

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	収差補正走査透過電子顕微鏡解析を用いたInGaN量子井戸の微細構造と発光効率低下に関する研究
Title(English)	Study of Nanostructure and Luminescence Degradation of InGaN Quantum Wells by Aberration-corrected Scanning Transmission Electron Microscopy
著者(和文)	丹下 貴志
Author(English)	Takashi Tange
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11949号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:三宮 工,尾中 晋,吉本 護,舟窪 浩,和田 裕之
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11949号, Conferred date:2021/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

東京工業大学
令和二年度 学位論文

収差補正走査透過電子顕微鏡解析を用いた
InGaN 量子井戸の微細構造と発光効率低下に関する研究
**Study of Nanostructure and Luminescence Degradation of InGaN Quantum Wells
by Aberration-corrected Scanning Transmission Electron Microscopy**

丹下 貴志

指導教員(主) 三宮 工 准教授

指導教員(副) 尾中 晋 教授

東京工業大学
物質理工学院 材料系 材料コース

目次

第1章 緒論	1
1.1 はじめに	1
1.2 InGaN/GaN 発光デバイス	1
1.2.1 InGaN/GaN 成長	1
1.2.2 InGaN 発光デバイスの発光効率低下要因	2
1.2.3 III 族窒化物半導体の結晶構造	2
1.3 InGaN 混晶の相分離	3
1.3.1 InGaN の相分離現象	3
1.3.2 歪を考慮した InGaN の相分離理論	4
1.3.3 透過電子顕微鏡(TEM)解析におけるアーティファクト	5
1.4 InGaN/GaN 量子井戸の内部電界	6
1.4.1 III 族窒化物半導体の分極場	6
1.4.2 InGaN/GaN ダブルヘテロ構造におけるピエゾ分極	7
1.4.3 量子閉じ込めシュタルク効果	8
1.5 研究目的	9
1.6 本論文の構成	10
参考文献	16
第2章 低ダメージ TEM 解析用サンプル作製技術の構築	19
2.1 背景および目的	19
2.2 実験のセットアップ	20
2.2.1 実験装置	20
2.2.2 TEM サンプル作製方法	21
2.3 イオンミリングダメージ評価	22
2.3.1 実験方法	22
2.3.2 結果と考察	22
2.4 イオンミリングプロセスのシミュレーション	23
2.4.1 イオンスパッタ理論	23
2.4.2 原子のはじき出しと空孔	25
2.4.3 モンテカルロシミュレーション	26
2.4.4 シミュレーション結果と考察	27

2.5 まとめ.....	27
参考文献.....	39
第 3 章 InGaN/GaN ダブルヘテロ構造における格子歪解析技術確立.....	40
3.1 はじめに.....	40
3.2 目的.....	40
3.3 GPA による歪解析の原理.....	41
3.4 サンプル構造と解析方法.....	42
3.5 GPA 解析手法の検討.....	42
3.5.1 STEM 観察方向の影響.....	42
3.5.2 サンプル膜厚の影響.....	43
3.5.3 STEM 像のノイズリダクション処理.....	44
3.5.4 歪マップの空間分解能の評価.....	45
3.6 まとめ.....	46
参考文献.....	56
第 4 章 インジウム組成変化と InGaN 層歪挙動の解明.....	57
4.1 はじめに.....	57
4.2 目的.....	58
4.3 評価サンプルと解析方法.....	59
4.4 InGaN/GaN ヘテロエピタキシャル構造における格子変位理論.....	59
4.5 InGaN/GaN 格子変位解析結果.....	60
4.6 考察.....	61
4.7 まとめ.....	62
参考文献.....	71
第 5 章 高インジウム InGaN/GaN 量子井戸構造に発生する欠陥の発光特性.....	73
5.1 背景および目的.....	73
5.2 評価サンプルと解析方法.....	74
5.3 STEM-CL 概要.....	74
5.4 実験結果.....	75
5.4.1 InGaN 量子井戸層の PL 評価.....	75
5.4.2 SEM/平面 TEM による欠陥評価.....	76
5.4.3 トレンチ欠陥部の STEM-CL 評価.....	77

5.5 まとめ.....	78
参考文献.....	90
第 6 章 高インジウム InGa _N /Ga _N 量子井戸構造に発生する欠陥の構造と発生メカニズム.....	92
6.1 目的.....	92
6.2 評価サンプルと解析方法.....	92
6.3 実験結果.....	92
6.3.1 InGa _N サンプルの表面モフォロジ評価	92
6.3.2 断面 TEM による欠陥評価.....	94
6.4 考察.....	94
6.4.1 InGa _N QW の歪緩和	94
6.4.2 積層欠陥の形成	96
6.4.3 トレンチ欠陥の形成メカニズム	97
6.5 まとめ.....	98
参考文献.....	109
第 7 章 結論.....	111
研究業績.....	115
謝辞.....	118

第1章 緒論

1.1 はじめに

GaN系半導体は人工的に創造された合成材料であり、青色発光材料として量産化に成功したことで産業的に顕著な成功を収めた。直接遷移型であるGaN(Band gap: $E_g = 3.4 \text{ eV}$)¹⁾と同じく直接遷移型であるInN($E_g = 0.7 \text{ eV}$)²⁻⁴⁾の混晶は近紫外線から近赤外線までの発光が理論的に可能である。InGaNベースの発光デバイスは、青・緑色LED(Light Emitting Diodes)^{5, 6)}そして青色LD(Laser Diodes)⁷⁾の実用性が示されて以降、その高輝度化および高出力化へ研究基軸が移っていった。そして、もう1つの進化軸としてInGaNのインジウム組成を増やすことによる放出光の長波長化がある。最もフォーカスされているのは赤色InGaN発光デバイスの実現であり、マイクロLEDディスプレイやレーザーディスプレイへの応用が期待され研究開発が進められている⁸⁻¹⁵⁾。同じInGaN材料系で赤-緑-青3原色すべての発光が実現できれば、RGBエミッタを1チップに集積した白色発光デバイスが可能となる。しかし、InGaNの長波長化には重大な問題が生じることが知られている。それは、InGaN中のインジウム濃度を上げると急激な発光効率の低下が生じることである¹⁶⁻¹⁹⁾。この問題の根底にはGaNとInNの格子定数と熱膨張係数のミスマッチに起因して生じる格子歪が強く関連しており、有効な解決策が模索されている。

そこで本章はInGaNの基礎特性に触れた後、発光効率低下に関するこれまでの先行研究について述べ、最後に本研究の目的と本稿の構成について記す。

1.2 InGaN/GaN 発光デバイス

1.2.1 InGaN/GaN 成長

GaNは1960年代にMaruskaとTiethenがHVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy)法による初めての結晶成長を成功させていた^{1, 20)}。しかし、GaN材料に対して有望な格子整合基板が存在しないという根本的な課題は、高欠陥密度と激しい表面モフォロジという結晶成長における問題に直面しGaN系半導体デバイス開発の妨げとなっていた。

これらの状況は1980年後半、Akasakiらが2段階MO-CVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)成長技術を開発したことで好転に向かう²¹⁾。本技術はサファイア基板の上に多結晶のAlN層を緩衝層として成膜し、その後高温GaN成長を行うというものであった。2段階エピタキシャル成長過程ではGaNの三次元成長から二次元成長に移行する過程が報告されており²²⁾、結果としてGaNの結晶品質は劇的に改善された。AlNに加え低温GaN緩衝層もまた高い品質のGaN厚膜層を形成することが可能であることが示されている²³⁾。

GaN結晶の高品質化の恩恵により高品質InGaN成膜がサファイア基板を用いて成功した²⁴⁾。InGaN成長には2つの大きな言及すべき成果がある。1つはインジウム含有量が成膜温度に敏感に反応するという点

である²⁵⁾。このため、温度が InGaN エピタキシャル層のインジウム濃度調整に用いられ、低温化するほど InGaN 内に取り込まれるインジウム量が増加する。もう 1 つは N₂ が H₂ に代わるキャリアガスとして示されたことである。これは H に起因する非発光再結合中心の低減に大きく貢献した。高品質 InGaN 成長により InGaN 単一量子井戸(SQW: Single Quantum Well)構造を持つ紫・青・緑色 LED の開発に成功した^{5, 6)}。紫・青色 LED はその時点でそれまでに報告された中で最も出力と量子効率が高かった。また、高効率緑色 LED は 12 cd の発光強度を示し、従来の GaP 系 LED より 100 倍高い効率であった。間もなく、InGaN/GaN 多重量子井戸(MQWs: Multi QWs)ベースの青色 LD の作製にも成功した。LD の励起光は 410 nm の鋭いピークを示し、半値幅は室温のパルス電流注入で 2.1 nm であった⁷⁾。Fig. 1-1 には典型的な InGaN/GaN MQWs のバンド構造を示す。InGaN/GaN MQWs はすべての発光デバイスの要素部分である。QW 層は膜厚 3 nm 程度の非常に薄い InGaN 層であり、700 °C から 920 °C のレンジで成長する²⁶⁾。QW 層間のバリア層は InGaN への熱影響を避けるため GaN バッファの成膜温度よりはるかに低い温度で成膜され、GaN バリア層厚は数ナノメートルである²⁷⁾。また、QW 層のインジウム組成より低い InGaN 層もバリア層として使用された²⁸⁾。

1.2.2 InGaN 発光デバイスの発光効率低下要因

InGaN LED に関する先行研究では、紫色 LED の外部量子効率(EQE: External Quantum Efficiency)は 80%以上と非常に高いが、緑や黄色の発光では 20%程度に低下する¹⁹⁾。ここで見られるような InGaN 発光デバイスの発光効率低下原因は大きく分けて4つの現象が関与している。1つ目の原因は、GaN と InN の低い混和性(miscibility gap)に起因する InGaN 層内のインジウム組成の不均一性によるものである。インジウム組成の増加は相分離の可能性を高め、新たな非発光再結合中心の発生を促進している可能性がある。相分離については § 1.3 で詳細を述べる。2つ目は、InGaN 材料の自発分極と大きなピエゾ分極による内部電界にあると考えられている。内部電界は電子状態を分離し、自然放出率を低下させる効果があるがこの詳細は § 1.4 で述べる。3つ目が GaN と InN の格子ミスマッチの増大による新たな欠陥の発生である。格子歪は結晶欠陥の発生源となるが、加えて先の相分離およびピエゾ分極の発生と強く関連している。そして最後が InGaN 成長温度の低下である。先に述べたように高インジウム組成 InGaN 実現のためには成長温度の低温化が必要になるが、これは結晶品質の低下と直結しており組成ゆらぎとも関連している。このように、特に高インジウム組成域における InGaN 層の発光効率低下メカニズムは複数の現象が相互に関連しているため、詳細なメカニズムについては未だ明らかになっていない。

1.2.3 III 族窒化物半導体の結晶構造

本セクションでは GaN 系材料の結晶構造に話を移す。平衡状態において III 族窒化物半導体は六方晶 wurtzite (WZ) 構造を成す。Fig.1-2 に示すように WZ 構造は空間群 $F\bar{6}_3mc$ (点群 6mm)に属し、四配位構造

であり積層配列は[0001]方向に ABAB となる。WZ 構造の単位セルは 2 つの基底ベクトル a と c (Fig. 1-2-c) で記述されるが、WZ 構造の結合長は理想的な構造からわずかなずれが見られる。したがって、その比 c/a は完全な四面体の理想値 $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ からわずかに小さく 1.62 を示す²⁹⁾。この差はパラメータ u で特徴づけられ、 c 軸方向の III 族から V 族(カチオン-アニオン)結合の長さの積 uc とすることで定義される。これら 2 つのパラメータを結ぶ近似関係は、 $u = \frac{1}{3}(a/c)^2 + \frac{1}{4}$ である³⁰⁾。実際、この関連性は Lawaetz らによって確立されており、理想的な値 $u = 3/8 = 0.375$ に対し、GaN は 0.377 が報告されている。 u が理想値よりも大きい(c/a が小さい)場合には WZ が安定な構造であることを示している³¹⁾。

六方晶の基底ベクトルと重要な結晶面を Fig. 1-2-d に示す。WZ 結晶は(0001)方向に特異な極軸を持つが、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向、もしくは $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 方向は無極性軸である。エピタキシャル膜は極性成長の場合は c 面、非極性成長の場合は m 面か a 面、そして半極性面に沿って成長することができる。さらに極性成長では、[0001]方向と $[000\bar{1}]$ 方向は等価ではない(Fig. 1-2-c)。GaN の場合、これらの方向に沿って成長した構造は表面の終端層に応じてそれぞれ Ga 極性、N 極性と呼ばれている。

1.3 InGaN 混晶の相分離

1.3.1 InGaN の相分離現象

InGaN 層内での四配位構造は、Ga(4)N、Ga(3)In(1)N、Ga(2)In(2)N、Ga(1)In(3)N、In(4)N が可能である。共有結合半径はインジウム(In)原子 = 0.144 nm であり、ガリウム(Ga)原子 = 0.126 nm より大きい。そのため InN と GaN の結合長は異なり、各々の四配位構造も異なる値を持つため層中に歪が生じる。これらの高い歪状態を避けるために相分離が起こり、In-rich 領域と Ga-rich 領域が形成される。III-V 半導体に生じる相分離は Zunger と Mahajan によって提案されており³²⁾、InGaN 層の相分離も幅広く研究されている。Stringfellow らは VFF (Valence Force Field) モデルを応用することで GaN-InN 系の相図を計算した³³⁾。彼らは InGaN 成長に使用される典型的な成長温度 800 °C では、GaN 中の InN 溶解度は 6 % 未満であることを示した。スピノード領域内にある InGaN において、小さな組成揺らぎは In-rich 層と Ga-rich 層への分解の起点になると想定される。分解の結果、Gibbs の自由エネルギーを減らすことになる。分解プロセスは組成勾配に応じた拡散によって生じるが、言い換えれば、Ga-rich 層から In-rich 層へのインジウム原子の拡散に対応する。この拡散は熱平衡に達したとき収束し、その結果空間的に周期的な Ga-rich 層と In-rich 層の組成変調構造が形成されると考えられる。相分離のプロセスは Fig. 1-3 に図示している³⁴⁾。

この組成変調構造の科学的証拠は透過電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscopy)の結果に基づいている。相分離の発生は実験的に InGaN 層のインジウム組成が 0.12~0.7 で観察される³⁵⁻⁴⁰⁾。Westmeyer と Mahajan⁴⁰⁾はインジウム組成が 0.21 と 0.31 の InGaN 層内の相分離の発生を観察した。TEM の制限視野回折パターンにおいて GaN 由来の回折スポットの周辺にサテライトスポットが含まれていることを

観察した。これは周期的な組成変調が起きていることを示唆しておりサテライトの方向は相分離の方向を示している。Bartelらはインジウム組成が0.6と0.7での薄いInGa_Nでの相分離を報告している³⁵⁾。インジウムの濃度差によって形成された周期的コントラストが高分解能TEM像(HR-TEM: High Resolution TEM)により観察されている。

1.3.2 歪を考慮したInGa_Nの相分離理論

Fig. 1-4にはKarpovらによって計算された歪を考慮したInGa_N層の相図を示した⁴¹⁾。この結果はInGa_N内の弾性圧縮歪がより高いインジウム組成の方向にmiscibility gapをシフトさせていること、そして組成における相分離を抑制するために混晶の歪緩和が起きていることを示唆している。

Karpovらによって示された相分離理論を以降に示す。格子定数 a および c を持つ三元化合物 $A_xB_{1-x}C$ (以下、ACおよびBCは三元化合物の二成分を現す)のエピタキシャル層が、格子定数 a_s および c_s を持つ下層のウェハ上にコヒーレントに成長すると仮定する。この場合、歪によりエピタキシャル層に蓄積される弾性エネルギーはウェハとエピタキシャル層の界面の方向に依存する。界面がWZ構造の c 軸に垂直である場合、モルあたりの弾性エネルギーは式1-1で与えられる。

$$H_{str} = BN_A \Omega \cdot \left(\frac{\Delta a}{a} \right)^2 \quad (1-1)$$

$$B = C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{13}^2}{C_{33}}$$

ここで N_A はアボガドロ数、 $\Delta a = a - a_s$ であり、 C_{ij} ($i, j = 1 \dots 6$)は材料の弾性定数、 $\Omega = \sqrt{3}a^2c/4$ は三元化合物の分子体積である。三元化合物の格子定数と有効弾性定数 B は、ベガード則に従うとする。

$$a = a_{AC}x + a_{BC}(1-x)$$

$$c = c_{AC}x + c_{BC}(1-x) \quad (1-2)$$

$$B = B_{AC}x + B_{BC}(1-x)$$

歪エピタキシャル層の弾性エネルギーをGibbsポテンシャルに追加すると、原料成分ACおよびBCの化学ポテンシャルの式1-3が得られる。

$$\begin{aligned}\mu_{AC} &= \mu_{AC}^0 + \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s [B \Delta_{AC}^2 + \Delta B (\Delta a)^2 (1-x)] + RT \ln x + \left[W - \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s B \Delta^2 \right] (1-x)^2, \\ \mu_{BC} &= \mu_{BC}^0 + \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s [B \Delta_{BC}^2 + \Delta B (\Delta a)^2 x] + RT \ln x + \left[W - \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s B \Delta^2 \right] x^2,\end{aligned}\quad (1-3)$$

$$\Delta_{AC} = a_{AC} - a_s, \quad \Delta_{BC} = a_{BC} - a_s, \quad \Delta = a_{AC} - a_{BC}, \quad \Delta B = B_{AC} - B_{BC}$$

ここで、 μ_{AC}^0 および μ_{BC}^0 は 2 成分の化学ポテンシャル、 N_A はアボガドロ数、 W は三元混晶の内の 2 成分の相互作用エネルギーである。式 1-3 が Gibbs-Dugem の関係と一致していることから式 1-4 が導かれる。

$$x \frac{\partial \mu_{AC}}{\partial x} + (1-x) \frac{\partial \mu_{BC}}{\partial x} = 0 \quad (1-4)$$

T - x 図には、バイノーダルとスピノーダルの 2 つの重要な線が含まれている。バイノーダルは、異なる組成 x_1 と x_2 の 2 つの三元化合物が互いに平衡状態にあることに対応する線である。実際、これらの化合物はエネルギー的に安定化された相分離構造が最終形態となる。所定の温度で、組成 x_1 および x_2 は式 1-5 の解として得られる。

$$\begin{aligned}\mu_{AC}(x_1) &= \mu_{AC}(x_2), \\ \mu_{BC}(x_1) &= \mu_{BC}(x_2)\end{aligned}\quad (1-5)$$

スピノーダルは、均一な三元化合物が不安定になる領域の境界の曲線である。よって式 1-6 によって決定される。

$$\frac{\partial \mu_{AC}}{\partial x} = \frac{\partial \mu_{BC}}{\partial x} = 0 \quad (1-6)$$

式 1-4 を使用して、六方晶の c 面に配向したエピタキシャル層界面の場合の式 1-6 の解析解を求めると式 1-7 が得られる。

$$T = \frac{2}{R} \left\{ W - \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s [B(x) \cdot \Delta^2 + 2\Delta B \cdot \Delta \cdot \Delta a(x)] \right\} x(1-x) \quad (1-7)$$

1.3.3 透過電子顕微鏡(TEM)解析におけるアーティファクト

HR-TEM 技術は InGa_N 量子井戸の相分離の発生を研究するために広く用いられているが、一方でいくつかの研究は高加速電子線照射が InGa_N 層中のインジウム凝集を引き起こしていることを報告した^{42, 43)}。

Humphreys らは HR-TEM 観察過程での電子線ダメージを観察した。InGaN(In = 0.22)量子井戸の格子像を用いた実験では、1分間の電子線照射後ではインジウム分布は均一であることが見出された。しかし、数分間の照射ではインジウムドットが観察されたことを報告している⁴²⁾。

また、TEM サンプル作製手法は従来のアルゴンイオンミリングによる手法から、より制御性がありかつ簡便な FIB(Focused Ion Beam)手法に移行している。FIB は高加速ガリウムイオンによるミリングプロセスによりサンプルを薄膜化するためサンプル表面にイオン注入で生じるダメージ層が形成され、TEM 観察時のアーティファクトとして観察されることが知られている。Yamazaki らはダメージ層(アモルファス層)が STEM(Scanning TEM)像に与える影響をシミュレーションし、定量性に影響を与えることを報告している⁴⁴⁾。また、Ko らは窒化物半導体における FIB ダメージの影響を調査し、ミリングがサンプル表面材料のミキシングを引き起こし TEM 像質を悪化させていることを報告している⁴⁵⁾。

このような電子線照射によるインジウム凝集や FIB ミリングによるダメージ層形成は InGaN デバイスにおける TEM 解析の課題として現在も議論が続けられている。

1.4 InGaN/GaN 量子井戸の内部電界

1.4.1 III 族窒化物半導体の分極場

III 族窒化物半導体の WZ 構造がもたらす重要な特徴として自発分極 P_{sp} とピエゾ分極 P_{pz} ^{46, 47)}がある。自発分極はマクロ分極でありその原因は Ga-N ダイポールが c 軸に沿って発生するためである。また、ピエゾ分極は GaN と InN の間の格子不整合を起源とする二軸性圧縮歪に起因する。WZ 結晶の場合、全分極は $P = P_{sp} + P_{pz}$ である。

カチオン(III 族)とアニオン(N)の変位により微視的な双極子モーメントが誘起される。結晶中ではこれらの微視的な双極子モーメントはすべて揃っている。無限の結晶では、分極方向に続く双極子は互いに打ち消し合うが、表面や界面で分極が不連続になると表面/界面では電荷密度 $\sigma = -\Delta P$ となる。表面ではこれらの電荷は通常、吸着した荷電粒子によって補償される。

InGaN 系は強い内部電界により量子閉じ込めシュタルク効果(QCSE: quantum-confined Stark effect)を引き起こす⁴⁸⁻⁵²⁾。その結果、電子とホール波関数の重なりを抑制し、再結合確率の低下に強く影響する。また、励起強度の増加に伴う発光ピークのブルーシフトや発光波長の QW 幅依存性が生じる。

QCSE に対する実験的証拠は、ルミネッセンス評価や TEM によるものが主である。Kuokstis らは極性 c 面基板と無極性 a 面基板上に成膜した MQWs の評価比較を行った⁴⁸⁾。 a 面基板の MQWs では内部静電場が存在しないのに対し、 c 面基板では、自発分極とピエゾ分極による強い内部静電場が発生していることを明らかにした。Zhang らは GaN 基板と InGaN 基板における InGaN QW の QCSE の影響を調べた⁵¹⁾。

In_{0.15}Ga_{0.85}N 基板上に赤色 InGaN QW(In = 0.4)を形成することで従来の GaN 基板より内部電界が -4.98 MV/cm から -3.08 MV/cm に低減できることを示している。また、TEM の電子線ホログラフィ技術を用いて

InGaN 層の内部電界評価が検討されておりインジウム組成に応じた電界勾配を検出している^{50, 53}。一方で、インジウム組成に応じた InGaN 層内の系統的な歪分布を直接評価した事例はない。

1.4.2 InGaN/GaN ダブルヘテロ構造におけるピエゾ分極

極性を持つ結晶はすべてピエゾ分極が発現し、InGaN/GaN ダブルヘテロ構造で発生する歪は結晶構造を変形させ極性方向に沿ったピエゾ分極を誘発する。歪は結晶格子の変形量を現し、応力はこの変形を達成するために結晶にかかる圧力を現す。これらはテンソルで記述され、ユニットセルの回転対称部分を無視して対称歪テンソルは、法線成分の ε_{xx} 、 ε_{yy} 、 ε_{zz} とせん断成分の ε_{xy} 、 ε_{yz} 、 ε_{xz} で記述される⁵⁴。したがって、対称応力テンソルは、 σ_{xx} 、 σ_{yy} 、 σ_{zz} 、 σ_{xy} 、 σ_{yz} 、 σ_{xz} で構成される。Voigt 表記では、これら 2 つのテンソルは 6 つの要素を持つベクトルとみなすことができ、一般化されたフックの法則では、剛性テンソル C_{ij} によって関連付けられる⁵⁴。

ここで考えているエピタキシャル膜は、格子定数 a の薄いエピタキシャル層を格子定数 a_s の格子不整合基板上に[0001]方向にコヒーレント成長した状態である。この層が弾性変形している場合を考えると面内歪は式 1-8 で示される。

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{(a_s - a)}{a} \quad (1-8)$$

InGaN の場合、 $a > a_s$ の関係にあり負の面内歪(圧縮)となる。ポアソン効果によれば、面外歪 ε_{zz} は正の値(引張)となり、薄膜層は二軸方向に歪を受けていることになる。この場合、弾性定数 C_{13} と C_{33} を用いて、2 つの歪成分は式 1-9 の関係にあり、せん断成分は無視できる。

$$\varepsilon_{zz} = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \varepsilon_{xx} \quad (1-9)$$

ピエゾ分極は圧電テンソル e_{ij} を介して歪テンソル ε_{ij} に関係するベクトル \vec{P}_{pz} となる。WZ 結晶の場合、この関係は式 1-10 のようになる。

$$\vec{P}_{Pz} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{15}\varepsilon_{xz} \\ e_{15}\varepsilon_{yz} \\ e_{31}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + e_{33}\varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (1-10)$$

式 1-10 はコヒーレント成長したエピタキシャル層の場合に式 1-11 となる。

$$P_{Pz}^{[0001]} = 2e_{31}\varepsilon_{xx} + e_{33}\varepsilon_{zz} \quad (1-11)$$

第一原理計算による III 族窒化物半導体の自発分極は GaN: $P_{sp} = -0.018 \text{ C/m}^2$ 、InN: $P_{sp} = -0.011 \text{ C/m}^2$ である⁵⁵⁾。式 1.11 より GaN 上の InN 層では $P_{pz} = 0.177 \text{ C/m}^2$ が得られることから、InGaN 系では P_{sp} に対し P_{pz} が支配的である。III 族窒化物では、 P_{pz} と P_{sp} の非線形性が報告されており、ボーイングパラメータが存在する。インジウム組成に応じた InGaN 層の内部電界の見積りのために、第一原理計算結果をもとにした予測式が Fiorentini らによって提案されている⁴⁶⁾。ボーイングパラメータを考慮し二次の項までのフィッティングによって、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ におけるインジウム組成 x の場合の P_{sp} と P_{pz} は式 1-12 で与えられる。

$$\begin{aligned} P_{sp}^{\text{InGaN}} &= -0.042x - 0.034(1-x) + 0.038x(1-x), \\ P_{pz}^{\text{InGaN}} &= x(-1.982\varepsilon^2 - 0.422\varepsilon) - 0.918\varepsilon + 9.514\varepsilon^2 \end{aligned} \quad (1-12)$$

ここで ε は式 1-13 で示される。

$$\varepsilon = (-0.034955x)/(0.31876 + 0.034955x) \quad (1-13)$$

1.4.3 量子閉じ込めシュタルク効果

半導体 QW 構造の分極によって発現する QCSE は、上述したようにヘテロ界面での分極場 P の不連続性が界面の平面内での電荷密度 σ をもたらす。QW の場合は、周囲よりバンドギャップの小さい QW 層が二次元平面として存在する構造であるため、それぞれの界面に 2 つの対極の電荷層を持つ板状のコンデンサのようにモデル化することができる。次に、QW を横切って発生する電界 ε の大きさは、式 1-14 のように近似できる。

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0} \quad (1-14)$$

ここで、 ϵ は QW 材料の比誘電率、 ϵ_0 は真空中の誘電率を示す。このような場合には、準無限大の超格子が形成されていることになる。各層 j に対して、式 1-12 は、 $\sigma = -\Delta P = P_b - P_j$ となり、 P_b はバリア材料の分極であり、 P_j は層 j の分極である。境界条件として、すべての n 層のための電位の低下 $\Delta V_n = \varepsilon_n d_n$ は、互いに打ち消し合う必要がある。

これらの式を組み合わせ、任意の積層における電界強度を計算することができる⁵⁶⁾。これは基本的には並列に接続された平板コンデンサの状況と同じである。超格子を分極 P_b と厚さ d_b のバリアと P_w と d_w の QW の 2 種類の層に限定すると、和はこれら 2 つの層の上でのみ実行され、電場は式 1-15 にて計算できる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_b &= \frac{d_w}{\varepsilon_0} (P_w - P_b) / (d_b \varepsilon_w + d_w \varepsilon_b), \\ \varepsilon_w &= \frac{d_b}{\varepsilon_0} (P_b - P_{bw}) / (d_b \varepsilon_w + d_w \varepsilon_b) \end{aligned} \quad (1-15)$$

式 1-15 によれば、インジウム組成 0.2 の InGa_N/Ga_N SQW では、 $E \approx 3.56$ MV/cm の電場が発生する。 σ が低いかまたはキャリア濃度が高い場合、分極電荷は部分的に補償されるかスクリーニングされる可能性がある。また、複数の QW については、式 1-15 に従った QW とバリアとの間の電場の影響を考慮しなければならない。したがって、ポアソン方程式とシュレーディンガー方程式をセルフコンシステントに解いて E を計算する方がより正確である。Chichibu らの計算により得られた基底状態のバンド構造と波動関数を Fig. 1-5 に示す⁵⁷⁾。QW のインジウム含有量を 0.15 とし、真性キャリア密度は $N_d = 1 \times 10^{17}$ cm⁻³ の典型的な値にドーピングされている。極性構造である Fig. 1-5-a と無極性構造である Fig. 1-5-b を比較すると、内部電場の影響を受けた QW (Fig. 1-5-a) では、電子と正孔が QW の反対側の端に閉じ込められ、波動関数の重なりが少なくなり、放射寿命が長くなることがわかる。この効果は、非輻射再結合確率を高め発光効率を低下させる。

このように InGa_N 発光デバイス設計では QCSE を考慮する必要がある。QCSE を下げる有効な方法としてエピタキシャル成長方向を結晶 c 軸から傾ける方法が考案されている。これは半極性面や非極性面基板に成長させることで実現される。 $\{20\bar{2}1\}$ Ga_N 基板は半極性基板で最も成功を収めており緑色 LD の量産化に成功している^{58, 59)}。また、 m 面基板は分極に対し最も効果が期待され、研究レベルでの成功例が報告されている^{54, 60-63)}。

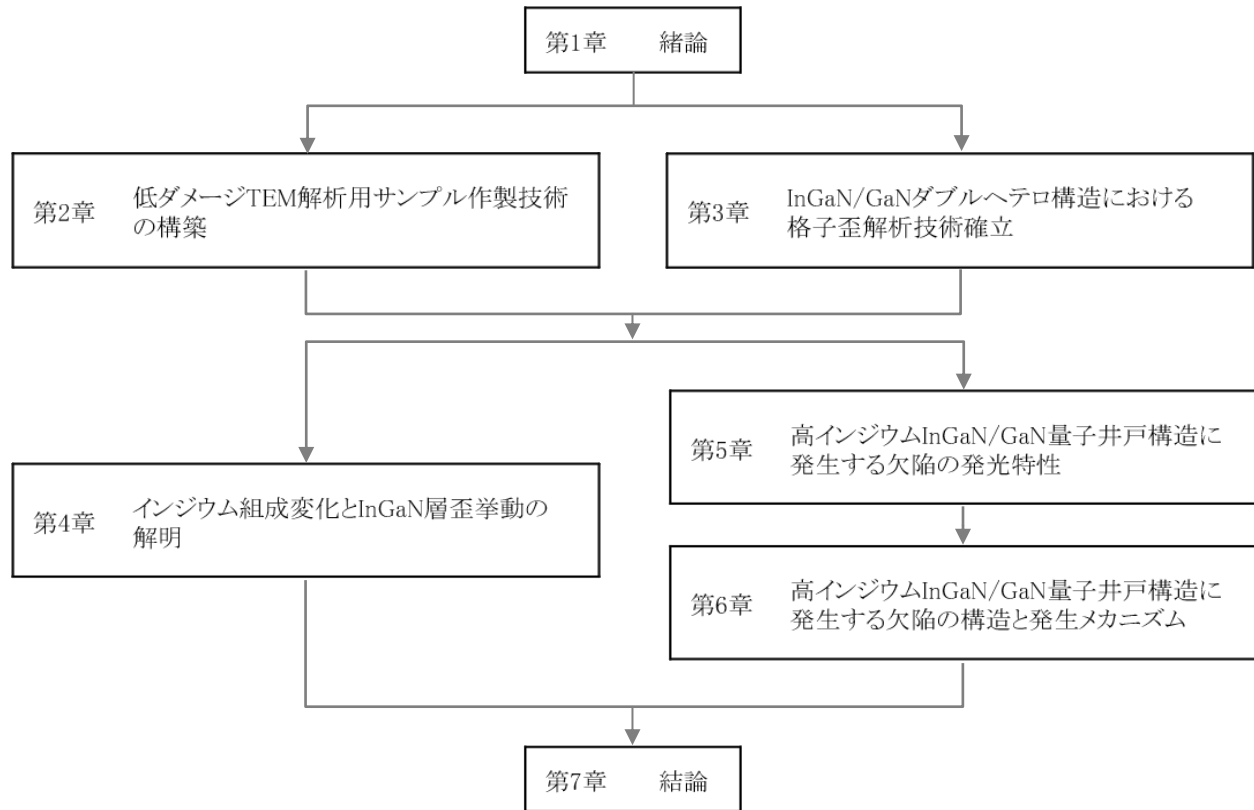
1.5 研究目的

InGa_N 発光デバイスにおける発光効率低下についてこれまでの研究動向を述べた。発光効率低下現象に関わる主な要因として相分離現象とピエゾ分極現象が挙げられ、これらの現象の根底には InGa_N に発生する格子歪が深く関与していることが浮かび上がってくる。一方で、InGa_N QW 構造の解析として最も強力な手法である TEM 技術はサンプル作製や観察手法が十分に対応できておらず、有用な QW 内の歪評価手法が提供されていないことも明らかになった。

そこで本研究の目的は、InGa_N QW 構造に対応した格子分解能 TEM 解析技術の確立と InGa_N 層内における微細構造および発光効率低下との関連の解明と定めた。

1.6 本論文の構成

本論文は以下の7章で構成されており、各章の関連を以下に示す。



第1章 緒論

第1章では InGaN 発光デバイス開発の現状を述べ、InGaN/GaN ダブルヘテロ構造における発光効率低下の要因を示した。先行研究から抽出される課題から研究目的を定め、論文構成について述べた。

第2章 低ダメージ TEM 解析用サンプル作製技術の構築

第2章ではサンプル作製技術として急速な発展を遂げている FIB 手法と低加速イオンミリング技術を取り上げ、各々の手法のミリングダメージ評価を踏まえ、新たに構築した低ダメージ加工技術プロセスを説明した。

第3章 InGaN/GaN ダブルヘテロ構造における格子歪解析技術確立

InGaN QW 内の構造評価のためには、サブナノメートルの空間分解能と低電子線照射が要求される。第3章では最新の収差補正技術を搭載した STEM 装置を用いた歪解析技術確立の結果と InGaN/GaN QW 構造への適用について述べた。

第4章 インジウム組成変化と InGaN 層歪挙動の解明

InGaN/GaN QW はインジウム組成の増加とともにインジウム組成ゆらぎが大きくなることが共同研究の APT(Atom Probe Tomography)評価により示されている。第4章では APT 評価を行ったサンプルを用いて InGaN 量子井戸内の歪挙動を評価し、インジウム組成ゆらぎとの関連について考察した。

第5章 高インジウム InGaN/GaN 量子井戸構造に発生する欠陥の発光特性

第5章では意図的にインジウム組成を変化させた InGaN/GaN SQW サンプルの評価結果を述べた。特に高インジウム組成域で発生する構造欠陥に着目し、インジウム組成と構造欠陥との関連について発光特性評価結果を中心に知見をまとめた。

第6章 高インジウム InGaN/GaN 量子井戸構造に発生する欠陥の構造と発生メカニズム

第6章では第5章の研究を継続し、欠陥構造の特徴を明らかにした上で本欠陥発生メカニズムについて言及した。

第7章 結論

第7章では、本研究の成果をまとめ、結論を述べた。

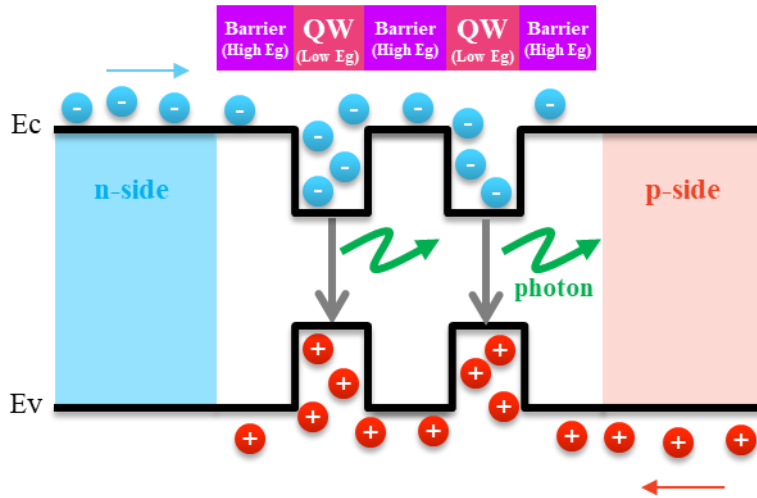


Fig. 1-1 InGaN/GaN MQWs のバンド構造模式図

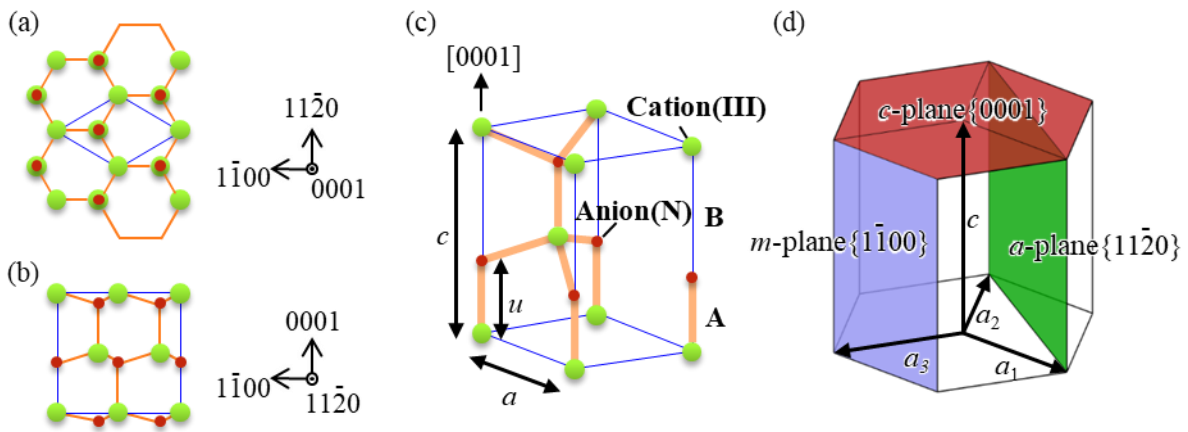


Fig. 1-2 六方晶 wurtzite 結晶構造:

(a) WZ 構造の c 軸方向からの構造図 (b) WZ 構造の a 軸方向からの構造図 (c) WZ 構造のユニットセル構造 c 軸長、 a 軸長およびカチオン(III 族)とアニオン(N)を図示 (d) 六方晶系における主な結晶面 WZ 構造において c 面は極性面、 a 面と m 面は無極性面

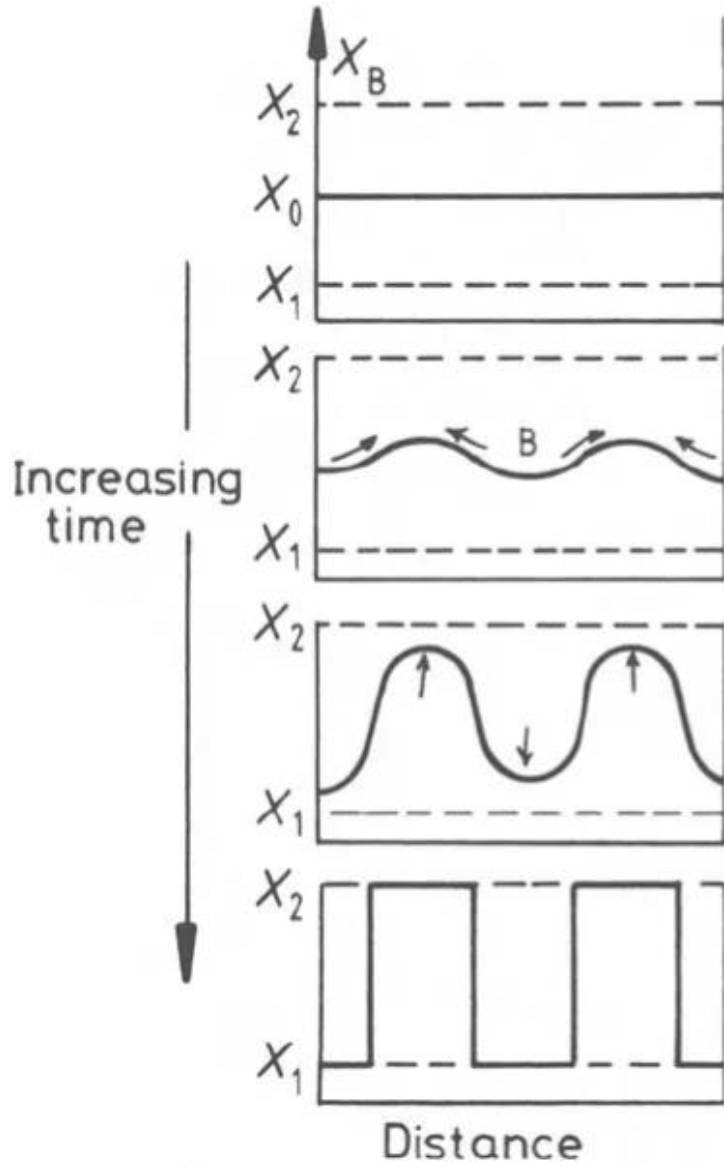


Fig. 1-3 スピノーダル領域における組成プロファイルの時間変化³³⁾

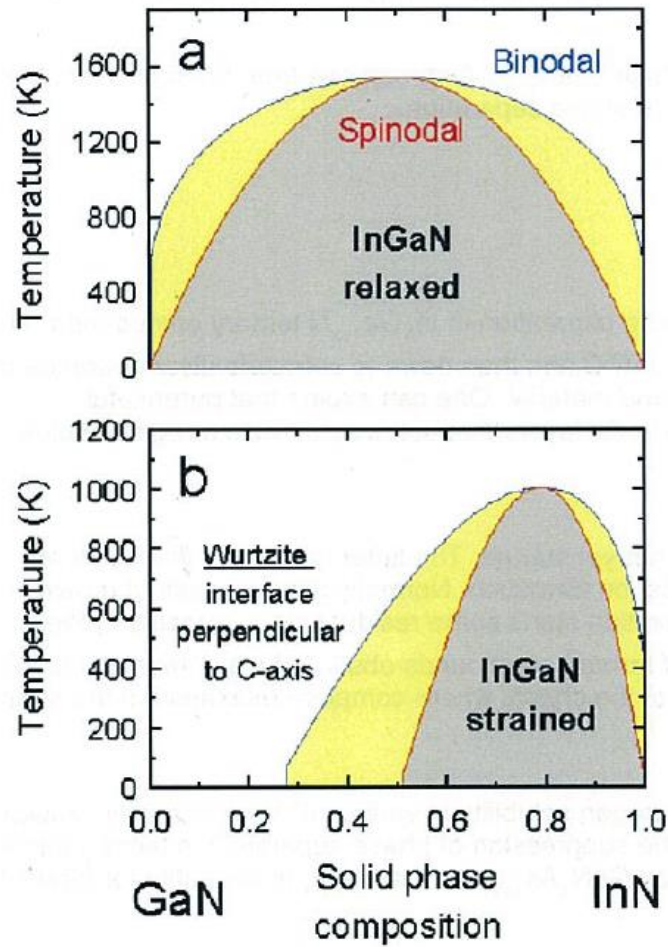


Fig. 1-4 WZ 構造 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ における T - x 相図⁴¹⁾:
 (a)歪の影響を含まない場合 (b)完全に歪みの影響を含んだ場合

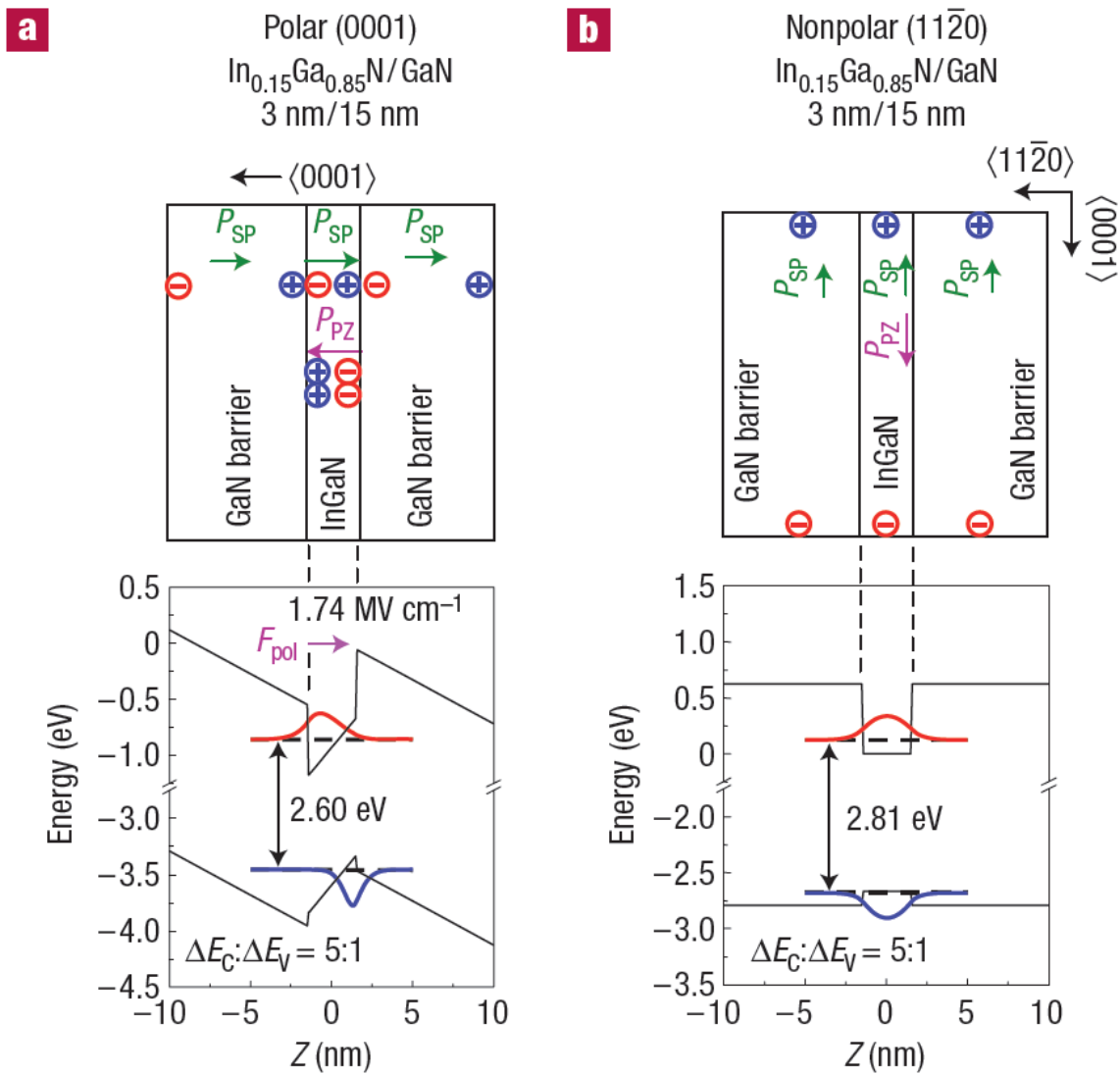


Fig. 1-5 Poisson-Schrödinger による InGaN/GaN QW の QCSE 計算結果⁵⁸⁾:
 InGaN 層の膜厚は 3 nm、インジウム組成は 0.15 (a) 極性 c 面と (b) 非極性 m 面の計算結果

参考文献

- 1) H.P. Maruska and J.J. Tietjen: Applied Physics Letters. **15** [10](1969)327.
- 2) V.Y. Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emtsev, A.V. Sakharov, S.V. Ivanov, V.A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmuller, J. Aderhold, J. Graul, A.V. Mudryi, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Wu, H. Feick and E.E. Haller: 10th International Symposium on Nanostructures, 2002, p. 68.
- 3) T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima and E. Kurimoto: Applied Physics Letters. **81** [7](2002)1246. [in English].
- 4) K.M. Yu, Z. Liliental-Weber, W. Walukiewicz, W. Shan, J.W. Ager, S.X. Li, R.E. Jones, E.E. Haller, H. Lu and W.J. Schaff: Applied Physics Letters. **86** [7](2005) [in English].
- 5) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama: Applied Physics Letters. **67** [13](1995)1868. [in English].
- 6) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S.-i. Nagahama, T. Yamada and T. Mukai: Japanese Journal of Applied Physics. **34** [Part 2, No. 10B](1995)L1332.
- 7) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto: Applied Physics Letters. **68** [15](1996)2105. [in English].
- 8) H. Morkoc, K. Kishino, C.W. Litton, A. Kikuchi, H. Sekiguchi and S. Ishizawa: presented at Gallium Nitride Materials and Devices II, 2007.
- 9) T. Frost, A. Banerjee, K. Sun, S.L. Chuang and P. Bhattacharya: IEEE Journal of Quantum Electronics. **49** [11](2013)923.
- 10) T. Frost, A. Banerjee, S. Jahangir and P. Bhattacharya: Applied Physics Letters. **104** [8](2014)081121.
- 11) S. Jahangir, T. Schimpke, M. Strassburg, K.A. Grossklous, J.M. Millunchick and P. Bhattacharya: IEEE Journal of Quantum Electronics. **50** [7](2014)530.
- 12) T. Frost, A. Hazari and P. Bhattacharya: 2015 Photonics Conference (Ipc). (2015) [in English].
- 13) G.-L. Su, T. Frost, P. Bhattacharya and J.M. Dallesasse: Optics Express. **23** [10](2015)12850.
- 14) T. Frost, G.-L. Su, A. Hazari, J.M. Dallesasse and P. Bhattacharya: IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. **23** [6](2017)1.
- 15) Y. Meng, L. Wang, G. Zhao, F. Li, H. Li, S. Yang and Z. Wang: physica status solidi (a). **215** [23](2018)1800455.
- 16) S. Lutgen, D. Dini, I. Pietzonka, S. Tautz, A. Breidenassel, A. Lell, A. Avramescu, C. Eichler, T. Lerner, J. Muller, G. Bruderl, A. Gomez, U. Strauss, W.G. Scheibenzuber, U.T. Schwarz, B. Pasenow and S. Koch: Conference on Novel In-Plane Semiconductor Lasers X, 2011, p. 79530G.
- 17) U. Strauss, A. Avramescu, T. Lerner, D. Queren, A. Gomez-Iglesias, C. Eichler, J. Muller, G. Bruderl and S. Lutgen: Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics. **248** [3](2011)652.
- 18) J.J. Wierer and J.Y. Tsao: physica status solidi (a). **212** [5](2015)980.

