

# 有機金属気相法で作製した InGaN 厚膜 の成長過程の TEM 観察 ——組成不均一の発生——

TEM Observation of Growth Process of InGaN Thick Layers Grown  
by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy  
——Formation of Compositional Inhomogeneity——

桑野範之, 滝 海, 沖 憲典, 川口靖利\*, 平松和政\*\*, 澤木宣彦\*

九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

\*名古屋大学大学院工学研究科電子工学専攻 \*\*三重大学工学部電気電子工学科

Noriyuki Kuwano, Wataru Taki, Kensuke Oki,

Yasutoshi Kawaguchi\*, Kazumasa Hiramatsu\*\* and Nobuhiko Sawaki\*

Department of Applied Science for Electronics and Materials,

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

\*Department of Electronics, School of Engineering, Nagoya University

\*\*Department of Electric and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Mie University

(received for publication April 2, 1998)

Transmission electron microscope (TEM) analysis has been carried out for the growth process in thick InGaN layers prepared by metalorganic vapor phase epitaxy. In the case of growth on GaN/*LT*-AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), a thin InGaN layer of a good quality can grow with a smooth interface of InGaN/GaN and a smooth (0001) exterior surface. Threading dislocations in GaN penetrate into the InGaN layer and have a pit on each end on the exterior surface of InGaN. By development of the pits, the InGaN layer becomes to have a shape of pyramids with {11̄01} facet planes. Thereafter, InGaN with a columnar structure is deposited on the pyramids. A two-layer-structure is thus made in the thick layer. Energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDX) analysis has confirmed that the lower layer has a lower In content than in the upper one which has the equilibrium composition In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N. The lower In content is attributed to the lattice coherence with GaN, or “composition pulling effect”. Small grains of InN have been recognized on the surface of the upper layer of InGaN. The grains keep a good lattice coherency with the InGaN layer.

On *LT*-AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), InGaN with the equilibrium composition grows in a columnar structure. Inside the

InGaN layer, domains of a lower In content have been recognized. The domains have a crystal orientation relationship with the matrix of InGaN. These results suggest that the lattice coherency has a strong effect on the formation of inhomogeneous regions in InGaN alloys.

E-mail : kuwa-igz@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

〒816-8580 春日市春日公園 6-1

Department of Applied Science for Electronics and Materials,  
Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences,  
Kyushu University

