



Title	Effects of Hydrogen on the Growth of Gallium Nitride Single Crystals by OVPE Method
Author(s)	ト, 渕
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/34430">https://hdl.handle.net/11094/34430</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名 (ト渊)	
論文題名	Effects of Hydrogen on the Growth of Gallium Nitride Single Crystals by OVPE Method (OVPE法を用いたGaN単結晶成長における水素の効果)
論文内容の要旨	
<p>Gallium nitride (GaN) semiconductor has been successfully used in a wide range of applications ranging from light-emitting diodes (LEDs), laser diodes (LDs) to power electronic devices and high-frequency devices. Since the earliest stages in the history of GaN-based blue LED successfully fabricated by professor Akasaki (Nagoya University, 1989), high-quality and low cost has been two of the key issues. In order to synthesize high-quality bulk GaN crystals, oxide vapor phase epitaxy method has been realized to be an attractive method. However, the growth rate was only 6μm/h with the oxygen concentration of <math>10^{18}</math> atoms/cc. Furthermore, the technique for hexagonal column GaN crystals growth by OVPE method has not been discussed. This dissertation described the results of the research on the effect of NH<sub>3</sub> partial pressure, growth temperature, and H<sub>2</sub> ratios on the quality and habit of GaN crystals by oxide vapor phase epitaxy method in order to fabricate high-quality column GaN with a high growth rate.</p>	
<p>Chapter 1 covers the background, typical growth techniques, the purpose and the structure of this dissertation. The background part shows the history and development of GaN-based devices. Then some growth technics including Na flux method, ammonothermal, metal-organic chemical vapor deposition, hydride vapor phase epitaxy, and especially oxide vapor phase epitaxy were introduced in a concise overview of their advantages and limitations, especially the issues on oxide vapor phase epitaxy. Finally, the purpose of this dissertation followed by the structure of this dissertation was described.</p>	
<p>Chapter 2 focuses on the effect of NH<sub>3</sub> partial pressure on the quality of GaN crystals. Since gallium oxide was used as the Ga source, the oxygen incorporation has been one of the foremost issues. GaN layers with the growth rate of 12 μm/h and a low oxygen concentration of <math>2.5 \times 10^{17}</math> atoms/cc, one order lower than that of our previous study, were obtained by reacting Ga<sub>2</sub>O with NH<sub>3</sub>. The oxygen concentration in the GaN layers decreased with the improvement of surface morphology (smoothness) by growth under high NH<sub>3</sub> concentrations. In conclusion, GaN films with low oxygen concentration can be obtained by the growth as a smooth surface, even when using Ga<sub>2</sub>O as the Ga source. However, the growth rate needs to be further increased and quality needs to be improved to achieve bulk growth. The low growth rate reported in this paper is probably due to the low Ga<sub>2</sub>O partial pressure.</p>	
<p>Chapter 3 focuses on the effect of growth temperature on the quality and habit of GaN crystals. In this study, a GaN oriented-film with high crystallinity and low impurity concentrations was obtained by OVPE method. Homo-epitaxial growth allowed a higher possible growth rate than hetero-epitaxial growth. The GaN layer with both smooth surface morphology and high growth was relative obtained easier at a high temperature, accompanying a lower oxygen concentration. The FWHM of GaN (0002) X-ray rocking curve of the epitaxial layers greatly decreased with the increased of growth temperature, especially at a high growth rate. Moreover, the surface was damaged after DP process, and result in a significant deterioration of crystallinity. However, after CMP process, damaged layer was efficiently removed lead to a decrease of FWHM. The GaN layer grown on CMP substrate showed only a slight increase of FWHM. These results show that this method using Ga<sub>2</sub>O vapor have potential as a simple VPE technique for growing high-quality GaN films. We concluded that high temperature growth on CMP treated freestanding substrate can effectively improve the crystal quality at a high growth rate. For the SAG study, we found that the nucleation rates decreased but the maximum volumes of GaN crystals increased with the temperature, due to the increase of both P<sup>0</sup><sub>Ga<sub>2</sub>O</sub> and diffusion distance of the adsorbed molecules. Furthermore, the habit of GaN crystal turned from pyramidal to column with the increase of temperature.</p>	
<p>Chapter 4 focuses on the effect of H<sub>2</sub> ratios on the quality and habit of GaN crystals. We grew GaN on HVPE-GaN seeds in various ratios of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixed carrier gas. The oxygen concentration in the GaN layers decreased with the increase of H<sub>2</sub> ratio, and the values were significantly lower than those in our previous study in Chapter 3 at a high growth rate. This decrease of</p>	

