



Title	OVPE法を用いたGaN結晶の長時間・高速成長化技術
Author(s)	隅, 智亮
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52185
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

OVPE 法を用いた GaN 結晶の
長時間・高速成長化技術

隅 智亮

2015 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 GaN 基板作製法	4
1.2.1 HVPE 法	4
1.2.2 高圧合成法	6
1.2.3 アモノサーマル法（安熱合成法）	6
1.2.4 Na フラックス法	7
1.2.5 Ga ₂ O を用いる成長(Oxide Vapor Phase Epitaxy: OVPE)法	8
1.3 本研究の目的	9
1.4 論文の構成	10
 第 2 章 OVPE 法による GaN 結晶の成長	 15
2.1 はじめに	15
2.2 OVPE 法における原料ガス生成法	15
2.3 GaN 結晶成長の律速過程と駆動力	16
2.4 OVPE 法における成長面制御と酸素濃度の低減	18
2.5 OVPE 法における高温成長	21
2.6 OVPE 法における多結晶発生のモデル	24
2.7 酸素濃度低減に向けた考察	25
2.8 まとめ	25

第3章 OVPE 法における GaN 結晶の高速成長.....29

3.1 はじめに	29
3.2 無極性面 GaN 結晶の成長	31
3.2.1 実験手順.....	31
3.2.2 実験条件.....	33
3.2.3 実験結果.....	34
3.2.4 考察	46
3.3 c 面及び m 面 GaN 結晶成長での多結晶の発生	53
3.3.1 実験条件.....	53
3.3.2 実験結果.....	54
3.3.3 m 面と c 面での多結晶の発生	57
3.4 c 面 GaN 結晶の高速成長	57
3.4.1 OVPE 法による GaN 結晶の高速成長へ向けて	57
3.4.2 実験条件.....	57
3.4.3 OVPE 法による GaN 結晶の高速成長.....	60
3.5 まとめ	67

第4章 金属 Ga を用いる新規原料ガス供給法.....71

4.1 はじめに	71
4.2 金属 Ga と水蒸気を用いた Ga ₂ O ガスの生成.....	72
4.2.1 Ga と水蒸気の反応による Ga ₂ O の生成	72
4.2.2 Ga ₂ O ₃ 生成反応の抑制.....	77
4.3 Ga と H ₂ O 出発の GaN 結晶の成長	80
4.3.1 Ga と H ₂ O 出発の GaN 結晶の成長と不純物濃度の調査.....	80
4.3.2 Ga と H ₂ O 出発の GaN 結晶の高速成長.....	86

4.4	まとめ	87
第 5 章	結論.....	91
5.1	はじめに	91
5.2	本研究で得られた成果.....	91
5.3	今後の課題と将来の展望.....	93
	謝辞.....	95
	付録：熱力学計算	97
	研究業績.....	109

内容梗概

本論文は、著者が大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻において実施した Oxide Vapor Phase Epitaxy(OVPE)法における GaN 結晶成長についてまとめたものである。本論文は 5 章で構成される。

第1章 序論

本論文に関する研究分野について述べ、本論文の研究背景と目的を述べた。

第2章 OVPE 法による GaN 結晶の成長

本章では OVPE 法での GaN 結晶成長について説明した。OVPE 法における Ga 源である Ga_2O ガスの生成法及び成長部での反応から、OVPE 法では固体の副生成物が生じず原理的に長時間の成長が期待できることを述べた。また、GaN 結晶成長の駆動力について述べ、OVPE 法での GaN 結晶成長の特徴を述べた。

第3章 OVPE 法における GaN 結晶の高速成長

本章では OVPE 法において無極性面の a 面・m 面 GaN 結晶成長及び、高温成長による有極性 c 面 GaN 結晶の高速成長への取り組みをまとめた。OVPE 法では高速成長のために Ga_2O の分圧を増加させると多結晶が発生する問題があったが、炉壁や気相反応由来か結晶表面での原料のマイグレーションが不十分なのか原因が特定できていなかった。マイグレーションの促進が期待される無極性面 GaN 結晶を成長すると c 面と比べて高速成長時の多結晶の出現が抑制されることがわかった。このことから、c 面成長では結晶表面でのマイグレーションが不十分であることが原因であることがわかった。しかしながら、得られた無極性面 GaN 結晶中では c 面と比べて不純物の酸素の取り込みが多いために高品質な GaN 結晶の成長には適していないと考えられ、有極性 c 面でマイグレーションを促進するために高温での成長を行った。従来は最高で 1250°C で成長していたが、 1350°C で成長したところ成長速度 $300\text{ }\mu\text{m/h}$ の結晶が成長し、従来の最大の成長速度であった $71\text{ }\mu\text{m/h}$ を大きく上回る成長速度を達成した。この成長速度は現在 GaN 基板作製法として実用化されている HVPE 法で厚膜 GaN 結晶を成長する際の成長速度と同等であり、OVPE 法がバルク GaN 結晶を成長する方法として有望であること示した。

第4章 金属 Ga を用いる新規原料ガス供給法

本章では新たな Ga_2O ガス生成法として Ga を H_2O 蒸気で酸化する方法を提案した。現状の OVPE 法では出発原料として Ga_2O_3 を用いて H_2 で還元することで Ga_2O ガスを生成する。そのため原料部で副生成物として生成する H_2O 蒸気が成長部へ供給されて結晶中の酸素濃度を増加させる原因となる。そこで、出発原料として Ga を用いて H_2O 蒸気で酸化して Ga_2O ガスを生成する方法を用いた。この方法では副生成物は H_2 であり、 H_2O の反応率を増加させれば成長部へ供給される H_2O 蒸気を低減できる。Ga と H_2O を用いる Ga 源ガスの発生を GaN 結晶成長へ応用した例はなく、本研究で初めて取り組んだ。本研究では新たな Ga_2O ガス生成法において、GaN 結晶の成長が可能であるが分かった。

第5章 結論

本章では、本研究で得られた成果を総括し、今後の課題と将来の展望について述べ、本論文の結論とした。

第1章 序論

1.1 研究の背景

現代の我々の生活において半導体を用いた電子機器は必要不可欠なものとなっている。この半導体の材料として主に用いられているのは Si であり、Si はあらゆる電子機器に用いられていると言ってよいほど応用が進んでいる。Si を用いた半導体デバイスは 1947 年に W. Shockley、J. Bardeen、H. Brattain によって発明されたトランジスタが最初である。その後 J. Kilby によって集積回路が作られると、驚異的なスピードで集積度が高まっていった。この急速な Si デバイスの進化を支えていたのがほとんど欠陥を含まない高品質なウェハである。Si では欠陥をほとんど含まない高品質なバルク結晶の作製に成功しており、バルク結晶からウェハを切り出すことで高品質かつ大面積の Si ウェハの大量生産が実現されている。しかしながら、Si の物性上の制約から発光デバイスや、さらに高速の電子デバイスを実現するために新たな半導体材料が必要とされた。これを実現する材料として GaAs を代表とする化合物半導体技術が発展し、高速大容量の光通信が発展していった。表 1 に主な IV 族半導体及び化合物半導体の物性をまとめる[1]。化合物半導体の材料は多数あるが近年ワイドギャップ半導体である SiC や GaN が特に注目されている。ワイドギャップ半導体は周期表第 2 周期の C,N,O といった軽元素を含む材料である。III 族窒化物半導体である GaN を例に上げると、Ga-N 間の原子結合が強く、格子定数が小さいといった特徴がある。このため熱的、化学的な耐性が高く、物理的にも強いという優れた特性を持つ。加えて GaN を含めたワイドギャップ半導体は Si と比べて絶縁破壊電圧が高く、飽和電子速度も速い。そのため、Si では実現が困難であった。高周波デバイスやハイパワーデバイスへの応用が期待されている。また、GaN は直接遷移型の半導体であることから発光デバイスへの応用が進んでいる。

表 1.1 各半導体の物性比較

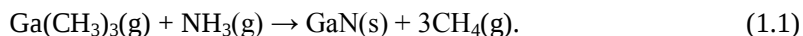
材料	Si	GaAs	GaN	4H-SiC	ダイヤモンド
バンドギャップ(eV)	1.1	1.4	3.4	3.3	5.5
電子移動度($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	1500	8500	1200	1000	1800
絶縁破壊電界(10^6Vcm^{-1})	0.3	0.4	3.3	3	4
飽和電子速度(10^7cms^{-1})	1	2	2.5	2	2.5
熱伝導率($\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	1.5	0.5	2.1	4.9	20.9
遷移型	間接	直接	直接	間接	間接

発光デバイスにおいては光の三原色である赤、緑、青色が実現するとフルカラーの発光が可能となる。GaN 系の発光デバイスでは InN、GaN、AlN の混晶を作製することによりバンドギャップの制御ができる。In_xGa_{1-x}N を発光層として用いる場合、バンドギャップは 0.62 eV から 3.4 eV まで変化させることができる。これは波長で表すと 362 nm から 2000 nm であり可視光領域（380 nm から 780 nm）すべてをカバーすることができる。現在、GaN を応用した LED として青色から緑色及び黄色の報告がある[2,3]。

GaN の結晶成長において現在 Si ほどの高品質な大型結晶は得られていない。GaN は 2215°C 以上かつ 6 GPa 以上の高圧下でなければ融液が存在しない[4]。更に常圧では 760°C で分解し Ga と N₂ になる[5]。そのため、Si のように融液からの成長が困難である。そこで、GaN 結晶成長には III 族源に塩化物ガスを、V 族源に水素化物ガスを用いる Hydride Vapor Phase Epitaxy(HVPE)法が用いられてきた[6]。HVPE 法により作製された GaN 結晶を用いて、1969 年に Maruska と Tietjen により光吸収によるバンドギャップの測定が行われた[6]。しかしながら、当時の GaN 結晶は多数の問題を抱えていた。GaN 結晶は自然界に存在しない材料であり、GaN 結晶の成長には異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長が必須であった。そのため、得られた結晶は多くの貫通転位を含み、また残留ドナー密度が非常に高かったため、p 型の結晶を得ることはできず、デバイスの実現には至らなかった。

高品質 GaN 結晶を成長させる転機となったのは有機金属気相エピタキシャル成長(Metal Organic Chemical Vapor Phase Epitaxy: MOVPE)法における低温バッファ層の導入であった。

MOVPE 法とは III 族源としてトリメチル Ga(TM_G)やトリエチル Ga(TEG)などの有機金属を用いる気相成長であり、V 族源にはアンモニアを用いる。1000°C 以上に加熱された基板上で熱分解し励起状態の分子もしくは原子種となり、基板上へ吸着しエピタキシャル成長する[7]。MOVPE 法では原料ガスをそれぞれ供給することが可能であり成長速度の厳密な制御が可能である。そのため複数の有機金属ガスを供給し混晶の組成比を制御する際によく用いられる。GaN 成長の際の反応式は Ga(CH₃)₃ を Ga 源に用いる場合に、次のように表される[8]。



副生成物の CH₄ は反応表面から速やかに離脱し、不可逆反応であるとされる。

図 1.1 に MOVPE 法による GaN 結晶成長の模式図を示す。MOVPE 法では用いられる原料は全てガスであり、N₂ もしくは H₂ ガスを用いて種基板上まで輸送される。MOVPE 法では種基板上でのみ熱分解させ活性状態の Ga を発生させ NH₃ と反応させることが望ましいことから、種基板のみを高温にするコールドウォール方式の炉が用いられる。

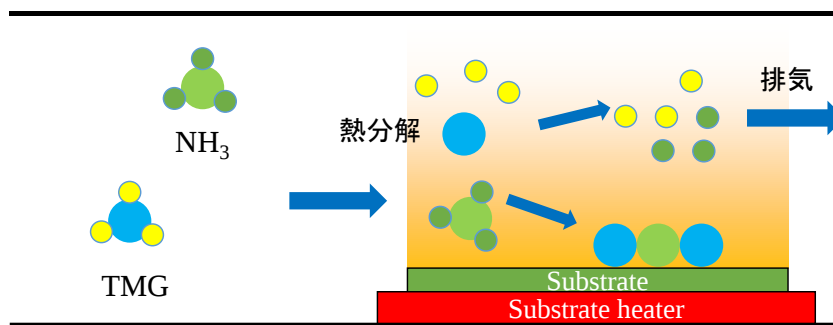


図 1.1 MOVPE 法による GaN 結晶成長の模式図

MOVPE 法では毒性の強い気体や発火性を有する有機金属の原料ガスを用いることや、成長速度や圧力の制御により低減可能である。また、炭素不純物の混入が避けられないなどの短所があるものの、MOVPE 法は原料ガスの流量やフローパターンを制御することで成長膜の膜厚を再現性良く制御できる[8]。加えて、MOVPE 法では均質で大面積の成長が可能であり、現在の発光デバイスの量産などに用いられている。

赤崎、天野らは上記の MOVPE 法において低温バッファ層を導入することにより 1986 年にクラックやピットのない高品質な GaN 層の成長に成功し、従来は高濃度であった残留ドナー密度の低減に成功した[9]。更に、1989 年には Mg ドーピング及び脱水素化処理により p 型ドーピングが実現した[10,11]。このように、高品質 GaN の結晶の成長及び電気伝導の制御によって窒化物半導体は実用化に向けて大きく前進し、1993 年には中村らはダブルヘテロ構造を作製することにより InGaN を用いた青色 LED を実用化し[12]、1995 年には InGaN 多重量子井戸構造を用いた高輝度青色 LED が実用化された[13]。なお赤崎、天野、中村はこれらの功績により 2014 年にノーベル物理学賞を受賞している。

現在では信号機、屋外用大型ディスプレイや照明機器など、応用範囲は多岐にわたっている。今日では、GaN は発光デバイスのみならず、高周波及び高出力電子デバイスへの応用が期待されている。

低温バッファ層技術により高品質 GaN 結晶の成長に成功したものの、種基板と GaN 層の間での格子定数・熱膨張係数は大きく異なる。そのため、GaN 層には 10^8 cm^{-2} 程度の高密度の転位が存在している[14]。より高効率な LED や LD、さらには高周波高出力電子デバイスの実現のためには転位密度は 10^5 cm^{-2} 以下であることが必要である[15]。Si やサファイア、SiC などの異種基板を用いている限り、低転位化は困難である。最も有用な解決方法は、デバイス用基板として低転位 GaN 基板を作製することである。HVPE 法ではすでに 2 インチサイズの GaN 基板の作製が実現しているが、転位密度が 10^6 cm^{-2} となっておりさらなる低転位化が必要である[16]。加えて GaN 基板作製のコストが高いためデバイス用基板として普及していない。

現在、HVPE 法を含めた様々な成長法により GaN 結晶の作製が取り組まれている。1.2 節ではその中でも広く用いられている GaN 結晶成長法を紹介する。

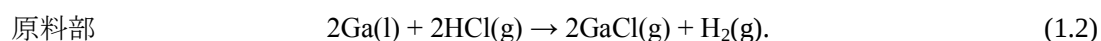
1.2 GaN 基板作製法

GaN デバイスは現在サファイアや SiC などの異種基板上に作製されている。このため種基板との格子不整合により成長層は $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 程度の高転位密度となっている。そのため、GaN デバイスは本来の性能を発揮できていない。これを解決するのに有効な手段はホモエピタキシャル成長用の高品質 GaN 基板を作製することである。

GaN は常圧では 760°C 程度で Ga と N_2 に分解する[5]。そのため高温高压下でなければ GaN 融液が存在しないため、Si のようにチョクラルスキー法ではバルク結晶の作製をすることができない。GaN 単結晶成長法は V 族及び III 族の原料ガスを反応させ合成する気相成長法と、溶液もしくは融液を用いる液相成長法がある。気相成長法としては HVPE 法が広く知られている。液相成長法として高温高压合成法、Na フラックス(Sodium Flux)法、アモノサーマル(Ammonothermal)法が行われている。これらの液相法では高品質な結晶が成長しやすいことから近年では液相法で得られた高品質な GaN 結晶を種基板として用いて高速成長可能な HVPE 法により高品質な GaN 結晶の高速成長の報告がある[17]。本節ではこれらの成長法を紹介する。

1.2.1 HVPE 法

III 族源として GaCl を用いる気相成長法である。この方法では石英管炉内の原料ガス生成部で金属 Ga と HCl ガスを反応させ GaCl ガスを生成する[18]。この際の反応効率を高めて HCl のほぼ 100%が反応して GaCl ガスを生成する。GaCl ガスは種基板が設置された成長部へと輸送され $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ 程度で NH_3 ガスと反応することにより GaN を生成する。HVPE 法での原料部及び反応部での反応式は式(1.2)及び式(1.3)のとおりである[18]。



HVPE 法の最大の利点は高速成長が可能であることである。吉田らの報告によると GaCl の供給量を増加させることにより最大で 2.1 mm/h の成長速度を実現している[19]。高速成長が可能のため 5 mm 厚程度の厚膜作製の報告がある[20-22]。しかし、塩化物ガスとアンモニアガスが反応することにより固体の副生成物 NH_4Cl が生成するため、長時間の成長が困難となっている。

図 1.2 に HVPE 法で用いられる成長炉の概略図を示す。原料部では生成する GaCl ガスの蒸気圧を高く保つため 800°C 程度まで加熱が必要である。そのため、HVPE 法では原料部を含めた石英管炉全体を加熱しておく必要がありホットウォール方式の炉が用いられる。ホットウォール炉では系全体が高温となるため原料ガス同士が反応炉壁などで反応し GaN 多結晶が堆積する[23]。これらの多結晶は基板上への原料ガスの輸送効率の低下を引き起こす。

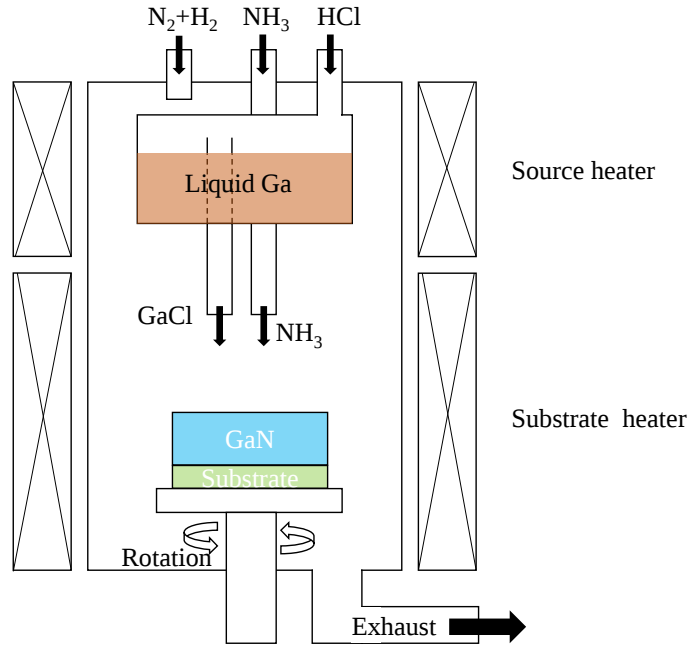
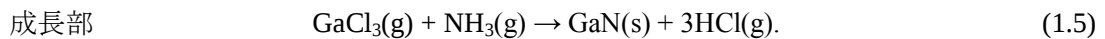
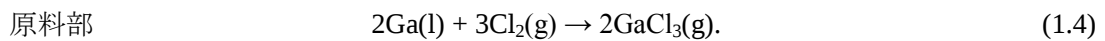


図 1.2 HVPE 法で用いられる反応炉の模式図

現在 HVPE 法では高速成長が可能であるという利点から、2 インチサイズで転位密度が 10^6 cm^{-2} 台の自立基板が作製されており一部が市販されている[16]。しかしながら、前述のとおり長時間成長が困難であり、Si のバルク結晶のような長尺化が困難で基板は 1 枚ずつ作製されており製造コストが高くなっている。

最近では GaCl_3 を III 族源として用いる方法も東京農工大学のグループにより報告されている[24]。この方法は通常の HVPE 法と区別して Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy(THVPE)法と呼ばれている。 GaCl_3 を用いる際の特徴としては GaCl を用いる場合と比べ高温でも成長の駆動力が高いことから、高品質な結晶の成長に有利となる高温成長が可能となることである。実際に THVPE 法では $1150\text{-}1200^\circ\text{C}$ での成長が可能であり、従来の HVPE 法の 1050°C と比べて高温での成長が報告されている[24]。

この方法では原料部で Ga を Cl_2 ガスと反応させることにより GaCl_3 を生成する。原料部及び成長部での反応はそれぞれ式(1.4)及び式(1.5)のとおりである。



さらに、THVPE 法では Ga に加えて In も同様の方法で塩化物ガスとして蒸気を発生させ InCl_3 と GaCl_3 を同時に供給することにより、 InGaN の混晶の高速成長をすることも可能である[25]。

1.2.2 高压合成法

高温高压合成法では、Ga 融液を 1400~1500°C に加熱し 1 GPa の窒素圧力をかけることにより GaN 結晶を成長させる方法である[26]。この方法では Ga 融液中へ高压で N₂ ガスを溶解させることにより過飽和を実現するフラックス成長法といえる。Ga 融液への N₂ ガスの溶解度は非常に小さいため過飽和を実現するために高温高压が必要となる。高温高压合成法では必要な圧力が 1 GPa と高いことから、耐圧容器内へ金属 Ga と N₂ ガスを充填し成長温度・圧力へ上昇させる。

ポーランドのグループは高温高压合成法により転位密度が 10^2 cm^{-2} 以下という極めて低転位な結晶の成長に成功している。しかし、基板サイズは 1 インチ程度にとどまっており[27]、実用化の際に求められる 2 インチ以上のサイズは実現できていない。

1.2.3 アモノサーマル法（安熱合成法）

アモノサーマル法では超臨界状態の NH₃ を用いた溶液成長法である[28]。高压合成法では Ga 融液への GaN の溶解度が小さいため成長速度が遅く、大型の結晶が得られていない。そこで、アモノサーマル法では溶媒に超臨界流体を用いることで溶解度の向上を狙っている。アモノサーマル法は水晶の結晶成長へ用いられる水熱合成法と似ており、水熱合成法では、超臨界状態の水を用いることで溶解度を向上させ大型の単結晶成長を実現している。アモノサーマル法ではアンモニアを超臨界状態にして用いているが、アンモニアを超臨界状態は高压（100~600 MPa）でなければ実現できないため[29]、図 1.3 に示すような耐圧炉内で成長が行われる。また、溶解度を更に向上させるため硬化剤（NH₄Cl, NH₄Br, Na, LiNH₂, Na H₂, KNH₂）を用いる[28-31]。

超臨界状態の NH₃ への GaN の溶解度は高温ほど小さくなるため、一般に低温部で原料の Ga もしくは GaN 粉末を溶解させ高温部で GaN 結晶を成長させる。この方法では転位密度が $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ と、転位密度の低い GaN 結晶が得られている[30]。また、HVPE 製の 2 インチ基板上への成長により大面積結晶の成長にも成功している[31]。しかしながら、その際の転位密度は $7 \times 10^4 \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であるものの、大部分の領域では 10^6 cm^{-2} 程度であり、大型化と高品質を両立できていない。

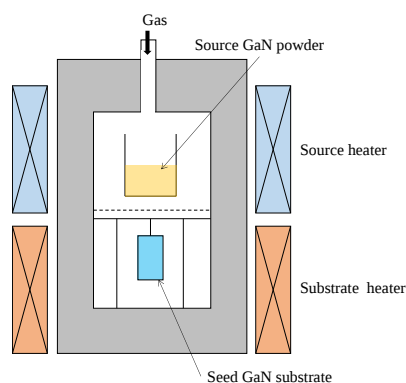


図 1.3 アモノサーマル法で用いられる反応炉の模式図

1.2.4 Na フラックス法

Na フラックス法は東北大学の Yamane らにより発見された方法で[32]、高温の Ga-Na 融液へ窒素を溶かしこむことで過飽和状態を生じさせて GaN を成長させる。この方法はセルフフラックス法である点が高温高压合成法と同じであるが、成長温度及び成長圧力はそれぞれ 800-900°C 及び 3-4 MPa となっており、高温高压合成法の 1400-1500°C 及び 1 GPa とくらべて比較的低温・低圧で GaN 結晶の成長が可能となる[33,34]。Na フラックス法では、Ga-Na 融液と N₂ ガスの気液界面において Na が N₂ ガスを解離することにより融液中への N₂ の溶解が促進され、結晶成長に必要な圧力が高温高压合成法と比べて大幅に低減されていると考えられている[32]。

Na フラックス法では図 1.4 に示すように、種基板及び Ga と Na が設置された坩堝がステンレスチューブに入れられ、3-4 MPa の窒素圧をかけつつヒーターにより 800-900°C に加熱される。加熱された Ga-Na 融液に窒素が溶解することにより GaN 結晶が成長する。成長時間は 4 日間程度で 1 mm 程度の厚みの結晶が成長する。成長した結晶の転位密度は 10⁴-10⁶ cm⁻² となっており基板面内での分布あるものの、多くの領域で 10⁶ cm⁻² を下回る低転位な結晶が成長する[35]。

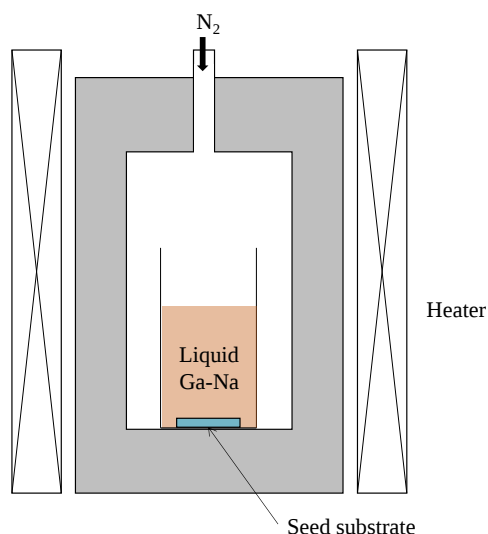


図 1.4 Na フラックス法で用いられる反応炉の模式図

また、近年 Na フラックス法ではポイントシードと呼ばれる微小な種結晶からほとんど転位が存在しない高品質な結晶の成長に成功している[36]。ただし、結晶サイズは cm オーダーの六角錐状となっており大型化が必要である。そのため、Imanishi らは多数のポイントシードを結合させることにより、高品質な大面積 GaN 結晶の成長を報告している[37]。現在では、2 インチサイズの結合させた結晶が得られている[38]。結合結晶を成長させる際には結合部での転位やボイドの発生が問題となっている。

1.2.5 Ga₂O を用いる成長（Oxide Vapor Phase Epitaxy: OVPE）法

Ga₂O を用いて GaN 結晶を成長させる方法は Miura らや Konkapaka らによって報告されている[39-41]。Miura らは図 1.5 に示すような装置を用いて GaN 結晶の成長を試みた。アルミナボート上で、式(1.6)に示すように、Ga₂O₃ 粉末と炭素粉末を高温で反応させる(炭素熱還元法)ことで Ga₂O ガスを生成した。

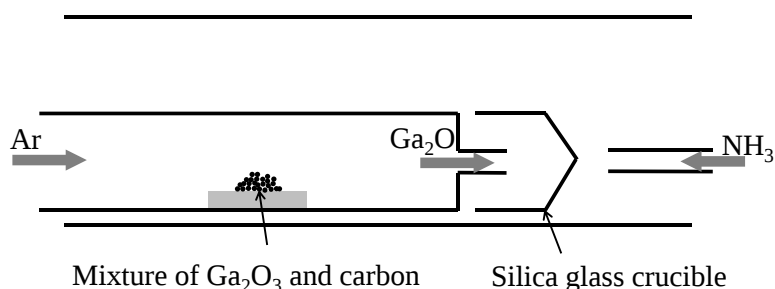
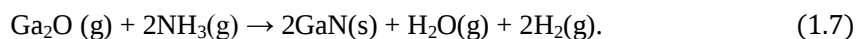


図 1.5 Miura らによる炭素熱還元法を用いた GaN 結晶の成長装置の模式図[40]



更に得られた Ga₂O ガスとアンモニアを反応させることで GaN 結晶を得ることに成功している。GaN 生成の反応式は式(1.7)のようになる。



このように Ga 源に Ga₂O を用いることで、原料部及び成長部のいずれの反応式においても排気系をつまらせるような固体の副生成物が生成しない。Miura らはこの方法を用いて図 1.6 に示すような長さ 1 mm の六角柱状の GaN 結晶を得ている。得られた結晶の X 線ロックアップカーブ半値幅は 60 arcsec と結晶性は良好であったが、原料に酸化物を用いることや炭素粉末を還元剤として使用することから、成長結晶中に酸素が 10²⁰ atoms/cm³ 程度と高濃度に取り込まれるといた。Konkapaka らの報告では種基板上へのエピタキシャル成長層が得られているが、酸素は Miura らの報告と同程度に含まれていた。酸素不純物は GaN 結晶中においてドナー不純物として働くため[42]、導電性の制御が困難となる。

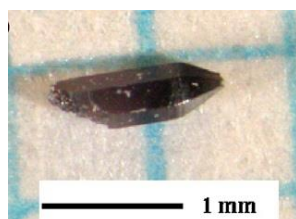
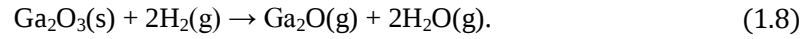


図 1.6 炭素熱還元法を用いて得られた六角柱状の結晶[40]

Imade らは、還元剤として水素を用いる事により水素の存在する還元雰囲気下で GaN 結晶を成長させることにより結晶中の酸素濃度を低減することを試みた[43]。式(1.8)はその際の Ga_2O を合成する反応式である。



生成した Ga_2O と NH_3 の反応は式(1.6)と同様である。

図 1.7 に今出らが用いた H_2 を Ga_2O_3 の還元剤として用いた OVPE 法での原料部と成長部を含めた成長炉の模式図を示す。原料ガス生成部において Ga_2O_3 の還元に参加しなかった H_2 は成長部へと流れその後排気される。この反応系では、原料部で未反応の H_2 が成長部へ流れるため、成長部は還元雰囲気になることが予想される。実際に H_2 を還元剤として用いる OVPE 法では原料部での H_2 の使用率は 5%以下であり原料部へ供給された H_2 のほとんどが成長部へと流れていくことがわかっている[43]。この方法で GaN 結晶を種基板上へ成長させたところ、成長温度 1150°C で酸素濃度が $10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 程度の低酸素濃度結晶の成長に成功している[43]。しかしながら成長速度は 1250°C で $71 \mu\text{m/h}$ であり改善が必要である[44]。

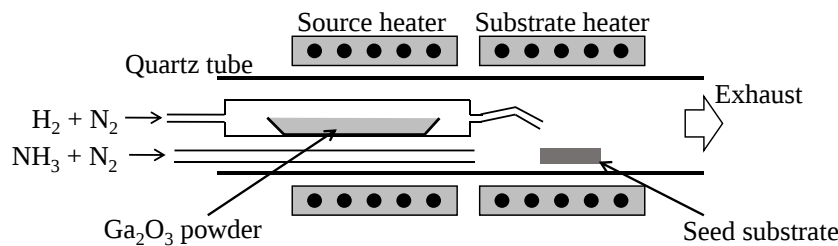


図 1.7 還元剤として H_2 を用いる OVPE 法[43]

1.3 本研究の目的

本研究の目的は高品質 GaN 結晶作製技術として長時間成長が原理的に可能な Ga_2O を用いる GaN 結晶成長(Oxide Vapor Phase Epitaxy: OVPE)法を確立することである。

高効率 GaN デバイスの作製のためにエピタキシャル成長用の高品質 GaN 基板が求められている。1.2 節で紹介したように多くの GaN 結晶成長法があるが、未だにバルク GaN 結晶は得られていない。これは、いずれの方法でも高速で長時間結晶成長することが困難であるためである。本研究では、第 2 章で詳しく紹介するが原理的に長時間成長が可能な OVPE 法により GaN 結晶の成長に取り組む。本手法は長時間成長が可能であるという利点があるのみではなく、結晶の高品質かつ高速成長化に有利となる高温成長が可能である。本研究では無極性面の a 面及び m 面での成長を行った。また無極性面の成長と c 面での成長と比較し、c 面での成長では無極性面の成長と比べて成長速度が遅いことが結晶表面での反応速

度が充分でないことを見出した。そこで、OVPE 法による高速成長へ向けて、結晶表面での反応速度の向上を狙い、これまで取り組みのない高温での成長に取り組み、OVPE 法による高速成長の実現可能性を調査した。さらに、現状の OVPE 法では Ga_2O_3 粉末を出発原料としているため Ga_2O ガスを生成する際に 2 倍のモル数の H_2O 蒸気が生成してしまう。生成した H_2O 蒸気は成長反応を抑制することや、酸素不純物の取り込みの原因となると考えられる。そこで Ga を出発原料とする新しい Ga_2O ガスの供給法を GaN 結晶成長へ応用することが可能であるか調査した。

1.4 論文の構成

本論文は本章を含めて以下の 4 章からなる本文 5 章と謝辞、付録、研究業績リストで構成される。

第 2 章では本研究で取り組む OVPE 法の原理と過去の結果から課題解決に向けた着眼点を導き出す。

第 3 章では無極性面及び有極性面での GaN 結晶の高速成長についての取り組みをまとめる。OVPE 法による無極性面 GaN 成長を行い、結晶品質を評価した。また、c 面成長との比較を行い c 面成長では基板上でのマイグレーションが充分でないために多結晶が発生することを見出し、マイグレーションを向上させるため高温で c 面の高速成長を行う。

第 4 章では新たな原料ガス供給法を導入し、実際に GaN 結晶の成長を行う。粉末の Ga_2O_3 を用いる場合には原料部で副生成物として酸化物ガスが生成し、 Ga_2O ガスとともに成長部へと輸送される。そこで、新規原料ガス供給法として Ga と H_2O から Ga_2O ガスを合成する方法を試みた。原料部で Ga と H_2O を反応させると Ga_2O_3 が発生し Ga_2O ガスの生成反応の障害となったが、高温かつ H_2 雰囲気下で合成することで長時間の Ga_2O ガスの供給を可能にし、実際に GaN 結晶の成長へ応用する。

第 5 章では本研究で得られた成果を総括し、今後の課題及び将来への展望を含めて、結論とする。

参考文献

- [1] 高橋清, ” ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス” , p.24
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L797.
- [3] T. Mukai, H. Narimatsu and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L479.
- [4] W. Utumi, H. Saitoh, H. Kaneko, T. Watanuki, K. Aoki, and O. Shimomura, Nat. Mat. 2 (2003) 735.
- [5] S. Porowski and I. Gregory, J. Cryst. Growth, 178 (1997) 174.
- [6] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. 15 (1969) 327.
- [7] O. Schon, B. Shineller, M. Heuken, and R. Beccard, J. Cryst. Growth 189/190 (1998) 335.
- [8] Y. Dikme, G. Gerstenbrandt, A. Alam, H. Kalisch, A. Szymakowski, M. Fiefer, R. H. Jansen, and M. Heuken, J. Cryst. Growth 248 (2003) 578.
- [9] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 353.
- [10] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L2112.
- [11] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L139.
- [12] N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, and A. Katsui, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 2251.
- [13] S. Nakamura and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1991) L1457.
- [14] R. A. Oliver, M. J. Kappers, J. Sumner, R. Datta, and C. J. Humphreys, J. Cryst. Growth 289 (2006) 506.
- [15] S. Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, T. Kozaki, M. Sano, H. Matsumura, and H. Umemoto, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L647.
- [16] H. Geng, H. Sunakawa, N. Sumi, K. Yamamoto, A. A. Yamaguchi, and A. Usui, J. Cryst. Growth 350 (2012) 44.
- [17] T. Sochack, M. Amilusik, B. Lucznik, M. Fijalkowski, J. L. Weyher, G. Nowak, B. Sadovyi, G. Kamler, R. Kucharski, M. Iwinska, I. Gregory, and M. Bockowski, J. Cryst. Growth 403 (2014) 32.
- [18] K. Naniwae, S. Itoh, H. Amano, K. Itoh, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, J. Cryst. Growth 99 (1990) 381.

-
- [19] T. Yoshida, Y. Oshima, K. Watanabe, T. Tsuchiya, and T. Mishima, *Phys. Status Solidi C* 8 (2011) 2110.
 - [20] K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita, and S. Nagao, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 3011.
 - [21] E. Richer, M. Grunder, B. Schineller, F. Brunner, U. Zeimer, C. Netzel, M. Weyers, and G. Trankle, *Phys. Status Solidi C* 8 (2011) 1450.
 - [22] E. Richer, T. Stoica, U. Zeimer, C. Netzel, M. Weyers, and G. Trankle, *J. Ele. Mat.* 42 (2013) 5.
 - [23] V. Voronenkov, N. Bochkareva, R. Gorbunov, P. Latyshev, Y. Lelikov, Y. Rebane, A. Tsyuk, A. Zubrilov, and Y. Shreter, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013) 08JE14.
 - [24] T. Yamane, K. Hanaoka, H. Murakami, Y. Kumagai, and A. Koukitu, *Phys. Status Solidi C* 8 (2011) 1471.
 - [25] T. Hirasaki, K. Asano, M. Bannno, M. Ishikawa, F. Sakuma, H. Murakami, Y. Kumagai, and A. Koukitu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014) 05FL02.
 - [26] M. Bockowski, B. Lucznik, T. Sochacki, B. Sadovyi, G. Nowak, E. L. Staszewska, and I. Grzegory, *Phys. Status Solidi C* 9 (2012) 453.
 - [27] M. Bockowski, I. Grzegory, B. Lucznik, T. Sochacki, M. Krysko, P. Strak, I. Dziecielewski, E. L. Staszewska, and S. Porowski, *Phys. Status Solidi A* 7 (2011) 1507.
 - [28] K. Yoshida, K. Aoki, and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth* 393 (2014) 93.
 - [29] S. Pimputkar, S. Kawabata, J. S. Speck, and S. Nakamura, *J. Cryst. Growth* 403 (2014) 7.
 - [30] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L. P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, and H. Hayashi, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 3911.
 - [31] D. Gogova, P. P. Petrov, M. Buegler, M. R. Wagner, C. Nenstiel, G. Callsen, M. Schmidbauer, R. Kucharski, M. Zajac, R. Dwilinski, M. R. Phillips, A. Hoffmann, and R. Fornari, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 203515.
 - [32] H. Yamane, M. Shimada, S. J. Clarke, and F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* 9 (1997) 413.
 - [33] Y. Konishi, K. Masumoto, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, T. Sasaki, and Y. Mori, *Appl. Phys. Express* 5 (2012) 025503.
 - [34] M. Imade, Y. Hirabayashi, Y. Konishi, H. Ukegawa, N. Miyoshi, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Kitaoka, and Y. Mori, *Appl. Phys. Express* 3 (2010) 075501.
 - [35] M. Imade, Y. Hirabayashi, N. Miyoshi, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki, and Y. Mori, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 2346.