6-1 Kasuga Ko-en, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan

名古屋大学大学院工学研究科電子工学専攻

〒464-8603 名古屋市千種区不老町

Department of Electronics, School of Engineering,  
Nagoya University

Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

三重大学工学部電気電子工学科

〒514-8507 三重県津市上浜町 1515

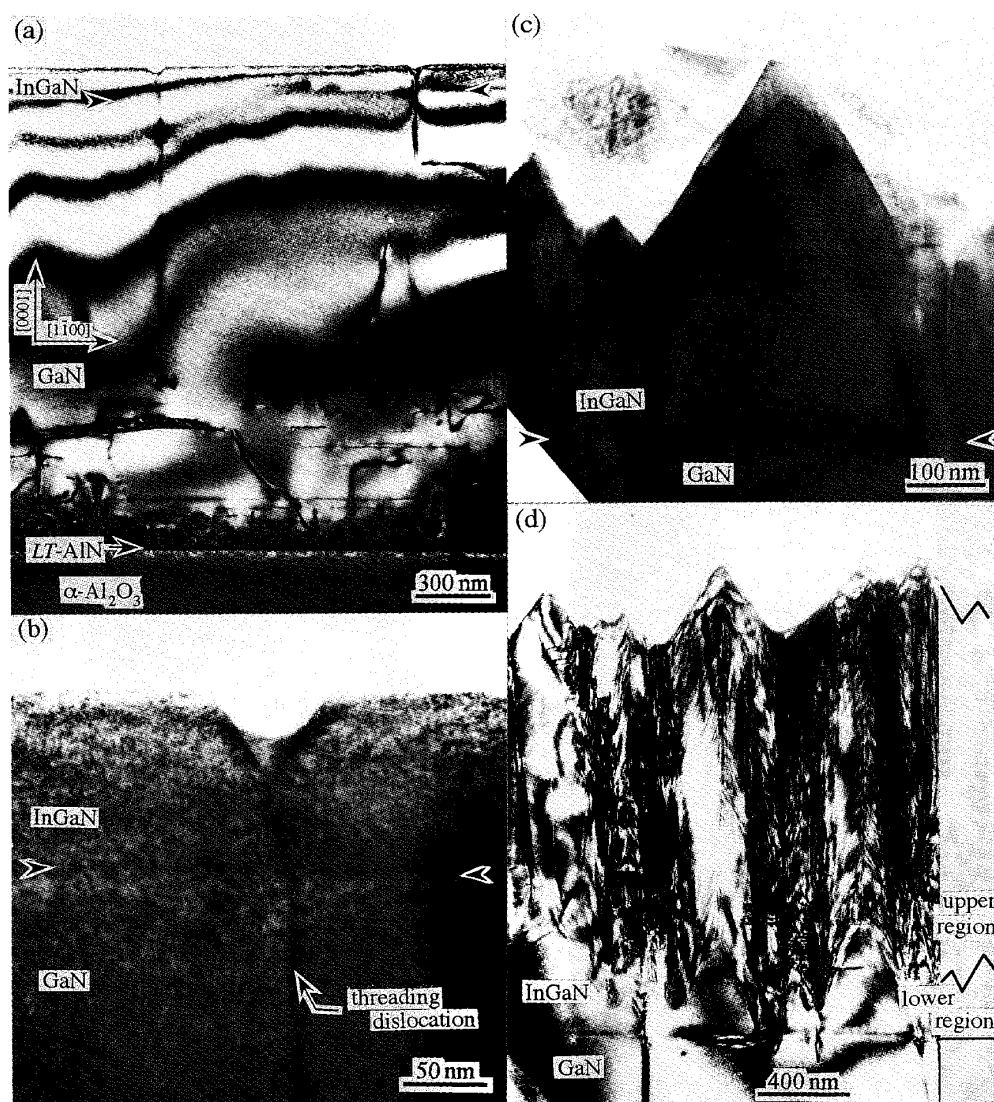
Department of Electrical and Electronic Engineering,  
Faculty of Engineering, Mie University

1515 Kamihama-cho, Tsu, Mie 514-8507

## §1 緒言

窒化ガリウム(GaN)は通常、六方晶系に属するウルツ鉱型構造( $P6_3mc$ )をもつ直接遷移型ワイドギャップ半導体であり、短波長領域の発光ダイオード素子(LED)やレーザーダイオード素子(LD)として注目を集めている。GaNをはじめとする窒化物結晶は、高い発光特性を持っているにもかかわらず良質の結晶を得ることが困難であったため、他のⅢ-V族半導体結晶に比べて実用デバイスへの応用が大幅に遅れた。これに対して赤

崎ら<sup>1)</sup>および中村ら<sup>2)</sup>の研究グループはそれぞれ、サファイア基板に低温成長させたAlNあるいはGaNをバッファ層として堆積させることにより良質のGaN結晶を成長させることに成功した。さらに、Mgドーピングによるp型化<sup>3,4)</sup>とAlGaNおよびInGaN混晶からなる多層膜化の成功<sup>5,6)</sup>により高輝度高寿命デバイスの実用化が進展した。しかしながら、InGaNには組成不均一性の発生などの未解決の問題も多い。われわれは種々の条件でInGaNを成長させてみたところ、GaN上に堆積させたInGaNのフォトルミネッセンス(PL)発



**Fig. 1** Cross section TEM images of InGaN of various thicknesses grown on GaN/LT-AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001).

