

a面, c面サファイア基板上AlNバッファ層の島密度とGaN層の結晶品質*1

奥野 浩司 *2

Crystal Quality of GaN Films and Island Density of AlN Buffer Layer Grown on a- and c-Sapphire Substrate*1

Koji Okuno*2

要 旨

現在のGaN系白色LEDは、1986年に開発された低温バッファ層によって格子不整合差16%となるサファイア基板上に高品質GaN成長層が実現したことによって発展してきた。GaN系LEDの光出力改善にはGaN結晶層の高品質化が求められる。サファイア基板上GaN層の結晶品質は低温バッファ層によって大きく改善したものの、GaN層中には未だに約 10^9cm^{-2} もの貫通転位と呼ばれる結晶欠陥が存在し、LEDの光出力向上を妨げている。その為、現在においても転位密度を如何に低減するのかが重要課題の一つとして注目されている。

本報告では、サファイア基板上に高品質GaN層を得る為の成長メカニズムを明らかとすることを目的に、(11-20)a面と(0001)c面サファイア基板上に成長したGaN成長層の結晶品質の違いに着眼し、a面とc面サファイア基板上のAlNバッファ層と成長初期のGaN層の成長モードについて比較検証を行った。その結果、サファイア基板上に高品質GaN薄膜を得る為には、AlNバッファ層の結晶島密度を小さくする必要があり、その為にはAlNバッファ層の固相成長をアニール条件によって制御し、AlN結晶島サイズを大きくすることが重要であることを明らかとした。

Abstract

Low temperature buffer layer technique have enabled high quality GaN films to be grown on a sapphire substrate, which have large (16%) lattice mismatch, and have led to the present development of GaN-based white light emitting diodes (LEDs). Increasing the light output power of LED requires improving crystal quality of GaN films. Although GaN films on sapphire substrate were greatly improved by the buffer layer technique, GaN films still contain threading dislocation density as high as 10^9cm^{-2} , which impede improvement of output power. Therefore, threading dislocation reduction in GaN films is still a major issue.

In this paper, to clarify growth mechanism to achieve high quality GaN films, AlN buffer layer and initial growth mode of GaN films grown on (11-20)a-plane and (0001)c-plane sapphire substrate have been investigated and compared. Results show that it is important to control the solid phase epitaxy of AlN buffer layers by annealing, and that increasing the size of AlN islands is essential for realization of high-quality GaN films.

*1 本論文内容は、Physica Status Solidi (C) 10 (2013) 369 に掲載された論文の内容である。

*2 Koji Okuno オプトE第1技術部 E1技術室

1. はじめに

GaN系白色LEDは低消費電力・長寿命という特徴から、液晶バックライトの光源に使用され、照明用の光源として開拓された。これは、デバイス構造作製可能な原子的に平坦なGaN結晶層が格子不整合差16%となるサファイア基板上に実現し、高い発光効率を持つLEDが実現したためである¹⁾。一般的に高品質な結晶を得るためには、格子整合する基板を用いることが原則である。それは、基板と結晶層の格子定数が異なると成長層には圧縮又は引張歪が生じ、蓄積された弾性歪エネルギーを開放する為に転位などの結晶欠陥を発生させ、結晶層の品質を低下させるからである。従って、AlGaAsやGaP、ZnSeなどの結晶はそれらのバルク基板、又は格子不整合差の小さいヘテロ(異種)基板を用いて結晶成長が行われる。しかし、GaNはNの解離蒸気圧が高くバルク基板の作製が困難であったこと、格子定数の似通ったヘテロ基板が存在しないことから、格子整合しない基板、すなわちサファイアやSiC、GaAs等のヘテロ基板を使用せざるを得なかった。その中でサファイア基板は、高温で原料のNH₃に対する耐性が良いこと、比較的安価・大口径が得られやすいことといった理由から一般的に用いられた。大きな格子不整合差により実現不可能と呼ばれていたサファイア基板上高品質GaN結晶層は、1986年赤崎勇教授を中心としたグループによって開発された低温堆積緩衝層技術(以後、「バッファ層」と呼ぶ)によって実現し、低温バッファ層は現在の青色LEDの成功を導いたブレイクスルー技術となった¹⁾。高品質GaN層の実現により、GaN層のp型化、InGaNを用いたダブルヘテロ構造といった青色LEDの実用化に必要な不可欠な技術が次々に成功し、豊田合成では1995年に高光度青色LEDの商品化が実現した。以後、青色LEDは目覚ましい発展を遂げ、現在に至っては我々の生活に必要な不可欠なデバイスとして浸透している。