- 19) M.A.D. Maur, A. Pecchia, G. Penazzi, W. Rodrigues and A. Di Carlo: *Physical Review Letters*. **116** [2](2016).
- 20) H.P. Maruska and W.C. Rhines: *Solid-State Electronics*. **111** (2015)32.
- 21) I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki: *Journal of Crystal Growth*. **98** [1](1989)209.
- 22) V. Narayanan, K. Lorenz, W. Kim and S. Mahajan: *Philosophical Magazine A*. **82** [5](2002)885.
- 23) S. Nakamura: *Japanese Journal of Applied Physics*. **30** [Part 2, No. 10A](1991)L1705.
- 24) S. Nakamura and T. Mukai: *Japanese Journal of Applied Physics*. **31** [Part 2, No. 10B](1992)L1457.
- 25) C.-R. Lee, S.-J. Son, I.-H. Lee, J.-Y. Leem and S.K. Noh: *Journal of Crystal Growth*. **182** [1](1997)6.
- 26) A. Hangleiter, F. Hitzel, S. Lahmann and U. Rossow: *Applied Physics Letters*. **83** [6](2003)1169. [in English].
- 27) Y.D. Qi, H. Liang, D. Wang, D. Lu, W. Tang and K.M. Lau: *Applied Physics Letters*. **86** [10](2005) [in English].
- 28) H.J. Chung, R.J. Choi, M.H. Kim, J.W. Han, Y.M. Park, Y.S. Kim, H.S. Paek, C.S. Sone, Y.J. Park, J.K. Kim and E.F. Schubert: *Applied Physics Letters*. **95** [24](2009) [in English].
- 29) M.A. Moram, Z.H. Barber and C.J. Humphreys: *Journal of Applied Physics*. **102** [2](2007)023505.
- 30) M.A. Moram and M.E. Vickers: *Reports on Progress in Physics*. **72** [3](2009)036502.
- 31) P. Lawaetz: *Physical Review B*. **5** [10](1972)4039.
- 32) M. S.: *Properties of Complex Inorganic Solids 2* (Springer, Boston, MA, 2000) p.^pp.
- 33) I.h. Ho and G.B. Stringfellow: *Applied Physics Letters*. **69** [18](1996)2701.
- 34) K.E.E. David A. Porter, Mohamed Youssef Abdelraouf Sherif: *Phase Transformations in Metals and Alloys 3rd Edition* (CRC Press, 2009).
- 35) T. Bartel, J.R. Jinschek, B. Freitag, P. Specht and C. Kisielowski: *physica status solidi (a)*. **203** [1](2006)167.
- 36) N.A. El-Masry, E.L. Piner, S.X. Liu and S.M. Bedair: *Applied Physics Letters*. **72** [1](1998)40.
- 37) Z. Liliental-Weber, D.N. Zakharov, K.M. Yu, J.W. Ager, 3rd, W. Walukiewicz, E.E. Haller, H. Lu and W.J. Schaff: *J Electron Microsc (Tokyo)*. **54** [3](2005)243.
- 38) M. Rao, D. Kim and S. Mahajan: *Applied Physics Letters*. **85** [11](2004)1961.
- 39) R. Singh, D. Doppalapudi, T.D. Moustakas and L.T. Romano: *Applied Physics Letters*. **70** [9](1997)1089.
- 40) A.N. Westmeyer and S. Mahajan: *Applied Physics Letters*. **79** [17](2001)2710.
- 41) S.Y. Karpov: *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*. **3** (2014).
- 42) C.J. Humphreys: *Philosophical Magazine*. **87** [13](2007)1971.
- 43) S.L. Sahonta, P.h. Komninou, G.P. Dimitrakopoulos, T. Kehagias, J. Kioseoglou, T.h. Karakostas, C. Salcianu and E.J. Thrush: *Journal of Physics: Conference Series*. **126** (2008)012048.
- 44) T. Yamazaki, K. Watanabe, N. Nakanishi and I. Hashimoto: *Ultramicroscopy*. **99** [2](2004)125.
- 45) D.-S. Ko, Y.M. Park, S.-D. Kim and Y.-W. Kim: *Ultramicroscopy*. **107** [4](2007)368.
- 46) V. Fiorentini, F. Bernardini and O. Ambacher: *Applied Physics Letters*. **80** [7](2002)1204.

- 47) F. Bernardini and V. Fiorentini: *physica status solidi (b)*. **216** [1](1999)391.
- 48) E. Kuokstis, W.H. Sun, C.Q. Chen, J.W. Yang and M.A. Khan: *Journal of Applied Physics*. **97** [10](2005)103719.
- 49) S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota and S. Nakamura: *Applied Physics Letters*. **69** [27](1996)4188.
- 50) T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano and I. Akasaki: *Japanese Journal of Applied Physics*. **36** [Part 2, No. 4A](1997)L382.
- 51) J. Zhang and N. Tansu: *Journal of Applied Physics*. **110** [11](2011)113110.
- 52) D.A.B. Miller, D.S. Chemla, T.C. Damen, A.C. Gossard, W. Wiegmann, T.H. Wood and C.A. Burrus: *Physical Review Letters*. **53** [22](1984)2173. [in English].
- 53) M. Stevens, A. Bell, M.R. McCartney, F.A. Ponce, H. Marui and S. Tanaka: *Applied Physics Letters*. **85** [20](2004)4651.
- 54) P. Waltereit: (Al,Ga,In)N heterostructures grown along polar and non-polar directions by plasma-assisted molecular beam epitaxy, Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I, 2001.
- 55) A. Belabbes, J. Furthmüller and F. Bechstedt: *Physical Review B*. **87** [3](2013)035305.
- 56) V. Fiorentini, F. Bernardini, F. Della Sala, A. Di Carlo and P. Lugli: *Physical Review B*. **60** [12](1999)8849. [in English].
- 57) S.F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B.A. Haskell, A. Chakraborty, T. Koyama, P.T. Fini, S. Keller, S.P. Denbaars, J.S. Speck, U.K. Mishra, S. Nakamura, S. Yamaguchi, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Han and T. Sota: *Nat Mater*. **5** [10](2006)810.
- 58) K. Yanashima, H. Nakajima, K. Tasai, K. Naganuma, N. Fuutagawa, Y. Takiguchi, T. Hamaguchi, M. Ikeda, Y. Enya, S. Takagi, M. Adachi, T. Kyono, Y. Yoshizumi, T. Sumitomo, Y. Yamanaka, T. Kumano, S. Tokuyama, K. Sumiyoshi, N. Saga, M. Ueno, K. Katayama, T. Ikegami and T. Nakamura: *Applied Physics Express*. **5** [8](2012).
- 59) M. Murayama, Y. Nakayama, H. Watanabe, N. Fuutagawa, H. Kawanishi, T. Uemura and H. Narui: 2018 IEEE International Semiconductor Laser Conference (ISLC), 2018, p. 1.
- 60) K. Okamoto, H. Ohta, D. Nakagawa, M. Sonobe, J. Ichihara and H. Takasu: *Japanese Journal of Applied Physics*. **45** [No. 45](2006)L1197.
- 61) F. Bernardini and V. Fiorentini: *Applied Surface Science*. **166** [1](2000)23.
- 62) T. Deguchi, K. Sekiguchi, A. Nakamura, T. Sota, R. Matsuo, S. Chichibu and S. Nakamura: *Japanese Journal of Applied Physics*. **38** [Part 2, No. 8B](1999)L914.
- 63) K. Okamoto, J. Kashiwagi, T. Tanaka and M. Kubota: *Applied Physics Letters*. **94** [7](2009)071105.

第2章 低ダメージ TEM 解析用サンプル作製技術の構築

2.1 背景および目的

材料に形成される特異的な部位の構造や組成および発光情報などをナノスケールで取得するために、特定箇所の高精度な TEM(Transmission Electron Microscopy)解析が強く要求されている。このような場合、FIB(Focused Ion Beam)は非常に有用な TEM サンプル作製手法として発展を遂げてきた。一般に FIB は、液体金属イオン源にガリウム(Ga)イオンを使用し、最大 30 keV まで加速されたビームをサンプルの表面上で走査することで、サンプルの特定領域をミリングする。さらに近年ではより高精度な FIB 装置として電子ビームと Ga イオンビームの両方を搭載したデュアルビームカラムが開発され、二次電子イメージングとイオンビームセクションングを同時に行うことで加工しながらミリング形状変化を瞬時に把握できるようになった。加えてサンプル表面などへの膜形成のためのデポジション用ガスインジェクションシステム(GIS)、および剥片化サンプルを TEM グリッドへ乗せ換えるためのマイクロマニピュレータが搭載されることで TEM サンプル作製の自由度およびスループットは飛躍的に向上している。

FIB は特定箇所の TEM 解析に威力を発揮するが、最大の欠点は薄層化に使用される Ga イオンにより薄片化サンプルの表面にイオンミリングダメージが形成されることである。高エネルギーイオンの入射は結晶中に構造欠陥を生じさせ、サンプル表面のアモルファス化や結晶欠陥を引き起こす。点欠陥は発光解析において重大なアーティファクトとなり、また、表面アモルファスや結晶欠陥は TEM 像質を悪化させ、定量分析結果の解釈は確実に複雑になる。

単結晶 Si の場合、アモルファス化したダメージ層は FIB 加工条件に応じて最大 20 nm 以上になる場合がある¹⁾。このダメージ層の厚さはサンプルが既に十分に薄い場合、低加速 Ga イオンミリングによって減らすことができる。Giannuzzi らは単結晶 Si の評価において FIB 加速電圧 2 keV によるクリーニングで高品質なサンプルが得られることを示している²⁾。

化合物半導体材料の TEM 解析においても FIB 技術は応用されてきたが、Si 材料とは異なる特有のアーティファクトが発生することが知られている。Rubanov らはいくつかの化合物半導体における FIB ダメージの評価を報告した³⁾。InP、InAs、そして GaAs における FIB 加工側壁のイオンミリングダメージはアモルファス化した領域とその中に微結晶粒が存在することを示した。また、アモルファス層厚さは材料によって異なり、FIB 加速電圧の低下に依存して減少することを示した。加えて、InP 材料は Ga イオンミリングにより P が脱離することでインジウムドロップレットが発生し、ダメージ層表面に生成されていることを報告した。InP における同様な結果は Tanabe らも報告しており FIB 加工によって生じた微結晶粒が TEM 像におけるアーティファクトとして観察されることを示している⁴⁾。

Ga イオン(Ga の原子番号:21)は、Ar イオン(Ar の原子番号:18)よりもイオン質量が重いため、加速電圧が同じであれば結晶格子に注入される損傷は Ar イオンよりも大きい。イオンミリングによって滑らかでダメージ

ジのないサンプルを得るための有効なアプローチは、イオン質量のより軽いイオン種を選択し、数 keV 未満の低エネルギーでミリングすることである。これまで Ar イオンミリングによるイオンダメージの影響は Si、GaAs、InP、GaN などの半導体材料で研究されてきた。Barna らは低エネルギー Ar イオンミリングで処理した後の Si と GaAs の表面アモルファス化を研究して、表面アモルファス層厚さが低エネルギーになるほど減少することを見出した⁵⁾。この効果は GaN においても確認され、30 keV FIB 後に 3 keV Ar イオンミリング処理をすることでダメージ層を 3~4 nm まで抑制できることを示した⁴⁾。

加えて、実使用上ではさらに煩雑な問題が存在する。GaN 材料は Ga イオンミリング時に GaN 中の N が容易に脱離するためミリング周辺には大量の Ga ドロップレットが生成され、ミリング加工の重大な障害になる。これは Ga 自身が低融点金属であることが密接に関係している(Ga 融点: 29.8 °C)。また、飛散した Ga ドロップレットは加工断面に容易に再付着するため TEM 観察時のアーティファクトとしても観察される。加えて、FIB 加工後の GaN 材料の TEM 像には他の化合物半導体にくらべ多くのイオンダメージ起因のコントラストが観察され構造解析や組成分析の妨げとなっている。これらの現象は FIB を用いた場合の GaN 材料用 TEM 観察用サンプル作製の困難さを示しており、GaN 材料に最適化されたサンプル加工技術の構築が望まれている理由である。

これらの問題に対し、Technoorg Linda 社は加速電圧が~100 eV という極低加速 Ar イオンイオンミリング技術(GM: Gentle Mill)を実現した。彼らは hot-cathode low-energy ion source を独自開発することで安定した低加速電圧イオンガン開発に成功している。また、彼らが提供する装置は FIB 加工後のダメージ除去プロセスを想定したサンプルステージ機構になっているため、複雑な FIB 加工サンプルに対し精度の良いダメージ除去を可能としている点が従来装置との大きな改善点である。

本研究では、GaN 系半導体に対する低ダメージ TEM サンプル作製技術確立を目的に検討を行った。サイトスペシフィックな解析の要望に応えるために FIB 技術をベースに用いた。FIB は低加速電圧機構をもつ FIB-SEM 複合装置を用い、低ダメージ化のために GM を最終加工に適用した。GaN におけるイオンダメージ層の厚さを評価し、最後にイオン衝突シミュレーションによる考察を加えた。

2.2 実験のセットアップ

2.2.1 実験装置

実験で使用する TEM 装置は JEOL 製 JEM-2100F を用いた。像観察は HR-TEM(High resolution-TEM)法で行った。FIB は FEI 製 Helios 400S デュアルビームシステムを用い、Ga イオン加速エネルギーは 500eV から 30 keV まで可変可能である。また、サンプルピックアップのためのマイクロマニピュレータとデポジション用の GIS としてとカーボン(C)用ガスとプラチナ(Pt)用ガス導入装置が搭載されている。Fig. 2-1 に示すように FIB カラムは SEM カラムに対し 52° 傾いた位置に設計されており、FIB 加工中の状態は SEM 観察にて確認できる。

FIB 加工後の低エネルギー Ar イオンミリングは、Technoorg Linda 社製 Gentle Mill(型式: GM IV5)を用いた。加速電圧は 100 eV から 2 keV まで可能でイオンビーム径は約 0.75 mm である。また、Fig. 2-2 に示すようにサンプルステージは Tilt/Flip と Rotation/Oscillation を独立に稼働させることによって、FIB によって形成される複雑なサンプル構造に対して適切なステージ駆動が選択できる⁶⁾。

TEM グリッドにはナノメッシュを用いた(Fig. 2-3)。ナノメッシュは FIB サンプルング専用設計されており、FIB 薄片化時や FIB 後のイオンミリングクリーニングにおけるリデポジションの影響が低減可能な構造になっている。Fig. 2-3-a に示すようにメッシュの基本構造は 3 mmφ の半円モリブデンメッシュに Si 単結晶ブロックが銀ペーストで取り付けられており、Si 単結晶部にはサンプル固定部として 5 つのサイズの異なる Si 柱が形成されている。Si 中の先端部の厚さは約 5 μm であり平滑な面で形成されているため、ピックアップしたサンプルの取り付けに適している(Fig. 2-3-b)。

2.2.2 TEM サンプル作製方法

FIB による TEM サンプル作製の手順を次に示す。Fig. 2-4 は TEM サンプル作製加工プロセスを図化した。(1)サンプル表層への Ga イオンの打ち込みを避けるために事前に保護用のカーボン蒸着膜を数 100 nm 厚さで成膜する。(2)FIB 内にサンプルをセットした後、対象箇所にイオンビームによりカーボン保護膜を形成する(Fig. 2-4-i、黄色部:カーボンデポジション膜)。ここでのサンプル幅は標準的な 10 μm とする。(3)カーボン保護膜周辺を残し、周囲を FIB にて粗加工する(Fig. 2-4-ii)。(4)TEM 観察部位を切り離すために分離加工を行う(Fig. 2-4-iii)。(5)マイクロマンニピュレータと観察部位を Pt デポジション膜で接合し、指示部を切り離してサンプルをピックアップする(Fig. 2-4-iv)。(6)ピックアップしたサンプルは、ナノメッシュの移設する Si 柱近傍に移動させる(Fig. 2-4-v)。(7)サンプル形状を直方体ブロックに形を整え、Si 柱側はサンプルをセットできるように加工する(Fig. 2-4-vi)。(8)観察サンプルを Si 柱加工部位に移動し、イオンビームによる Pt デポジション膜でグリッドと接合する(Fig. 2-4-vii)。(9)加速電圧 30 keV で TEM 観察ブロックを厚さ 1 μm まで加工し(Fig. 2-4-viii)。加速電圧 15~20 keV で厚さ 300 nm 程度まで調整する (Fig. 2-4-ix)。(10)最終加工領域を 3 μm 程度に絞り、加速電圧 10 keV で最終的な厚さが 100 nm 以下になるまで薄片化する(Fig. 2-4-x)。この際、剥片化サンプルがテーパ形状になることを抑制するために Ga イオンビーム入射に対して 1-2° のサンプル傾斜をつける。薄膜化が進むと同時にカーボン保護膜が減少する様子は SEM 像を見ながら確認し、カーボン膜はエピタキシャル膜表層にわずかに残るところまで加工を行う。ここが実質的な加工終点となる。(10)次に、加速電圧を 5 keV に変更し、サンプルは 3~5° 傾斜させて数分間のダメージクリーニングを両加工断面に対して行う。ダメージクリーニング完了の判断は加工断面の SEM 像により判断した。(11)FIB 加工が終了したら、GM にナノメッシュを移し替え、500 eV-2 min の条件で両断面の FIB ダメージ層を除去した後、最終的に 300 eV-5 min で同じく両断面の最終クリーニング処理をする。Fig. 2-4-xi に示すようにこのときの TEM サンプル観察面に対する Ar イオンの入射角度はサンプル断面に対し 25~30° の傾斜角を

つけ Ar イオンをバックサイドから入射する。イオンミリング加工時はサンプルステージを $\pm 20^\circ$ 程度オシレーションさせる。

2.3 イオンミリングダメージ評価

2.3.1 実験方法

イオンミリングダメージは GaN 基板と GaAs 基板とを用いて評価を行った。GaAs は GaN の比較として用いた。観察サンプルはミリングダメージが観察できるようにミリング後のサンプルを TEM 観察用に改めて再作製している。ミリングダメージ表層はアモルファス層との境界を明瞭にするために Pt スパッタ膜で保護している。観察したサンプルは § 2.2.2 で述べた TEM サンプル作製プロセスに従っている。

イオンミリングダメージ評価は、FIB 30 keV、5 keV、Ar イオンミリング 300 eV について行った。GM は Ar イオン加速エネルギー 500 eV 加工(15 min)後に 300 eV 加工(15 min)を行った。また、Fig. 2-3 に示すようにサンプル形状に起因するイオンミリング膜厚むら(カーテン効果)を抑制するため、イオンビームはバックサイドからミリング角度 25° で入射し、サンプルステージは $\pm 20^\circ$ の間でオシレーションした。FIB および GM 試験条件を Table 1 にまとめる。

2.3.2 結果と考察

FIB 30 keV、5 keV と GM 300 eV のダメージ層の比較を行うために、Fig. 2-5 には GaN (a-c)と GaAs (d-f)の TEM 観察結果を示す。GaAs における FIB 30 keV の約 30 nm 厚さのダメージ層はほぼ全域がアモルファス化しておりアモルファス層と結晶層の界面に数 nm 厚さの結晶欠陥層が観察される。アモルファス膜厚は加速電圧を 30 keV から 5 keV に下げることで約 22 nm から 5 nm に減少していることが確認できる。さらに低加速 Ar ミリングにて 200V の処理を加えることによって約 3 nm まで抑制されている。このダメージの様子はこれまでの単結晶 Si による研究報告に近い⁷⁾。一方、GaN のイオンミリングダメージ層はアモルファスに対し結晶欠陥層の割合が高いことが GaAs 材料との顕著な差異である。アモルファス層と結晶欠陥層の両方を足したダメージ厚さは FIB 30 keV = 22 nm、FIB 5 keV = 8 nm、GM 300 eV = 2 nm で GaAs とほぼ一致しているが、アモルファス層は FIB 30keV = 5 nm、FIB 5 keV = 1 nm、GM 300 eV = < 1 nm と相対的に薄い。Fig. 2-6 は GM 300 eV 後の GaN と GaAs のダメージ層の高分解能 TEM 像の比較である。GaAs ではアモルファスに隣接する GaAs 結晶層に目立った結晶欠陥層は観察されない。一方、GaN では 0.5 nm の極薄いアモルファス層に加え、1 nm 程度の結晶欠陥層が明瞭に存在することがわかる。

Fig. 2-7 には GaN と GaAs のイオンミリングダメージ層厚をイオン加速電圧の関数として表した。イオン加速電圧に対する GaN と GaAs のイオンミリングダメージ層厚はほぼ一致していることがわかる。しかし、GaAs のイオンダメージ層がほぼアモルファス層であるのに対し、GaN はアモルファス層は 20 %前後であり、約 80 % は結晶欠陥層が占めていることが新たに判明した。Fig. 2-8 には FIB 30 keV 仕上げと GM 300 eV 仕上げ

の GaN デバイスの観察結果比較を示す。FIB 30 keV 仕上げではイオンダメージによる結晶欠陥層からの回折によりむらのようなコントラストが像全体にみられ、層構造の認識が難しい。一方、GM 300 eV 仕上げでは結晶欠陥層の抑制により層構造が明瞭に観察される。

以上より、イオンミリング加工にて発生した結晶欠陥層は GaN 材料において TEM 観察時の像質低下の主要因と結論付けられる。GaN は GaAs と比較し結晶欠陥層が形成されやすい材料であることが新たな知見として得られた。この結晶欠陥層の抑制には低加速 Ar+イオンミリングが有効であり、本研究で確立した FIB と GM を用いた TEM サンプル作製プロセスは、GaN 系材料解析に対して高品質のサンプルを提供可能である。また、本作製プロセスは TEM サンプルの再現性およびスループットの点においても従来手法に対し優れていることが確認された。

2.4 イオンミリングプロセスのシミュレーション

イオンミリング中に形成された点欠陥が、材料のアモルファス化や結晶欠陥生成と強く関連している。本章ではまずイオンスパッタ理論を説明し、イオン衝突に関わる物理現象を確認した後、実験条件に即したイオン注入モンテカルロシミュレーションを行い実験結果と比較する。

2.4.1 イオンスパッタ理論

物質中に侵入したイオンは、原子核や結合電子との相互作用を起こすことでイオンの軌道や電荷が変化し、結果としてエネルギーが減少する。よってエネルギー損失は次の 2 つの成分の和として現われる⁸⁾。

$$-\frac{dE}{dr}_{\text{total}} = \left| -\frac{dE}{dr}_{\text{nuclear}} \right| + \left| -\frac{dE}{dr}_{\text{electronic}} \right| \quad (2-1)$$

ここで、 r は粒子の移動距離、 E は点 r における入射原子のエネルギーである。右辺第 1 項が核損失エネルギー、第 2 項が電子損失エネルギーに相当する。また、これらの損失エネルギーは核阻止能(nuclear stopping power) $S_n(E)$ と電子阻止能(electron stopping power) $S_e(\epsilon)$ を用いて式 2-2 のように示される。

$$\frac{dE}{dr} = -N S(E) = -N[S_n(E) + S_e(\epsilon)] \quad (2-2)$$

ここで N は単位体積当たりの原子数である。また、スパッタ率 Y は入射イオン当たりのスパッタされた原子数として定義され、Sigmund の線形カスケード理論⁹⁾に基づく Matsunami らのアプローチによって、 $S_n(E)$ と $S_e(\epsilon)$ を用いて半経験的理論として式 2-3 のように与えられる^{10, 11)}。

$$Y = \frac{CQ}{U_0} \frac{\alpha S_n(E)}{1 + \alpha S_e(\epsilon)} \left[1 - \left(\frac{E_{th}}{E} \right)^{1/2} \right]^{2.8} \quad (2-3)$$

ここで Q 、 E_{th} 、 α は経験的パラメータである。 Q はターゲット元素固有の係数であり実験データをフィッティングすることで決定される。主要元素における係数 Q は Matsunami らによってまとめられている¹¹⁾。 E_{th} はスパッタの閾値エネルギーである。 U_0 は原子当たりの表面結合エネルギーであり、係数 C は一般に 0.42 nm^{-2} とし与えられる。核阻止能 $S_n(E)$ は式 2-4 で与えられる^{12, 13)}。

$$S_n(E) = \frac{84.78Z_1Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} M_1 + M_2} \frac{M_1}{M_1 + M_2} S_n(\varepsilon) \text{ eV \AA/atom} \quad (2-4)$$

Z_1 と M_1 は一次イオン、 Z_2 と M_2 はターゲット元素の原子番号と質量である。Lindhard モデルによる $S_e(\varepsilon)$ は Lindhard-Scharff-Schiott(LSS)理論をもとに Matsunami ら¹⁴⁾によって式 2-5 として近似的に得られている。

$$S_e(\varepsilon) = \frac{3.441\varepsilon^{1/2} \ln(\varepsilon + 2.718)}{1 + 6.355\varepsilon^{1/2} + \varepsilon(6.882\varepsilon^{1/2} - 1.708)} \quad (2-5)$$

ε と E の関係は式 2-6 で示される。

$$\varepsilon = \frac{0.03255}{Z_1Z_2(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} M_1 + M_2} \frac{M_2}{M_1 + M_2} E \quad (2-6)$$

式 2-2 における電子阻止能 $S_e(\varepsilon)$ は、式 2-7 として示される。

$$S_e(\varepsilon) = k\varepsilon^{1/2} \quad (2-7)$$

これと LSS 理論¹⁵⁾より、 k は式 2-8 として示される。

$$k = G^{1/2} \frac{(M_1 + M_2)^{3/2}}{M_1^{3/2} M_2^{1/2}} \frac{Z_1^{2/3} Z_2^{1/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4}} \quad (2-8)$$

ここで、 $G = 0.00629 \text{ u}$ である (u は統一された原子質量単位を表す)。

Matsunami らのモデルにおいて、 A は式 2-9 として示される。

$$A = DU_0 \quad (2-9)$$

ここで、 $D = 0.35 \text{ eV}^{-1}$ である。フィッティングから α および E_{th}/U_0 は式 2-10、2-11 と形式化される。

$$\alpha = 0.08 + 0.164 \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{0.4} + 0.0145 \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1.29} \quad (2-10)$$

$$\frac{E_{th}}{U_0} = 1.9 + 3.8 \left(\frac{M_2}{M_1} \right) + 0.134 \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1.24} \quad (2-11)$$

また、Ga+ソースを用いた FIB スパッタリングは Kang らによって Sigmund 理論をベースにしたモデルが提案されている¹⁶⁾。

2.4.2 原子のはじき出しと空孔

イオン衝突過程で原子が格子サイトからはじき出されることで大きな変位が生じるが、その際に生じる欠陥は主にフレンケル欠陥(格子間原子-空孔対)である。入射イオンとの直接衝突によってはじき出された原子が一次ノックオン原子(PKA: Primary Knock-on Atom)である。

PKA は物質中の非弾性衝突によりエネルギーを失うが、大部分は一次ノックオン過程で消費される。一次ノックオンで使われるエネルギー E_d は、入射エネルギー E のイオンとの衝突により PKA が受けるエネルギー T と電子の励起やイオン化によるエネルギー損失 E_{loss} を用いると、式 2-12 で与えられる。

$$E_d = T - E_{loss} \quad (2-12)$$

Norgett は Kinchin-Pease 理論¹⁷⁾を修正することにより入射エネルギー E の一次ノックオンによって生成されるフレンケルペア数 N_d を式 2-13 のように示した¹⁸⁾。

$$N_d = \frac{\kappa \hat{E}}{2E_d} \quad (2-13)$$

ここで、 \hat{E} は弾性衝突によって原子変位を生成するために利用可能なエネルギーである。変位効率 κ には、PKA エネルギー、ターゲット材料、またはその温度に関係なく、値 0.8 が与えられる。非弾性損失はユニバーサル関数 $g(\epsilon)$ の数値近似を使用し、Lindhard らの方法に従って式 2-14~18 のように計算される¹⁹⁾。

$$\hat{E} = \frac{E}{[1 + kg(\epsilon)]}, \quad (2-14)$$

$$g(\epsilon) = 3.4008\epsilon^{1/6} + 0.40244\epsilon^{3/4} + \epsilon, \quad (2-15)$$

$$k = 0.1337Z^{1/6} \left(\frac{Z_1}{M_1} \right)^{1/2}, \quad (2-16)$$

$$\epsilon = \left[\frac{M_2 E}{M_1 + M_2} \right] \left[\frac{a}{Z_1 Z_2 e^2} \right], \quad (2-17)$$

$$a = \left(\frac{9\pi^2}{128} \right)^{1/3} \frac{a_0}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{1/2}}, \quad (2-18)$$

ここで、 a_0 はボーア半径である。理論と実験の結果、フレンケル欠陥を形成するためには、約 25 eV を原子に与える必要がある。

2.4.3 モンテカルロシミュレーション

イオンビームが物質表面に入射し、ターゲット原子との衝突で引き起こされる原子のはじき出しや空孔の形成は一般に構造ダメージと定義される。ダメージ発生の空間的分布はモンテカルロシミュレーションにより計算され、SRIM(Stopping and Range of Ions in Matter)はイオン注入分布やダメージ等をシミュレーションするために広く用いられている²⁰⁾。SRIM はイオン注入飛程、スパッタ率、ダメージ分布および個数の計算が可能である。計算の前提として、入射イオンとターゲット物質原子とが衝突する一次ノックオン過程のみ考慮し、はじき出されたターゲット物質原子による損傷は無視する。また、ターゲット材料はアモルファス構造としてモデル化されているためチャネリング等の結晶構造に起因する現象は再現されない。また、化学反応を伴うスパッタリングなど材料固有の現象も再現されない。

ここでは、イオン注入分布とダメージのシミュレーション結果を、前の § 2-3 で示した実験結果と比較した。FIB における高および低エネルギーイオンミリングと GM の極低エネルギーイオンミリングは、Table 1 に示すパラメータを用いてシミュレーションを行った。 θ は、イオンビームの入射方向と加工断面とのなす角を現し、加工断面が TEM 解析における観察面である。FIB 30 keV 加工においてはイオンビームの収束を考慮し、一般的に認識されている $\theta = 1.5^\circ$ を用いた。低加速化した FIB ではイオンビームはブロードになるため高加速時に比べイオンビームの収束性が悪化し、スパッタレートが低下する。この欠点を補うために実際は θ をより大きくしてミリングする必要があるが、ここでは経験的に $\theta = 5.5^\circ$ を使用した。一方、GM はメッシュ形状の制約から $\theta = 25^\circ$ を選択した。高加速 FIB は主にセクションングを目的とする加工であるが、低加速 FIB および GM はダメージクリーニングを目的とするため、加工断面の最表層のみがスパッタリングされることが前提のモデルである。すべてのシミュレーションは 10000 個のイオン入射をシミュレーションし、完全なダメージ連鎖を考慮した上で GaN(密度 6.1g/cm³)と GaAs(密度 5.3g/cm³)の各々ターゲット材料に対して実施した。

2.4.4 シミュレーション結果と考察

核エネルギー損失、電子エネルギー損失、投影距離(R_p)、および空孔の総数に関する SRIM シミュレーション結果を Table 2 にまとめる。一般に、核エネルギー損失 dE/dr_{nuclear} は表面アモルファス化の重要な要素であり、電子エネルギー損失 dE/dr_{electron} よりほぼ 1 桁高い。核エネルギー損失が大きいほど損傷の影響は高くなり、Table 2 を見ると GM より FIB の方が核エネルギー損失が高いことがわかる。一方、GM はスパッタ率(Y)が最も低く、FIB と比較してエッチングレートが低くなる。

イオンスパッタリングによって形成される表面アモルファス層は、表面へのイオン衝撃により発生した欠陥密度が主に関係している。サンプル表面に対し低角度でイオンを入射した場合、欠陥密度は表面領域に集中し、欠陥密度とスパッタリング/エッチング現象は核エネルギー損失に強く依存する。したがって、イオンビームのタイプ(Ga または Ar)、入射角などの影響がアモルファス層の厚さを決定する主因となる。ここで、入射イオン当たりのターゲット材料に生成される空孔の総数(TTV: Total Target Vacancies/イオン)を Table 2 に示す。TTV は、GM 300 eV に対し、FIB 5 keV が約 10 倍、FIB 30 keV が約 30 倍高くなる。また、ターゲット材料中への入射イオンの深さ分布を Fig. 2-9 に示し、投影範囲 R_p (表面に垂直な平均侵入深さ)の値を Table 2 に示す。 R_p は Fig. 2-9 に示した分布の平均値に相当し、FIB が最も深く、GM が最も浅い。Fig. 2-10 は、衝突イオンによって生成される空孔の分布を示す。入射イオンのエネルギーを下げるほど欠陥数は減少し、表面近くに分布するが、これは § 2.3.4 で示したイオンダメージ層の結果と対応している。また、GaAs と比較し、GaN は欠陥分布が浅い領域に多く、深い領域で逆に少なくなる傾向がみられることから、GaN におけるアモルファス層と欠陥層との形成要因とに何らかの関連があるものと推測する。

2.5 まとめ

我々が提案する低ダメージ TEM サンプル作製プロセスは、GaN 材料に対して有用であることを示した。イオンミリングダメージを評価した実験結果と SRIM シミュレーションはよい相関を示している。実験結果およびシミュレーション結果は GM が FIB よりも欠陥の発生を抑制することを示している。低加速 Ar イオンミリングは、加工断面に対して斜入射することで入射イオンによって生成されたダメージを極表層にとどめることができる。結果、ダメージ層が TEM 像に与える影響を抑制し、良好な像が取得可能であることが明らかになった。

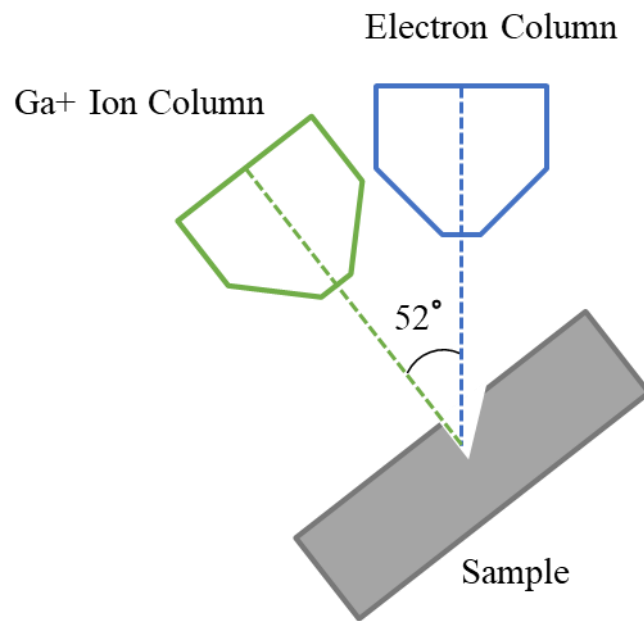


Fig. 2-1 FIB-SEM システムの概略:

電子ビームカラムに対し 52° オフセットした位置に FIB カラムが配置されている。

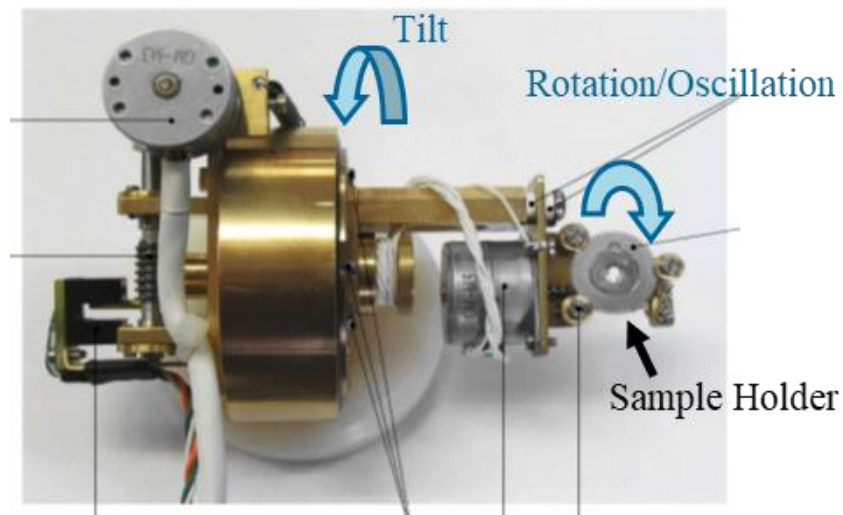


Fig. 2-2 Gentle Mill 試料ステージの全体像:

Rotation/Oscillation 駆動を担うモータと Tilt/Flip 駆動を担うモータが各々内蔵されている。

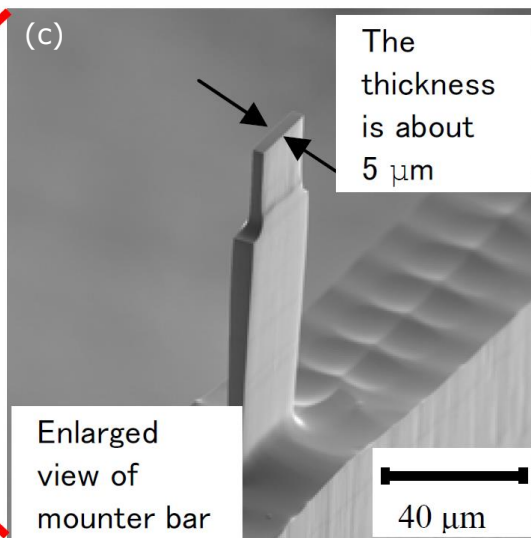
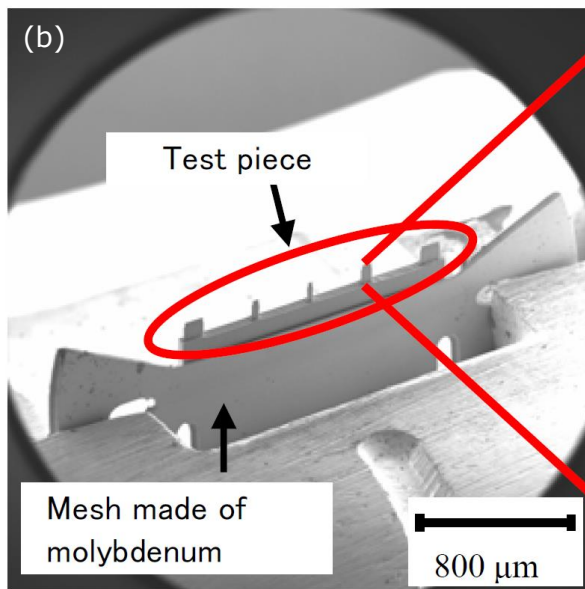
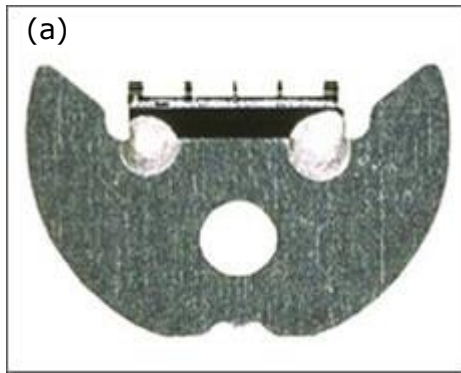