- (a) 0.1  $\mu\text{m}$ : The InGaN layer has very flat (0001) plane.
- (b) Large magnification image of (a): A pit is formed on the end of a threading dislocation.
- (c) 0.5  $\mu\text{m}$ : Horizontal striations (zoning) are observed within pyramidal InGaN of good quality.
- (d) 2  $\mu\text{m}$ : The InGaN layer is divided into a lower and an upper regions. The interface of InGaN/GaN and the exterior surface of the upper region are faceted in the way similar to each other.

光波長が、成長時間(すなわち、InGaN 膜厚)とともに変化することを見いだした<sup>7)</sup>。この発光波長異常の原因と結晶成長過程を明らかにすべく、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察を行った。その結果、成長初期には平衡値より低 In 組成の InGaN が堆積するが、これは GaN との格子整合の効果、すなわち整合歪みによる組成引き込み効果(composition pulling effect)によるものであることがわかった<sup>8-10)</sup>。本報告ではこれらの結果も含め、TEM による断面観察の結果を中心に InGaN 厚膜の微細組織と成長機構について述べる。

## §2 実験方法

Ⅲ族窒化物結晶は縦型反応管を用いた常圧有機金属気相成長(MOVPE)法で作製した<sup>7,11)</sup>。Ⅲ族原料はいずれもトリメチル金属、窒素原料はアンモニアを用い、基板はサファイア(0001)とした。まず、600°Cで約 50 nm の AlN バッファ層(LT-AlN)を堆積させた後、1050°Cで約 2.5  $\mu\text{m}$  の GaN を成長させ、続いて800°Cで InGaN を成長させた。このときの原料ガス濃度は、成長温度での  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  の平衡組成が  $x=0.2$  となるように調整した。成長時間を変えることにより種々の厚さの InGaN 層を得た。また、InGaN を直接 LT-AlN 上に成長させた試料も用意した。このようにして作製した  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  試料を通常のアルゴンイオン研磨により TEM 観察用薄膜とした。観察には主に JEM-2000EX(加速電圧 200 kV)を用いた。

## §3 観察結果

### 3-1 InGaN/GaN/LT-AlN/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)

Fig. 1 は GaN 上に InGaN を成長させた試料の断面 TEM 観察例である。GaN 上に約 0.1  $\mu\text{m}$  の InGaN を成長させた試料(Fig. 1(a))では、InGaN 膜表面はきわめて平滑で、InGaN/GaN 界面には新たな転位の発生も認められず、きわめて良質の InGaN 層が得られていることがわかる。GaN 中の貫通転位は InGaN にも受け継がれて試

料表面まで達している。Fig. 1(b)は InGaN 層の部分の高倍率像である。貫通転位は InGaN/GaN 界面を通過した後、約 50 nm ほどの所からピットを発生している様子が明瞭に観察される。原子間力顕微鏡(AFM)による表面観察の結果<sup>9)</sup>とも併せると、このピットは $\{1\bar{1}01\}$ 面からなる六角錐状をしていることがわかった。

Fig. 1(c)は約 0.5  $\mu\text{m}$  の InGaN を成長させた試料の観察例である。貫通転位から発生したピットはそのまま拡張するため、InGaN は $\{1\bar{1}01\}$ を斜面とするピラミッド状となっている。このピラミッド状の InGaN 領域内部に(0001)に平行に走る薄いすじ状コントラストが認められた。これは周期的な組成揺らぎによるもので、天然や人工鉱物ではしばしば観察される「累帯構造(zoning)」の一種である。累帯構造は成長過程でのわずかなゆらぎが拡大して発生するとされている<sup>12)</sup>。このような細かい縞模様は結晶成長の過程に関する貴重な情報を与えてくれる<sup>13)</sup>。すなわち、累帯構造はピラミッド状領域内にのみ水平に走っていることから、この領域が(0001)を成長面として形成したことがわかる。ピラミッド状領域の斜面を別の InGaN が覆っているが、この部分は後から堆積したものであることは明白である。