GaN系LEDの高光度化にはGaN結晶層の高品質化が求められる。サファイア基板上GaN層の結晶品質は低温バッファ層によって大きく改善したものの、GaN層中には未だに約 $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ もの貫通転位と呼ばれる結晶欠陥が存在する。その為、現在においても転位密度を如何に低減するのかが中心的課題の一つとして議論が

続いている²⁾。

貫通転位を低減させる方法としては、ホモ(同種)基板であるGaN基板の使用が最も有望視されるが³⁻⁵⁾、コストや量産性の点で課題が多く、普及にはまだ時間を要する。大きな格子不整合差となるサファイア基板上への高光度LEDの実現はGaN系半導体以外に前例が無く、安価且つ大口径が得られるヘテロ基板上に高品質GaN層を実現させることはLEDの更なる普及において非常に重要である。従って、バッファ層はヘテロ基板上GaN成長に必須技術であり、貫通転位はヘテロ基板上に最初に堆積するバッファ層で形成されることから、貫通転位密度低減の為にバッファ層の高品質化がキーポイントの一つである。

低温バッファ層を用いて良質な(0001)c面GaN成長層を得られるサファイア基板の面方位には(11-20)a面、(0001)c面がある⁶⁾。一般的にGaN系LEDの製造にはc面サファイア基板が用いられるが、a面とc面サファイア基板上に同条件で成長させたGaN層の貫通転位密度は、a面サファイア基板上GaN層の方がc面サファイア基板上GaN層よりも少ないことが報告されている⁷⁾。しかし、そのメカニズムは未解明である。今回我々は、a面とc面サファイア基板上GaN層の貫通転位密度の差に着目し、このメカニズムを解明することがGaN層の貫通転位密度低減にとって重要であると考えた。本報告では、サファイア基板上に低転位密度GaN層を得る為の低温バッファ層の微細構造を明らかにすることを目的に、a面とc面サファイア基板上AlNバッファ層とGaN層の結晶品質について比較検証したので報告する。

2. a面, c面サファイア基板

a面とc面のサファイア、及びc面GaN層の原子配列をそれぞれ図-1(A)(B)(C)に示す。a面サファイアは2回対称性の長方形の結晶構造を持ち、c面サファイアはc面GaNと同様の3回対称性の六角形の結晶構造を持つ。a面、c面サファイア基板とc面GaN成長層とのエピタキシャル関係は図-1(C)のc面GaNの原子配列を図-1(A)(B)の各サファイア基板の原子配列に重ね合わせた関係となる。表-1に、各サファイア基板上GaNのエピタキシャル関係、格子不整合差、熱膨張係数差をまとめた一覧を示す。c面サファイア基板