Fig. 2-3 ナノメッシュの(a)全体像の光学顕微鏡像と(b)(c) SEM 像

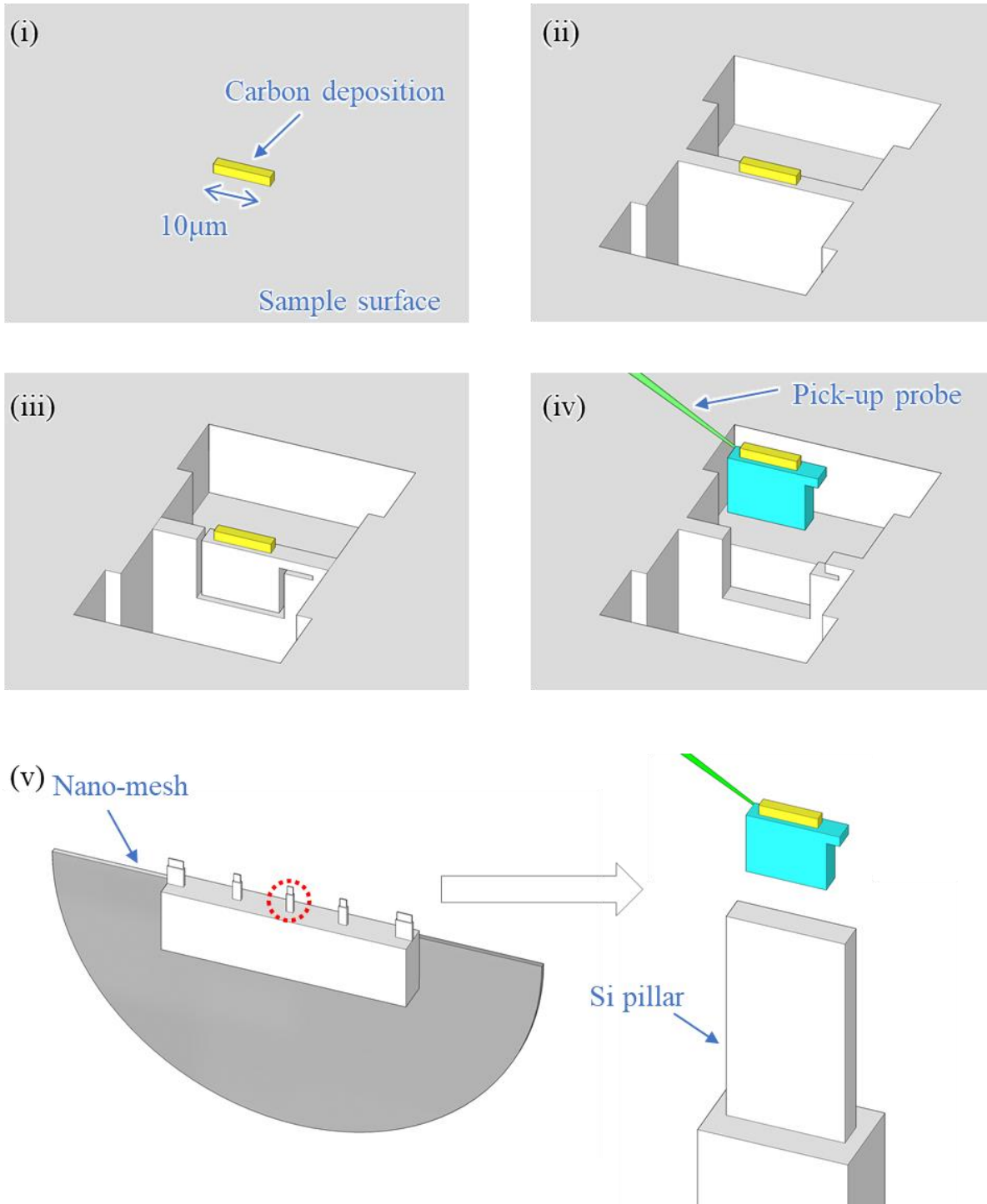
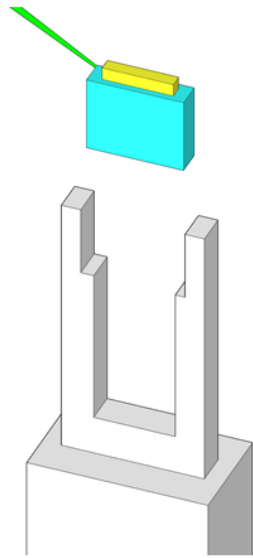


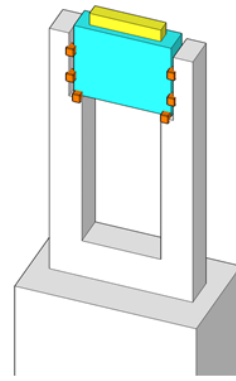
Fig. 2-4 TEM サンプル作製プロセス:

(i) FIB のデポジション機能を用い解析対象個所直上にカーボン保護膜を形成、(ii) FIB 30 keV にてカーボン保護膜周辺を粗加工、(iii) 解析部位をピックアップするための切込みを形成、(iv) ピックアッププローブとサンプルを Pt デポジションで接合した後、指示部を切り離してサンプルをピックアップ、(v) FIB 装置内に装填したナノメッシュ部に移動し、Si pillar 上にサンプルを移動

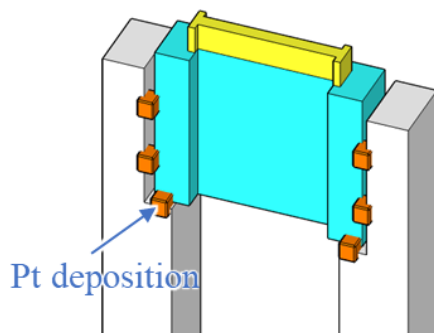
(vi)



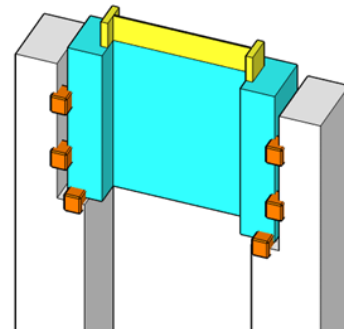
(vii)



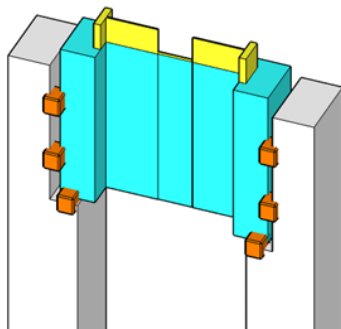
(viii)



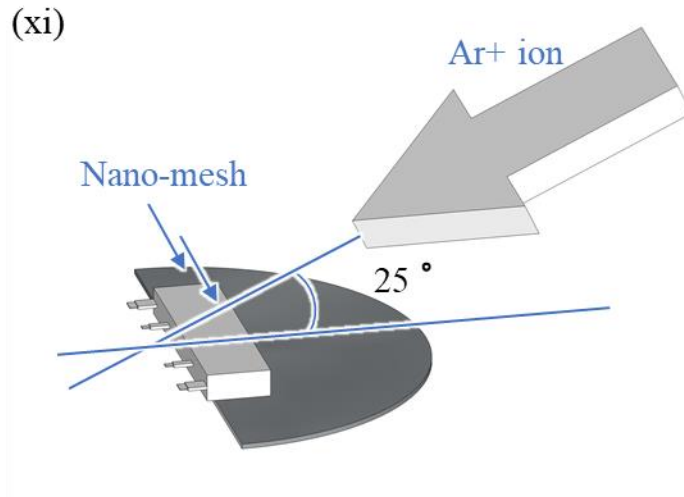
(ix)



(x)



(vi) Si pillar にピックアップしたサンプルをセットする空間を FIB にて形成、(vii) Pt デポジションにてサンプルを Si pillar に固定、(viii) FIB 30 keV にてターゲット領域を粗加工、(ix) FIB 15~20 keV にてサンプル膜厚 100 nm を目安に加工(サンプルオフ角 1.5° 前後)、(x) FIB 10 keV にて観察箇所(幅数 μm)を表面のカーボン保護膜がわずかに残るまで最終薄膜化し、FIB 5 keV で観察対象領域をクリーニング処理(サンプルオフ角 5° 前後)



(xi) サンプルを Gentle Mill にセットし、バックサイドから 500 eV および 300 eV の順でクリーニング処理(サンプルオフ角 25° 前後)

Table 1 FIB および Gentle Mill の実験条件:

これらの条件は § 2.4.3 での SRIM simulations パラメータとしても使用した。

Method	Incident ion type	Accel Voltage (keV)	Off angle θ (°)
FIB1	Ga+	30	1.5
FIB2	Ga+	5	5.5
Gentle Mill (GM)	Ar+	0.3	25

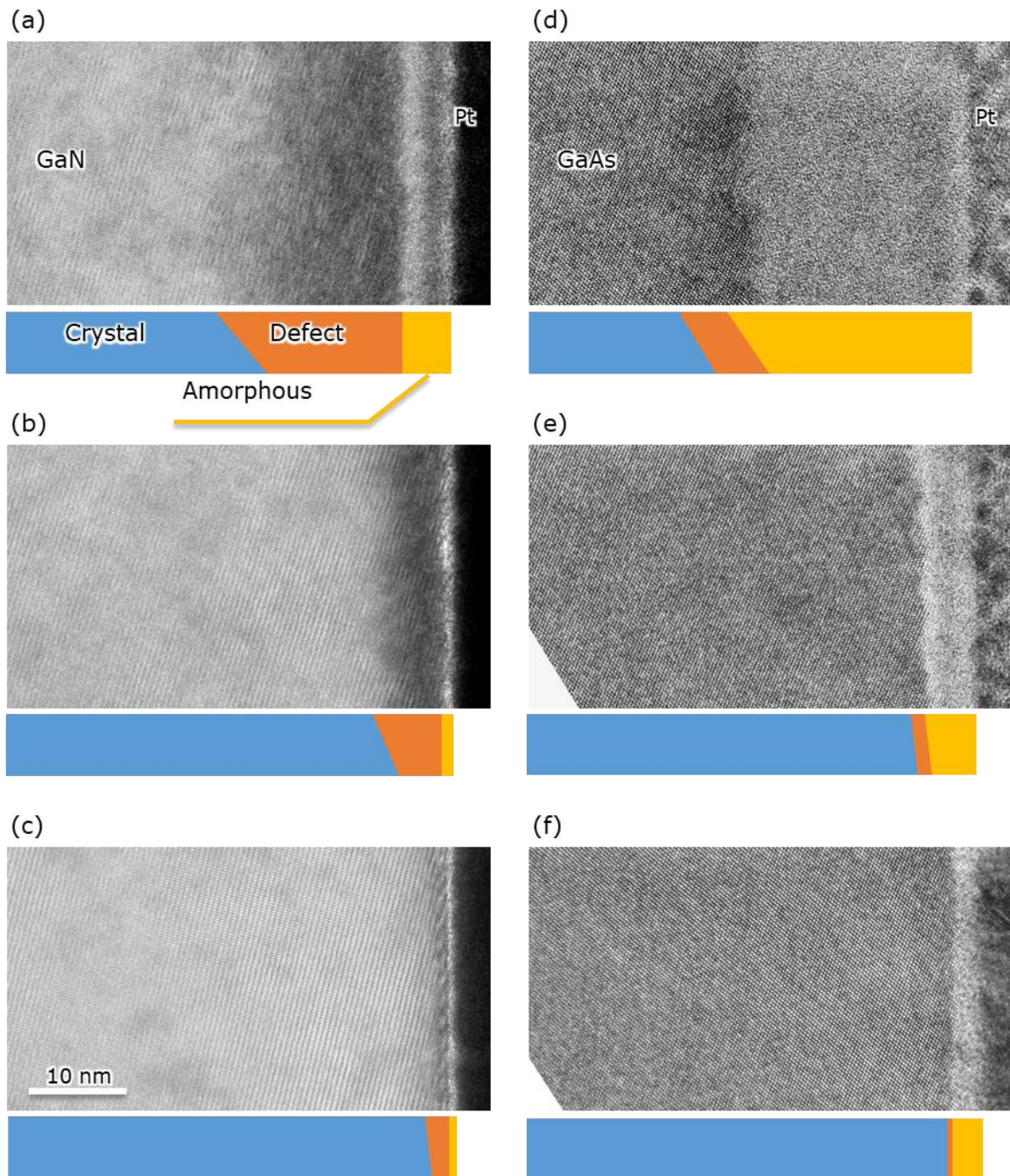


Fig. 2-5 FIB および Gentle Mill によって形成されたダメージ層の HR-TEM 像:
GaN(左列)と GaAs(右列)の比較 (a)(d) FIB1: 30 keV、(b)(e) FIB2: 5 keV、(c)(f) Gentle Mill: 300 eV

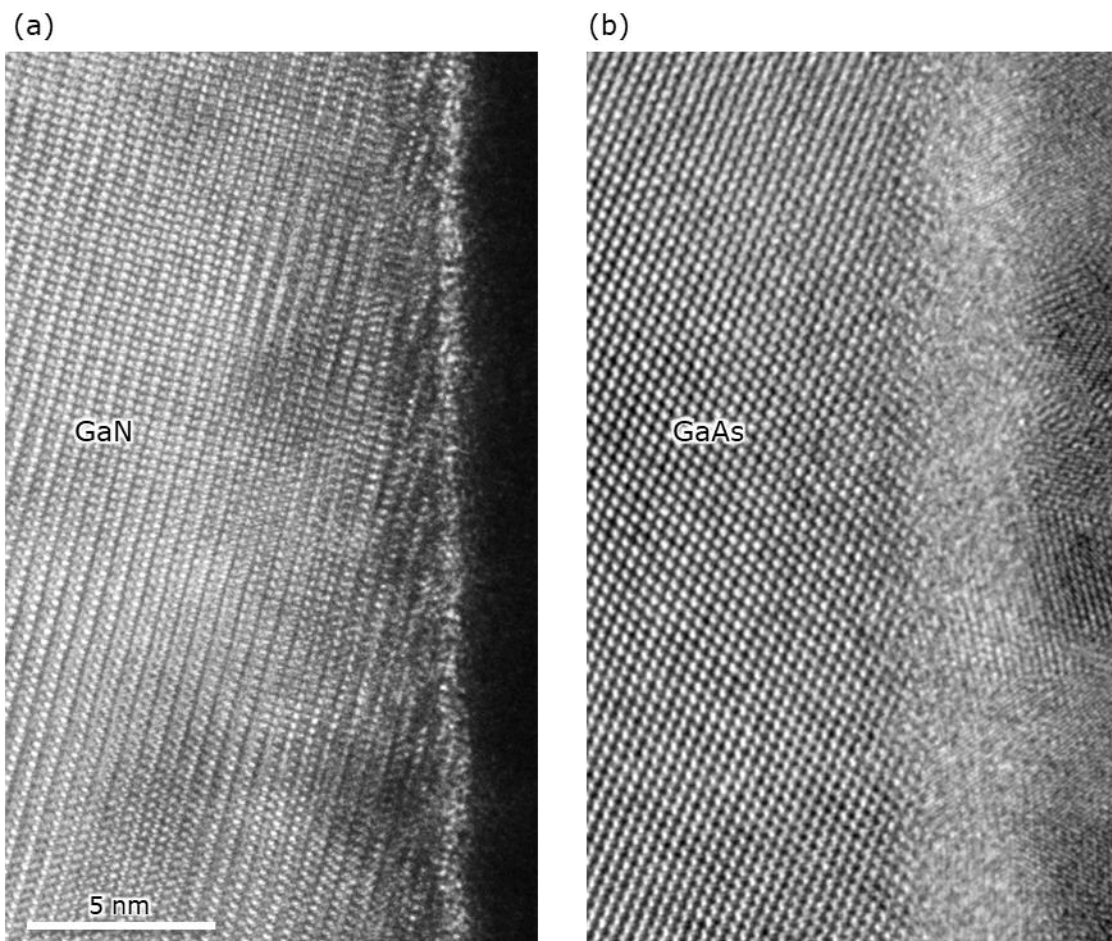


Fig. 2-6 Gentlem Mill 300 eV によって形成されたダメージ層の HR-TEM 像:
(a)GaN と(b)GaAs の比較を示す。

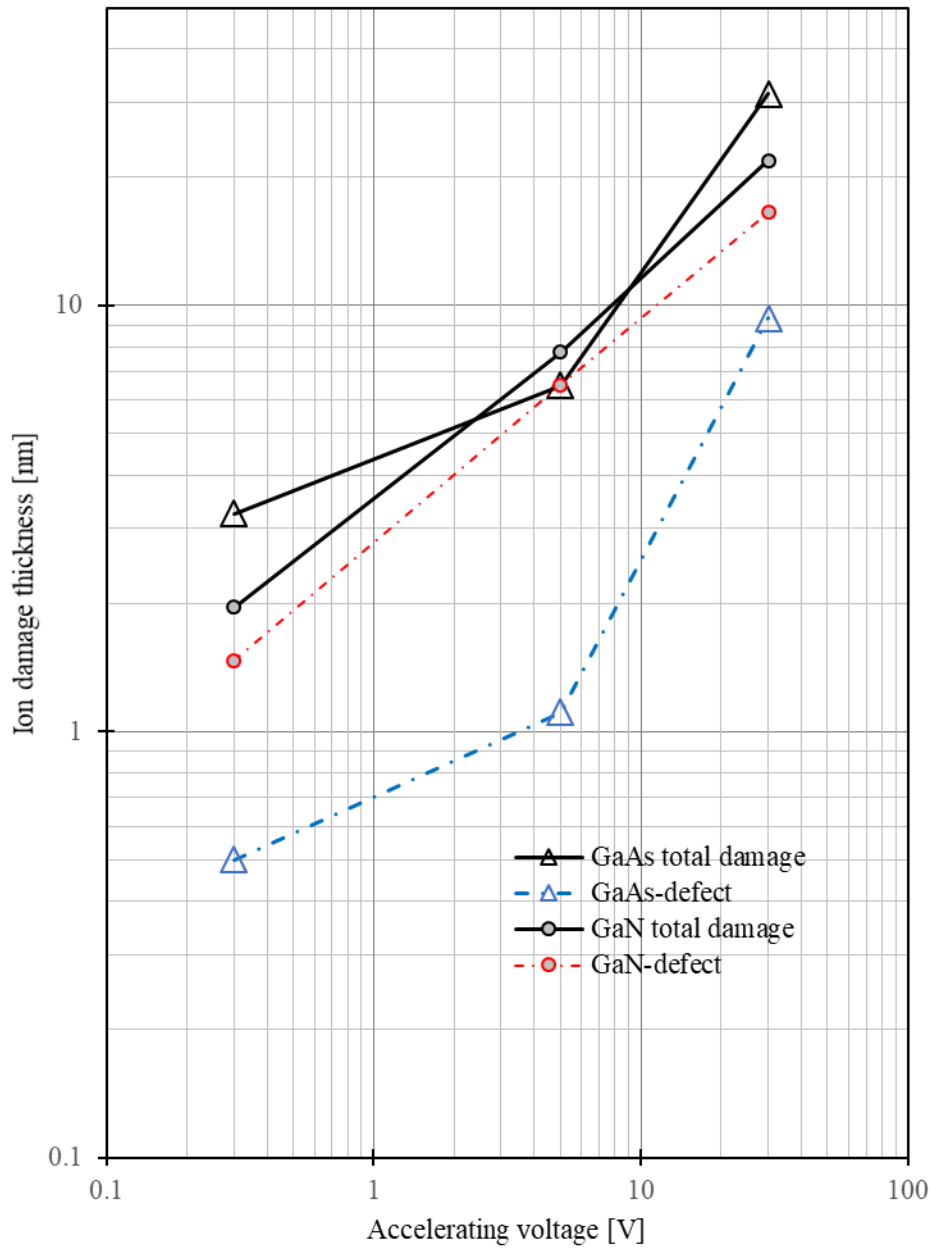


Fig. 2-7 GaN と GaAs のイオンミリングダメージ層厚の比較:
 実線は全ダメージ層厚、点線は全ダメージ層中の結晶欠陥層厚を示す。

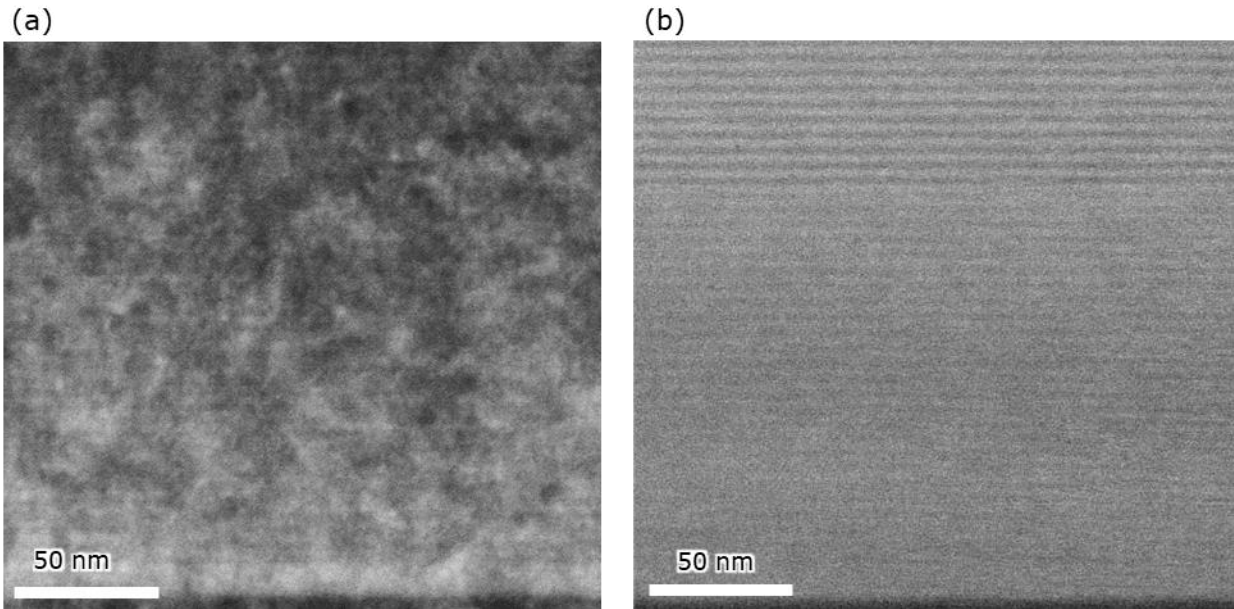


Fig. 2-8 (a) FIB 30 keV 後と(b) FIB 30 keV+Gentle Mill 300 eV 後の
GaN デバイスの HAADF-STEM※像比較
※High Angle Annular Dark Field - Scanning TEM

Table 2 FIB と Gentle Mill 条件での SRIM シミュレーション結果:

表中には電子阻止能(dE/dr Elec.)、核阻止能(dE/dr Nuclear)、飛程(Rp)、
全空孔数(TTV: Total Target Vacancies per ion)、スパッタ率(SY: Sputtering Yield)を示す。

Material	Method	Ion Energy (keV)	dE/dr Elec.	dE/dr Nuclear	Rp	TTV	SY
GaN	FIB1	30	0.238	3.154	5.4	189.6	32.852
	FIB2	5	0.097	2.097	1.9	62.6	18.967
	GM	0.3	0.039	0.486	0.7	6.9	2.740
GaAs	FIB1	30	0.211	2.501	8.0	211.6	26.864
	FIB2	5	0.086	1.598	1.0	65.8	15.916
	GM	0.3	0.034	0.316	0.7	6.8	2.634

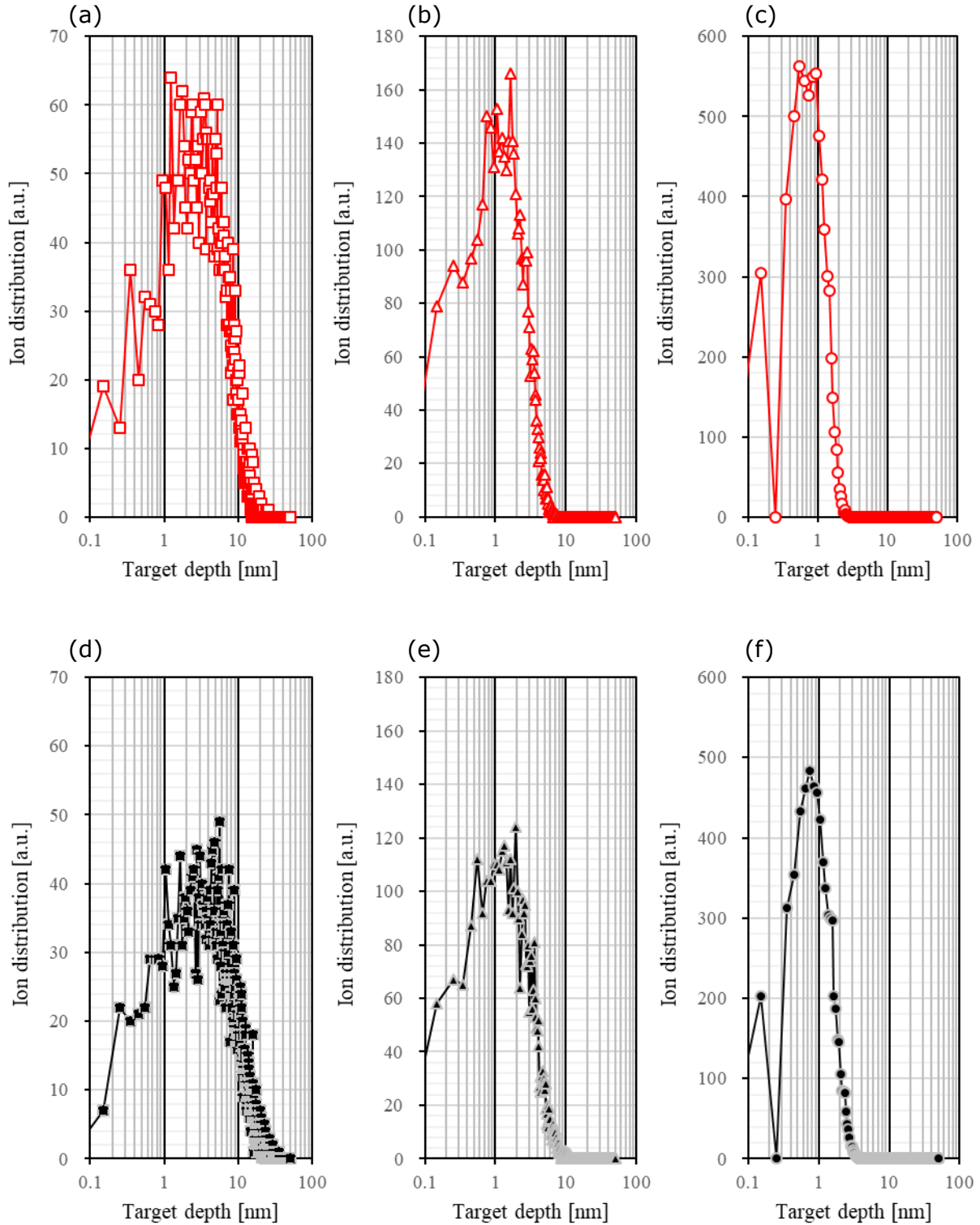


Fig. 2-9 SRIM シミュレーションから得られる注入イオンの深さ方向分布:

上段/GaN(赤線)、下段/GaAs(黒線) (a)(d) FIB1: 加速電圧 30 keV, オフ角 1.5° (b)(e) FIB2: 加速電圧 5 keV, オフ角 5.5° (c)(f) Gentle Mill: 加速電圧 300 eV, オフ角 25°

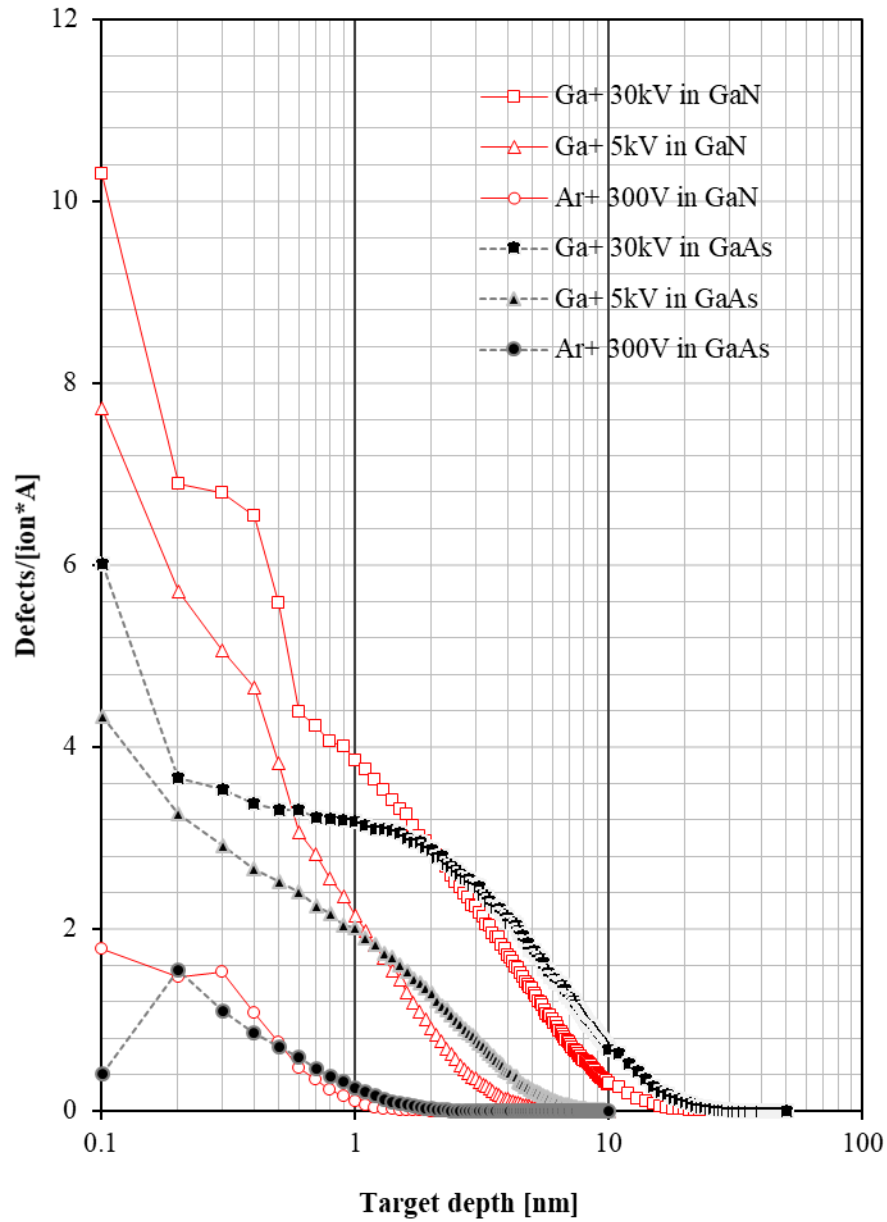


Fig. 2-10 FIBとGentle Millにおける全点欠陥数の深さ依存性:

GaN(赤線)、GaAs(黒点線)の比較を示す。

参考文献

- 1) O.W. Holland, B.R. Appleton and J. Narayan: *Journal of Applied Physics*. **54** [5](1983)2295.
- 2) L.A. Giannuzzi, R. Geurts and J. Ringnalda: *Microscopy and Microanalysis*. **11** [S02](2005)828.
- 3) S. Rubanov and P.R. Munroe: *Microscopy and Microanalysis*. **11** [5](2005)446.
- 4) Royal Microscopical Society (Great Britain). Conference (14th : 2005 : University of Oxford), A.G. Cullis and J.L. Hutchison: *Microscopy of semiconducting materials : proceedings of the 14th Conference : April 11-14, 2005, Oxford, UK* Springer proceedings in physics(Springer, Berlin ; New York, 2005) pp. xvi.
- 5) A. Barna, B. Pécz and M. Menyhard: *Ultramicroscopy*. **70** [3](1998)161.
- 6) M.V. Sidorov: *Microscopy and Microanalysis*. **8** [S02](2002)560.
- 7) N.I. Kato: *J Electron Microsc (Tokyo)*. **53** [5](2004)451.
- 8) 高木 俊, 電気学会: *電子・イオンビーム工学 電気学会大学講座 / 電気学会編(電気学会オーム社)*, 1999). 2 版.
- 9) P. Sigmund: *Physical Review*. **184** [2](1969)383.
- 10) M.P. Seah, C.A. Clifford, F.M. Green and I.S. Gilmore: *Surface and Interface Analysis*. **37** [5](2005)444. [in English].
- 11) N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu and H. Tawara: *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. **31** [1](1984)1. [in English].
- 12) M.S. J. Lindhard, and H. Schiott: *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* (1963).
- 13) M.P. Seah and T.S. Nunney: *Journal of Physics D: Applied Physics*. **43** [25](2010).
- 14) N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita and R. Shimizu: *Radiation Effects*. **57** [1-2](2011)15.
- 15) M.S. J. Lindhard, and H. Schiott: *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **33** [1](1963).
- 16) M. Kang and R.S. Goldman: *Applied Physics Reviews*. **6** [4](2019).
- 17) G.H. Kinchin and R.S. Pease: *Reports on Progress in Physics*. **18** (1955)1. [in English].
- 18) M.J. Norgett, M.T. Robinson and I.M. Torrens: *Nuclear Engineering and Design*. **33** [1](1975)50.
- 19) M.S. J. Lindhard, and H. Schiott: *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd.* **33** [1](1963).
- 20) SRIM-2013. Available from: <http://srim.org/>.

第3章 InGaN/GaN ダブルヘテロ構造における格子歪解析技術確立

3.1 はじめに

GaN 系発光デバイスは活性層に InGaN 多重量子井戸層 (MQWs: Multi Quantum Wells) を用いたダブルヘテロ接合が用いられているが、ヘテロ界面の格子不整合により数ナノメートル厚さの QW 領域には数パーセントオーダーの歪が生じている。さらに wurtzite(WZ)構造を有するこの系は c 軸方向に結晶の非対称性に起因した分極が発生することが知られている。この分極は結晶構造に歪が生じることで圧電分極として現れ、QW 内においては大きな内部電場が誘起され発光確率低下を引き起こすことから、歪分布と発光特性の関連解明は InGaN 系デバイス全体の課題として残存している。また、InGaN/GaN は典型的な S-K(Stranski-Krastanov)成長モードで成長する。S-K モードの成長初期は二次元核から層状成長し、ある厚さになると三次元的な島が形成され成長していくモードであるため、QW 中においてもインジウム組成の三次元的な揺らぎがある。また、GaN と InN の非混和性も大きいことから、インジウムの組成変調や凝集も生じやすい材料である。これらの点から、数 nm 膜厚の InGaN/GaN QW 構造内の二次元歪分布を計測することは極めて重要な課題となっている。

3.2 目的

このようなサブナノメートルの空間分解能での歪解析の要求に対し、電子プローブを用いた評価が空間分解能に対応できる手段の一つであり、位置検出精度の観点からみても TEM (Transmission Electron Microscopy)を用いた解析が唯一の手法となる。

Table 3-1 には、現在提案されている TEM を用いた局所歪解析手法についての比較をまとめた。まず、収束電子回折法(CBED: Convergent-Beam Electron Diffraction)やナノビーム電子回折法(NBD: Nanobeam electron Diffraction)などの電子回折を原理とする手法は、サンプル厚さを 100 nm 以上に保ち、サンプル薄膜化による歪緩和を抑制しながら信頼性の高い歪測定ができるものの、電子ビームを数 nm Φ までしか収束できないため、サブナノメートルの空間分解能での評価は困難である¹⁻³⁾。

他方、HR-TEM (High Resolution-TEM) 像により得られる格子像は格子縞や原子コラム位置を精密に測定することでパーセントオーダーの歪の計測が可能であるものの、格子縞や原子コラム位置を手動で測定するため測定誤差が大きく、デバイス開発から要求されるサブパーセントオーダーの精度で歪を計測することは困難である。

しかし、近年、格子歪を計測する簡易で高精度な方法として、フーリエ変換を用いた Geometrical Phase Analysis(GPA)法が開発され⁴⁾、HR-TEM 像による高い精度の歪測定が報告された⁵⁻⁹⁾。しかし、HR-TEM 法の欠点としてはわずかなサンプル膜厚変動により歪測定精度が落ちることが指摘されている。

この欠点を補うために、球面収差補正技術を用いた格子分解能 STEM(Scanning TEM)をベースとした歪測定技術が注目されている⁹⁻¹¹⁾。特に HAADF-STEM(High Angle Annular Dark-Field -STEM)法は、非干渉性の散乱電子により像形成する特性上、サンプル厚さによる像コントラストの変化が少なく、そのため、HR-TEM を用いた方法に比べ、よりサンプル膜厚の厚い領域での観察が可能である。これは薄膜化による歪緩和を抑制する効果があり、感度向上に繋がる手法と言える。一方で、STEM 法は測定時のサンプルドリフトやステージ揺らぎが、STEM 像内にゆがみとして含まれ歪計算時のばらつきとして顕著に現れるため、正確な二次元歪マップの評価手法として課題がある。そこで、本章では、GPA によるサブパーセントの歪分布を二次元で取得するための新たな歪ばらつき抑制手法の開発を行い、InGaN/GaN 構造への適用精度について述べる。

3.3 GPA による歪解析の原理

GPA では格子像をフーリエ変換し、特定のスポットに対してマスクを作用させ、そのスポットを原点に再配置し、逆フーリエ変換する。格子の変化が全くない場合には、逆フーリエ変換された像の振幅は一定で、位相も一定となる。格子の変化がある場合には、逆フーリエ変換された像の位相 $P_g(r)$ は基本周期に対する格子縞のずれ $u(r)$ に比例する。

$$P_g(r) = -2\pi g \cdot u(r) \quad (3-1)$$

ここで、 g は選択した基本周期に対応する逆格子ベクトルである。位相は逆格子ベクトル g と格子縞のずれのベクトル $u(r)$ の内積であるので、選択したスポットの方向(基本周期の縞に垂直方向)の格子縞のずれが計算される。そして、実際の格子のずれ $u(r)$ は、平行ではない2つのスポットから計算される格子のずれより求められる。格子変化が基本周期に対して小さい場合にも格子のずれは累積されるので、位相は積算される。このため GPA ではサブパーセント程度の格子歪を計算することが可能である。ある領域で格子間隔が一定であれば、位相勾配が一定となる。逆に位相勾配が変化しているところは、格子間隔が変化していることを表している。このため、位相図の変化より格子歪が求まる。

ここで GPA 独自技術として、基本周期に対応する回折点をより正確に原点に持っていく手法が提案されている。格子の歪があれば各スポットは基本周期に対応する回折点の周りに広がる。また、基本周期に対応する回折点とフーリエ変換の計算点とを正確に一致させることは困難である。そこで GPA ではこの問題を以下のようにして解決している。まず、元の格子像をフーリエ変換し並行でない2つの逆格子ベクトル g を選択する(Fig. 3-1)。各スポットの最大強度の位置を原点に移動させて逆フーリエ変換を行い、最大強度の位置を基準とした位相を求める(Fig. 3-2-a,b)。このとき、最大強度の位置が基本周期に対応する回折点と異なっていると、基本周期に対応する領域(Fig. 3-2-b の□枠内)では位相勾配がゼロにはならない。このことを

逆に利用して、基本周期に対応する領域での位相勾配がゼロになるように位相そのものを調整する(Fig. 3-2-c,d)。このようにして Fig. 3-1 に示した2つのスポットに対する位相が求めれば、格子歪が Fig. 3-3 のように求まる。

3.4 サンプル構造と解析方法

サンプル構造を Fig. 3-4 に示す。サンプル構造の異なる2種類を用意した。Fig. 3-4-a は *c* 面サファイア基板の上に 2.5 nm の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ QW 構造($\text{In} = 0.3$)を2層成膜したサンプルで QW 間の GaN バリア層は 2.5 nm である。主に STEM 観察条件の評価に用いた。Fig. 3-4-b は *c* 面サファイア基板の上にインジウム組成の異なる3種の InGa_N QW 構造を有するサンプルを用いた。QW 構造は膜厚 3 nm、設計インジウム組成は基板側から 0.09/0.15/0.21 であり、それらを二組形成している。また、QW 間の GaN バリア層は 14nm である。主に GPA 評価に用いた。

TEM 解析用サンプル作製には § 2.2.2 のプロセスを用いた。FIB(Focused Ion Beam:FEI 製 Helios400S)法により行い、まず加速電圧 30 keV で薄膜化し、加えて加速電圧 5 keV で加工ダメージ層を除去した。さらに、残留している FIB 加工時の機械的ダメージ層を除去するため、低加速 Ar イオンミリング装置 (TechnoorgRinda 製 GentleMill) で 300 eV のクリーニング処理を行い、サンプル加工に起因するダメージ層を 5nm 以下まで抑制した。

また、STEM 観察は球面収差補正された STEM 装置 (JEOL 製 JEM-2100F with Cs-corrector)を用い、加速電圧 200 keV で観察した。STEM 観察条件は収束絞り 30 μm 、スポットサイズ 8、カメラ長 8 cm にて、電子プローブ径 100 pm で行った。STEM 像は HAADF-STEM 検出器(取り込み角 73~194 mrad)を用い、dwell time=2 μsec 、2k x 2k のピクセル解像度で取得した。またサンプル厚さは TEM 付属の Energy Filter 機構にて Thickness Factor を計測することで制御した。GaN の平均自由行程を 85 nm とした場合、サンプル膜厚は約 30 nm に調整し測定を行った。

歪計測は TEM 用解析ソフトウェア(DigitalMicrograph)のプラグインソフトである HREM 社製 GPA を用いた。歪方向は、基板面を E_{xx} にとり、エピタキシャル膜成長方向を E_{yy} として評価した。また、リファレンスとなる領域は GaN 層を基準とした(Fig. 3-4)。

3.5 GPA 解析手法の検討

3.5.1 STEM 観察方向の影響

STEM 観察において、歪測定への影響が最も懸念されるのがスキャン中の像のゆがみであり、特にサンプルドリフトが与える影響は大きい。Fig. 3-5 には QW に平行にスキャン方向を取った場合(Fig. 3-5-a)と、垂直に取った場合(Fig. 3-5-b)の歪計算結果を比較した。QW に平行方向にスキャンした場合、画面横方向は

比較的速いスキャン(2 $\mu\text{sec}/\text{pixel}$)で像取得されるが、一方で画面縦方向は(2 $\mu\text{sec} \times 2048 \text{ pixel} \approx 4 \text{ msec}$)毎にスキャンするため1ライン間の時間間隔が長い。この間にサンプルドリフトが生じれば、結果として縦方向の格子間隔にドリフトの影響が強く含まれることになる。Fig. 3-5-a に示すように、QW に平行にスキャンした場合、 E_{xx} 歪分布は速いスキャンで像取得しているためサンプルドリフトの影響はほとんど見られないが、 E_{yy} 歪分布は QW に垂直方向に遅いスキャンで取得したためドリフトの影響による不規則な歪分布が認められる。このことから、STEM 観察では、歪測定する方向と速いスキャン方向を合わせることで、サンプルドリフトの影響を最小限に抑制できるものと考えられる。InGaN/GaN QW 構造の評価においては、エピタキシャル膜は基板面に対してコヒーレント成長しており、組成歪はエピタキシャル膜の成長方向に現れる。そこでエピタキシャル成長方向の歪(E_{yy})を測定する場合は、Fig. 3-5-b のように画像を 90 度回転させ、エピタキシャル成長方向とスキャン方向を合わせて観察することでサンプルドリフトの影響を抑制した。これによって E_{yy} 歪分布には本来の組成による歪分布が得られるようになる。

3.5.2 サンプル膜厚の影響

TEM による歪解析は、サンプル薄膜化による歪緩和が常に懸念されるため、サンプル膜厚の最適化は重要な課題となる。パーセントオーダーの比較的大きな歪は薄膜化しても残存する可能性があるが、サブパーセントオーダーの歪は薄膜化によって緩和され検出されない可能性がある。したがってサンプル膜厚はできるだけ厚い方がよいが、サンプル膜厚が厚くなるに従って STEM 像コントラストの S/N が悪化し、格子像が認識できなくなるため、測定サンプル膜厚には上限が存在する。ここでは、サンプル膜厚 5 nm、10 nm、20 nm、30 nm について実験し、HAADF-STEM 法と HR-TEM 法を比較した。

各サンプル膜厚の歪計算結果を Fig. 3-6 に示す。Fig. 3-6-b の HR-TEM 法ではサンプル膜厚 5 nm では明瞭な歪分布が認められるが、サンプル膜厚が 10nm を超えると正確な歪分布を示さなくなる。これはサンプル膜もしくはサンプル傾斜等によるフォーカス面と格子位置のずれに起因するデフォーカスの影響が現れていると考えられる。HR-TEM 像は格子構造からの干渉縞で形成されるためフォーカス位置のずれや膜厚の差または変化は結像結果に強く影響する。これは GPA での格子位置検出においてアーティファクトとなり、歪計算に影響を与えた可能性がある。一方、Fig. 3-6-a に示す HAADF-STEM 法の結果は、サンプル膜厚が 20nm でも QW の歪は明瞭に観察されている。サンプル膜厚 30 nm ではやや HAADF-STEM 像の像コントラストの S/N が悪化する傾向があるが、大きい歪量であれば測定し得る条件と判断される。これらのことから、サンプル膜厚は 20~30 nm 程度が適していると判断した。

3.5.3 STEM 像のノイズリダクション処理

3.5.3.1 STEM 像の取得および画像処理方法

複数枚の STEM 像を積算する場合、必要になってくる処理が、①像毎の位置合わせ、②位置合せした画像の平均化処理である。ここでは詳細な手順を説明する。

手順 1. STEM 画像の取得

STEM 画像は、QW 領域を 400 万倍の倍率で最大 25 枚を取得した。複数枚画像取得するとき、サンプル自体のわずかなドリフトやステージ揺らぎが影響するため、1 枚 1 枚の像には微妙な位置ずれが生じる。

手順 2. スタック画像の作成

複数枚取得した画像を一つのファイルにするために、スタック処理を行う。本処理には HREM 社よりフリーで提供されているプラグインソフト“IPU(Image Processing Utility)”を用いる。取得した画像すべてを DigitalMicrograph 上に開き、“IPU/Create Stacked Image”を選択し、積算する画像枚数を入力し実行する。これで複数枚ある STEM 画像が、一つのファイルに変換される。

手順 3. STEM 像毎の位置合わせ

手順 3-1. 画像毎のずれ量の測定

STEM 像毎の位置合わせは、DigitalMicrograph(Ver2 以降)で追加された Image Alignment 機能 (Fig. 3-7) を用いる。まず、スタックしたファイルを DigitalMicrograph 上に開き、画像内の特徴のある一部の領域を用いて各 STEM 像のずれ量を測定する。画像の抜き取りは、画像から任意部分を領域選択ツールで選択し、DigitalMicrograph の“Volume/Extract/Extract from Selected Region”を実行することで、別ウインドウとして新たに生成する。

次に抜き出した画像を用いて、像のずれ量を算出する。Image Alignment ウインドウの“Measure spatial drift”を実行すると、最初のイメージを基準とし、他の画像の x 方向、y 方向のずれ量が算出される (Fig. 3-8)。

手順 3-2. STEM 像の位置ずれ補正

測定されたイメージのずれ量を元のスタックされた STEM 像に適用する。Image Alignment ウインドウの“Remove measured drift”を実行することで、各 STEM 像のずれ量が修正された新たなスタックファイルが生成される。

手順 4. STEM 画像の平均化処理

ずれ量が補正された画像において、“Volume/Volume Manipulation/Project along z”を実行することで、すべての画像を積算した一枚の STEM 像が生成される。