Fig. 1(d)は約 2  $\mu\text{m}$  の InGaN を成長させた試料の観察例である。InGaN は、GaN との界面上のピラミッド状領域(以下、下部領域と呼ぶ)と、その上部に堆積した柱状構造をなす領域(上部領域)との 2 層組織になっていることがわかる。上部領域の表面は、上部/下部領域界面に対応するようなファセット面からなっている。また、 $\{1\bar{1}01\}$ に平行な累帯構造も認められた。これは、上部領域が $\{1\bar{1}01\}$ 面を成長面として堆積したことの表われである。TEM に装着されたエネルギー分散型 X 線分析装置(EDX)を用いて In 組成を測定したところ、それぞれの領域内ではかなり均質で、下部領域では  $x=0.12\sim 0.16$ 、上部領域では  $x=0.20\sim 0.25$  であった。PL 波長や X 線マイクロアナライザー(EPMA)による分析値によれば、In 組成は InGaN の膜厚が 0.3  $\mu\text{m}$  以下では  $x=0.07$ 、1  $\mu\text{m}$  以上では  $x=0.2$  であった<sup>11)</sup>。上記の EDX の値には吸収による補正などを施してい

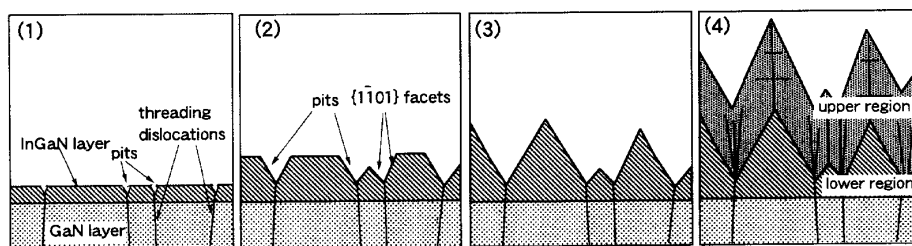


Fig. 2 Schematic model for the growth process of InGaN on GaN/LT-AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001).

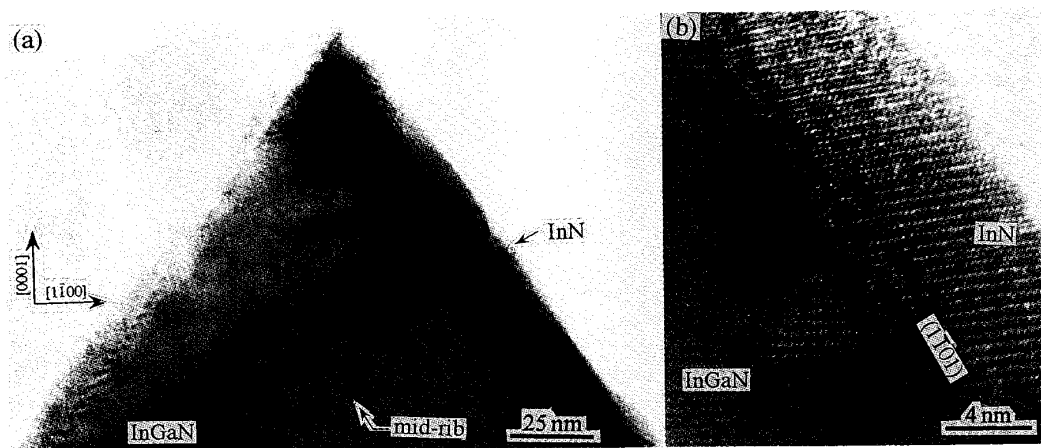


Fig. 3 TEM image of the upper region of InGaN (2  $\mu$ m)/GaN/LT-AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001).

(a) top-summit: InGaN is covered with a thin rim of InN on the  $\{1\bar{1}01\}$  facets.

Note a mid-rib in the pyramidal InGaN.

