

学位論文の内容の要約

氏名	平崎 貴英
学位の種類	博士（工学）
学府又は研究科・専攻	工学府 応用化学専攻
指導を受けた大学	東京農工大学
学位論文題目	A Study on Thick InGaN Growth using Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy トリハライド気相成長法を用いた InGaN 厚膜成長に関する研究

【論文の内容の要約】

本論文は新しい成長手法であるトリハライド気相成長法(THVPE 法)を用いて、可視域～赤外域の高効率発光デバイス(LED やレーザダイオード)、超高効率太陽電池実現のキーマテリアルである窒化インジウムガリウム(InGaN)の厚膜実現を検討し、その研究成果についてまとめたものである。THVPE 法は従来 InGaN の成長に用いられてきた有機金属気相成長法(MOVPE 法)と比較して高速成長が可能であることに加え、熱力学解析の結果から高温成長においても高 In 組成の InGaN の成長が可能であることを示唆されるため、未だ実現していない高品質な InGaN 厚膜の実現が唯一期待される手法である。本研究では THVPE 法を用いた InGaN 成長において初期基板の極性や成長条件がエピタキシャル成長の可否や In 組成、結晶品質、光学特性等に与える影響を検討し、本手法によって InGaN 厚膜が可能であることを明らかにしている。

第 1 章では窒化物半導体とそのデバイスの発展の歴史と、それに関する既往の研究について紹介した後、現在直面する InGaN 系デバイスの問題点、その問題の解決法及び本研究の意義と目的について述べた。In_xGa_{1-x}N は InN および GaN からなる三元混晶であり、全組成領域で直接遷移型のバンド構造を持っている。このため、近赤外 (1900 nm) から紫外 (365 nm) までの発光および受光波長を組成(x)により任意に制御できる。そのため、この材料によれば可視光全域の高効率な LED、さらには受光波長領域が太陽光と一致するために、超高効率な太陽電池の実現が期待されている。近年、青色の発光領域では外部量子効率の向上はめざましく、80%をも超える値が報告されている。しかしながら発光波長が緑色や黄色、赤色といった長波長になると外部量子効率が急激に低下することが知られている。この問題はより長波長で発光させるために活性層に用いられる InGaN の In 組成を大きくすると、下地層である GaN との格子不整合が大きくなるため、活性層にひずみや結晶欠陥が導入されるために生じるものである。この問題を解決するために半極性、無極性面といった従来 LED や LD 作製に用いられてきた極性面である c 面基板から傾いた面方位を初期基板とする研究が多くの研究機関で精力的に行われている。しかしながら極性面と比較して半

極性、無極性面上の窒化物半導体の結晶成長は積層欠陥の発生により高品質な結晶の作製が難しいという問題がある。別の解決手段として活性層と比較的組成に近い c 面の InGaN 厚膜を下地結晶としてデバイス作製を行うことが必要とされている。特に InGaN 系でのみ実現可能な青紫、緑色 LD では下地基板として In 組成 5~10%の InGaN 厚膜が熱望されている。InGaN 基板を実用化することが出来れば活性層と初期基板の間の格子不整合が小さくなるため、ひずみや結晶欠陥の発生を抑制することができ、デバイス作製プロセスの簡略化や設計の自由度の向上が期待される。この事を背景として本研究では THVPE 法を用いて InGaN 厚膜成長が可能であることを示し、In 組成 5%程度の高品質な InGaN 厚膜の実現を検討することを目的とした。

第 2 章では本研究で用いた実験装置の説明と実験方法及び成長シーケンスを述べた。特に花岡、菊池らによって提案された 2 段階反応による三塩化物の選択生成について詳しくまとめた。本研究で用いた THVPE 法は III 族原料として三塩化物原料である InCl₃, GaCl₃ を出発原料として InGaN の成長を行う手法である。我々の研究室では、これまでに粉末原料である InCl₃, GaCl₃ を出発物質として InGaN の研究を行ってきた。しかしながら粉末の塩化物原料は吸湿性を持つために粉末中に水を含んでいるという問題があるため、その水に由来する酸素不純物によって高純度な InGaN を成長するのが難しいという問題があった。そこで高純度な金属及び塩素ガスを出発原料として利用し、反応管内で選択的に三塩化物を生成する機構を有する当研究室独自の手法を用いて InGaN 成長を行った。本実験装置は花岡、菊池らによって行われた熱力学解析によって得られた知見を元に著者が独自に設計、構築を行った成長装置であり、第 4 章から第 6 章まで通じて InGaN の成長に用いた。

第 3 章では三塩化物、三臭化物、三ヨウ化物を用いた THVPE 法に関する熱力学解析を行い、InGaN 成長に最適な三ハロゲン化物原料および成長条件の探索を行った。三塩化物を用いた InGaN 成長に関する熱力学解析はこれまでに検討されてきたが、三臭化物や三ヨウ化物を用いた InGaN 成長に関する報告例はなかった。そこで本章では三臭化物や三ヨウ化物を用いた InGaN 成長に関して熱力学解析を行い、三塩化物原料を用いた InGaN 成長との比較を行った。その結果、InBr₃ 及び InI₃ と NH₃ の化学反応の平衡定数が低いため、系内の水素や NH₃ の分圧に依らず InGaN の成長が難しいことが明らかになった。三塩化物原料を用いた場合においても系内の水素分圧を極力下げ、NH₃ 供給分圧が大きい条件でのみ InGaN の成長が可能であることを明らかにした。