3.5.3.2 積算枚数による歪ばらつきの違い

画像のノイズリダクション手法として加算平均化処理はランダムな測定ノイズを含む信号のノイズ抑制方法として一般に用いられる処理方法であり、ノイズの除去効果は加算回数を n とすると $1/\sqrt{n}$ で現される。Fig. 3-9 にはオリジナル像と積算された STEM 像から計算された歪マップ (Fig. 3-9-a)、そして GaN バリア領域 (Fig. 3-9-a 黄色点線枠内) の標準偏差について、オリジナル像の値を基準に取り、積算枚数を 4 枚, 9 枚, 16 枚, 25 枚と変化した時の値をプロットしたグラフ (Fig. 3-9-b) を示す。この結果より、9 枚処理までは大きく標準偏差が低下するが、9 枚以降は減少が緩やかで顕著な効果が現れないことがわかる。従って、STEM 像の取得時間やデータ量などの兼ね合いなども考慮し、積算枚数は 9 枚程度が適当と見込まれ、この時の標準偏差がおよそ 0.005 (測定ばらつき 0.5%) となる。

3.5.3.3 STEM 像の Signal/Noise(S/N)改善と格子像の改善

Fig. 3-10 では、STEM 像内の格子のコントラストプロファイルを 1 枚の画像と 9 枚積算した画像とで比較した。Fig. 3-10-a に示すように、1 枚の画像ではノイズを多く含むため、コントラストプロファイルに信号のばらつきが見られる。一方、9 枚積算した画像 (Fig. 3-10-b) では信号が加算平均されているため、ノイズが抑えられたプロファイルが得られている。このように像の加算平均化処理は、像の S/N を改善する効果があり、コントラスト差を評価する場合でも有効な手段と言える。

次に Fig. 3-11 には、得られた格子像の FFT (Fast Fourier Transform) 像を 1 枚の画像と 9 枚積算した画像とで比較した結果を示す。黄色点線枠内でコントラストプロファイルを比較すると、9 枚積算した画像の方が高次までスポットが再現されていることが分かる (赤点線○内)。これは、格子像の周期性が改善されたことを意味しており、歪解析を行う上では重要な改善効果である。

3.5.4 歪マップの空間分解能の評価

GPA から求められる歪マップの空間分解能は、格子像のパワースペクトルにおいて指定するスポット径で決まる。今の場合、0.01/pixel (Spatial resolution: 1.8 nm)、0.015/pixel (Spatial resolution: 1.2 nm)、0.025/pixel (Spatial resolution: 0.72 nm) で実験した。それぞれでの歪マップと QW 内の歪分布を Fig. 3-12 に示した。マップはインジウム組成 0.25 の QW 部である。QW 内部の歪ラインプロファイルを Fig. 3-12-b に示すが、示されたプロファイルは空間分解能が 0.72 nm の場合は細かい周期とやや大きな周期の分布が重畳された状態が見えるが、空間分解能を 1.2 nm、1.8 nm と下げることで細かい周期の分布は消え、やや大

きな周期の変動のみが残ることが分かる。つまり、空間分解能が高い場合は、計算起因の余分な振動が現れるが、空間分解能を下げた場合は QW 自体に含まれる本来の歪分布が現れると考えられ、サブパーセントの歪変動が捉えられている。

3.6 まとめ

GaN 系化合物半導体における InGa_N/Ga_N の格子分解能歪解析手法として、高分解能 HAADF-STEM 法を用いた GPA 歪解析手法を確立した。STEM 観察条件を最適化し、STEM 特有のサンプルドリフトに起因する STEM 像内のゆがみは STEM 画像を複数枚積算し、STEM 画像取得時に発生する像の位置ずれを抑制する独自の手法を構築した結果、測定ばらつき 0.5%以下で空間分解能 2nm 以下の二次元歪分布を取得できる手法を確立することができた。

本手法を実際の InGa_N/Ga_N に適用したところ、QW 内の数 nm 周期で現れるサブパーセントの歪揺らぎを捉えることに成功し、二次元歪分布測定手法として確立することができた。

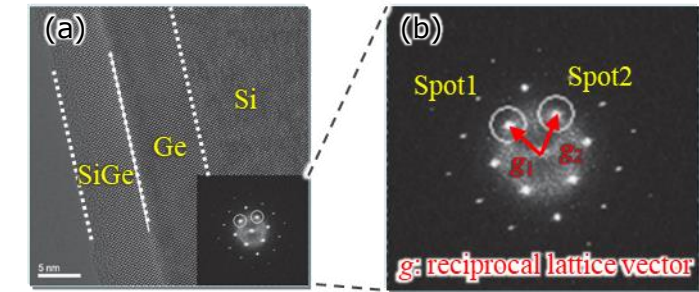
Table 3-1 TEMによる歪解析手法比較

	手法	歪感度	空間分解能	測定エリア	歪緩和の程度	材料汎用性
電子回折	CBED 法 *1	○ 0.02%	△ 3nm	○ 任意エリア	○ 緩和小	× 材料ごとに技術確立が必要
	NBD 法 *2	△ 0.1%	△ 5nm	○ 任意エリア	○ 緩和小	○ 結晶性材料であれば可能
格子像	GPA 法 *3	△ サブ%	○ <1nm	△ TEM 視野内 (数 100 nm ²)	△ 緩和大	○ 結晶性材料であれば可能

*1 CBED: Convergent Beam Electron Diffraction

*2 NBD: Nano Beam electron Diffraction

*3 GPA: Geometric Phase Analysis



(c) Strained lattice

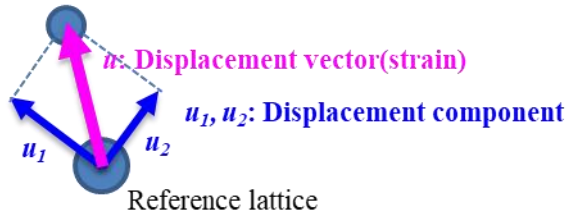


Fig. 3-1 HR-TEM 像とフーリエ変換像⁹⁾

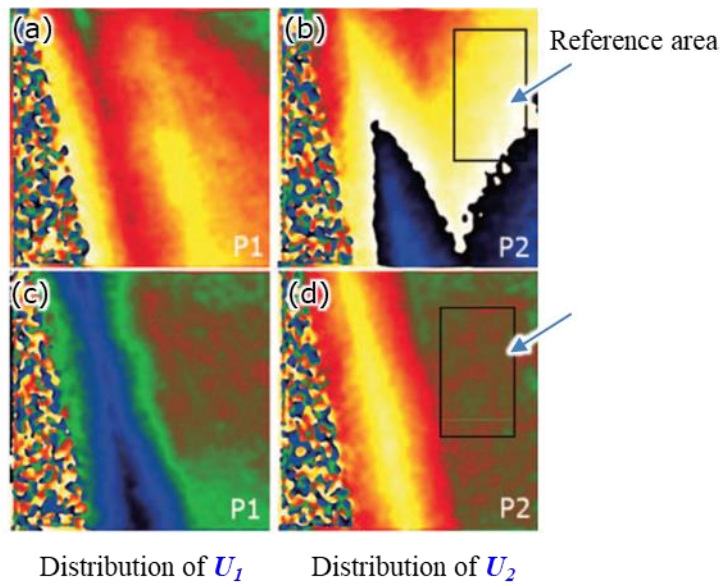


Fig. 3-2 格子のずれによる位相像⁹⁾:

(a)(b) 選択された 2 つのスポットの最大強度の位置を基準とした位相、(c)(d) 基本周期に対応する領域での位相勾配がゼロになるように調整した位相

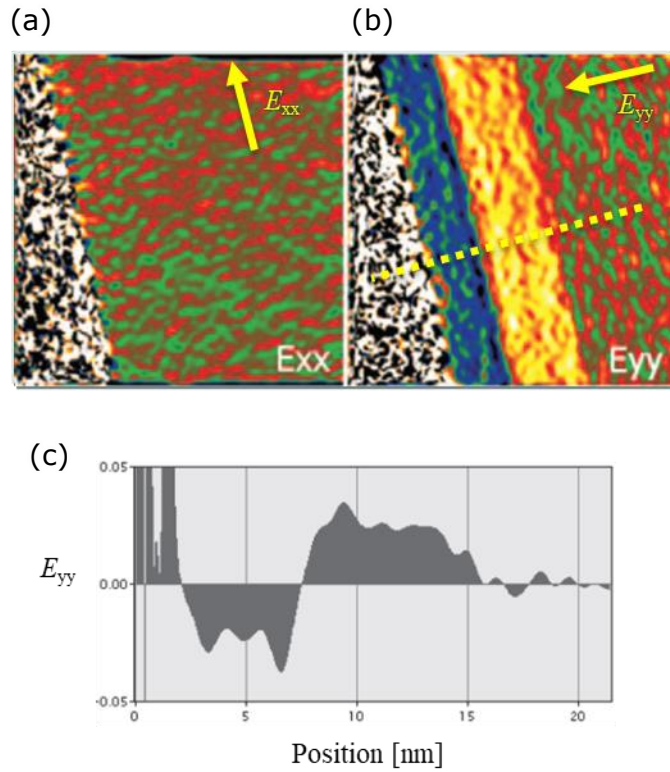


Fig. 3-3 GPA による歪計算事例⁹⁾:

(a) E_{xx} 歪分布、(b) E_{yy} 歪分布、(c) エピタキシャル成長方向の E_{yy} ラインプロファイル

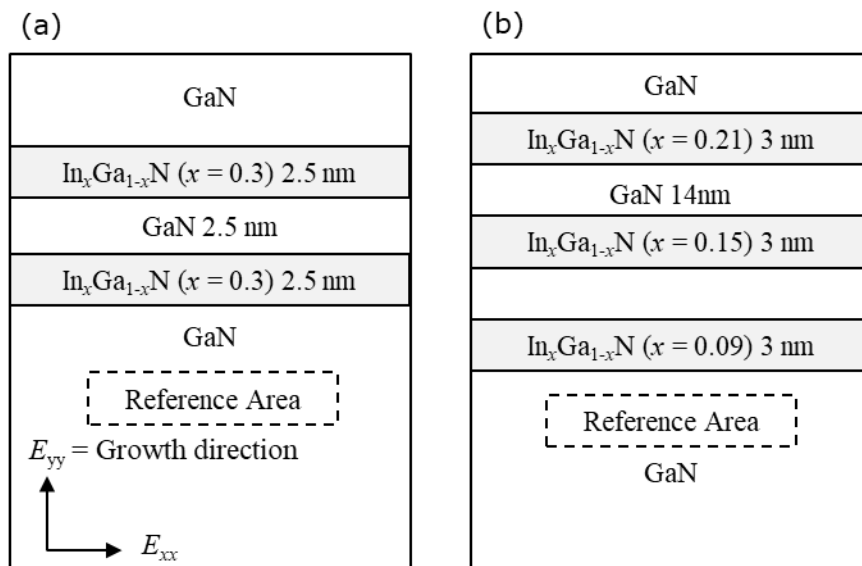


Fig. 3-4 サンプル構造と GPA 評価方向およびリファレンス領域の定義

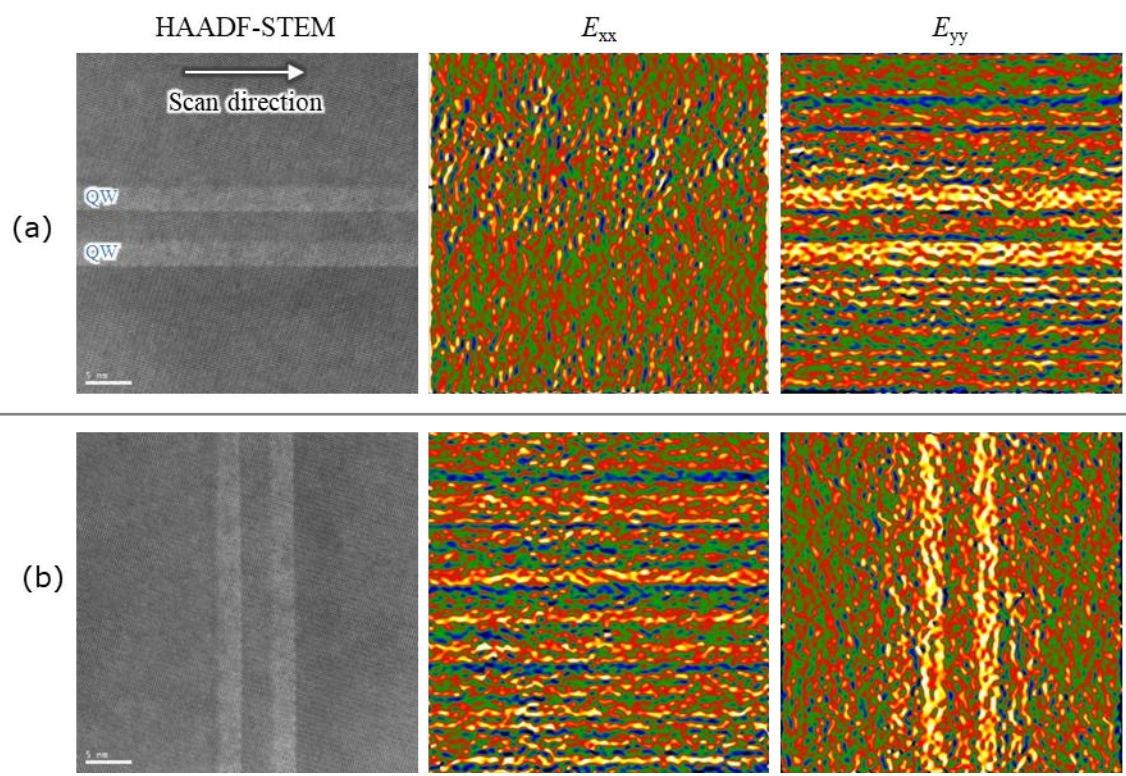


Fig. 3-5 STEM スキャン方向による歪計算結果の違い:

(a) QW 層に平行にスキャンした場合 (b) QW 層に垂直にスキャンした場合

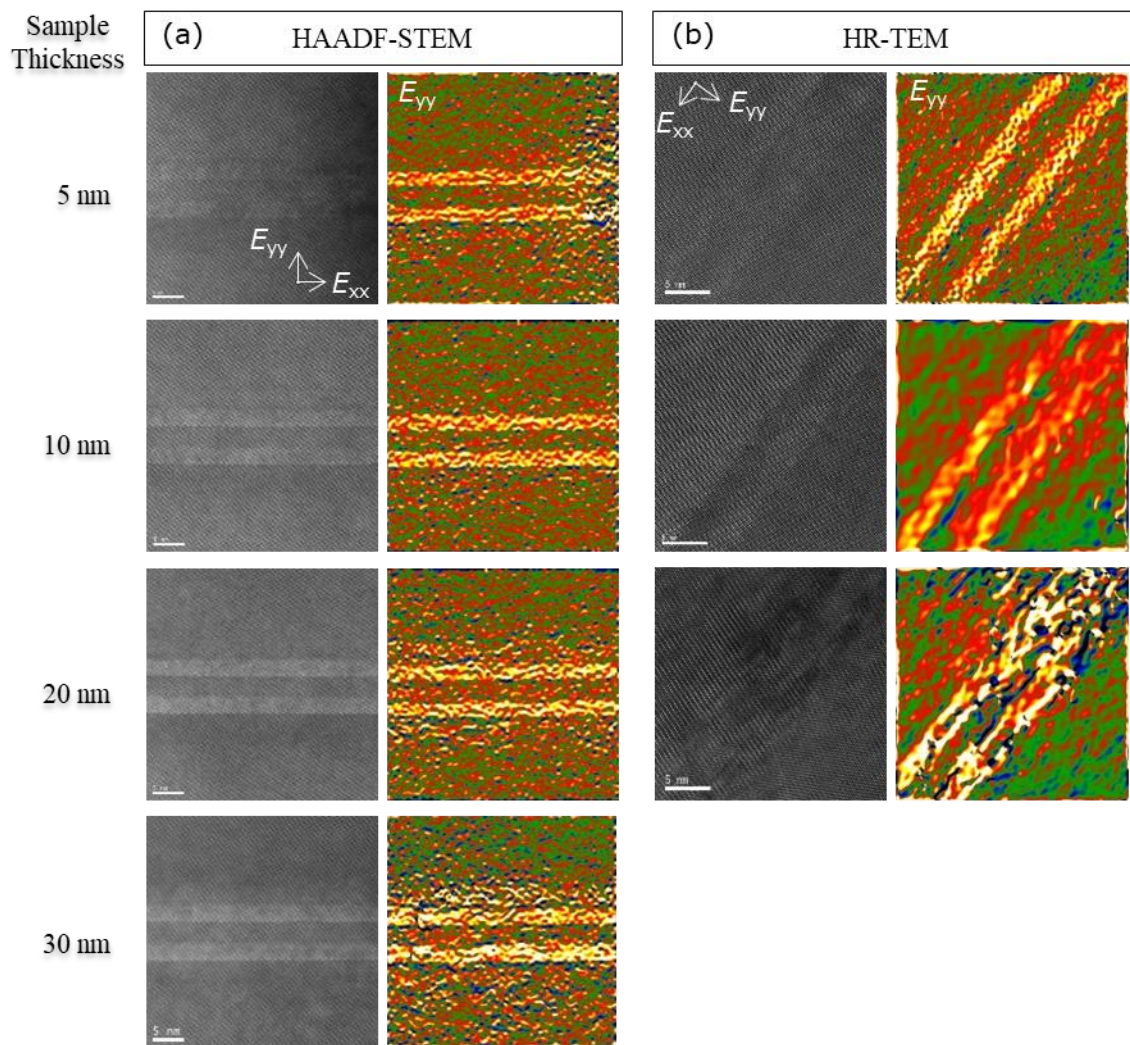


Fig. 3-6 サンプル膜厚毎の GPA 評価結果の(a) HAADF-STEM と(b) HR-TEM の比較

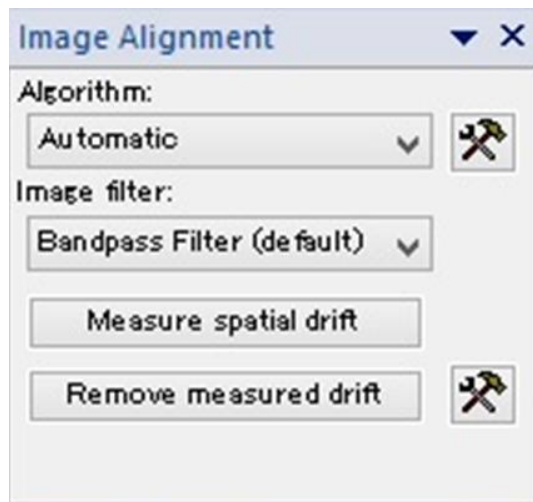


Fig. 3-7 Image Alignment ウィンドウ

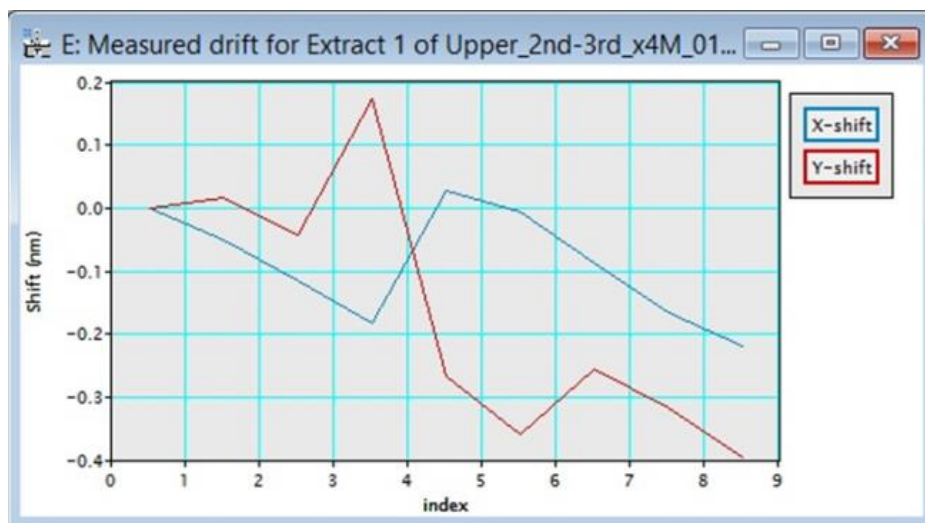


Fig. 3-8 像ずれ量計算結果:

最初の像を基準として、2 枚目以降の像のずれ量を x,y 方向で示している。

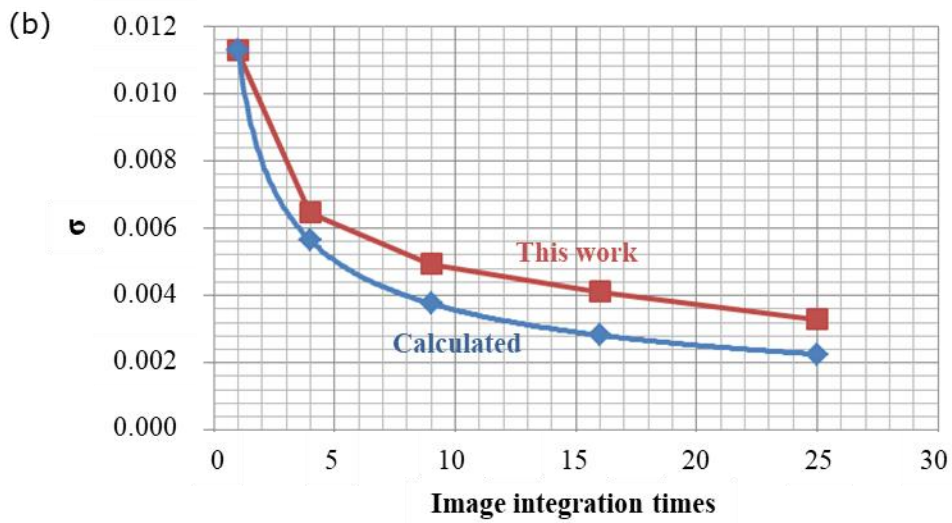
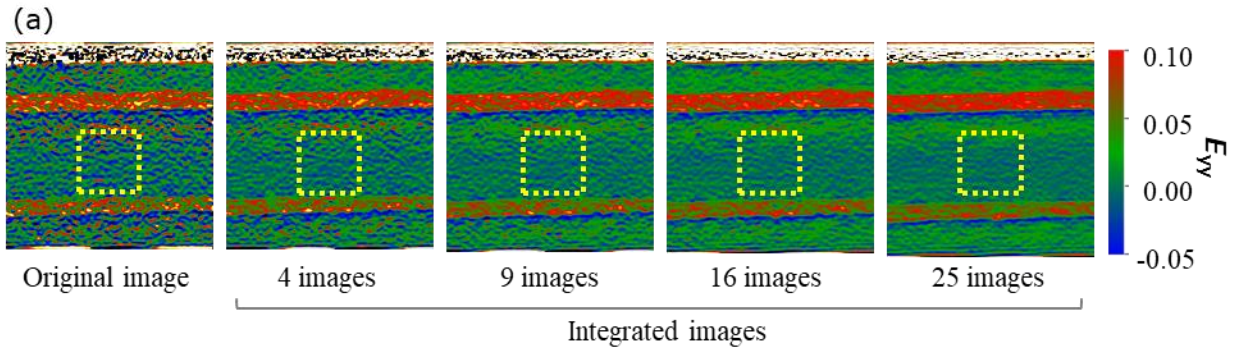


Fig. 3-9 像積算枚数毎の歪マップの比較:

(a) 積算枚数毎の歪マップの比較 (b) 歪マップの標準偏差の積算回数依存性: 図 a の黄色点線枠内の比較

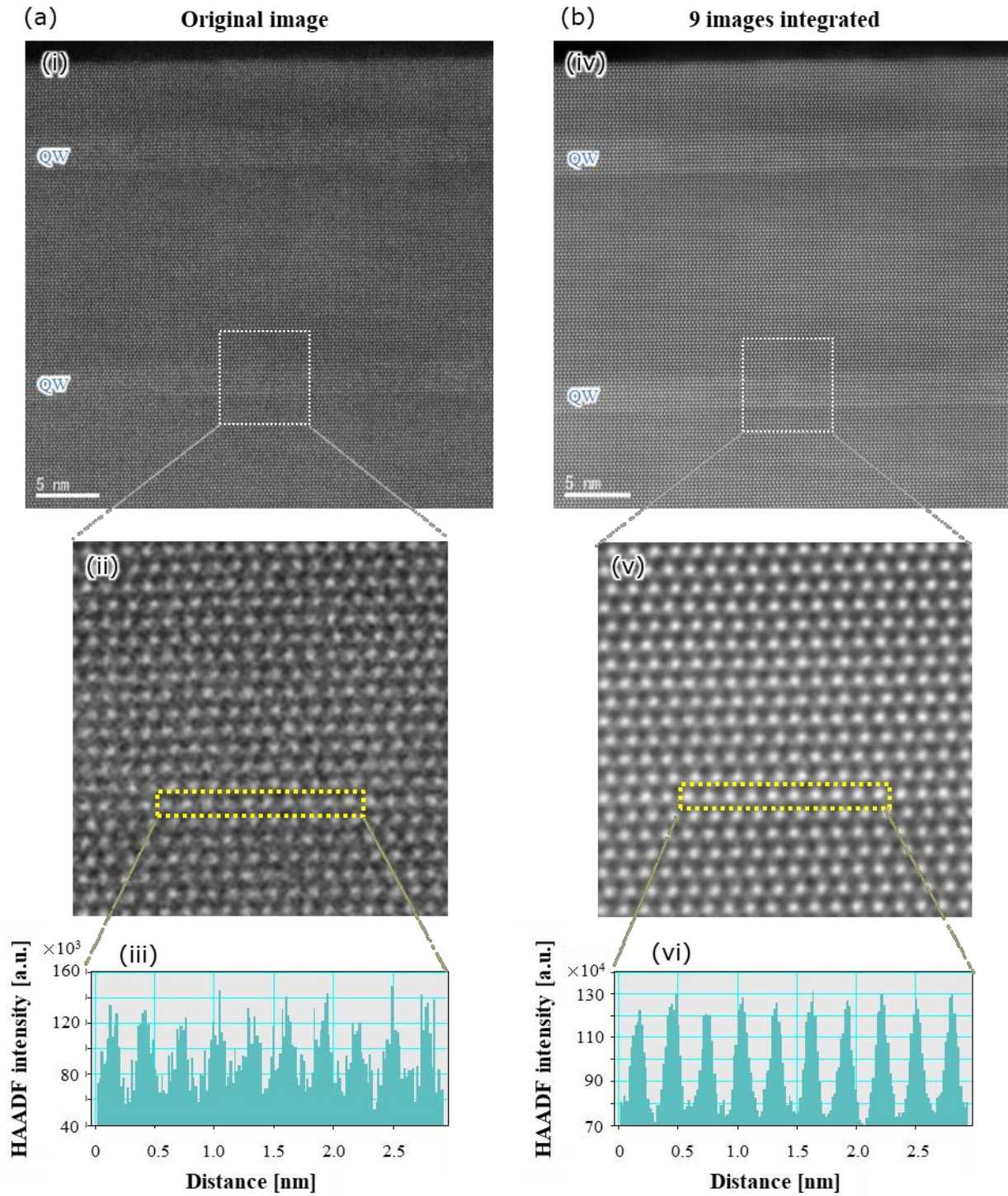


Fig. 3-10 (a) オリジナル STEM 像と(b) 9 イメージの積算 STEM 像の比較:
 (i)(iv) HAADF-STEM 像、(ii)(v) QW 部の拡大、(iii)(vi) 格子像のコントラストプロファイル

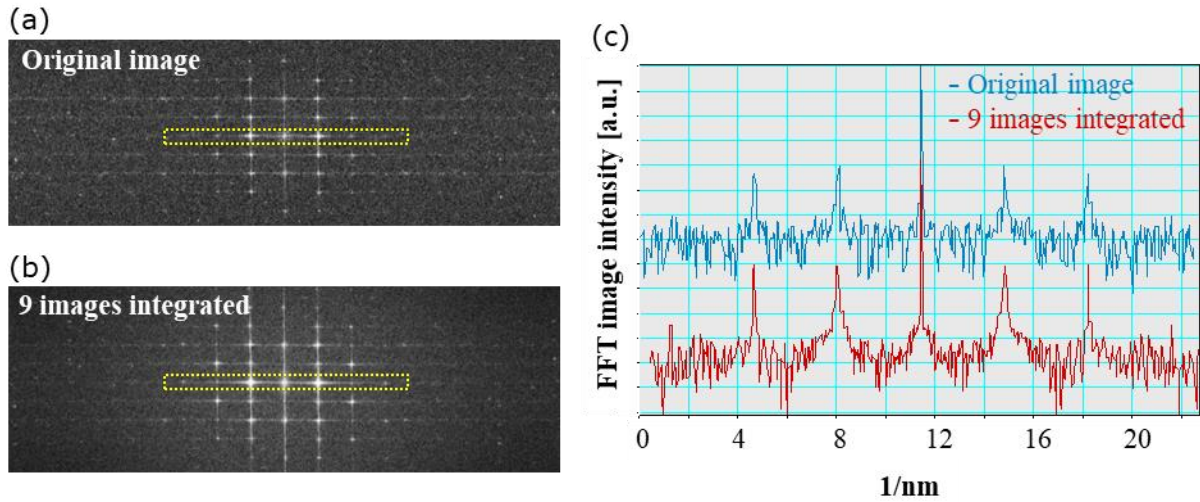


Fig. 3-11 オリジナル STEM 像と像積 STEM 像の FFT 像比較:

(a) オリジナル STEM 像および(b) 9 枚積算 STEM 像からの FFT 像 (c) FFT 像(図 a,b の黄色点線枠内)の強度プロファイル比較

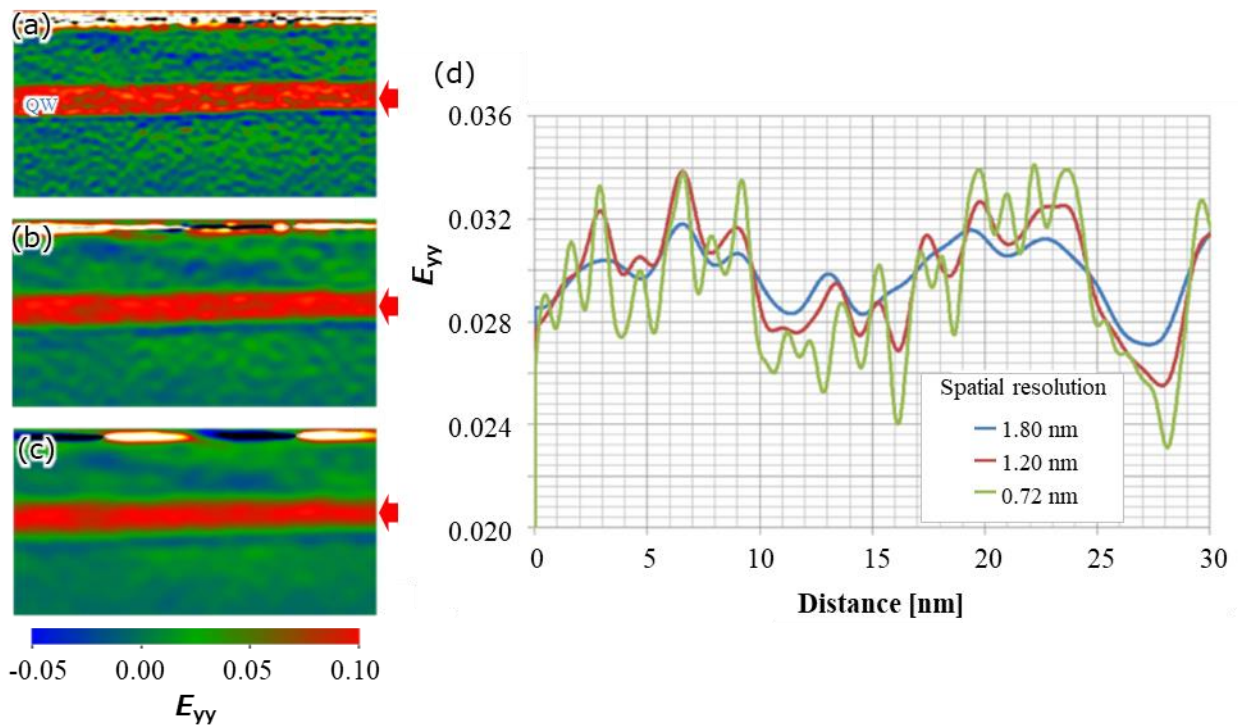


Fig. 3-12 歪マップの空間分解能による違い:

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ QW($x = 0.25$)の空間分解能 (a) 0.72 nm、(b) 1.20 nm、(c) 1.80 nm の E_{yy} 歪マップと (d) QW 内(図 a,b,c 中赤矢印部)の E_{yy} ラインプロファイル比較

参考文献

- 1) K. Usuda, T. Numata and S. Takagi: Materials Science in Semiconductor Processing. **8** [1-3](2005)155.
- 2) K. Saitoh, Y. Yasuda, M. Hamabe and N. Tanaka: J Electron Microsc (Tokyo). **59** [5](2010)367.
- 3) A. Beche, C. Bougerol, D. Cooper, B. Daudin, J.L. Rouviere and Iop: 17th International Conference on Microscopy of Semiconducting Materials 2011. **326** (2011).
- 4) M.J. Hÿtch, E. Snoeck and R. Kilaas: Ultramicroscopy. **74** [3](1998)131.
- 5) E. Sarigiannidou, E. Monroy, B. Daudin, J.L. Rouviere and A.D. Andreev: Applied Physics Letters. **87** [20](2005).
- 6) J. Chung and L. Rabenberg: Applied Physics Letters. **91** [23](2007).
- 7) K. Ishizuka: 顕微鏡. **44** (2009)47.
- 8) D. Cooper, J.L. Rouviere, A. Beche, S. Kadkhodazadeh, E.S. Semenova, K. Yvind and R. Dunin-Borkowski: Applied Physics Letters. **99** [26](2011).
- 9) T. Kehagias, G.P. Dimitrakopoulos, P. Becker, J. Kioseoglou, F. Furtmayr, T. Koukoula, I. Hausler, A. Chernikov, S. Chatterjee, T. Karakostas, H.M. Solowan, U.T. Schwarz, M. Eickhoff and P. Komninou: Nanotechnology. **24** [43](2013)435702.
- 10) A.M. Sanchez, P.L. Galindo, S. Kret, M. Falke, R. Beanland and P.J. Goodhew: Microscopy and Microanalysis. **12** [4](2006)285.
- 11) S.H. Vajargah, M. Couillard, K. Cui, S.G. Tavakoli, B. Robinson, R.N. Kleiman, J.S. Preston and G.A. Botton: Applied Physics Letters. **98** [8](2011).

第4章 インジウム組成変化とInGaN層歪挙動の解明

4.1 はじめに

青色 InGaN LED(Light Emitting Diodes)が非常に高い転位密度の環境下にもかかわらず高い発光効率を示すのは、InGaN QW(Quantum Well)にキャリアを局在化させ転位への移動を妨げている何らかの微細構造が存在しているためであると考えられている。転位が InGaN の非輻射再結合中心であることはカソードルミネッセンスにより明らかになっている^{1,2)}。そして一般には InGaN QW のインジウム組成揺らぎがキャリアの局在化に関与しているとの見解で一致している³⁻¹⁰⁾。InN のバンドギャップは GaN よりも小さいために、InGaN QW 中の In-rich 領域は、より小さいバンドギャップを持つためキャリアが局在化する(Fig. 4-1)。

この局在化のメカニズムが広く知られるようになった科学的根拠の一つは、QW 内の微細構造を明らかにした透過電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscopy)技術による。HR-TEM(High Resolution-TEM)は、TEM 観察方向に数 10 原子厚程度の薄片化したサンプルに結晶軸に並行に電子ビームを照射することで格子縞の投影像を得る。正確な格子位置から InGaN 層内の原子位置の変位をパーセントオーダーの精度で検出することができ、窒化物半導体研究黎明期から QW 層評価に用いられている標準的な解析手法である。近年は収差補正装置を搭載した STEM(Scanning-TEM)技術によって、数 10 pm まで収束された電子ビームと環状検出器技術を組み合わせることで HR-TEM 像と同質の明視野像や原子カラム固有の組成情報をもつ暗視野像を同時取得できる。特に高角環状暗視野法(HAADF: High Angle Annular Dark Field)は、散乱強度が原子番号に依存する熱散漫散乱電子(約 10 mrad 以上の散乱電子)を検出するため、得られる像は組成像である。観察される格子像は結晶格子が形成するクーロンポテンシャルの実空間分布を直接反映し、電子線の干渉のない像が得られることから、InGaN 中のインジウム組成に応じた格子位置を直接可視化する。また、高感度化されたエネルギー分散型X線分光(EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)は収差補正 STEM と組み合わせることで原子分解能での元素分析を可能とし、インジウム元素分布の評価に用いられる。また、InGaN 層内の分極場の評価には、電子線ホログラフィ技術が用いられ、材料内に発生する電磁場によって電子線が位相シフトする現象を使って電場を可視化する試みがされている。

Gerthsen ら⁴⁾は、MO-CVD(Metal Organic - Chemical Vapor Deposition)で作製した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ サンプルを[1010]入射で取得した格子像を用いて調査した。インジウム組成 $x=0.1\sim 0.2$ の層では $0.7\sim 0.8$ までの濃度の $3\sim 5$ nm サイズのクラスタが存在する可能性を指摘した。同様な結果は Ruterana ら⁵⁾からも報告されている。また、Watanabe ら⁶⁾は $\text{In} = 0.13$ の InGaN 層内を収差補正 STEM による原子分解能 HAADF-STEM 観察することで、インジウム組成分布と歪分布の対応を明らかにした。数 nm エリアではあるが InGaN/GaN 層中の局所的な In-rich 領域と高歪領域とがよく一致することを示した。Takeguchi ら⁷⁾は内部電場の定量的比較を、HAADF-STEM、HR-TEM、電子線ホログラフィを用いて行った。InGaN 層($\text{In}=0.05$)において、

In=0.07~0.08 を持つ 2~3 nm の高インジウム領域が存在することを示した。また、InGa_N 成長方向におけるインジウム組成分布および内部電場変動の評価から、局所的なインジウム濃度の変化は、格子定数と内部電場の変化に直接関係していることを明らかにした。インジウム濃度の不均一性が局所的な格子定数の変化を引き起こし、その結果、QW 全体で不均一な内部電場が形成されていることを示しており、これらの結果は In-rich 領域の形成は、QW のバンド構造にも影響を与え、その結果、発光のさらなる広がりをもたらすと結論づけている。Stevens ら⁸⁾は 2~10 nm の範囲の QW 幅を持つ InGa_N(In = 0.13)の投影静電ポテンシャルのプロファイルを示した。QW 幅に応じた内部電界強度の変化は、QW 幅が 6 nm を超えると急激に低下する。この電界強度の低下は、歪緩和や InGa_N/Ga_N 界面に局所的にインジウム組成の不均一性が形成されている可能性を示唆している。また、TEM の補完的な技術として用いられる APT(Atom Probe Tomography) 技術は、サブナノメートルの分解能で原子の 3 次元トモグラフィが構築可能である¹¹⁾。いくつかのグループがさまざまなインジウム組成の InGa_N QW 層の分析結果を報告している¹²⁻¹⁷⁾。彼らは、結晶成長方向に沿った組成プロファイルおよび QW 幅変動によるインジウム組成分布を評価し、組成変動の存在を報告している。これらの報告は InGa_N 層内における数 nm サイズの局所的な高インジウム領域の存在を相補的に説明するものである。

4.2 目的

InGa_N/Ga_N 発光デバイスの高発光効率メカニズムが解明される一方、高インジウム InGa_N での発光効率の低下原因については未だ詳細は明らかになっていない。LED の先行研究では長波長化に伴う発光効率の低下が報告されている¹⁸⁾。LED で見られる発光特性の低下は LD(Laser Diodes)でも確認され^{19, 20)}、これは LED における自然放出確率が LD における光利得に関係しているためである。このような InGa_N 発光デバイスの発光効率低下要因は § 1.2.2 で述べたような Ga_N と In_N の格子ミスマッチに起因した InGa_N 層内の格子歪が深く関係していると考えられている²¹⁻²⁴⁾。したがって、InGa_N 層の組成変動と歪の関連をさらに理解することは、より高いインジウム組成の層を含む InGa_N ベースのデバイスを開発するために重要になってくる。

これまでの我々の研究では、紫から緑色発光の InGa_N 層についての組成変動構造の変化を APT により明らかにした²⁵⁾。APT により三次元再構築されたインジウム分布の詳細な解析により、インジウム組成の増加に伴って組成変動の周期が短くなることが示された。一方、組成変動の形成に強く関連している InGa_N 層内の歪分布の評価は先行研究では精度および観察範囲の点で十分な知見は得られていない。そこで本研究では、APT 実験と同一のサンプルを用い、より高精度な格子レベル歪解析手法により InGa_N 層内のローカルな歪の可視化を行った。そしてそれらの結果から組成揺らぎと歪変動の関連を明らかにすることを目的とする。

4.3 評価サンプルと解析方法

サンプル構造を Fig. 4-2 に示す。InGaN QW 膜はサファイア(0001)基板上に成長した。厚さ 2 μm の GaN 層を 1050 $^{\circ}\text{C}$ で成膜した後、膜厚 3 nm の InGaN と膜厚 14 nm の GaN バリア(成長温度: 1050 $^{\circ}\text{C}$)の 3 ペアが 2 セット構成されている。また、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ QW 層はインジウム組成が互いに異なる 3 層を形成し、インジウム組成は下層から $x = 0.09, 0.15, 0.21$ であり、成長温度は各々 700、720、760 $^{\circ}\text{C}$ である。各々の InGaN 層のインジウム組成は APT 評価から求め、発光波長にちなんで Violet、Blue、Green と名付ける。TEM サンプルは FEI 製 Helios400S を使用し、§ 2.2.2 で示したプロセスで作製した。HAADF-STEM 分析は、電子線照射側に収差補正装置を内蔵した JEOL 製 ARM300 を使用した。収差補正は 300 keV で操作され、電子プローブの直径は 80 pm 以下である。

4.4 InGaN/GaN ヘテロエピタキシャル構造における格子変位理論

一般に厚い基板上に成長した薄いエピタキシャル膜の場合、面内格子定数は基板内の値と一致するように歪む。垂直方向(エピタキシャル成長方向)の格子定数は、垂直ひずみに対するエネルギーを最小化するように変化する。Fig. 4-3 には InGaN/GaN ヘテロ構造の模式図を示す。wurtzite(WZ)結晶の単位構造である六方晶において、結晶の基板面となる c 面上へのエピタキシャル膜成長を考える。Wright²⁶⁾の理論によれば、格子不整合基板面として六角形の対称性が保持されていると仮定し、これは歪み行列の非対角要素がゼロであることを意味する。よって、 c 面 GaN 上にコヒーレントにエピタキシャル成長した InGaN の c 軸長は歪を受けているため次のように与えられる。

$$c'_{\text{InGaN}} = c_{\text{InGaN}} \left[1 - 2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \left(\frac{a'_{\text{InGaN}} - a_{\text{InGaN}}}{a_{\text{InGaN}}} \right) \right] \quad (4-1)$$

ここで、 a_{InGaN} と c_{InGaN} は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ のバルク状態での格子定数であり、 a'_{InGaN} と c'_{InGaN} は歪を受けた場合の格子定数である。ベガード則に従う InGaN 混晶の格子定数と弾性定数比 $C = 2C_{13} / C_{33}$ はあるインジウム組成 x のとき次のように示される。

$$\begin{aligned} a_{\text{InGaN}} &= a_{\text{InN}}x + a_{\text{GaN}}(1-x) \\ c_{\text{InGaN}} &= c_{\text{InN}}x + c_{\text{GaN}}(1-x) \\ C_{\text{InGaN}} &= C_{\text{InN}}x + C_{\text{GaN}}(1-x) \end{aligned} \quad (4-2)$$

GaN と InN の結晶格子パラメータ a と c および弾性定数比 $C = 2C_{13}/C_{33}$ は Vurgaftman ら²⁷⁾の報告の値を用いた。

よって、InGa_N/Ga_N ヘテロエピタキシャル構造においてコヒーレント成長した InGa_N の *c* 軸長と Ga_N の *c* 軸長の比、すなわち *c* 軸比(*c*-axis ratio)は次の式にて定義される。

$$c - axis\ ratio = \frac{c'_{InGaN}}{c_{GaN}} \quad (4-3)$$

4.5 InGa_N/Ga_N 格子変位解析結果

Fig. 4-4-a は、[1120]軸から観察されたサンプルの断面 HAADF-STEM 像を示している。3 つの異なるコントラストの薄膜層が InGa_N MQWs に対応する。STEM 像より InGa_N QW 層のコントラストはほぼ均一であり、膜厚は Violet = 2.4 nm、Blue = 2.9 nm、Green = 3.3 nm である。また、Fig. 4-4-b は、Green InGa_N QW 層の拡大 HAADF 画像を示している。この QW 層は、平均インジウム組成が最も高く、サンプルの QW 層と Ga_N の間の格子定数の差が最も大きくなっているが、Ga_N 上にコヒーレントに成長している。Fig. 4-5 は、(a)1 回スキャンの STEM 像と(b)16 スキャン像を積算処理した STEM 像を示している。歪解析を行う際の解析条件および STEM 画像のノイズリダクション方法は § 3 に示した。ここでは画像処理をより高精度化した HREM 社製 SmartAlign を使用した^{28, 29)}。これら STEM 像の FFT(Fast Fourier Transform)像が Fig.4-6 である。FFT 像の比較から積算処理後の方が各スポット強度が高くなっており、画像周期性が改善されていることが確認できる。GPA にて求めた Fig. 4-5-b の axis ratio マップを Fig. 4-7 に示す。Fig.4-7-a が *c* 軸比 map、Fig. 4-7-b が *a* 軸比 map である。*a* 軸比 map は 3QWs 位置に対応する箇所に格子変化がないことを示しており、いずれの QW も Ga_N に対してコヒーレントに成長していることを裏付けている。一方、Fig.4-7-a は QW 領域においてインジウム組成に応じた *c* 軸長の変化が起きていることを示している。Fig. 4-8 には、Fig.4-7-a の各 InGa_N 層の中央 0.4 nm の領域から抽出された *c* 軸比ラインプロファイルを示した。Fig. 4-8-b における QW 層の *c* 軸比ラインプロファイルは Fig. 4-8-a で黄色点線で示した領域から抽出した。加えて、Fig. 4-8-c に APT にて抽出されたインジウム組成プロファイルも併せて示している²⁵⁾。APT 解析から 3 タイプの QW における平均インジウム組成(atomic %)は Violet = 0.089、Blue = 0.147、Green = 0.212 と見積もられる²⁵⁾。各 MQW の平均 *c* 軸比 は Violet = 1.013 ± 0.001、Blue = 1.020 ± 0.001、Green = 1.027 ± 0.002 であり、インジウム組成に応じて増加する傾向が読み取れる。測定された *c* 軸比値の標準偏差は、Green で広がる傾向も確認できる。インジウムクラスターに起因すると思われる歪揺らぎ幅は大きいもので 2.5 nm 程度と読み取れる。これは APT の組成揺らぎ分布と良く一致している。