(b) Enlarge of (a): The crystal of InN is tilted so as to keep the lattice coherency with InGaN.

ないことを考慮すると、両者の結果はよく対応していると言える。今回の結果で重要な点は、In組成は膜厚とともに徐々に変化するのではなく、低組成の下部領域と平衡組成をもつ上部領域が不連続に成長していることである。上に述べた結晶成長過程を Fig. 2 に模式的に示した。

Fig. 3 は約 2  $\mu$ m の InGaN 試料の表面付近の観察例である。 $\{1\bar{1}01\}$  フェセットがよく発達している。このフェセット面には薄い層が覆っている。この部分の面間隔の測定( $d(0002)=0.289$  nm)により、ほとんど純粋な InN であることがわかった。InN の部分を拡大したものが Fig. 3 (b) である。InN 結晶は幾分傾くことによって InGaN との整合性を保とうとしている様子がわかる。また、Fig. 3(a) には InGaN 晶の中央を上下に走る筋状コントラスト(ミッドリブ)が見える。このコントラストはあたかも InGaN 晶の中央を走るマイクロチューブを表わすかのようにみえるが、実はそうではなく、次に示すように柱状

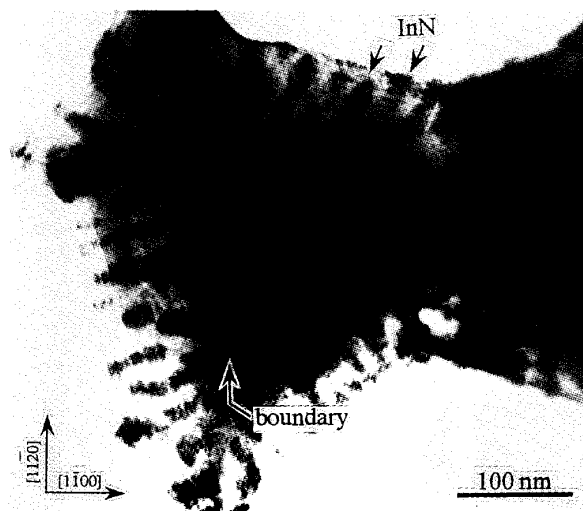


Fig. 4 (0001) plan-view image of InGaN grown on GaN/LT-AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001).

Note that the crystal of InGaN is divided into three parts by boundaries with bright contrast. There is no hole at the center. Dark regions are InN.

組織のコラム境界である。

InGaN 表面を残すように基板側からのみ研磨

して TEM 観察用薄膜を作製し, TEM 平面 (plan-view) 観察を行った. Fig. 4 はその観察例で, InGa<sub>N</sub> 表面は三角錐(場合によっては六角錐)の形状をなしている. 三角錐の頂点(写真では三角形の InGa<sub>N</sub> 晶の中心)には孔はないことがわかる. また, この InGa<sub>N</sub> 晶は 3 つの部分に区切られているのが見える. 各部分はそれぞれ下部領域の {1 $\bar{1}$ 01} ファセット面上に堆積した上部領域

コラムに対応する. Fig. 3 のミッドリブはコラム境界であることがわかる. 矢印で示した暗いコントラストを示す部分は {1 $\bar{1}$ 01} ファセット面上の InN で, {1 $\bar{1}$ 01} 傾面の傾斜方向に沿うように長い形状をしている.

