

(様式 11)

平成 28 年 2 月 10 日

学位論文審査要旨 (課程博士)

東京農工大学大学院工学府長 殿

審査委員 主査 村上 尚  
副査 熊谷 義直  
副査 直井 勝彦  
副査 野間 竜男  
副査 上野 智雄  
副査 前田 和之



学位申請者	応用化学専攻 平成 24 年度入学 学籍番号 12832701 氏名 平崎 貴英
申請学位	博士 (工学)
論文題目	トリハライド気相成長法を用いた InGa <sub>N</sub> 厚膜の成長 A Study on Thick InGa <sub>N</sub> Growth using Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy
論文審査要旨 (2000 字程度) 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(InGa <sub>N</sub> )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。本研究では THVPE 法を用いた InGa <sub>N</sub> 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 InGa <sub>N</sub> 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纏めた後、現在直面する InGa <sub>N</sub> 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 InGa <sub>N</sub> 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り、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	

#### 論文審査要旨

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、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。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ている。

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について述べている。本研究で用いた THVPE 法は III 族原料として三塩化物原料を使用するが、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いる。この原料生成機構については熱力学解析によって詳細に論じている。本実験装置は熱力学解析によって得られた知見を元に独自に設計、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 の成長に用いている。

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について纏めている。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が行われてきたが、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。本章では三臭化物や三ヨウ化物を用いた InGaN 成長は、 $\text{InBr}_3$  及び  $\text{InI}_3$  と  $\text{NH}_3$  の化学反応の平衡定数が低いこと、系内の水素や  $\text{NH}_3$  の分圧に依らず InGaN の成長が難しいことが明らかにしている。また三塩化物原料を用いた場合には系内の水素分圧を極力下げ、 $\text{NH}_3$  供給分圧が大きい条件で InGaN の成長が可能であることを明らかにしている。

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ている。六方晶ウルツ鉱は  $[0001]$  方向に対称中心を持たないために  $(0001)$  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ことが知られている。本章では 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ている。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している。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  $\text{GaCl}_3$  が最大 3 分子吸着することができ、立体障害によって  $\text{GaCl}_3$  の吸着が阻害されるためであると考察している。一方、 $(000\bar{1})$  面の最表面の N 原子は 1 分子の  $\text{GaCl}_3$  の吸着のみ許容されるため、立体障害なく吸着が進行する。この  $\text{GaCl}_3$  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  $\text{GaCl}_3$  吸着が進行しないことを明らかにしている。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  $\text{InGaN}$  をエピタキシャル成長することに成功している。

第 5 章では高温で高 In 組成の  $\text{InGaN}$  成長するための条件探索として  $\text{NH}_3$  供給分圧が  $\text{InGaN-THVPE}$  成長に与える影響について検討を行っている。その結果、熱力学解析から示唆されるように  $\text{NH}_3$  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  $\text{InGaN}$  の成長が可能であることを明らかにしている。

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  $\text{InGaN}$  厚膜の成長について纏めている。成長条件を調整することでほぼ全組成に渡って In 組成の制御を達成し、特に  $\text{InCl}_3$  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  $\text{InGaN}$  を成長可能であることが明らかにしている。この成長条件の最適化により In 組成 5% 程度において高品質な  $\text{InGaN}$  を成長するための条件を明らかにしており、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  $\text{InGaN}$  厚膜を作製することに成功している。(000 $\bar{4}$ ) 回折の X 線ロックンクカーブ(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 秒程度となるが、フォトルミネッセンス測定及び XRC 線回折の結果から膜厚方向に In 組成が僅かに異なるエピタキシャル層を X 線で評価したことにより、XRC 半値幅が見かけ上増加したことを指摘している。一方、(10 $\bar{1}\bar{1}$ )回折の XRC 半値幅は膜厚に依らず 250 秒程度で一定であることや光学測定の結果を受け、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ている。

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た結論であり、本論文で得られた成果について要約している。