次に、各 QW におけるエピタキシャル方向の平均 *c* 軸比プロファイルを Fig. 4-9 に示す。成長方向に従い、特徴的な歪分布が認められる。特に成長初期の極端な歪変動が目を引く。Fig. 4-10 には Green 層において EDS、HAADF、*c* 軸比との比較を示した。成長初期の極端な *c* 軸長の変化に対応するインジウム組成

の変動は、EDS/HAADF からは認められない。したがって、境界付近の c 軸長変動については GPA 処理上のアーティファクトが発生している可能性がある。

4.6 考察

インジウム含有量が増えると miscibility gap が大きくなるため、インジウム含有量の高い InGa_N は相分離を起こしやすくなる。今回実験した Green InGa_N QW は、Ho と Stringfellow が示した相図²²⁾の不安定領域の近くにあるが、Kanitani らが実施した APT 実験の報告ではインジウム組成分布は二項分布に従い、感知できるほどの相分離は観察されていない²⁵⁾。Fig. 4-8-c に示したように APT 評価ではナノスケールのインジウム組成変動はすべての InGa_N QW 層で観察されたが、一方で[0001]方向に沿った組成変動は観察されなかった。先行研究では系の歪エネルギーを最小化するために 40~70 nm 周期の組成変調構造と呼ばれる特定の方向に沿った周期的な組成変動が発生すると報告されている^{30, 31)}。しかし、APT 評価ではそのような周期の組成構造は確認されず、観察されるインジウム組成変動の周期は数 nm で組成の増加に伴いその周期は短くなる。

Fig. 4-11 には各 QW の平均 c 軸比のインジウム組成依存性をプロットした。図中の赤線は完全にコヒーレント成長した場合の c 軸比、青線は全く歪がない場合の c 軸比を示している。この解析から、観測される平均 c 軸比はインジウム組成が高くなるに従い完全にコヒーレント成長した場合の c 軸比から離れていくことが明らかになった。これは、インジウム組成の増加に伴い歪エネルギーが低下した結果と解釈される。

これらの結果は、使用した成長温度で InGa_N が In-rich 領域と Ga-rich 領域に分解することを示した熱力学計算と矛盾するように思われた。しかし、Karpov らが示した歪を考慮した相図では歪の増加に従ってスピノーダル曲線は高インジウム側へシフトする³²⁾。したがって、歪が加わった Blue/Green InGa_N QW では、歪が相分離を抑制したために成長温度が低温になった状態でも安定であったと考えられる。

組成変調構造は、系の歪エネルギーを最小にするために発現する。したがって、我々の MQWs サンプルでは、歪が組成変調の原因となっていると考えられる。また、歪エネルギーを最小にするということは、歪が局所的に緩和されることを意味する。これは c 軸比およびインジウム組成の 1 次元組成プロファイルにおいて、インジウム組成が高くなるほどばらつきが大きくなることと関連しているだろう。歪緩和に関する考察は § 6.4.1 で改めて行う。APT 評価からインジウム拡散プロセスの活性化エネルギーは 2.2 eV と推定された。この値は InGa_N 混晶の Ga 原子とインジウム原子のバルク相互拡散の値 3.4 eV³³⁾よりも小さく、Ga_N(0001)の Ga 吸着原子のマイグレーションの値 0.4 から 1.8 eV³⁴⁾より大きい。よってここで見られたインジウムの組成変動は、表面マイグレーションプロセスによって支配されており、高インジウム組成 InGa_N での組成変動の挙動は成長温度が下がり、原料プリカーサの表面マイグレーション距離が短くなることと関連していると結論付けられる。

4.7 まとめ

インジウム組成の異なる $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 量子井戸 ($x = 0.09, 0.15, 0.21$) の歪分布を GPA を用いて調べた。その結果、 InGaN 層の c 軸方向の歪量はインジウム組成の増加とともに大きくなることが確認された。しかし、その歪量は理論的に予想される歪量より小さく、インジウム組成の増加とともに理論値との乖離が大きくなることも明らかとなった。これらの結果は、 InGaN は高インジウム組成になるに従い組成ゆらぎが顕著になるとともに歪緩和をもたらす何らかの構造変化が起きていることを示唆している。

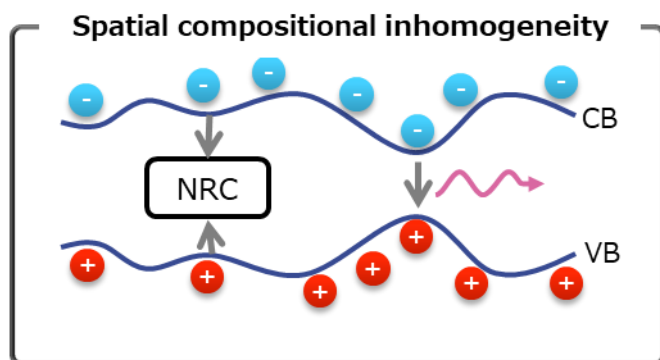


Fig. 4-1 InGaN 層の In 組成ゆらぎの模式図

GaN
In _x Ga _{1-x} N (x=0.21) 3 nm
GaN 14nm
In _x Ga _{1-x} N (x=0.15) 3 nm
In _x Ga _{1-x} N (x=0.09) 3 nm
In _x Ga _{1-x} N (x=0.21) 3 nm
In _x Ga _{1-x} N (x=0.15) 3 nm
In _x Ga _{1-x} N (x=0.09) 3 nm
GaN
(0001) Sapphire substrates

Fig. 4-2 サンプル構造

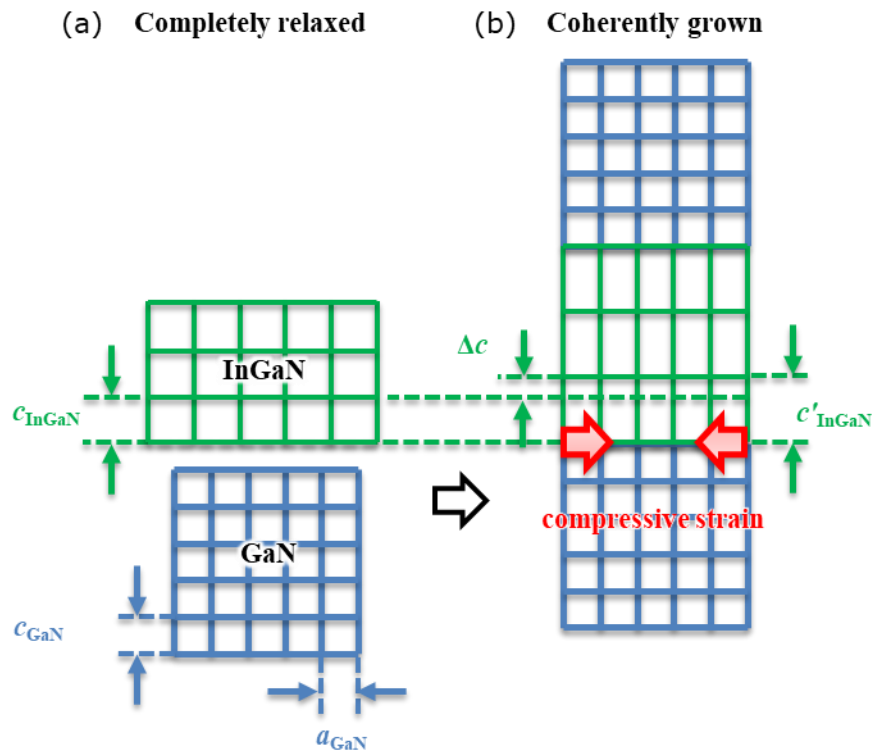


Fig. 4-3 InGaN/GaN エピタキシャル成長の模式図:
 (a) 歪の影響がない状態、(b) 完全なコヒーレント成長の状態

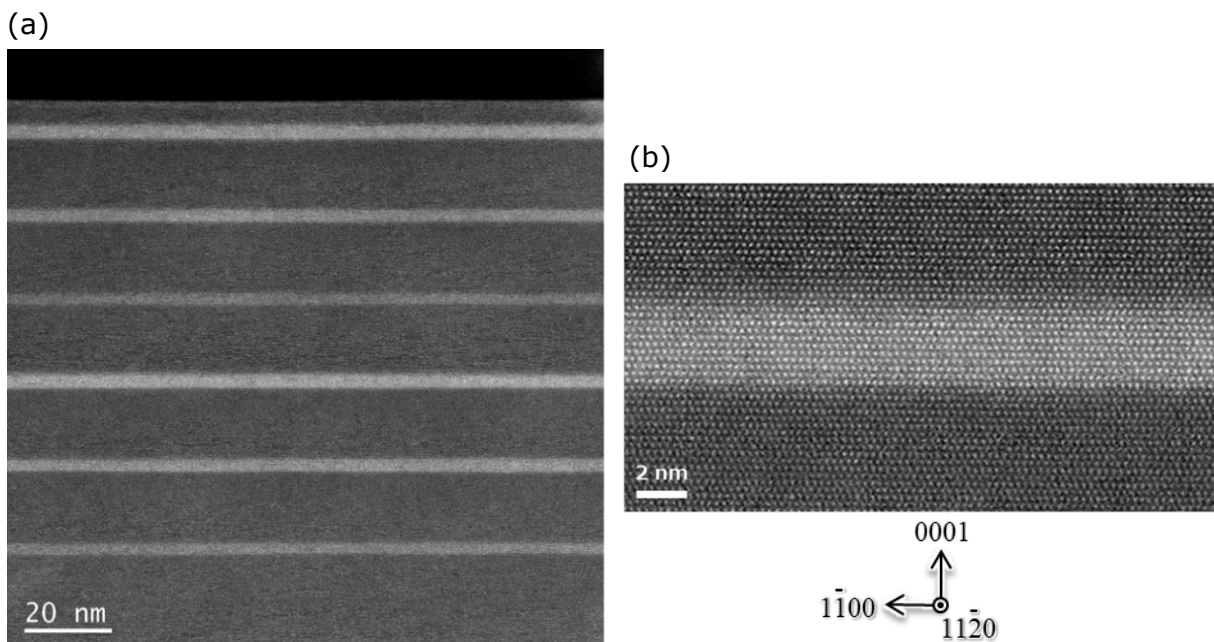


Fig. 4-4 InGaN/GaN サンプルの HAADF-STEM 像:
 (a) InGaN 層の全体像、(b) InGaN(In = 0.21)層の拡大

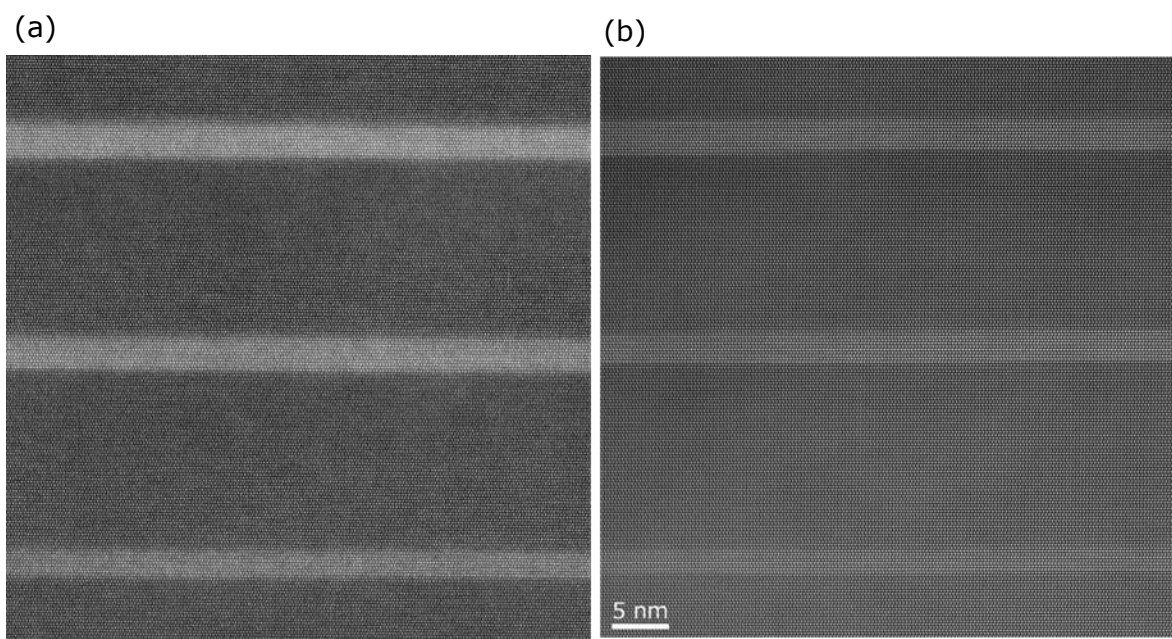


Fig. 4-5 ノイズリダクション処理前後の HAADF-STEM 像比較:
 (a) オリジナル像、(b) ノイズリダクション処理後

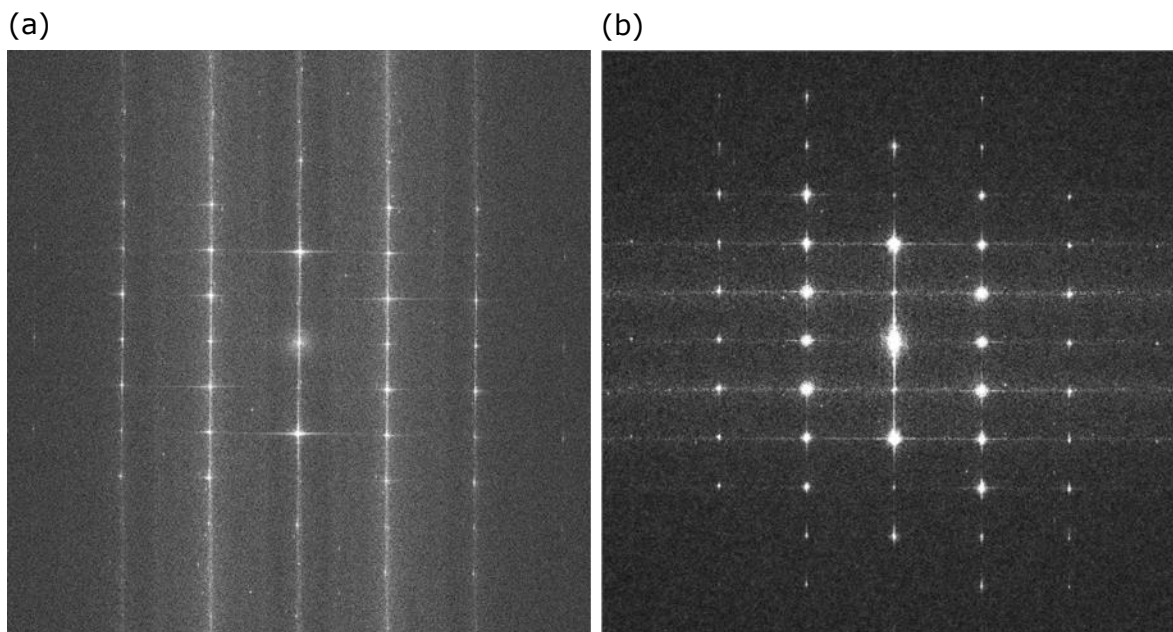


Fig. 4-6 HAADF-STEM の FFT 像比較:
 (a) オリジナル像、(b) ノイズリダクション処理後

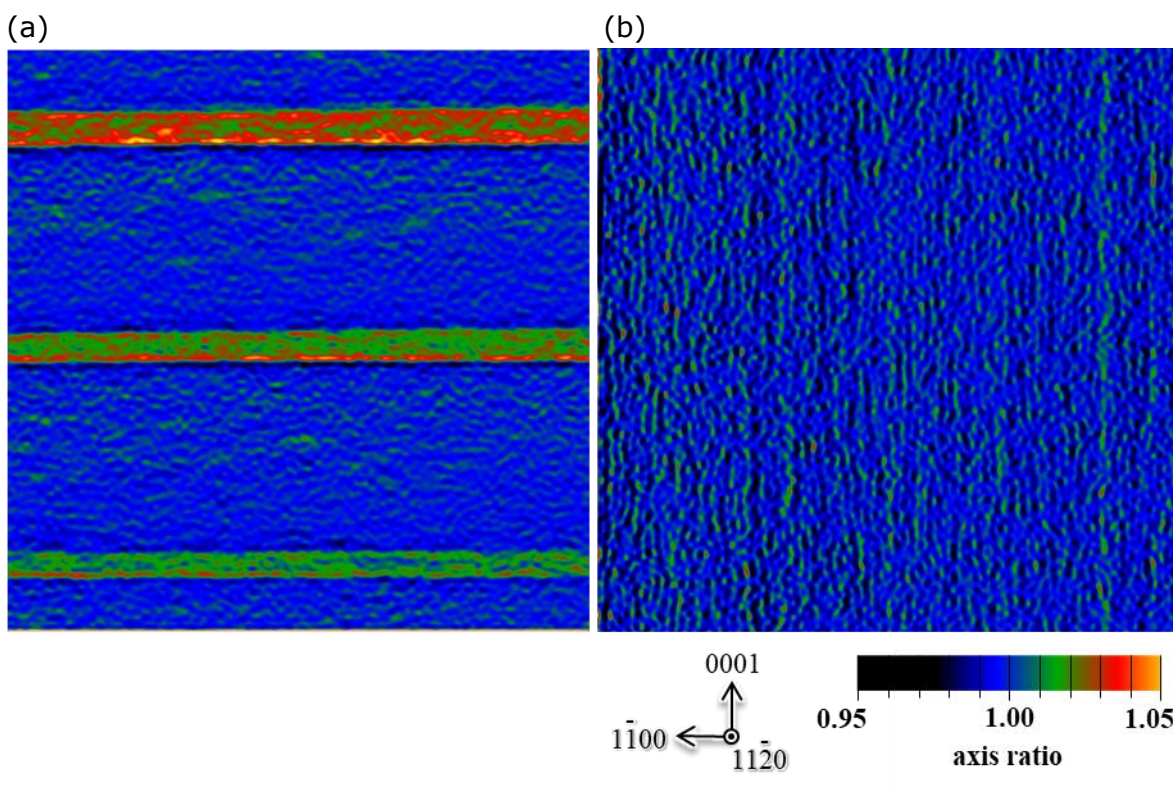


Fig. 4-7 InGaN/GaN の歪解析結果:
 (a) c 軸比マップ (b) a 軸比マップ 各々のマップは GaN c 軸および a 軸との比を現す。

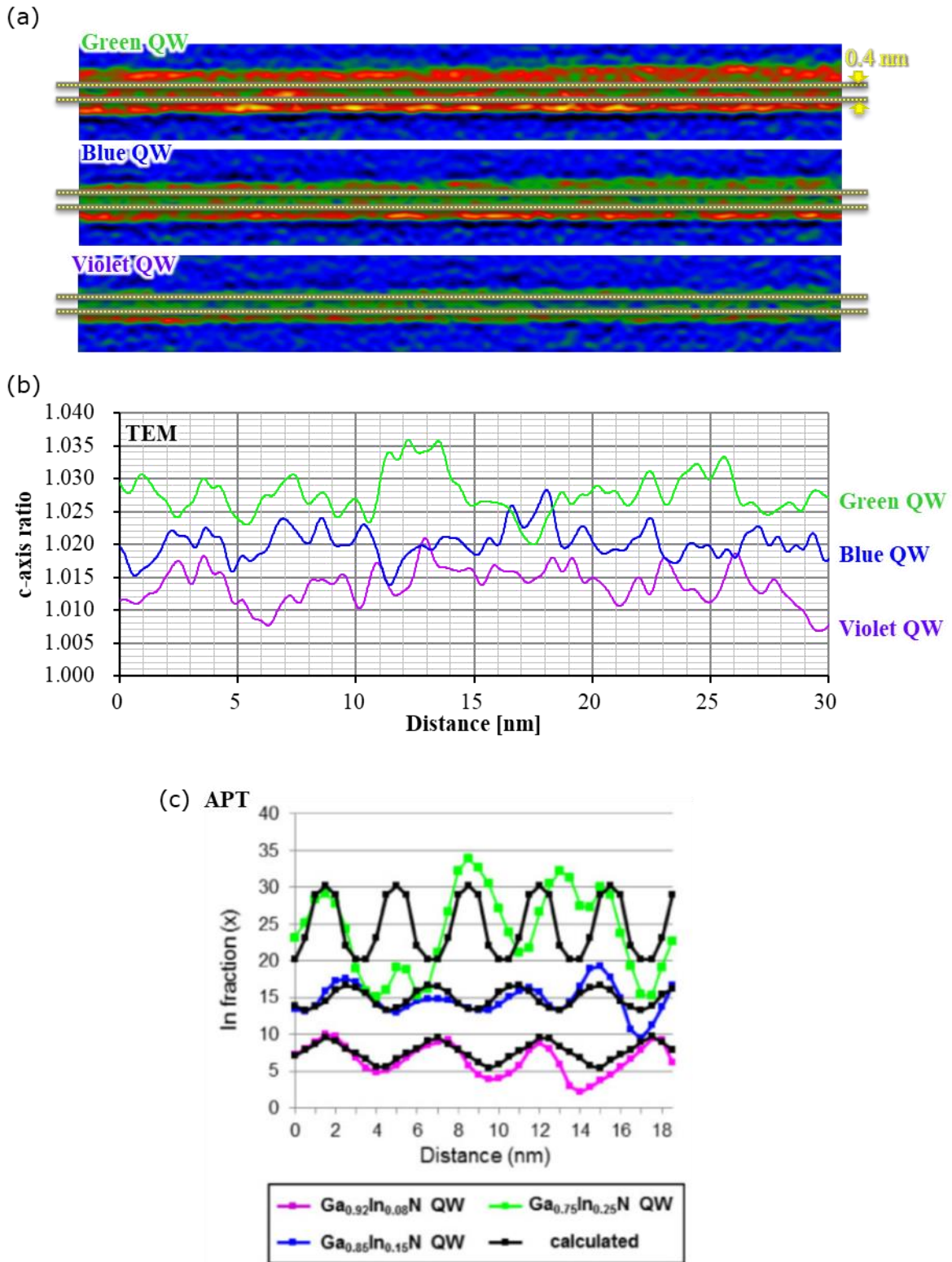


Fig. 4-8 InGaN QW 層内の c 軸比ラインプロファイルと APT との比較:

(a) InGaN QW の c 軸比マップ、(b) c 軸比ラインプロファイル(パネル a の黄色点線内)、(c) APT によるインジウム組成ラインプロファイル²³⁾

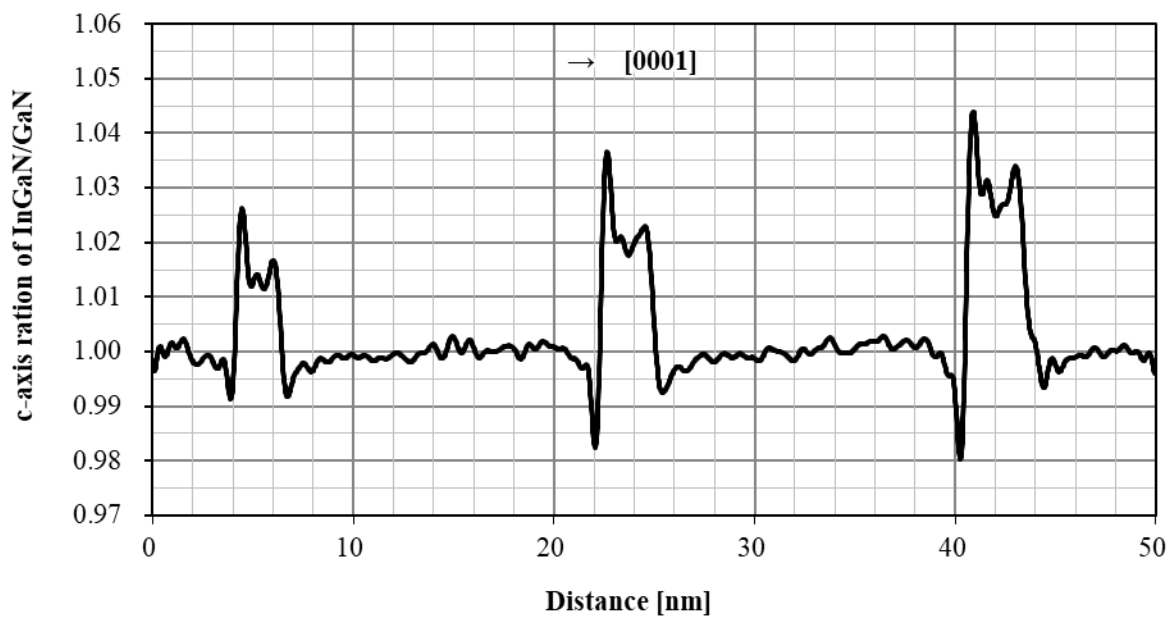


Fig. 4-9 成長方向の c 軸比ラインプロファイル

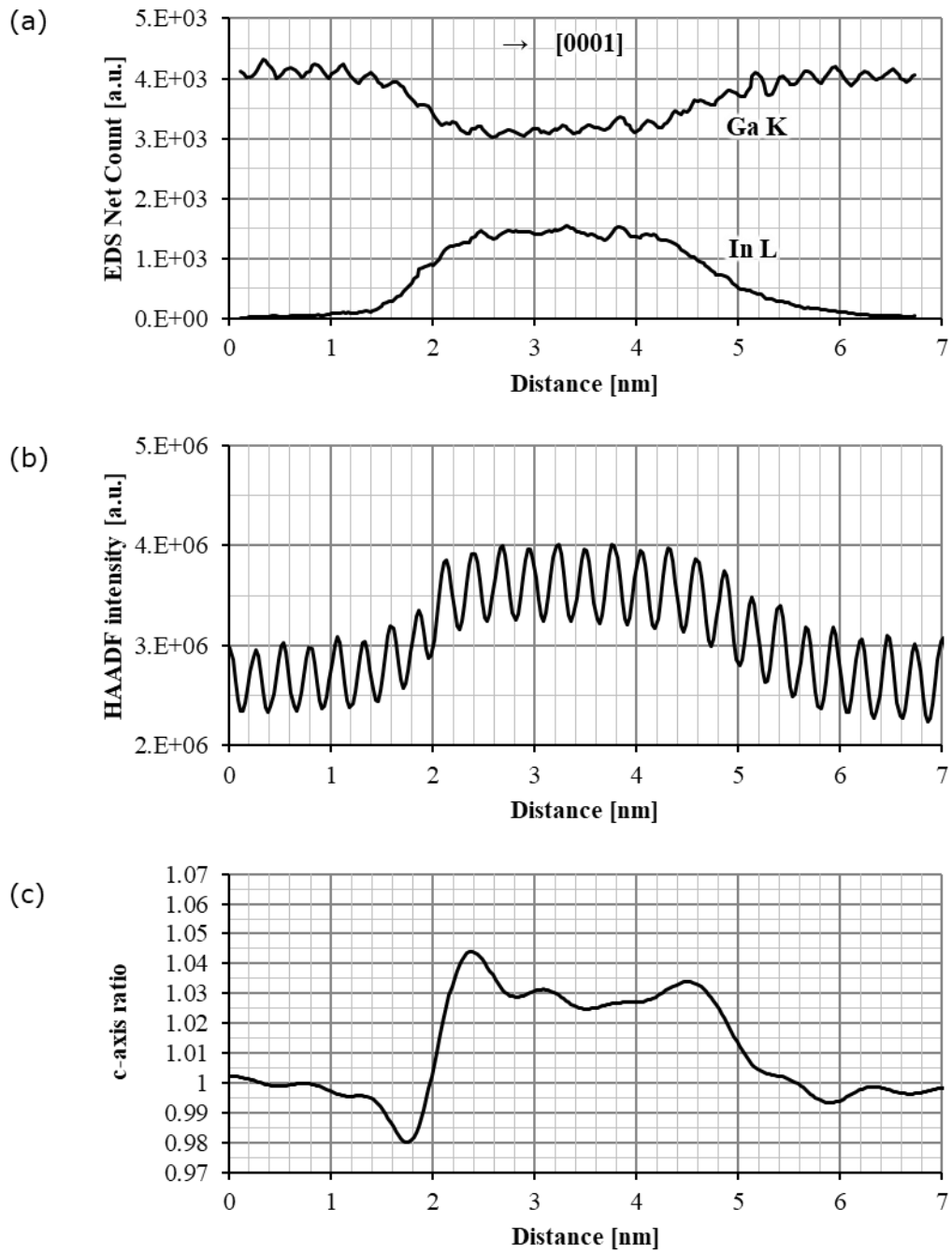


Fig. 4-10 Green InGaN QW の成長方向の解析結果:

a) EDS ラインプロファイル、(b) HAADF 強度プロファイル、(c) GPA による c 軸比ラインプロファイル

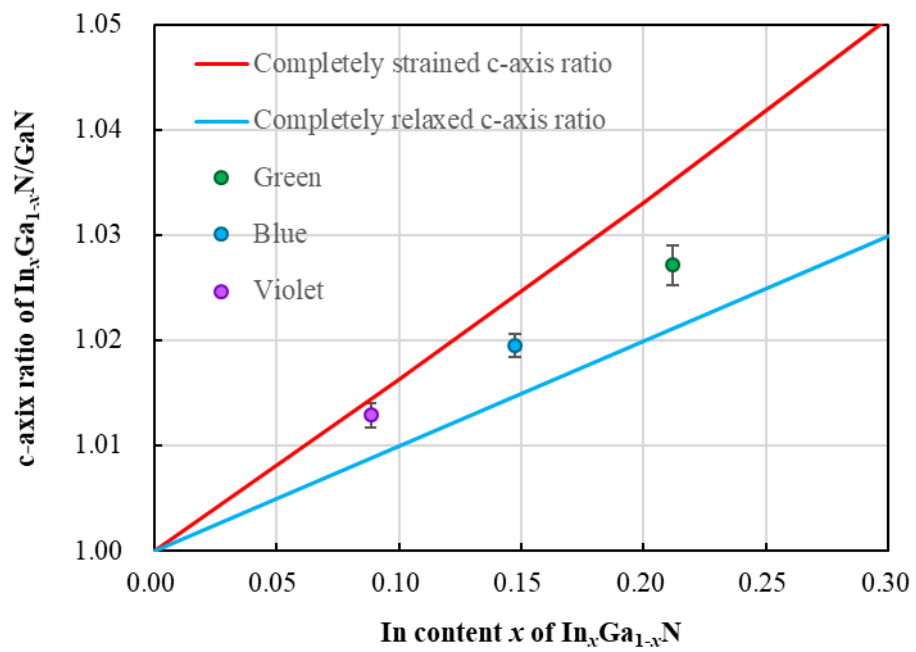


Fig. 4-11 c 軸比のインジウム組成依存性

参考文献

- 1) S.J. Rosner, E.C. Carr, M.J. Ludowise, G. Girolami and H.I. Erikson: *Applied Physics Letters*. **70** [4](1997)420.
- 2) W. Liu, J.-F. Carlin, N. Grandjean, B. Deveaud and G. Jacopin: *Applied Physics Letters*. **109** [4](2016)042101.
- 3) S. Chichibu, K. Wada and S. Nakamura: *Applied Physics Letters*. **71** [16](1997)2346.
- 4) D. Gerthsen, E. Hahn, B. Neubauer, A. Rosenauer, O. Schon, M. Heuken and A. Rizzi: *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*. **177** [1](2000)145. [in English].
- 5) P. Ruterana, S. Kret, A. Vivet, G. Maciejewski and P. Dluzewski: *Journal of Applied Physics*. **91** [11](2002)8979.
- 6) K. Watanabe, N. Nakanishi, T. Yamazaki, J.R. Yang, S.Y. Huang, K. Inoke, J.T. Hsu, R.C. Tu and M. Shiojiri: *Applied Physics Letters*. **82** [5](2003)715.
- 7) M. Takeguchi, M.R. McCartney and D.J. Smith: *Applied Physics Letters*. **84** [12](2004)2103.
- 8) M. Stevens, A. Bell, M.R. McCartney, F.A. Ponce, H. Marui and S. Tanaka: *Applied Physics Letters*. **85** [20](2004)4651.
- 9) T. Walther, H. Amari, I.M. Ross, T. Wang and A.G. Cullis: *Journal of Materials Science*. **48** [7](2012)2883.
- 10) F.A. Ponce, S. Srinivasan, A. Bell, L. Geng, R. Liu, M. Stevens, J. Cai, H. Omiya, H. Marui and S. Tanaka: *physica status solidi (b)*. **240** [2](2003)273.
- 11) M.K. Miller: *Atom Probe Tomography*. (2000).
- 12) M.J. Galtrey, R.A. Oliver, M.J. Kappers, C.J. Humphreys, D.J. Stokes, P.H. Clifton and A. Cerezo: *Applied Physics Letters*. **90** [6](2007)061903.
- 13) M.J. Galtrey, R.A. Oliver, M.J. Kappers, C.J. Humphreys, P.H. Clifton, D. Larson, D.W. Saxey and A. Cerezo: *Journal of Applied Physics*. **104** [1](2008)013524.
- 14) M.J. Galtrey, R.A. Oliver, M.J. Kappers, C. McAleese, D. Zhu, C.J. Humphreys, P.H. Clifton, D. Larson and A. Cerezo: *Applied Physics Letters*. **92** [4](2008)041904.
- 15) C.G. Park, G.H. Gu, B.H. Lee and D.H. Jang: *Ultramicroscopy*. **127** (2013)114.
- 16) R. Shivaraman, Y. Kawaguchi, S. Tanaka, S.P. DenBaars, S. Nakamura and J.S. Speck: *Applied Physics Letters*. **102** [25](2013)251104.
- 17) L. Rigutti, I. Blum, D. Shinde, D. Hernández-Maldonado, W. Lefebvre, J. Houard, F. Vurpillot, A. Vella, M. Tchernycheva, C. Durand, J. Eymery and B. Deconihout: *Nano Letters*. **14** [1](2014)107.
- 18) M.A.D. Maur, A. Pecchia, G. Penazzi, W. Rodrigues and A. Di Carlo: *Physical Review Letters*. **116** [2](2016).
- 19) J.J. Wierer and J.Y. Tsao: *physica status solidi (a)*. **212** [5](2015)980.

- 20) S. Lutgen, D. Dini, I. Pietzonka, S. Tautz, A. Breidenassel, A. Lell, A. Avramescu, C. Eichler, T. Lerner, J. Muller, G. Bruederl, A. Gomez, U. Strauss, W.G. Scheibenzuber, U.T. Schwarz, B. Pasenow and S. Koch: Conference on Novel In-Plane Semiconductor Lasers X, 2011, p. 79530G.
- 21) F. Scholz, A. Sohmer, J. Off, V. Syganow, A. Dornen, J.S. Im, A. Hangleiter and H. Lakner: Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology. **50** [1-3](1997)238. [in English].
- 22) I.H. Ho and G.B. Stringfellow: Applied Physics Letters. **69** [18](1996)2701. [in English].
- 23) F. Bernardini, V. Fiorentini and D. Vanderbilt: Physical Review B. **56** [16](1997)10024. [in English].
- 24) V. Fiorentini, F. Bernardini, F. Della Sala, A. Di Carlo and P. Lugli: Physical Review B. **60** [12](1999)8849. [in English].
- 25) Y. Kanitani, S. Tanaka, S. Tomiya, T. Ohkubo and K. Hono: Japanese Journal of Applied Physics. **55** [5S](2016)05FM04.
- 26) A.F. Wright: Journal of Applied Physics. **82** [10](1997)5259.
- 27) I. Vurgaftman, J.R. Meyer and L.R. Ram-Mohan: Journal of Applied Physics. **89** [11](2001)5815.
- 28) L. Jones, H. Yang, T.J. Pennycook, M.S.J. Marshall, S. Van Aert, N.D. Browning, M.R. Castell and P.D. Nellist: Advanced Structural and Chemical Imaging. **1** [1](2015)8.
- 29) L. Jones, S. Wenner, M. Nord, P.H. Ninive, O.M. Løvvik, R. Holmestad and P.D. Nellist: Ultramicroscopy. **179** (2017)57.
- 30) J.W. Cahn: Acta Metallurgica. **9** [9](1961)795.
- 31) J.W. Cahn: Trans. Metall. Soc. AIME. **242** (1968)166.
- 32) S.Y. Karpov: MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research. **3** (2014).
- 33) L.C.M.a.C.J.I. Chuo C. C: Appl. Phys. Lett. **78** (2001)314.
- 34) T. Zywiets, J. Neugebauer and M. Scheffler: Applied Physics Letters. **73** [4](1998)487.

第 5 章 高インジウム InGaN/GaN 量子井戸構造に発生する欠陥の発光特性

5.1 背景および目的

InGaN LD は、Fig. 5-1 に示すように InGaN のインジウム濃度が高くなると発光効率は著しく低下する¹⁻³⁾。そのため InGaN LD は青と緑の波長範囲ですでに量産化されているが、緑よりも長波長は実現されていない。インジウム組成の増加は一般的には結晶性を悪化させ、量子閉じ込めシュタルク効果(QCSE: Quantum Confined Stark Effect)を強め、結果として高い極性を持つ InGaN/GaN LD の効率は低下する。結晶欠陥は非放射再結合中心を増加させ、QCSE の内部電場により電子と正孔の波動関数のオーバーラップが小さいため、InGaN/GaN 量子井戸(QW: Quantum Well)の再結合確率を減少させる^{4, 5)}。先行研究では、QCSE は高インジウム組成の放射再結合の減少を十分に説明できないことが示され⁴⁾、インジウム濃度の空間的な変動と結晶欠陥が発光特性を低下させると結論付けられた^{6, 7)}。より高いインジウム濃度($\lambda > 500$ nm)では、InN と GaN の大きな格子不整合と低い混和性のために高密度の欠陥が含まれることが知られている^{8, 9)}。これらの欠陥は、通常、貫通転位(TD: Threading Dislocation)による V ピットと溝に囲まれた“トレンチ欠陥”である^{10, 11)}。TD は基板から発生するため、欠陥の少ない GaN 基板を使用すると、デバイスのパフォーマンスを大幅に向上させることができる^{8, 12)}。一方、トレンチ欠陥はインジウムの濃度に強く依存して発生する。トレンチ欠陥に関する最近の研究では、サファイア基板上に成長させた高欠陥 GaN 上の多重量子井戸(Multi QWs)構造が調査された¹³⁻¹⁹⁾。ある研究では、トレンチ欠陥に強い発光強度と赤方偏移が観察されている¹⁴⁻¹⁶⁾。別の研究では、発光強度の低下¹⁷⁾とブルーシフト¹⁸⁾は、膜の成長条件に依存しているように見えると報告されている。したがって、トレンチ欠陥の影響とこの欠陥形成のメカニズムを普遍的に説明する統一された見解は示されていない。問題は、基板(通常はサファイア上の GaN)の影響を排除するのが容易ではなく、MQWs 構造に複数の欠陥の原因が含まれている可能性があることである。InGaN 層におけるトレンチ欠陥の発生メカニズムを明確にするためには、欠陥のない単結晶 GaN 上の単一量子井戸(SQW: Single QW)を分析する必要がある。

本研究では、単結晶 GaN 基板上にエピタキシャル成長させた InGaN/GaN SQW からなる理想的な構造を使用する。単結晶 GaN 基板を利用することにより、シード層の残留歪や基板の TD の影響を排除できるため、純粋にインジウム組成の効果を引き出すことができる。詳細な構造解析とマクロ的およびミクロ的発光特性評価によりトレンチ欠陥の形成メカニズムを解明することが目的となる。まず、本章では実験として用いた InGaN/GaN SQW サンプルの発光特性と平面構造解析結果について主に述べ、次章 § 6 にて断面構造解析結果についてまとめた後、実験結果から導かれるトレンチ欠陥発生 の考察を記す。

5.2 評価サンプルと解析方法

Fig. 5-2 には 2 インチの *c* 面(0001) GaN 基板(TD 密度 $\sim 4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$) 上に有機金属気相成長法(MO-CVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)によって成長した InGaN/GaN SQW のサンプル構造を示す。また、評価サンプル内容を Table 5-1 にまとめる。厚さ 3 nm の InGaN 層は、GaN 基板の上に 1200 °C で成長した約 600 nm のノドープの GaN バッファ上に成膜し、850 °C で成長した約 100 nm の GaN 層でキャップすることで InGaN 表面を保護されている。作製した 5 つの InGaN SQW のインジウム濃度は原料ガス V/III 比を一定にして成長温度を変化させ調整した。各層の成長温度は、888 °C、830 °C、810 °C、790 °C、770 °C であり、インジウム濃度に応じて異なる発光波長を持つ。各 InGaN 層のインジウム組成(atomic %)は、15 %、24 %、28 %、30 %、34 %と見積もられ、これらは発光色にちなんで各々 Blue、Green、Yellow、Orange、Red と名付けた。インジウム組成の決定方法は § 5.4.1 で示す。

発光特性はフォトルミネッセンス(PL: Photoluminescence)およびカソードルミネッセンス(CL: Cathodoluminescence)により評価した。ウェハ状態での光学特性は PL(Nanometrics RPM2000)で調査した。励起には波長 325 nm の He-Cd レーザーを使用し、室温環境下において 2 インチウェハ面内を 1.5 mm 間隔で測定した。CL 観察は CL システムが組み込まれた走査透過電子顕微鏡(STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy)である JEOL 製 JEM-2100F with Cs-corrector を用い、加速電圧 80 keV、スポット径約 1 nm のビーム条件にて ADF-STEM(Annular Dark Field-STEM)像および CL スペクトルを取得した。

エピタキシャル表面形状の走査電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscopy)観察は日立製 S-4800 を用いた。平面 TEM 解析のためのサンプル作製は § 2.2.2 のプロセスを用いて準備した。FIB(Focused Ion Beam)は FEI 製 Helios400S を用い、加速電圧 30 keV で薄膜化し、加えて加速電圧 5 keV で加工ダメージ層を除去した。残留している FIB 加工時の機械的ダメージ層を除去するため、低加速 Ar イオンミリング装置(TechnoorgRinda 製 GentleMill)で 300 eV のクリーニング処理を行い、サンプル加工に起因するダメージ層を 5 nm 以下まで抑制した。QW の平面サンプルを作製する場合は、サンプルをへき開した後、へき開面がサンプル表面になるように FIB 装置内にセットした。Fig. 5-3 には平面 TEM サンプルの模式図を示すが、InGaN 層が観察サンプル内に含まれるように加工し、最終的なサンプル膜厚は 100 nm 程度とした。TEM 観察は JEOL 製 JEM-2000EX を用い、加速電圧 200 keV で観察した。また、ここで作製した平面 TEM サンプルは、STEM-CL 観察にも用いた。

5.3 STEM-CL 概要

Fig. 5-4 には、代表的な発光評価技術の空間分解能と入射プローブエネルギーの関連を示した。空間分解能は光学プローブを使用する PL^{20, 21)}や SNOM(Scanning Near field Optical Microscopy)²²⁾に比べ電子プローブを使用する CL²³⁻²⁸⁾の方が高く、ナノスコピックな評価が要求される InGaN 発光層材料に適している。

CL 光は電子線と材料との相互作用によって放射される。半導体材料の評価では、CL の発光波長がバンドギャップエネルギー(E_g)に対応している。発光は電子-ホール対の生成に伴って概ね E_g 近傍で発生し、不純物や欠陥による局在電子状態にも敏感である。放射される光とバンドギャップエネルギー間のわずかな違いは、価電子帯や伝導帯近傍の浅い欠陥準位で生じた電子-ホール再結合に起因する。ナノスケールでのバンドギャップの揺らぎは材料の組成や物性の変化によるものである。InGaN 材料において局所的な発光波長の変化はインジウム組成の変化に対応し、発光材料評価として重要な知見が得られる。

一方で STEM 技術は入射エネルギーが高いため、高エネルギー電子線によるダメージが懸念される。Griffiths らは GaN における電子線損傷の影響を報告した(Fig. 5-5)²⁹⁾。GaN 材料は電子線照射されることにより窒素空孔が形成され、これが非発光センターになる。電子線損傷による発光効率低下を抑制するには加速電圧を下げるのが効果的であることが示されており、電子線加速電圧 80 keV 以下で発光強度低下が抑制されると提案した。

本実験で用いた STEM-CL システムの概略図を Fig. 5-6 に示す。ここで用いた電子顕微鏡は発光強度低下を最小限に抑制するため加速電圧 80 keV に光学系設定を最適化した。電子ビーム径は約 1 nm に収束可能である。サンプルから放射された CL 光は CL Mirror により集光された後、スペクトロメーターによって分光され CCD カメラに記録される。また、サンプルを透過した電子は構造および組成情報を含みながら環状 STEM 検出器に到達する。到達した信号は強度分布として 2D マップ化され STEM 像となる。このようにしてサンプルのある点に照射された電子ビームによって発光特性と構造情報の同時取得が可能となる。これらの技術要素を用い電子ビームを正確に任意のステップで走査することで位置情報とスペクトル情報を一度に取得する方法をスペクトルイメージング法と呼んでいる。本技術により測定ポイント毎に STEM 信号と CL スペクトルを取得することができ、ローカルな構造と発光情報を空間的に完全に対応させて評価することが可能になる。また、観察サンプルを 100 nm 程度に非常に薄膜にするため、バルクサンプルで見られる電子線散乱による発光領域の広がりがなく、高空間分解能で局所的な発光特性を捉えることが可能となる^{30, 31)}。