### 3-2 InGa<sub>N</sub>/LT-AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)

Fig. 5 に LT-AlN 上に直接 InGa<sub>N</sub> を成長させ

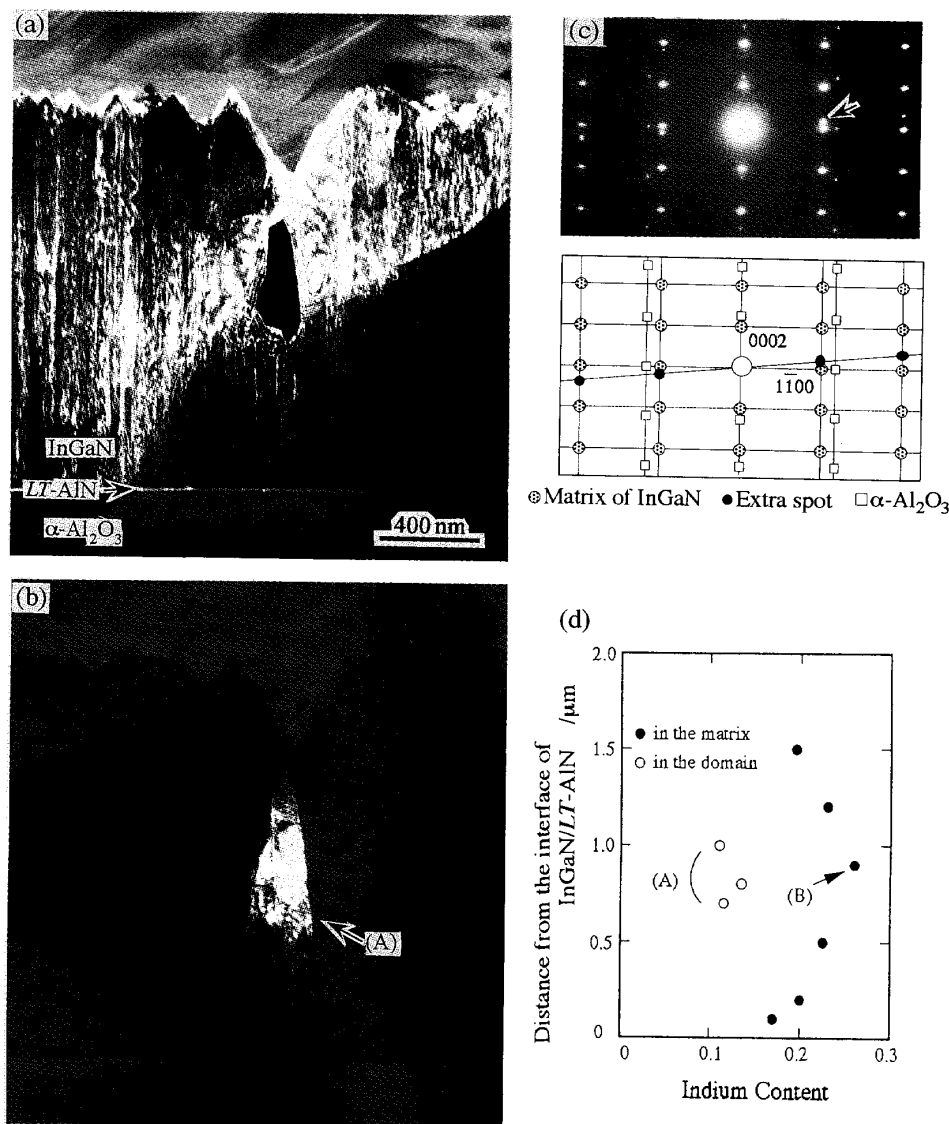


Fig. 5 TEM images and EDX results of InGa<sub>N</sub>/LT-AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001).

(a) Dark field image taken with  $hkl=0002$

(b) Dark field image taken with the extra spot in (c)

(c) Diffraction pattern: Note that the extra spot is located just above the diffraction spot for the matrix of InGa<sub>N</sub>

(d) EDX results for various locations in InGa<sub>N</sub>.

(A): inside the domain (A) in (b).

Note that the In content in the vicinity of the domain is higher than the averaged value (approximately  $x=0.2$ ) in the InGa<sub>N</sub> matrix, as indicated by arrow (B).