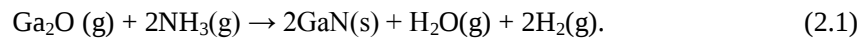
-
- [36] M. Imade, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 3799.
- [37] M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Phys. Status Solidi C* 10 (2013) 400.
- [38] M. Imade, M. Imanishi, Y. Todoroki, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Murakami, H. Takazawa, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Appl. Phys. Express* 7 (2014) 035503.
- [39] A. Miura, S. Shimada, and T. Sekiguchi, *J. Cryst. Growth* 299 (2007) 22.
- [40] A. Miura, S. Shimada, T. Sekiguhchi, M. Yokoyama, and B. Mizobuchi, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 530.
- [41] P. Konkapaka, B. Raghothamachar, M. Dudley, Y. Makarov, and M. G. Spencer, *J. Cryst. Growth* 289 (2006) 140.
- [42] B-C. Chung and M. Gershenzon, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 651.
- [43] M. Imade, H. Kishimoto, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki, and Y. Mori, *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 676.
- [44] M. Imade, Y. Bu, T. Sumi, A. Kitamoto, M. Yoshimura, M. Isemura, and Y. Mori, *J. Cryst. Growth* 350 (2012) 56.

第2章 OVPE 法による GaN 結晶の成長

2.1 はじめに

バルク結晶成長においてシリコンは単結晶の大型化・高品質化に成功している。シリコンは常圧で融液が存在しており、メルトからの引き上げ法で育成される。それに対して GaN は常圧では 760°C で Ga と窒素に分解してしまう[1]。そのため、GaN の結晶成長ではエピタキシャル成長による成長が行われている。また、この分解反応によって生成した窒素は不活性であり、常圧付近では分解反応は不可逆反応である。そのため、GaN 結晶の気相成長法では Ga 系のガスと窒素源のガスとしてアンモニアを用いて化学反応により GaN を生成する方法が広く用いられている。中でも Hydride Vapor Phase Epitaxy(HVPE)法は高速成長が可能であり[2]、すでに GaN 基板作製技術として実用化されている。しかしながら、HVPE 法では固体の NH₄Cl が生成し、排気系をつまらせるため長時間の連続成長が困難である。

Ga₂O を Ga 源として用いる方法(Oxide Vapor Phase Epitaxy: OVPE)では副生成物が水素や水蒸気であり、排気系をつまらせることがなく、原理的に長時間の連続成長が可能である。OVPE 法では原料部において Ga₂O ガスを発生させ、成長部で Ga₂O ガスと NH₃ を反応させることで GaN 結晶を成長させる。その反応式は以下の式で表される[3]。



本章では、これまでに得られている OVPE 法での原料ガス(Ga₂O)の発生法及び成長の原理とこれまでに得られている結果を考察することで OVPE 法の特徴を明らかにし、OVPE 法の課題を解決する方法を導き出す。

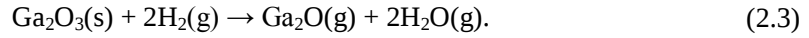
2.2 OVPE 法における原料ガス生成法

Ga₂O を用いて GaN 結晶を成長させる方法は Miura らや Konkakapa らによって報告されている[4,5]。Miura らは図 2.1 に示すような装置を用いて GaN 結晶の成長を試みた。アルミナボート上で、式(2.1)に示すように、Ga₂O₃ 粉末と炭素粉末を高温で反応させる(炭素熱還元法)ことで Ga₂O ガスを生成した。その反応式は式(2.2)のようになる[5]。



Imade らは、還元剤として水素を用いる事により水素の存在する還元雰囲気下で GaN 結晶を成長させることにより結晶中の酸素濃度を低減することを試みた。式(2.3)はその際の

Ga₂O を合成する反応式である[6]。



生成した Ga₂O と NH₃ の反応は式(2.1)と同様である。

今出らは H₂ を Ga₂O₃ の還元剤として用いる方法で OVPE 法における結晶中の酸素濃度の低減に取り組んだ。この方法では、原料ガス生成部において Ga₂O₃ の還元に参加しなかった H₂ は成長部へと流れその後排気される。この反応系では、原料部で未反応の H₂ が成長部へ流れるため、成長部は還元雰囲気になることが予想される。実際に H₂ を還元剤として用いる OVPE 法では原料部での H₂ の使用率は 5% 以下であり原料部へ供給された H₂ のほとんどが成長部へと流れていくことがわかっている。この方法で GaN 結晶を種基板上へ成長させたところ、成長温度 1150°C で酸素濃度が 10¹⁸ atoms/cm³ 程度の低酸素濃度結晶の成長に成功している。

2.3 GaN 結晶成長の律速過程と駆動力

図 2.1 は気相成長に関わる諸過程を模式的に示したものである[7]。一般的に成長炉内の流れは基板表面の完全に停止した状態からバルク流に向かい徐々に流速が増加する。流速が変化する領域を境界層と呼ぶ。基板近傍で原料が消費されるため、バルク流と基板表面との濃度差を駆動力として原料分子は境界層中を拡散する。拡散の際に周りの分子と反応し原料分子が分解していく。原料分子自体もしくは化学反応により生成したラジカルが成長表面に達し、基板表面に吸着する。吸着した分子は基板表面を拡散して、主として反応性に富んだステップ端で反応を起こし、分子が結晶に取り込まれていく。このようにして結晶は成長していく。また、表面に到達した分子の中で結晶へ取り込まれない分子は脱離して、気相中へと戻る。気相中へ戻った分子は再び表面に吸着する場合や、気相中を拡散してバルク流へと至る場合がある。

OVPE 法では Ga₂O と NH₃ を反応させることにより GaN を生成する気相成長法である。気相成長では高品質な結晶を成長するために原料濃度が希薄な条件で成長する。このため、原料や生成物の拡散や輸送速度に対して基板表面での拡散・反応・脱離が十分に速い。このため、基板表面では熱力学的に平衡状態であるとみなすことができる。その際の成長の駆動力はバルク流中での原料濃度と基板表面での原料ガスの平衡分圧の差である。原料ガスの供給分圧を P^0 とし、基板上での平衡分圧を P_e とすると成長速度 R_g は以下のように表される[8]。ただし K_g は物質移動係数、 ΔP は原料成分の供給分圧と結晶表面での平衡分圧の差を表している。

$$R_g = K_g (P^0 - P_e) = K_g \Delta P \quad (2.4)$$

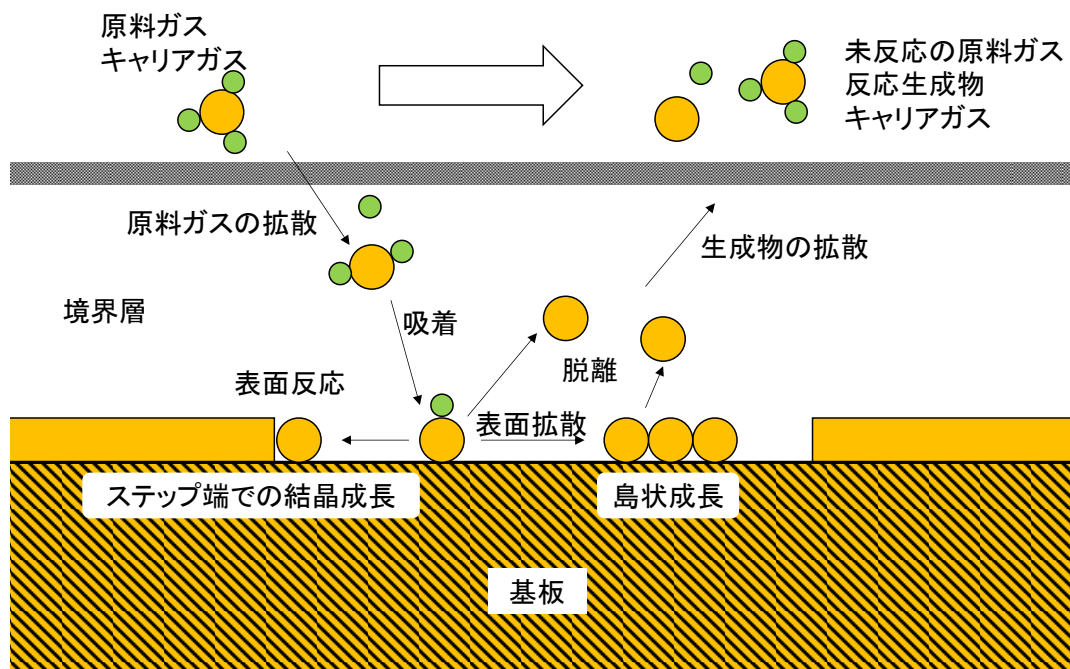


図 2.1 気相成長に関わる諸過程[7]

図 2.2 は OVPE 法での 1100°C での成長速度と Ga_2O の供給分圧の関係を示したグラフである[9]。 Ga_2O 分圧に比例して成長速度が向上している。このことから OVPE 法では Ga_2O 供給律速であることがわかる。

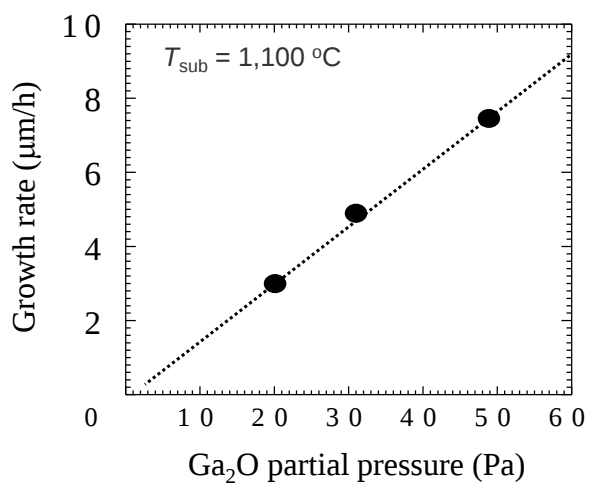


図 2.2 成長速度の Ga_2O 分圧依存性[6]

2.4 OVPE 法における成長面制御と混入酸素濃度の低減

OVPE 法では原理的に長時間の連続成長が可能であるという利点があるが、酸化物原料を用いるために結晶中への酸素の取り込みは HVPE 法と比べて高い値となっている。GaN 結晶中では酸素不純物はドナーとしての働きを示す[10]。このため、導電性を制御するためには酸素濃度の低減が重要となる。本節では、成長面の制御による酸素濃度の低減とその課題について述べる。

トらは高アンモニア分圧下で結晶を成長することで、低 NH_3 分圧下で出現していた(10-11)の出現を抑制し、c 面を平坦に成長することで、酸素濃度が $2.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の結晶を成長することに成功した[11]。図 2.3 は成長速度を $12 \text{ }\mu\text{m/h}$ とし、 NH_3 を変化させた際の表面モルフォロジーの変化を示している。低 NH_3 分圧と比べて高 NH_3 分圧ではピットの出現が抑えられたことが分かる。図 2.4 はその時の酸素濃度の NH_3 分圧依存性である。ここでのポイントは、GaN 結晶への酸素の取り込みは窒素原子と置換して起こるため[12]、成長面の依存性が強くあることであった。

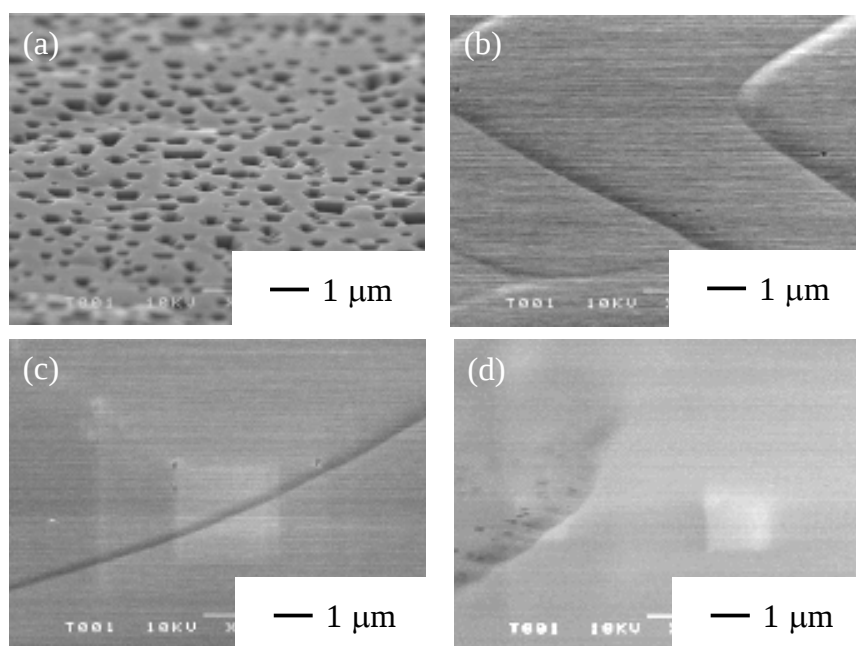


図 2.3 1200°C、 NH_3 分圧(a)17 Pa、(b)34 Pa、(c)50 Pa、(d)83 Pa で得られた成長結晶の鳥瞰 SEM 像[11]

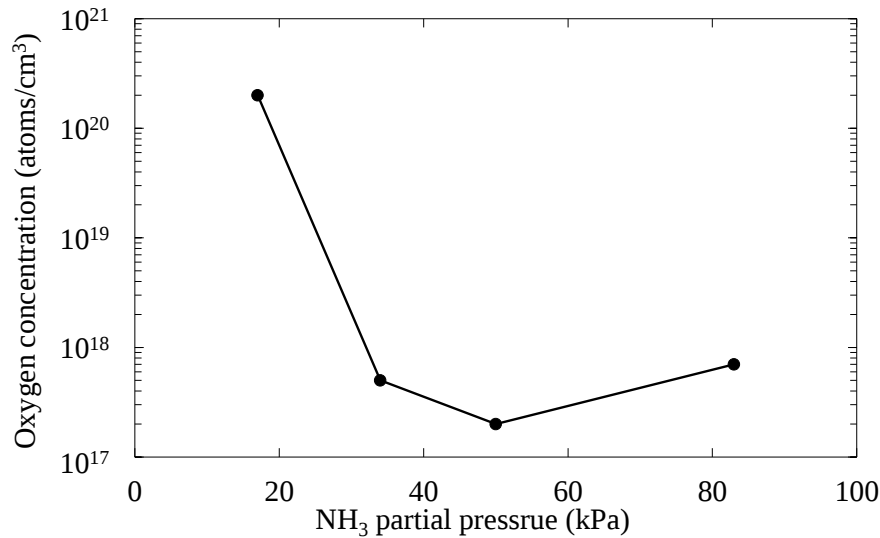


図 2.4 酸素濃度の NH₃ 分圧依存性[11]

図 2.5 は SIMS による酸素濃度の面内分布の測定結果である。光学顕微鏡写真で示す 100 μm 角の領域で酸素濃度を分析している。酸素濃度の分布は次のようになっていた。表 2.1 に示すように c 面が平坦に成長している箇所では酸素濃度が低く、酸素濃度は検出限界の $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ を下回っていた。一方で(10-11)が出現しているエリアでは酸素が $3 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ と高濃度に取り込まれていた。図 2.6 は c 面が平坦に成長した領域の酸素濃度の深さ方向依存性を示す。種基板と成長層の界面では酸素濃度が高いが、成長層中の酸素濃度は検出限界の $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ を下回っており、c 面を平坦に成長することで酸化物原料を用いている場合でも酸素濃度が低減できることを示している。界面での高酸素濃度の原因については、詳細は明らかではないが、成長初期の核発生の際に(10-11)などの高指数面が出現しているためだと考えられている。

(10-11)では酸素を高濃度に取り込み、(0001)では酸素の取り込みが抑えられた原因は以下のように考えられている。GaN 結晶はウルツ鉱構造を取るため、図 2.7 に示すように c 面上では吸着した原子は窒素サイトで 1 本のボンドしか形成できないが、(10-11)では 3 本のボンドを形成する[13]。そのため、(10-11)に吸着した酸素原子は強固な結合を形成するために結晶表面から脱離することができずに結晶中に取り込まれる。

このように OVPE 法では酸化物原料ガスを用いているにもかかわらず低酸素濃度結晶の成長が可能である。しかしながら酸素濃度が $2.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の結晶の成長速度は 12 $\mu\text{m/h}$ であり、100 $\mu\text{m/h}$ を超える HVPE 法の成長速度と比べて 1 桁程度遅いため、バルク成長には十分な成長速度ではない。

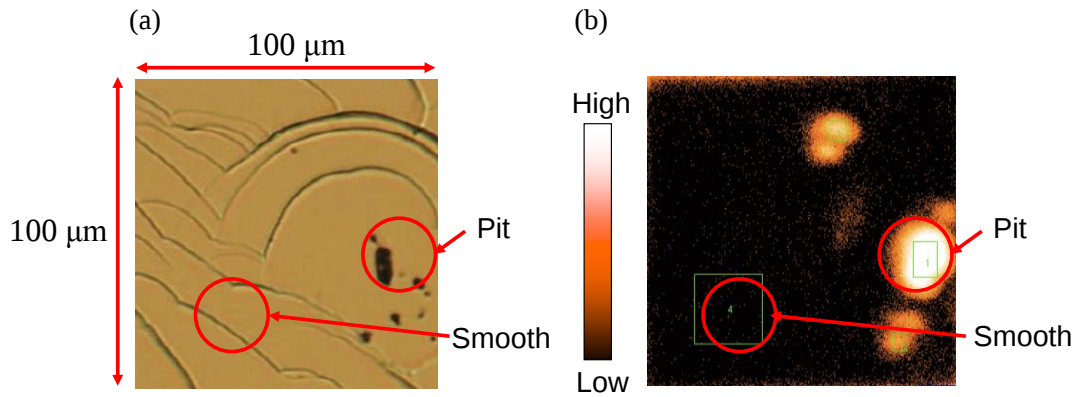


図 2.5 (a)酸素濃度分布図及び(b)分析後の顕微鏡写真[11]

表 2.1 平坦領域及びピットでの酸素濃度[11]

Area	Smooth	Pit
Oxygen concentration (atoms/cm ³)	$<1.0 \times 10^{17}$ (Detection limit)	3×10^{22}

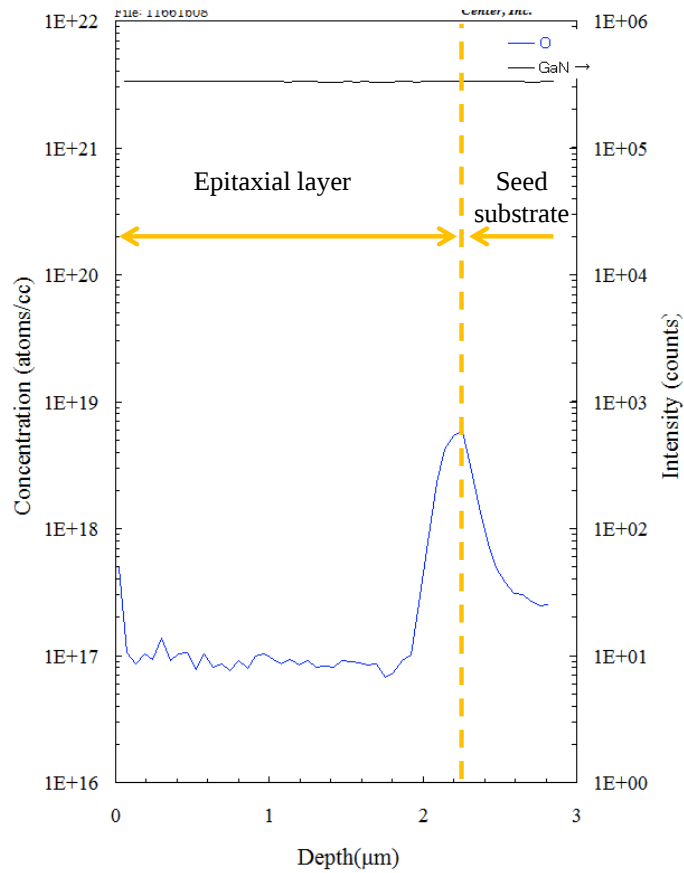


図 2.6 低酸素濃度領域の酸素濃度の深さ依存性[11]

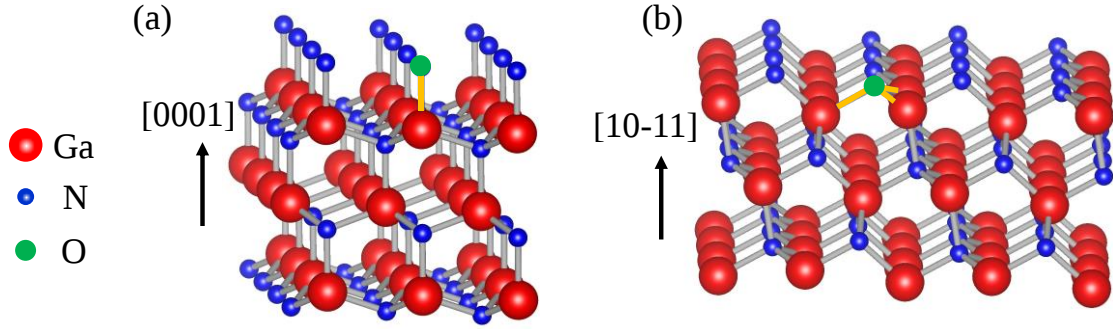


図 2.7 (a)(0001)面及び(b)(10-11)での理想表面と吸着酸素原子

2.5 OVPE 法における高温成長

OVPE 法では原料部において粉末の Ga_2O_3 を還元し、 Ga_2O ガスを生成する。得られた Ga_2O ガスをキャリアガスにより成長部へ輸送しアンモニアと反応させることで GaN 結晶を種基板へ成長させる。2.2 節で示したように、OVPE 法は Ga_2O ガスと NH_3 ガスを用いる CVD 法であるといえる。本節では、熱力学的知見から OVPE 法及び HVPE 法を考察し、HVPE 法と比べて OVPE 法では高温成長が可能な理由を述べ、さらに OVPE 法での高温成長の効果を述べる。

図 2.8 は HVPE 法と OVPE 法での GaN 生成反応の平衡定数の温度依存性である。図 2.8 では縦軸に平衡定数を対数で表し、横軸に温度の逆数をとってある。エンタルピー及びエントロピーのフィッティング関数は文献[14,15]を参照した。下記式において $G(P,T)$ は圧力 P 、温度 T におけるギブスの自由エネルギーを、 $G^0(P^0,T)$ はギブスの標準自由エネルギーを、 $H(T)$ 及び $S(T)$ はそれぞれ温度 T におけるエンタルピー及びエントロピーを表す。 R は気体定数、 T は絶対温度を表す。 ϕ 及び ϕ_k はフィッティング係数である。

$$G(P,T) = G^0(P^0,T) + \int_{P^0}^P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP = G^0(P^0,T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

$$G^0(P^0,T) = H(T) - T \cdot S(T)$$

$$H(T) = H(298K) + T \left(\phi + \sum_{k=-2}^3 k \phi_k x^k \right)$$

$$S(T) = \phi(1 + \ln x) + \sum_{k=-2}^3 (k+1) \phi_k x^k, \left(x = \frac{T}{10^4} \right)$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$$

また、上記式を整理すると生成ギブスエネルギー G^0 は次のように表すことができる。

$$G^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + fT^{-1} + gT \ln T \quad (2.5)$$

上記式における標準生成ギブスエネルギーの各分子のフィッティングパラメータ a, b, c, d, e, f, g は文献を参照した[16,17]。フィッティングパラメータは付録にまとめる。

HVPE 法及び OVPE 法の GaN 生成の反応式はそれぞれ以下の式 (2.5)及び(2.6)で表される[6,18]。

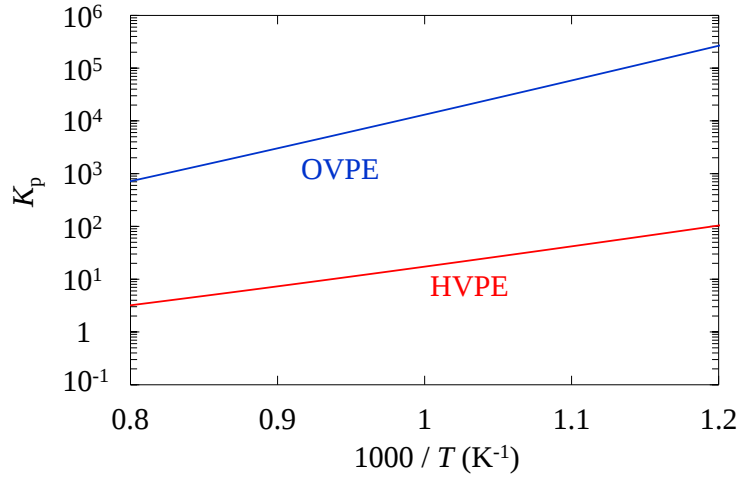
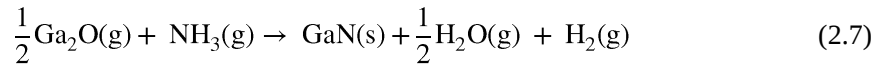


図 2.8 OVPE 法及び HPVE 法での GaN 生成反応の平衡定数 K_p の温度依存性

温度の増加とともに HVPE、OVPE 法ともに平衡定数は小さくなっていく。このことは高温ほど成長の駆動力が低下していくことを示している。しかしながら、OVPE 法では HVPE 法と比べて高温においても反応の平衡定数は 2 桁以上大きな値となっている。このため、OVPE 法では HVPE 法と比べて高温においても GaN 結晶の成長が期待できる。実際に OVPE 法では HVPE 法と比べて高い温度での成長が試みられている。HVPE 法では 1000~1100°C 程度での成長の報告が多いが[19,20]、OVPE 法では 1150~1250°C での GaN 結晶の成長が行われている[6,11,21]。OVPE 法における高温成長の効果として以下の 2 点が挙げられる。

(1) 成長温度の増加とともに c 面が平坦に成長する最大の成長速度が増加する。

(2) 成長温度の増加とともに結晶中の酸素濃度が低減する。

図 2.9 は成長速度と成長温度及び表面モルフォロジーの関係をまとめたものである[21]。各温度で成長速度が増加していくと平坦な成長面からピットが現れた荒れた面になり、さらに成長速度を増加させると表面に多結晶が出現する。この際の閾値となる成長速度は成長温度の増加とともに増加していく。高温では c 面が平坦に成長することから、2.3 節で述べたように酸素濃度が低減していく。

しかしながら、成長速度の増加とともに表面平坦性が悪化し、多結晶が発生することと、結晶中の酸素濃度が増加していくことから、HVPE で報告されているような高速成長の実現には至っていない。

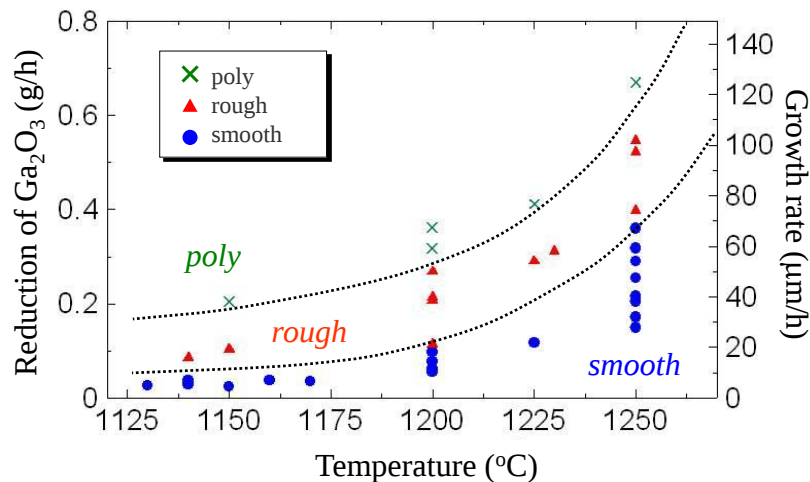


図 2.9 OVPE 法での各成長速度及び温度における表面モルフォロジー (×: 多結晶、△: 荒れ、○: 滑らか) [21]

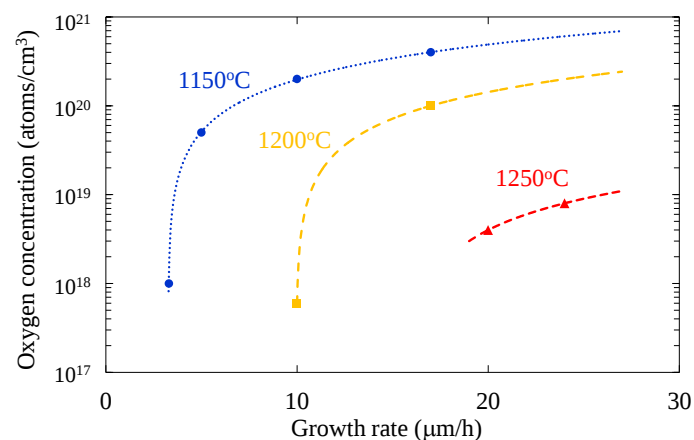


図 2.10 OVPE 法での成長速度と含有酸素濃度の関係[21]

2.6 OVPE 法における多結晶発生モデル

このように OVPE 法では高温成長により高品質結晶の高速成長が期待できるが、成長速度の増加とともに表面平坦性が悪化し、多結晶が発生することから、HVPE で報告されているような高速成長の実現には至っていない。また、OVPE 法では多結晶の発生箇所が特定できていない。図 2.11 は多結晶発生概念図を示したものである。多結晶が発生する原因として以下の 2 つが考えられる。

- (1) 気相中及び反応炉の炉壁などでの発生した多結晶の飛散により基板上へ多結晶が付着
- (2) 結晶表面でのマイグレーションに対して駆動力が高く多結晶が発生

そのため、まず多結晶発生の原因を切り分ける必要がある。第 3 章では基板上へ多結晶が発生する原因が、気相中や炉壁での核発生由来なのか、結晶表面での核発生が原因となっているのかを切り分けるために、ダングリングボンド密度が小さくマイグレーションが促進され[22]、成長の駆動力が高い場合でも種基板表面での多結晶の発生が抑制できると考えられる無極性面基板を用いて成長する。

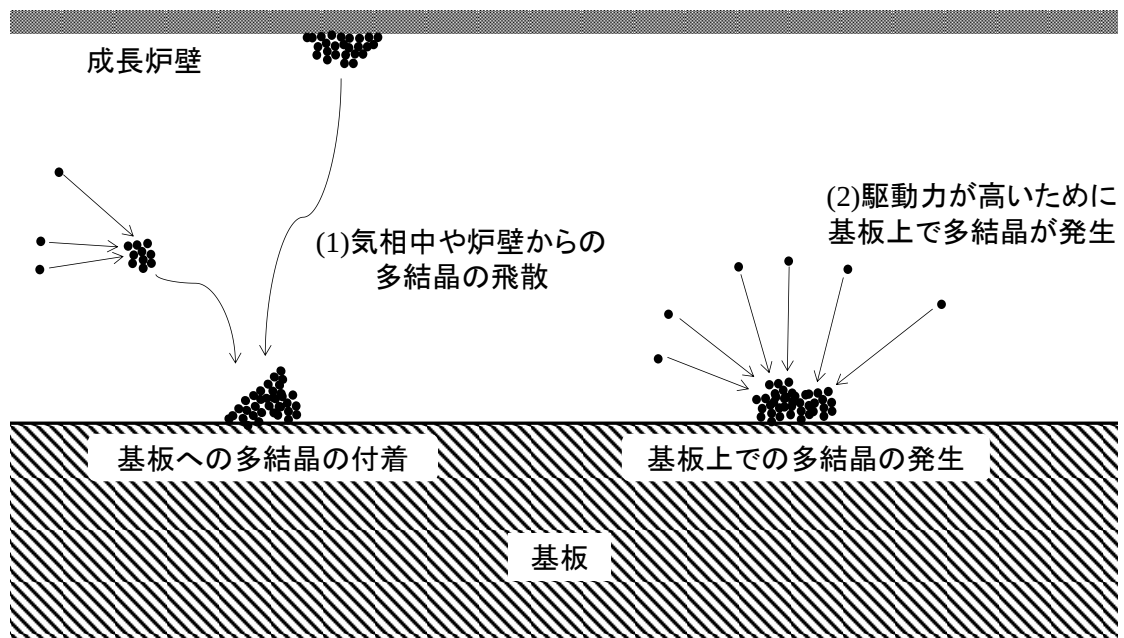
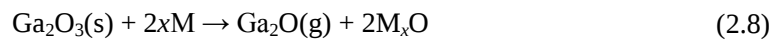


図 2.11 多結晶発生概念図

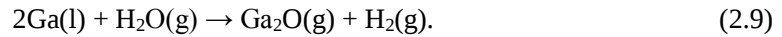
2.7 酸素濃度低減に向けた考察

OVPE 法では c 面を平坦に成長することで結晶中への酸素の取り込みを抑制できることがわかっている[11]。しかしながら、成長速度を増加させた場合には平坦な結晶を成長しても結晶中への酸素の取り込みが増加する。この原因として、現状の Ga_2O ガス生成法における副生成物の H_2O ガスの生成量の増加が挙げられる。

2.3 節において述べたように OVPE 法では高速成長のために駆動力を増加させるためには Ga_2O の供給分圧を増加させる必要がある。 Ga_2O の生成反応は Ga_2O_3 粉末を還元する反応は次のとおりになっている。下記式で M は還元剤である。



還元剤によらず Ga_2O が発生する量の 2 倍の酸化物ガスが発生する。そのため、高速成長時には低速成長時と比べて、 GaN 結晶成長雰囲気は酸化ガスの量が大きく増える。そのため、出発原料として Ga_2O_3 を用いる場合は高速成長時の酸素濃度の低減が困難となると考えられる。そこで、第 4 章では、 Ga を出発原料として H_2O で酸化することで Ga_2O ガスを生成し、 NH_3 と反応させることによる GaN 結晶の成長に取り組む。下記式(2.8)はその際の原料部での Ga_2O ガスの合成反応である。



供給する H_2O がすべて Ga_2O の生成に使用されれば、成長部への Ga_2O 以外の酸化物ガスの導入を防ぐことができ、酸素濃度の低減が期待できる。これまで、上記反応を応用した GaN 結晶の成長は報告されておらず、第 4 章では上記原料ガス供給法を用いて GaN 結晶の成長を目指すものとする。

2.8 まとめ

本章では、OVPE 法における原料ガスである Ga_2O ガスの生成法および OVPE 法を用いた GaN 結晶の成長についてまとめた。OVPE 法では Ga 源として Ga_2O を用いて N 源として NH_3 を用いる。この反応では HVPE 法で生成する NH_4Cl のような固体の副生成物は生成しない。このため、原理的に長時間の連続成長が可能である。OVPE 法では原料部で Ga_2O を生成するが、 Ga_2O_3 を H_2 で還元して Ga_2O ガスを生成する方法では還元剤の H_2 がほとんど反応せずに成長部へ流入することで成長雰囲気を還元雰囲気にすることが出来る。そのため炭素熱還元法と比べて混入酸素濃度の低い結晶の成長が期待できる。さらに、成長面を平坦にすることで酸化物原料を用いているにもかかわらず、酸素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 程度の低酸素濃度結晶の成長が可能であることがわかっている。また、熱力学解析から GaN

生成反応の平衡定数を計算したところ OVPE 法は HVPE 法と比べて平衡定数が高温においても大きいため、HVPE と比べて高温での成長が期待できる。実際に OVPE 法では高温においても GaN 結晶の成長が可能であることがわかっており、高温成長により低酸素濃度の高速成長が期待できる。このように OVPE 法は高温で長時間の成長・高温成長が期待できるため、高品質なバルク GaN 結晶の成長に有用であると考えられる。

しかしながら、OVPE 法には以下の 2 つの課題がある。

(1) 高速成長時に多結晶が発生するため、単結晶の成長速度が遅い

(2) 成長速度の増加とともに酸素濃度の取り込みが増加する

1 つ目の問題に対して、第 3 章ではまず無極性面基板上へ成長することで多結晶発生の原因を特定した。得られた知見を基に c 面高温成長することで高速成長を試みる。

2 つ目の問題に対しては、第 4 章で原料ガスとともに発生する H_2O が結晶中の酸素濃度の増加に寄与していると考え、Ga と H_2O から Ga_2O ガスを生成する、新たな原料ガス合成プロセスを用いて GaN 結晶の成長に取り組む。

参考文献

- [1] S. Porowski and I. Gregory, J. Cryst. Growth, 178 (1997) 174.
- [2] T. Yoshida, Y. Oshima, K. Watanabe, T. Tsuchiya, and T. MISHIMA, Phys. Status Solidi C 8 (2011) 2110.
- [3] A. Miura, S. Shimada, and T. Sekiguchi, J. Cryst. Growth 299 (2007) 22.
- [4] A. Miura, S. Shimada, T. Sekiguchi, M. Yokoyama, and B. Mizobuchi, J. Cryst. Growth 310 (2008) 530.
- [5] P. Konkapaka, B. Raghathamachar, M. Dudley, Y. Makarov, and M. G. Spencer, J. Cryst. Growth 289 (2006) 140.
- [6] M. Imade, H. Kishimoto, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki, and Y. Mori, J. Cryst. Growth 312 (2010) 676.
- [7] 中嶋一雄, ” エピタキシャル成長のメカニズム” , (共立出版社 2002) p.102
- [8] 瀬瀬明伯, 関壽, 日本結晶成長学会誌, 25 (1998) 81.
- [9] 今出完, 川原実, 川村史朗, 吉村政志, 森勇介, 佐々木孝友, 2008年春季応用物理学関係連合講演会, 27a-B-5
- [10] B-C. Chung and M. Gershenzon, J. Appl. Phys. 72 (1992) 651.
- [11] Y. Bu, M. Imade, H. Kishimoto, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Kitaoka, M. Isemura, and Y. Mori, J. Cryst. Growth 327 (2011) 89.
- [12] C. Wetzel, T. Suski, J. W. Ager III., E. R. Weber, E. E. Haller, S. Fischer, B. K. Meyer, R. J. Molnar, and P. Perlin, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 3923.
- [13] S. C. Cruz, S. Keller, T. E. Mates, U. K. Mishima, and S. P. DenBaars, J. Cryst. Growth 311 (2009) 3817.
- [14] L. V. Gruvich, I. V. Veyts, and Ch. B. Alcock, “*Thermodynamic properties of individual substances*” Fourth edition, Hemisphere Publishing Corporation, New York (1989)
- [15] I. N. Przhevalskii, S. Y. Karpov, and Y. N. Makarov, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 3, 30 (1998).
- [16] N. Przhevalskii, S. Y. Karpov, and Y. N. Makarov, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 3, 30 (1998)
- [17] D. P. Butt, Y. Park, T. N. Taylor, J. Nuc. Mater. 264 (1999) 71.
- [18] K. Naniwae, S. Itoh, H. Amano, K. Itoh, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, J. Cryst. Growth 99 (1990) 381.