5.4 実験結果

5.4.1 InGaN 量子井戸層の PL 評価

発光波長の異なる 5 つの InGaN/GaN SQW サンプルにおける PL スペクトルおよびスペクトルマッピングを Fig. 5-7、5-8 に示す。Fig. 5-7 はウェハ中心位置の発光スペクトルであり、Fig. 5-8 は各サンプルにおける発光波長、強度、半値幅(FWHM: Full Width at Half Maximum)のウェハマップである。Fig. 5-7 に見られるように InGaN からの強い単峰の発光分布が確認される。550 nm 近傍の弱い黄色発光帯は、GaN 基板の点欠陥に関連した深い準位からの発光である³²⁾。また、PL ピーク強度と FWHM は発光波長の関数として Fig. 5-9 にまとめた。Fig. 5-9 に示されたデータ群はウェハ形状の影響を受けていないウェハ中央 2 cm×2 cm 領域内(Fig. 5-8 Wavelength map - Blue マップの点線四角内)から抽出した 100 ポイントであり、各サンプ

ルの発光波長、強度、半値幅は 100 ポイントを平均することによって決定した。PL 発光結果は Table 2 にまとめられた。InGaN 膜厚は断面 TEM 観察にて決定し、2.7~2.9 nm の範囲で形成されていることを確認した。

InGaN 各層のインジウム組成は PL 波長から求めた。Davydov らは、バンドギャップエネルギー E_g とインジウム濃度 x の関係が式 5-1 に従うことを示している³³⁾。

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = 3.496 - 2.843x - bx(1 - x) \quad (5-1)$$

ここで、 h は Planck 定数、 c は光速、 λ は発光波長である。ボーイングパラメータ $b = 2.5$ eV は文献から採用した³³⁾。式 5-1 と各サンプルの平均発光波長を用いることにより、インジウム濃度として次の値が得られた: Blue (449 nm, 15%)、Green (529 nm, 24%)、Yellow (561 nm, 28%)、Orange (589 nm, 30%)、Red (627 nm / 34%)。これらの値は、InGaN エピタキシャル成長中に供給された設計上のインジウム濃度とほぼ同じである。

いずれのサンプルも成長温度の低下に伴いインジウム濃度が増加し、発光波長が長波化されている。PL ピーク強度は、発光波長が増加するにつれて指数関数的に減少した。特に、Red サンプルの PL ピーク強度は、Blue サンプルの PL 強度と比較して 1/180 まで減少した。一方、FWHM は長波長で著しく広がる。Red サンプルの FWHM は Blue サンプルの 11 倍であった。高インジウム濃度での同様な PL ピーク強度と半値幅の挙動は Kadir らによる GaN / サファイア基板上の InGaN 量子ドットの研究報告でも示されている³⁴⁾。

5.4.2 SEM/平面 TEM による欠陥評価

PL 評価では発光の長波長化に伴い発光強度の極端な低下が見られた。ここでは長波長化つまりインジウム組成の増加に伴う構造的な変化を SEM/平面 TEM により解析した。解析したサンプルはすべてウェハ中心位置から採取している。Fig. 5-10 には、Cap GaN 成膜後の 5 サンプルの表面 SEM 観察結果を示す。これらの解析にて、(a) Blue と (b) Green サンプルには貫通転位起因と思われる V ピット欠陥のみが観察されるのに対し、(c) Yellow、(d) Orange、(e) Red サンプルには微小な円形状の構造欠陥が顕在化することが明らかになった。円形状の構造欠陥はいずれも不定形であり溝 (trench) に囲まれたような形状から“トレンチ欠陥”と広く言われている。そしてこのトレンチ欠陥は特に Orange、Red サンプルで急増する様子が確認できる。欠陥サイズは直径が数 10 nm ~ 数 100 nm まで様々存在している。

Fig. 5-11 には (a) Yellow、(b) Orange、(c) Red サンプルの平面 TEM 結果を示す。Fig. 5-11-d は Fig. 5-11-c 中の白点線枠内の拡大である。欠陥部のコントラストが明視野 TEM 観察で最もよく見えるように回折条件を選択した。結晶方位と回折ベクトル方向は図中に示す。平面 TEM 像においてはやや暗いコントラストの面状の欠陥が観察され、欠陥サイズは直径が数 nm ~ 数 100 nm である。平面 TEM 解析サンプルはエピタキシャル膜の表層を FIB でミリングされているため、観察される欠陥はエピタキシャル膜内部に存在するもの

と判断される。Fig. 5-11-dには欠陥部の拡大像を示す。欠陥がほぼ均一な暗いコントラストを示していることから、欠陥部は結晶学的に異なる配向性を持っていると考えられる。このような欠陥部の結晶学的な方向性の違いは、一般的に極性反転や積層欠陥の導入に関係していると考えられる^{17,19)}。

Fig. 5-12にはSEM解析結果から得られた欠陥密度と単位面積当たりのトレンチ欠陥領域の占有率を発光波長の関数として示した。また図中には各サンプルのPL発光強度の平均値も併せて示している。Fig. 5-12-aに示すように、Blue(449.1 nm)とGreen(529.1 nm)サンプルでは、Vピットのみが $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 程度の密度で観察され、これはGaN基板のTDs密度と一致している。また、トレンチ欠陥は、Yellowサンプル(560.6 nm)で現れ始め、Orange(589.4 nm)とRed(627.1 nm)サンプルでは、この欠陥数が著しく増加した。トレンチ欠陥の密度はYellow: $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 、Orange: $6 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 、Red: $7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ と推定される。SEM観察でみられるエピタキシャル膜表面層のトレンチ欠陥と平面TEM解析で観察される面状欠陥はその密度や占有面積はほぼ同等な値を示していることから、これらは同一の欠陥を評価していると判断できる。先行研究と比較すると、サファイア基板を用いた研究^{13,15)}では、青色発光波長域でもトレンチ欠陥が発見されており、今回のGaN基板を用いた研究とは大きな違いがある。この違いは、基板由来の欠陥がトレンチ欠陥の形成を促進していることを示している。Fig. 5-12-bには単位面積当たりのトレンチ欠陥領域の占有率を示した。欠陥占有率も一旦発生すると発光波長に伴って指数関数的に増加しているが、その面積はRedサンプルであっても発光層面積全体の高々5%程度である。

5.4.3 トレンチ欠陥部のSTEM-CL 評価

まずSTEM-CL測定に際し、電子プローブ電流のCLスペクトルに与える影響を調査した。サンプルは本実験で用意した中で最もインジウム組成が低いBlueサンプル($\text{In} = 0.15$)と最もインジウム組成が高いRedサンプル($\text{In} = 0.34$)を用い、Fig. 5-13にはプローブ電流量を0.04~0.9 nAまで変化させたときのCLスペクトルを示した。図中に示すCLスペクトルはInGaN層からの発光でありバックグラウンドは除去している。Blueサンプル(Fig. 5-13-a)およびRedサンプル(Fig. 5-13-b)のCLスペクトルは、共にピークトップ波長の位置がプローブ電流量に対し変化しない。STEM-CLでは、サンプルが薄い場合多数の入射電子がサンプルと非弾性的に相互作用しない場合があり、サンプルにエネルギーを伝達しない。非弾性的に相互作用する電子はエネルギー移動が小さく、バルクプラズモンエネルギーのオーダーである。よって生成される電子-ホール対も少数である可能性がある³⁵⁾。加えて加速電圧も80 keVに低加速化されているため、今回用いるSTEM-CLは低ダメージな実験条件であると言える。

次に、トレンチ欠陥領域の局所的な光学特性を明らかにするために、Redサンプルの室温でのSTEM-CLによるスペクトルイメージング分析を行った^{30,31)}。電子プローブ電流は0.9 nAを用いた。局所的な発光スペクトルの特徴をより深く理解するために、スペクトルイメージングにて取得された各ビーム位置のスペクトルはガウスピークフィッティングによって分析した。Fig. 5-14-aは、観察された領域のADF-STEM画像を示し、

Fig. 5-14-b~e は、それぞれ CL ピーク強度、波長、および FWHM の分布を示している。ADF-STEM では結晶学的な回折効果の影響によりトレンチ欠陥部が異なるコントラストとして現れている。Fig. 5-14-b のピーク強度マップでは、トレンチ欠陥は主に低い発光強度領域に分布している。この低エミッション領域は、Fig. 5-14-d の赤方偏移したやや広い帯の中に存在していることが明らかになった。この長波長発光領域の発光低下は、インジウム濃度の変動に関連した現象を示しており、PL 評価で得られたインジウム組成増加の傾向と類似している(Fig. 5-9-a)。また、Fig. 5-14-d 示す FWHM マップにおいて、トレンチ欠陥領域(1)にて局所的に半値幅が広がる領域が確認された。これはインジウム組成揺らぎの局所的広がりを意味しており、欠陥内において何らかの組成変動現象が生じていることを示唆している。

Fig. 5-15 は、トレンチ欠陥領域(1)と無欠陥領域(2)の CL スペクトルを比較した。無欠陥領域(2)と比較して、トレンチ欠陥領域(1)は約 1/3 に発光強度が低下しており約 7 nm の発光赤方偏移を示している。波長 7 nm はインジウム組成に換算すると約 1%に相当する。

5.5 まとめ

InGaN 層中のインジウム組成の変化が発光に与える影響を抽出するために、InGaN/GaN 単一量子井戸構造サンプルを作製し、発光波長と発光強度の変化、および InGaN 層中の構造的変化について評価した。解析結果から得られた知見を以下にまとめる。

1. 発光波長 449 nm の発光強度を基準にすると、発光波長が 529~589 nm では発光強度は 1/20~1/50 に、発光波長 627 nm では 1/180 まで低下する。
2. 発光波長が 560 nm を超える付近からトレンチ欠陥が発生し始め、発光波長 627 nm で急増する。トレンチ欠陥の発光層面積全体に占める割合は発光波長 627 nm でも 5%程度である。
3. トレンチ欠陥部は顕著な発光の低下が見られ、また、トレンチ欠陥部とその周辺一帯は、欠陥の発生が見られない領域と比較しインジウム組成が 1%程度高くなっている。これは欠陥領域において組成変動を引き起こす新たな現象が発現していることを示唆している。

これらの結果から、トレンチ欠陥発生は InGaN 層内のインジウム濃度に強く依存しており、InGaN QW 層の特に発光波長が長くなっている領域(つまり In-rich 領域)に沿って発生することが明らかになった。

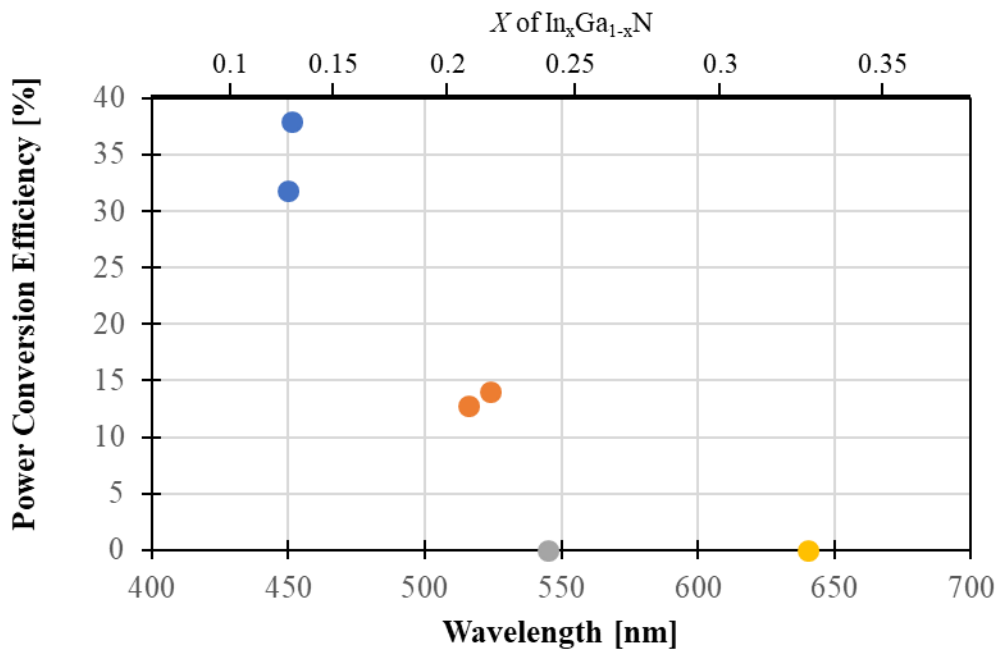


Fig. 5-1 InGaN LD の Power conversion efficiency と波長の関係³⁾



Fig. 5-2 サンプル構造

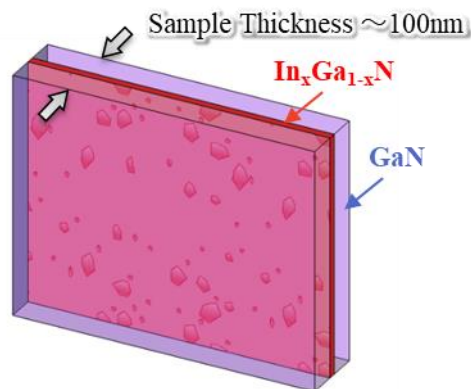


Fig. 5-3 断面 TEM サンプル構造模式図

Table 5-1 評価サンプル一覧

Sample Name	InGaN growth temperature	x of In _x Ga _{1-x} N
Blue	888 °C	0.15
Green	830 °C	0.24
Yellow	810 °C	0.28
Orange	790 °C	0.30
Red	770 °C	0.34

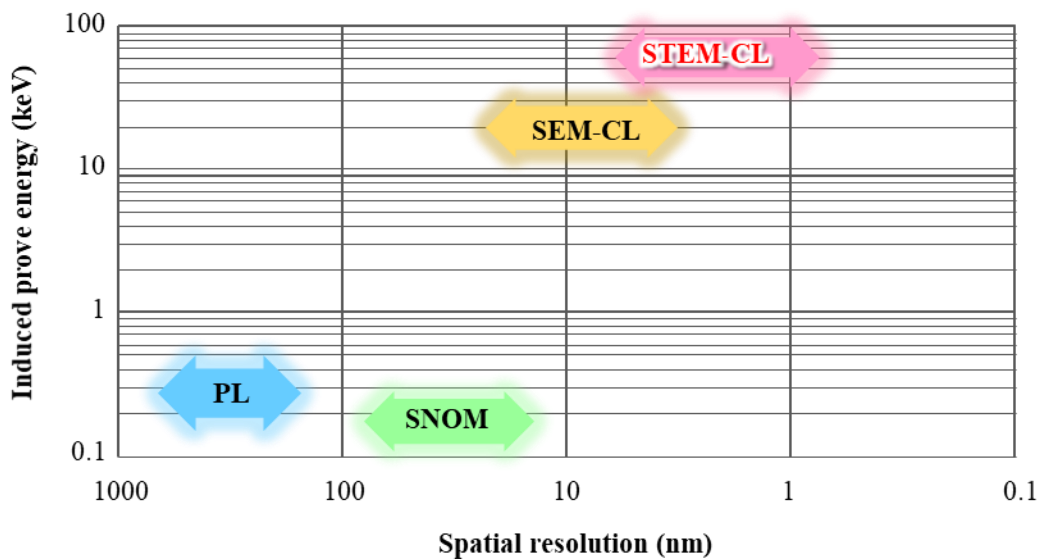


図 5-4 発光評価手法

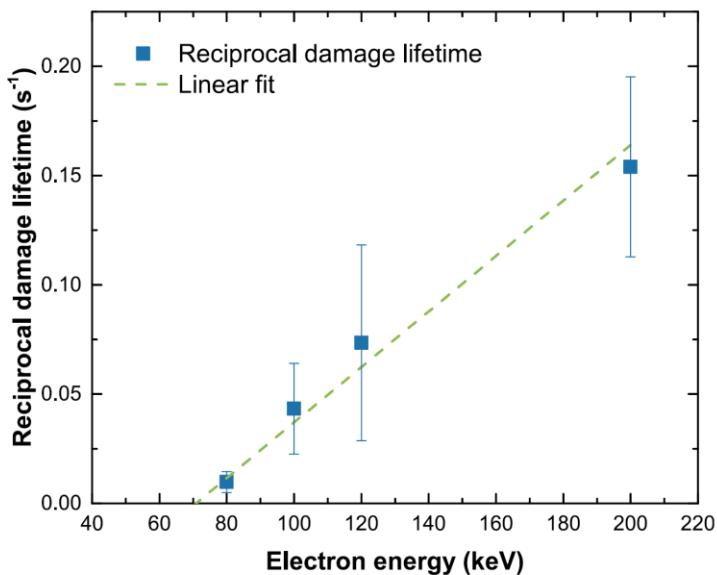


Fig. 5-5 電子線加速電圧と CL 発光寿命の関連²⁰⁾:
 近似直線にて加速電圧 71 keV が電子ビームダメージの境界であることが示されている。

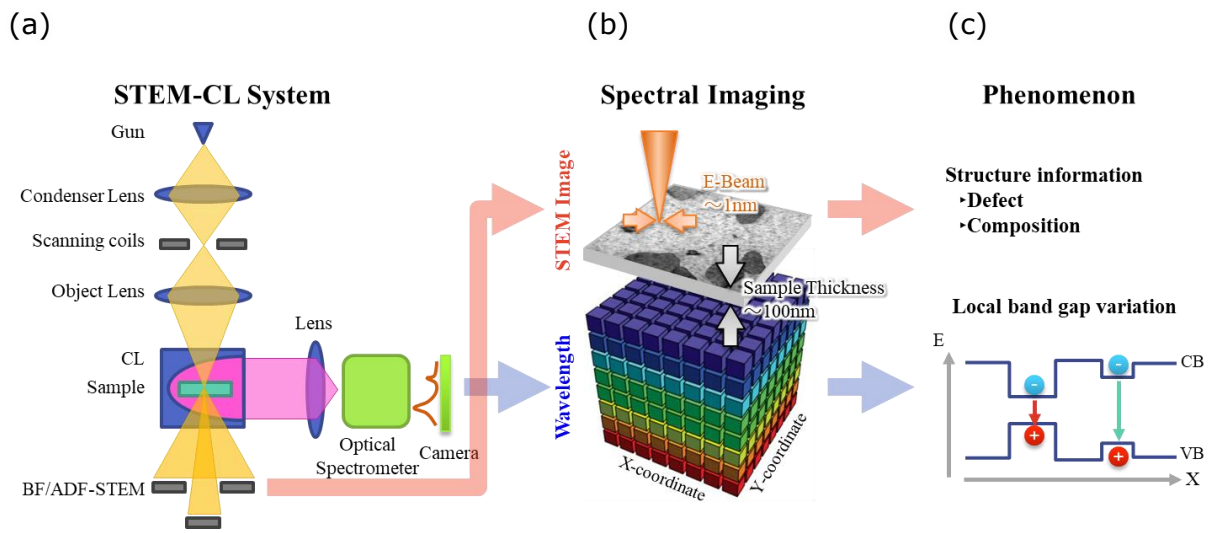


图 5-6 STEM-CL 技术概要

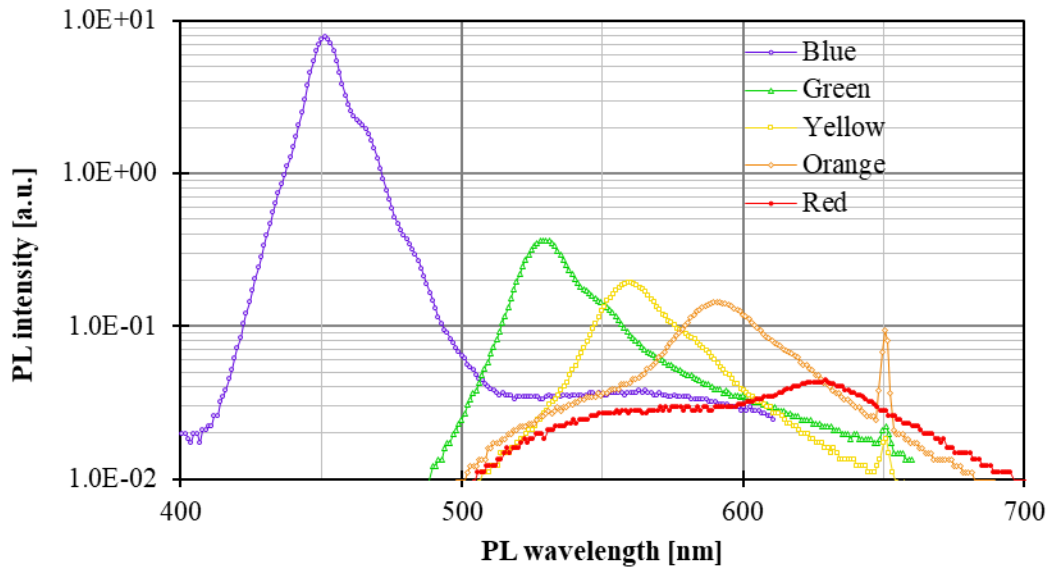


Fig. 5-7 各サンプルの PL スペクトル:
 スペクトルは Fig. 5-8 のウェア中央部から抽出
 650 nm に見られるシャープなピークは 325 nm He-Cd 励起レーザーの二次回折によるもの

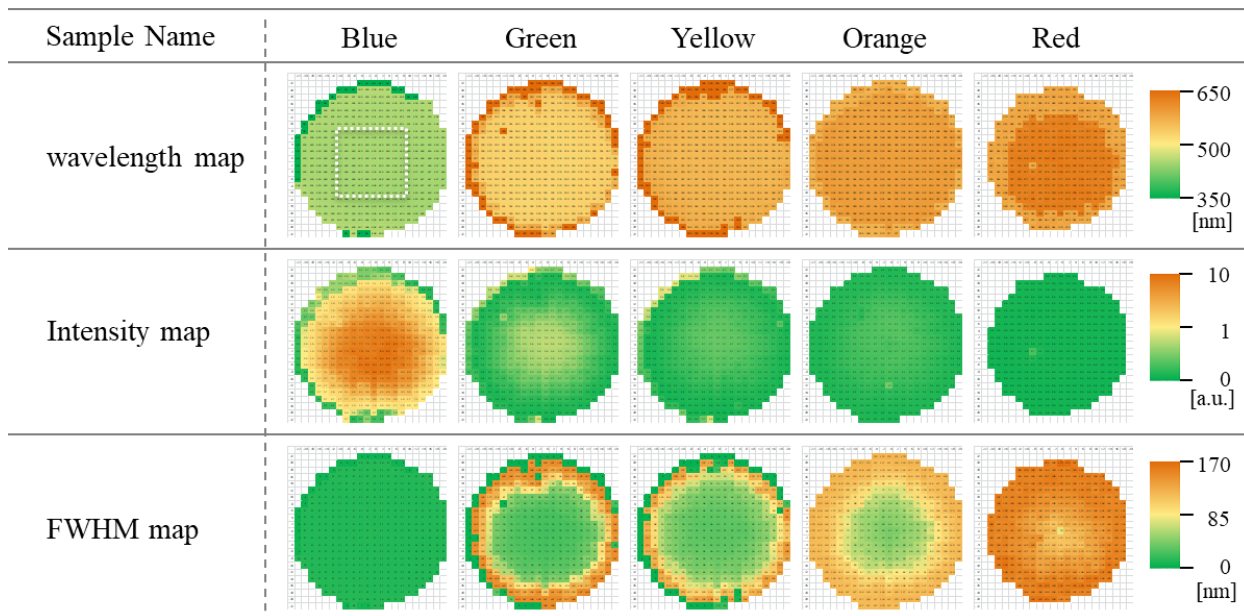


Fig. 5-8 PL マッピング測定結果

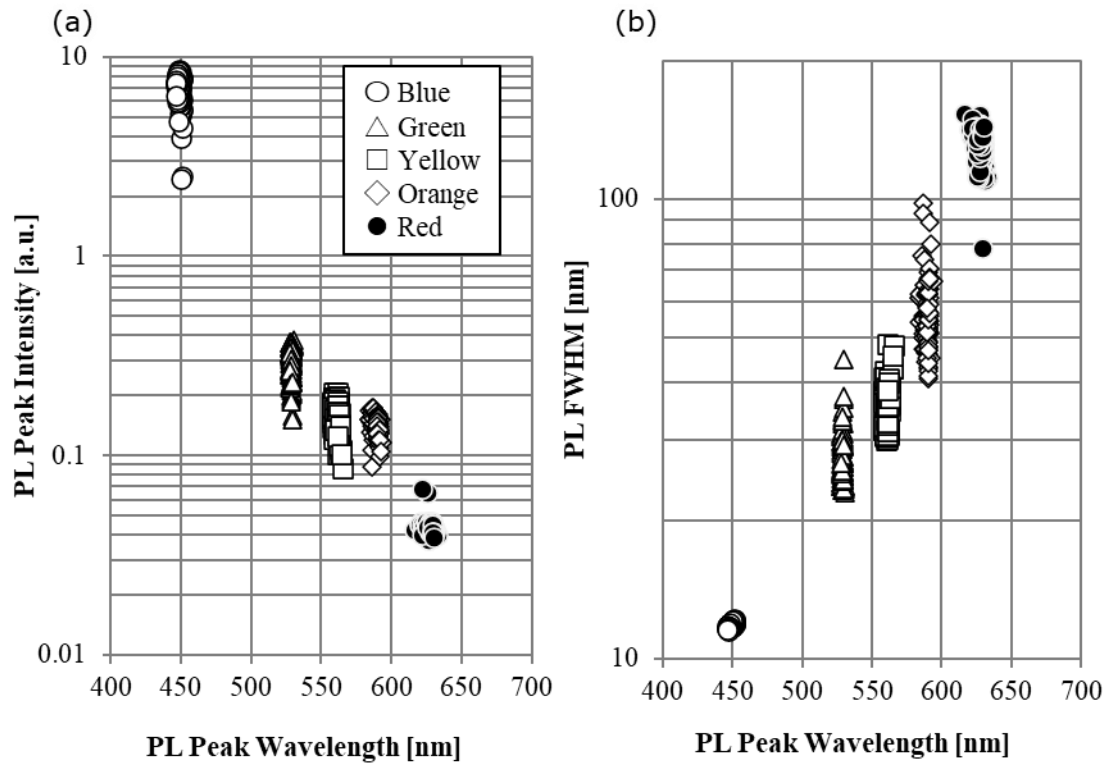


Fig. 5-9 (a) PL 発光強度と(b) PL 発光半値幅の波長依存性

Table 2 InGaN 測定膜厚^{※1}と PL 測定結果まとめ

※1 膜厚は TEM による測定結果

Sample Name	InGaN thickness [nm]	Peak wavelength [nm]	Peak intensity [a.u.]	FWHM [nm]
Blue	2.7	449.1	7.08	11.9
Green	2.7	529.1	0.29	27.5
Yellow	2.7	560.6	0.16	34.9
Orange	2.8	589.4	0.14	56.7
Red	2.9	627.1	0.04	130.6

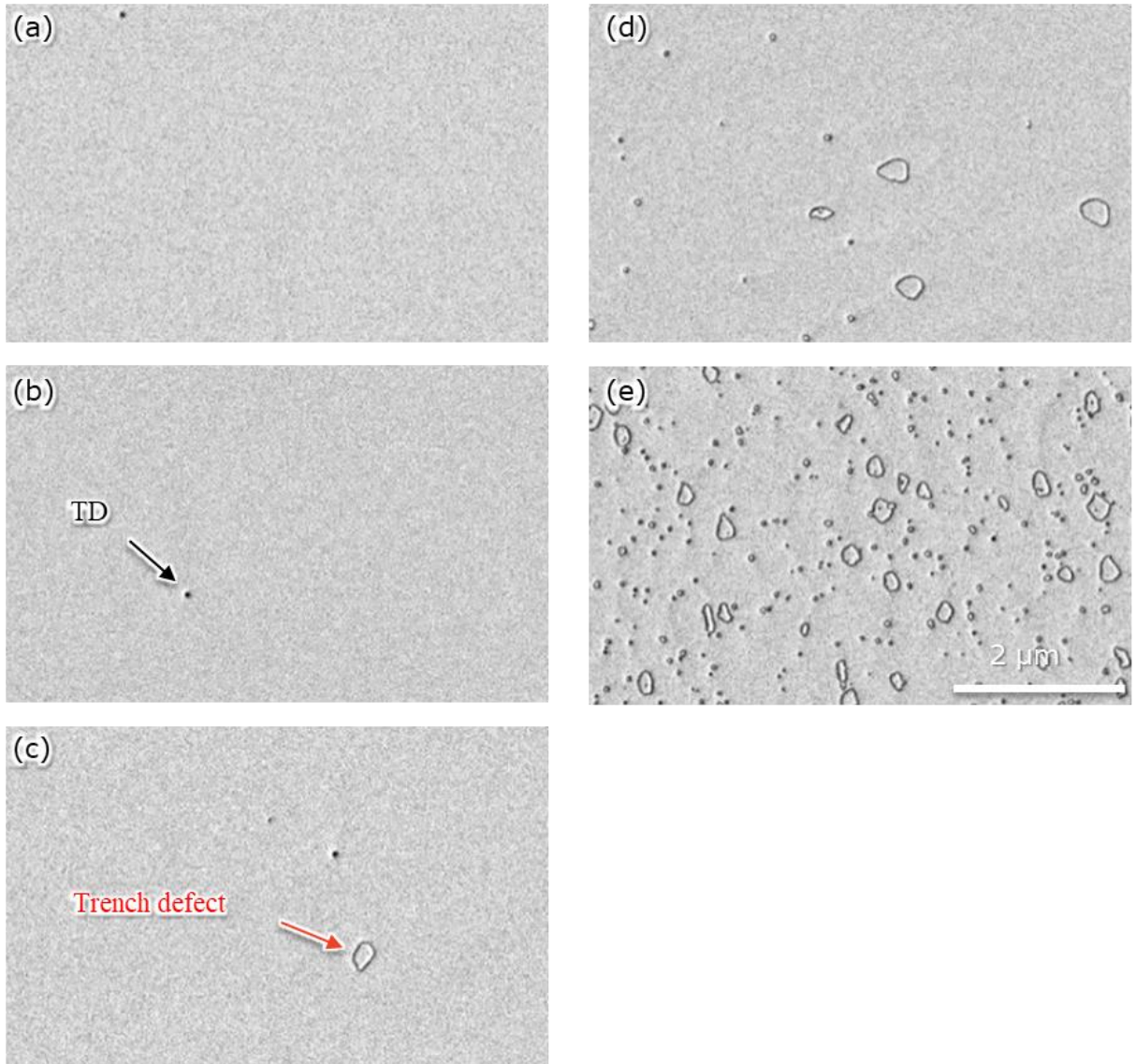


Fig. 5-10 各サンプル表面の SEM 像:
 (a) Blue (b) Green (c) Yellow (d) Orange (e) Red のエピタキシャル表面

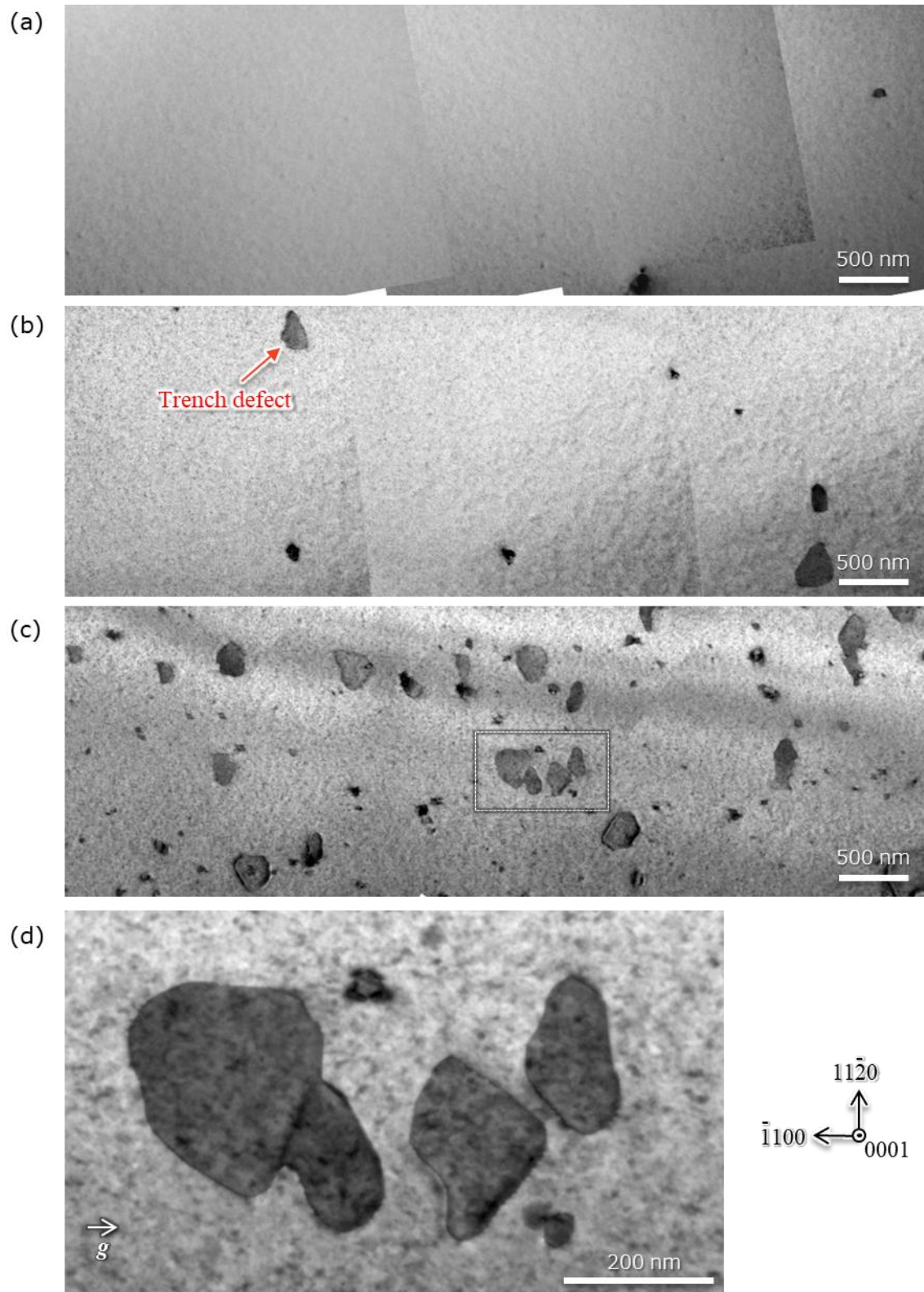


Fig. 5-11 トレンチ欠陥部の平面 TEM 像:
 (a) Yellow (b) Orange (c) Red の BF-TEM 像、(d) パネル c の点線枠内の拡大

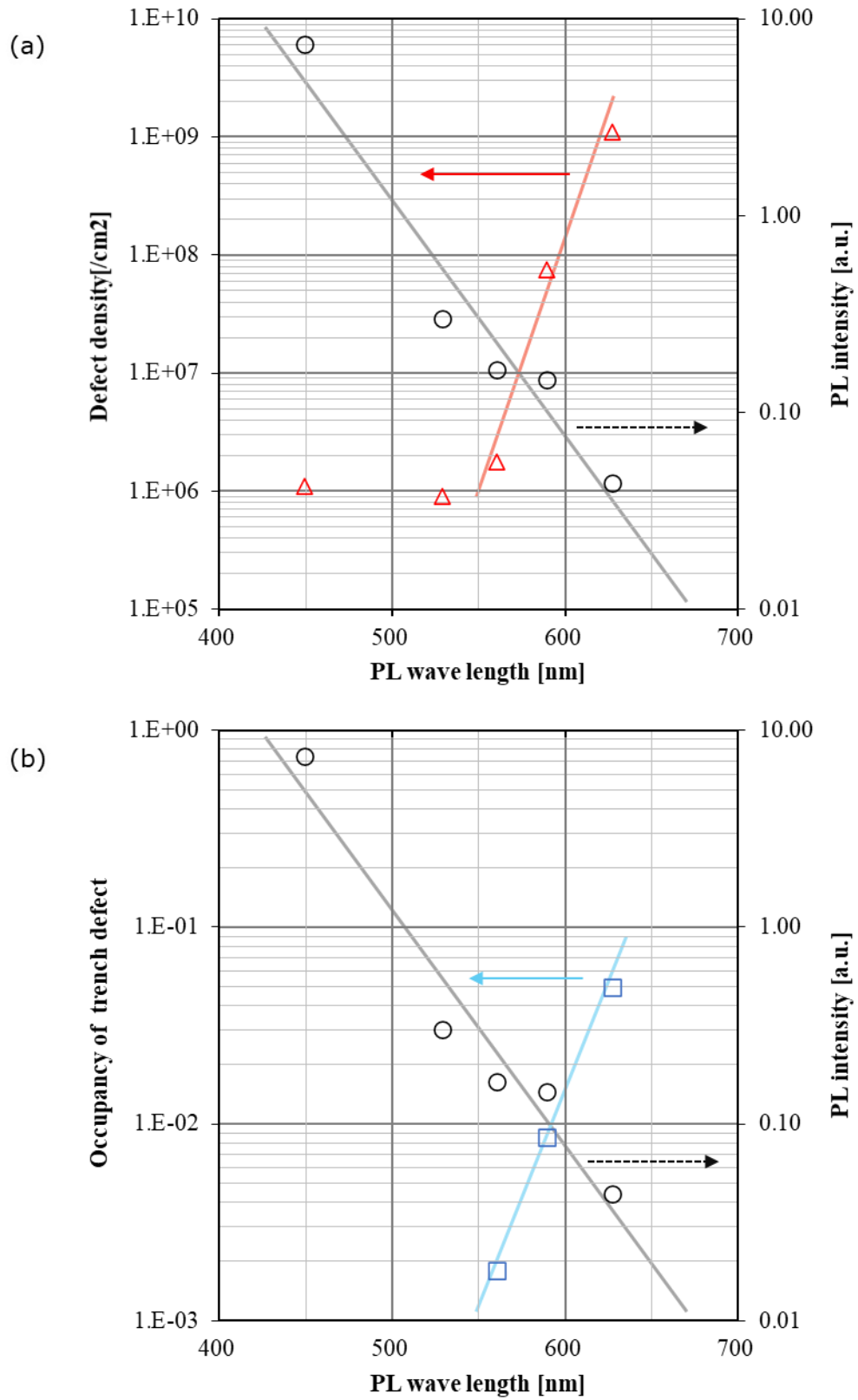


Fig. 5-12 (a) 全欠陥密度と (b) トレンチ欠陥表面占有率の波長依存性

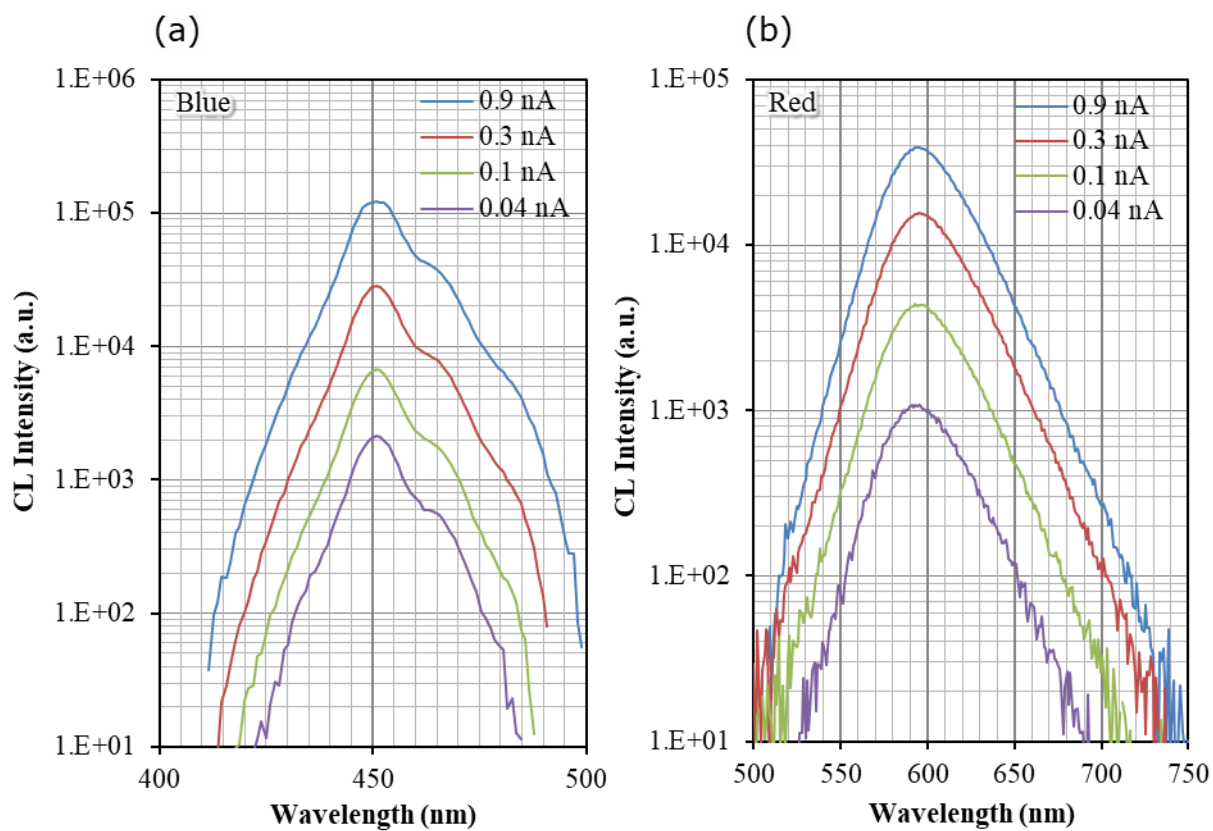


Fig. 5-13 電子ビームカレント量と CL スペクトル:

(a) Blue サンプルと (b) Red サンプルの比較

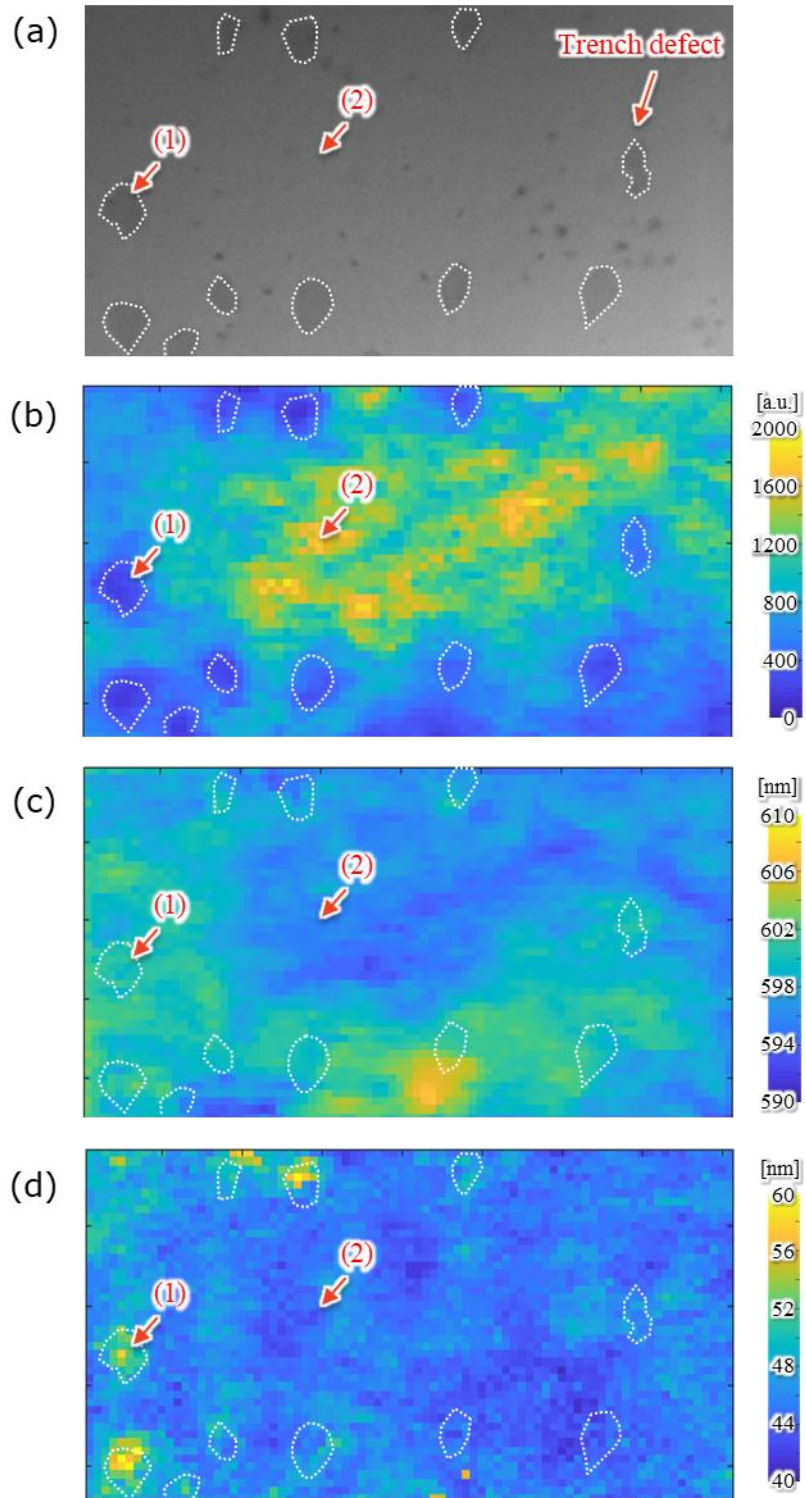


Fig. 5-14 STEM-CL 結果:
 (a) ABF-STEM 像 (b) CL intensity map (c) CL peak-top map (d) CL FWHM map

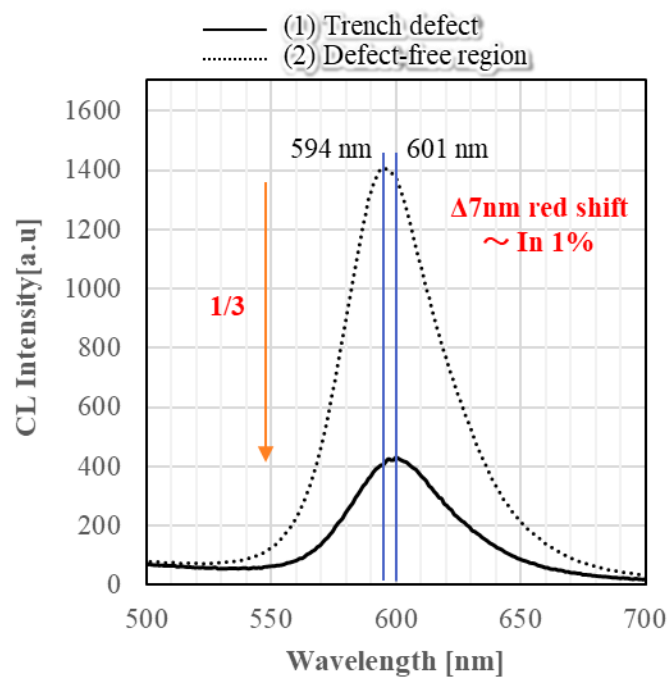


Fig. 5-15 STEM-CL スペクトルの欠陥部/無欠陥部比較:
Fig. 5-14 中の(1) 欠陥部と(2) 無欠陥部の比較

参考文献

- 1) S. Lutgen, D. Dini, I. Pietzonka, S. Tautz, A. Breidenassel, A. Lell, A. Avramescu, C. Eichler, T. Lerner, J. Muller, G. Bruederl, A. Gomez, U. Strauss, W.G. Scheibenzuber, U.T. Schwarz, B. Pasenow and S. Koch: Conference on Novel In-Plane Semiconductor Lasers X, 2011, p. 79530G.
- 2) J.J. Wierer, J.Y. Tsao and D.S. Sizov: *Laser & Photonics Reviews*. **7** [6](2013)963.
- 3) J.J. Wierer and J.Y. Tsao: *physica status solidi (a)*. **212** [5](2015)980.
- 4) D. Schiavon, M. Binder, M. Peter, B. Galler, P. Drechsel and F. Scholz: *physica status solidi (b)*. **250** [2](2013)283.
- 5) Y. Zhao, S.H. Oh, F. Wu, Y. Kawaguchi, S. Tanaka, K. Fujito, J.S. Speck, S.P. DenBaars and S. Nakamura: *Applied Physics Express*. **6** [6](2013)062102.
- 6) A.A. Yamaguchi, M. Kuramoto, A. Kimura, M. Nido and M. Mizuta: *Japanese Journal of Applied Physics*. **40** [Part 2, No. 6A](2001)L548.
- 7) K. Kojima, A.A. Yamaguchi, M. Funato, Y. Kawakami and S. Noda: *Japanese Journal of Applied Physics*. **49** [8](2010)081001.
- 8) U. Strauss, A. Avramescu, T. Lerner, D. Queren, A. Gomez-Iglesias, C. Eichler, J. Muller, G. Bruderl and S. Lutgen: *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*. **248** [3](2011)652.
- 9) F.C.P. Massabuau, M.J. Davies, F. Oehler, S.K. Pamenter, E.J. Thrush, M.J. Koppers, A. Kovacs, T. Williams, M.A. Hopkins, C.J. Humphreys, P. Dawson, R.E. Dunin-Borkowski, J. Etheridge, D.W.E. Allsopp and R.A. Oliver: *Applied Physics Letters*. **105** [11](2014)112110.
- 10) N. Sharma, P. Thomas, D. Tricker and C.J. Humphreys: *Applied Physics Letters*. **77** [9](2000)1274.
- 11) S.M. Ting, J.C. Ramer, D.I. Florescu, V.N. Merai, B.E. Albert, A. Parekh, D.S. Lee, D. Lu, D.V. Christini, L. Liu and E.A. Armour: *Journal of Applied Physics*. **94** [3](2003)1461.
- 12) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho: *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters*. **37** [9AB](1998)L1020.
- 13) A. Vaitkevicius, J. Mickevicius, D. Dobrovolskas, O. Tuna, C. Giesen, M. Heuken and G. Tamulaitis: *Journal of Applied Physics*. **115** [21](2014).
- 14) J. Bruckbauer, P.R. Edwards, T. Wang and R.W. Martin: *Applied Physics Letters*. **98** [14](2011)141908.
- 15) S.L. Sahonta, M.J. Kappers, D. Zhu, T.J. Puchtler, T. Zhu, S.E. Bennett, C.J. Humphreys and R.A. Oliver: *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*. **210** [1](2013)195.
- 16) M.S. Kumar, Y.S. Lee, J.Y. Park, S.J. Chung, C.H. Hong and E.K. Suh: *Materials Chemistry and Physics*. **113** [1](2009)192.
- 17) F.C.P. Massabuau, S.L. Sahonta, L. Trinh-Xuan, S. Rhode, T.J. Puchtler, M.J. Kappers, C.J. Humphreys and R.A. Oliver: *Applied Physics Letters*. **101** [21](2012)212107.