た試料の TEM 観察例を示す。この試料では、最初から Fig. 4 の上部領域と同じように柱状晶が成長しており、試料表面は $\{1\bar{1}01\}$ のファセット面となっている。このことは、LT-AlN 上に直接 InGaN を成長させた場合は PL 波長が InGaN 膜厚にかかわらず一定であったこと<sup>11)</sup>とよく対応している。これはおそらく、InGaN 結晶では成長温度 800°C においては(0001)より $\{1\bar{1}01\}$ 面の方が安定であり、この面を成長面として成長したものである。InGaN 領域は[0001]方向に多数の細かい筋状コントラストを示しているが、これはわずかに方位を異にするコラム結晶の重なりや InGaN/LT-AlN 界面近傍で発生した転位による。

この試料には Fig. 5(a)の中央部にあるような暗いコントラストを示すドメインが観察された。このようなドメインを含めて電子回折パターンを撮影すると、Fig. 5(c)の矢印で示すように余分の回折斑点が観察される。この回折斑点を用いて暗視野像を撮影すると Fig. 5(b)のように、対応するドメイン(A)が明るいコントラストを示すので、この斑点が目的の領域からのものであることは明らかである。EDX 分析を行ったところ Fig. 5(d)に示すように、このドメイン内は In 組成がきわめて低いことがわかった。このドメインの周り(B)では平均組成(約  $x=0.2$ )より高くなっている。このことは、In の供給量が変化したためにこのような低 In ドメインが形成されたのではないことを示している。

## §4 考察

### 4-1 下部領域の有効臨界膜厚

前節で示したように、800°Cで成長させるとファセット面が発達することから、InGaNではこの温度においては $\{1\bar{1}01\}$ は安定な面であることがわかる。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板を用いた場合には InGaN の成長方向は[0001]となるので、LT-AlN 上に直接成長させると InGaN 膜は試料表面に $\{1\bar{1}01\}$ ファセット面をつくりながら柱状晶組織を形成する。このときの格子歪みなどは、柱状晶のコラム境界や転位により緩和される。これに対し、平滑な GaN(0001)上では、格子整合性を保

とうとするために(0001)が成長面となる。しかし、In 組成は格子ミスマッチのために組成引き込み効果<sup>8)</sup>が働き、平衡値より低い値となる。このままの状態 InGaN 膜厚が増加していくと、格子ミスマッチによる歪みエネルギー量は増加していく。また、GaN から受け継がれた貫通転位の長さも当然増加する。一方、貫通転位の所から $\{1\bar{1}01\}$ ファセット面を発生すれば InGaN 結晶はピラミッド状になり体積は小さくなるので、歪みエネルギーの増加は軽減される。このとき、 $\{1\bar{1}01\}$ ファセット面の発達により表面積は増大するが、(0001)の表面エネルギーとの差、歪みエネルギーの軽減および貫通転位の終結などにより相殺されるものと考えられる。貫通転位上のピットが InGaN/GaN 界面からどの高さで発生するかは、格子ミスマッチの量のみならず下部領域のピラミッド形状の幅(すなわち貫通転位の密度と分布)や貫通転位の性質(バーガース・ベクトルなど)に依存することになる。また、下部領域の厚さ(ピラミッドの高さ)もピットの分布から幾何学的に決まる。すなわち、貫通転位が実質上の臨界厚さに大きく関与することになる。貫通転位の密度が少ない場合や、 $\{1\bar{1}01\}$ の表面エネルギーが高いような成長条件では、通常のエピ膜のようにある厚さに達すると転位が導入されることになると思われる<sup>13-15)</sup>。

### 4-2 不均一領域の発生と格子整合

上に述べたように、InGaN/GaN/LT-AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)試料では GaN との格子整合性が原因で、InGaN 下部領域の In 組成は平衡値とならない。これに対して、上部領域が下部領域と整合性を保ちながらも平衡 In 組成を持てるのは次のように説明できる。下部領域の結晶格子は GaN との格子整合により(0001)に平行方向には収縮している、[0001]方向には伸びることになる。そのため、 $\{1\bar{1}01\}$ 面での格子ミスマッチはかなり軽減されるものと期待される。また、上部領域は柱状構造に区分されるので、コラム境界でも格子歪みは緩和される。