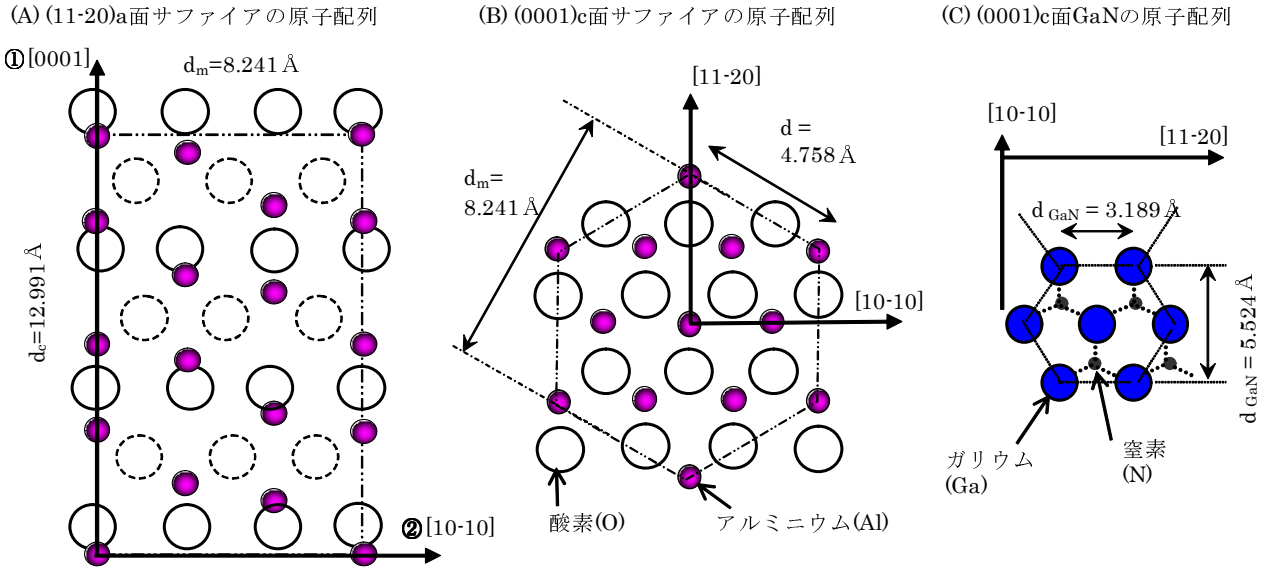


図 - 1 (11-20)a面, (0001)c面サファイア, 及び(0001)c面GaNの原子配列

上GaN層では, 格子不整合差, 熱膨張係数差それぞれ, 16%, 25%となる. 一方, a面サファイア基板上GaN層は結晶の対称性が異なる為, 図 - 1 (A)に示す様にサファイアの①[0001]と②[10-10]方向で格子不整合差, 熱膨張係数差が異なる. a面サファイアの②[10-10]方向では格子不整合差, 熱膨張係数差共にc面サファイア上GaNの関係と等しいが, サファイアの②[0001]方向では格子不整合差が6.3%と小さく, 熱膨張係数差は34.2%と大きい. 以後, これらの違いがAlNバッファ層の微細構造とGaN層の結晶品質にどのような違いをもたらすのか実験的に解析していく.

3. 実験方法

実験は, a面とc面サファイア基板を同時に反応炉にセットし, 有機金属気相成長法(MOCVD)

表 - 1 a面, c面サファイア基板上c面GaN層のエピタキシャル関係と格子不整合差, 熱膨張係数差

	エピタキシャル関係	格子不整合差	熱膨張係数差
a面サファイア 基板上 c面GaN	① [1-100] _{GaN} // [0001] _{Sap}	-6.3%	34.2%
	② [11-20] _{GaN} // [1-100] _{Sap}	-16.1%	25.5%
c面サファイア 基板上 c面GaN	[11-20] _{GaN} // [1-100] _{Sap}	-16.1%	25.5%

方を用いていった. Al, Ga, Nの原料としてTMAl, TMGa, NH₃, キャリアガスとしてH₂を用いた. 最初に, サファイア基板を1100°C以上のH₂中でサーマルクリーニングした. その後, 約400°Cまで降温させAlNバッファ層を約10nm堆積させた. そして, GaNの成長温度である1000°C以上まで昇温させてH₂とNH₃ガス中でAlN層のアニール処理を行った. その後, TMGaを導入してGaN層を成長させた. サンプルはa面及びc面サファイア基板上の堆積直後及びアニール後のAlNバッファ層, さらに膜厚が約40, 160, 640nmの成長初期段階のGaN層を用意した. 評価は, 表面形状, 成長モードの観察の為に原子間力顕微鏡(AFM)測定, 微細構造の観察の為に透過電子線顕微鏡(TEM)測定, 結晶層の結晶品質の解析の為にX線ロックングカーブ(XRC)測定を行った.