第 4 章では InGaN-THVPE 成長において基板結晶の極性依存性及び THVPE 成長による InGaN の高速成長について検討を行った。六方晶ウルツ鉱は[0001]方向に対称中心を持たないため(0001)面と(000 $\bar{1}$)面に区別され、その成長形態や不純物取り込み量等が大きく異なる。本実験では GaN テンプレート(0001)、GaN 自立基板{0001}、サファイア基板(0001)上に結晶成長を行うことで、THVPE 法を用いて InGaN を成長した時の初期基板の極性の影響について検討した。その結果 THVPE 法を用いて成長した InGaN は(000 $\bar{1}$)面基板を用いた時のみエピタキシャル成長が進行することが明らかになった。これはウルツ鉱構造に起因して(0001)面の最表面の N 原子はダングリングボンドを 3 本持つために GaCl₃ が最大 3 分子吸着する

ことができることにより、その立体障害によって GaCl_3 の吸着が阻害されるためであると考察した。一方、(000 $\bar{1}$)面の最表面の N 原子はダングリングボンドを 1 本のみ持つため 1 分子の GaCl_3 の吸着のみ許容され、立体障害なく吸着が進行すると考えられる。この GaCl_3 の吸着挙動は第一原理計算を用いて詳細に解析を行い、(0001)面では N 原子に対して 2 分子目の GaCl_3 吸着が進行しないことを明らかにした。また $\text{GaN}(000\bar{1})$ 面を使用することで、THVPE 法によって最大 $15.6 \mu\text{m/h}$ の成長速度で InGaN をエピタキシャル成長することに成功した。この結果により(000 $\bar{1}$)面の GaN 基板を初期基板として利用することで THVPE 法によって InGaN 厚膜実現の可能性を示唆された。

第 5 章では高温で高 In 組成の InGaN 成長するための条件探索として NH_3 供給分圧が InGaN-THVPE 成長に与える影響について検討を行った。一般にエピタキシャル成長によって高品質な結晶を成長するためには高温で成長することが望ましい。一方、In-N 間の結合エネルギーが小さいため、高温では高 In 組成の InGaN の成長が難しいという高温成長と In 組成の間ではトレードオフが存在する。従って高 In 組成の InGaN を高温で成長するための成長条件の探索は、高 In 組成かつ高品質な InGaN 成長のために極めて重要である。熱力学解析によれば NH_3 供給分圧の増加によって InN の成長の駆動力が増加するため、同じ成長温度で成長した場合により In 組成の大きな InGaN を成長できることが予測される。 NH_3 供給分圧が InGaN-THVPE 成長に与える影響を検討した結果、熱力学解析から示唆されるように NH_3 供給分圧増加によって結晶中への In 取り込みが促進されるだけでなく、表面平坦性に優れ、また深い準位に由来するブロードな超波長域での発光が抑制された InGaN の成長が可能であることが明らかにされた。

第 6 章では c 面基板を用いた青紫色 LD の生産プロセス簡略化や緑色 LD の実現に熱望される In 組成 5%の InGaN 厚膜の成長を目指して研究を行った。成長条件を調整することでほぼ全組成に渡って In 組成の制御を達成することができ、特に InCl_3 供給分圧が大きい条件で、高温成長においても In 組成の大きな InGaN を成長可能であることが明らかになった。この成長条件の最適化によって In 組成 5%程度において高品質な InGaN を成長するための条件を明らかにすることが出来たため、その条件を適用して長時間成長による厚膜成長を試み、ドロップレットやクラックのない $10.9 \mu\text{m}$ の InGaN 厚膜を作製することに成功した。(10 $\bar{1}\bar{1}$)回折の XRC 半値幅は膜厚に依らず 200 秒程度と一定であった一方で、(0004)回折の X 線ロックアップカーブ(XRC)半値幅は膜厚が増加するにしたがって大きくなり、 $10.9 \mu\text{m}$ 成長したところで 400 秒程度となることが分かった。しかしながら X 線回折によって得られた $\text{InGaN}(0004)$ の 2 θ 半値幅も同様に増加していたことから、XRC 半値幅の増加は InGaN 成長中のわずかな成長条件の変化によって膜厚方向の In 組成が若干変化した結果であると推察される。そこで表面近傍の結晶品質に関する調査を行うため PL を用いた内部量子効率の測定を行った。その結果、膜厚に依らず内部量子効率は 5%前後の値であったため、厚膜の成長によっても結晶品質が劣化することなく高品質な $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 厚膜の成長に成功したと結論づけた。

第 7 章では、第 3 章から第 6 章までに述べた本研究の成果についてまとめ、本研究の意

義を述べることで結論とした。

平成27年4月1日

(問合せ先)

国立大学法人東京農工大学

小金井地区事務部 学生支援室

教務係

TEL 042-388-7010 FAX 042-388-7013

E-mail tkyomu1@cc.tuat.ac.jp

〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16