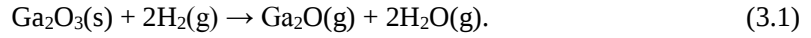
-
- [19] N. Liu, J. Wu, W. Li, R. Luo, Y. Tong, and G. Zhang, *J. Cryst. Growth* 388 (2014) 132.
- [20] T. Sato, S. Okano, T. Goto, T. Yao, A. Sato, and H. Goto, *Phys. Status Solidi C* 10 (2013) 359.
- [21] M. Imade, Y. Bu, T. Sumi, A. Kitamoto, M. Yoshimura, M. Isemura, and Y. Mori, *J. Cryst. Growth* 350 (2012) 56.
- [22] T. Paskova, P. P. Paskov, E. Valcheva, V. Darakchieva, J. Birch, A. Kasic, B. Arnaudov, S. Tungasmita, and B. Monemar, *Phys. Status Solidi A* 201 (2004) 2265.

第3章 OVPE 法における GaN 結晶の高速成長

3.1 はじめに

GaN は優れた物性を持つことから、LED などの発光デバイスへ実用化が進んでいる。しかし現状の GaN デバイスはサファイアなどの異種基板上へ作製されているため、デバイス層には転位が多く残存している[1,2]。そのため、デバイス用基板として高品質な単結晶を用いる必要がある。HVPE 法は最高で 2.1 mm/h の高速成長が可能であり[3]、5 mm 程度の厚膜 GaN 結晶の成長例もあるが[4,5]、固体の副生成物 NH_4Cl が排気系を詰まらせるためにバルク成長が困難である。OVPE 法は固体の副生成物が生成されないことから原理的に長時間成長が可能であり[6,7]、バルク化に有利であるだけでなく、高品質結晶の成長に有利となる高温成長が可能である[8]。これらの特徴から OVPE 法は高品質バルク GaN 結晶の成長に有利な方法と考えられる。しかし、成長速度が $71 \mu\text{m/h}$ と遅いために改善が必要である。

OVPE 法における Ga_2O ガスの生成法は Ga_2O_3 を炭素で還元する方法[6]、 H_2 で還元するものがあるが[9]、本章では以下の式で表される H_2 を用いて還元する方法を用いた。



OVPE 法で高速成長が実現できていない理由として、高速成長のために Ga_2O 分圧を増加させると結晶表面で多結晶が発生することが挙げられる[8]。しかしながら、多結晶が炉壁や気相反応によって核生成した多結晶に由来するのか、結晶表面でのマイグレーションが成長の駆動力に対して不十分なため発生するのか原因が特定できていなかった。ところで、GaN 結晶は図 3.1 に示すように六方晶構造をとっておりウルツ鉱構造を有する。m 面、a 面、c 面でのダングリングボンド密度 N_m, N_a, N_c は a 軸の長さ $L_a=3.18 \text{ \AA}$ 及び c 軸の長さ $L_c=5.18 \text{ \AA}$ を用いるとそれぞれ以下のように求まる[10]。

$$N_m = \frac{1}{L_a L_c} = 6.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$$

$$N_a = \frac{1}{\frac{\sqrt{3}}{2} L_a L_c} = 7.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$$

$$N_c = \frac{1}{\frac{\sqrt{3}}{2} L_a^2} = 1.14 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$$

m 面では $6.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, a 面では $7.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, c 面では $1.14 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ であり c 面と比べて m 面及び a 面では小さい。ダングリングボンド密度が小さいほど表面での Ga の拡散距離が長くなると考えられ[11]、無極性面 GaN 結晶の成長では c 面と比べて多結晶の出現が抑制されることが期待できる。

そこで、まず OVPE 法において無極性面 GaN 結晶の成長を行った。OVPE 法では成長結晶の成長速度、結晶品質に Ga_2O 分圧、 NH_3 分圧、成長温度が大きく影響することが c 面成長ではわかっており、無極性面成長でこれらの成長条件が成長速度及び結晶品質に与える影響の調査を行った。実験の結果、無極性面成長においても c 面と同様に高温・高アンモニア分圧で高品質な結晶の高速成長が期待でき、c 面と同様の条件で成長できることがわかった。次に、c 面と m 面を同時に成長させ比較を行ったところ m 面上での成長では c 面上での成長と比べて高 Ga_2O 分圧で成長させた際に多結晶の発生の抑制が確認でき、c 面と比べて高速成長が期待できることがわかった。このことから c 面で見られた多結晶の発生が炉壁や気相反応由来の多結晶ではなく、結晶表面でのマイグレーションが不十分なために多結晶が発生していることがわかった。しかしながら無極性面成長により得られた結晶中の酸素濃度は c 面と比べて $10 \sim 10^2$ 倍高濃度であった。そこで、酸素濃度の低減が期待できる c 面でマイグレーションを促進するため、高温成長に取り組んだ。c 面においても高温でマイグレーションを促進することで多結晶の発生を抑制することができ、成長速度 $300 \text{ } \mu\text{m/h}$ を達成した。

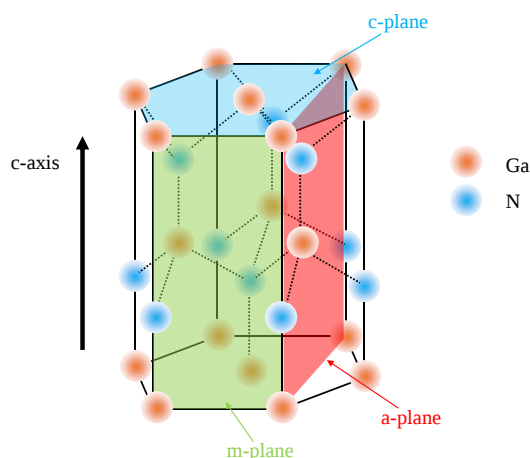


図 3.1 GaN 結晶の結晶構造

3.2 無極性面 GaN 結晶の成長

3.2.1 実験手順

実験は横型石英管反応炉を用いて行った。図 3.2 は装置外観の写真であり、装置の概略図は図 3.3 に示す。 $\text{Ga}_2\text{O}_3(4\text{N})$ を充填したモリブデンボートをタングステンチューブ内へ入れ、原料部に設置した。 Ga_2O_3 は $\text{H}_2(6\text{N})$ で還元され Ga_2O ガスが生成し、成長部で $\text{NH}_3(3\text{N})$ と反応して GaN を生成する。種基板には r 面サファイア上に a 面 GaN 薄膜が形成された基板もしくは a 面 GaN 自立基板、m 面 GaN 自立基板を用い、育成部に設置されたモリブデン製の基板ホルダーへ固定した。

育成のタイムダイアグラムを図 3.4 に示す。育成の前に石英管内及びタングステンチューブ内に N_2 ガス(5N)を流しパージを行った。その後、30 分間で原料部温度、育成部温度をそれぞれの設定温度まで昇温した。昇温開始の際には原料部へは 400 sccm の N_2 を供給し、 NH_3 ラインへは 1500 sccm の N_2 を供給した。育成部の温度が 500°C となったときに GaN の分解を抑えるために 500 sccm の NH_3 (3N)の供給を開始した。育成部の温度が設定温度に達した後、 NH_3 ラインの総流量を 2500 sccm とし、 NH_3 濃度を 20~100%として N_2 で希釈して供給した。さらに、原料部に 100 sccm の H_2 ガス(6N)を供給することで、 Ga_2O ガスを生成し、育成を開始した。60 分の育成終了後に水素の供給を停止し、 NH_3 ラインの NH_3 流量を 500 sccm とし、降温を開始した。成長結晶の分解を抑えるために育成部の温度が 800°C 以下になるまで NH_3 を供給した。降温後に Ga_2O_3 の充填された原料ボートの重量を測り実験前後の重量差から生成された Ga_2O の量を計算した。成長した GaN 結晶の成長速度とモフォロジーは SEM を用いて、不純物濃度は SIMS により、結晶性は X 線ロッキングカーブ半値幅から評価した。X 線ロッキングカーブ半値幅は図 3.5 に示すように X 線入射させ c 軸のチルト成分、と c 軸のツイスト成分を測定し、評価を行った。

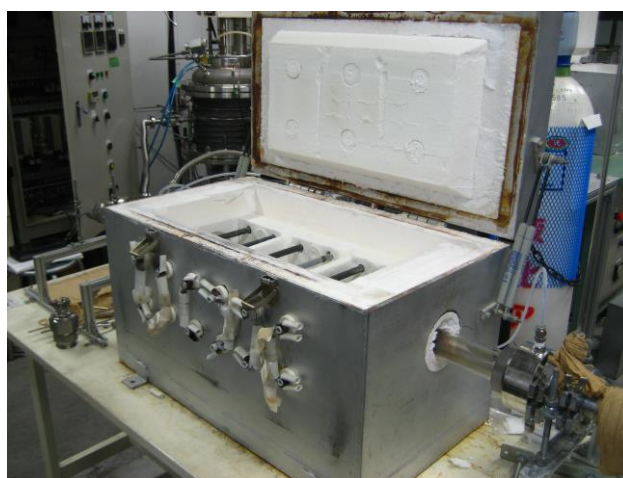


図 3.2 結晶成長炉外観写真

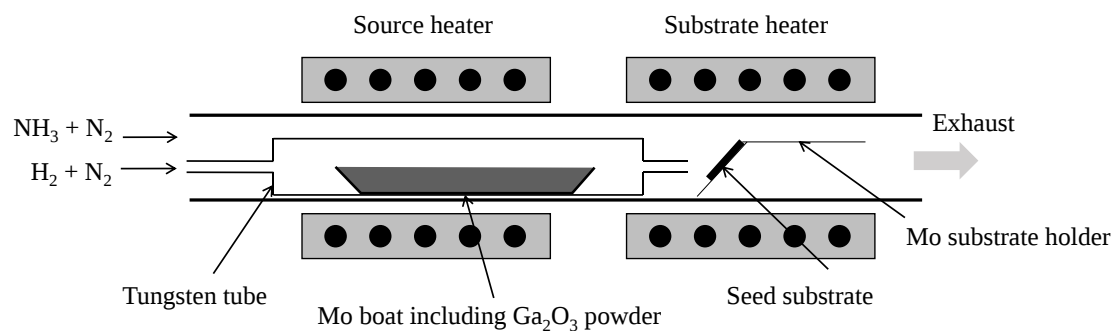


図 3.3 GaN 結晶成長装置概略図

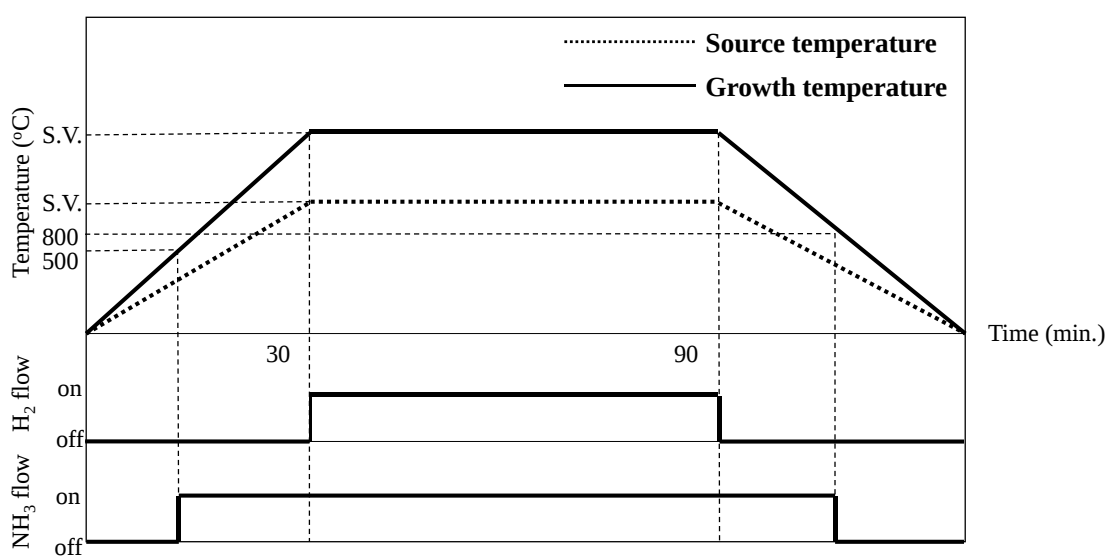


図 3.4 育成のダイアグラム

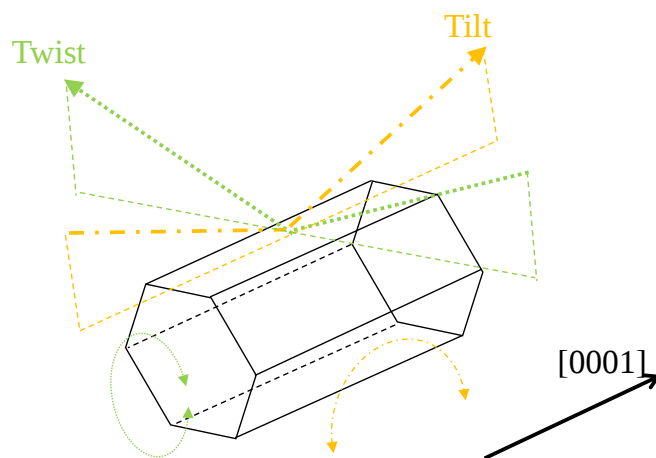


図 3.5 X 線ロッキングカーブ測定時の X 線入射方向と結晶方位の関係

3.2.2 実験条件

a 面 GaN 結晶成長への NH_3 分圧及び Ga_2O 分圧が与える影響を調べる実験をそれぞれ表 3.1、表 3.2 に示す条件で、m 面 GaN 結晶成長への Ga_2O 分圧が与える影響を調べる実験を表 3.3 に示す条件で行った。a 面 GaN 結晶成長の NH_3 分圧依存性の調査では 1250°C では成長速度を増加させるために 1200°C とくらべて原料温度を上昇させて Ga_2O の供給量を増加させた。また、 NH_3 分圧依存性では r 面サファイア上に膜厚 $2\text{ }\mu\text{m}$ の a 面 GaN 薄膜が作製された基板を、 Ga_2O 分圧依存性では a 面、m 面 GaN 自立基板を種基板として用いた。種基板の X 線ロックイングカーブカーブ半値幅は、r 面サファイア上 a 面 GaN 薄膜基板ではチルト成分 $1152\sim 1706\text{ arcsec}$ 、ツイスト成分 $1433\sim 1742\text{ arcsec}$ であり、a 面 GaN 自立基板はチルト成分 $24\sim 43\text{ arcsec}$ 、ツイスト成分 $24\sim 42\text{ arcsec}$ 、m 面 GaN 自立基板はチルト成分 $41\sim 81\text{ arcsec}$ 、ツイスト成分 $37\sim 71\text{ arcsec}$ であった。

表 3.1 a 面 GaN 結晶の NH_3 分圧依存性の成長条件

Source temperature ($^\circ\text{C}$)	Growth temperature ($^\circ\text{C}$)	NH ₃ Line		Ga ₂ O Line		Seed substrate
		NH ₃ (%)	Total flow rate (sccm)	H ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)	
840~960	1200~1250	20~100	2500	100	400	2 μm a-GaN on r-sapphire

表 3.2 a 面 GaN 結晶の Ga_2O 分圧依存性の成長条件

Source temperature ($^\circ\text{C}$)	Growth temperature ($^\circ\text{C}$)	NH ₃ Line		Ga ₂ O Line		Seed substrate
		NH ₃ (%)	Total flow rate (sccm)	H ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)	
840~1020	1200~1250	80	2500	100	400	Free-standing a-GaN substrate

表 3.3 m 面 GaN 結晶の成長条件

Source temperature ($^\circ\text{C}$)	Growth temperature ($^\circ\text{C}$)	NH ₃ Line		Ga ₂ O Line		Seed substrate
		NH ₃ (%)	Total flow rate (sccm)	H ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)	
840~960	1200	80	2500	100	400	Free-standing m-GaN substrate

生成された Ga_2O の分圧($P_{\text{Ga}_2\text{O}}$)は以下のように計算して求めた。式(3.1)で表される反応式より 1 モルの Ga_2O_3 が H_2 により還元されると 1 モルの Ga_2O が生成するため消費された Ga_2O_3 のモル数($n_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$)と生成された Ga_2O のモル数($n_{\text{Ga}_2\text{O}}$)が等しい。

$$n_{\text{Ga}_2\text{O}} = n_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = \frac{\Delta m_{\text{Ga}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Ga}_2\text{O}_3}} \quad (3.2)$$

ここで、 $\Delta m_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ は反応前後での Ga_2O_3 の重量変化量、 $M_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ は Ga_2O_3 の分子量 187.4 g/mol である。供給する全ガスの体積を V とし Ga_2O の分圧を供給分圧を $P_{\text{Ga}_2\text{O}}$ とすると気体の状態方程式から次の式が成り立つ。

$$P_{\text{Ga}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{Ga}_2\text{O}}RT}{V} \quad (3.3)$$

ここで R は気体定数、 T は絶対温度を表す。ところで、すべてのガスは混合されていると考え、それぞれのガスに対して気体の状態方程式が成り立ち、次の式が成り立つ。

$$P_i = \frac{n_iRT}{V} \quad (3.4)$$

ここで i はそれぞれのガス種であり、 Ga_2O の分圧は

$$P_{\text{Ga}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{Ga}_2\text{O}}RT}{\sum_i n_i} \sum_i P_i \quad (3.5)$$

本研究は常圧(1 atm)で行っている。そのため Ga_2O の分圧が求まる。

$$\sum_i P_i = 1 \text{ (atm)} \quad (3.6)$$

3.2.3 実験結果

表面モルフォロジー・成長速度と NH_3 分圧・ Ga_2O 分圧・温度の関係

図 3.6 は r 面サファイア上 a 面 GaN 薄膜基板上に得られた成長層の X 線回折の θ - 2θ スキャンのプロファイルである。 $2\theta = 57.7^\circ$ に強度の高いピークが見られた。 $\text{GaN}(11\text{-}20)$ の回折であり[12]、種基板上に a 面 GaN がエピタキシャル成長したことがわかった。また、 $2\theta = 25.5^\circ$ 及び $2\theta = 52.4^\circ$ に強度は低いもののピークが見られた。これらはそれぞれサファイア(10-12)及びサファイア(20-24)のピークである。種基板として r 面サファイア上 a 面 GaN 薄膜を用いており、成長層と種基板の合計の膜厚が薄いため、下地のサファイアからも回折ピークが得られた。

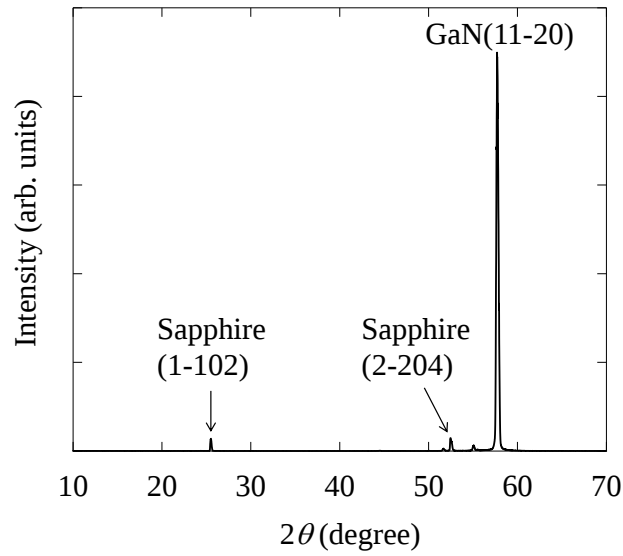


図 3. 6 r 面サファイア上 a 面 GaN 薄膜基板上に得られた成長層の X 線回折 θ - 2θ スキャンプロファイル

1250°C 成長速度 48 $\mu\text{m/h}$ で a 面自立基板上へ得られた成長層の X 線回折の θ - 2θ プロファイルは図 3.7 に示すように、 $2\theta = 57.8^\circ$ にピークが見られ、GaN(11-20)のピークと一致した。したがって、成長結晶は a 面 GaN 結晶であることがわかった。

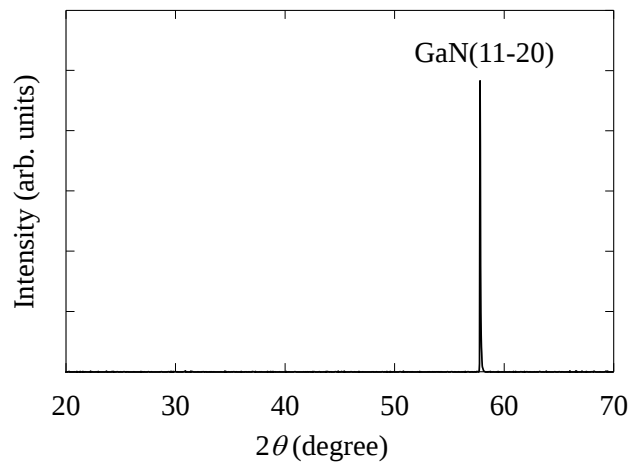


図 3. 7 a 面自立 GaN 基板上成長層の X 線回折 θ - 2θ スキャンプロファイル

図 3.8 は m 面自立 GaN 基板基板上へ得られた成長層の X 線回折 θ - 2θ スキャンのプロファイルを示しており、 $2\theta = 32.4^\circ$ 及び $2\theta = 67.8^\circ$ にピークが見られた。これらのピーク位置はそれぞれ GaN(10-10)及び GaN(20-20)のピーク位置と一致しており m 面 GaN 基板上へエピタキシャル成長したことがわかった。

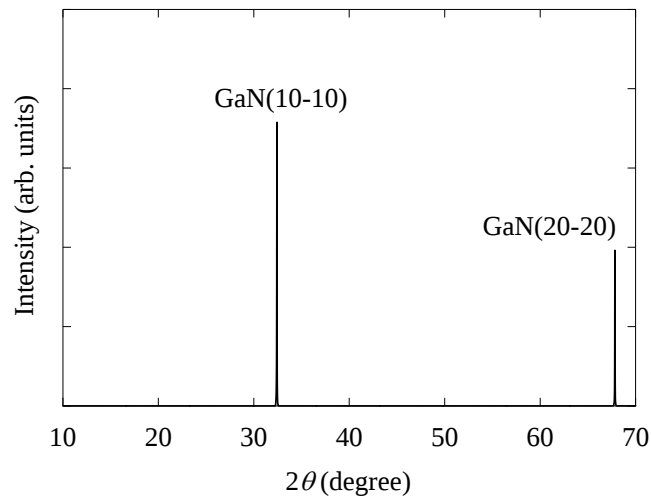


図 3.8 m 面基板上へ成長した成長層の X 線回折 2θ スキャンプロファイル

1200°C 及び 1250°C で得られた a 面結晶の表面モルフォロジーの NH_3 分圧依存性をそれぞれ図 3.9、図 3.10 に示す。図 3.9、図 3.10 より供給 NH_3 分圧が高い条件で成長した結晶では平坦となり、 NH_3 分圧が低い条件で成長した結晶ではピットが現れることがわかった。また、1250°C では溝が現れた。溝は図 3.11 に示す溝と GaN 結晶の方位の関係図から、[10-10]方向に出現していることがわかった。

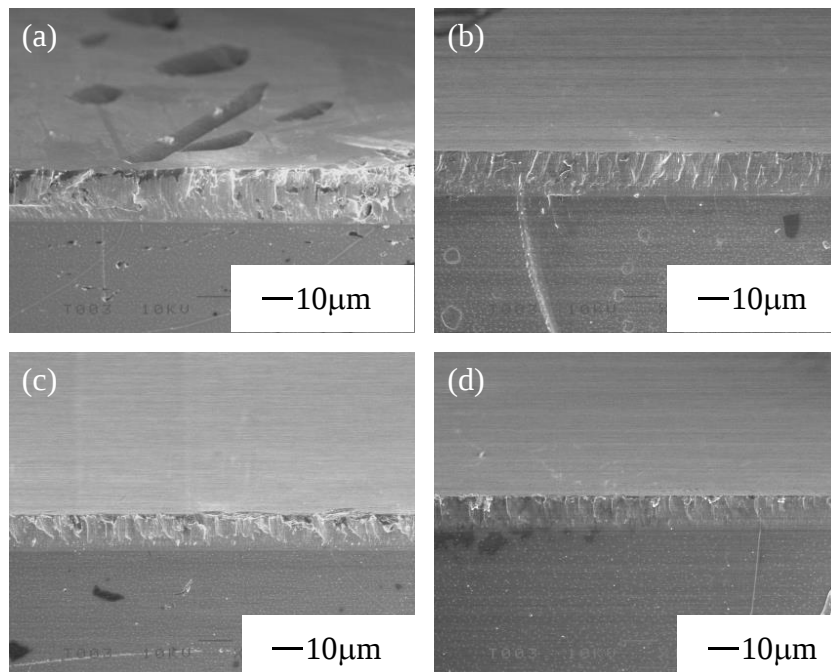


図 3.9 成長温度 1200°C、 NH_3 分圧(a)34 kPa, (b)51 kPa, (c)68 kPa, (d)84 kPa で r 面サファイア上 a 面 GaN 薄膜基板上に得られた結晶の鳥瞰 SEM 像

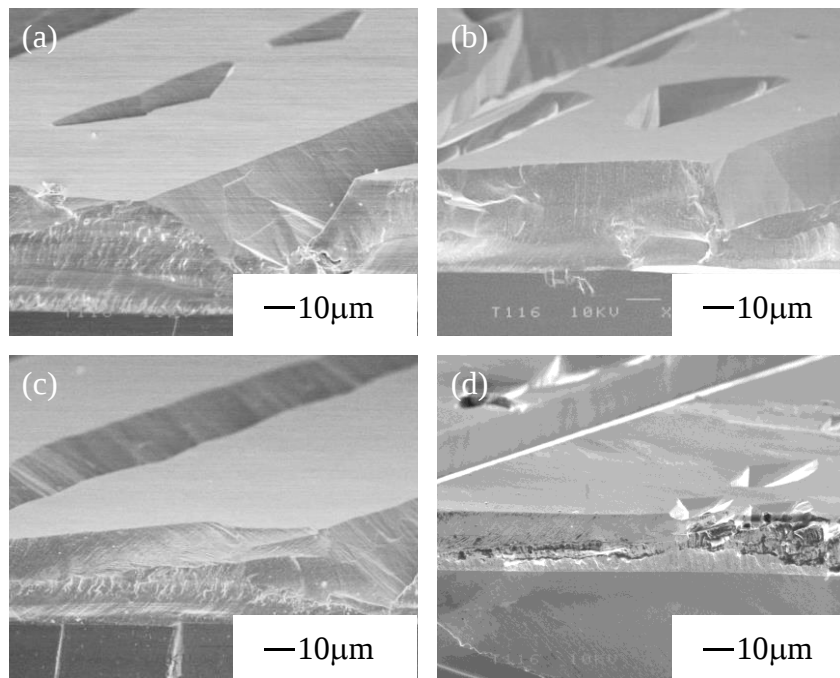


図 3.10 成長温度 1250°C、NH₃ 分圧(a)34 kPa, (b)51 kPa, (c)68 kPa, (d)84 kPa で r 面サファイア上 a 面 GaN 薄膜基板上に得られた結晶の鳥瞰 SEM 像

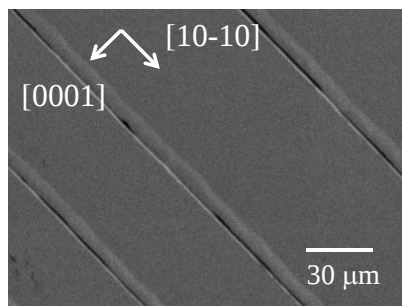


図 3.11 r 面サファイア上 a 面 GaN 薄膜基板上へ成長した結晶表面に現れた溝と GaN 結晶の方位

次に a 面成長における Ga₂O 分圧依存性の結果を示す。図 3.12、図 3.13 はそれぞれ 1200°C 及び 1250°C で得られた結晶の表面モルフォロジーである。a 面自立基板を種基板として用いた場合には 1200°C、1250°C とともに平坦な結晶が成長し、溝が出現しなかった。このことから OVPE 法では他の成長法で作製された種基板を用いる際には、自立基板を用いることが重要であることがわかった。詳細は考察で述べる。

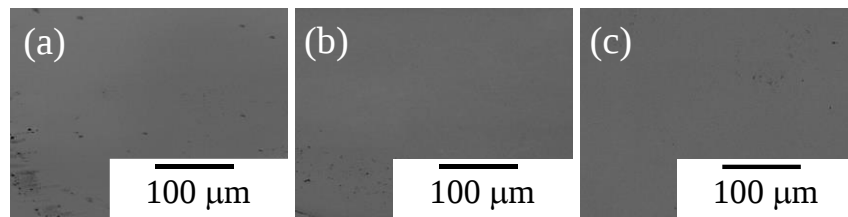


図 3. 12 成長速度(a)8 $\mu\text{m/h}$ 、(b)35 $\mu\text{m/h}$ 、(c)53 $\mu\text{m/h}$ で a 面 GaN 自立基板上で得られた結晶の SEM 像

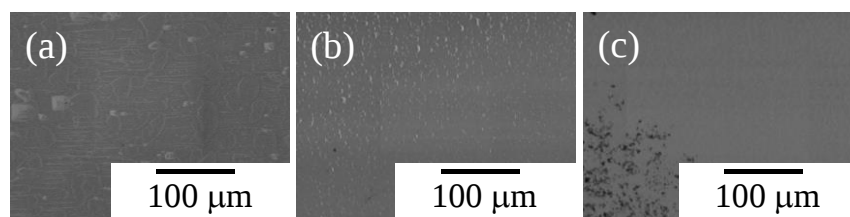


図 3. 13 成長速度(a)14 $\mu\text{m/h}$ 、(b)48 $\mu\text{m/h}$ 、(c)61 $\mu\text{m/h}$ で a 面 GaN 自立基板上で得られた結晶の SEM 像

図 3.14 は a 面 GaN の自立基板上へ 1200°C で成長した結晶の微分干渉顕微鏡像である。ピットが発生しているものの大部分の領域で平坦成長している。また、[0001]方向にストリエーションが発生している。MOVPE 法や HVPE 法においても[0001]方向のマイグレーションが[10-10]方向と比べて促進されるためにストリエーションが見られている[13,14]。OVPE 法においても[0001]方向のマイグレーションが[10-10]方向と比べて大きいと考えられる。

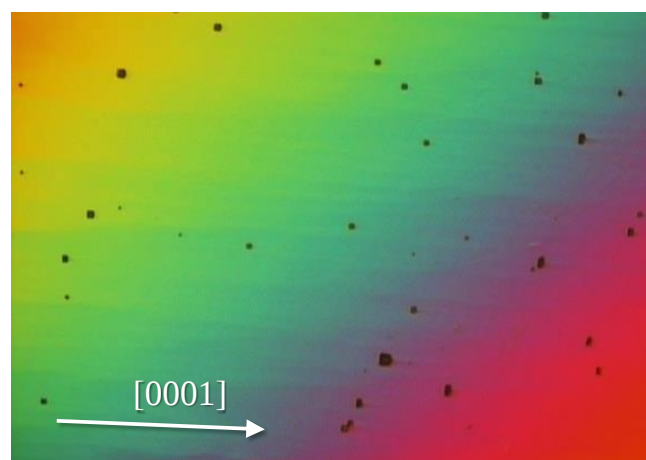


図 3. 14 a 面自立基板上へ温度 1200°C、成長速度 8 $\mu\text{m/h}$ で成長した結晶の微分干渉顕微鏡像

[0001]方向のマイグレーションが[10-10]方向とくらべて促進される理由として、最表面でのダングリングボンド密度が関係していると考えられる。GaN 結晶では N 原子へのダングリングボンドの密度が[10-10]方向では[0001]方向と比べて多くなっている。[0001]方向へは単位長さあたりのダングリングボンド密度は 6.1 nm^{-1} だが、[10-10]方向では 11.4 nm^{-1} であり[15]、吸着した Ga 原子は[10-10]方向とくらべて[0001]方向のマイグレーションが促進されることが考えられる。

成長層に出現したピットの SEM 像を図 3.15 に示す。各ファセット間の角度を調べた結果より、ピットは (10-10)、(01-10)、(11-22)および(11-2-8)から構成されていることが分かった。

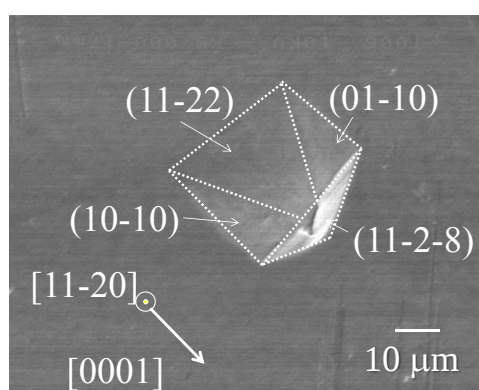


図 3.15 a 面 GaN 結晶に現れたピットの表面 SEM 像

m 面 GaN 自立基板上へ成長した結晶の鳥瞰 SEM 像を図 3.16 に示す。図 3.16 より Ga_2O 分圧が 27 Pa までの条件ではピットが現れなかったが、さらに Ga_2O 分圧を増加させるとピットが現れることがわかった。

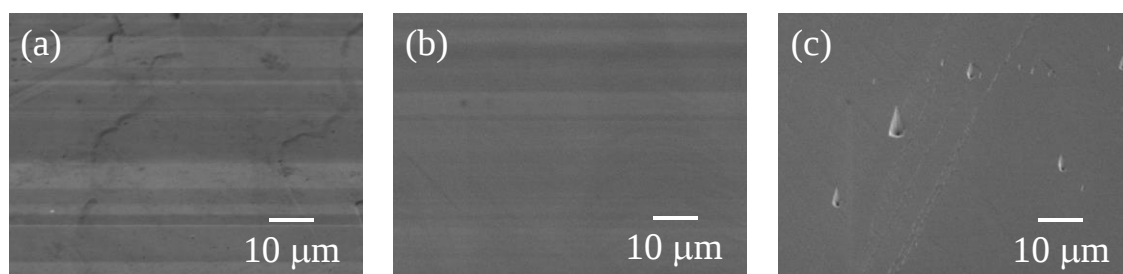


図 3.16 成長温度 1200°C 、 Ga_2O 分圧(a)6 Pa、(b)27 Pa、(c)34 Pa で成長した m 面 GaN 結晶の表面 SEM 像

成長速度の NH_3 分圧依存性

成長速度の NH_3 分圧依存性を図 3.17 に示す。 Ga_2O 分圧は 1200°C では 6 Pa、 1250°C では 10 Pa としているため、同一の NH_3 分圧下で 1250°C では 1200°C とくらべて成長速度が大き

い値となっている。図 3.17 から成長速度は NH_3 分圧の増加と共に低下することがわかった。成長速度は NH_3 分圧が 84 kPa のときに育成温度 1200°C では 7 $\mu\text{m/h}$ 、1250°C では 18 $\mu\text{m/h}$ となった。

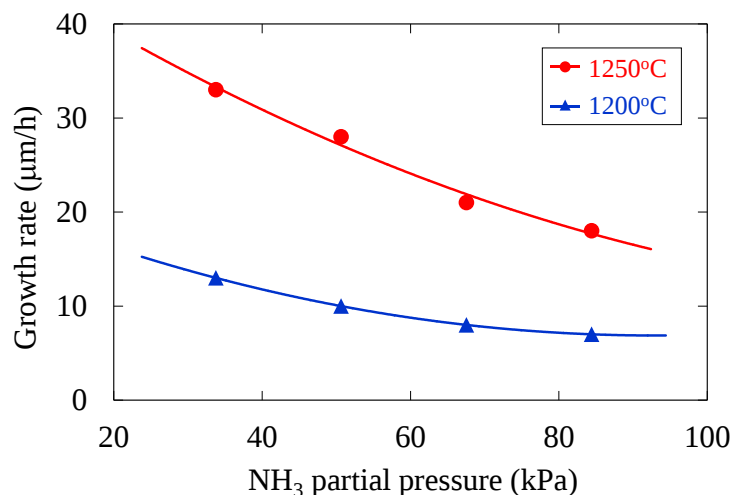


図 3.17 成長温度 1200°C かつ Ga_2O 分圧 6 Pa 及び成長温度 1250°C かつ Ga_2O 分圧 10 Pa での a 面 GaN 結晶の成長速度と NH_3 分圧の関係

成長速度の Ga_2O 分圧依存性

a 面 GaN 自立基板を用いて 1200°C 及び 1250°C で成長した結晶の成長速度の Ga_2O 分圧依存性及び m 面 GaN 自立基板を用いて 1200°C で成長した結晶の成長速度の Ga_2O 分圧依存性をそれぞれ図 3.18 及び図 3.19 に示す。a 面上へ成長した結晶、m 面上へ成長した結晶の成長速度は Ga_2O 分圧に比例しており原料供給律速であったことがわかった。

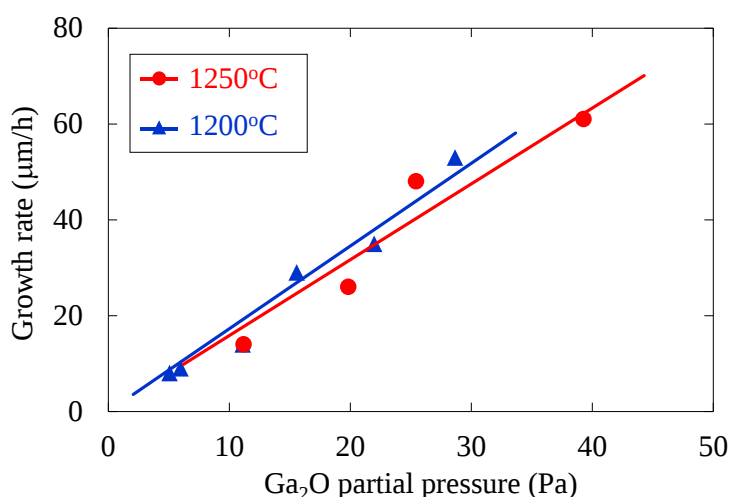


図 3.18 1200°C 及び 1250°C での a 面 GaN 結晶の成長速度の Ga_2O 分圧依存性

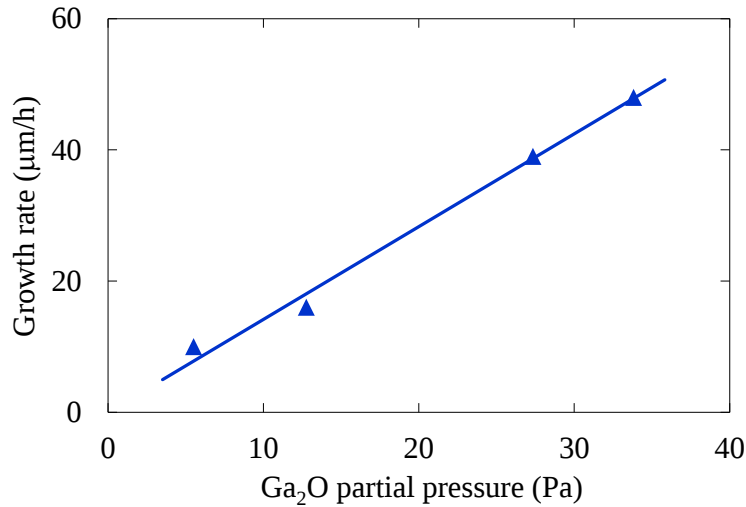


図 3.19 m 面 GaN 結晶の成長速度の Ga₂O 分圧依存性

供給する原料ガスの分圧が平衡分圧より十分高い際には原料供給律速となり成長速度と供給分圧、平衡分圧について以下の式が成り立つことが知られている[16]。

$$R_g = K_g(P_{\text{Ga}_2\text{O}} - P_{\text{Ga}_2\text{O}}^c) \quad (3.7)$$

上記式において R_g は成長速度、 $P_{\text{Ga}_2\text{O}}$ は供給した Ga₂O 分圧、 $P_{\text{Ga}_2\text{O}}^c$ は Ga₂O の平衡分圧を表し、 K_g は物質輸送係数を表す。1200°C 及び 1250°C においてグラフの傾きは同等であることから温度による物質輸送係数の変化は小さいものと考えられ、原料の利用効率は温度によらず、同等であると考えられる。