4. 結果

4-1. AlNバッファ層の表面観察

図 - 2に, 堆積直後とアニール後のa面, c面サファイア基板上AlNバッファ層のAFM像を示す. 堆積直後では, a面, c面サファイア基板上AlNバッファ層共に, 互いに隣接した約 $2.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ もの高密度のAlN結晶島が観察される. アニール前後でAlN結晶島を比較すると, アニールによってAlN結晶島が大きくなっていることが解る. これはAlN結晶島の固相成長が起きてい

ることを示している. 一方, a面とc面サファイア基板上的アニール後のAlNバッファ層を比較すると, a面サファイア基板上AlN結晶島の方がc面サファイア基板上よりも大きく, AlN結晶島密度はそれぞれ 5.6×10^{10} , $7.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であった. 従って, a面, c面サファイア基板上では, アニールによるAlN結晶島の固相成長に違いがあることが解る.

4-2. AlNバッファ層中の貫通転位

図-3に, 堆積直後とアニール後のa面, c面サファイア基板上AlNバッファ層中の貫通転位密度を評価する為に, 平面TEM観察を行った結果を示す. 平面TEM像にはAlNとサファイアで反射した電子線の干渉縞(モアレフリンジ)を観察でき, AlNバッファ層中の貫通転位密度はこのモアレフリンジを解析することにより見積もることが可能である. AlNバッファ層中の貫通転位はモアレフリンジの終端点に存在することが解っており⁸⁾, この終端点は図-3(E)(F)に示すように画像処理(フーリエフィルタリング)することにより明確に確認することが出来る. モアレフリンジの終端点をカウントすることで, AlNバッファ層中の貫通転位密度を見積もった結果, 堆積直後ではa面, c面サファイア基板上AlNバッファ層共に非常に多いが, アニール後のサンプルでは減少し, その密度はa面, c面サファイア基板上でそれぞれ, 5.4×10^{11} , $7.9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であった. すなわち, a面サファイア基板上AlNバッファ層の方がc面サファイア上よりも貫通転位が少ない. AlNバッファ層中の貫通転位密度と4-1項で評価したAlN結晶島密度との関係をプロットすると図-4のようになる. AlN結晶島密度が少ない時, AlNバッファ層中の貫通転位密度も少ないことが解る.

4-3. a面, c面サファイア基板上AlNバッファ層の結晶島密度と転位密度の差

a面サファイア基板上AlNバッファ層のアニール後の結晶島密度と貫通転位密度がc面サファイア基板上に比べて少ない理由を, a面とc面サファイア基板上AlNバッファ層の残留歪と格子不整合差から考察を行った. 残留歪は, モアレフリンジの間隔からAlNバッファ層の格子定数を計算し, 見積もった⁸⁾. 表-2に, AlNとサファイアの格子不整合差, 残留歪の計算結果, 及び

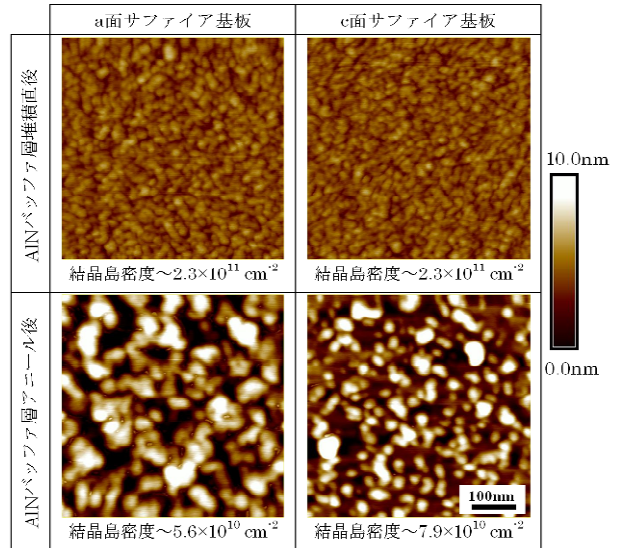


図-2 a面, c面サファイア上AlNバッファ層の堆積直後, アニール後のAFM像 (500nm \square)