- 18) F.C.P. Massabuau, A. Le Fol, S.K. Pamenter, F. Oehler, M.J. Kappers, C.J. Humphreys and R.A. Oliver: *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*. **211** [4](2014)740.
- 19) F. Massabuau, M. Kappers, C. Humphreys and R. Oliver: *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*. **254** [8](2017)1600666.
- 20) P. Dawson, S. Schulz, R.A. Oliver, M.J. Kappers and C.J. Humphreys: *Journal of Applied Physics*. **119** [18](2016)181505.
- 21) C.-K. Li, M. Piccardo, L.-S. Lu, S. Mayboroda, L. Martinelli, J. Peretti, J.S. Speck, C. Weisbuch, M. Filoche and Y.-R. Wu: *Physical Review B*. **95** [14](2017)144206.
- 22) A. Kaneta, T. Hashimoto, K. Nishimura, M. Funato and Y. Kawakami: *Applied Physics Express*. **3** [10](2010)102102.
- 23) S.J. Rosner, E.C. Carr, M.J. Ludowise, G. Girolami and H.I. Erikson: *Applied Physics Letters*. **70** [4](1997)420.
- 24) G. Orsal, Y. El Gmili, N. Fressengeas, J. Streque, R. Djerboub, T. Moudakir, S. Sundaram, A. Ougazzaden and J.P. Salvestrini: *Optical Materials Express*. **4** [5](2014).
- 25) W. Liu, J.-F. Carlin, N. Grandjean, B. Deveaud and G. Jacopin: *Applied Physics Letters*. **109** [4](2016)042101.
- 26) C.J. Humphreys, J.T. Griffiths, F. Tang, F. Oehler, S.D. Findlay, C. Zheng, J. Etheridge, T.L. Martin, P.A.J. Bagot, M.P. Moody, D. Sutherland, P. Dawson, S. Schulz, S. Zhang, W.Y. Fu, T. Zhu, M.J. Kappers and R.A. Oliver: *Ultramicroscopy*. **176** (2017)93.
- 27) S. Chichibu, K. Wada and S. Nakamura: *Applied Physics Letters*. **71** [16](1997)2346.
- 28) M. Kociak and L.F. Zagonel: *Ultramicroscopy*. **176** (2017)112.
- 29) J.T. Griffiths, S.Y. Zhang, J. Lhuillier, D.D. Zhu, W.Y. Fu, A. Howkins, I. Boyd, D. Stowe, D.J. Wallis, C.J. Humphreys and R.A. Oliver: *Journal of Applied Physics*. **120** [16](2016)165704.
- 30) N. Yamamoto: *Microscopy*. **65** [4](2016)282.
- 31) T. Sannomiya, H. Saito, J. Junesch and N. Yamamoto: *Light-Science & Applications*. **5** (2016)e16146.
- 32) F. Horikiri, Y. Narita, T. Yoshida, T. Kitamura, H. Ohta, T. Nakamura and T. Mishima: *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*. **30** [4](2017)486.
- 33) V.Y. Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emtsev, A.V. Sakharov, S.V. Ivanov, V.A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmuller, J. Aderhold, J. Graul, A.V. Mudryi, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Wu, H. Feick and E.E. Haller: *10th International Symposium on Nanostructures, 2002*, p. 68.
- 34) A. Kadir, C. Meissner, T. Schwaner, M. Pristovsek and M. Kneissl: *Journal of Crystal Growth*. **334** [1](2011)40.
- 35) A. Rothwarf: *Journal of Applied Physics*. **44** [2](1973)752.

第6章 高インジウム InGaN/GaN 量子井戸構造に発生する欠陥の構造と発生メカニズム

6.1 目的

インジウム組成が InGaN 量子井戸(QW: Quantum Well)に与える影響を明らかにするために単結晶 GaN 基板の上にエピタキシャル成長させた InGaN/GaN SQW を有する理想的な構造を用いた実験を提案した。単結晶 GaN 基板を利用することにより、シード層の残留歪や基板の貫通転位(TD: Threading Dislocation)の影響を排除できるため、純粋にインジウム組成の効果を引き出すことができる。マクロ的な構造解析の結果、InGaN 層内のインジウム組成の増加に伴ってトレンチ欠陥が顕在化することが明らかになった。また、トレンチ欠陥は InGaN QW 層の特に発光波長が長くなっている領域(つまり In-rich 領域)に沿って発生する特徴が見られた。そこで、本章ではトレンチ欠陥の断面構造解析結果について述べた後、§5 の知見も踏まえトレンチ欠陥発生メカニズムについて考察する。

6.2 評価サンプルと解析方法

実験に使用した InGaN/GaN SQW のサンプル構造および内容は §5-2 を参照いただきたい。ここではトレンチ欠陥の構造的な特徴を抽出するための実験を行った。エピタキシャル膜の表面モフォロジ評価のための AFM (Atomic Force Microscopy)は Hitachi 製 5100N を使用した。また、断面構造評価は TEM にて行った。TEM 解析サンプル作製は §2.2.2 のプロセスを用い、サンプル加工に用いた装置は §5-2 と同様である。Fig. 6-1 には断面 TEM サンプルの模式図を示すが、欠陥箇所および InGaN 層の断面構造が観察できるように加工し、最終的なサンプル膜厚は 50 nm 以下とした。STEM (Scanning TEM)観察は収差補正装置が搭載された JEOL 製 R005 を用い、加速電圧300 keV、電子プローブ径 50 pm で観察した。

6.3 実験結果

6.3.1 InGaN サンプルの表面モフォロジ評価

Fig. 6-2 は、Orange と Red サンプルの AFM 解析結果を示す。トレンチ欠陥が多い Red サンプルは、Orange サンプルよりも表面高さの変動が顕著であった。また、トレンチ欠陥は直径サイズによって高さに違いが見られ、数 100 nm オーダーの大きな欠陥は比較的プラトーな面が形成され、100 nm 以下のものはコーン形状になる傾向がある。Fig. 6-3-a~c には代表的なトレンチ欠陥の表面形状プロファイルを示す。トレンチ欠陥中央付近を横切るラインプロファイルから、溝で囲まれた欠陥領域が周囲の無欠陥領域よりも高いことがわかる。サファイア基板上的 MQWs に関する先行研究によると、トレンチ欠陥領域の高さは成膜条件によっては無欠陥領域よりも低く変化することがあり、このことからトレンチ欠陥領域の表面高さはエピタキシャル成膜条件の違いによって異なることを示している¹⁾。トレンチ欠陥の幅(Fig. 6-3-c で定義した W_d)とその高さ(Fig. 6-3-c で定義した H_d)には何らかの関係が推量されるため、欠陥の高さを欠陥幅の関数として Fig.

6-2-d にプロットした。欠陥高さ H_d は、 $W_d < 100$ nm では欠陥幅の増加に伴って単調に増加し、 $W_d > 100$ nm では W_d の増加に伴って H_d は減少している。本研究では、トレンチ欠陥の高さ変化は、膜が成長できない溝部からの原料ガスの流動によるものであると仮定した簡単なモデルを提案する。Fig. 6-4 に示すように、 $W_d > 100$ nm は円錐台形、 $W_d < 100$ nm では円錐形として簡易モデル化し、周囲は無限に欠陥のない領域に配置されていると仮定した。Fig. 6-4-a で示したような小さな欠陥幅 W_d の場合、欠陥の高さは単純に InGaN 層上部の円錐の底面半径を r として式 6-1 で現せる。

$$H_d = r \tan \theta \quad (W_d < 100 \text{ nm}), \quad (6-1)$$

ここで、 $W_d = 2(r + t)$ と定義する。

より大きな欠陥幅 W_d については、溝部から除去された体積 V_t と欠陥上の追加体積 V_d が、 $2V_t = V_d$ の関係を保つと仮定し計算する。各体積は、Fig. 6-4-b のパラメータを用いて幾何学的に式 6-2 のように示すことができる。

$$V_t = \frac{1}{3} \pi \tan \theta \{3(t+r)^2 t - (r+t)^3 - r^3\} \quad (6-2)$$

$$V_d = \frac{1}{3} \pi \tan \theta \{r^3 - (r - \Delta w)^3\}.$$

これらの関係から、式 6-3 が導出される。

$$\Delta w = r - \{(r+t)^3 - 3(r+t)^2 t\}^{\frac{1}{3}} \quad (6-3)$$

$$H_d = \Delta w \tan \theta.$$

したがって、欠陥高さ H_d は、欠陥幅の関数 $W_d = 2(r+t)$ として計算することができる。モデル化した曲線を Fig. 6-3-d に青破線で示したが、三角錐側面傾斜角 $\theta = 60^\circ$ 、円錐台上面幅 34 nm の場合には実験結果とよく一致しており、トレンチ欠陥領域の GaN 膜が厚くなっていることが説明できる。一般に TD を起点として GaN エピタキシャル膜に形成される逆六角錐形状のピットは、wurtzite(WZ)結晶における $\{10\bar{1}1\}$ 面で構成されることが知られている^{2,3)}。したがって、トレンチ欠陥側面は $\{10\bar{1}1\}$ 面が環状につながった状態と想定される。GaN WZ 結晶の $\{10\bar{1}1\}$ 面と (0001) 面のなす角は 62° であり、フィッティングで得られた θ 値とよい一致を示している。

6.3.2 断面 TEM による欠陥評価

トレンチ欠陥形成の正確な起源を得るために断面構造解析を行った。Fig. 6-5 は Red サンプルの BF-STEM 像を示している。特に Fig. 6-5-b、c で示した ABF(Annular Bright Field)-STEM 像は重元素である III 族サイトと軽元素である N サイトの両方が可視化される特徴があり^{4,5)}、ノイズリダクション処理(§ 3.5.3 参照)を施すことで格子位置精度を向上させている(画像処理は HREM 社製 SmartAlign を使用)。Fig. 6-5-a におけるトレンチ欠陥表層の断面形状プロファイルは Fig. 6-3-c の AFM プロファイルと一致している。原子分解能観察により、トレンチ欠陥の“欠陥”層は、実際には InGa_{0.34}N 層より上層に位置する cap-GaN 層の中に存在していることが明らかになった。Fig. 6-5-c に示すように、GaN の AB 対積層配列の中に部分的に積層配列...ABABCABAB...の zincblende(ZB)構造を形成する“外因性積層欠陥”が確認できる。この基底積層欠陥(BSF: Basal Stacking Fault)はこれまでのサファイア基板上的 MQWs の報告と類似したものである^{6,7)}。

さらに、III 族サイト(Ga, In)の原子位置を解析し、WZ 結晶 *c* 軸に沿った局所歪を抽出した。Fig. 6-6-a は、欠陥領域(Fig. 6-5-b 中の A-A' 線)と無欠陥領域(Fig. 6-5-b 中の B-B' 線)の成長方向に沿った ABF-STEM 像のコントラストプロファイルを比較したものである。BSF 近傍と無欠陥領域の格子間隔に不整合が見られたため、変位量を抽出するために Fig. 6-6-b に *c* 軸比(*c*-axis ratio、§ 4.4 参照)をプロットした。*c* 軸比は SQW の下地層である GaN 層 *c* 軸長に対する InGa_{0.34}N 層 *c* 軸長の比である。InGa_{0.34}N 層内での *c* 軸比の変化は、InGa_{0.34}N 層上層(Fig. 6-6-b における 4~5 nm 位置付近)においてトレンチ欠陥領域と無欠陥領域の間に明確な差が見られた。得られた BSF 直下の InGa_{0.34}N 層の *c* 軸比は 1.058 ± 0.005 であり、式 4-1 による $\text{In} = 0.34$ の場合の理論計算値 1.057 に非常に近い値を示している。ここでトレンチ欠陥近傍の InGa_{0.34}N QW の *c* 軸長の評価結果を示す。Fig. 6-7 には Red サンプルのトレンチ欠陥外側の InGa_{0.34}N QW 構造の HAADF-STEM 像と *c* 軸比マップを示す。*c* 軸比マップは GPA(Geometric Phase Analysis、§ 3 参照)法にて求めた。Fig. 6-7-a に示すように Red サンプルの InGa_{0.34}N 格子は GaN に対してコヒーレント成長しており、InGa_{0.34}N 格子の圧縮歪みによる格子変位は *c* 軸方向に現れている(Fig. 6-7-b)。InGa_{0.34}N 層中央 0.5 nm 幅から抽出した *c* 軸比は平均 1.042 ± 0.005 であり、前述の $\text{In} = 0.34$ の場合の理論計算値よりかなり小さい値を示している。

6.4 考察

6.4.1 InGa_{0.34}N QW の歪緩和

Fig. 6-8 は § 4.6 で示した *c* 軸比のインジウム組成依存性(Fig. 4-11)に Red サンプルの評価結果を加えて示した。図中の赤線が完全にコヒーレント成長した場合の *c* 軸比であり、青線が完全にリラックスした場合の *c* 軸比である。実験的に求めた InGa_{0.34}N QW 内の *c* 軸比は、インジウム組成の増加に伴い完全なコヒーレント成長を仮定した場合の理論値(赤線)から外れていく。歪状態が完全にコヒーレント成長した場合を 100 %、

完全にリラクセスした場合を 0 % とすると、各 InGa_N QW の歪状態は Violet(77 %) > Blue(52 %) > Green(44 %) > Red(33 %) とインジウム組成が高くなるにしたがって低くなることが明らかになった。

実験で用いた *c* 面 GaN 上に成長した InGa_N 層には、*c* 面内歪 ε_{xx} 、 ε_{yy} とそれに応じた成長方向歪 ε_{zz} が生じている。*c* 面内では六角形の対称性が保持された二軸性圧縮歪を仮定すると歪行列の非対角要素は無視できるため、歪 ε_{xx} 、 ε_{yy} および ε_{zz} は式 6-4 で定義される。

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a'_{\text{InGaN}} - a_{\text{InGaN}}}{a_{\text{InGaN}}} \quad (6-4)$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c'_{\text{InGaN}} - c_{\text{InGaN}}}{c_{\text{InGaN}}}$$

ここで a_{InGaN} と c_{InGaN} は完全にリラクセスした場合の InGa_N 層の格子定数、 a'_{InGaN} と c'_{InGaN} は歪を受けた場合の InGa_N 層の格子定数である。また、*c* 軸成長する InGa_N 層のポアソン比 $\nu(x)$ は Stepanov らによって式 6-5 で示されている⁸⁾。

$$\varepsilon_{zz} = -2 \frac{\nu(x)}{1 - \nu(x)} \varepsilon_{xx} \quad (6-5)$$

$$\frac{\nu(x)}{1 - \nu(x)} = \frac{C_{13}(x)}{C_{33}(x)}$$

ここで x は In_{*x*}Ga_{1-*x*}N 層のインジウム組成であり、 $C_{13}(x)$ と $C_{33}(x)$ はインジウム組成に応じた弾性定数である。これらの格子定数および弾性定数はベガード則に従うとする。Fig. 6-8 に示した GPA 評価結果を用いて算出した各 InGa_N 層の歪値とポアソン比を Fig. 6-9、6-10 に各々示した。ここで図中の赤線は完全にコヒーレント成長した場合の理論値である。これらの結果からもインジウム組成の増加に伴い *c* 軸方向の歪 ε_{zz} が理論値に比べ大きく低下していることが明らかであり、このため、ポアソン比もインジウム組成の増加に伴い小さくなる。

先行研究における InGa_N 層の歪緩和メカニズムは転位を伴う塑性変形モデルが基盤になっている。スリップ面に導入されたミスフィット転位がネットワークを形成することで InGa_N 層内の歪が緩和することが示されている⁹⁾。しかし、我々が用意した InGa_N SQW サンプルの平面 TEM(Fig. 5-12)や断面 TEM(Fig. 6-5)による詳細な解析では cap-GaN 層中の積層欠陥 (§ 6.4.2 で詳細に考察する)は確認されたが、InGa_N 層を起点とするミスフィット転位や InGa_N 層内の積層欠陥やインジウム凝集などのマクロな欠陥は確認されなかった。したがって InGa_N 層内の歪緩和機構はミクロな構造変化による弾性変形を想定する必要がある。ここで、InGa_N 層および界面での点欠陥の発生が歪緩和に関与している可能性がある。Hrytsak らは InN/GaN 界面を横切った Ga 空孔 (V_{Ga}) が InN 側界面に留まり、ヘテロ界面の歪緩和に寄与した可能性を述べている¹⁰⁾。GaN や InN バルク結晶では、窒素空孔 (V_{N}^0 、 V_{N}^+ 、 V_{N}^{3+})、ガリウム空孔 (V_{Ga}^0 、 V_{Ga}^{3-})、インジウム空孔 (V_{In}^0 、 V_{In}^{3-})

が安定状態であることが Van de Walle, Stampfl, Zhao らによって示されている¹¹⁻¹⁷。これらの安定空孔におけるマイグレーションエネルギー障壁を第一原理計算により求めた結果、コヒーレント成長した InN/GaN ヘテロ構造では、窒素空孔 V_N よりも金属空孔 V_{Ga} と V_{In} の方がポテンシャルエネルギー障壁を乗り越えて InN/GaN 界面を移動できることを示した。また、 V_{In} の c 面内移動が容易におきるために InN/GaN 界面近傍でのインジウム原子の空間的偏析を促進する可能性があることも示されている。

6.4.2 積層欠陥の形成

Fig. 6-8 中にプロットしたトレンチ欠陥直下の InGa N c 軸比は理論上限に近い 1.06 近くまで高くなっていることが判明した。このような高い歪層はトレンチ欠陥の端に界面格子の不整合をもたらす可能性があり⁶、Fig. 6-5-a で見られるトレンチ欠陥境界の SMB(Stacking Mismatch Boundary)の原因になっていると推測される¹⁸。SMB は結果として GaN 層で形成されるトレンチ構造の起源となる。また、BSF が InGa N 層中ではなく GaN 中に発生するのは III 族窒化結晶の積層欠陥エネルギー差が関連している。Wright は窒化物半導体における積層欠陥エネルギーの計算結果を報告した⁷。カチオン(Ga, In)とアニオン(N)の結合力が GaN と InN で異なるため、WZ 構造における積層欠陥エネルギーの関係は GaN < InN となる。したがって、トレンチ欠陥領域に蓄積された InGa N 層の歪エネルギーは GaN 層に BSF を生成することによって解放されたと考えられる。トレンチ欠陥領域に見られる BSF が局所的な歪を緩和するために形成された可能性は他の研究でも報告されている¹⁹。また、Fig. 6-6-b に示すようにリファレンス(トレンチ欠陥外側)の InGa N 層の歪分布は成長方向に一定の勾配で下がっている様子が観察されている。一般に InGa N QW の MO-CVD 成長過程では一定の成長条件下で成長方向にインジウム組成勾配が形成されることが報告されている²⁰。したがって、トレンチ欠陥部で見られた InGa N QW 上層の局所的な歪増加、つまりインジウム組成の増加は MO-CVD 成長過程で発生したとは考えにくい。そこで我々はこの歪増加層は InGa N 成長後に形成されたアディショナルな層であると仮定した。

Fig. 5-13 の CL Peak top マップに示されるように Red サンプルでは数 100 nm ドメインの長波長領域が蛇行するように形成されている。この様相は Fig. 6-11 に示すように Wang らが InGa N 成長直後の表面 AFM 評価で示した InGa N 準安定領域の蛇行構造に類似しており²¹、かつ相分離理論から計算された準安定状態の模式図とよく合致している²²。さらに Wang らはインジウム組成の増加に伴い蛇行構造の溝部に高インジウム組成量子ドット(QD: Quantum Dot)が生成されることを示した(Fig. 6-11-c)。このような QD の形成は InGa N 層のインジウム組成の不均一性(相分離)によるものであり、臨界厚さに達した領域に優先的に QD が形成されると報告した。

In $_x$ Ga $_{1-x}$ N の臨界膜厚 h_c とインジウム組成との関係は Leyer らによって式 6-6 で示される²³。

$$x = \left(\frac{b \cdot \cos \lambda}{0.836 \cdot h_c} \right) \times \left(1 + \frac{1 - \nu}{4\pi \cdot \cos^2 \lambda (1 + \nu)} \cdot \ln \left(\frac{h_c}{b} \right) \right) \quad (6-6)$$

ここで b はバーガースベクトルであり、 λ は転位方向とバーガースベクトルのなす角である。InGaN/GaN 系では刃状転位が支配的であることから $\lambda = 0^\circ$ と仮定し臨界膜厚を見積もった。今、 b は InGaN の格子定数 a としベガード則に従い計算より求め、 ν はポアソン比であり Fig. 6-10 で求めた完全にコヒーレント成長した場合の値を用いた。Leyer らの臨界膜厚モデル式における ν の寄与は非常に小さいため、実験値の ν を用いた場合も最終的な結果に大きな影響は与えない。これらの仮定によって臨界膜厚は Fig. 6-12 のように計算される。図中の緑点線は実験で使用した InGaN QW の設計膜厚 3 nm を示している。臨界膜厚の見積もりから InGaN 層膜厚 3 nm は $x = 0.15$ 以上では臨界膜厚を超えている。これは、InGaN の成長モードが二次元から三次元成長に変化した可能性が示唆され、Wang らの AFM 観察において InGaN 層膜厚が 3 nm で $x = 0.2$ の時 InGaN QD が確認されたこととよい一致を示している。

6.4.3 トレンチ欠陥の形成メカニズム

以上のことからトレンチ欠陥形成は Fig. 6-13 に示すような相分離理論に基づいたメカニズムを提案する。(1)インジウム組成 20 %を超える InGaN 層の成長初期過程では歪エネルギーの増加に伴ってそれを緩和するための組成ゆらぎ構造がより顕在化する。(2) InGaN 層には In-rich 領域と Ga-rich 領域の蛇行構造が形成され、特に In-rich 領域で高インジウム QD が形成される。これは局所的に臨界膜厚に達した InGaN 領域の成長過程が二次元から三次元へ遷移したことを示唆する^{21, 24}。(3) InGaN 成長が終了すると成長温度を上げ GaN 成長に移行する。この時点で QD が融解し高インジウムドメインが形成される。結果としてトレンチ欠陥の周囲形状は不定形となる。(4) 高インジウムドメイン内に蓄積された歪エネルギーは歪緩和のために GaN 成長中に積層欠陥を発生させる。(5) 積層欠陥境界で発生した SFB は溝の起点となり GaN の成長とともにトレンチ欠陥が形成される。

トレンチ欠陥の CL intensity マップ(Fig. 5-13-b)のコントラストを見ると、低発光領域はトレンチの形状に沿っているのに対し、赤方偏移領域(Fig. 5-13-c)はトレンチ欠陥の境界がはっきりとしていない領域がいくつか存在している。このことは、上記のようなインジウム濃度の上昇による赤方偏移とは異なる発光強度の低下の起源の可能性を示唆している。トレンチ欠陥の局所的な発光強度の低下は高歪 InGaN 層の追加によって説明できる。ピエゾ電界の計算結果を Fig. 6-14 に示す。ピエゾ電界は式 1-11 と 1-12 および 1-13 で示した。

$$P_{Pz}^{[0001]} = 2e_{31}\varepsilon_{xx} + e_{33}\varepsilon_{zz} \quad (1-11) \text{ 再掲}$$

$$P_{Pz}^{InGaN} = x(-1.982\varepsilon^2 - 0.422\varepsilon) - 0.918\varepsilon + 9.514\varepsilon^2 \quad (1-12) \text{ 再掲}$$

$$\varepsilon = (-0.034955x)/(0.31876 + 0.034955x) \quad (1-13) \text{ 再掲}$$

ここで圧電テンソルは GaN: $e_{31} = -0.45$, $e_{33} = 0.83$ C/m²、InN: $e_{31} = -0.52$, $e_{33} = 0.95$ C/m² を用い²⁵⁾、ベガード則を用い対応するインジウム組成での値を計算した。また、図中の青線は式 1-12 を用いた。計算結果から、トレンチ欠陥周辺の InGaN 層の平均的なピエゾ電界は $P_{pz} = 0.041$ C/m² であるのに対し、トレンチ直下のアディショナルな InGaN 層は $P_{pz} = 0.055$ C/m² と 33 %ほど大きくなっていることが確認できる。よって、トレンチ欠陥に導入された歪がより強い QCSE を誘発し、加えて InGaN 膜厚の増加により電荷分離が増大することで、トレンチ欠陥領域の発光強度の低下が引き起こされていると推察される。

6.5 まとめ

単結晶 GaN 基板と InGaN/GaN SQW を用いて、トレンチ欠陥の形成メカニズムを調査した。トレンチ欠陥はインジウム含有率 27%以上で発生し、局所的な発光強度低下の原因となっていた。原子分解能解析の結果、トレンチ欠陥は SQW 上に高インジウム InGaN 層が追加されることで、InGaN 量子井戸層より上層の cap-GaN 層に ZB 型の積層欠陥が導入され、InGaN 層に誘起された過剰な歪を緩和していることが明らかになった。トレンチ欠陥は、局所的にインジウム含有量が多い領域に集中する傾向があった。トレンチ欠陥の発光強度低下は、歪によって QCSE が増強され、空間電荷分離が大きくなったためと考えられる。

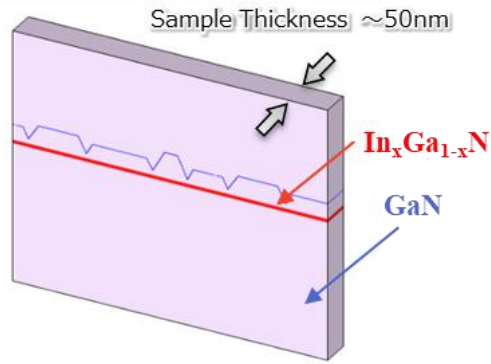


Fig. 6-1 断面 TEM サンプル構造

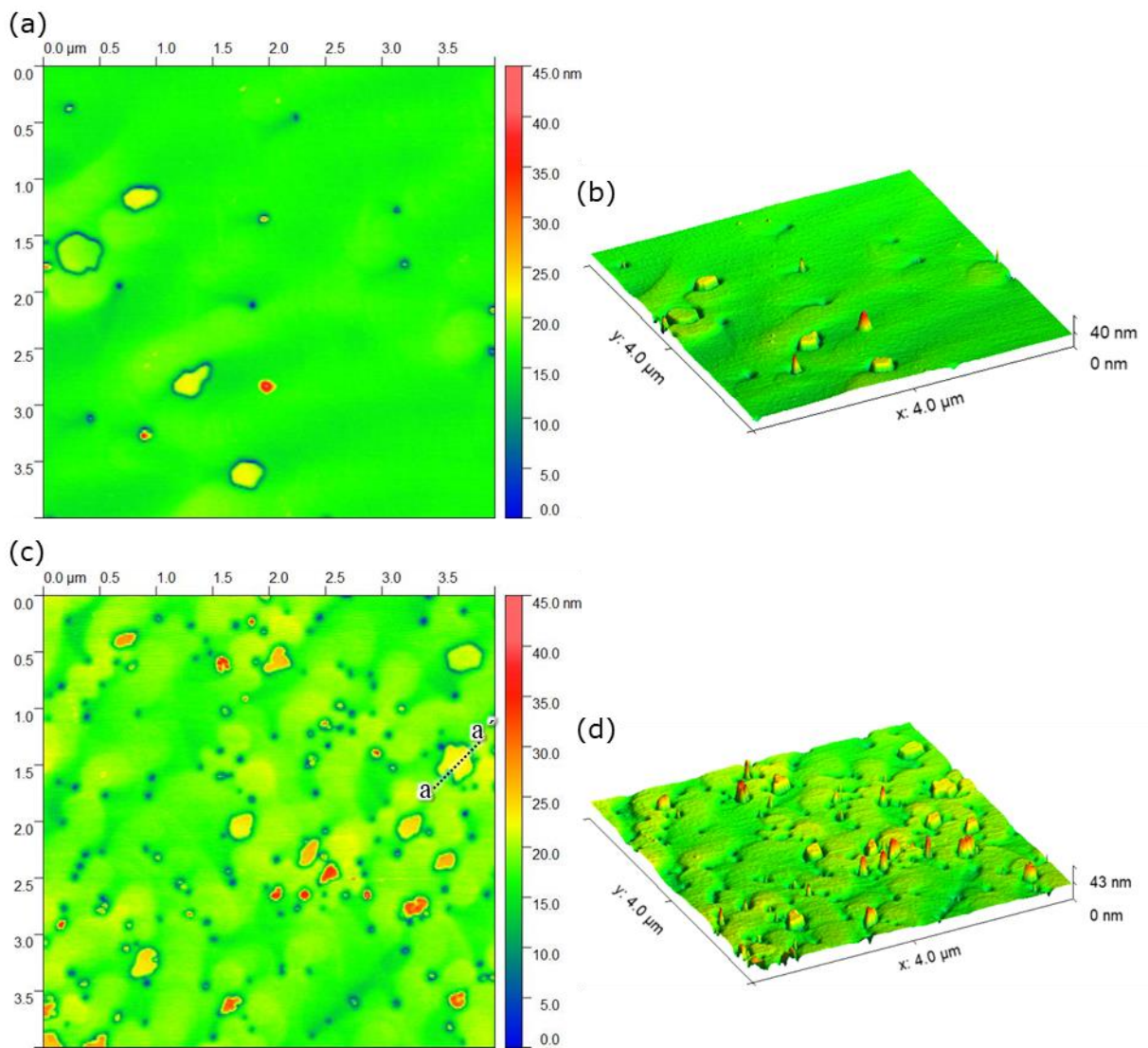


Fig. 6-2 (a)(b) Orange と (c)(d) Red サンプルの AFM 像:
 (a)(c) top view (c)(d) bird view

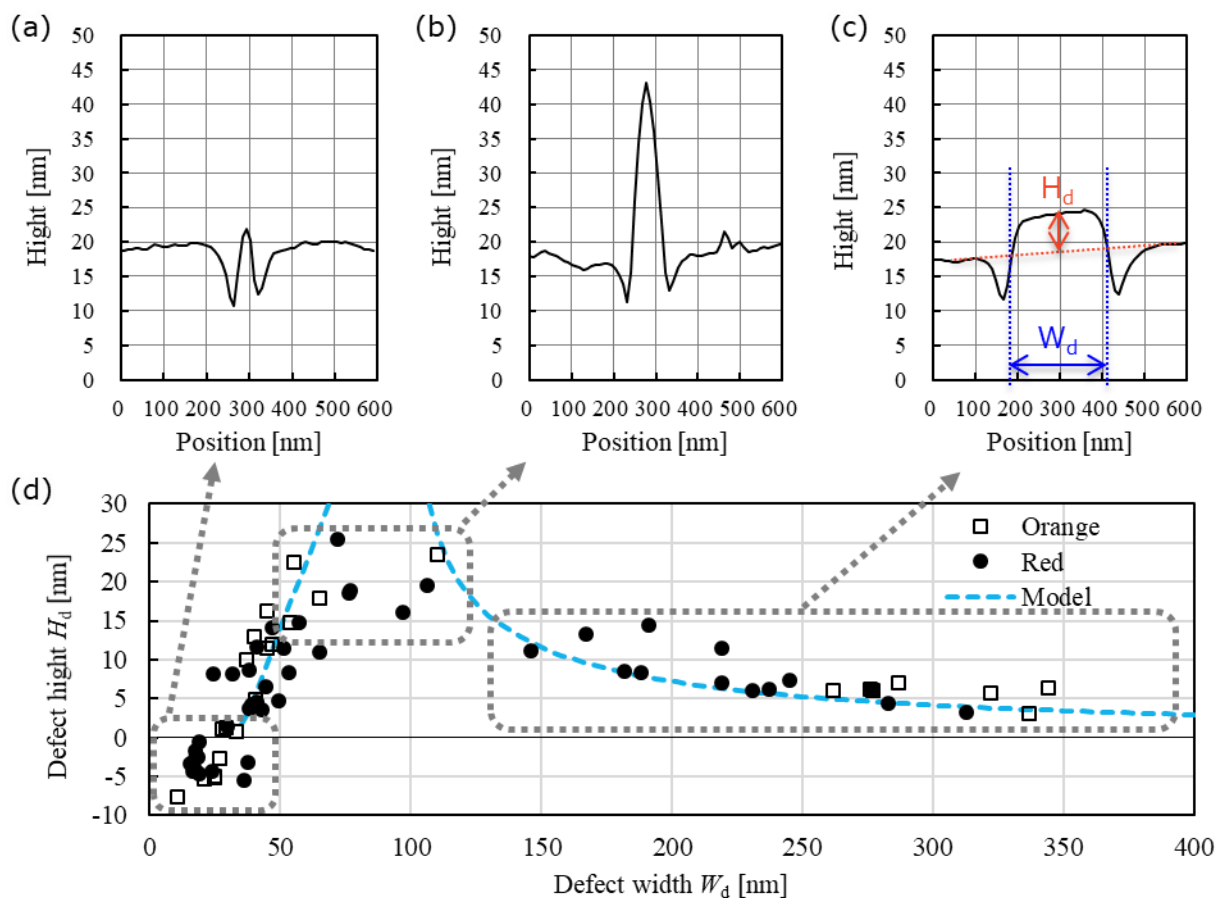


Fig. 6-3 Red サンプル表面のトレンチ欠陥の表面形状:

(a)(b)(c) 異なる欠陥サイズ中央の AFM ラインプロファイル パネル c は Fig. 6-2-c 中の a-a' ラインを示す (d) 欠陥高さとの関係

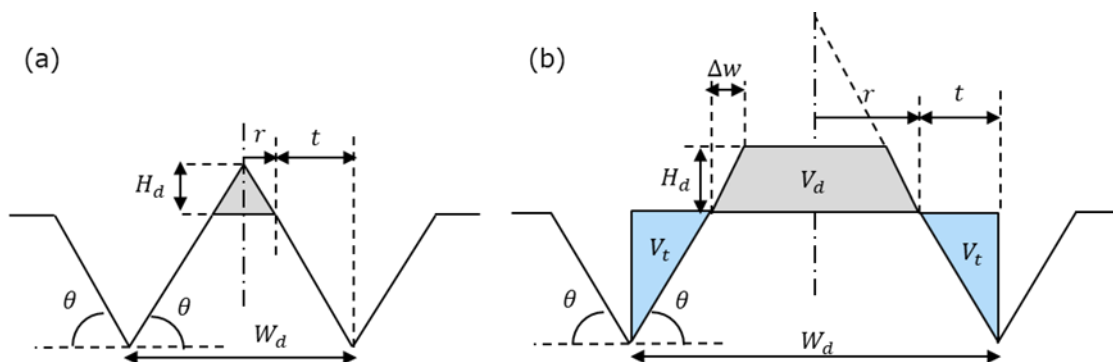


Fig. 6-4 簡略化トレンチ欠陥モデルの断面模式図:
 (a) 欠陥幅 W_d が小さい場合 (b) 欠陥幅 W_d が大きい場合

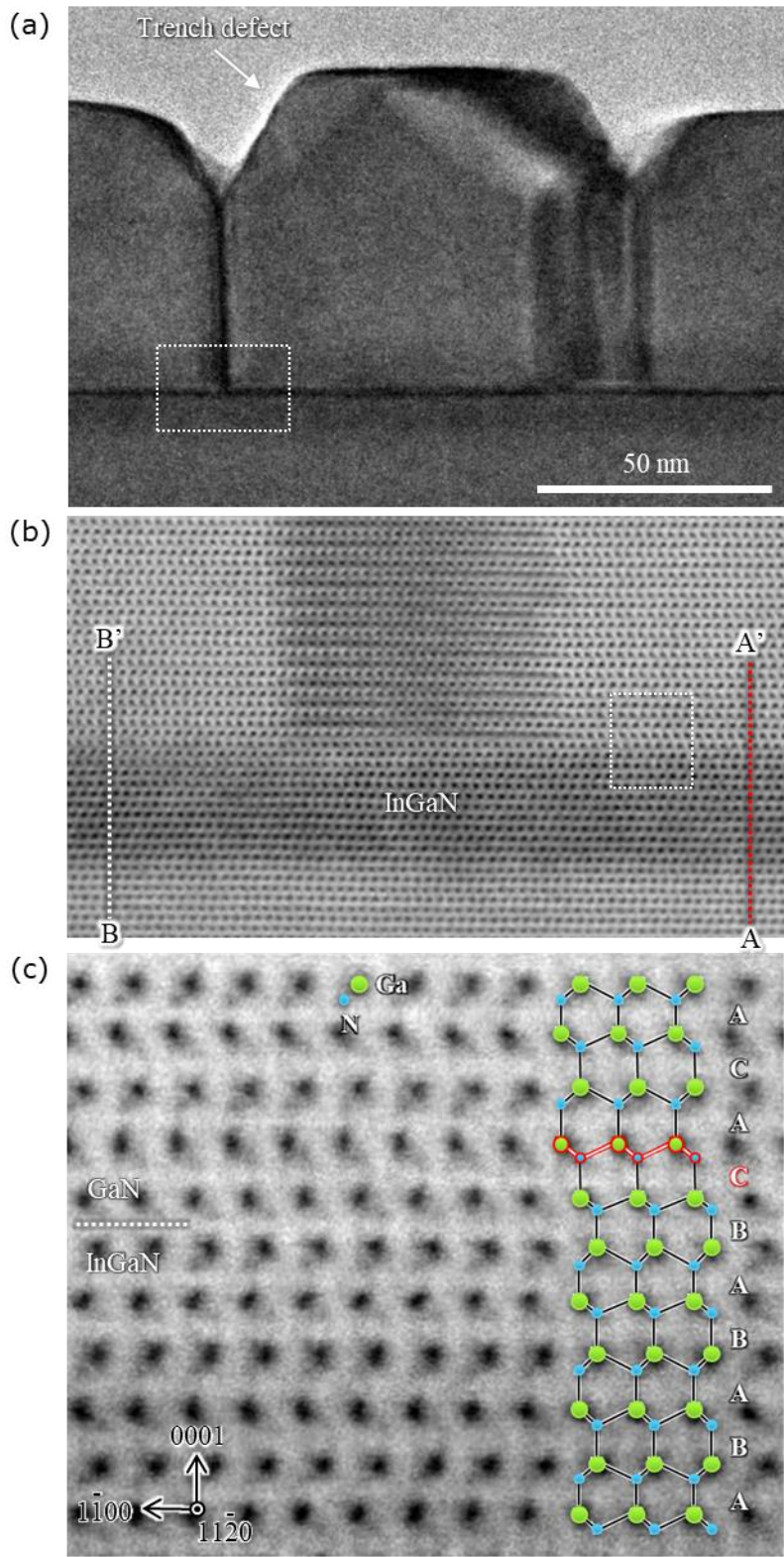


Fig. 6-5 トレンチ欠陥の断面 STEM 像:

(a) トレンチ欠陥全体像 (b) トレンチ欠陥境界像(パネル a の白点線枠内の拡大) (c) InGaN QW 上界面拡大像 (パネル b の白点線枠内の拡大)