X 線ロッキングカーブ半値幅の NH₃ 分圧、Ga₂O 分圧依存性

r 面サファイア上 a 面 GaN 薄膜基板を用いて 1200°C 及び 1250°C で成長した結晶の X 線ロッキングカーブ半値幅の NH₃ 分圧依存性をそれぞれ図 3.20(a)及び(b)に示す。また、図 3.21(a)及び(b)に 1200°C、成長速度 8 μm/h で成長した結晶のチルト及びツイスト成分の X 線ロッキングカーブを示す。チルト成分は NH₃ 分圧の増加とともに低減した。ツイスト成分は NH₃ 分圧による変化は見られなかった。種基板の X 線ロッキングカーブ半値幅は 1100~1700 arcsec であり、1200°C、1250°C とともに NH₃ 分圧が 68 kPa 以上の条件ではチルト成分ツイスト成分ともに種基板の X 線ロッキングカーブ半値幅と同等であった。

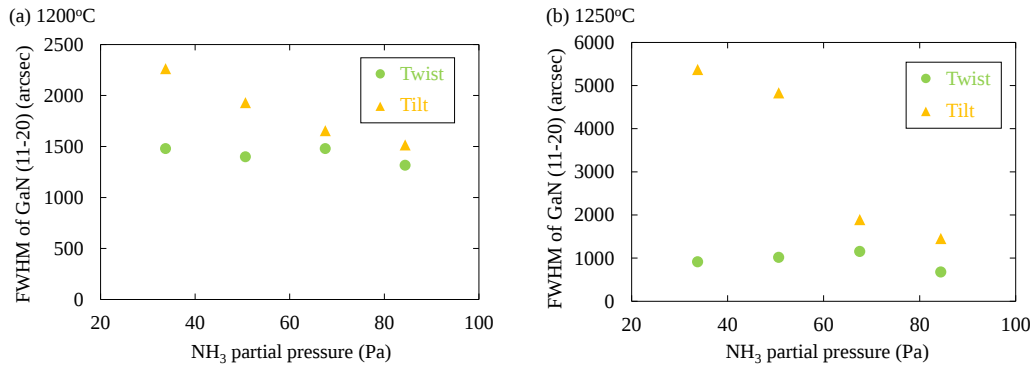


図 3. 20 r 面サファイア上 a 面 GaN 薄膜基板上へ成長した a 面 GaN 結晶の(a)1200°C 及び (b)1250°C での X 線ロッキングカーブ半値幅のチルト及びツイスト成分の NH₃ 分圧依存性

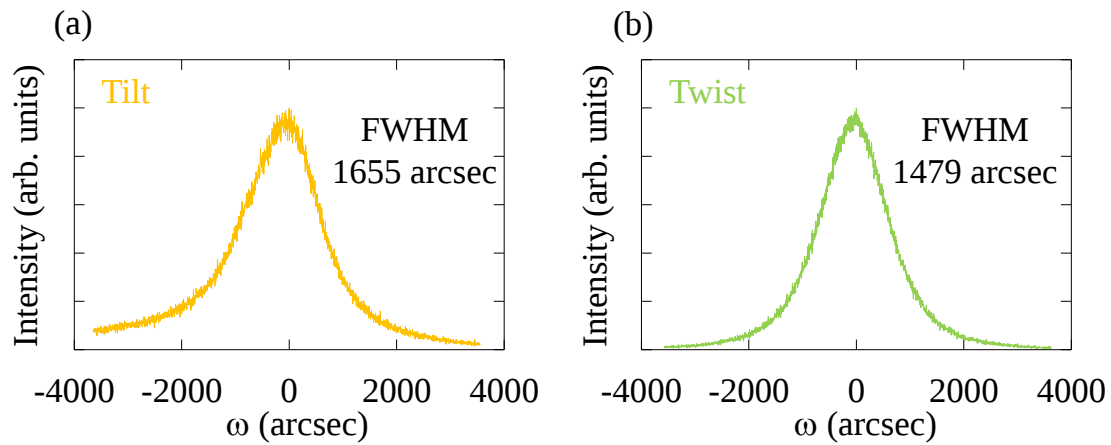


図 3. 21 1200°C で r 面サファイア上 a 面 GaN 薄膜基板上へ成長速度 8 $\mu\text{m}/\text{h}$ で成長した a 面 GaN 結晶のチルト及びツイスト成分の X 線ロッキングカーブ

a 面 GaN 自立基板を用いて 1200°C 及び 1250°C で成長した結晶の X 線ロッキングカーブ半値幅の Ga₂O 分圧依存性をそれぞれ図 3.22(a)及び(b)に示す。種基板にはチルト成分ツイスト成分ともに 24~43 arcsec の a 面 GaN 自立基板を用いた。また、図 3.23(a)及び(b)に 1250°C、成長速度 48 $\mu\text{m}/\text{h}$ で成長した結晶のチルト及びツイスト成分の X 線ロッキングカーブを示す。1200°C では Ga₂O 分圧が 22 Pa (成長速度 35 $\mu\text{m}/\text{h}$) までは種基板と同等であったが、更に Ga₂O 分圧が増加すると種基板と比べて増加した。1250°C では X 線ロッキングカーブ半値幅は Ga₂O 分圧が 26 Pa (成長速度が 48 $\mu\text{m}/\text{h}$) まで種基板と同等であったが、更に成長速度が増加すると増加した。c 面ではすでに成長温度の増加とともに種基板の結晶性を引き継ぐ成長速度は増加することが確認されているが、a 面においても同様に成長温度の増加とともに結晶性の高い結晶の高速成長が期待できることがわかった。

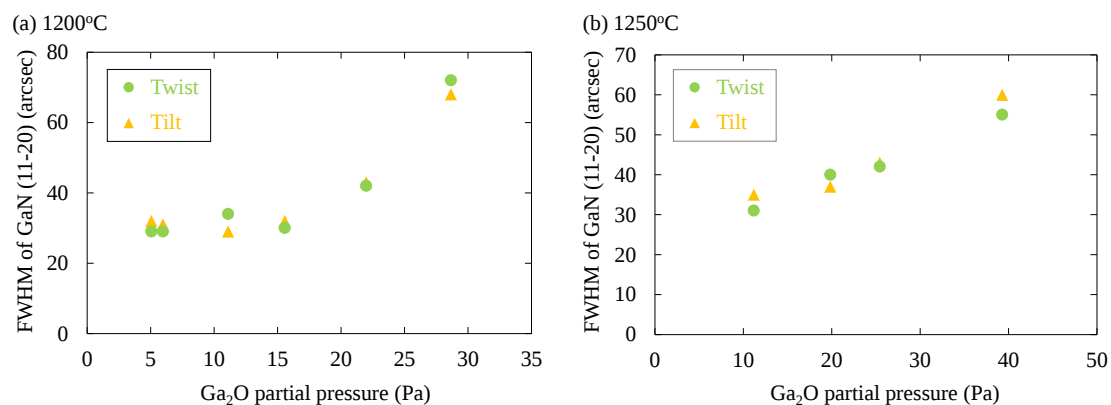


図 3. 22 a 面 GaN 自立基板上へ成長した結晶の(a)1200°C 及び(b)1250°C での X 線ロックイングカーブ半値幅のチルト及びツイスト成分の Ga₂O 分圧依存性

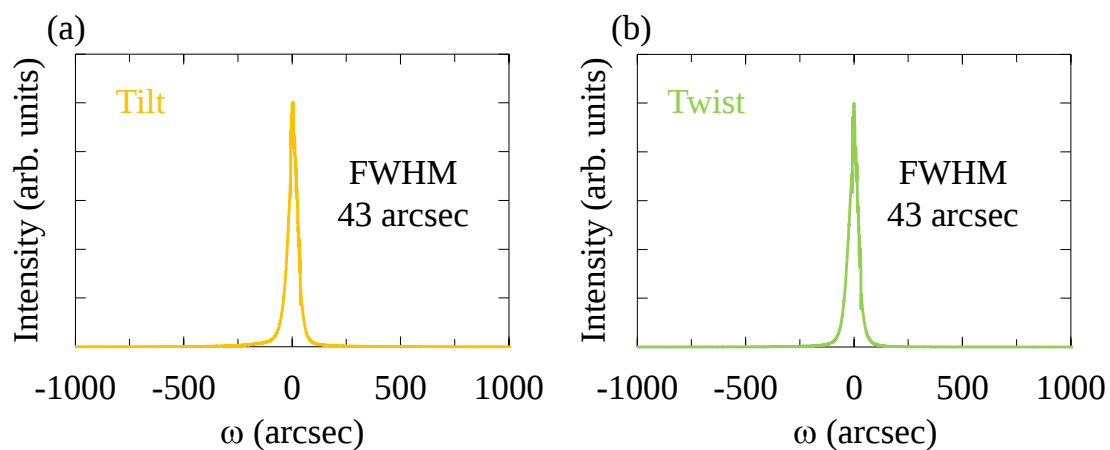


図 3. 23 1250°C で a 面 GaN 自立基板上へ成長速度 48 $\mu\text{m/h}$ で成長した結晶のチルト及びツイスト成分の X 線ロックイングカーブ

次に m 面 GaN 自立基板を用いて 1200°C で成長した結晶の X 線ロックイングカーブ半値幅の Ga₂O 依存性を図 3.24 に示す。また、図 3.25(a)及び(b)に 1250°C、成長速度 48 $\mu\text{m/h}$ で成長した結晶のチルト及びツイスト成分の X 線ロックイングカーブを示す。Ga₂O 分圧が 13 Pa までは種基板と同等の結晶性を有する m 面 GaN 結晶が成長したが、さらに Ga₂O 分圧を増加させ成長速度を増加させると X 線ロックイングカーブ半値幅は種基板と比べて大きい値となった。

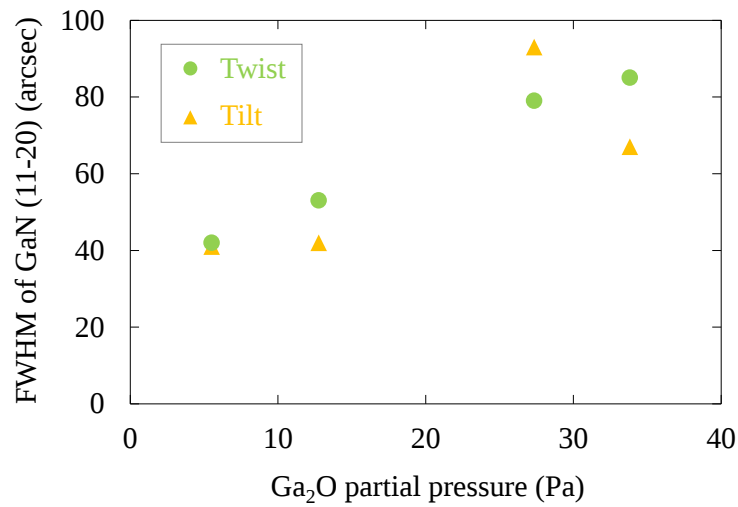


図 3. 24 m 面 GaN 自立基板上へ成長した結晶の 1200°C での X 線ロッキングカーブ半値幅のチルト及びツイスト成分の Ga₂O 分圧依存性

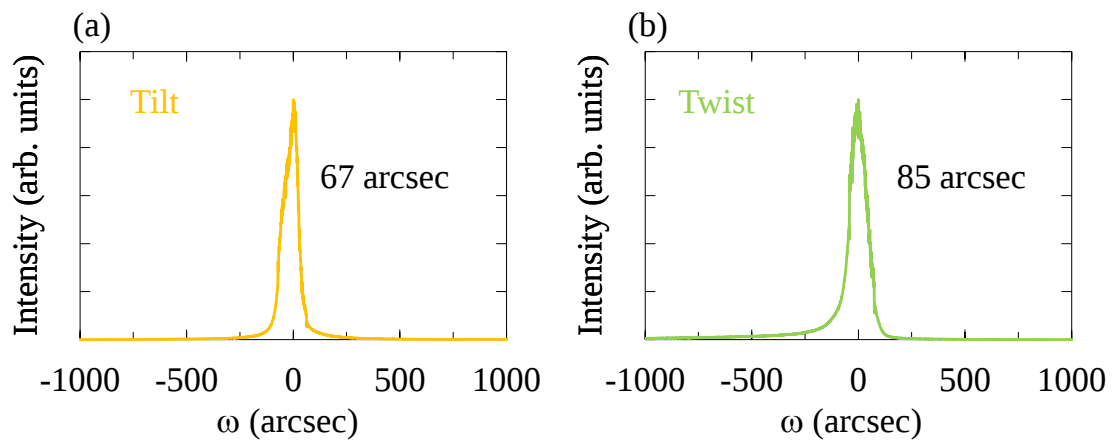


図 3. 25 1200°C で m 面 GaN 自立基板上へ成長速度 48 μm/h で成長した結晶のチルト及びツイスト成分の X 線ロッキングカーブ

酸素濃度と NH₃ 分圧、Ga₂O 分圧、温度の関係

表 3.4 に示す条件で SIMS による分析を行い、結晶中の酸素濃度を調査した。本分析における検出限界は表 3.5 に示す。酸素濃度は平坦に成長した領域を評価した。また、SIMS 分析箇所は膜厚を測定した箇所の近傍である。

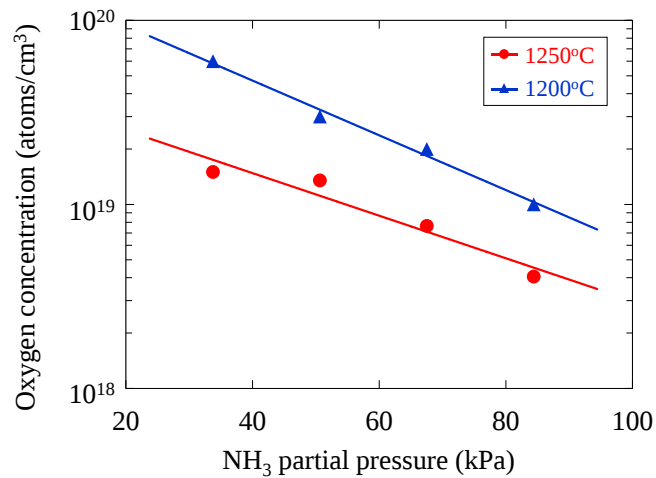
表 3.4 SIMS 測定条件

パラメータ	条件
分析装置	CAMECA IMS-6f
測定元素	H, C, O, Si
一次イオン種	Cs ⁺
一次イオン加速電圧(kV)	14.5
ラスター領域 (μm□)	100
分析領域(μmφ)	30
二次イオン極性	Negative
質量分解能	High
測定真空度(Pa)	1.00E-07
電荷補償	Metal コート

表 3.5 SIMS 分析での検出限界

Impurity	Oxygen	Silicon	Carbon	Hydrogen
Concentration (atoms/cm ³)	2×10 ¹⁶	2×10 ¹⁶	1×10 ¹⁶	2×10 ¹⁷

図 3.26 で示されている a 面 GaN 結晶中の結晶中の酸素濃度の NH₃ 分圧及び温度依存性から NH₃ 分圧及び成長温度の増加と共に酸素濃度は低減して行くことがわかった。各 NH₃ 分圧において 1250°C で得られた結晶中の酸素濃度は 1200°C と比較して 1/4~1/2 に減少した。酸素濃度は NH₃ 分圧が 84 kPa のとき 1200°C では 1×10¹⁹ atoms/cm³、1250°C では 4×10¹⁸ atoms/cm³ となった。

図 3.26 1200°C 及び 1250°C で得られた a 面成長 GaN 結晶中の酸素濃度と NH₃ 分圧の関係

a 面での酸素濃度と Ga_2O 分圧の関係は図 3.27 に示すようになった。 Ga_2O 分圧の増加とともに酸素濃度は増加した。一方で成長温度を増加させると酸素濃度は低減した。 1250°C において、酸素濃度が $5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 、成長速度が $14 \mu\text{m/h}$ の結晶が成長した。酸素濃度は r 面サファイア上 a 面 GaN 薄膜を種基板とした場合と同等の値であり、種基板の結晶性は成長層の酸素濃度へ影響しないものと考えられる。また、酸素以外の不純物濃度については炭素及び水素はそれぞれ検出限界の $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以下及び $2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であった。シリコンは $2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 程度と高濃度に含まれていた。これは石英管を高温で使用しているために、石英管由来のシリコンであると考えられる。

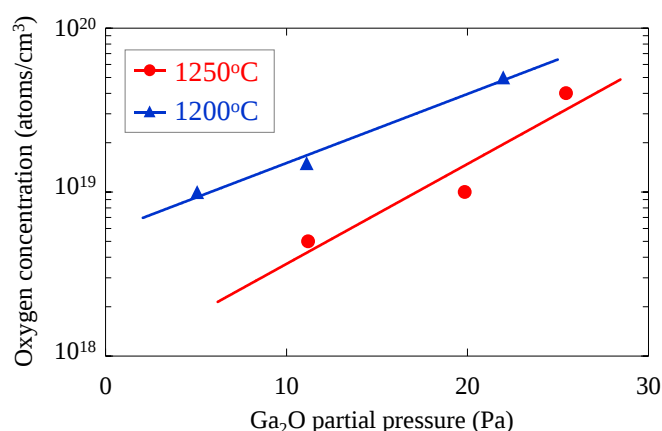


図 3.27 1200°C 及び 1250°C で得られた a 面成長結晶の酸素濃度と Ga_2O 分圧の関係

成長速度 $10 \mu\text{m/h}$ で得られた m 面 GaN 結晶の不純物濃度を SIMS により測定したところ表 3.6 のようになった。酸素濃度は $2 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ であり、成長結晶は高濃度に酸素を含有していた。シリコン濃度は a 面 GaN 結晶中と同等の濃度であった。炭素及び水素濃度は測定限界以下であった。

表 3.6 m 面成長 GaN 結晶中の不純物濃度

Impurity	Oxygen	Silicon	Carbon	Hydrogen
Concentration (atoms/cm ³)	2×10^{19}	2×10^{18}	$< 1 \times 10^{16}$	$< 2 \times 10^{17}$

3.2.4 考察

表面モルフォロジーと NH_3 分圧の関係

供給 NH_3 分圧が高い場合に平坦な結晶が成長した理由として表面での Ga 源のマイグレーションが促進されたためだと考えられる。

NH_3 は以下の式で示すように分解反応を起こして H_2 が発生する。



NH_3 の分解温度は 200°C 程度であり、平衡状態では GaN の成長温度ではすべて分解してしまうが、一般的に NH_3 の分解反応は遅いことが知られている[17,18]。しかしながら、触媒の存在する環境下では、 NH_3 の分解反応の速度は上昇する。今回原料チューブとして用いているタングステンを触媒とした場合には 900°C で 40% の NH_3 が分解されるという報告がある[19]。原料部は $840\sim 900^\circ\text{C}$ であり、タングステンによる NH_3 分解触媒としての効果は十分に起こると考えられる。 NH_3 の分解により発生した H_2 は GaN 表面での Ga のマイグレーションを促進することが考えられる。 H_2 が存在する雰囲気下では高温において GaN 表面で水素化 $\text{Ga}(\text{GaH}_x)$ が生成する[20]。生成した GaH_x は Ga とくらべてマイグレーションがしやすいことが分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 法では Morishita らによって報告されている[21]。Morishita らは Ga が GaH_x となることで、 Ga 原子と表面の結合が弱くなることで、 Ga 原子が結晶へ取り込まれる前に拡散する距離が長くなったと述べている。本研究においても NH_3 の供給分圧が高い場合には、原料部で多くの NH_3 が分解することで H_2 が発生し、成長部の H_2 分圧が増加することにより GaN 表面で GaH_x が生成しマイグレーションが促進されたと考えられる。

表面モルフォロジーと種基板の関係

r 面サファイア上 a 面 GaN 薄膜上へ成長した際に、高温では[10-10]方向に種基板と成長層の界面を起点とする溝が発生したことの原因として、種基板の GaN 層とサファイア基板の熱膨張係数差が影響したと考えられる。図 3.28(a)は 1250°C へ昇温しすぐに降温した基板の顕微鏡写真、(b)は 1250°C で成長した成長層である。図 3.28(a)から成長前に[10-10]方向にクラックが発生していることがわかる。したがって 1250°C で成長する際には成長直前に種基板表面に[10-10]方向のクラックが発生したと考えられる。また、図 3.28(b)より成長後の溝の間隔が成長前に発生しているクラックの間隔と同等であることがわかった。これらのことから、図 3.29 に示す模式図のようにして[10-10]方向に溝が発生したと考えている。本成長では種基板の MOVPE で成長した a- GaN 層より高温の 1200°C 以上まで昇温する。また、サファイアの熱膨張係数は GaN の熱膨張係数よりも大きい。そのため、昇温過程において種基板が作製された温度より高温では r 面サファイア上に作製された a 面 GaN 薄膜にはサファイアの膨張により引っ張り応力がかかる。また、r 面サファイア上 a 面 GaN 結晶では引っ張り応力が働いた際に[10-10]方向にクラックが発生することが知られている[22]。昇温過程において引っ張り応力の緩和のために a 面 GaN 薄膜にクラックが導入される。そのため、OVPE 法で成長させた GaN 結晶が発生したクラック上に成長することが無く、[10-10]方向に溝が発生したと考えられる。

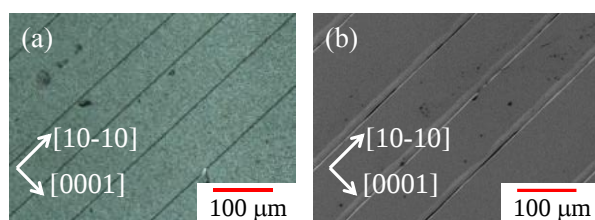


図 3.28 (a)1250°C へ昇温した r 面サファイア上 a 面 GaN 薄膜基板の顕微鏡写真と (b)1250°C で得られた r 面サファイア上 a 面 GaN 薄膜上成長結晶

表 3.7 GaN とサファイアの熱膨張係数

熱膨張係数(K ⁻¹)	c 軸に平行	c 軸に垂直
窒化ガリウム(GaN)	3.17×10^{-6}	5.59×10^{-6}
サファイア	7.7×10^{-6}	7.0×10^{-6}

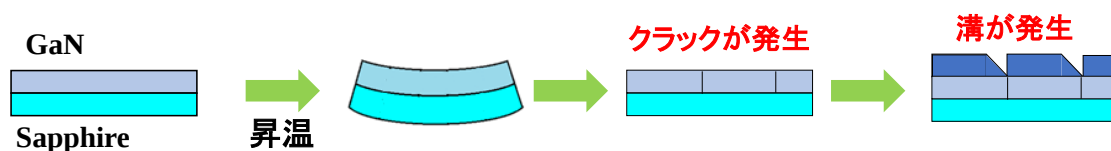


図 3.29 r 面サファイア上 a 面 GaN での溝発生メカニズム

成長速度の NH₃ 分圧依存性

成長速度の NH₃ 分圧依存性を調査した際の Ga₂O 分圧は 1200°C では 6 Pa、1250°C では 10 Pa と一定であるそのため、成長速度は一定であることが予想されるが、それぞれの温度で NH₃ 分圧の増加とともに成長速度が低下した。NH₃ 分圧が増加した際の成長速度の低下の原因は、式(3.8)で示したように原料部ではタングステンチューブを触媒として NH₃ が分解して H₂ が発生する。そのため、高 NH₃ 分圧では分解して発生する H₂ が増加し、H₂ による GaN の分解反応が促進されたためだと考えられる。GaN は 400°C 以上では H₂ と反応し、以下の反応式により Ga と NH₃ となる[23]。



上記式からもわかるが、GaN の分解反応は高 H₂ 分圧ほど促進される。NH₃ 分圧が高い条件ほど多くの H₂ が発生し、GaN 結晶の成長環境が高 H₂ 分圧となったため成長速度が低下したと考えられる[24]。

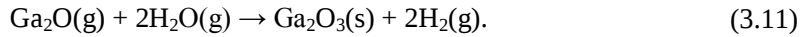
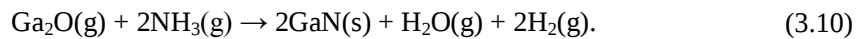
酸素濃度と NH₃ 分圧・Ga₂O 分圧・温度の関係

NH₃ 分圧が高い条件及び低 Ga₂O 分圧で GaN 中の酸素濃度が低減した。GaN 中では酸素原子は窒素原子と置換して取り込まれることが知られている[25]。そのため、高 NH₃ 分圧では気相中の酸素原子と窒素原子の比(O/N)が小さくなったため成長結晶への酸素の取り込みが低減したと考えられる。酸素濃度の低減には低 Ga₂O 分圧・高 NH₃ 分圧で成長することが有効であるが、前述のとおり成長速度が低下してしまうため、低酸素濃度 GaN 結晶の高速成長のためには有用なアプローチとは言えない。

高温では酸素濃度が低減する傾向が見られた。この傾向は c 面成長の際の傾向と同様である[8]。c 面成長で高温ほど酸素濃度が低減した理由は成長の際に現れる面が変化したためだと考えられている。c 面成長の際に低温では酸素の取り込みが多い(10-11)が現れやすく、高温では酸素の取り込みが少ない c 面が平坦成長しやすい[8]。しかし、本節ではすべて得られた結晶中で a 面が平坦に成長した箇所の酸素濃度の測定をしているため、成長面の影響はないはずである。そのため、c 面とは結晶中の酸素濃度が低減した原因が異なることが推定される。ここでは成長部で生成する固相の Ga₂O₃ が高温では気化して Ga₂O ガスになりやすいために、酸素が脱離しやすく、結晶中の酸素濃度が低減したと考え、以下の様なモデルに基づき熱力学解析により定性的な考察を行った。

- ・ 固相中の GaN 中の酸素不純物は Ga₂O₃ として GaN に固溶する
- ・ 非常に希薄なため混合のエントルピーは 0 とする

また、エントロピー及びエンタルピー、必要な係数は文献を参照した[26,27]。反応式は GaN 中へ Ga₂O₃ が固溶するモデルに基づき供給するガス種から GaN 及び Ga₂O₃ が生成する以下の 2 つの反応式を考慮した。



式(3.10)が GaN の生成反応の式であり、式(3.11)が Ga₂O₃ の生成の反応式である。これらの反応式の平衡定数は以下の式でそれぞれ与えられる。

$$K_{p3.10} = \frac{a_{\text{GaN}}^2 \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P} \right) \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P} \right)^2}{\left(\frac{P_{\text{Ga}_2\text{O}}}{P} \right) \left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P} \right)^2} \quad (3.12)$$

$$K_{p3.11} = \frac{a_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P} \right)^2}{\left(\frac{P_{\text{Ga}_2\text{O}}}{P} \right) \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P} \right)^2} \quad (3.13)$$

上記式で P_i はそれぞれのガスの平衡分圧、 a は活量を表す。また、それぞれのガスの供給分圧 P_i^0 は以下の値を用いた。

$$\begin{aligned} P_{\text{Ga}_2\text{O}}^0 &= 10^{-4} \text{ atm} \\ P_{\text{H}_2\text{O}}^0 &= 2 \times 10^{-4} \text{ atm} \\ P_{\text{NH}_3}^0 &= 0.3 \text{ atm} \\ P_{\text{H}_2}^0 &= 0.3 \text{ atm} \end{aligned}$$

全圧は $P^0 = 1 \text{ atm}$ とする。本節で供給した H_2 は 100 sccm のみだが、原料チューブにタングステンチューブを用いているため、タングステンが触媒となり NH_3 が分解し H_2 が発生する。 900°C ではタングステンの存在する場合 40% のアンモニアが分解するため[19]、成長部への NH_3 と H_2 の供給分圧は同等となると仮定し、供給分圧を 0.3 atm とした。また、原料部の反応式から成長部へ供給される H_2O の分圧は Ga_2O 分圧の 2 倍となるため、計算に用いる値も 2 倍としている。また、上記のガスの分圧の総和と全圧 P^0 の差が不活性ガスの供給分圧 P_{IG}^0 である。したがって式(3.14)が成り立つ。

$$P_{\text{IG}}^0 = P^0 - (P_{\text{Ga}_2\text{O}}^0 + P_{\text{H}_2\text{O}}^0 + P_{\text{NH}_3}^0 + P_{\text{H}_2}^0). \quad (3.14)$$

本研究では不活性ガスには N_2 を用いている。

求めた平衡分圧及び結晶中の酸素濃度の温度依存性をそれぞれ図 3.30 及び図 3.31 に示す。詳細な計算過程は付録に載せる。図 3.30 より高温ほど Ga_2O の平衡分圧が増加することが分かった。また、図 3.31 より高温ほど酸素濃度が低減することが熱力学解析から示された。熱力学解析からはさらなる高温化により酸素濃度の低減が期待できる。計算で求めた酸素濃度と単位体積あたりの GaN 分子の数の積が GaN 中での酸素濃度となる。 1200°C では $6.4 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^3$ であり、計算値と比べて実際の値は無極性面では $10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上、酸素濃度の低い c 面においても $2.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ と高くなっている。その原因として成長部が 1200°C と高温であるために基板付近に到達するまでにほとんどの NH_3 が分解したことが考えられる。

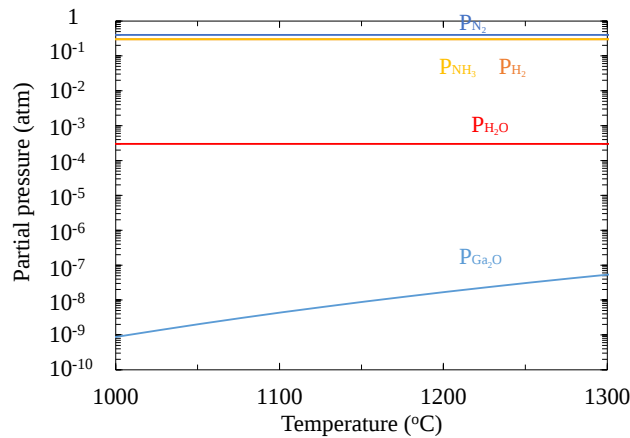


図 3.30 熱力学解析により得られた各ガスの平衡分圧の温度依存性

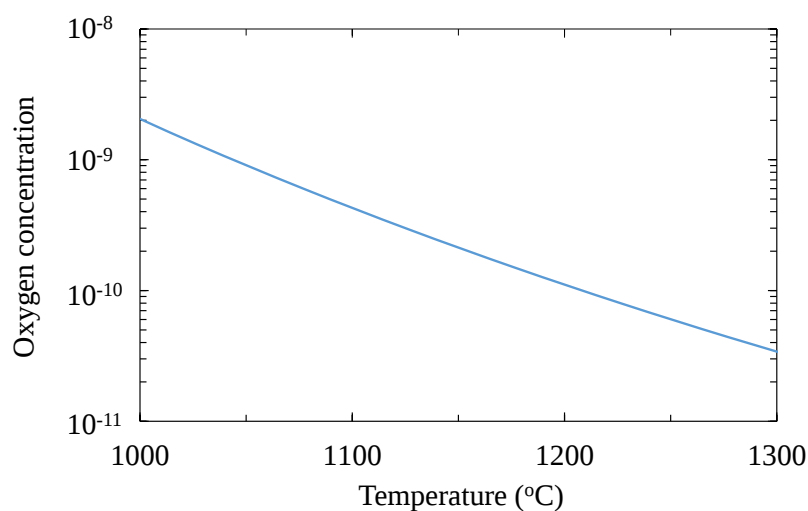
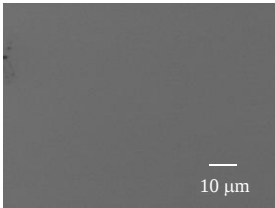
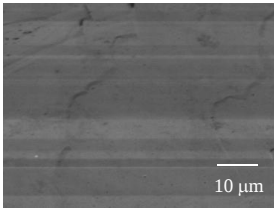
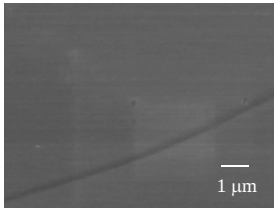


図 3.31 熱力学解析により得られた GaN 中の酸素濃度の温度依存性

酸素濃度と成長面の関係

表 3.8 に本研究で得られた a 面、m 面及び先行研究で得られている c 面[32]成長における含有酸素濃度、表面モルフォロジーをまとめる。酸素濃度へは Ga_2O 分圧（成長速度）、 NH_3 分圧成長温度が大きく影響することから、成長速度 8~12 $\mu\text{m/h}$ 、 NH_3 分圧 68 kPa、成長速度 1200°C で平坦成長した結晶についてまとめている。c 面と比べて m 面、a 面は酸素不純物の取り込みが多いことがわかった。

表 3.8 各成長面での表面モルフォロジー及び酸素濃度

	a-plane	m-plane	c-plane
Bird's eye SEM image			
Oxygen concentration (atoms/cm ³)	1×10^{19}	2×10^{19}	2.5×10^{17}
Growth rate (μm/h)	8	10	12

成長面による酸素濃度の違いは酸素原子が表面へ吸着した際に結晶との間に生じるボンドの数が大きく影響すると考えられている[10]。酸素原子は GaN 結晶中へは窒素原子と置換して取り込まれる[25]。図 3.32 では a, m, c 面の最表面で酸素原子が窒素原子と置換して結合した状態を示している。m 面、a 面の最表面では 3 本で GaN 結晶と結合する。一方で c 面では 1 本のボンドしか生じない。そのため、m 面、a 面では一度吸着した酸素原子が窒素原子と置き換わり脱離することが困難であり、酸素原子の取り込みが抑制しにくく、c 面では吸着した酸素原子が窒素原子と比較的容易に入れ替わり脱離すると考えられる。

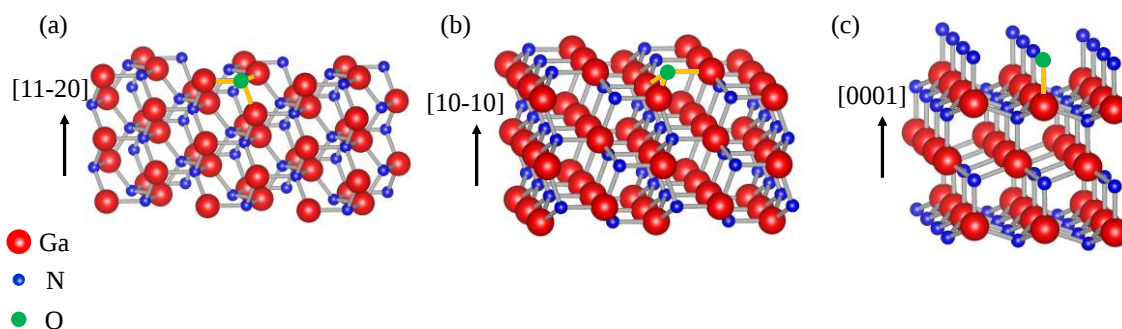


図 3.32 (a)a 面、(b)m 面及び(c)c 面での理想表面と吸着酸素原子

シリコンの高濃度取り込みの原因

成長結晶中の Si 濃度は $2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ と高濃度であった。Si は GaN 中では n 型ドーパントとなることが知られており、MOVPE 法では気相中に SiH_4 , SiH_2Cl_2 や Si_2H_6 などの Si 系のガスを導入することで制御性良くドーピングすることが可能である[28-30]。本研究においても、GaN 結晶中の Si 濃度の増加は気相中での Si 系のガス分圧が増加したためであると考えられる。本研究では反応炉に石英管を用いており、石英管を高温で加熱したために、石英が分解して Si が発生したと考えられる。

図 3.33 は 2 つの加熱方式を模式的に示したものである。図 3.33(a)は本研究で用いたホットウォール方式である。この方法では反応炉全体を過熱するため炉壁も高温となる。一方で図 3.33(b)で示すコールドウォール方式では基板部分のみを加熱するため、炉壁が高温とならず石英の分解が抑制されると考えられる。表 3.9 は実際にホットウォール方式及びコールドウォール方式の成長炉を用いて OVPE 法で成長した c 面 GaN 結晶中の Si 濃度を比較したものである。ホットウォール方式では $2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ であるのに対してコールドウォール方式の成長炉では検出限界の $2 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以下の値であった。このことから結晶中への Si の取り込みの原因は高温で石英を使用したことによる石英の分解であると考えられる。

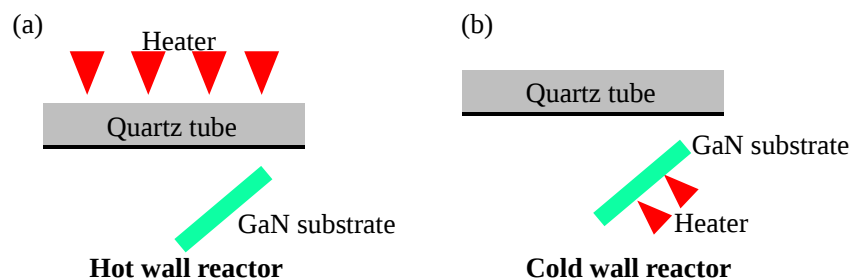


図 3.33 (a)ホットウォール方式及びコールドウォール方式の成長炉の模式図

表 3.9 ホットウォール方式及びコールドウォール方式の成長炉を用いて OVPE 法で得られた GaN 結晶中の Si 濃度

	Hot-wall	Cold-wall
Si concentration (atoms/cm ³)	2×10^{18}	$< 2 \times 10^{16}$ (Detection limit)