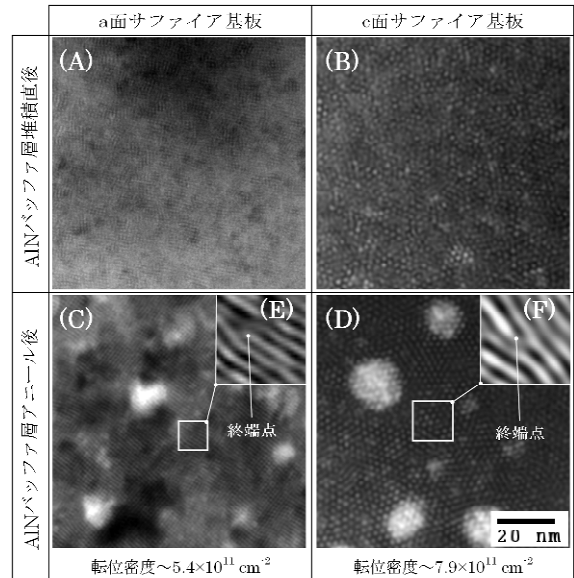


図-3 a面, c面サファイア上AlNバッファ層の堆積直後, アニール後の平面TEM像

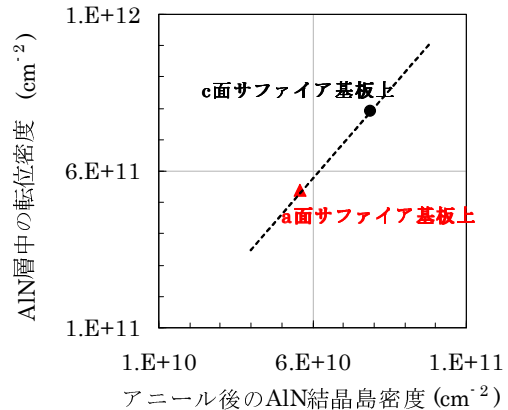


図-4 アニール後のAlN結晶島密度とAlNバッファ層中の貫通転位密度の関係

表 - 2 a面, c面サファイア基板上のアニール後のAlNバッファ層のエピタキシャル関係, 格子不整合差, 結晶島密度, 転位密度

	エピタキシャル関係	格子不整合差 (%)	残留歪 (-)	結晶島密度 (cm ⁻²)	転位密度 (cm ⁻²)
a面サファイア基板上AlNバッファ層	① [1-100] _{AlN} // [0001] _{Sap}	-3.7	-0.0192 (圧縮)	5.6×10 ¹⁰	5.4×10 ¹¹
	② [11-20] _{AlN} // [1-100] _{Sap}	-13.2	-0.0056 (圧縮)		
c面サファイア基板上AlNバッファ層	② [11-20] _{AlN} // [1-100] _{Sap}	-13.2	-0.0017 (圧縮)	7.9×10 ¹⁰	7.9×10 ¹¹

