. Inomoto, N. Okada, and K. Tadamoto
“Bulk GaN Substrate with Overall Dislocation Density in the Order of $10^4 - 10^5/\text{cm}^2$ ”
International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2016), A2.10.06, Hilton Orlando Lake Buena Vista, Florida, USA, October 2016.
- (5) N. Okada, H. Ikeuchi, N. Morishita, T. Matsubara, T. Tanikawa, K. DoHun, M. Imanishi, M. Imade, Y. Mori, and K. Tadamoto

“Evaluation of stacking faults free semipolar {11-22} GaN substrate grown by Na-flux point seed technique”

International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS12), A4.2, Strasbourg Convention Center, France, July 2017.

- (6) N. Okada, K. Yamane, T. Matsubara, S. Goubara, H. Ihara, K. Yukizane, T. Ezaki, S. Fujimoto, and K. Tadatomo

“HVPE-grown GaN substrate with overall low dislocation density and relation between lattice bowing and defects”

International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS12), A1.1, Strasbourg Convention Center, France, July 2017.

- (7) T. Matsubara, K. Yukizane, N. Akita, T. Ezaki, S. Fujimoto, T. Tanikawa, R. Inomoto, N. Okada, and K. Tadatomo

“Dislocation behavior in HVPE-grown GaN using facet-controlling and flattening growth technique”

29th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS 2017), TuP-64, Shimane prefectural Convention Center, Matsue, Japan, August 2017.

国内学会発表

- (1) 松原 徹, 杉本 浩平, 岡田 成仁, 只友 一行

“サファイア基板上に低温成長した GaN バッファ層の TEM 評価”

2015 年第 62 回応用物理学会春季学術講演会、12p-B1-22、東海大学、神奈川県 (2015 年 3 月)

- (2) 松原 徹、杉本 浩平、河原 慎、岡田 成仁、只友 一行

“TEM による GaN 層中の転位芯における原子位置解析”

2016 年第 63 回応用物理学会春季学術講演会、20p-H113-9、東京工業大学、東京都 (2016 年 3 月)

- (3) 河原 慎、行實 孝太、松原 徹、板垣 憲広、岡田 成仁、山根 啓輔、只友 一行

“ハイドライド気相成長における GaN 選択成長のファセット形状のストライプマスク周期依存性”

2016 年第 63 回応用物理学会春季学術講演会、19a-H121-4、東京工業大学、東京都 (2016 年 3 月)

- (4) 岡田 成仁、行實 孝太、河原 慎、松原 徹、只友 一行

“HVPE 法におけるファセット成長を介した埋め込み成長の全面低転位化機構”

2016 年第 8 回窒化物半導体結晶成長講演会、Mo-16、京都大学、京都府 (2016 年 5 月)

- (5) 松原 徹、河原 慎、行實 孝太、井本 良、岡田 成仁、只友 一行

“ファセット制御ハイドライド気相成長法により作製した GaN における転位密度の可視化”

2016 年第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、13p-A21-11、朱鷺メッセ、新潟県 (2016 年 9 月)

- (6) 松原 徹、杉本 浩平、河原 慎、岡田 成仁、只友 一行

“STEM による GaN 層中の貫通転位芯の解析”

- 2016 年第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、14p-A21-7、朱鷺メッセ、新潟県 (2016 年 9 月)
- (7) 河原 慎、行實 孝太、松原 徹、板垣 憲広、井本 良、岡田 成仁、只友 一行
“HVPE 法による GaN の選択成長におけるマスク幅依存性とファセット形成メカニズム”
2016 年第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、13p-A21-13、朱鷺メッセ、新潟県 (2016 年 9 月)
- (8) 行實 孝太、河原 慎、在田 直起、松原 徹、井本 良、岡田 成仁、只友 一行
“ハイドライド気相成長法を用いた全面低転位 GaN 基板の作製”
2016 年第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、13p-A21-12、朱鷺メッセ、新潟県 (2016 年 9 月)
- (9) 松原 徹、杉本 浩平、河原 慎、井本 良、岡田 成仁、只友 一行
“GaN 層中の傾斜した貫通転位芯構造の解析”
2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会、15p-503-16、パシフィコ横浜、神奈川県 (2017 年 3 月)
- (10) 行實 孝太、河原 慎、藤本 怜、松原 徹、井本 良、岡田 成仁、只友 一行
“HVPE 法によるファセット制御を用いた GaN 成長のマスクパターン依存性”
2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会、17a-503-10、パシフィコ横浜、神奈川県 (2017 年 3 月)
- (11) 在田 直起、松原 徹、行實 孝太、井本 良、岡田 成仁、只友 一行
“HVPE によるファセット制御成長を行った GaN の転位種の評価”
2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会、17a-503-10、パシフィコ横浜、神奈川県 (2017 年 3 月)