3.3 c 面及び m 面 GaN 結晶成長での多結晶の発生

3.3.1 実験条件

3.2 節から OVPE 法では高温、高 NH_3 分圧で高品質な無極性面 GaN 結晶の成長が期待でき、c 面と無極性面は同様の成長条件で高品質な成長が期待できることが分かった。本節では c 面と無極性 m 面を同時に成長し、高 Ga_2O 分圧下での成長面による成長速度及び多結晶の出現について調査した。

実験手順は 3.2 節と同様として行った。原料チューブ及び基板ホルダーはアンモニアの分解を抑制するために石英製の原料チューブ、基板ホルダーを用いた。また、基板ホルダーへは c 面及び m 面 GaN 自立基板を同時に設置した。成長した GaN 結晶の成長速度とモフォロジーを SEM を用いて評価した。

実験は表 3.10 に示す条件で行った。高 Ga_2O 分圧での成長を行うため原料温度を増加させて Ga_2O 分圧を増加させた。

表 3.10 成長条件

Source temperature (°C)	Growth temperature (°C)	NH ₃ Line		Ga ₂ O Line		Seed substrate
		NH ₃ (sccm)	N ₂ (sccm)	H ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)	
1000~1200	1200	2000	500	100	400	Free-standing c,m-GaN substrate

3.3.2 実験結果

表面モルフォロジーの Ga_2O 分圧依存性

図 3.34 は成長結晶の鳥瞰 SEM 像である。 Ga_2O 分圧が 31~83 Pa では c 面、m 面ともに多結晶は出現しなかった。しかしながら Ga_2O 分圧が 175 Pa の時に c 面ではエピタキシャル成長層の上に多結晶が出現した。一方で、m 面では多結晶が出現しなかった。

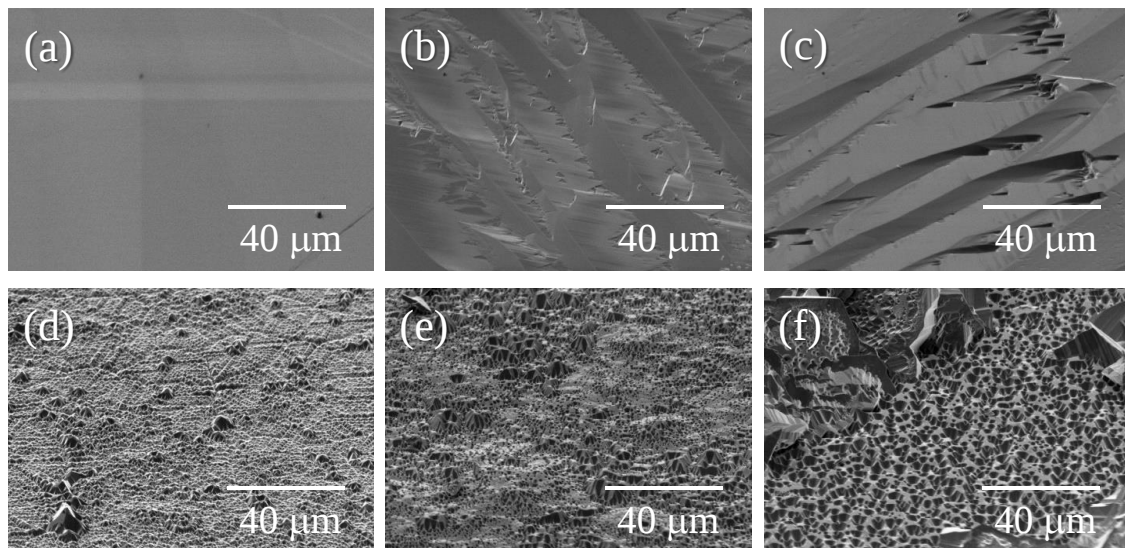


図 3.34 m 面自立 GaN 基板上へ Ga_2O 分圧(a)31 Pa, (b)83 Pa, (c)175 Pa で成長した GaN 結晶及び c 面自立 GaN 基板へ Ga_2O 分圧(d)31 Pa, (e)83 Pa, (f)175 Pa で成長した GaN 結晶の鳥瞰 SEM 像

成長速度の Ga_2O 分圧依存性

成長速度と Ga_2O 分圧の関係を図 3.35 にまとめる。c 面では成長速度が 40 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度で成長速度の増加が見られなくなった。図 3.36 は c 面及び m 面での成長結晶の断面の模式図及び、膜厚の評価について示している。ここでは成長速度は膜状に成長した部分の厚みを成長時間で除することで求めている。多結晶が発生した c 面では多結晶の成長に原料が消費されたため膜成長した部分の成長速度が低くなったと考えられる。一方で m 面では多結晶が発生しなかった。そのため、成長速度が Ga_2O 分圧に比例して増加した。

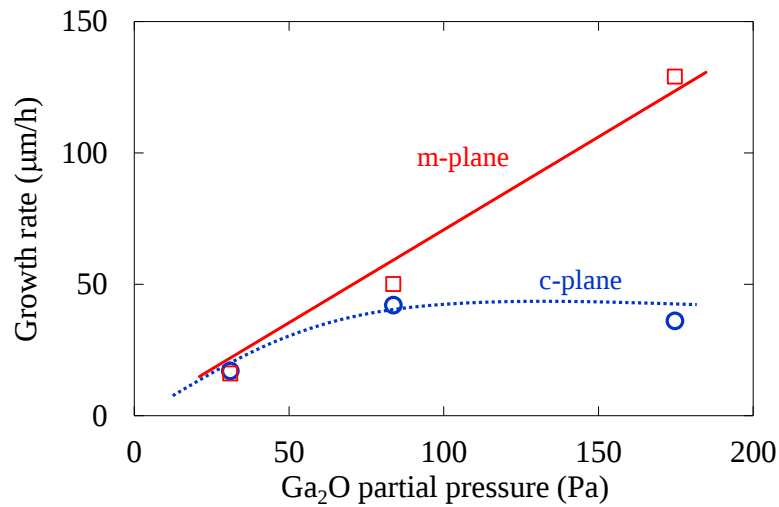


図 3.35 成長速度と Ga₂O 供給分圧の関係

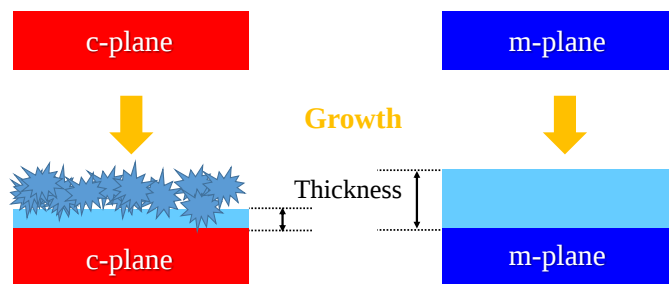


図 3.36 (a)c 面成長結晶及び(b)m 面成長結晶の断面模式図

3.3.3 m 面と c 面での多結晶の発生

成長速度が 40 $\mu\text{m/h}$ までは c 面、m 面ともに成長速度が増加していくが、c 面ではマイグレーションが遅いため多結晶が発生し、膜の成長速度が頭打ちとなったと考えられる。図 3.37 は気相成長の過程を模式的に示したものである。原料ガス種がバルク流から表面境界層へ拡散し吸着する過程、表面での拡散・反応の過程、吸着分子が脱離する過程がある。成長速度 40 $\mu\text{m/h}$ までは c 面と m 面ともにバルク流から原料が拡散してくる原料の量に対して結晶表面での原料種の拡散が十分に速いため、原料供給過程が律速過程となっている。このため、原料の供給の増加とともに成長速度が増加したと考えられる。一方で、40 $\mu\text{m/h}$ を超えると c 面では表面拡散が原料の供給に対して不十分となったため、表面拡散が律速過程となり、表面でのマイグレーションが不十分なために多結晶が結晶表面に出現したと考えられる。一方で成長速度 40 $\mu\text{m/h}$ 以上においても m 面ではマイグレーションが十分なため表面拡散が律速過程となることはなく、原料の供給が律速過程であったため、原料の供給の増加とともに成長速度が増加し続けたと考えられる。これらのことから m 面では Ga₂O 分圧を増加させても原料輸送律速で成長したが、c 面では成長速度が 40 $\mu\text{m/h}$ 程度で原料の

供給量に対して表面での拡散が不十分になったために多結晶が発生して、多結晶の成長に原料が消費されたため膜の成長速度が頭打ちとなったと考えられる。

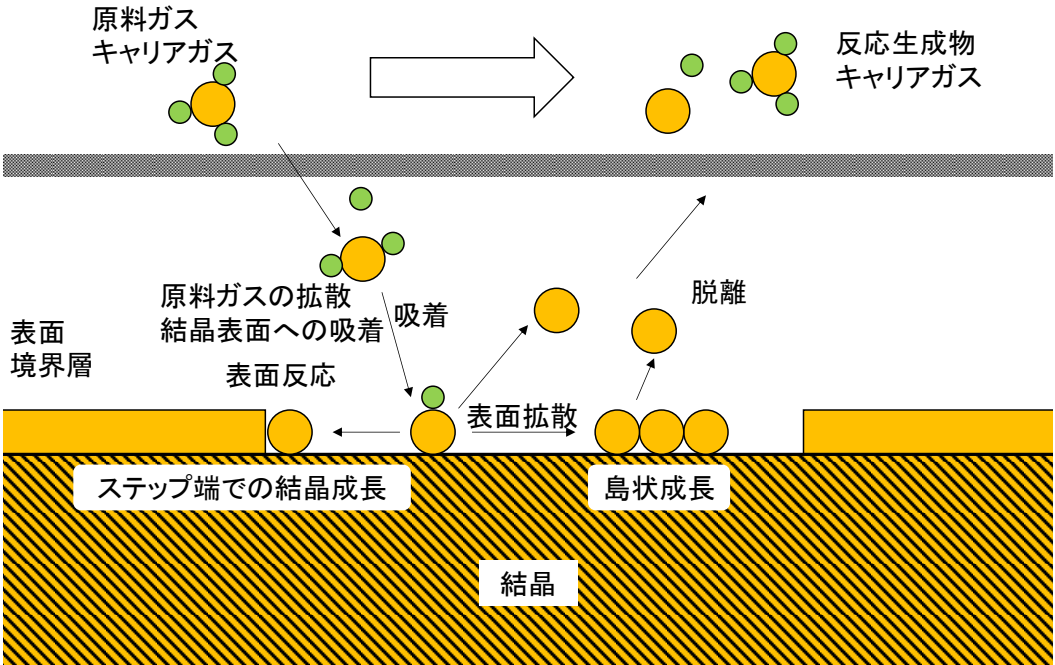


図 3.37 気相成長の過程の模式図

表 3.11 は前節及び本節で調べた無極性面 GaN 結晶成長とこれまでに得られている c 面 GaN 結晶成長での多結晶の発生、結晶性、結晶中の酸素濃度をまとめる。OVPE 法では高速成長時に多結晶が出現する、多結晶の発生が少ない面ほど高速成長が期待できる。多結晶の発生は c 面が m 面及び a 面と比べて多く、c 面では吸着分子のマイグレーションの促進が必要である。結晶性は成長速度にもよるが、いずれの成長面においても種基板の結晶性を引き継いだホモエピタキシャル成長が可能である。取り込み酸素濃度は c 面と比べて m 面及び a 面では 1~2 桁高い値となっており、低減が必要である。

表 3.11 各成長面での成長の特徴

成長面	c 面	m 面	a 面
多結晶の発生	多い	少ない	少ない
結晶性	種基板と同等	種基板と同等	種基板と同等
酸素濃度	低い	高い	高い

多結晶が出にくい面、酸素の取り込みが少ない面があるがいずれの面においても現状では両立ができていない。低酸素濃度かつ多結晶の発生を抑制し高速成長を行うためには c 面ではマイグレーションを促進し多結晶の発生を抑制する、もしくは無極性面では結晶へ

の酸素の取り込みの低減を行う必要がある。次節では c 面でマイグレーションを促進するために行った高温成長について述べる。

3.4 c 面 GaN 結晶の高速成長

3.4.1 OVPE 法による GaN 結晶の高速成長へ向けて

これまで OVPE 法での c 面 GaN 結晶の成長ではすでに高温ほど高品質な結晶の高速成長が期待できることがわかっており、成長温度 1250°C までの成長が行われていたが、成長速度は最大でも 71 $\mu\text{m/h}$ である[8]。一方で HVPE 法では報告されている中で最も速い成長速度は 2.1 mm/h で膜厚 700 μm の GaN 結晶を成長させたものであり[3]、OVPE 法と比べて速い。また、HVPE 法での厚膜結晶成長時の成長速度は 300~500 $\mu\text{m/h}$ となっており[5,31]、OVPE 法は成長速度の改善が必要である。OVPE 法で高速成長ができていない原因として、高速成長のために Ga_2O 分圧を増加させると多結晶が発生する問題があった。しかしながら、多結晶が炉壁や気相反応により生成したものなのか、結晶表面でのマイグレーションが不十分なために発生しているのか原因の特定ができていなかった。3.3 節ではマイグレーションが c 面と比べて促進されることが期待できる無極性面成長で成長を行い、高速成長時の多結晶の発生の抑制が確認できた。そこで本節では高温成長によりマイグレーションを促進することで OVPE 法でのさらなる高速成長を狙った。本節ではこれまでに報告のない成長温度 1300~1350°C での超高温で GaN 結晶の気相成長に取り組んだ。

OVPE 法を用いて GaN 結晶の超高温成長を行う際には以下の点を考慮することが重要になると考えられる。

- (1)超高温での NH_3 の分解を抑制すること
- (2) H_2 及び NH_3 が存在する雰囲気下での超高温に耐える部材の導入
- (3)昇温過程での種基板の分解を抑制すること

NH_3 の分解を抑制するため NH_3 輸送ラインは石英管を使用し、 Ga_2O を生成するための原料部の加熱部を通らない経路から NH_3 を供給した。また、超高温での仕様に耐える炉壁及び基板ホルダーの部材には主にボロンナイトライド(Boron nitride: BN)及びアルミナを用いた。さらに、昇温過程における基板の分解を抑制するために、基板温度が 1200°C を超えると NH_3 雰囲気下においても GaN が分解するため、 Ga_2O を供給し種基板の分解を抑制した。

3.4.2 実験条件

HVPE 法で作製された c 面 GaN 自立基板を種基板として用いた。種基板の X 線ロックン

グカーブ半値幅は 70-90 arcsec であった。 $\text{Ga}_2\text{O}_3(4\text{N})$ 粉末を出発原料として用いて $\text{H}_2(6\text{N})$ 雰囲気下で過熱することで還元し Ga 源の Ga_2O ガスを生成した。 $\text{NH}_3(3\text{N})$ を N 源として NH_3 ガス供給ラインから供給した。キャリアガスとして $\text{N}_2(5\text{N})$ を用いた。 GaN 結晶の成長は図 3.38 に示すような成長炉を用いて行った。 Ga_2O_3 は原料るつぼへ充填し装置下部の原料部へ設置した。種基板は成長炉上部の基板ホルダーへ設置した。

成長のダイアグラムを図 3.39 に示す。実験は次のような手順で行った。まず、ロータリーポンプを用いて成長炉内を 10 Pa まで真空引きをし、その後 $\text{N}_2(5\text{N})$ で大気圧まで置換した。35 分間で原料部温度、成長部温度を設定温度まで昇温した。昇温開始の際には原料ラインには 100 sccm の N_2 を、 NH_3 ラインには 500 sccm の N_2 を供給し、ガスの逆流を防止した。成長部の温度が 500°C となったときに種基板の分解を抑えるために NH_3 ラインの N_2 のフローを停止し、代わりに NH_3 の供給を開始した。さらに成長部の温度が昇温開始から 30 分で成長部の温度が 1200°C に達したときに、種基板の分解を抑制するため、原料部へ 600 sccm の $\text{H}_2(6\text{N})$ を供給し、さらに N_2 の流量を 400 sccm とし Ga_2O ガスの供給を開始した。 1200°C に達した後に 5 分間で成長温度へと達し、合計で 15~60 分間 Ga_2O を供給した。育成終了後水素のみ供給を停止し降温を開始した。成長結晶の分解を抑えるために育成部の温度が 800°C 以下になるまで NH_3 を供給した。 NH_3 の供給を停止するときに 500 sccm の N_2 を NH_3 ラインに供給した。成長部の温度が 100°C まで降温すると、炉内に残っている NH_3 や H_2 を排気するために、ロータリーポンプを用いて 10 Pa まで真空引きをし、 N_2 で大気圧まで置換した。原料部から取り出した Ga_2O_3 の充填された原料るつぼの重量を測り、実験前後の重量差から生成した Ga_2O の量を見積もった。成長した GaN 結晶の成長速度とモフォロジーは SEM を用いて、結晶中の不純物濃度は SIMS により、結晶性は X 線ロッキングカーブ半値幅から評価した。

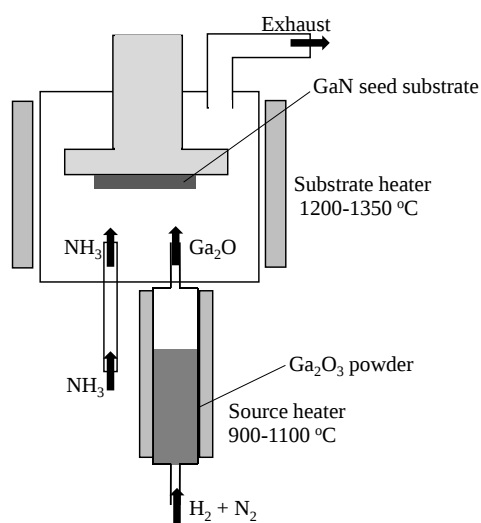


図 3. 38 高温成長炉模式図

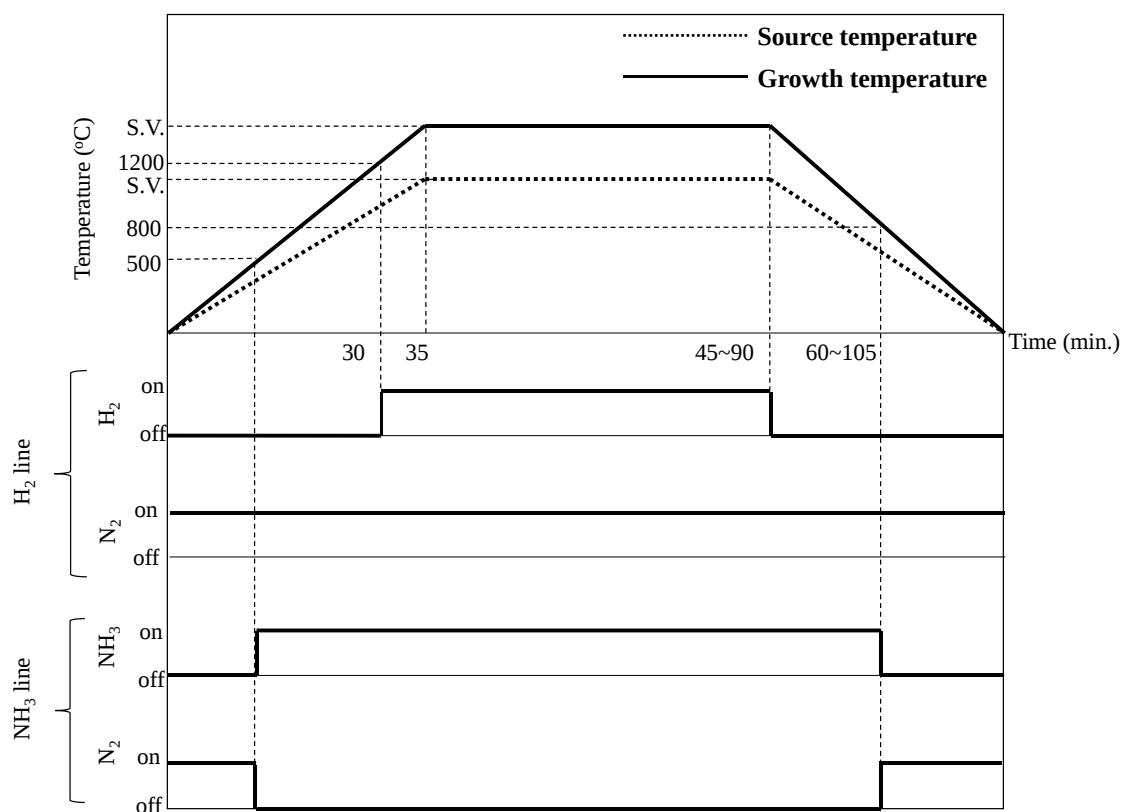


図 3.39 超高温成長のダイアグラム

実験条件を表 3.12 にまとめる。成長温度及び基板温度を変化させ、各成長温度での成長速度を調査した。成長温度が 1350°C では NH_3 の分解が顕著となることが考えられたため NH_3 流量を 1500 sccm とした。

表 3.12 高温成長の実験条件

Source temperature (°C)	Growth temperature (°C)	NH ₃ Line		Ga ₂ O Line		Seed substrate
		NH ₃ (%)	Total flow rate(sccm)	H ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)	
900~1100	1200~1350	100	500~1500	600	400	Free-standing c-GaN substrate

3.4.3 OVPE 法による GaN 結晶の超高温成長

表面モルフォロジー

図 3.40~43 に 1200~1350°C で得られた成長結晶の鳥瞰 SEM 像をそれぞれ示す。1200°C では成長速度が 27 $\mu\text{m/h}$ の結晶は平坦に成長したが、成長速度が 88 $\mu\text{m/h}$ の結晶の表面にはピットが現れ、また多結晶が発生した。1250°C では 79 $\mu\text{m/h}$ の結晶では平坦なステップ構造が見られたが、成長速度が 118 $\mu\text{m/h}$ 以上になると表面に多数のピットが現れた。さらに成長速度が 193 $\mu\text{m/h}$ では多結晶が発生した。1300°C では 72 $\mu\text{m/h}$ の結晶では比較的平坦なステップ構造が見られたが、1250°C で成長速度 79 $\mu\text{m/h}$ で成長した結晶と比べるとピットが発生した。1300°C ではさらに成長速度を増加させると 182 $\mu\text{m/h}$ では比較的平坦であったが、成長速度が 318 $\mu\text{m/h}$ の結晶では c 面が消失しピットが表面を覆った。1350°C では 240 $\mu\text{m/h}$ で成長した結晶は表面に多数のピットが現れたが、成長速度を増加させ 300~400 $\mu\text{m/h}$ では比較的平坦な結晶が成長した。

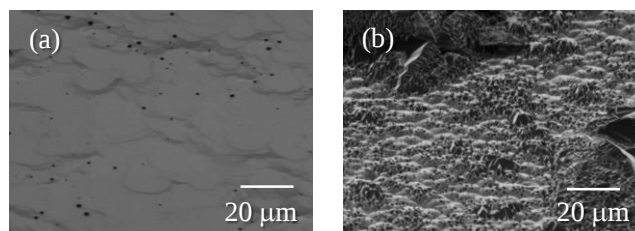


図 3.40 1200°C で成長した成長速度(a)27 $\mu\text{m/h}$ 、(b) 88 $\mu\text{m/h}$ の GaN 結晶の鳥瞰 SEM 像

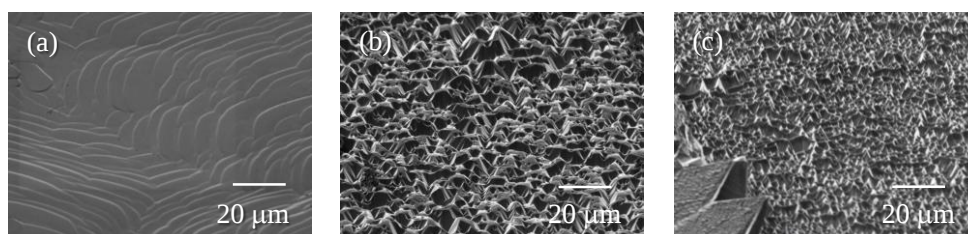


図 3.41 1250°C で成長した成長速度(a)79 $\mu\text{m/h}$ 、(b)118 $\mu\text{m/h}$ 、(c)193 $\mu\text{m/h}$ の GaN 結晶の鳥瞰 SEM 像

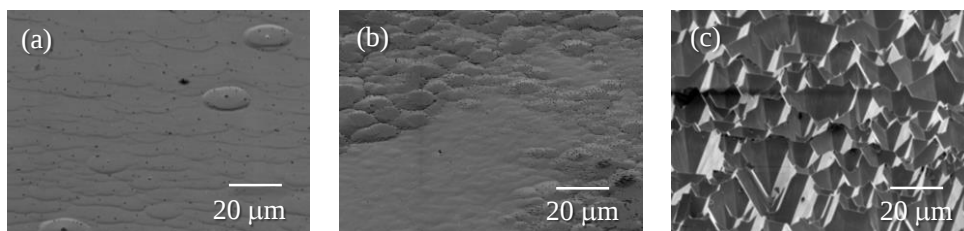


図 3.42 1300°C で成長した成長速度(a)72 $\mu\text{m/h}$ 、(b)182 $\mu\text{m/h}$ 、(c)318 $\mu\text{m/h}$ の GaN 結晶の鳥瞰 SEM 像

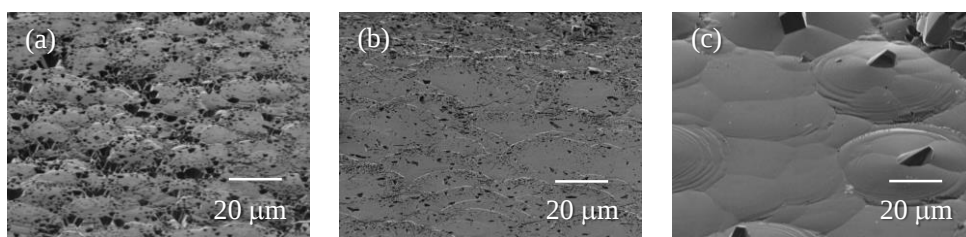


図 3. 43 1350°C で成長した成長速度(a)240 $\mu\text{m/h}$ 、(b)300 $\mu\text{m/h}$ 、(c)400 $\mu\text{m/h}$ の GaN 結晶の鳥瞰 SEM 像

X 線ロッキングカーブ半値幅と成長速度の関係

それぞれの成長温度での GaN(0002)の X 線ロッキングカーブ半値幅と成長速度の関係を図 3.44 にまとめる。1250°C では 118 $\mu\text{m/h}$ まで、1300°C では 182 $\mu\text{m/h}$ まで、1350°C では 300 $\mu\text{m/h}$ まで成長速度を増加させても成長層の結晶性は種基板と同等であった。各温度で上記以上に成長速度を増加させると成長層の X 線ロッキングカーブ半値幅は種基板と比べて大きくなった。種基板の結晶性を引き継ぐ最大の成長速度は成長温度の増加とともに増加したことから、高温成長によりマイグレーションが促進され高品質な結晶が成長したと考えられる。

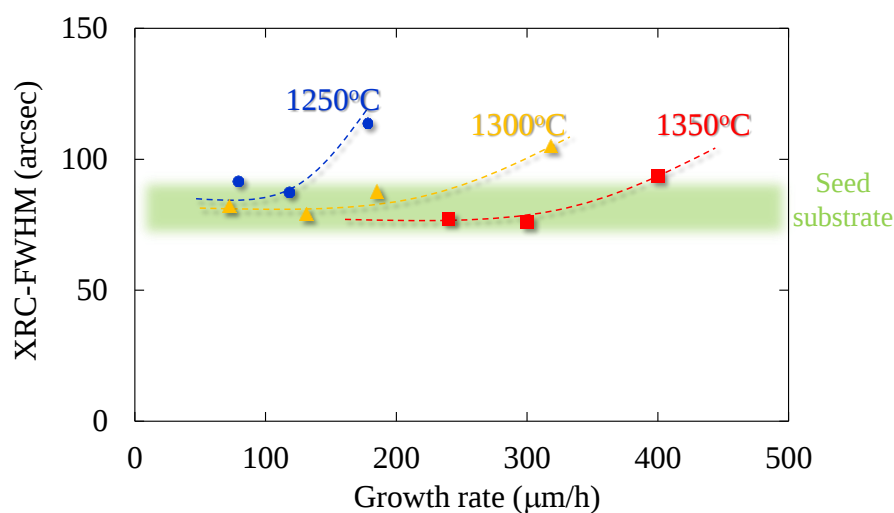


図 3. 44 GaN(0002)の X 線ロッキングカーブ半値幅と成長速度の関係

高温成長で得られた結晶中の不純物濃度

結晶中の不純物濃度を SIMS により調査した。SIMS の測定条件は表 3.5 と同様である。表 3.13 に 300 $\mu\text{m/h}$ で成長した結晶中の各不純物濃度をまとめる。

表 3.13 1350°C 成長速度 300 $\mu\text{m/h}$ で成長した c 面成長結晶中の不純物濃度

Impurity	Oxygen	Silicon	Carbon	Hydrogen
Concentration (atoms/cm ³)	7×10^{19}	3×10^{18}	$< 2 \times 10^{16}$ (Detection limit)	$< 2 \times 10^{17}$ (Detection limit)

1350°C で成長速度 300 $\mu\text{m/h}$ で得られた GaN 結晶中の酸素濃度は 7×10^{19} atoms/cm³ であり、シリコン濃度は 3×10^{18} atoms/cm³ であった。

図 3.45 は各温度での酸素濃度と成長速度の関係について本研究で得られた結果及び従来[8]の結果をまとめたものである。図 3.45 から酸素濃度が同じ結晶を 1200°C と 1350°C で比較すると 1350°C での成長速度は 1200°C での成長速度と 10 倍以上となった。このことは高温で高速成長が可能であることを示している。結晶中の酸素濃度は成長速度と共に増加することから、1350°C においても成長速度を 100 $\mu\text{m/h}$ 程度に抑えれば低酸素濃度結晶の成長が期待できる。

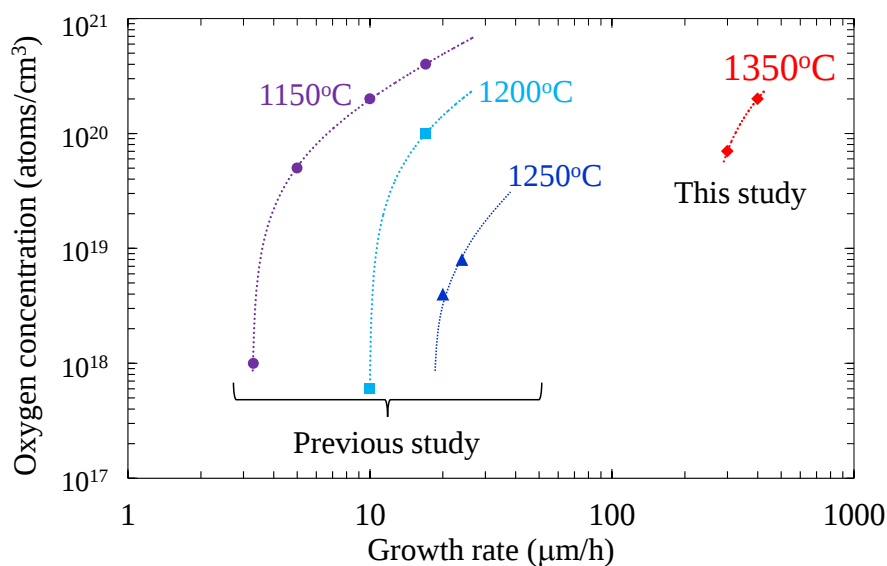


図 3.45 酸素濃度と成長速度の関係

考察：表面モルフォロジーと成長速度、温度の関係

図 3.40~3.43 の SEM 像から高温ほど高速成長時に多結晶の発生が抑制され、平坦な c 面が現れた。この傾向はこれまでの結果と一致している。1300°C までの各成長温度で成長速度が速い場合にはピットが現れているが、この原因として本研究では高速成長の際に V/III 比 (N 源と Ga 源の比) が低下していることが原因となっていると考えられる。本研究では成長速度を向上させる際に Ga_2O の供給量を増やすことで成長の駆動力を増加させている。一方で供給する NH_3 は一定としているために高速成長ほど V/III 比が低下していく。OVPE 法は低 V/III 比ではピットが現れやすく、高 V/III 比では c 面が平坦成長しやすいことがわかっている[32]。

図 3.46 は低 V/III 比及び高 V/III 比での成長のモデルを示している。GaN 結晶では c 軸方向に Ga 原子と N 原子が交互に積み重なった構造となっている。低 V/III 比では供給される NH_3 がすべての N サイトを埋めることができず、成長時に N が存在しない箇所が残存する。さらにその上に結合する Ga が積み上がるができずに成長していくことを繰り返すことによりピットが形成される。また、ウルツ鉱構造であるためピットは主に(10-11)から構成される。一方で、高 V/III 比では供給される NH_3 がほぼすべての N サイトを埋めることができるため、成長時に低 V/III 比で発生するピットが発生せず、平坦に成長すると考えられる。

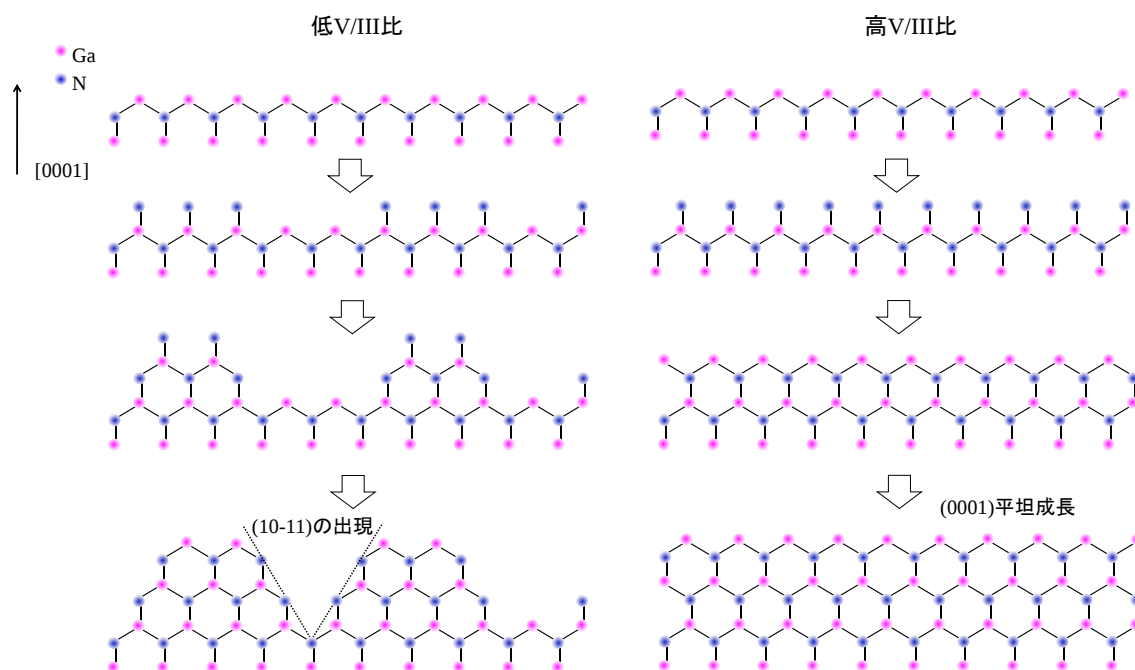


図 3.46 低 NH_3 及び高 NH_3 条件でのモルフォロジー変化のモデル

1350°C での成長速度が遅い場合の表面の荒れは律速過程の変化により発生したと考えられる。気相成長の成長速度は原料分圧が一定である場合には、一般的に図 3.47 のような温度依存性を持つことが知られている[33]。図 3.47 では縦軸に成長速度、横軸に温度の逆数をとってある。

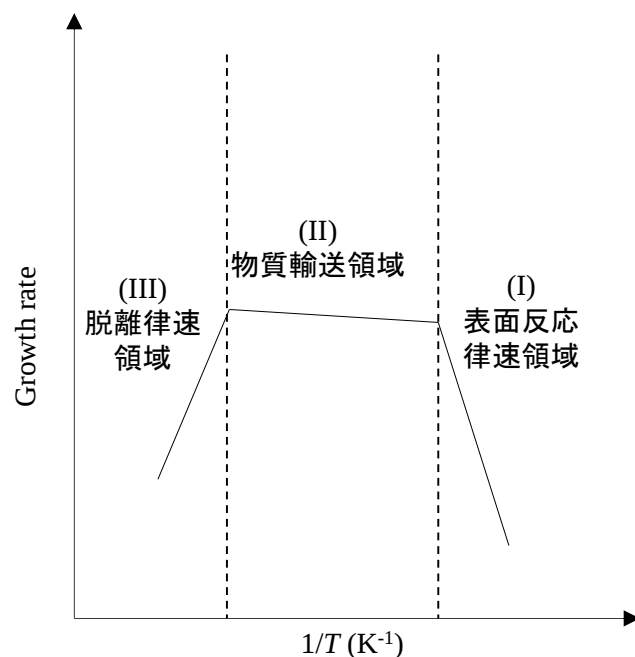


図 3.47 成長速度と温度の関係

温度の低い領域では成長に関与する反応の測度が温度の増加とともに急激に増加するため成長速度も急激に増加する。この領域は結晶表面での反応が律速過程となっており、速度論的な考察が必要となる。物質 X と Y が次の式(3.15)のように反応して物質 Z が生成する際の反応速度 v は速度定数 k と各物質の濃度 $[X]$ 、 $[Y]$ を用いて式(3.16)のように表される。



$$v = k[X][Y] \quad (3.16)$$

化学反応は反応時に遷移状態を経て生成物になる。その際に活性化エネルギーを超える熱運動エネルギーが必要である。活性化エネルギー E_a より大きなエネルギーを持つ分子は反応することができ、その数はボルツマン分布から求めることができる。ある分子が E_a のエネルギーを持つ確率 f はボルツマン定数 k_B 、絶対温度 T を用いると

$$f \propto \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.17)$$

そのため、反応速度定数 k は活性化エネルギーを超える分子が反応すると頻度因子 A 及び気体定数を用いて次の式で表される。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.18)$$

したがって反応速度 v は式(3.19)で表される。

$$v = [X][Y]A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.19)$$

両辺対数を取ると次のように表される。

$$\ln v = -\frac{E_a}{RT} + \ln([X][Y]A) \quad (3.20)$$

このように反応速度が結晶成長の律速過程となる低温では成長速度 R_g は反応速度 v の増加とともに線形に増加する関係となる。そのため成長速度の対数が温度のと反比例の関係になる。