4-2, 4-2項で得られた結晶島密度と貫通転位密度を示す。残留歪の計算結果から, a面, c面サファイア基板上AlNバッファ層共に圧縮歪を受けており, 格子不整合差の計算結果と一致する。エピタキシャル関係が②[11-20]_{AlN} // [1-100]_{Sapphire}の時, a面とc面サファイア基板上AlNバッファ層の残留歪はほとんど同じである。これは表-2で示すように, ②の関係では格子不整合差が13.2%で等しいことに起因する。一方, a面サファイア基板上AlNバッファ層の①[1-100]_{AlN} // [0001]_{Sapphire}のエピタキシャル関係における残留歪は, ②のエピタキシャル関係よりも大きい。これはa面サファイア基板上AlNバッファ層の①のエピタキシャル関係における格子不整合差が②よりも小さいことに起因すると考えられる。格子不整合差が大きいほどエピタキシャル層の歪は大きくなり, 歪を開放させる為に基板とエピタキシャル層の界面にミスフィット転位が形成され易くなる。a面サファイア基板上AlNバッファ層は格子不整合差の小さい①のエピタキシャル関係を持つ為, c面サファイア上よりもミスフィット転位が形成されず, 残留歪が大きくなったと考えられる。従って, a面, c面サファイア基板上AlNバッファ層の結晶島密度及び転位密度の違いは格子不整合差の違いが起因していると考えられ, 格子不整合差が小さいa面サファイア基板では界面エネルギーが小さい為, c面サファイア基板上よりもアニールによるAlN結晶島の固層成長が促進し, サイズの大きい高品質のAlN結晶島が形成され, AlNバッファ層中の貫通転位密度が減少したと考えられる。

4-4. Ga_N層成長初期の表面観察

次に, a面, c面サファイア基板上AlNバッファ層上に成長させたGa_N層の成長初期を観察した結果を示す。図-5, 膜厚40nm, 640nmのGa_N層のAFM観察結果を示す。a面, c面サファ

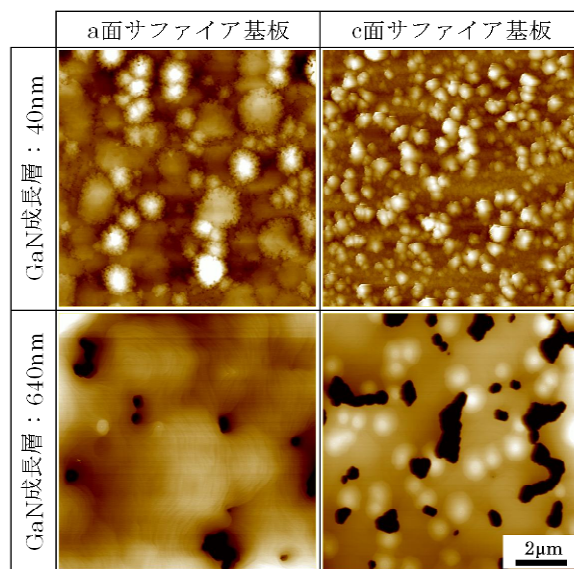


図 - 5 a面, c面サファイア基板上厚さ40nm, 640nmのGa_N成長初期層のAFM像 (10µm□)

イア基板上のGa_N成長層共にGa_N結晶島が観察され, 膜厚の増加と共に, 結晶島が合体して大きくなるのが解る。いずれの膜厚においてもGa_N結晶島のサイズはa面サファイア基板上の方がc面サファイア基板上よりも大きい。この関係は図-2で示したアニール後のa面, c面サファイア基板上AlNバッファ層の結晶島の大きさの関係と一致する。従って, Ga_N成長層はAlNバッファ層の結晶島を成長核として成長し, AlNバッファ層の結晶島が大きい時, Ga_N成長層の結晶島も大きくなるのが解る。

4-5. Ga_N成長層の貫通転位密度

図-6に, a面, c面サファイア基板上Ga_N成長層のGa_N(10-10)XRC FWHMのGa_N膜厚依存性を示す。a面, c面サファイア基板上Ga_N成長層共に膜厚が厚くなるに従ってXRC FWHMが小さくなっている。これは, Ga_Nの結晶島同士が合体する時, 貫通転位が横方向に曲がり, 成長