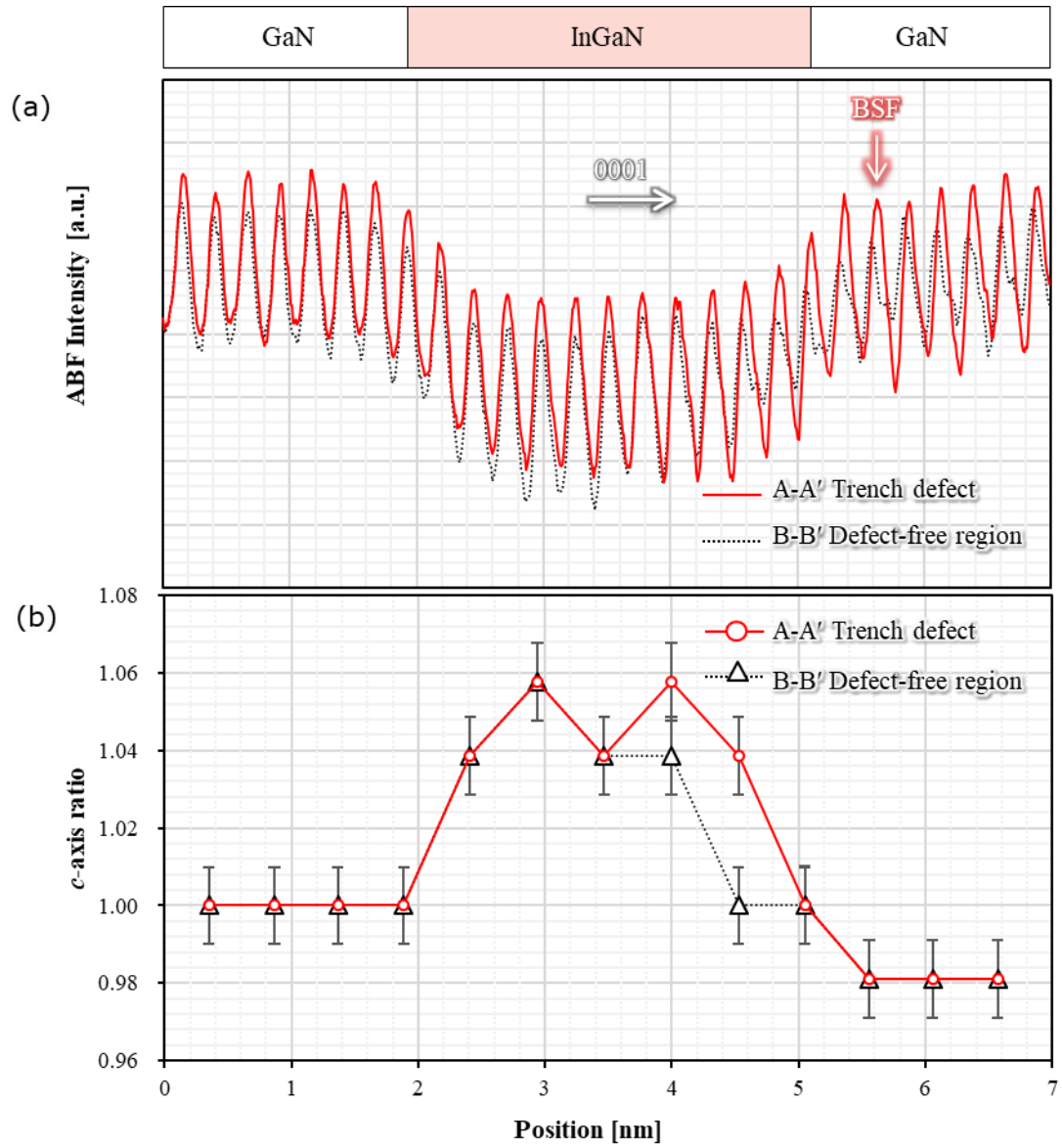


Fig. 6-6 トレンチ欠陥内外の(a) ABF コントラストプロファイルと(b) c 軸比プロファイルの比較

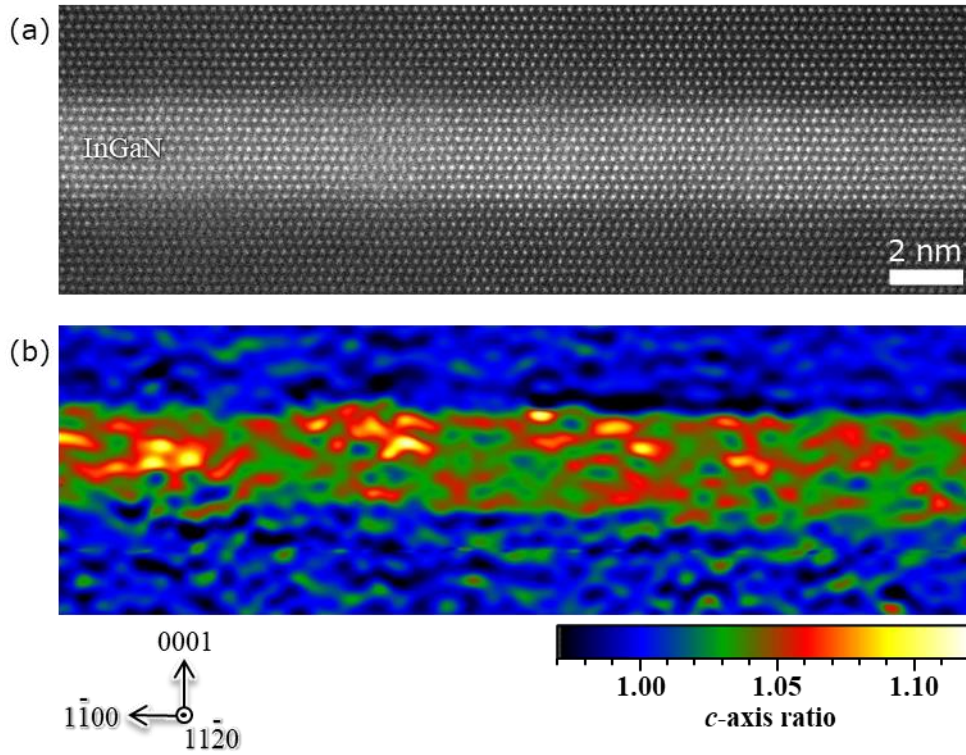


Fig. 6-7 トレンチ欠陥近傍の Red InGaN QW の(a) ABF-STEM 像と(b) c 軸比マップ

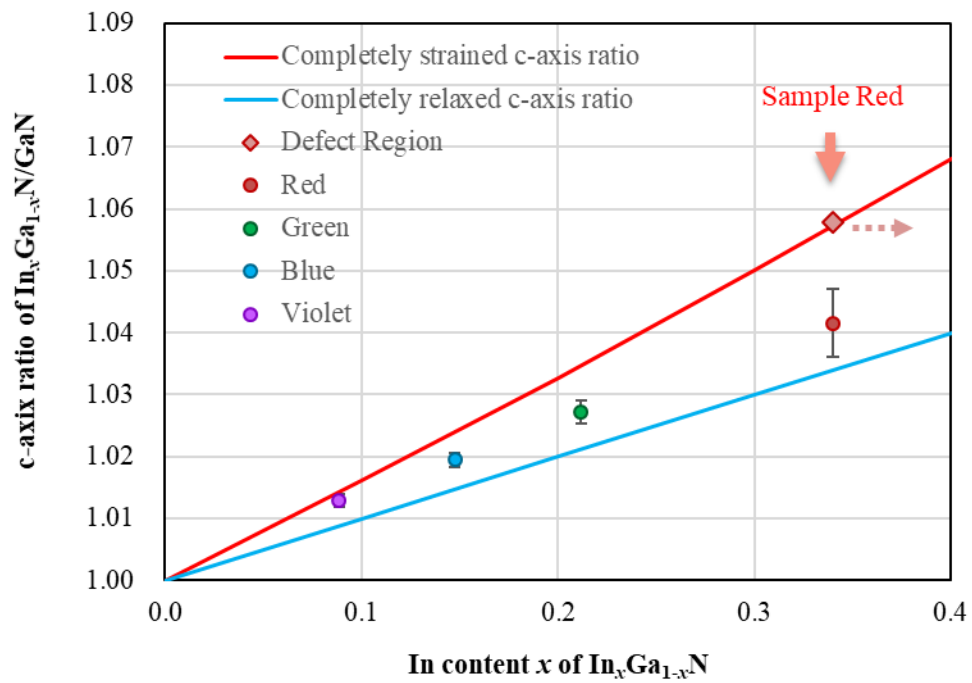


Fig. 6-8 Red サンプル評価結果を追加した c 軸比のインジウム組成依存性

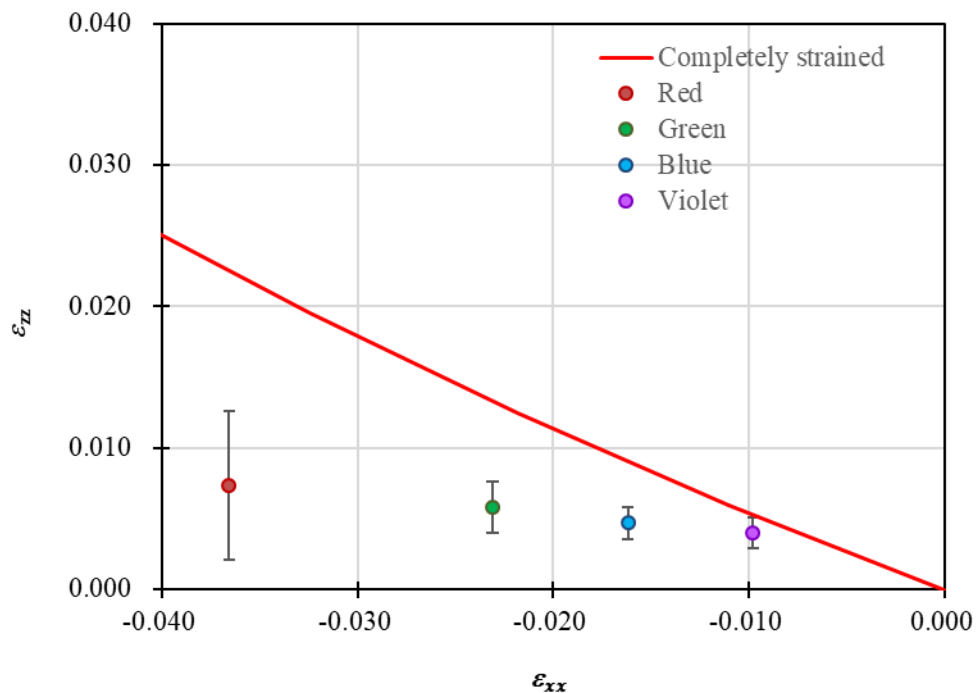


Fig. 6-9 歪 ϵ_{xx} および ϵ_{zz} の評価結果:

プロットは歪解析結果からの計算値、赤線は完全なコヒーレント成長を仮定した場合の予測値

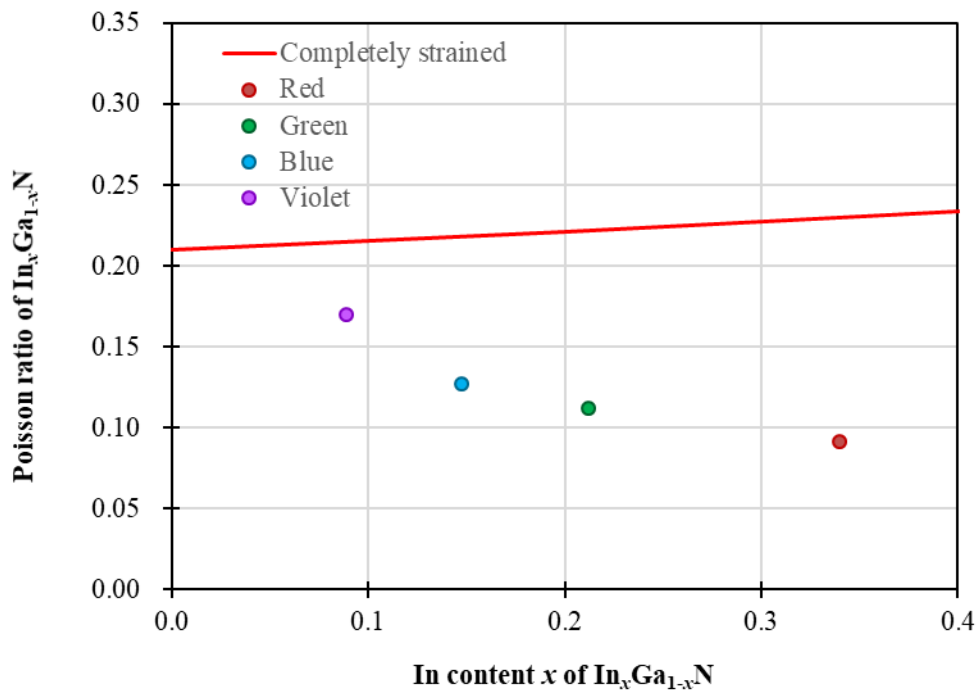


Fig. 6-10 ポアソン比 $\nu(x)$ の評価結果:

プロットは Fig. 6-9 の結果からの計算値、赤線は弾性定数を用いた場合の式 6-5 の予測値⁸⁾

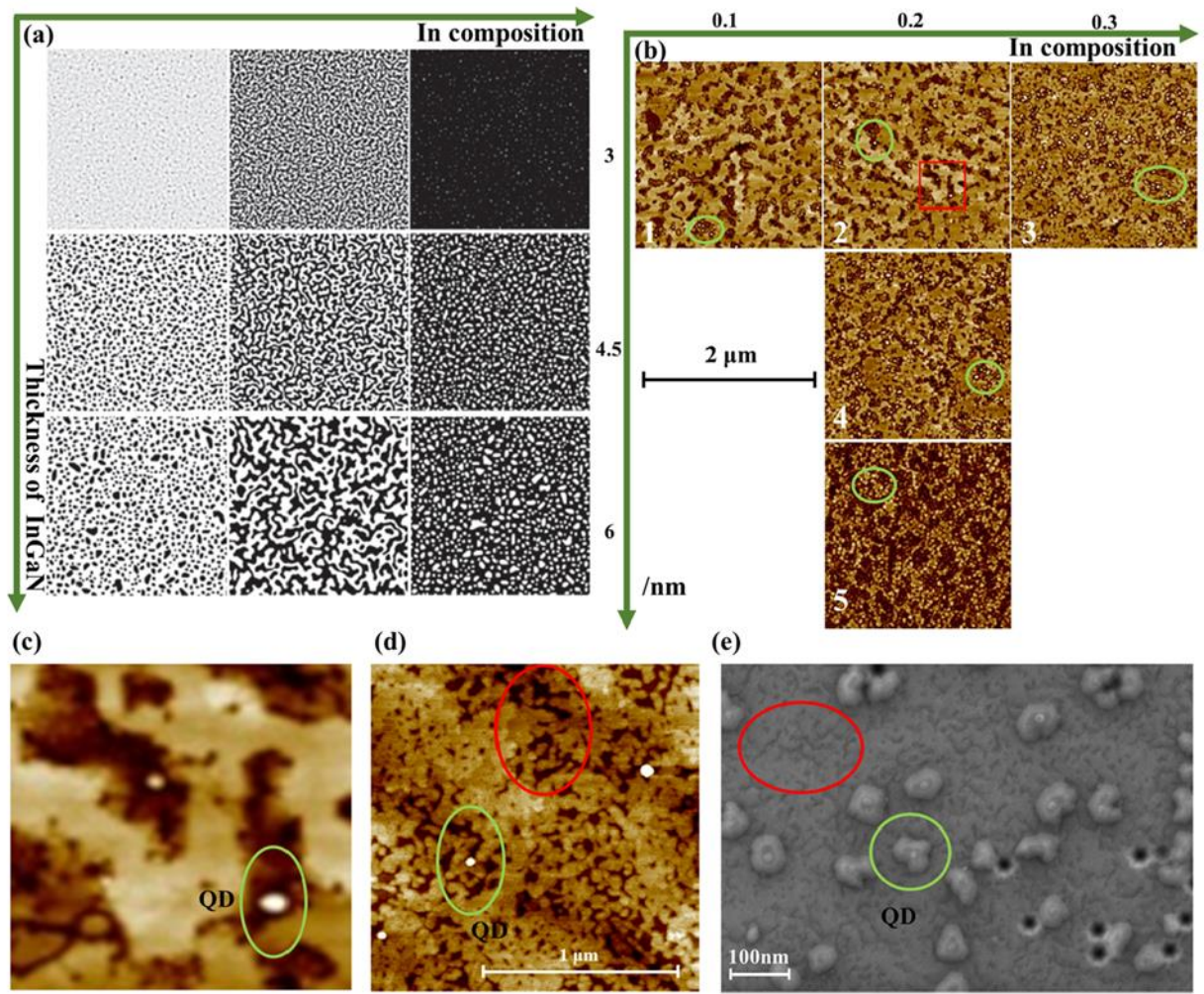


Fig. 6-11 計算された位相分離後の InGaN パターンと実際の InGaN 表面モフォロジの比較²¹⁾:

(a) InGaN のインジウム組成および膜厚の異なる条件で計算された InGaN 相分離パターン。黒い領域は In 組成が高いことを示す。(b) 3 μm の GaN 上に成膜した InGaN サンプルの表面モフォロジ測定結果 (c) b-2 の赤い点線で示された領域の拡大画像。InGaN の分解後に形成された典型的な QD を示す。(d,e)成長中断法で成長させた QD サンプルの AFM 像と SEM 像。

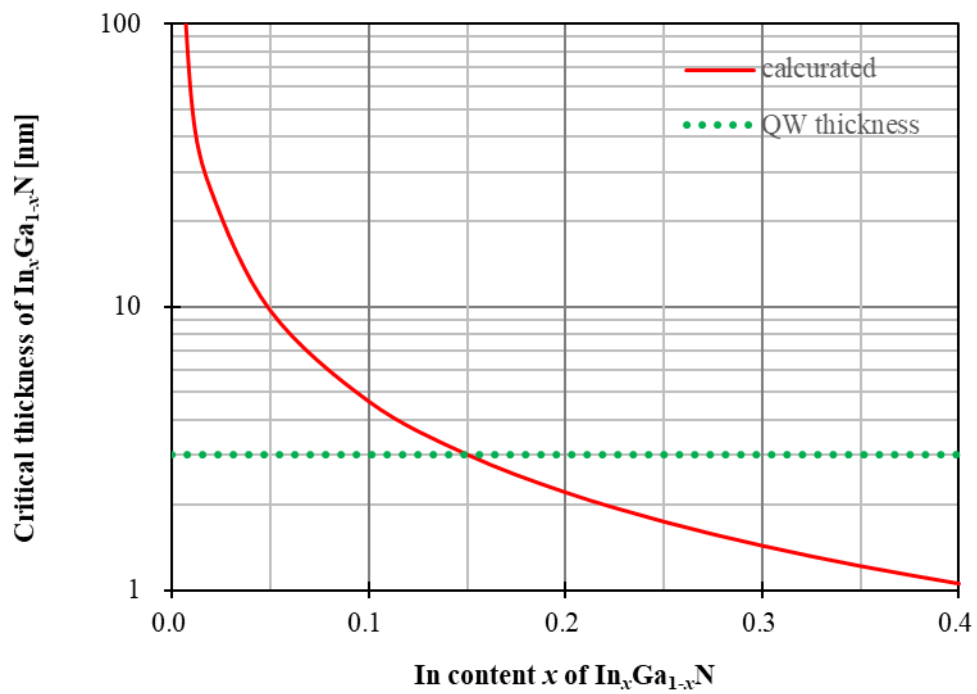


Fig. 6-12 InGaN 臨界膜厚計算結果:

赤線は式 6-6 の予測値²³⁾であり、緑点線は本実験における QW 膜厚の設計値(3 nm)

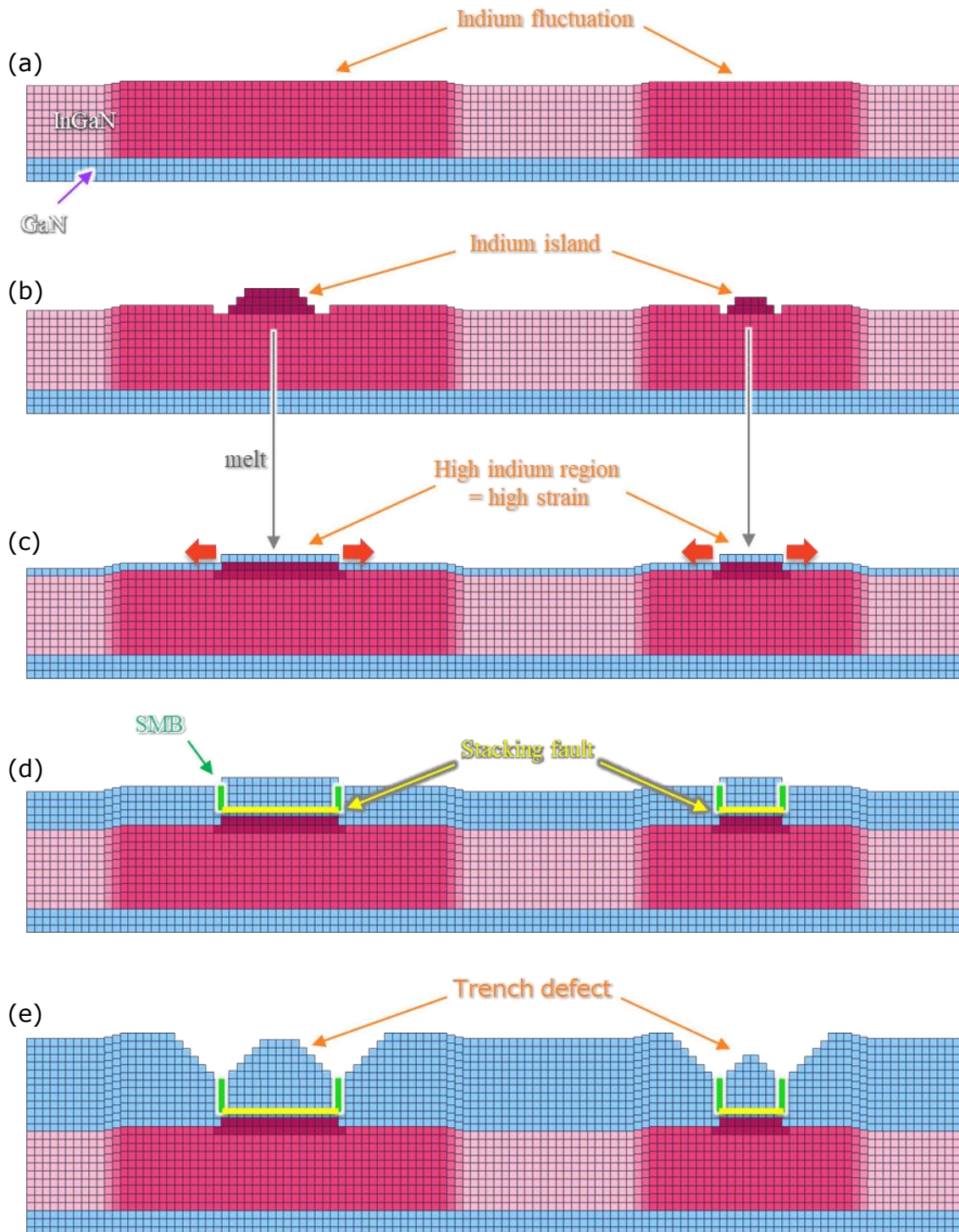


Fig. 6-13 トレンチ欠陥形成の模式図:

- (a) InGaN 成長初期のインジウム組成不均一層の形成
- (b) 高インジウム領域において臨界膜厚に達した箇所の QD の形成
- (c) cap-GaN 成膜と QD の溶解による高インジウムドメインの形成
- (d) cap-GaN 層への BSF および SMB の形成
- (e) SMB を起点とした溝部の形成

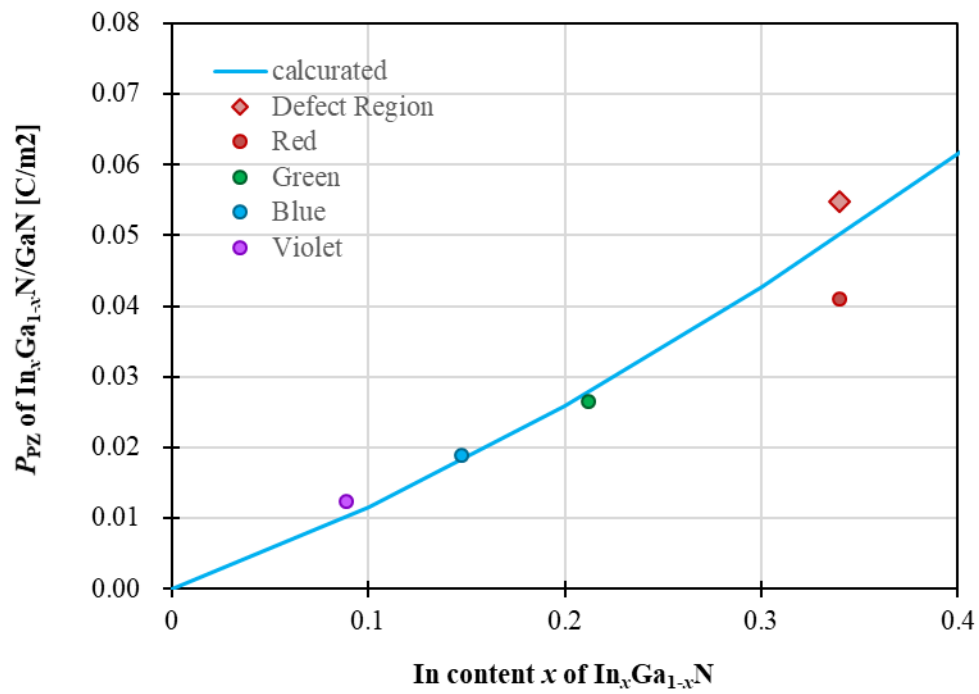


Fig. 6-14 ピエゾ電界の評価結果:

プロットは歪解析結果からの計算値であり、青線は非線形分極を用いた式 1-12 による予測値²⁵⁾

参考文献

- 1) F.C.P. Massabuau, A. Le Fol, S.K. Pamerter, F. Oehler, M.J. Kappers, C.J. Humphreys and R.A. Oliver: *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*. **211** [4](2014)740.
- 2) Y. Chen, T. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki, N. Yamada, Y. Kaneko and S.Y. Wang: *Applied Physics Letters*. **72** [6](1998)710.
- 3) X.H. Wu, C.R. Elsass, A. Abare, M. Mack, S. Keller, P.M. Petroff, S.P. DenBaars, J.S. Speck and S.J. Rosner: *Applied Physics Letters*. **72** [6](1998)692.
- 4) S.D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: *Applied Physics Letters*. **95** [19](2009)191913.
- 5) S.D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo and Y. Ikuhara: *Ultramicroscopy*. **110** [7](2010)903.
- 6) F.C.P. Massabuau, S.L. Sahonta, L. Trinh-Xuan, S. Rhode, T.J. Puchtler, M.J. Kappers, C.J. Humphreys and R.A. Oliver: *Applied Physics Letters*. **101** [21](2012)212107.
- 7) A.F. Wright: *Journal of Applied Physics*. **82** [10](1997)5259.
- 8) S. Stepanov, W.N. Wang, B.S. Yavich, V. Bougrov, Y.T. Rebane and Y.G. Shreter: *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*. **6** (2001)e6.
- 9) J. Moneta, M. Siekacz, E. Grzanka, T. Schulz, T. Markurt, M. Albrecht and J. Smalc-Koziorowska: *Applied Physics Letters*. **113** [3](2018)031904.
- 10) R. Hrytsak, P. Kempisty, E. Grzanka, M. Leszczynski and M. Sznajder: *Computational Materials Science*. **186** (2021)110039.
- 11) S. Limpijumnong and C.G. Van de Walle: *Physical Review B*. **69** [3](2004)035207.
- 12) C.G.V.d. Walle and J. Neugebauer: *Journal of Applied Physics*. **95** [8](2004)3851.
- 13) X.M. Duan and C. Stampfl: *Physical Review B*. **77** [11](2008)115207.
- 14) X.M. Duan and C. Stampfl: *Physical Review B*. **79** [17](2009)174202.
- 15) C.E. Dreyer, A. Alkauskas, J.L. Lyons, J.S. Speck and C.G.V.d. Walle: *Applied Physics Letters*. **108** [14](2016)141101.
- 16) J.L. Lyons and C.G. Van de Walle: *npj Computational Materials*. **3** [1](2017)12.
- 17) Y. Gao, D. Sun, X. Jiang and J. Zhao: *Journal of Applied Physics*. **125** [21](2019)215705.
- 18) H.K. Cho, J.Y. Lee, C.S. Kim, G.M. Yang, N. Sharma and C. Humphreys: *Journal of Crystal Growth*. **231** [4](2001)466.
- 19) S.L. Rhode, W.Y. Fu, M.A. Moram, F.C.-P. Massabuau, M.J. Kappers, C. McAleese, F. Oehler, C.J. Humphreys, R.O. Dusane and S.L. Sahonta: *Journal of Applied Physics*. **116** [10](2014)103513.
- 20) M. Takeguchi, M.R. McCartney and D.J. Smith: *Applied Physics Letters*. **84** [12](2004)2103.
- 21) L. Wang, L. Wang, J. Yu, Z. Hao, Y. Luo, C. Sun, Y. Han, B. Xiong, J. Wang and H. Li: *ACS Applied Materials & Interfaces*. **11** [1](2019)1228.

- 22) C. Tessarek, S. Figge, T. Aschenbrenner, S. Bley, A. Rosenauer, M. Seyfried, J. Kalden, K. Sebald, J. Gutowski and D. Hommel: *Physical Review B*. **83** [11](2011)115316.
- 23) M. Leyer, J. Stellmach, C. Meissner, M. Pristovsek and M. Kneissl: *Journal of Crystal Growth*. **310** [23](2008)4913.
- 24) W. Zhao, L. Wang, J. Wang, Z. Hao and Y. Luo: *Journal of Crystal Growth*. **327** [1](2011)202.
- 25) K. Shimada: *Japanese Journal of Applied Physics*. **45** [No. 12](2006)L358.

第7章 結論

本論文では、InGa_N/Ga_N 量子井戸構造について格子歪解析法とカソードルミネッセンス分光法を用い研究を行った。その目的として1つは Ga_N 系材料の TEM 解析技術におけるサンプル作製技術の構築と歪解析手法を確立することであり、もう1つは InGa_N 量子井戸のインジウム組成の増加に伴う構造変化と発光との関連を系統的に研究し InGa_N 材料における発光効率低下要因を明らかにすることであった。本研究における注目すべき寄与は以下の通りである。

1. Ga_N 系材料における低ダメージ TEM 解析用サンプル作製技術への貢献
2. InGa_N 量子井戸構造に対応した格子歪解析技術の確立
3. InGa_N 量子井戸における歪挙動と組成ゆらぎとの関連の解明
4. 高 InGa_N 量子井戸で発生する欠陥発生メカニズムの解明

これら4つのトピックの詳細を以下にまとめた。

1. Ga_N 系材料における低ダメージ TEM 解析用サンプル作製技術の構築

第2章では Ga_N 系結晶材料に対し従来手法より低ダメージで簡便な TEM 解析用サンプル作製の構築について述べた。Ga_N 系のサンプル作製の課題としてイオンミリングダメージがあり、低加速イオンミリング技術によるダメージ低減方法の研究を行った。イオンミリングダメージは wurtzite 構造の Ga_N 材料と zincblend 構造の GaAs 材料を比較しながら評価した。Ga イオンと Ar イオンの両イオン種の評価において、GaAs 材料がイオン注入によって結晶のアモルファス化が支配的であり、この現象は他の III-V 半導体や Si の先行報告と一致した。対して Ga_N 材料はアモルファス層は比較的表層に観察され、その内部には高密度の結晶欠陥が導入された層が形成される特徴があることを明らかにした。イオンミリング後の TEM 観察で見られる像中のアーティファクトの原因は、イオンミリングによって導入された結晶欠陥が意図しない回折コントラストを生じさせたためであることを明らかにした。この結晶欠陥層はミリング時のイオン加速電圧を下げることで抑制され、最終加工では Ga イオンよりダメージの少ない Ar ミリングによる数 100 eV のクリーニング処理を行うことで、ダメージ層は表層数 nm 以下に抑制できることを確認した。ここで構築した手法は最新の FIB-SEM 装置と低加速イオンミリング装置を組み合わせたものであり、サイトスペシフィックな解析においてもサンプル膜厚 50nm 以下に制御できるものである。この高精度で高品質なサンプル作製手法は独自の創意工夫も含めプロセスフローとして示した。

2. InGa_N 量子井戸構造に対応した格子歪解析技術の確立

第3章では、InGa_N 量子井戸構造内部の格子変位を検出するため歪解析手法の確立について述べた。InGa_N 材料は電子照射によるインジウム凝集が観察時の課題として報告されていたが、これに対し、近年急

速な発展を遂げている収差補正 STEM 装置と GPA 手法を組み合わせた手法を提案した。本検討で用いた HAADF-STEM 法はサンプル表面を電子ビームで走査する方式であるため従来より電子線照射を抑制することができる。また、本手法は結晶格子のクーロンポテンシャルに対応した信号強度分布が得られるため電子線の干渉もなく格子位置そのものの情報を抽出できる。一方 STEM 手法を用いた場合に課題となる観察時のランダムノイズが含まれることに対し、画像積算によるノイズリダクション方法を適用し位置精度の改善を組み込んだ。これにより空間分解能 2 nm 以下でサブパーセントの歪を検出可能であることを示した。

3. InGaN 量子井戸における歪挙動と組成ゆらぎとの関連の解明

第 4 章ではインジウム組成を意図的に変化させた InGaN/GaN 量子井戸構造の歪変化を調べた。GaN と InGaN の間の格子ミスマッチにより、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層には ($x = 0.09, 0.15, 0.21$) のインジウム組成に応じた数%の変位がエピタキシャル成長方向に生じていることを明らかにした。InGaN 層内には数 nm クラスタの歪の揺らぎが確認され揺らぎ程度はインジウム組成が高くなるに従い増加した。これは同一サンプルの APT 評価で得られたインジウム組成ゆらぎと挙動が一致する。また、観測された InGaN 内で c 軸長と計算された完全コヒーレント成長した場合の c 軸長を比較すると、インジウム組成が高くなるに従い実際の c 軸長は完全コヒーレント成長の値より小さくなることが明らかになった。これは、インジウム組成の増加に伴い歪エネルギーが低下した結果と解釈される。これらの結果は、Karpov らが示した歪を考慮した相分離理論によって説明される。歪の増加はスピノーダル曲線を高インジウム側へシフトする効果がある。したがって歪をもった InGaN QW では歪が分解を抑制し、青色や緑色発光の InGaN QW における成長温度でも安定であったと考えられる。APT 評価から得られたインジウム拡散プロセスの活性化エネルギーは InGaN 混晶の Ga 原子と In 原子のバルク相互拡散の値より小さく、GaN(0001) の Ga 吸着原子のマイグレーションの値より大きい。そのため、TEM と APT 評価で見られたインジウム組成 (つまり歪) のゆらぎは表面マイグレーションプロセスによって支配されており、高インジウム組成 InGaN での組成変動の挙動は成長温度が下がり、原料プリカーサの表面マイグレーション距離が短くなることに関連していると結論付けられる。

4. 高 InGaN 量子井戸で発生する欠陥発生メカニズムの解明

第 5 章および第 6 章では InGaN 層へのインジウム組成の影響をより鮮明にするために GaN 基板上に InGaN SQW のみを形成したプリミティブなサンプルについてインジウム組成を意図的に変化させたときの構造および発光の変化を調べた。

研究した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ SQW ($x = 0.15, 0.24, 0.28, 0.30, 0.34$) の特徴は、インジウム組成の増加に応じてフォトルミネッセンス強度が極端な低下を示すこと、 $x = 0.28$ 以上ではトレンチ欠陥と呼ばれる特異的な結晶欠陥が顕在化することである。そこで本研究ではトレンチ欠陥の形成メカニズム解明にフォーカスした評価をおこなった。

トレンチ欠陥を含む平面 TEM サンプルを使ったカソードルミネッセンススペクトルイメージング解析では、欠陥領域のみ顕著な発光強度の低下が認められた。また、欠陥は発光強度が比較的長波化している領域に沿って発生することも明らかになった。トレンチ欠陥の断面格子分解能 STEM 解析では InGa_N 層上の cap GaN 中に ZB 型の積層欠陥が形成されていることを見出したが、これはサファイア基板上の MQWs の先行報告と類似したものであった。さらに積層欠陥直下の InGa_N 層内の歪解析では、QW 層上部に特異的な歪の上昇する領域が存在することを本研究で初めて明らかにした。通常の MO-CVD 成長において InGa_N 層内には一定のインジウム組成勾配が形成されることが知られており、ここで観察された歪の上昇(つまりインジウム組成の増加)は通常のエピタキシャル成長では想定されない。そこで、この特異的な歪増加層は成長後に付加された層であると想定した。

InGa_N QW の成長過程において、臨界膜厚に達した領域は二次元成長から三次元成長に移行することが報告されている。Wang らは InGa_N 成長直後の表面 AFM 評価から、高インジウム InGa_N 成長ではインジウム組成の高い準安定領域が蛇行構造をしており蛇行構造内には高インジウム組成量子ドット(QD: Quantum Dot)が形成されることを報告した。この蛇行構造は相分離理論から計算された準安定状態の模式図とよく合致している。CL 評価における長波長化領域はまさにこの準安定 InGa_N 領域を示しており、トレンチ欠陥部の InGa_N QW 上層に見られる高歪層は QD が融解した結果形成されたものと想定した。そのように考えれば表面からみたトレンチ欠陥形状が不定形である理由の説明にもなる。

以上のことからトレンチ欠陥形成の相分離理論に基づいたメカニズムを提案した。トレンチ欠陥は臨界膜厚に達した InGa_N 層が二次元成長から三次元成長へ移った結果として形成されるものであると考える。トレンチ欠陥の発光強度低下は歪によって QCSE が増強され、空間電荷分離が大きくなったことが主因と考えるのが妥当である。

今後の展望

最後に高インジウム InGa_N 発光デバイス実現に向けた提言を記す。本研究を行う過程で *c* 面 GaN 基板上の InGa_N SQW 構造と{20 $\bar{2}$ 1}半極性 GaN 基板上の InGa_N SQW を用意し評価を行った。この実験はエピタキシャル結晶面が異なるだけでその他の構造は同じになるよう揃えている。フォトルミネッセンス評価にてこれら両者を比較すると、青色発光帯から緑色発光帯になることで発光強度は *c* 面 InGa_N が約 1/25 であるのに対し{20 $\bar{2}$ 1}面 InGa_N は約 1/2 と半極性基板を用いる方が高インジウム組成に対する発光効率の低下が小さいことが示された。発光効率低下の抑制をもたらしたのは InGa_N 層中の内部電界が下がったことが主な効果であろう。さらに結晶面の変更は InGa_N 成長中のインジウムの取り込みにも強く影響するため、組成ゆらぎ構造も大きく変わった可能性がある。また、構造的な特徴として{20 $\bar{2}$ 1}面 InGa_N SQW 構造ではトレンチ欠陥の発生がないことが確認された。エピタキシャル成長において結晶構造欠陥が発生しないことはデバ

イス量産時の歩留りや信頼性の観点で重要な要素である。このように高インジウム InGa_N 発光デバイス実現のためには QW の結晶面を主流となっている極性面からドラスティックに変更することが必要と考えられる。

結晶面を変える有望な方法の一つとして、ナノロッドなどに見られる三次元構造体への発光層の形成がある。多くの先行研究では GaN ナノロッドの側面つまり非極性面への発光層形成が検討され LED への応用が期待されている。三次元構造の作製はエピタキシャル形成のために Si や SiC などの比較的安価な基板を用いられるためコストメリットも大きい。

半極性および非極性面 InGa_N は *c* 面 InGa_N に対し、内部電界の抑制だけでなくインジウム組成ゆらぎ構造の制御にも有用である可能性がある。また、三次元構造はレーザーデバイスに適正化される必要があるが要素技術の観点で高い可能性が見込まれる。これらの技術は高インジウム InGa_N 発光デバイス実現に向けた必須の要素と考えられ今後の発展が期待される。

研究業績

投稿論文(査読有)

1. Takashi Tange, Taeko Matsukata, and Takumi Sannomiya,
"Mechanism of trench defect formation in InGaN/GaN single quantum well grown on single-crystal GaN substrate,"
Applied Physics Express, vol. 13, no. 6, p. 062004, 2020

国際学会発表

1. Takashi Tange, Taeko Matsukata, and Takumi Sannomiya,
"Structural and luminescence characteristics of trench defects in red-emitting InGaN/GaN on single-crystal GaN substrate,"
2020 International Conference on Solid State Devices and Materials, September 2020, All-VIRTUAL
2. Yuya Kanitani, Takashi Tange, Shigetaka Tomiya, Tadakatsu Ohkubo, Kazuhiro Hono,
"Strain and composition analyses of compositional modulation in GaInN using Transmission Electron Microscope and Atom Probe Tomography,"
6th International Symposium on Growth of III-Nitrides, November 2015, Hamamatsu, Japan

国内学会発表

1. 丹下 貴志, 松方 妙子, 三宮 工
赤色発光 InGaN/GaN SQW におけるトレンチ欠陥の構造および発光評価
応用物理学会 第 67 回春季学術講演会, 2020
2. 丹下 貴志, 三宮 工
STEM-CL スペクトルイメージングによる InGaN/GaN 構造の環状欠陥評価
日本顕微鏡学会 第 75 回学術講演会, 2019
3. 富谷 茂隆, 蟹谷 裕也, 丹下 貴志
化合物半導体におけるナノスケール構造解析
The 36th Electronic Materials Symposium, 2017
4. 丹下 貴志, 蟹谷 裕也, 田中 伸史, 富谷 茂隆, 大久保 忠勝, 宝野 和博
TEM と 3DAP の連携による GaInN 層中の歪・組成揺らぎ解析
日本顕微鏡学会 第 72 回学術講演会, 2016

特許

1. Semiconductor Optical Device
Takashi Tange, Tatsushi Hamaguchi, Masaru Kuramoto
US Patent number: 9917228, Date of Patent: March 13, 2018
2. 半導体光デバイス
丹下 貴志, 濱口 達史, 倉本 大
公報種別:再公表公報 出願番号:JP2015061811 出願日:2015年04月17日
3. 多接合型太陽電池、光電変換素子及び化合物半導体層・積層構造体
吉田 浩, 池田 昌夫, 内田 史朗, 丹下 貴志, 倉本 大
公報種別:再公表公報 出願番号:JP2012072331 出願日:2012年09月03日
4. 多接合型太陽電池、化合物半導体デバイス、光電変換素子及び化合物半導体層・積層構造体
吉田 浩, 池田 昌夫, 内田 史朗, 丹下 貴志, 倉本 大
公報種別:再公表公報 出願番号:JP2012072330 出願日:2012年09月03日
5. 半導体レーザ素子およびその製造方法
丹下 貴志, 富谷 茂隆
公報種別:公開公報 出願番号:特願 2010-258883 出願日:2010年11月19日
6. 発光ダイオードの製造方法、集積型発光ダイオードの製造方法および窒化物系 III-V 族化合物半導体の成長方法
大前 暁, 富谷 茂隆, 前田 勇樹, 塩見 治典, 網 隆明, 丹下 貴志, 築嶋 克典, 宮嶋 孝夫
公報種別:特許公報 出願番号:特願 2006-105647 出願日:2006年04月06日

その他の業績

関連論文

1. Arimochi Masayuki, Watanabe Tomomasa, Yoshida Hiroshi, Tange Takashi, Nomachi Ichiro, Ikeda Masao, Dai Pan, He Wei, Ji Lian, Lu Shulong, Yang Hui, Uchida Shiro, "III-V compound semiconductor multi-junction solar cells fabricated by room-temperature wafer-bonding technique," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 54, no. 5, p. 056601, 2015
2. Uchida Shiro, Watanabe Tomomasa, Yoshida Hiroshi, Tange Takashi, Arimochi Masayuki, Ikeda Masao, Dai Pan, He Wei, Ji Lian, Lu Shulong, Yang Hui, "Room-temperature GaAs/InP wafer bonding with extremely low resistance," *Applied Physics Express*, vol. 7, no. 11, p. 112301, 2014

3. Kuniyuki Koyama, Takashi Tange, Takahito Saito and Kiyoshi Mizuno “Rare-earth Ionic radius dependence of superconductivity in Pr-substituted and oxygen deficient $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ ”
Physica B: Condensed Matter, Vol.281&282, 909-911 (2000)
4. Kuniyuki Koyama, Takashi Tange, Yasuyuki Kitamura, Takahito Saito and Kiyoshi Mizuno “Oxygen concentration dependence of superconductivity in Pr-substituted $Ln_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($Ln = Y, Nd, Gd$)”
Physica C: Superconductivity, Vol.263, No.1, 336-339 (1996)
5. Kuniyuki Koyama, Kiyoshi Mizuno, Takahito Saito, Takashi Tange and Yasuyuki Kitamura “Oxygen concentration dependence of superconductivity in $Ln_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($Ln=Nd,Gd,Ho,Y, Yb$)”
Czechoslovak Journal of Physics, Vol.46, No.Suppl.S3, 1445-1446 (1996)

学会発表

1. 丹下貴志, 北村恭志, 斉藤隆仁, 小山晋之, 水野清
 $Ln_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($Ln=Nd,Gd,Y$)の Pr 置換効果と酸素濃度依存性
日本物理学会 秋季大会(1995 年秋)
2. 丹下貴志, 北村恭志, 小西佐知, 斉藤隆仁, 小山晋之, 水野清
 $Ln_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($Ln=Rare\ earth$)の Pr 置換効果と酸素濃度依存性 II
日本物理学会 年次大会(1996 年春)
3. 内山義章, 丹下貴志, 斉藤隆仁, 小山晋之, 水野清
 $Ln_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($Ln=Rare\ earth$)の Pr 置換効果と酸素濃度依存性 III
日本物理学会 秋季大会(1996 年秋)

謝辞

本論文は、東京工業大学 物質理工学院 材料系 三宮研究室の方々のご支援により上梓されました。本研究室では私の研究に実り多い環境を提供していただきましたし、関連部門の皆様のご協力により多くの恩恵を受けました。以下では、特にお世話になった方々への謝辞を述べさせていただきますが、ここで記しきれない恩師、同僚、友人そして関係者の方々にも感謝の意を表したいと思います。

最初に、私を社会人博士後期課程の学生として受け入れ、本研究を常にサポートしていただきました指導教官であり本論文審査の主査である三宮工 准教授に深く感謝申し上げます。本論文の執筆は先生のご支援なしには不可能なことでした。また、副指導教官であり本論文審査員としてご指導いただきました尾中晋教授には材料科学における深慮なご助言を賜り感謝の念に堪えません。

また、お忙しい中、本論文の審査を引き受けていただきました吉本護 教授、舟窪浩 教授、和田裕之 准教授には貴重なご意見を賜りました。材料科学に対する先生方の深いご知見が本研究をさらに進歩的なものに導いていただきましたこと深く感謝申し上げます。

本論文の第2章および第3章の研究に関し、日本電子株式会社 奥西栄治 博士には長きに渡り透過電子顕微鏡の技術のご指導およびご助言を賜りました。また、有限会社 HREM 石塚和夫 博士には GPA において丁寧なご指導およびご助言を賜りました。有限会社 日本フィジテック 船谷實 氏にはイオンミリング技術において技術のご指導を賜りましたし、また、時には私的に激励をいただくなど私の電子顕微鏡研究人生の支えとなりました。皆様にはここに深く感謝申し上げます。

第4章、第5章、第6章の研究はソニー株式会社 築嶋克典 博士、田才邦彦 氏との活発な議論により成し遂げられました。窒化物半導体に対する深いご知見と卓越な技術が本研究成果の礎となっています。ここに深く感謝申し上げます。

三宮研究室の山本直紀 博士には本論文に関し貴重なご助言を賜り、光栄の極みです。秘書の橋間真美 氏には研究生生活で多大なご支援をいただきました。また、博士後期課程の松方妙子氏をはじめとする学生のみなさんとの交流はとても新鮮で私の研究生生活をより一層有意義なものにしてくれました。みなさんの温かいお人柄とご厚意に感謝申し上げます。

最後に、博士後期課程への進学を快諾し応援してくれた家族に心から感謝申し上げます。特にいつも笑顔で支えてくれた妻、長男、長女には感謝の言葉以外ありません。そして、どんな時も私を見守り応援し続けてくれた今は亡き母に本論文を捧げます。

2021年2月 丹下 貴志