中間の温度域では反応速度は十分に速く原料分子種の輸送が律速過程となっている。そのため、この温度域では温度による反応速度の上昇は殆ど見られない。この領域では熱力学的考察が有効となる。式(3.21)において示すように成長速度は原料分圧に比例する。また、気相成長法では物質輸送が律速となる領域で比較的高品質な結晶が成長する[16]。

$$R_g = K_w(P - P_c) \quad (3.21)$$

高温の領域では供給される原料分子種に対して結晶表面から脱離する原料分子種の影響が大きくなるため温度の上昇とともに成長速度は減少していく。吸着した分子は吸着エネルギー E_{ab} だけ気相中の分子と比べてエネルギーの低い状態にある。しかし、温度が上昇すると吸着エネルギー E_{ab} の障壁を乗り越えて気相中へ脱離しやすくなる。ボルツマン分布から脱離する確率 f_2 が求まる。

$$f_2 = \exp\left(-\frac{E_{ab}}{k_B T}\right) \quad (3.22)$$

結晶からの分子の脱離が律速過程となる場合に成長速度は脱離確率の増加とともに減少する。

$$R_g \propto -\exp\left(-\frac{E_{ab}}{k_B T}\right) \quad (3.23)$$

したがって高温ほど成長速度 R_g は低下していく。また、絶対温度 T が大きい高温域では式(3.24)で与えられるギブスエネルギー G を小さな値にするために、エントロピー S の項が大きく寄与し、エンタルピー H の寄与は小さくなる。結晶ではエンタルピーは内部エネルギーに対応しており、平坦なほどエンタルピー H が低下する。一方でエントロピー S は結晶表面がラフ面になるほど増加する。そのため、脱離律速の高温領域では低温領域と比べて表面が荒れると考えられる。

$$G = H - TS \quad (3.24)$$

本研究では成長温度のみならず供給 Ga_2O 分圧を変化させている。そのため、成長速度と温度の関係は図 3.48 のようになると考えられる。図 3.48 中で P_1, P_2, P_3 は Ga_2O 供給分圧を表しており $P_1 < P_2 < P_3$ の大小関係である。また、温度 T_1, T_2, T_3 の際に Ga_2O 供給分圧を増加させた際に通る経路を示してある。気相成長では物質輸送律速では平坦な結晶が成長しやすいが、表面反応律速及び脱離律速の際は表面が荒れやすい。低温の T_1 の際には Ga_2O 分圧が低い場合は物質輸送律速であり平坦な結晶の成長が期待できるが、 Ga_2O 分圧が増加すると表面反応が律速となり、供給した原料が結晶表面で反応しきれずに多結晶が発生する。次に中間の温度の T_2 の際には $P_1 \sim P_3$ の間では Ga_2O 分圧によらず物質輸送律速であり比較的高品質な結晶の成長が期待できる。さらに高温の T_3 では Ga_2O 分圧が低い場合には脱離律速過程であり、この場合表面が荒れる、 Ga_2O 分圧が増加すると物質輸送律速となり比較的高品質な結晶の成長が期待できる。図 3.43 で成長結晶の鳥瞰 SEM 像を示した 1350°C での成長では T_3 の経路で Ga_2O の分圧を増加したと考えられ低速では表面が荒れたが、成長速度が増加すると平坦な結晶が得られたと考えられる。

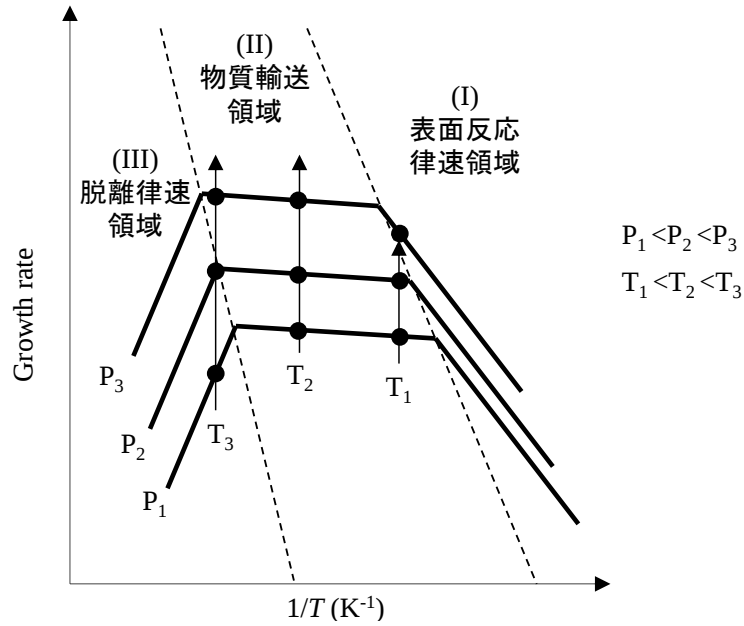
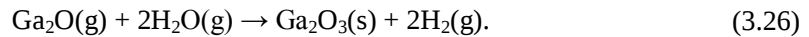
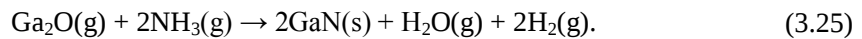


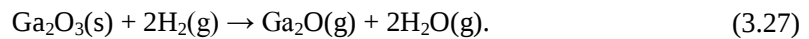
図 3.48 Ga₂O 分圧を変化させた際の成長速度の温度依存性の変化

考察：酸素濃度の温度・成長速度依存性

高温化による酸素濃度の低減は 3.2 節でも述べたが、高温では固体の Ga 酸化物である Ga₂O₃ が不安定となることが原因であると考えられる。GaN 結晶中へ Ga₂O₃ が固溶するモデルを考え、式(3.25)で表される GaN の生成反応と同時に式(3.26)で表される Ga₂O₃ の生成反応が同時に起こる際の GaN 中の酸素濃度は熱力学解析で示したように高温ほど低減することが期待できる。



しかしながら、1350°C で成長速度 300 μm/h で得られた結晶中の酸素濃度は 7×10^{19} atoms/cm³ であり、400 μm/h で成長した結晶の酸素濃度は 2×10^{20} atoms/cm³ であった。成長結晶へは高濃度に酸素が取り込まれていた。酸素濃度は成長速度とともに増加するため、成長速度を大幅に増加させたことが原因であると考えられる。成長速度の向上のためには Ga₂O の供給量を増加する必要があるが、原料部での Ga₂O 生成反応は以下のように表されるために、副生成物の H₂O の発生量も増加したと考えられる。原料部で副生成物として生成された H₂O ガス分圧の増加も結晶中への酸素の取り込みが増加した一因となったと考えられる。



3.5 まとめ

本章では無極性面である a 面・m 面での OVPE 法による GaN 結晶のエピタキシャル成長及び c 面での高温成長による高速成長についてまとめた。a 面及び m 面では c 面と比べて比較的平坦な結晶が成長しやすく、基板上での多結晶の発生が少なかった。この理由として無極性面では Ga の結晶表面でのマイグレーションが促進されるためだと考えられる。c 面ではダングリングボンド密度が $1.14 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ であるのに対して、m 面及び a 面ではそれぞれ $6.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 及び $7.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ となっており c 面と比べてダングリングボンド密度が小さい。このため c 面と比べて m 面及び a 面では Ga の表面でのマイグレーションが c 面と比べて活発であるため、多結晶の発生が抑えられたことが考えられる。しかしながら、結晶中の酸素濃度は c 面成長結晶と比べて成長速度が同等の場合に 1 桁高い値となっており、酸素濃度の取り込みを抑えるには無極性面成長は不利であった。

そこで、c 面をマイグレーションが促進される高温(1350°C)で成長を行った。高温ほど高速成長時の結晶表面が平坦となり、種基板の結晶性を引き継ぐ成長速度が増加した。成長温度が 1350°C の時に成長速度 $300 \mu\text{m/h}$ の結晶が得られた。この成長速度は HVPE 法での厚膜結晶を作製する際の成長速度と同等である。加えて OVPE 法では HVPE 法と比べて長時間の成長が可能であることから、OVPE 法がバルク GaN 結晶成長技術として有用性の高い方法であると考えられる。酸素濃度は $7 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ と高濃度であったため、今後低減が必要となる。本章で取り組んだ Ga_2O 生成法では H_2O が副生成物として生成され、 Ga_2O の生成反応から成長速度が高いほど多くの H_2O が成長部へ輸送されており、 H_2O を低減することが酸素濃度の低減に有効であると考えられる。第 4 章では H_2O が副生成物として発生しない新たな Ga_2O 供給法での GaN 結晶成長の取り組みについて述べる。

参考文献

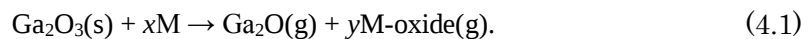
- [1] J. Han, M.H. Crawford, R.J. Shul, J. J. Figiel, L. Zhang, Y. K. Song, H. Zhou, and A. V. Nurmikko, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 1688.
- [2] B. Garni, J. Ma, N. Perkins, J. Liu, T. F. Kuech, and M. G. Lagally, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 1380.
- [3] T. Yoshida, Y. Oshima, K. Watanabe, T. Tsuchiya, and T. Mishima, *Phys. Status Solidi C* 8 (2011) 2110.
- [4] K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita, and S. Nagao, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 3011.
- [5] E. Richer, M. Grunder, B. Schineller, F. Brunner, U. Zeimer, C. Netzel, M. Weyers, and G. Trankle, *Phys. Status Solidi C* 8 (2011) 1450.
- [6] P. Konkapaka, B. Raghathamachar, M. Dudley, Y. Makarov, and M. G. Spencer, *J. Cryst. Growth* 289 (2006) 140.
- [7] A. Miura, S. Shimada, T. Sekiguhchi, M. Yokoyama, and B. Mizobuchi, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 530.
- [8] M. Imade, Y. Bu, T. Sumi, A. Kitamoto, M. Yoshimura, M. Isemura, and Y. Mori, *J. Cryst. Growth* 350 (2012) 56.
- [9] M. Imade, H. Kishimoto, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki, and Y. Mori, *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 676.
- [10] S. C. Cruz, S. Keller, T. E. Mates, U. K. Mishima, and S. P. DenBaars, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 3817.
- [11] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, *Phys. Stat. Sol. (a)* 176 (1999) 535.
- [12] M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 469.
- [13] T. Zhu, D. Martin, R. Butte, J. Napierala, and N. Grandjean, *J. Cryst. Growth* 300 (2007) 186.
- [14] T. Paskova, P. P. Paskov, E. Valcheva, V. Darakchieva, J. Birch, A. Kasic, B. Arnaudov, S. Tungasmita, and B. Monemar, *Phys. Status Solidi A* 201 (2004) 2265.
- [15] D. S. Li, H. Chen, H. B. Yu, X. H. Zheng, Q. Huang, and J. M. Zhou, *J. Cryst. Growth* 265 (2004) 107.

-
- [16] 額満明伯, 関壽, 日本結晶成長学会誌, 25 (1998) 81.
- [17] T. O. Sedgewick and J. E. Smith, Jr., J. Electrochem Soc. 123 (1976) 254.
- [18] S. S. Liu and D. A. Stevenson, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 1161.
- [19] V. S. Ban, J. Electrochem Soc. 119 (1972) 761.
- [20] H. Remy, Treatise on Inorganic Chemistry (Elsevier, New York, 1960), p. 18; W. R. S. Garton, Proc. Phys. Soc. London, Sec. A 64, 509 (1951).
- [21] Y. Morishita, Y. Nomura, S. Goto, and Y. Katayama, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 2500.
- [22] B. A. Haskell, F. Wu, S. Matsuda, M. D. Craven, P. T. Fini, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 1554.
- [23] Y. Morimoto, J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 1383.
- [24] D. D. Koleske, A. E. Wichenden, R. L. Henry, M. E. Twigg, J. C. Culbertson, and R. J. Goman, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2018.
- [25] C. Wetzel, T. Suski, J. W. Ager III., E. R. Weber, E. E. Haller, S. Fischer, B. K. Meyer, and R. J. Molnar, P. Perlin, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 3923.
- [26] I. N. Przhevalskii, S. Y. Karpov, and Y. N. Makarov, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 3, 30 (1998).
- [27] L. V. Gruvich, I. V. Veyts, and Ch. B. Alcock, “*Thermodynamic properties of individual substances*” Fourth edition, Hemisphere Publishing Corporation, New York (1989)
- [28] N. Koide, H. Kato, M. Sassa, S. Yamasaki, M. Manabe, M. Hashimoto, H. Amano, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, J. Cryst. Growth 115 (1991) 639.
- [29] E. Richter, Ch. Henning, U. Zeimer, L. Wang, M. Weyers, and G. Tränkle, Phys. Stat. Sol. A 203 (2006) 1658.
- [30] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 2883.
- [31] E. Richer, T. Stoica, U. Zeimer, C. Netzel, M. Weyers, and G. Trankle, J. Ele. Mat. 42 (2013) 5.
- [32] Y. Bu, M. Imade, H. Kishimoto, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Kitaoka, M. Isemura, and Y. Mori, J. Cryst. Growth 327 (2011) 89.
- [33] 中嶋一雄, ” エピタキシャル成長のメカニズム” , (共立出版社 2002) p.39

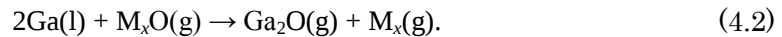
第4章 金属 Ga を用いる新規原料ガス供給法

4.1 はじめに

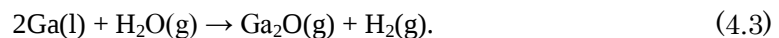
現状の OVPE 法では Ga_2O 生成法として粉末の Ga_2O_3 を H_2 ガスで還元する方法を用いている[1,2]。この方法では Ga_2O を生成する際に H_2O ガスが副生してしまう。 H_2O は Ga_2O の生成量に比例して生成されるため、高速成長時に結晶中の酸素濃度が高くなってしまう原因となると考えられる。 GaN 成長の際に用いる Ga_2O ガスの生成法として Ga_2O_3 粉末と炭素粉末を反応させる方法の報告があるが[3,4]、この方法では副生成物として CO ガスが生成する。そのため結晶中の炭素及び酸素不純物濃度が高くなっている。これらの Ga_2O_3 粉末を出発原料として用いて還元剤と反応させて Ga_2O ガスを生成する方法では反応式は以下のように表され、 Ga_2O 以外の酸化物ガスが生成してしまうことが GaN 結晶中への高濃度に酸素が取り込まれる原因の一つとなっていると考えられる。



Ga を出発原料として酸化物ガスと反応させることで、 Ga_2O 以外の酸化物ガスの発生を抑制することが可能である。その際の反応式は以下のとおりになる。

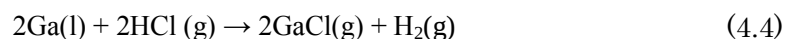


酸化物ガスとして最も身近なものに H_2O 蒸気($\text{M}_x=\text{H}_2$)がある。上記反応式で酸化物ガスとして H_2O を用いる場合の反応式は以下のようになる。



Ga と H_2O を用いて Ga_2O を生成する方法では H_2O から Ga_2O を合成する際の反応効率が 100%となれば成長部へ H_2O の供給を抑制することが可能である。加えて、液体の出発原料を用いることで長時間成長時に液体供給ラインから出発原料を追加供給することが可能となるといった技術的なメリットや、コストが Ga_2O_3 とくらべて Ga を用いる方が安価であるという利点もある。

また、上記の反応式は HVPE 法での GaCl 合成の反応式[5]



において HCl を H₂O に置き換えたものになっており、Ga と H₂O を用いる Ga₂O 供給法で GaN 結晶の成長が可能であれば、現状の HVPE の装置において HCl を H₂O に変更することで OVPE 法による長時間の成長が期待できる。

これまでに Ga と H₂O を用いた原料ガス供給法による GaN 結晶の成長は報告がされていない。そこで、本章では図 4.1 に概念図で示す Ga と H₂O から Ga₂O を合成する方法を用いて GaN 結晶の成長を確認することを目的とした。Ga と H₂O を用いて Ga₂O の合成に取り組んだところ、原料部で Ga と H₂O から Ga₂O ガスを生成する際にヒゲ状や針状の Ga₂O₃ が生成し Ga 表面を覆ってしまい、原料部での反応が停止してしまう問題が発生した。そこで、まず原料部での Ga₂O₃ の生成を抑制する方法を熱力学的プロセスから考察を行い、実際の反応へ適用し Ga₂O₃ の生成を抑制した。さらに GaN 結晶成長へ応用し従来法で得られた結晶と結晶品質を比較した。

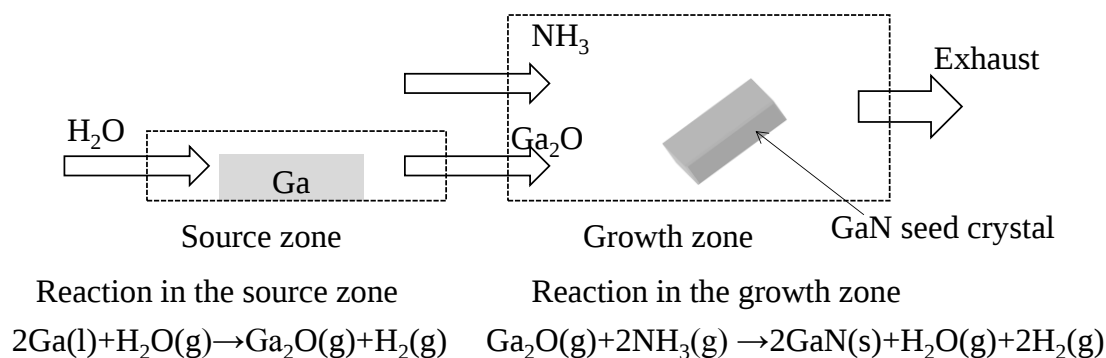
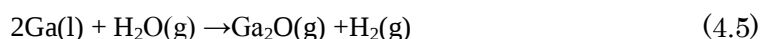


図 4.1 金属 Ga と H₂O 蒸気、NH₃ ガスを用いる GaN 結晶成長法の概念図

4.2 金属 Ga と水蒸気を用いた Ga₂O ガスの生成

4.2.1 Ga と水蒸気の反応による Ga₂O の生成

金属 Ga と水蒸気を反応させ Ga₂O を生成する際の反応式は



で表される。この反応式では副生成物が H₂ であり、H₂O が 100% 反応し Ga₂O の生成反応で消費されれば成長部への H₂O の供給を抑制することが可能となる。

実験に先駆けて熱力学計算により原料部での各ガスの平衡分圧の温度依存性を求めた。エントロピー及びエンタルピー、必要な係数は文献を参照した[6-8]。反応式は上記式(4.5)を考慮すると平衡定数 K_p は各ガスの平衡分圧と式(4.6)のような関係となる。

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_{\text{Ga}_2\text{O}}}{P}\right)\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P}\right)}{\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P}\right)} \quad (4.6)$$

また、各ガスの供給分圧は以下のとおりとした。

$$\begin{aligned} P_{\text{Ga}_2\text{O}}^0 &= 0 \text{ atm} \\ P_{\text{H}_2\text{O}}^0 &= 0.06 \text{ atm} \\ P_{\text{H}_2}^0 &= 0 \text{ atm} \\ P_{\text{IG}}^0 &= 0.94 \text{ atm} \end{aligned}$$

ここで、 P_{IG}^0 は反応に関与しない不活性ガスの供給分圧である。

計算の詳細な過程は付録に記載する。熱力学計算により求めた各ガスの平衡分圧は図 4.2 に示すようになった。温度の増加とともに Ga_2O の生成反応が進行し、 Ga_2O の生成量は温度の増加とともに増加していくが、 1000°C 以上では温度による Ga_2O 分圧の増加はほとんど見られないことが分かった。また、 Ga_2O 分圧の増加に伴って H_2O の分圧が大きく低下していく。反応式からわかるように Ga_2O と H_2 は同じ量が発生するためグラフでは重なっている。

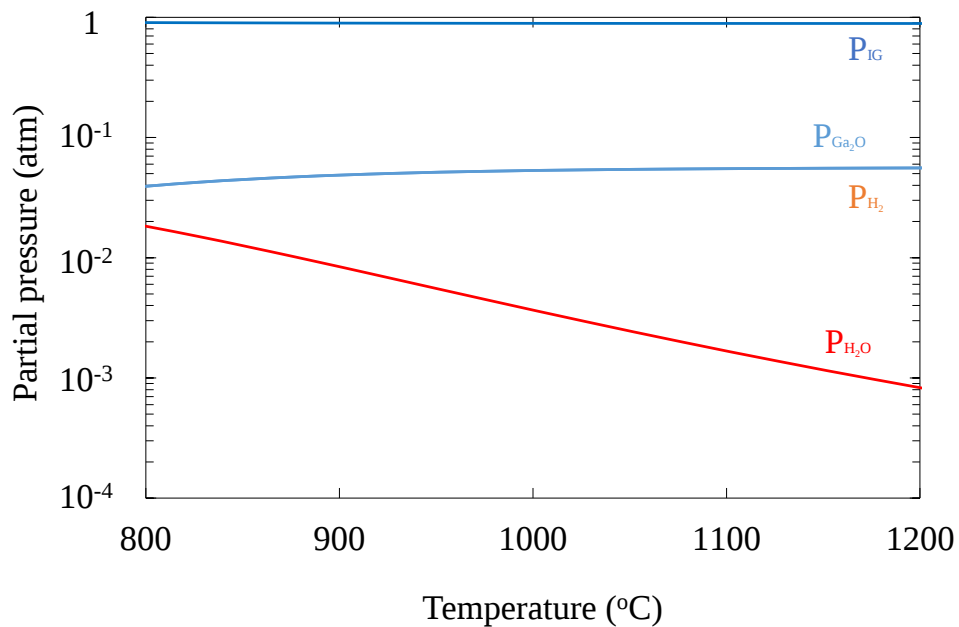


図 4.2 熱力学計算により求めた Ga_2O 、 H_2O 、 H_2 、IG ガスの平衡分圧の温度依存性

実験条件

Ga と H_2O から Ga_2O を合成する実験装置概略図を図 4.3 に示す。横型石英管反応炉に Ga ショット(6N) を 3 粒充填したアルミナボートを設置した。使用したアルミナボートは図 4.4(a)に示すように複数の穴が開いており、図 4.4(b)に示す Ga ショットを設置することができる。キャリアガスとして N_2 を用いて H_2O をアルミナボートまで輸送し、 Ga_2O の生成を試みた。また、 Ga_2O 生成の際に H_2 ガスが発生するため、 Ga_2O ガスを生成する石英管の周りに N_2 を供給して、排気前に N_2 で希釈するようにしてある。

水蒸気の生成システムの模式図を図 4.5 に示す。液体の H_2O が He (6N)ガスによりステンレス製の耐圧タンクから圧出された後に液体フローメータにより制御された量がバイパライザーへ供給される。輸送された H_2O をバイパライザーで気化させて水蒸気としてから、キャリアガスとして用いた N_2 (5N)と混合して Ga と反応させるために Ga(6N)を設置したアルミナボートへと輸送される。

実験のダイアグラムを図 4.6 に示す。実験は次のような手順で行った。まず石英管反応炉内を 10 分間 N_2 でパージし大気を排出した。その後 N_2 流量を 1000 sccm とした。次にヒーターにより昇温を開始し 30 分で 1000°C まで昇温した。昇温後 15 分間 H_2O を 60 sccm 供給し、 Ga_2O の生成を試みた。15 分経過した後に H_2O の供給を停止し、降温した。

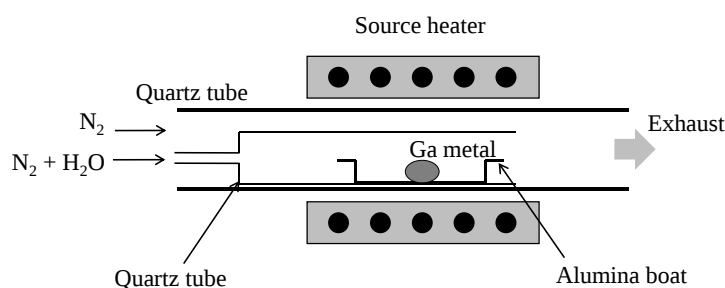


図 4.3 Ga と H_2O を用いる Ga_2O ガス生成装置模式図

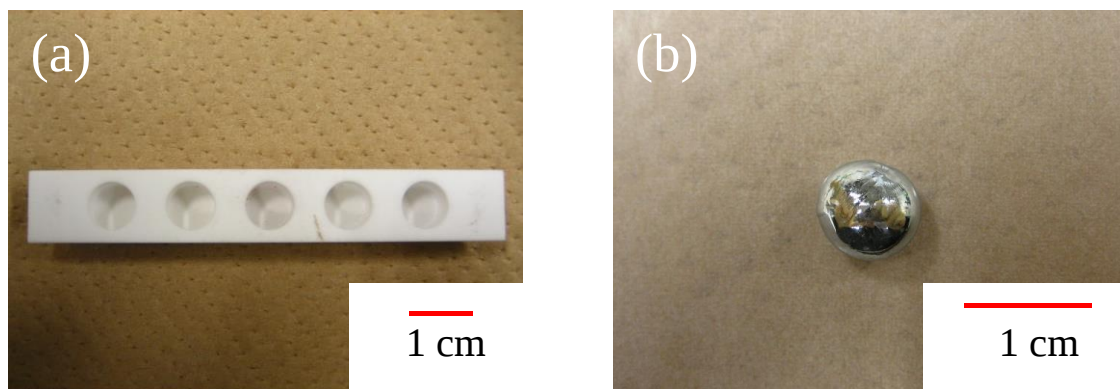


図 4.4 (a)アルミナボート、(b)Ga ショットの写真

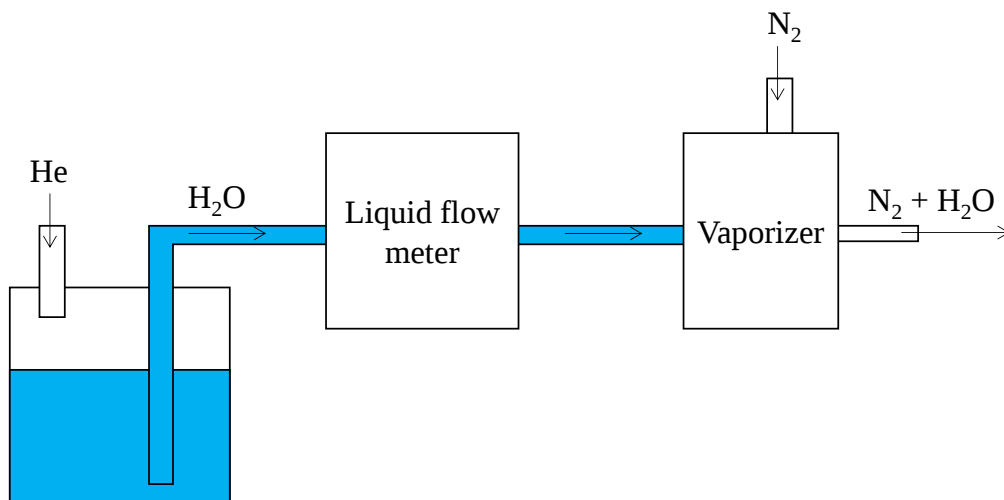


図 4.5 H₂O 蒸気生成システムの模式図

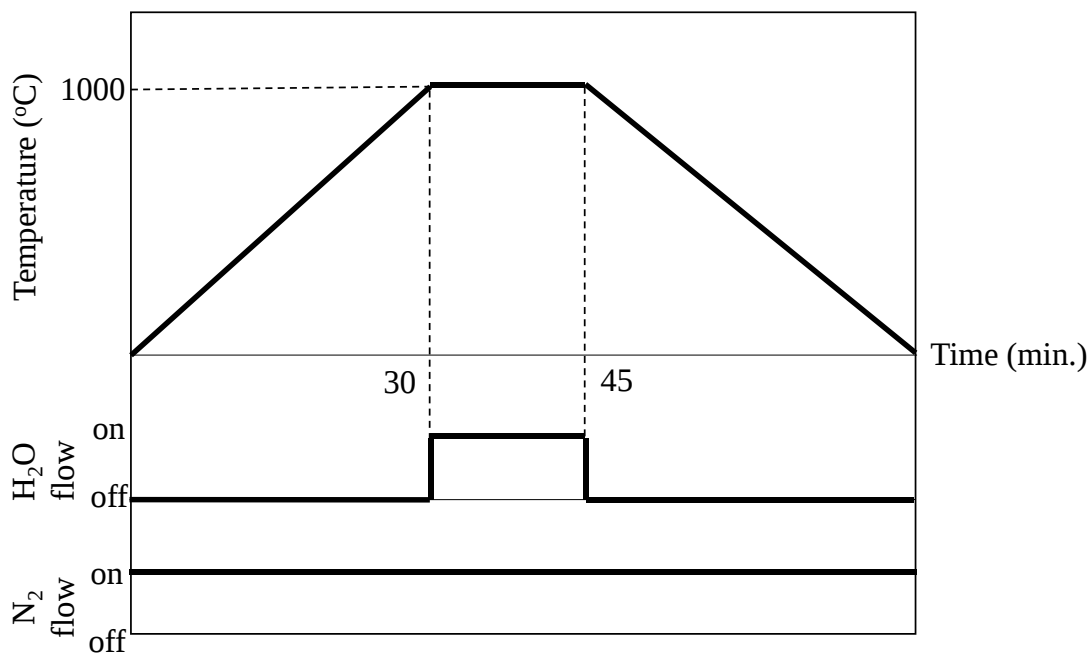


図 4.6 Ga₂O 合成実験のダイアグラム

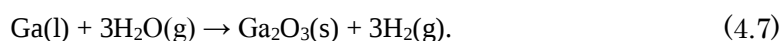
実験結果

図 4.7 に反応後のアルミナボートの写真を示す。アルミナボート上にヒゲ状や針状の白色の生成物が生じ、Ga 表面が覆われた。固体の Ga₂O は黒色であり[9]、生成物は Ga₂O ではないと考えられる。



図 4.7 反応後のアルミナボート

次に、得られた白色の生成物の特定のために X 線粉末解析を行ない、市販の $\text{Ga}_2\text{O}_3(4\text{N})$ の X 線回折ピークとの比較を行った。得られた X 線回折 θ - 2θ プロファイルを図 4.8 に示す。図 4.8 から得られたピークは Ga_2O_3 のピークと一致し生成物が Ga_2O_3 であることがわかった。したがって、Ga と水蒸気を反応させた際には Ga_2O_3 の生成反応が起こっている。 Ga_2O_3 の生成反応は以下の式で表される。



この反応で生成した Ga_2O_3 は Ga 表面を覆ってしまい Ga_2O の生成反応を停止させることから、この反応を抑制する必要がある。

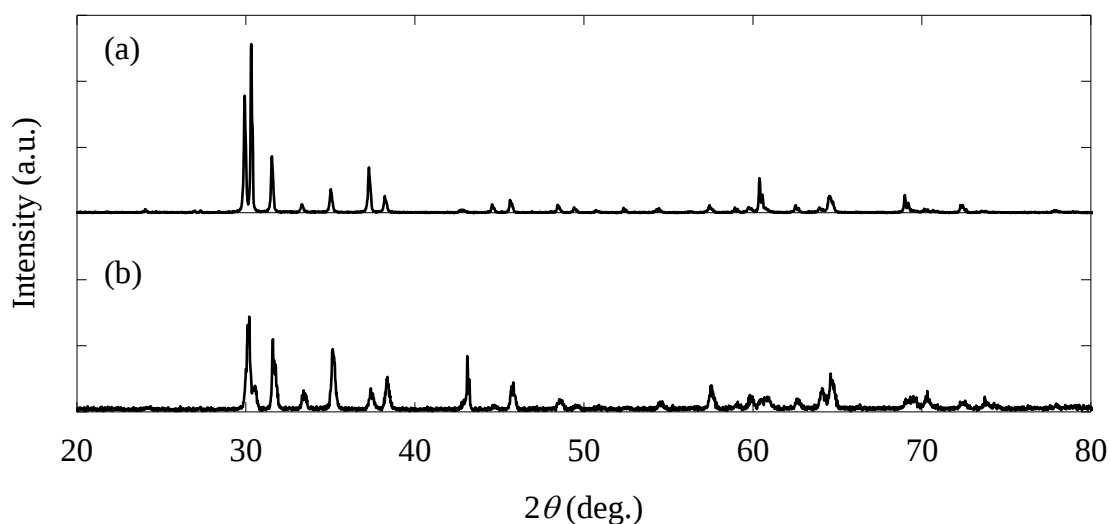
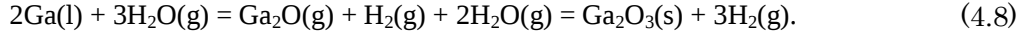


図 4.8 (a)白色の生成物及び(b) Ga_2O_3 の粉末 X 線回折 θ - 2θ プロファイル

4.2.2 Ga₂O₃ 生成反応の抑制

本節ではまず熱力学計算により Ga₂O₃ の生成が抑制される条件を探索し、実際に Ga₂O₃ の生成を抑制しつつ Ga₂O の生成を行った。

まず Ga が酸化されて Ga₂O₃ になる際に Ga₂O を経由する場合を考える。反応は次のように表される。



上記反応式の 3 つの状態のギブスの自由エネルギーを比較したものが図 4.9 である。ギブスの自由エネルギーはエンタルピー及びエントロピーを用いて表される。エンタルピー及びエントロピーのフィッティング関数は文献[10,11]を参照した。下記式において $G(P,T)$ は圧力 P 、温度 T におけるギブスの自由エネルギーを、 $G^0(P^0,T)$ はギブスの標準自由エネルギーを、 $H(T)$ 及び $S(T)$ はそれぞれ温度 T におけるエンタルピー及びエントロピーを表す。 R は気体定数、 T は絶対温度を表す。 ϕ 及び ϕ_k はフィッティング係数である。

$$G(P,T) = G^0(P^0,T) + \int_{P^0}^P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP = G^0(P^0,T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

$$G^0(P^0,T) = H(T) - T \cdot S(T)$$

$$H(T) = H(298\text{K}) + T \left(\phi + \sum_{k=-2}^3 k\phi_k x^k \right)$$

$$S(T) = \phi(1 + \ln x) + \sum_{k=-2}^3 (k+1)\phi_k x_k, \quad (x = \frac{T}{10^4})$$

また、上記式を整理すると生成ギブスエネルギー G^0 は次のように表すことができる。

$$G^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + fT^{-1} + gT \ln T \quad (4.9)$$

上記式における標準生成ギブスエネルギーの各分子のフィッティングパラメータ a, b, c, d, e, f, g は文献を参照した[11,12]。フィッティングパラメータは付録にまとめる。

図 4.9 から、計算した温度範囲ではいずれの温度域においても Ga は H₂O の存在する雰囲気下では不安定であり、Ga₂O もしくは Ga₂O₃ が生成されることが予想される。また、高温ほど Ga₂O₃ は水素の存在する環境下では不安定となり Ga₂O と H₂O が安定的に存在しやすく

なることがわかった。したがって水素雰囲気下において高温で Ga と H₂O を反応させれば Ga₂O₃ の生成を抑制しつつ Ga₂O ガスの生成が期待できる。

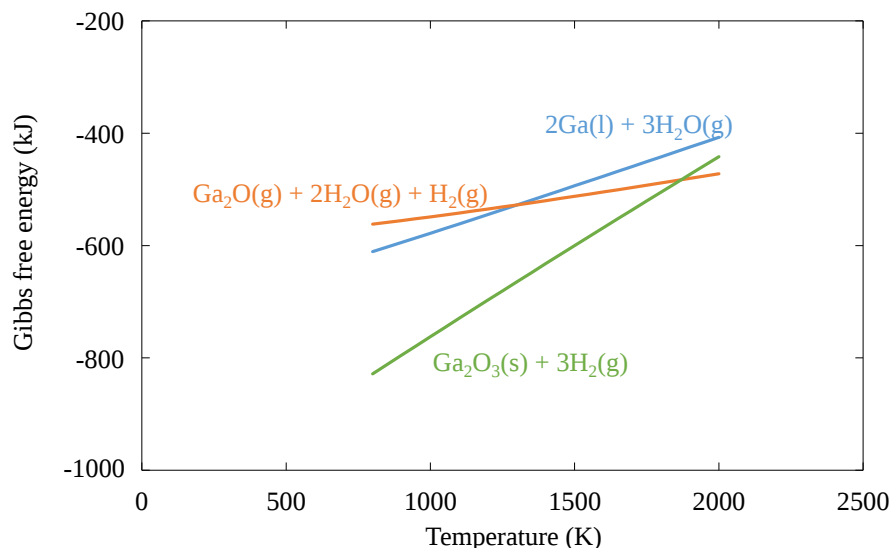


図 4.9 式(4.8)で表される 3 つの状態の標準ギブス自由エネルギーの温度依存性

以上の熱力学的考察を踏まえて Ga₂O₃ の生成を抑制するために反応時の雰囲気と Ga₂O₃ の生成量の関係、及び反応温度と Ga₂O₃ の生成量の関係を調査した。

実験は次のように行った。4.2.1 で用いた実験装置を用いて、同様の実験手順で Ga と H₂O を反応させた。中央の穴に Ga ショット 1 粒を入れたアルミナボートを石英管反応炉へ設置し、H₂O を 10sccm、H₂ を 0~100 sccm、N₂ を 1400 sccm 供給した。反応温度を 1000~1150°C として、水素を供給する場合と供給しない場合の比較及び反応温度の与える影響の調査を行った。

図 4.10 は反応温度 1150°C の時の H₂ を流量 0 sccm 及び 100 sccm 供給した条件で Ga と H₂O を反応させた後のアルミナボート写真である。水素を供給しない場合はヒゲ状の Ga₂O₃ が生成した。生成した Ga₂O₃ はアルミナボート中央部に設置したボートを覆っていた。水素を供給した場合は Ga₂O₃ の生成が抑制され、アルミナボート中央部に設置した Ga を確認することができる。

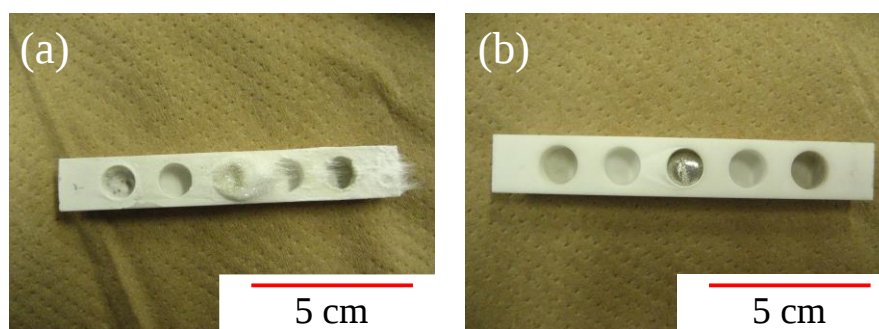


図 4. 10 反応温度 1150°C において(a)水素を供給しない場合及び(b)水素を供給した場合の Ga_2O を合成した後のアルミナボート写真

次に温度が Ga_2O 及び Ga_2O_3 の生成に与える影響を調査した。 Ga_2O_3 の生成を抑制するために水素雰囲気下で行った。図 4.11 は H_2O 流量 10 sccm、 H_2 流量 100 sccm、 N_2 流量 1400 sccm として、温度を 1000~1150°C と変化させた際の実験後のアルミナボート写真である。 Ga ショットはボート中央に 1 粒設置して実験を行った。反応温度が 1000°C の時は原料ボート中央に設置された Ga 表面を Ga_2O_3 が完全に覆った。1100°C では設置した Ga の中央部は Ga_2O_3 に覆われなかったが Ga とアルミナボートの境界付近で Ga_2O_3 が発生した。反応温度が 1150°C の時は Ga_2O_3 の発生が抑制された。 Ga_2O ガス及び Ga_2O_3 の生成量の温度依存性を図 4.12 に示す。 Ga_2O の生成量は温度の増加とともに増加し、 Ga_2O_3 の生成量は 1100~1150°C の範囲で温度の増加とともに急激に低減することが確認できた。