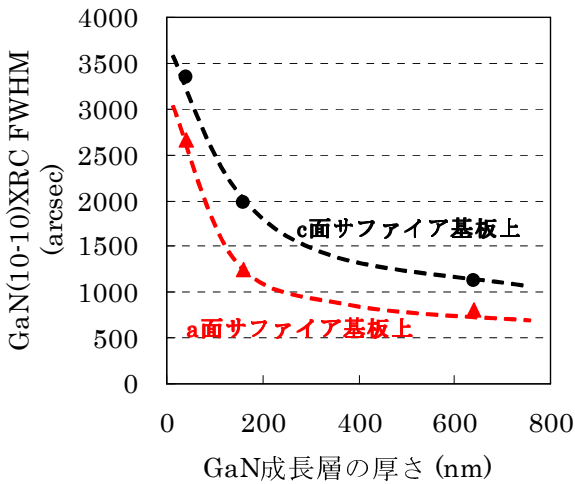


図 - 6 GaN(10-10)XRC FWHMのGaN成長層の膜厚依存性

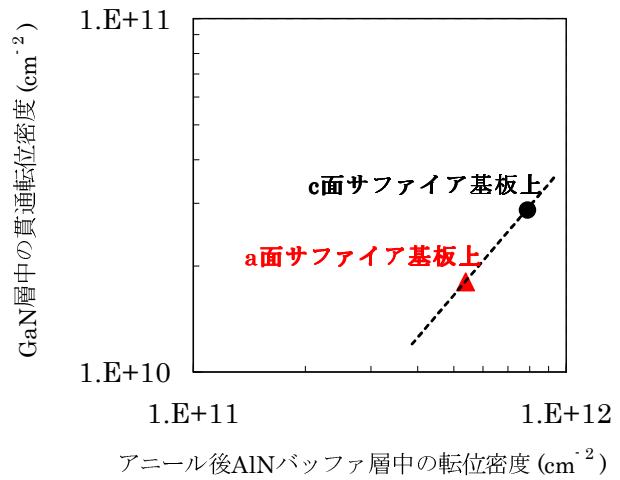


図 - 7 アニール後のAlNバッファ層中の転位密度と40nm厚GaN成長層の貫通転位密度の関係

方向へ伝播する貫通転位が減少する為と考えられる⁹⁾. XRC FWHMはa面サファイア基板上GaN成長層の方がc面サファイア基板上よりも小さい. この関係は, 4 - 2項のアニール後のa面, c面サファイア基板上AlNバッファ層の貫通転位密度の関係と一致する. すなわちGaN層中の貫通転位はAlNバッファ層中の貫通転位が起源であることを示唆している. 図 - 6に, a面, c面サファイア基板上のアニール後のAlNバッファ層中の転位密度と400Å厚GaN層中の貫通転位密度との関係を示す. GaN層中の貫通転位密度は(10-10)FWHMから次の式で見積もった¹⁰⁾.

$$\text{貫通転位密度} = F^2 / (9b^2)$$

ここで, Fとbはそれぞれ, (10-10)FWHM, バーガーズベクトルを示す. アニール後AlNバッファ層中の貫通転位密度が少ない時, GaN層中の貫通転位密度が少ないことが解る.

5. 考察

ここまでで解ったことをまとめると,

- a) 堆積直後のAlNバッファ層は高密度の六方晶AlN結晶島で形成され, 高密度の貫通転位を持つ(図 - 2, - 3)
- b) AlNバッファ層をアニールすることで固相成長が生じ, AlN結晶島同士の合体が促進して大きくなり, その結果, 結晶島密度が減少すると同時に, AlNバッファ層中の貫通転位密度も低減する(図 - 2, - 3)

- c) a面とc面サファイア基板上AlNバッファ層の比較から, アニール後のAlN結晶島サイズが大きくその密度が少ない時, AlNバッファ層中の貫通転位密度も少ない(図 - 4).
- d) GaN層成長初期に形成されるGaN結晶島の大きさは, アニール後のAlNバッファ層の結晶島の大きさと相関関係にある(図 - 5).
- e) GaN成長層の貫通転位密度はアニール後のAlNバッファ層中の貫通転位密度と相関関係にある(図 - 7).