一方、InGaN 表面に生成される InN 粒も Fig. 3(b)に示すように、InN 結晶の方位が傾斜する

ことにより整合性を保っている。また、InGaN 層中に生成した低 In ドメインからの回折斑点は Fig. 5(c) に示すように、周りの InGaN の  $hkil=1\bar{1}00$  斑点の直上にあることから、少なくともこの方向には格子整合が保たれていることになる。これらの結果は、InGaN 系結晶では格子整合性の影響が大きいことを示唆している。もし、晶出に伴う生成エネルギーが組成に対して直線的に変化するとすれば、晶出する結晶の組成は一義的には決まらない。InGaN の場合、その直線性からのずれは大きくないように思われ、実際に晶出してくる InGaN の組成は周りの格子整合などに大きく影響を受けることになる。(InGaN/GaN) 多層構造などで問題となっている In 組成揺らぎ<sup>16,17)</sup>も格子整合との関連が重要となる。注意すべきことは、Fig. 5 で示したような組成不均一領域が見いだされたとしても、それは必ずしもバルク結晶での不混和による相分離を示すものとは限らないことである。

## 謝辞

日本学術振興会未来開拓事業「原子スケール表面・界面ダイナミクス」からの援助を受けた。

## 〔参考文献〕

1) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda: Appl.

- Phys. Lett., **48** (1986) 353.  
 2) S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991) L1705.  
 3) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) L2112.  
 4) S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh and N. Iwasa: Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992) L139.  
 5) M. Koike, S. Tamasaki, S. Nagai, N. Koike, S. Asami, H. Amano and I. Akasaki: Appl. Phys. Lett., **68** (1996) 1403.  
 6) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto and H. Kiyoku: Appl. Phys. Lett., **70** (1997) 1417.  
 7) M. Shimizu, Y. Kawaguchi, K. Hiramatsu, N. Sawaki: Solid-State Electron., **41** (1997) 145.  
 8) K. Hiramatsu, M. Shimizu, N. Sawaki, T. Zheleva, R. F. Davis, H. Tsuda, W. Taki, N. Kuwano and K. Oki: MRS Internet J. Nitride Semiconductor Research, **2** (1997), article 6  
 9) Y. Kawaguchi, M. Shimizu, M. Yamaguchi, K. Hiramatsu, N. Sawaki, W. Taki, H. Tsuda, N. Kuwano, K. Oki, T. Zheleva and R. F. Davis: Proc. 2nd Int'l. Conf. Nitride Semiconductors, ICNS'97, Tokushima, 1997, p. 22.  
 10) W. Taki, H. Tsuda, K. Tsukamoto, N. Kuwano, K. Oki, Y. Kawaguchi, M. Shimizu and K. Hiramatsu: Proc. 2nd Int'l. Conf. Nitride Semiconductors, ICNS'97, Tokushima, 1997, p. 102.  
 11) M. Shimizu, Y. Kawaguchi, K. Hiramatsu and N. Sawaki: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 3381.  
 12) T. Holten, B. Jamtveit, P. Meakin, M. Cortini, J. Blundy and H. Austrheim: Amer. Miner., **82** (1997) 596.  
 13) 桑野範之, 沖 憲典: 応用物理 **66** (1997) 695.  
 14) J. W. Matthews and A. E. Blakeslee: J. Cryst. Growth, **27** (1974) 118; J. Cryst. Growth, **32** (1978) 265.  
 15) N. Kuwano, K. Oki, K. Hiramatsu and I. Akasaki: Proc. 13th Cong. EM, Paris, 1994, (Les Editions de Physique, Paris, 1994), p. 154.  
 16) S. Chichibu, T. Asubata, T. Sota and S. Nakamura: Appl. Phys. Lett., **69** (1996) 4188.  
 17) C. Kisielowski, Z. Liliental-Weber and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 6932.