oxygen concentration seems to be due to the promotion of the decomposition of Ga-O bond in H<sub>2</sub> ambient. Moreover, the FWHM of (0002) GaN XRC and TDD decreased with increasing H<sub>2</sub> ratios, which was probably due to the decrease of coalescence boundaries in the H<sub>2</sub> carrier gas. Moreover, the surface treatment before growth strongly affected the crystallinity of epitaxial layer. High temperature and/or high H<sub>2</sub> ratio condition allowed an improvement of crystallinity but a low growth rate due to an increase of GaN decomposition rate and diffusion rate. Furthermore, the FWHM significantly decreased when grown on a CMP treated substrate followed by an annealing in H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ambient before growth. We considered this improvement could attribute to an efficient removing of polishing damage and any contamination. As a result, GaN layer with a growth rate approximately 180  $\mu\text{m}/\text{h}$  and a FWHM of (0002) GaN XRC of 71 arcsec was fabricated. We concluded that the GaN layers with a high growth rate, narrow FWHM, low TDD and also a low oxygen concentration can be obtained on the freestanding substrate, which treated by CMP and annealed in H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, and grown in a high temperature, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ambient. We also grew the GaN crystals on the c-plane SiN masked GaN templates under various temperature and carrier gas. Column GaN crystals with six smooth {10-10} facets and lots of pits on c-direction were appeared under a high temperature and H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixed carrier gas. Nucleation rate decreased and the maximum volumes of GaN crystals increased due to the increase of  $P_{\text{Ga}_2\text{O}}^0$  and diffusion distance of the adsorbed molecules under a higher temperature and H<sub>2</sub> ratio. We conclude that large size column GaN can be obtained under high temperature and high H<sub>2</sub> ratio.

Chapter 5 concludes this dissertation and described the future development of this method.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (Yuan Bu (ト渊))		
論文審査担当者	(職)	氏名
	主査 教授	森 勇介
	副査 教授	伊藤 利道
	副査 教授	斗内 政吉
	副査 教授	片山 光浩
	副査 教授	尾崎 雅則
	副査 教授	栖原 敏明
	副査 教授	近藤 正彦
	副査 教授	大森 裕
	副査 教授	八木 哲也

## 論文審査の結果の要旨

本論文は OVPE 法を用いた高品質バルク窒化ガリウム単結晶作製における水素キャリアガスの効果を研究するものであり、全 5 章で構成されている。

第 1 章では、窒化ガリウム結晶の特徴、様々な作製技術、本研究の背景、目的、及び、本論文の構成内容について述べている。

第 2 章では、窒素源であるアンモニアガスと結晶の表面モルフォロジー・成長速度・結晶中への不純物の取り込み・成長面の関係について述べている。本プロセスでは結晶の成長速度は  $Ga_2O$  分圧に依存するため、高速育成の際に平坦性が悪化し、結晶中の含有酸素濃度が高くなる問題がある。この問題を解決するため、SIMS イメージング分析を用いて、成長面と酸素取り込みの関係を解明し、(0001)面を成長させることで含有酸素濃度の低減が可能であることを示した。また、高アンモニア分圧条件が(0001)面平坦成長に有利であることを示し、含有酸素濃度  $10^{17} \text{ atoms/cm}^3$  程度で本手法における従来の成長速度よりも 2 倍の成長速度 ( $12 \mu\text{m/h}$ ) を達成した。つまり、原料として酸化物( $Ga_2O$ )を使用しても、酸素の混入を抑制できる方法を見出した。本研究成果は、OVPE 法を用いて含有酸素濃度の制御が可能であること、つまり、導電性制御の可能性を示し、本手法の実用化に重要な役割を果たす。