以上の結果より, AlNバッファ層とGaN成長層の成長メカニズムについて考察した.

i) 堆積直後のAlNバッファ層

面内配向の揃っていない高密度の六方晶AlN結晶島の集合体であり, 貫通転位はAlN結晶島界面で形成されていると考えられる.

ii) アニール後のAlNバッファ層

アニールによってAlN結晶島の固相成長が促進され隣接する結晶島同士が合体し, 貫通転位を含まない大きなAlN結晶島になる. AlN結晶島が大きくなったことでAlN結晶島密度が減少し, その結果AlNバッファ層中の貫通転位も減少すると考えられる.

iii) GaN成長層

GaN成長層はAlN結晶島を成長核として成長し, AlN結晶島が大きいくほどGaN層成長初期のGaN結晶島も大きくなる. 従って, GaN成長層中の貫通転位はAlNバッファ層の結晶島界面に形成された貫通転位が伝播することで形成されていると考えられる.

以上の考察により, 低温AlNバッファ層を用

いてサファイア基板上に高品質GaN層を得る為には, AINバッファ層中の貫通転位密度を低減させる必要があり, その為にはアニールによってAINバッファ層の固相成長を促進させ, AIN結晶島を大きくし, AIN結晶島密度を低減させることが重要である.

6. まとめ

高品質GaN層を得る為の成長メカニズムを明らかにする為に, a面, c面サファイア基板上のAINバッファ層と成長初期のGaN層の成長モードと結晶品質について比較検証した. AFMと平面TEM解析から, 堆積直後のAINバッファ層は面内配向の乱れた高密度の六方晶AIN結晶島の集まりであるが, アニールによって隣接するAIN結晶島が固相成長により合体し, 原子配列の揃った大きなAIN結晶粒になる. a面とc面サファイア基板上AINバッファ層の比較から, アニール後のAINバッファ層中のAIN結晶島密度が少ない時, AINバッファ層中の貫通転位密度も少ないことが明らかとなった. さらに, アニール後のAINバッファ層中の貫通転位密度が少ない時, GaN成長層中の貫通転位密度も少ないことが明らかとなった. 以上の結果から, ヘテロ基板上に低転位密度GaN成長層を得る為には, AINバッファ層中の貫通転位密度を少なくする必要があり, その為にはAINバッファ層の個相成長をアニール条件によって促進させ, AIN結晶島サイズを大きくし, その密度を低減させることが重要であることを明らかとした.

7. 謝辞

本研究を進めるにあたり, ご指導を頂いた名古屋大学 天野浩教授に感謝致します.

参考文献

- 1) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986)
- 2) Q. Dai, M. F. Schubert, M. H. Kim, J. K. Kim, E. F. Schubert, D. D. Koleske, M. H. Crawford, S. R. Lee, A. J. Fischer, G. Thaler, and M. A. Banas, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 111109 (2009)
- 3) R. P. Vaudo, X. Xu, C. Loria, A. D. Salant, J. S. Flynn and G. R. Brandes, *Phys. Stat. Sol. A* **194**, 494 (2002)
- 4) R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi and H. Hayashi, *J. Crystal Growth* **310**, 3911 (2008)
- 5) Y. Mori, Y. Kitaoka, M. Imade, N. Miyoshi, Y. Yoshimura and T. Sasaki, *Phys. Stat. Sol. C* **8**, 1445 (2011)
- 6) H. Amano, K. Hiramatsu, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1384 (1988)
- 7) K. Doverspike, L. B. Rowland, D. K. Gaskill, and J. A. Freitas, Jr, *J. Electron. Mater.* **24**, 269 (1995)
- 8) Th. Kehagias, Ph. Komninou, G. Nouet, P. Ruterana, and Th. Karakostas, *Physical Review B* **64**, 195329 (2001)
- 9) H. Fujikura, K. Iizuka and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 2767 (2003)
- 10) A. Usui, H. Sunakawa, K. Kobayashi, H. Watanabe and M. Mizuta, *Mat. Res. Soc.* **639**, G5.6.1 (2001)