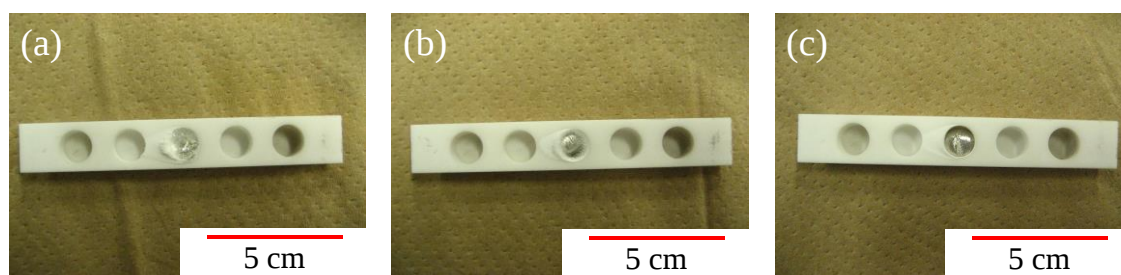


図 4. 11 H_2 雰囲気下において反応温度(a)1000°C、(b)1100°C、(c)1150°C で Ga_2O を合成した後のアルミナボート写真

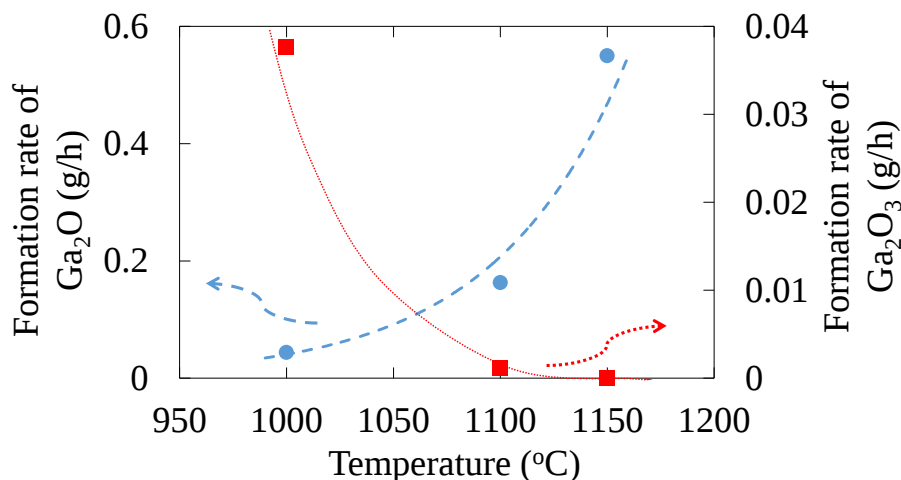


図 4.12 Ga₂O 及び Ga₂O₃ 生成量の温度依存性

以上の結果から Ga₂O₃ の生成を抑制しつつ高濃度の Ga₂O ガスを供給するためには水素雰囲気下において 1100°C 以上の高温で Ga と H₂O を反応させることが有用であることがわかった。

4.3 Ga と H₂O 出発の GaN 結晶の成長

4.3.1 Ga と H₂O 出発の GaN 結晶の成長と不純物濃度の調査

本節では 4.2 節で行った Ga₂O 生成法を用いて GaN 結晶の成長に取り組んだ。種基板として HVPE 法で作製された c 面 GaN 自立基板を用いた。種基板の X 線ロックアップ半値幅は 76 arcsec であった。Ga(6N)を出発原料として、用いて H₂O と反応させることで Ga₂O ガスを生成した。H₂O は抵抗率 18.2MΩ・cm の超純水を図 4.5 で示したシステムを用いて気化させた。NH₃(3N)を N 源として、キャリアガスには N₂(5N)及び H₂(6N)を用いた。成長には図 4.13 に示すような横型の石英管反応炉を用いた。Ga ショット 1 粒をアルミナポートへ設置し、原料部へ設置した。種基板は石英製の基板ホルダーへ設置し、成長部へ配置した。

成長の実験ダイアグラムを図 4.14 に示す。実験は次のような手順で行った。まず、N₂ ガスにより石英管反応炉内を 10 分パージし大気を排出する。30 分間で原料温度及び成長温度をそれぞれ 1130°C 及び 1200°C まで昇温した。昇温開始の際には原料部へは 400 sccm の N₂ を供給し、NH₃ ラインには 1500 sccm の N₂ を供給した。成長部の温度が 500°C まで達すると、種基板の分解を防止するために NH₃ ラインから N₂ の代わりに 1500 sccm の NH₃ を供給し始めた。さらに原料部及び成長部の温度が設定温度まで達した時に、NH₃ ラインへ H₂ をキャリアガスとして 1000 sccm 供給し、原料ラインへは 5 sccm の H₂O と 100 sccm の H₂ の供給を開始し、Ga₂O ガスを生成し GaN 結晶の成長を 15 分間行った。育成終了後に NH₃ ライン及び原料ラインへの H₂ と H₂O の供給を停止し、降温し始めた。成長した GaN 結晶の

分解を抑制するために成長部の温度が 800°C までは NH_3 を供給し続けた。 NH_3 の供給を停止後に NH_3 ラインへ N_2 を供給し、 NH_3 ラインに残っている NH_3 を排出した。200°C まで降温してから原料部から取り出した Ga が充填されたアルミナボートの重量を測り、実験前後の重量差から生成した Ga_2O の量を計算した。さらに供給した H_2O の量と比較し、 H_2O から Ga_2O への変換効率を求めた。成長結晶の成長速度及びモルフォロジーは SEM により評価した。成長結晶の結晶性の評価は X 線回折により行った。また、SIMS により結晶中の不純物濃度を調査した。

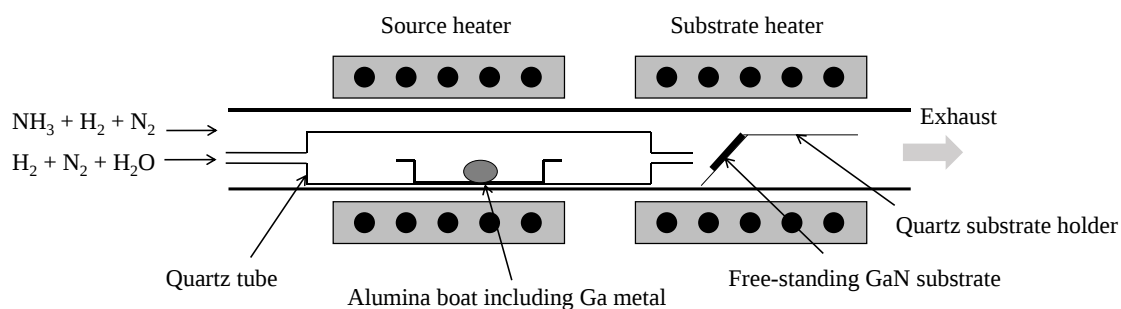


図 4.13 Ga を出発原料として用いる OVPE 法装置模式図

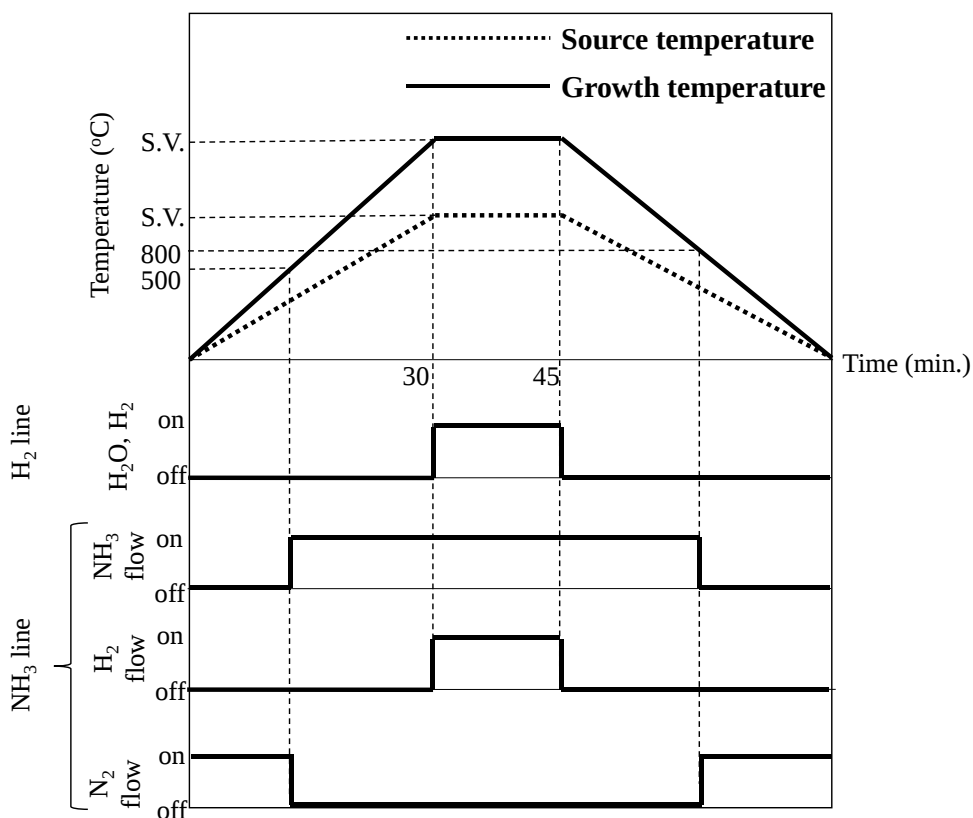


図 4.14 GaN 結晶成長のダイアグラム

Ga₂O の供給分圧は出発原料の Ga の減少量から以下のように計算される。Ga と H₂O の反応では 2 モルの Ga から 1 モルの Ga₂O が生成される。

$$n_{\text{Ga}_2\text{O}} = 2n_{\text{Ga}} = \frac{\Delta m_{\text{Ga}}}{M_{\text{Ga}}} \quad (4.10)$$

ここで、 Δm_{Ga} は反応前後での Ga の重量変化量、 M_{Ga} は Ga の原子量 69.7 g/mol である。供給する全ガスの体積を V とし Ga₂O の分圧を供給分圧を $P_{\text{Ga}_2\text{O}}$ とすると機体の状態方程式から次の式が成り立つ。

$$P_{\text{Ga}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{Ga}_2\text{O}}RT}{V} \quad (4.11)$$

ここで R は気体定数、 T は絶対温度を表す。ところで、すべてのガスは混合されていると考えると、それぞれのガスに対して次の式が成り立ち

$$P_i = \frac{n_iRT}{V} \quad (4.12)$$

となる。ここで i はそれぞれのガス種である。したがって

$$P_{\text{Ga}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{Ga}_2\text{O}}}{\sum_i n_i} \sum_i P_i \quad (4.13)$$

本研究では常圧(1 atm)で実験を行っている。したがって全圧 $\sum P_i = 1 \text{ atm}$ である。

以上より、次の式から Ga₂O 分圧を求めることができる。

また、H₂O から Ga₂O への変換率 η は次のようにして求めた。

$$\eta = \frac{n_{\text{Ga}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^0} \quad (4.14)$$

ここで $n_{\text{H}_2\text{O}}^0$ は原料部へ供給した H₂O のモル数である。

供給された Ga₂O の分圧は 48 Pa であった。また、H₂O からの変換効率 η は 6% であった。

図 4.15 に鳥瞰 SEM 像で示すような結晶が種基板上へ成長した。成長速度は 24 $\mu\text{m/h}$ であり、平坦膜が成長した。

次に成長した平坦膜を X 線回折により分析した。成長層の X 線回折 θ - 2θ プロファイルは

図 4.16 のようになった。得られたプロファイルには 34.5° 及び 72.8° にピークが見られた。これらのピークは GaN(0002) 及び GaN(0004) と一致し、成長した膜が [0001] 方向に配向した単結晶の GaN であることを示しておける。このことから、Ga と H_2O を用いる Ga 源ガス生成法を用いても GaN 結晶の成長が可能であることがわかった。

さらに X 線ロックングカーブを測定し、得られた平坦膜の結晶性の評価を行った。成長結晶の GaN(0002) の X 線ロックングカーブは図 4.17 に示すようになった。図 4.17 より、X 線ロックングカーブ半値幅は 80 arcsec であり種基板と同等であることがわかった。

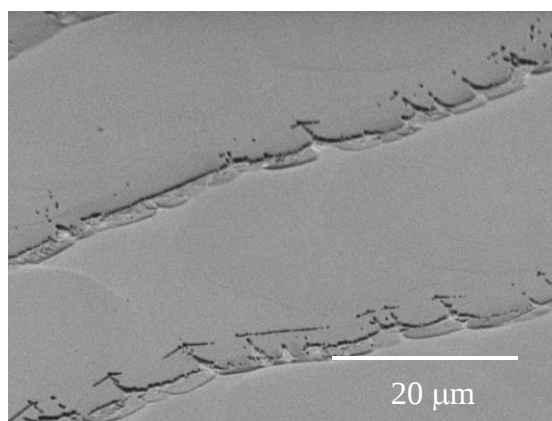


図 4.15 成長温度 1200°C で得られた成長層の鳥瞰 SEM 像

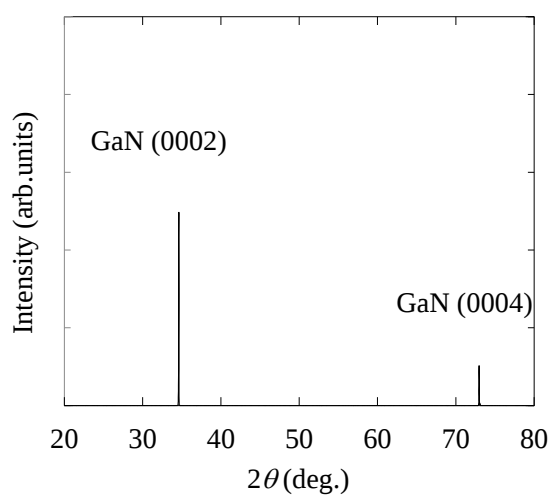


図 4.16 成長層の X 線回折 θ - 2θ プロファイル

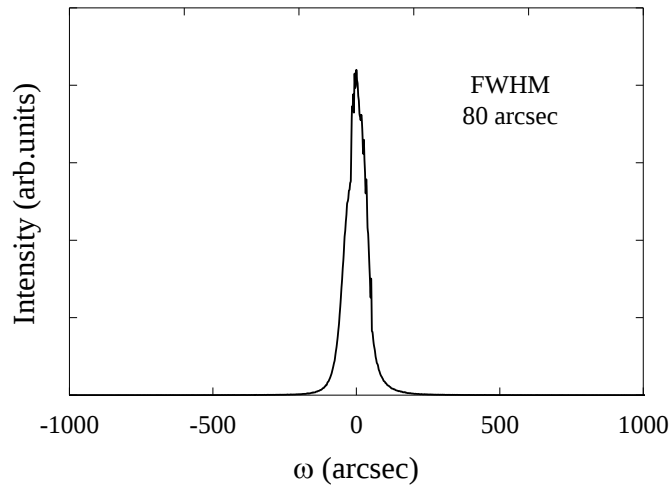


図 4.17 成長層の X 線ロックングカーブ ω スキャン

得られた結晶中の不純物濃度を SIMS により調査した。SIMS の測定条件は表 4.1 にまとめる。結晶中の不純物濃度は表 4.2 に示すようになった。本研究で行った Ga と H₂O を用いる Ga₂O ガス生成法では酸素濃度は 6×10^{18} atoms/cm³、シリコン濃度は 2×10^{18} atoms/cm³、炭素及び水素濃度はそれぞれの検出限界 1×10^{16} atoms/cm³ 及び 4×10^{17} atoms/cm³ 以下であった。

表 4.1 SIMS 測定条件

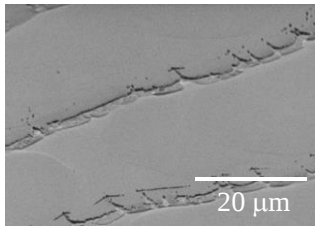
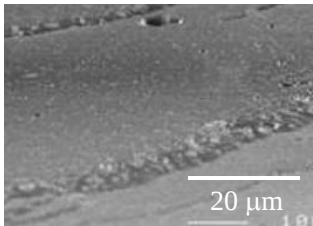
パラメータ	条件
分析装置	CAMECA IMS-6f
測定元素	H, C, O, Si
一次イオン種	Cs+
一次イオン加速電圧(kV)	14.5
ラスター領域 (μm□)	100
分析領域(μmφ)	30
二次イオン極性	Negative
質量分解能	High
測定真空度(Pa)	1.00E-07
電荷補償	Metal コート

表 4.2 成長結晶中の不純物濃度

Impurity	Oxygen	Silicon	Carbon	Hydrogen
Concentration (atoms/cm ³)	6×10^{18}	2×10^{18}	$< 1 \times 10^{16}$ (Detection limit)	$< 4 \times 10^{17}$ (Detection limit)

表 4.3 は本研究で行った Ga と H₂O を用いる Ga₂O 供給法により得られた結晶中の取り込み酸素濃度と、従来の Ga₂O₃ を H₂ で還元する Ga₂O 供給法により得られた結晶中の酸素濃度[13]を比較したものである。OVPE 法では成長速度及び成長面が酸素濃度に大きな影響を与えるため[2,13]、成長速度はともに 24 $\mu\text{m/h}$ で成長したもので、共にステップ成長している結晶を比較している。従来から行われている Ga₂O₃ と H₂ を用いる Ga₂O ガス生成法を用いた場合の酸素濃度は $8 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ であり、本研究で成長した結晶中の酸素濃度は従来の方法で得られた結晶中の酸素濃度と同等の値であった。

表 4. 3 Ga と H₂O を用いる方法及び Ga₂O₃ と H₂ を用いる方法で得られた GaN 結晶及び結晶中の酸素濃度

Synthesize method of Ga ₂ O	Ga+H ₂ O	Ga ₂ O ₃ +H ₂
Bird's eye SEM image		
Growth rate ($\mu\text{m/h}$)	24	24
Oxygen concentration (atoms/cm ³)	6×10^{18}	8×10^{18}

本研究では結晶中の酸素濃度の低減を狙い、原料部から成長部へと輸送される H₂O の量を低減するために、Ga と H₂O を用いた Ga₂O 生成法を用いた。しかしながら、Ga と H₂O を用いた場合に酸素濃度の低減が確認できなかった。この原因として、H₂O から Ga₂O への変換効率が 6%と低かったために、原料部へ供給した H₂O のほとんどが未反応のまま、成長部へ供給されたことが原因であると考えられる。

これらの結果は Ga₂O ガスの生成法に Ga₂O₃ を H₂ で還元する従来法と同等であり、Ga と H₂O から Ga₂O を合成する新規法においても従来法と同等品質の結晶の成長が期待できる。本節では H₂O から Ga₂O への変換効率 η が 6%と低かったため、次節では変換効率 η の向上へ向け Ga の表面積を増加させるために使用する Ga ショット数を増加させる。

4.3.2 Ga と H₂O 出発の GaN 結晶の高速成長

4.3.1 では新規に取り組んだ Ga₂O ガス生成法を GaN 結晶の成長へ応用し、GaN 結晶の成長に成功した。しかしながら、H₂O から Ga₂O への変換効率 η は 6%であった。本節では Ga ショット数を増加させることにより、Ga の表面積を増加させ、発生させる Ga₂O ガスの量を増加させることで GaN 結晶の成長速度を向上させた。

成長条件及び実験手順は 4.3.1 節と同様であるが、Ga ショットは石英ボートに設置し、Ga ショットの数 を 1~6 粒と変化させた。種基板として X 線ロッキングカーブ半値幅が 100~110 arcsec の HVPE 製 GaN 自立基板を用いて 15 分間成長させた。

図 4.18 に H₂O から Ga₂O への変換効率 η と Ga ショット数の関係を示す。Ga ショット数の増加とともに変換効率は増加していった。Ga ショット数が 6 粒の時に変換効率は 23%になった。このことからさらに表面積を増加させれば変換効率 η が向上することが期待できる。変換効率 η の増加とともに Ga₂O の供給分圧は増加している。Ga₂O 分圧は Ga ショットが 1, 3, 6 粒の時それぞれ 42, 147, 230 Pa となった。

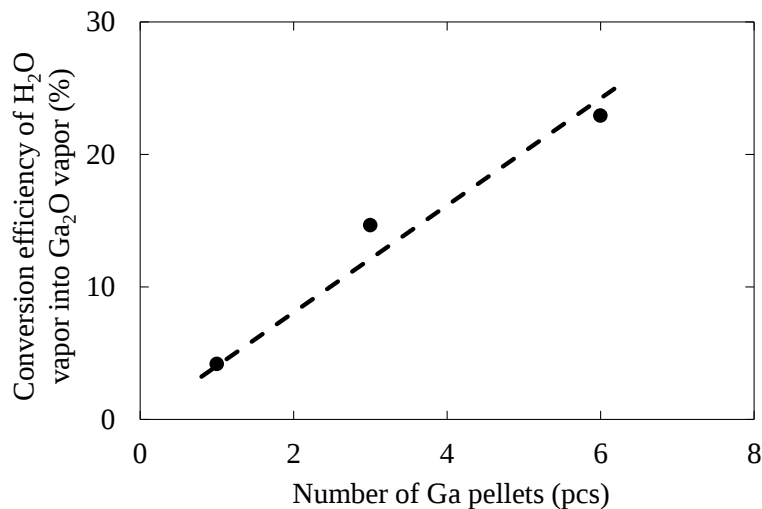


図 4.18 H₂O から Ga₂O への変換効率と Ga ショット数の関係

得られた結晶の鳥瞰 SEM 像を図 4.19 に示す。いずれの成長条件においても表面にピットが現れた。また、Ga₂O 分圧が 230 Pa の時には成長結晶の一部で多結晶の発生が見られた。第 3 章より多結晶及びピットの出現は高温で抑制可能なことがわかっているため、今後高温成長を行うことで多結晶の発生を抑制し平坦な結晶の成長が期待できる。

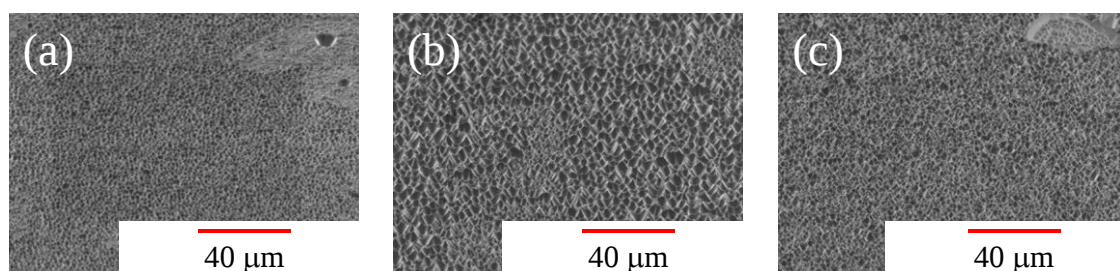


図 4.19 成長温度 1200°C、Ga₂O 分圧(a)42 Pa、(b)147 Pa、(c)230 Pa の時に得られた成長結晶の鳥瞰 SEM 像

図 4.20 は上記の結晶の成長速度及び X 線ロッキングカーブ半値幅の Ga₂O 分圧依存性である。まず、成長速度は Ga₂O 分圧の増加とともに線形に増加している。このため、1200°C の成長では原料輸送律速であったと言える。X 線ロッキング半値幅は成長速度によらず 100~114 arcsec であり、種基板と同等であった。

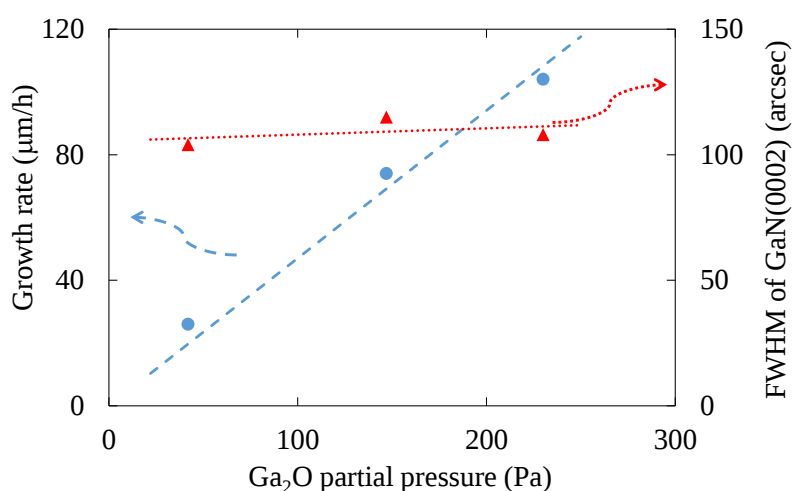


図 4.20 成長温度 1200°C での成長速度及び GaN(0002)の X 線ロッキングカーブ半値幅の Ga₂O 分圧依存性

4.4 まとめ

OVPE 法において、酸素濃度の低減 Ga と H₂O を用いる新たな Ga₂O ガス供給法に取り組んだ。Ga と H₂O を反応させ Ga₂O を合成する際に白色ヒゲ状 Ga₂O₃が発生し、Ga₂O の生成反応が停止する問題が発生した。ギブスの自由エネルギーを比較することで水素の存在する雰囲気下で高温であれば Ga₂O₃の生成が抑制可能であることを見出した。そこで実際に水素雰囲気下において高温で Ga₂O を生成したところ Ga₂O₃の生成を抑制することに成功した。

また、Ga₂O の生成量は温度とともに増加することがわかった。

本手法を実際に GaN 結晶の成長へ応用したところ、24 μm/h で平坦成長した GaN 結晶を得ることに成功した。成長結晶の X 線ロックングカーブ半値幅は 80 arcsec であった。種基板は 76 arcsec であり、種基板と同等の値であった。しかしながら、H₂O から Ga₂O への変換効率は低かった。また、結晶中の酸素濃度は従来法と同等の値であった。そこで、変換効率の向上のために反応させる Ga の表面積を増加させた。Ga の表面積の増加とともに Ga₂O の生成量が増加したことで、最大 23%まで変換効率の向上を確認できた。この際の成長速度は 104 μm/h に達し、その際の X 線ロックングカーブ半値幅は種基板と同等であった。

参考文献

- [1] M. Imade, H. Kishimoto, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki, and Y. Mori, *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 676.
- [2] Y. Bu, M. Imade, H. Kishimoto, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Kitaoka, M. Isemura, and Y. Mori, *J. Cryst. Growth* 327 (2011) 89.
- [3] A. Miura, S. Shimada, T. Sekiguchi, M. Yokoyama, and B. Mizobuchi, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 530.
- [4] P. Konkapaka, B. Raghathamachar, M. Dudley, Y. Makarov, and M. G. Spencer, *J. Cryst. Growth* 289 (2006) 140.
- [5] K. Naniwae, S. Itoh, H. Amano, K. Itoh, K. Hiramatsu, and, I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* 99 (1990) 381.
- [6] L. V. Gruvich, I. V. Veyts, and Ch. B. Alcock, “*Thermodynamic properties of individual substances*” Fourth edition, Hemisphere Publishing Corporation, New York (1989)
- [7] I. N. Przhevalskii, S. Y. Karpov, and Y. N. Makarov, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3, 30 (1998).
- [8] D. P. Butt, Y. Park, and T. N. Taylor, *J. Nuc. Mater.* 264 (1999) 71.
- [9] 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 安江良介, 岩波理化学辞典 第4版 岩波書店 (1987) p.493
- [10] L. V. Gruvich, I. V. Veyts, and Ch. B. Alcock, “*Thermodynamic properties of individual substances*” Fourth edition, Hemisphere Publishing Corporation, New York (1989)
- [11] I. N. Przhevalskii, S. Y. Karpov, and Y. N. Makarov, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3, 30 (1998).
- [12] D. P. Butt, Y. Park, T. N. Taylor, *J. Nuc. Mater.* 264 (1999) 71.
- [13] M. Imade, Y. Bu, T. Sumi, A. Kitamoto, M. Yoshimura, M. Isemura, and Y. Mori, *J. Cryst. Growth* 350 (2012) 56.

第5章 結論

5.1 はじめに

求められている高効率 LED、高周波・高出力電子デバイスの実現のためには高品質 GaN 基板が必要である。高品質 GaN 基板作製のためには Si のように大型の結晶から切り出し生産することが有用である。しかしながら、高速・長時間成長可能な方法がないことから、現在の GaN 基板は 1 枚ずつ作製されている。本研究では長時間成長が原理的に可能な OVPE 法による高速成長及び、結晶の高品質化に向けた新たな原料供給プロセスによる GaN 結晶の成長に取り組んだ。

OVPE 法では成長速度を増加させるために Ga_2O 分圧を増加させると多結晶が発生する問題があった。そのため、成長速度が最大で $71 \mu\text{m/h}$ であった。しかしながら、多結晶の発生原因が気相反応や炉壁での核発生した結晶が基板まで飛散するためなのか、成長表面でのマイグレーションが不十分であるためなのか特定できていなかった。そこで、本研究において著者は、ダングリングボンド密度が少なくマイグレーションの促進が期待できる無極性面 GaN 基板上への成長を行い、マイグレーションが不十分であることが多結晶発生の一因となっていることを示した。無極性では c 面成長とくらべて高速成長時の多結晶の発生が抑制できるが、結晶中の取り込み酸素濃度は c 面とくらべて高くなるため、c 面をマイグレーションが促進される高温で成長を行い、 1350°C で $300 \mu\text{m/h}$ の高速成長を達成し、OVPE 法がバルク GaN 成長に有用であることを示した。また、現状の OVPE 法では Ga_2O 生成法として粉末の Ga_2O_3 を H_2 ガスで還元する方法を用いている。この方法では Ga_2O を生成する際に H_2O ガスが副生してしまう。そのため、結晶中の酸素濃度が高速成長時に高くなってしまう原因となると考えられる。そこで、Ga と H_2O を用いて Ga_2O を生成する方法での GaN 結晶の成長を行った。

5.2 本研究で得られた成果

本論文では、第 1 章において本研究の背景を述べた後、第 2 章で OVPE 法による GaN 結晶成長の特徴及び、課題解決に向けた着眼点を述べた。第 3 章では高速成長の実現に向けて成長面依存性、温度依存性を調査した。第 4 章では、結晶の高品質化に向けて Ga と H_2O を用いる新たな Ga_2O ガス供給プロセスを開発した。第 3 章及び第 4 章の研究において得られた成果を以下にまとめる。

第 3 章では OVPE 法における高速成長への取り組みをまとめた。

無極性面 GaN の結晶の成長を行って得られた知見を以下にまとめる。

- ・ r 面サファイア上 a 面 GaN 薄膜を種基板として用いた成長では成長結晶表面の[10-10]方向に溝が出現した。a 面 GaN 自立基板を種基板として用いた場合には溝の出現は確認できなかった。これは、r 面サファイア上 a 面 GaN 薄膜基板は成長前の昇温過程で表面にクラックが入るためであると考えられる。OVPE 法では他の方法と比べて高温で成長するために GaN 自立基板をとって種基板を用いることが重要であることがわかった。

- ・ a 面成長において NH_3 分圧が高いと成長速度及び酸素濃度は低下した。成長速度の低下は NH_3 の分解により発生した H_2 による GaN 分解反応の促進が原因であると考えられる。酸素濃度の低減は酸素が N サイトに取り込まれるため、 NH_3 の増加による窒素原子と酸素原子の比率が増加したためであると考えられる。

- ・ 高温かつ高 Ga_2O 分圧で成長することにより 1250°C で $48\ \mu\text{m/h}$ の a 面 GaN の結晶が成長した。成長結晶の X 線ロッキングカーブ半値幅は $40\ \text{arcsec}$ であり種基板の品質を引き継いだ高品質な結晶が成長した。

- ・ 無極性面で得られた結晶中の酸素濃度は a 面、m 面ともに c 面と比べて高い値であった。吸着した酸素原子は窒素サイトで GaN 結晶へ取り込まれる。結晶の m 面、a 面の最表面では 3 本のボンドで結晶と結合するが、c 面では 1 本のボンドのみでしか結晶と結合しない。このため、m 面及び a 面では最表面で結合した酸素原子が c 面と比べて脱離することが困難であるために、c 面と比べて m 面及び a 面では酸素濃度が高くなったと考えられる。酸素濃度の低減にはさらなる高温での成長もしくは酸素濃度の低減が比較的容易である c 面での成長が必須である。

m 面及び c 面を同時に成長を行って得られた知見を以下にまとめる

m 面は c 面と比べて高速成長のために Ga_2O 分圧を増加させた際が多結晶の発生が抑制された。c 面では成長速度が $40\ \mu\text{m/h}$ 程度に達するとさらに Ga_2O 分圧を増加させても膜成長部の成長速度は増加せず、多結晶が発生した。一方で m 面では $129\ \mu\text{m/h}$ まで成長速度が Ga_2O 分圧に比例して増加した。これらのことから c 面での多結晶の発生の原因は気相反応による核生成ではなく、結晶表面でのマイグレーションが不十分であるためだと考えられる。

c 面での高温成長による高速成長について得られた知見を以下にまとめる。

成長温度が高温であるほど高速成長時の多結晶の発生が抑制され、さらに高品質な結晶の高速成長が期待できる。成長温度 1350°C で成長を行ったところ成長速度 $300\ \mu\text{m/h}$ で成長した結晶が得られた。X 線ロッキングカーブ半値幅は $76\ \text{arcsec}$ であり、種基板と同等であ

った。HVPE 法の厚膜成長する際の成長速度と同等であり、OVPE 法がバルク GaN 結晶の成長法として有用であることを示した。また、成長結晶中の酸素濃度は 7×10^{19} atoms/cm³ と高濃度であったが、さらなる高温成長で低減が期待できる。

第 4 章では新たな原料ガス供給プロセスを用いた GaN 結晶の成長に取り組み、原料部における Ga₂O₃ の生成の抑制、成長部での GaN 結晶の成長について述べた。

- ・ Ga と H₂O を用いて Ga₂O ガスの合成を試みると窒素雰囲気下・低温では、針状やヒゲ状の Ga₂O₃ が発生し Ga 表面を覆ってしまい、反応が停止する問題が発生した。Ga₂O の合成を水素雰囲気下・高温で行うことで Ga₂O₃ の発生を抑制することができ、Ga₂O ガスを長時間供給することが可能となった。

- ・ H₂O から Ga₂O への変換効率は Ga ショットの数（表面積）の増加とともに増加し最大で 23% となった。さらなる変換効率の増加が必要であるが、Ga と H₂O の反応の表面積を増加させることで増加することが期待できる。

- ・ Ga と H₂O を用いる Ga 源ガスの供給法において成長した平坦膜は XRD 回折ピークから GaN(0002) 及び GaN(0004) の回折が確認でき、新規原料ガス供給法において GaN 結晶の成長が可能であることがわかった。成長結晶の GaN(0002) の X 線ロックアップカーブ半値幅を測定したところ 80 arcsec と種基板(76 arcsec)の結晶性を引き継いだ高品質な結晶の成長を確認した。また、成長速度 24 μm/h の結晶中の酸素不純物濃度は 6×10^{18} atoms/cm³ であり、従来の方法で得られている結晶の酸素濃度と同等であった。これらの結果はいずれも従来行っていた Ga₂O₃ 粉末を H₂ で還元する事により Ga₂O ガスを供給する方法と同様の結果であった。

- ・ Ga₂O 供給分圧の増加に比例して GaN 結晶の成長速度は増加し、成長速度は最大で 104 μm/h に達した。この結果は、Ga₂O 供給律速となっていることを示しており、Ga₂O 分圧の増加とともに成長速度が増加し、成長温度の増加とともに結晶品質が良好となることを示唆している。

5.3 今後の課題と将来の展望

本研究では、OVPE 法による GaN 結晶の高速成長に取り組み、さらに結晶品質の改善に向けた新たな原料供給プロセスに取り組んだ。OVPE 法では HVPE 法と異なり、NH₄Cl のような固体の副生成物が生成しないため、長時間の成長が原理的に可能であるが、成長速度を増加させた際に多結晶が発生することや、不純物濃度の低減が必要であった。高速成長

への取り組みでは成長速度 300 $\mu\text{m/h}$ と HVPE 法で厚膜を作製する際の高速成長を達成し、OVPE 法がバルク GaN 結晶成長に有用であることを示した。さらに、結晶中の不純物濃度の低減が期待できる、新たな Ga_2O ガス供給法による GaN 結晶の成長に成功した。しかし、高速成長させた結晶中の不純物濃度は高く、これを低減することは最優先課題である。現状、さらなる高温成長で解決することが期待できるが、実際には成長温度の増加は NH_3 の分解を促進して成長が困難となることが予測される。そのためには、 NH_3 の分解触媒とならず、高温に耐え得る炉材の探索が必要である。また、Ga と H_2O を用いる新たな Ga_2O ガス供給法では H_2O から Ga_2O への変換効率の向上が必要である。本研究ではさらなる Ga の表面積の増加により達成が期待できることを示したものの、100%近い変換効率の達成には表面積の増加のみではなく、 H_2O を Ga 中へバブリングするなどの新たな供給機構の開発が必要であると考えられる。さらに、今後は高温で高速成長を行う際に Ga と H_2O を用いる Ga_2O ガス生成法を用いて酸素濃度の低減の効果を確認する必要がある。

上記のような課題が残っているものの、本研究はバルク GaN 結晶の成長の実現に向けて、長時間成長が可能な OVPE 法で高速成長を実現し、現在の GaN 基板作製法である HVPE 法に代わる方法として OVPE 法の実用性を示すことができた。著者は、結晶成長においてさらなる可能性を求め精力的に研究を進め、社会貢献できるよう精進していく所存である。ワイドギャップ半導体の未来を担うバルク結晶成長技術のさらなる発展を信じ本論を結ぶ。