第 3 章では、育成温度と結晶の表面モルフォロジー・成長速度・結晶中への酸素の取り込み・結晶性・成長面の関係について述べている。第 2 章で解明された成長面と酸素取り込みの関係に基づき、高温育成下において平坦な(0001)面が高速成長できる条件を探索し、育成温度の増加に伴い、同じ成長速度における(0001)面の平坦性を向上させ、窒化ガリウム結晶中の含有酸素濃度を低減させることに成功した。その結果、高温育成条件 ( $\sim 1250^\circ\text{C}$ ) で成長速度が  $20 \sim 24 \mu\text{m/h}$  における含有酸素濃度が  $4 \sim 7 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$  の窒化ガリウム結晶を得られ、低温育成条件 ( $\sim 1150^\circ\text{C}$ ) より含有酸素濃度を 2 衍以上低減することに成功した。また、成長層の結晶性を向上させるため、種基板の影響を調査し、CMP で処理した自立基板が高品質な窒化ガリウム結晶育成に有利であることを示した。得られた種基板を用いた場合、高速成長の際に高温育成条件 ( $\sim 1250^\circ\text{C}$ ) が表面多結晶化の抑制と成長層の結晶性向上に有効であることを見出した。また、高温育成条件が柱状窒化ガリウム結晶の育成に有用であることを見出した。本研究成果は、OVPE 法が他の気相成長法 ( $< 1100^\circ\text{C}$ ) で成長しない高温領域 ( $\sim 1250^\circ\text{C}$ ) での育成が可能であることを示し、本手法を用いた高品質な窒化ガリウム育成への有望性を示した。

第 4 章では、水素キャリアガスと結晶の表面モルフォロジー・成長速度・結晶中への不純物の取り込み・結晶性・転位密度・成長面の関係について述べている。第 3 章までに高アンモニア分圧と高温育成条件が含有酸素濃度の低減に有効である、特に高温育成条件が結晶性の向上に有効であることを示した。しかし、実用化させるには、成長速度

が低い (24  $\mu\text{m}/\text{h}$ ) こと、また、 $\text{Ga}_2\text{O}$  分圧を増加させることで含有酸素濃度の増加と結晶性が悪化するといった問題がある。その問題に対して、従来の  $\text{N}_2$  キャリアガス中に水素ガスを導入することを提案し、水素の還元効果による酸素濃度の低減、また、育成前の基板表面の処理及び育成中の核発生抑制効果による成長層の結晶性の向上について検証した。その結果、キャリアガス中の水素濃度の増加に伴い結晶中の含有酸素濃度が減少し、成長速度が 50  $\mu\text{m}/\text{h}$  において含有酸素濃度が  $9 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup> の窒化ガリウム結晶が得られた。また、昇温中に水素キャリアガスを使用することで種基板表面のダメージ層と汚れが除去され、特に、CMP 処理した自立基板では平坦性が高く (RMS : 0.67 nm) なった。更に、育成中に水素キャリアガスを使用することで、特に高速成長の場合、成長層の結晶性が水素キャリアガスを用いない場合より向上することが確認された。その結果、本手法の従来成長速度の 30 倍である 180  $\mu\text{m}/\text{h}$  において、結晶性 ((0002)面 XRC の半値幅 : 71 arcsec) が種基板と同程度の窒化ガリウム結晶の作製に成功した。また、水素キャリアガスが柱状窒化ガリウム結晶の育成に有用であることを見出した。本研究結果は、高品質バルク窒化ガリウム結晶を作製する方法として、OVPE 法が実用化可能であることを示した。

第 5 章では、本論文を通して得られた結果をまとめ、結論を述べている。

以上のように、本論文は OVPE 法を用いた高品質窒化ガリウム結晶の高速成長を目的として、1) 高アンモニア分圧条件、2) 高温育成条件、3) 窒化ガリウム自立種基板、4)  $\text{H}_2/\text{N}_2$  キャリアガス、5) CMP 及び昇温中における水素キャリアガスを用いた種基板表面処理を提案し、これらの効果を明らかにしている。以上の研究結果及び本論文で述べた窒化ガリウム単結晶育成技術は、高品質・導電性制御可能なバルク窒化ガリウムの作製に有望であり、電子デバイス、発光デバイス分野で飛躍的な性能向上と消費電力削減への貢献が期待されている。

よって本論文は博士論文として価値があるものと認める。