謝辞

本研究は大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻、量子電子デバイス工学コース、創製エレクトロニクス材料講座、機能性材料創生領域において行われたものであります。本論文を結ぶにあたり、本研究の遂行に際して終始熱意溢れる御指導及び御鞭撻を賜りました森勇介教授に深厚なる感謝の意および御礼申し上げます。

本論文の作成にあたり、貴重なお時間を割いての直接のご指導及びご助言を賜りました伊藤利道教授、吉村政志准教授、今出完助教に深く感謝いたします。

本研究の遂行におきまして、適時、適切な御指導および御助言を頂いた佐々木孝友名誉教授、北岡康夫教授、丸山美帆子特任助教に感謝の意を表します。

在学中に御指導と御高配を賜りました片山光浩教授、尾崎雅則教授、栖原敏明教授、近藤正彦教授、大森裕教授、八木哲也教授、大岩顕教授、斗内政吉教授、宮永憲明教授、西村博明教授、故杉野隆教授、谷口研二名誉教授（奈良工業高等専門学校校長）、森田清三名誉教授、朝日一名誉教授（特任教授）、ほか諸先生方に感謝の意を表します。

OVPE 法における熱力学解析にあたり、多大なご指導、ご助言を賜りました額瀨明伯教授（東京農工大学）、熊谷義直教授（東京農工大学）、村上尚准教授（東京農工大学）に深く感謝申し上げます。

OVPE 法による GaN 結晶成長にあたって多大なご助力、ご助言を賜りました伊勢村雅志博士（伊藤忠プラスチック株式会社）、岡山芳夫氏（パナソニック株式会社）、甲斐隆行氏（パナソニック株式会社）、桑原涼氏（パナソニック株式会社）、山下富生氏（パナソニック株式会社）、堀敏泰氏（パナソニック株式会社）に深く感謝申し上げます。

共に OVPE 法の発展のために終始苦楽を共にし、ご協力及びご指導いただきました北本啓氏、岸本博希氏（現日立金属株式会社）、ト淵氏（現株式会社日立製作所）、滝野淳一氏（現パナソニック株式会社）、重田真実氏、高津啓彰氏、谷山雄紀氏、山口陽平氏に深く感謝いたします。

本研究の精進にあたり、終始多大な御指導、ご協力いただいた、川村史朗博士（独立行政法人物質・材料研究機構）、三好直哉博士（現株式会社リコー）、河村貴宏博士（現三重大学助教）、高橋義典博士、岩井真博士（日本ガイシ株式会社）、東原周平氏（日本ガイシ株式会社）、山崎昌信氏（日立金属株式会社）、高澤秀生氏、村上航介氏、今林弘毅氏、轟夕摩氏、松尾大輔博士、上村昌弘氏（現防衛省）、勝池悟史氏（現日揮株式会社）、平林康弘氏（現トヨタ自動車株式会社）、請川紘嗣氏（現トヨタ自動車株式会社）、武内紳氏（現

西日本旅客鉄道株式会社)、升本恵子氏(現独立行政法人産業技術総合研究所)、本城正智氏、に深く感謝致します。

本研究を遂行するにあたり、御助力を頂きました安達宏昭博士(株式会社創晶)、牧祥博士(現独立行政法人労働安全衛生総合研究所)、吉川洋史博士(現ハイデルベルク大学)、根岸和政氏(株式会社創晶應心)、王増梅博士、糸井真梨子氏、斎藤諭氏、趙卉氏、日野桂子氏、山田祐嗣氏、松川健博士(現理化学研究所特別研究員)、村井良多博士(現京都大学)、清水典子氏(現株式会社村田製作所)、清水庸平氏(現三菱重工株式会社)、内山雅仁氏(現三菱重工株式会社)、角田淳氏(現三菱重工株式会社)、中村真利子氏(現ソニー株式会社)、溝邊祐介氏(現九州電力株式会社)、呂志明氏、倉田将輝氏(現浜松ホトニクス株式会社)、小西悠介氏(現株式会社神戸製鋼所)、榮理奈氏(現凸版印刷株式会社)、中川雄介氏(現住友化学株式会社)、福島勇児氏(現四国電力株式会社)、藤森拓氏(現豊田合成株式会社)、山岸希氏(現シャープ株式会社)、張凱氏、曲晨氏、青木裕介氏(現東京エレクトロン株式会社)、網谷幸大氏(現株式会社クボタ)、石川彰人氏(現日立建機株式会社)、染野辰也氏(現三菱重工)、西村健氏(現エヌ・ティ・ティ・コミュニケーションズ株式会社)、原田陽司氏(現東日本電信電話株式会社)、森谷崇史氏(現関西電力株式会社)、今西正幸氏、伊賀仁志氏、高千穂慧氏(現デンソー株式会社)、中村亘志氏、中山智詞氏(現ソニー株式会社)、森陽一朗氏、山田利彦氏(現株式会社ジェイテクト)、山中梨紗子氏(現株式会社ダイヘン)、池田憲治氏、瀧沢友啓氏、林佑紀氏、増田一稀氏、小川翔悟氏、佐藤太郎氏、遠竹悠氏、富永勇佑氏、福喜多俊氏、大驛悠一氏、藤原慎氏、山形眞氏、山田拓海氏、上田健太郎氏、仁井滉允氏、林正俊氏に感謝を申し上げます。

円滑な研究遂行及び論文作成に際し、御協力頂きました秘書の白井宏子氏、岡本幸子氏、船木えり子氏、片岡さおり氏、石井由利江氏、木下綾子氏、久保由美氏、大月怜子氏をはじめ、機能性材料創製領域諸氏に感謝します。

本研究は、ここに挙げきれなかった多くの方々のご指導、ご助言、ご協力があつて達成されたものであり、心から御礼申し上げます。

最後に 9 年にわたる学生生活の間、生活面・精神面で支えてくれた両親、兄、親戚一同に心から感謝致します。

2015 年 1 月

隅 智亮

付録

ここでは、本研究第3章3.2節の図3.30及び図3.31で示したGa₂N生成反応での平衡分圧の温度依存性及び酸素濃度の温度依存性の関係の熱力学計算による導出、また第4章4.2節で行ったGa₂Oの発生における平衡分圧の熱力学計算により導出を記載する。

熱力学計算

結晶成長では大きく分けて原料種の輸送過程と結晶表面での反応の過程がある。そのため、結晶成長の過程を完全に解明するには、成長表面での動力学的過程と自由エネルギーの変化に基づく熱力学の両面から考察する必要がある。しかし、気相成長は高品質な結晶を得る必要性から、希薄な原料濃度で、成長速度の遅い物質輸送が律速となる条件が用いられる。この場合には原料分子種が運ばれてくる速度と比べて、結晶表面での反応速度は十分に速いために、結晶表面での反応過程は原料分子種が輸送され結晶表面で反応し結晶中へ取り込まれるすべての過程の中で無視できる。そのために、熱力学解析が有用になる[1]。加えて、分子種の反応速度は反応温度が高いほど増大するので、Ga₂N結晶のように高い反応温度で成長する結晶では、成長表面では平衡が成り立っているとする熱力学解析がより適した解析法となる。

化学反応が起こっている際にはギブスの自由エネルギーが変化している。その時の反応前後でのギブスの自由エネルギー変化は次の式で表される[2]。

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (\text{A.1})$$

ここで ΔG^0 は反応前後での標準自由エネルギー変化、 Q は反応商、 R は気体定数、 T は反応の絶対温度を表す。平衡状態では化学反応がそれ以上進行せずに反応前後の系のギブスの自由エネルギー変化が0となるので次の式が成り立つ。

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (\text{A.2})$$

K は平衡定数を表す。式(A.2)において反応前後の化合物の標準生成ギブスエネルギーが既知ならば計算で求めることができる。本研究では初期状態から平衡状態となった時の反応の進行度合いを考え、平衡定数から各ガスの平衡分圧を求めている。

本研究では標準生成ギブスエネルギーを求めるのに必要なエンタルピー及びエントロピーのフィッティング関数は文献[3-5]を参照した。下記式において $G(P,T)$ は圧力 P 、温度 T におけるギブスの自由エネルギーを、 $G^0(P^0,T)$ はギブスの標準自由エネルギーを、 R は気体定数、 T は絶対温度を表す。

$$G(P, T) = G^0(P^0, T) + \int_{P^0}^P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP = G^0(P^0, T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (\text{A.3})$$

$$G^0(P^0, T) = H(T) - T \cdot S(T) \quad (\text{A.4})$$

$$H(T) = H(298\text{K}) + T \left(\phi + \sum_{k=-2}^3 k \phi_k x^k \right) \quad (\text{A.5})$$

$$S(T) = \phi(1 + \ln x) + \sum_{k=-2}^3 (k+1) \phi_k x^k, \quad (x = \frac{T}{10^4}) \quad (\text{A.6})$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (\text{A.7})$$

また、上記式を整理すると生成ギブスエネルギー G^0 は次のように表すことができる。

$$G^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + fT^{-1} + gT \ln T \quad (\text{A.8})$$

上記式における標準生成ギブスエネルギーの各分子のフィッティングパラメータ a, b, c, d, e, f, g は文献を参照した[5,6]。フィッティングパラメータを表 A.1 にまとめる。

表 A.1 各物質のフィッティングパラメータ

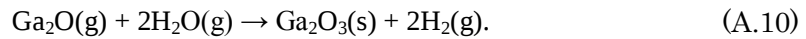
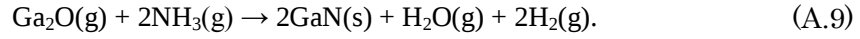
Molecule	Phase	a	b	c	d	e	f	g
GaN	Solid	-130701	233.9669	0.003592	-4.1E-07	2.96E-11	998923.8	-15.8767
HCl	Gas	-87940.5	-79.379	-0.0059	7.44E-07	-4.1E-11	-264526	10.4203
H ₂ O	Gas	-236296	-65.1431	-0.00624	4.27E-07	0	-169071	16.6059
Ga	Gas	261190.7	-31.7499	0.01155	-1.9E-06	1.58E-10	381827.5	-11.9457
GaCl	Gas	-74468.2	-121.239	-0.00086	1.08E-07	1.06E-14	96099.8	7.96663
GaCl ₃	Gas	-438311	66.78898	-0.00127	1.77E-07	2.9E-11	188232.1	0.699
Ga ₂ O	Gas	-117031	-55.3176	0.00839	-9E-07	0	1295110	0
Ga ₂ O ₃	Solid	-1123572	574.002	0.005308	-6.9E-07	0	2267569	-31.7864
NH ₃	Gas	-37752.4	-118.908	-0.02265	3.17E-06	-2.4E-10	41077.8	34.47242

GaN 中の酸素濃度計算

GaN 中の酸素濃度の計算では以下のモデルを用いる。

- ・固相中の GaN 中の酸素不純物は Ga_2O_3 として GaN に固溶する
- ・非常に希薄なため混合のエントタルピーは 0 とする

また、反応式は以下の 2 式を考慮した



式(A.9)及び式(A.10)の平衡定数はそれぞれ式(A.11)及び式(A.12)で与えられる。

$$K_1 = \frac{a_{\text{GaN}}^2 \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P} \right) \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P} \right)^2}{\left(\frac{P_{\text{Ga}_2\text{O}}}{P} \right) \left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P} \right)^2} \quad (\text{A.11})$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P} \right)^2}{\left(\frac{P_{\text{Ga}_2\text{O}}}{P} \right) \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P} \right)^2} \quad (\text{A.12})$$

上記式で P は全圧、 P_i はそれぞれのガスの平衡分圧、 a は活量を表す。上記式で平衡定数 K_1 , K_2 は式(A.7)及び式(A.8)と反応前後の各分子のフィッティングパラメータを用いて求めることができる。それぞれの反応の平衡定数の温度依存性は図 A.1 に示すようになる。

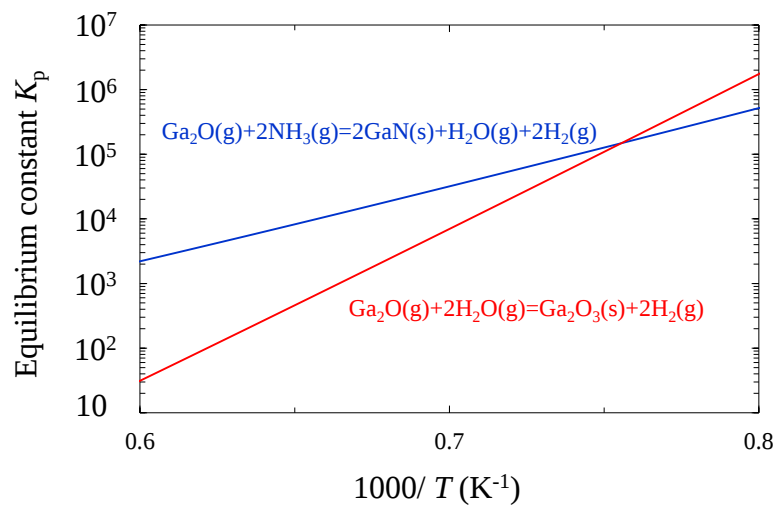


図 A.1 平衡定数の温度依存性

最初に行った仮定より GaN-Ga₂O₃ 混晶中での GaN 及び Ga₂O₃ の濃度 X_{GaN} 及び $X_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ はそれぞれの活量に一致する。すなわち

$$X_{\text{GaN}} = a_{\text{GaN}} \quad (\text{A.13})$$

$$X_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = a_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \quad (\text{A.14})$$

であり、酸素濃度 X_{O} は次のように表される。

$$X_{\text{O}} = \frac{3X_{\text{Ga}_2\text{O}_3}}{X_{\text{GaN}} + 3X_{\text{Ga}_2\text{O}_3}} \quad (\text{A.15})$$

また、以下では P_i^0 を各ガスの供給分圧とし、 X_i^0 は各固相成分の初期の濃度とする。全圧は大気圧 ($P^0 = 1 \text{ atm}$) とする。また、ガスの分圧の総和と全圧の差が不活性ガスの分圧である。すなわち

$$P_{\text{IG}}^0 = P^0 - (P_{\text{Ga}_2\text{O}}^0 + P_{\text{H}_2\text{O}}^0 + P_{\text{NH}_3}^0 + P_{\text{H}_2}^0) \quad (\text{A.16})$$

である。上記式で P_{IG}^0 が不活性ガスの初期分圧を表す。

各分子の平衡状態の時の全ガスのモル数を n 、各ガスのモル数を n_i (i は各分子) とすると気体の状態方程式から、各分圧を P_i とし体積 V 、気体定数 R と絶対温度 T を用いて以下の式が各ガスについて成り立つ

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (\text{A.17})$$

これを用いて式(A.11)及び式(A.12)を n_i を用いて表すとそれぞれ式(A.18)及び式(A.19)のようになる。

$$K_1 = \frac{a_{\text{GaN}}^2 n_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{H}_2}^2}{n_{\text{Ga}_2\text{O}} n_{\text{NH}_3}^2} \quad (\text{A.18})$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{Ga}_2\text{O}_3} n_{\text{H}_2}^2}{n_{\text{Ga}_2\text{O}} n_{\text{H}_2\text{O}}^2} n \quad (\text{A.19})$$

次に反応式(A.9)及び式(A.10)で表される反応の進行度をそれぞれ x_1 , x_2 とすると、反応式から各分子の平衡時のモル数 n_i は初期のモル数 n_i^0 を用いて

$$\begin{aligned}
n_{\text{Ga}_2\text{O}} &= n_{\text{Ga}_2\text{O}}^0 - x_1 - x_2 \\
n_{\text{NH}_3} &= n_{\text{NH}_3}^0 - 2x_1 \\
n_{\text{H}_2\text{O}} &= n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + x_1 - 2x_2 \\
n_{\text{H}_2} &= n_{\text{H}_2}^0 + 2x_1 + 2x_2 \\
n_{\text{GaN}} &= n_{\text{GaN}}^0 + 2x_1 \\
n_{\text{Ga}_2\text{O}_3} &= n_{\text{Ga}_2\text{O}_3}^0 + x_2
\end{aligned}$$

また、平衡時の全ガスのモル数 n は初期状態の全ガスのモル数 n^0 と反応の進行度 x_1, x_2 を用いて次のように表すことができる

$$n = n^0 - x_2$$

で表されるので気体分子のモル数の変化率 m は

$$m = \frac{n}{n^0} = 1 - \frac{x_2}{n^0}$$

これらを式(A.18)及び式(A.19)に代入するとそれぞれ式(A.20)及び式(A.21) のようになる。

$$K_1 = \frac{\left(\frac{n_{\text{GaN}}^0 + 2x_1}{n_{\text{GaN}}^0 + n_{\text{Ga}_2\text{O}_3}^0 + 2x_1 + x_2} \right)^2 (n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + x_1 - 2x_2)(n_{\text{H}_2}^0 + 2x_1 + 2x_2)^2}{(n_{\text{Ga}_2\text{O}_3}^0 - x_1 - x_2)(n_{\text{NH}_3}^0 - 2x_1)^2} \quad (\text{A.20})$$

$$K_2 = \frac{\left(\frac{n_{\text{Ga}_2\text{O}_3}^0 + x_2}{n_{\text{GaN}}^0 + n_{\text{Ga}_2\text{O}_3}^0 + 2x_1 + x_2} \right) (n_{\text{H}_2}^0 + 2x_1 + 2x_2)^2}{(n_{\text{Ga}_2\text{O}}^0 - x_1 - x_2)(n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + x_1 - 2x_2)^2} (n^0 - x) \quad (\text{A.21})$$

次に初期の全モル量 n^0 で規格化すると固相の分子は濃度、気相中の分子は分圧比で表される。また、固相成分 GaN 及び Ga_2O_3 は固相中での比率、すなわち濃度で表せば良い。反応の進行度 x_1 及び x_2 を P^0 と n^0 で規格化された反応進行度を y_1 及び y_2 とすれば式(A.22)及び式(A.23)が得られる。

$$K_1 = \frac{\left(\frac{X_{\text{GaN}}^0 + 2y_1}{X_{\text{GaN}}^0 + X_{\text{Ga}_2\text{O}_3}^0 + 2y_1 + y_2} \right)^2 \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^0 + y_1 - 2y_2}{P^0} \left(\frac{P_{\text{H}_2}^0 + 2y_1 + 2y_2}{P^0} \right)^2}{\frac{P_{\text{Ga}_2\text{O}}^0 - y_1 - y_2}{P^0} \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^0 - 2y_1}{P^0} \right)^2} \quad (\text{A.22})$$

$$K_2 = \frac{\left(\frac{X_{\text{Ga}_2\text{O}_3}^0 + y_2}{X_{\text{GaN}}^0 + X_{\text{Ga}_2\text{O}_3}^0 + 2y_1 + y_2} \right) \left(\frac{P_{\text{H}_2}^0 + 2y_1 + 2y_2}{P^0} \right)^2}{\frac{P_{\text{Ga}_2\text{O}}^0 - y_1 - y_2}{P^0} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^0 + y_1 - 2y_2}{P^0} \right)^2} \frac{(1 - y_2)}{P^0} \quad (\text{A.23})$$

これらの式に平衡定数、初期ガス分圧及び初期の固相成分の濃度を代入すると y_1 及び y_2 に関する連立方程式となり y_1 及び y_2 を求めることができる。

ここでは、例として温度 1200°C (絶対温度 1473 K) の際の各ガスの平衡分圧及酸素濃度を求める。図 A.1 より 1200°C では $K_1 = 17909$, $K_2 = 2204.0$ であり、それぞれのガスの初期分圧を以下のようにする。また、不活性ガスは N_2 である。

$$\begin{aligned} P_{\text{Ga}_2\text{O}}^0 &= 10^{-4} \text{ atm} \\ P_{\text{H}_2\text{O}}^0 &= 2 \times 10^{-4} \text{ atm} \\ P_{\text{NH}_3}^0 &= 0.3 \text{ atm} \\ P_{\text{H}_2}^0 &= 0.3 \text{ atm} \end{aligned}$$

また、 $X_{\text{GaN}}^0 = 0$, $X_{\text{Ga}_2\text{O}_3}^0 = 0$, $P^0 = 1$ なので以下のようになる。

$$17909 = \frac{\left(\frac{2y_1}{2y_1 + y_2} \right)^2 (2 \times 10^{-4} + y_1 - 2y_2)(0.3 + 2y_1 + 2y_2)}{(10^{-4} - y_1 - y_2)(0.3 - 2y_2)^2} \quad (\text{A.24})$$

$$2204.0 = \frac{\left(\frac{y_2}{2y_1 + y_2} \right) (0.3 + 2y_1 + 2y_2)^2}{(10^{-4} - y_1 - y_2)(2 \times 10^{-4} + y_1 - 2y_2)^2} (1 - y_2) \quad (\text{A.25})$$

これらを解くと $y_1 = 9.78 \times 10^{-5}$, $y_2 = 9.46 \times 10^{-13}$ が求まる。上記連立方程式は非線形連立方程式となっており解析解を求めることが困難である。ここではニュートンラプソン法により近似解を求めた。それぞれのガスの平衡分圧、GaN 及び Ga_2O_3 の濃度は、初期濃度 X_i^0 が共に 0 であるのでそれぞれのガスの初期分圧 P_i^0 を用いて y_1 , y_2 及び反応前後での全ガスモル数の変化率で表され、以下のようになる。

$$P_{\text{Ga}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{Ga}_2\text{O}}^0 - y_1 - y_2}{m} \quad (\text{A.26})$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{P_{\text{NH}_3}^0 - 2y_1}{m} \quad (\text{A.27})$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^0 + y_1 - 2y_2}{m} \quad (\text{A.28})$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2}^0 + 2y_1 + 2y_2}{m} \quad (\text{A.29})$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{P_{\text{N}_2}^0}{m} \quad (\text{A.30})$$

$$X_{\text{GaN}} = \frac{2y_1}{2y_1 + y_2} \quad (\text{A.31})$$

$$X_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = \frac{y_2}{2y_1 + y_2} \quad (\text{A.32})$$

これらに各値を代入すると平衡分圧が求まる。

$$P_{\text{Ga}_2\text{O}} = 1.68 \times 10^{-8} \text{ atm}$$

$$P_{\text{NH}_3} = 3.00 \times 10^{-1} \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 3.00 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = 3.00 \times 10^{-1} \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2} = 4.00 \times 10^{-1} \text{ atm}$$

成長の駆動力 ΔP は次の式で表される。

$$\Delta P = P_{\text{Ga}_2\text{O}}^0 - P_{\text{Ga}_2\text{O}}$$

したがって、1200°C では駆動力

$$\Delta P = 1.00 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

また、式(A.15)、式(A.31)、式(A.32)を用いて酸素濃度が求まる。

$$X_O = 1.10 \times 10^{-10}$$

各温度について同様に平衡分圧及び酸素濃度を求めることができる。平衡分圧及び酸素濃度の温度依存性はそれぞれ図 A.2 及び図 A.3 のようになる。

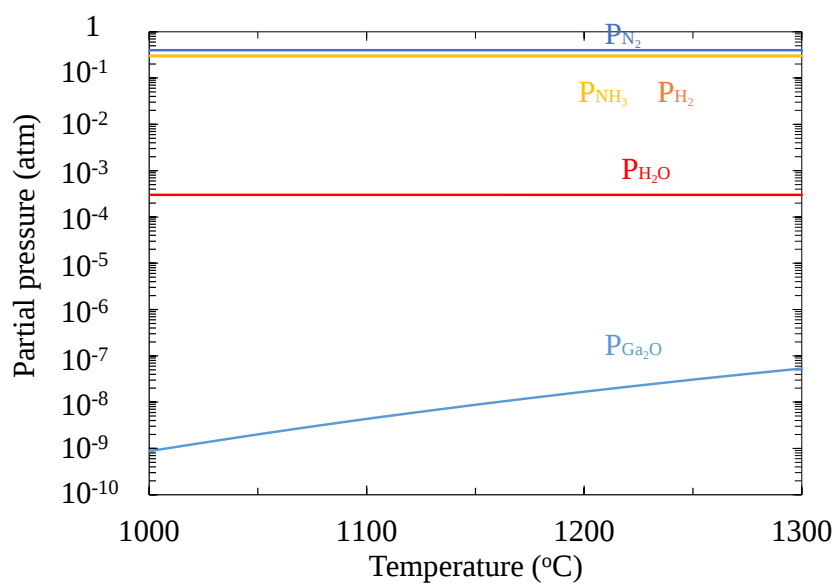


図 A.2 熱力学解析により求めた各ガスの平衡分圧の温度依存性

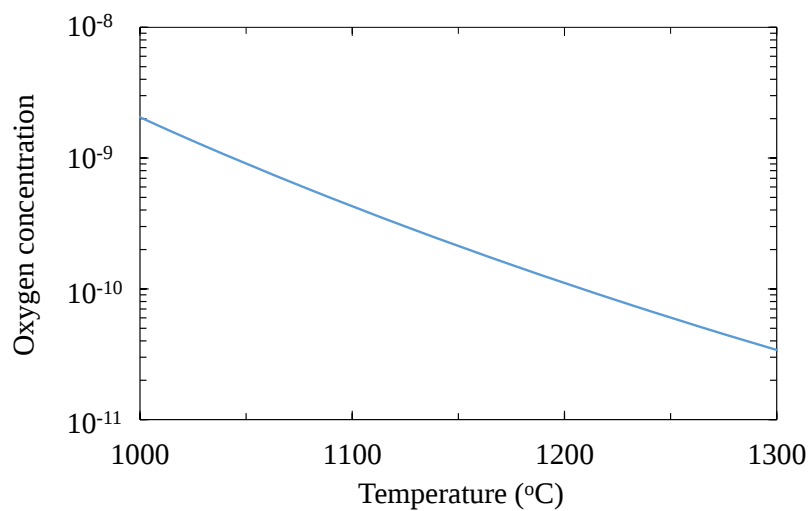
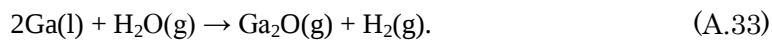


図 A.3 熱力学解析により求めた酸素濃度の温度依存性

Ga と H₂O を用いた Ga₂O 分圧の計算

Ga と H₂O を用いる Ga₂O の生成反応は次の式で与えられる。



この反応式の平衡定数 K は

$$K = \frac{\left(\frac{P_{\text{Ga}_2\text{O}}}{P}\right)\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P}\right)}{\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P}\right)} \quad (\text{A.34})$$

となる。ここで平衡定数 K は式(A.7)及び式(A.8)と反応前後の各分子のフィッティングパラメータを用いて求めることができる。反応の平衡定数の温度依存性は図 A.4 に示すようになる。

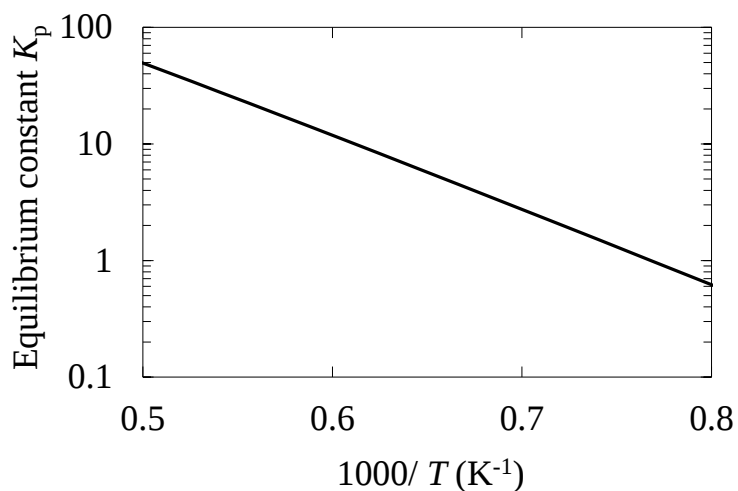


図 A.4 平衡定数の温度依存性

また、この時に各分子の平衡状態の時のモル数を n_i (i は各分子) とすると気体の状態方程式から、各分圧を P_i とし体積 V 、気体定数 R と絶対温度 T を用いて以下の式が各ガスについて成り立つ

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (\text{A.35})$$

これを用いて式(A.34)を全ガスのモル数 n と各気体のモル数 n_i を用いて表すと次のようになる。

$$K = \frac{n_{\text{Ga}_2\text{O}} n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} n^{-1} \quad (\text{A.36})$$

式(A.35)で表される反応の進行度を x とすると、反応式から各分子の平衡時のモル数 n_i は初期のモル数 n_i^0 を用いて

$$\begin{aligned} n_{\text{Ga}_2\text{O}} &= n_{\text{Ga}_2\text{O}}^0 + x \\ n_{\text{H}_2\text{O}} &= n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - x \\ n_{\text{H}_2} &= n_{\text{H}_2}^0 + x \end{aligned}$$

また、全ガスのモル数は

$$n = n^0 + x$$

で表されるので気体分子のモル数の変化率 m は

$$m = \frac{n}{n^0} = 1 + \frac{x}{n^0}$$

これらを式(A.36)に代入すると式(A.37)のようになる。

$$K = \frac{(n_{\text{Ga}_2\text{O}}^0 + x)(n_{\text{H}_2}^0 + x)}{n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - x} \frac{1}{n^0 + x} \quad (\text{A.37})$$

次に初期の全モル量 n^0 で規格化すると分子のモル数は分圧比で表されることになる。そのため、規格化された反応進行度を y とすれば式(A.38)が得られる。

$$K = \frac{\left(\frac{P_{\text{Ga}_2\text{O}}^0 + y}{P^0} \right) \left(\frac{P_{\text{H}_2}^0 + y}{P^0} \right)}{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^0 - y}{P^0}} \frac{P^0}{1 + y} \quad (\text{A.38})$$

式(A.38)は y に関する 2 次方程式となり解くことができる。

参考文献

- [1] 関壽, 瀬瀬明伯, “結晶成長ハンドブック” (共立出版社, 1995) p.650
- [2] 香山滉一郎, ”化学熱力学” (アグネ技術センター, 2002) p.172
- [3] M. Zinkevich, S. Geupel, F. Aldinger, J. Alloy and Compounds, 393 (2005) 154-166
- [4] M. Zinkevich and F. Aldinger, J. Am. Ceram. Soc., 87 [4] 683-91 (2004)
- [5] N. Przhevalskii, S. Y. Karpov, and Y. N. Makarov, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 3, 30 (1998)
- [6] D. P. Butt, Y. Park, and T. N. Taylor, J. Nuc. Mater. 264 (1999) 71.

研究業績リスト

学術論文

- 1) Mamoru Imade, Yuan Bu, Tomoaki Sumi, Akira Kitamoto, Masashi Yoshimura, Takatomo Sasaki, Masashi Isemura, Yusuke Mori, “Vapor-phase epitaxial growth of GaN films using Ga₂O vapor and NH₃,” Journal of Crystal Growth 350 (2012) 56-59
- 2) Tomoaki Sumi, Yuan Bu, Akira Kitamoto Mamoru Imade Masashi Yoshimura, Masashi Isemura, and Yusuke Mori, “High Temperature Growth of Non-polar a-Plane GaN Film Grown Using Gallium-Oxide as Ga Source,” Japanese Journal of Applied Physics 52 (2013) 025503, 1-3
- 3) Yuan Bu, Akira Kitamoto, Hiroaki Takatsu, Masami Juta, Tomoaki Sumi, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Masashi Isemura, and Yusuke Mori, “Dramatic increase in the growth rate of GaN layers grown from Ga₂O vapor by epitaxial growth on HVPE-GaN substrates with a well-prepared surface”, Applied Physics Express 7 (2014) 035504, 1-4
- 4) Tomoaki Sumi, Yuki Taniyama, Hiroaki Takatsu, Masami Juta, Akira Kitamoto Mamoru Imade Masashi Yoshimura, Masashi Isemura, and Yusuke Mori, “Growth of GaN Layers Using Ga Metal, H₂O Vapor and NH₃ Gas”, Japanese Journal of Applied Physics (accepted).
- 5) Tomoaki Sumi, Yuki Taniyama, Hiroaki Takatsu, Masami Juta, Akira Kitamoto Mamoru Imade Masashi Yoshimura, Masashi Isemura, and Yusuke Mori, “Growth of High Quality a-Plane GaN Crystal by Reaction between Ga₂O Vapor and NH₃ Gas”, Japanese Journal of Applied Physics (accepted).

国際会議（著者登壇分）

- 1) Tomoaki Sumi, Yuan Bu, Hiroki Kishimoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yasuo Kitaoka, Takatomo Sasaki, Masashi Isemura, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, and Yusuke Mori, “Decrease of oxygen concentration in GaN films synthesized from Ga₂O vapor,” The 3rd International Symposium on Growth of III-Nitrides, July, 2010, Montpellier, France.

- 2) Tomoaki Sumi, Yuan Bu, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masahi Yoshimura, Yasuo Kitaoka, Takatomo Sasaki, Masashi Isemura, and Yusuke Mori, “Growth of GaN crystal using Ga₂O as Ga source,” 5th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors, May, 2011, Toba, Japan.
- 3) Tomoaki Sumi, Yuan Bu, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yasuo Kitaoka, Takatomo Sasaki, Masashi Isemura, and Yusuke Mori, “Growth of non-polar GaN films using Ga₂O as Ga source,” 9th International Conference on Nitride Semiconductors, July, 2011, Glasgow, U. K.
- 4) Tomoaki Sumi, Yuan Bu, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yasuo Kitaoka, Takatomo Sasaki, Masashi Isemura, and Yusuke Mori, “Growth of Non-polar GaN using gallium oxide and ammonia,” International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society, November, 2011, Osaka, Japan.
- 5) Tomoaki Sumi, Yuan Bu, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Masashi Isemura, and Yusuke Mori, “Growth of GaN layer with high crystallinity on free-standing GaN substrate using Ga₂O as Ga source,” The 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides, July, 2012, Saint Petersburg, Russia.
- 6) Tomoaki Sumi, Yuan Bu, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Masashi Isemura, and Yusuke Mori, “Growth of thick GaN layers by the vapor phase epitaxy using Ga₂O source,” International Workshop on Nitride Semiconductors 2012, October, 2012, Sapporo, Japan.
- 7) Tomoaki Sumi, Masami Juta, Junichi Takin, Yuan Bu, Akira Kitamoto Mamoru Imade Masashi Yoshimura, Masashi Isemura, and Yusuke Mori, “Influence of the Thickness on the Crystallinity of GaN Layers Grown by Oxide Vapor Phase Epitaxy (OVPE),” Conference on LED and its industrial application '13 , April, 2013, Yokohama, Japan.
- 8) Tomoaki Sumi, Masami Juta, Yuan Bu, Akira Kitamoto Mamoru Imade Masashi Yoshimura, Masashi Isemura, and Yusuke Mori, “Growth of GaN crystal with high growth rate using Ga₂O as Ga source,” 10th International Conference on Nitride Semiconductors, August, 2013, Washington, U. S. A.
- 9) Tomoaki Sumi, Masami Juta, Yuan Bu, Akira Kitamoto Mamoru Imade Masashi Yoshimura, Masashi Isemura, and Yusuke Mori, “Growth of GaN crystal with high growth rate synthesized

from Ga₂O vapor,” 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, September, 2013, Kyoto, Japan.

- 10) Tomoaki Sumi, Hiroaki Takatsu, Masami Juta, Yuan Bu, Akira Kitamoto Mamoru Imade Masashi Yoshimura, Masashi Isemura, and Yusuke Mori, “Growth of GaN Layers Using Ga₂O Vapor Synthesized from Ga Metal,” Conference on LED and its industrial application '14 , April, 2014, Yokohama, Japan.
- 11) Tomoaki Sumi, Hiroaki Takatsu, Masami Juta, Yuan Bu, Akira Kitamoto Mamoru Imade Masashi Yoshimura, Masashi Isemura, and Yusuke Mori, “Growth of GaN Layers Using Ga₂O Vapor Synthesized from Ga Metal and H₂O Vapor,” International Workshop on Nitride Semiconductors 2014, August, 2014, Wroclaw, Poland.

国内会議（著者登壇分）

- 1) 隅智亮, ト淵, 岸本博希, 今出完, 吉村政志, 北岡康夫, 佐々木孝友, 伊勢村雅士, 森勇介, 「Ga₂O を用いた GaN 気相成長における表面モフォロジーと結晶中酸素濃度の相関」, 第 57 回春季応用物理関係連合講演会, 2010 年 3 月, 神奈川
- 2) 隅智亮, ト淵, 北本啓, 今出完, 吉村政志, 北岡康夫, 佐々木孝友, 伊勢村雅士, 森勇介, 「Ga₂O を用いた気相成長法における GaN(10-10)成長」, 第 71 回秋季応用物理学術講演会, 2010 年 9 月, 長崎
- 3) 隅智亮, 「Ga₂O を用いた GaN 結晶気相成長」, 第 7 回光エレクトロニクスフォーラム, 2011 年 2 月, 大阪
- 4) 隅智亮, ト淵, 北本啓, 今出完, 吉村政志, 北岡康夫, 佐々木孝友, 伊勢村雅士, 森勇介, 「酸化ガリウムを原料とした無極性面窒化ガリウム結晶成長」第 30 回電子材料シンポジウム, 2011 年 5 月, 滋賀
- 5) 隅智亮, ト淵, 北本啓, 今出完, 吉村政志, 北岡康夫, 佐々木孝友, 伊勢村雅士, 森勇介, 「酸化ガリウムを原料とした無極性面 GaN 結晶成長」, 第 72 回秋季応用物理学術講演会, 2011 年 9 月, 山形
- 6) 隅智亮, 滝野淳一, ト淵, 北本啓, 今出完, 吉村政志, 伊勢村雅士, 森勇介, 「Ga₂O を用いた気相成長法による高品質 GaN 基板上への無極性面 GaN 成長」, 第 59 回春季応用物理関係連合講演会, 2012 年 3 月, 神奈川

- 7) 隅智亮, 池田憲治, 滝野淳一, 卜淵, 北本啓, 今出完, 吉村政志, 伊勢村雅士, 森勇介,
「Ga₂O を原料とした GaN 結晶成長法における厚膜化に向けた取り組み」, 第 4 回窒化
物半導体結晶成長講演会, 2012 年 4 月, 東京
- 8) 隅智亮, 重田真実, 卜淵, 北本啓, 今出完, 吉村政志, 伊勢村雅士, 森勇介, 「Ga₂O を
Ga 源とした気相成長法による GaN 結晶の高速成長」, 第 5 回窒化物半導体結晶成長講
演会, 2013 年 4 月, 大阪
- 9) 隅智亮, 重田真実, 卜淵, 北本啓, 今出完, 吉村政志, 伊勢村雅士, 森勇介, 「金属 Ga
を出発原料とした Ga₂O を用いた GaN 結晶の成長」, 第 61 回春季応用物理関係連合講演会、
2014 年 3 月、神奈川

受賞

- 1) 第 5 回窒化物半導体結晶成長講演会発表奨励賞, 2013 年 4 月