



Title	Naフラックス結合成長法による低転位窒化ガリウム結晶作製技術
Author(s)	今西, 正幸
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/55996">https://doi.org/10.18910/55996</a>
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

Na フラックス結合成長法による  
低転位窒化ガリウム結晶作製技術

今西 正幸

2016年1月

大阪大学大学院工学研究科



## 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研究成果をまとめたものである。高輝度 LED 及び GaN パワーデバイスの実現を目指し、Na フラックス結合成長法による低転位・低反り GaN ウエハの作製及び長尺化に向けた HVPE 成長を行った。論文は以下の 6 章で構成される。

第 1 章は序論であり、本論に関連する研究分野の社会的必要性述べ、現在 GaN デバイスが実現に至らない要因について論じた。その問題点に対するこれまでの研究について述べるとともに、本論における取り組みと目的について説明した。

第 2 章では、GaN 結晶成長に用いる Na フラックス法について説明した。先行研究であるポイントシード法を用いた GaN 結晶成長の研究成果についてまとめ、本論の研究である複数のポイントシードから GaN 結晶を合体させる手法（本論では結合成長法と呼ぶ）へ発展した経緯を説明した。

第 3 章では、低転位 GaN 結晶の作製を目的とし、ポイントシードを用いた結合成長法に取り組んだ。ポイントシードのパターンが成長層に与える影響を調査した結果、径を小さくするほど成長層における転位密度が減少し、径  $250 \mu\text{m}$  以下のポイントシード上に成長を行うことで転位密度を  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  程度まで低減可能であることを明らかにした。また、結晶の結合方位を  $a$  軸方位とすることで、結晶結合界面における転位の伝播を抑制できることも分かった。

第 4 章においては、結晶の低反り化を目指し厚膜成長を行った結果、厚膜化するほど反りが小さくなることが明らかになり、成長膜厚を  $2.6 \text{ mm}$  以上とすることで、曲率半径が  $100 \text{ m}$  以上の結晶が得られた。表面モルフォロジーの平坦化には、ポイントシード径及びピッチを小さくした縮小形が有用であることを示した。

第 5 章では、第 3 章及び第 4 章において作製した低転位 GaN 結晶のバルク化（長尺化）に向け、HVPE 成長を行った。 $c$  面及び  $\{10\bar{1}1\}$  面成長領域で構成されるポイントシード上結晶に HVPE 成長を行った結果、種結晶の転位分布を引き継いで成長することが分かった。しかし、成長膜厚が増加するのに伴い結晶の反りが増加し、クラックが発生した。軌道放射光 X 線により格子定数を測定した結果、 $\{10\bar{1}1\}$  面における格子定数が  $c$  面成長領域における格子定数に比較し拡張していることが分かり、反りの増加要因が格子不整合によるも

のであると明らかにした。  $\{10\bar{1}1\}$  面で成長したセクターにおける酸素濃度を測定した結果、 $10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup> と高く、格子定数拡張の要因が酸素不純物であることを明らかにした。酸素濃度が $\sim 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup> と比較的低い c 面成長により作製した GaN 結晶を種結晶とし、HVPE 成長を行った結果、クラック及び反りが生じることなく 600  $\mu\text{m}$  程度の長尺成長に成功した。以上のことから、第 3 章及び第 4 章において作製した低転位・低反り GaN 結晶上に HVPE 成長を行うためには、成長面を制御することにより、表面が全面 c 面で構成された結晶を作製することが有用であると結論付けた。

第 6 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。

# 目次

<b>第1章 序論</b>	1
1.1 研究の背景と課題	1
1.2 GaN 結晶における問題と現状	1
1.3 本研究の目的	4
1.4 本論の構成	7
<b>第2章 Na フラックス法による GaN 単結晶成長</b>	11
2.1 はじめに	11
2.2 GaN 基板作製を目的とした結晶成長手法	11
2.2.1 GaN 結晶成長方法	11
2.2.2 Na フラックス法と他の GaN 結晶成長方法の比較	13
2.3 Na フラックス法における GaN 結晶成長のメカニズム	14
2.3.1 Na フラックス法における GaN 結晶成長駆動力	14
2.3.2 Na の効果	15
2.4 Na フラックス法を用いた GaN 単結晶の低転位化・大口径化	17
2.4.1 Na フラックス法の実験装置	17
2.4.2 液相エピタキシャル (LPE) 成長による低転位化	17
2.4.3 ポイントシード法	19
2.4.4 Na フラックス結合成長法	20
2.5 Na フラックス結合成長法による大口径化への展望	22
2.6 まとめ	22

<b>第3章 Na フラックスポイントシード結合成長法による GaN 結晶の低転位化</b>	<b>25</b>
3.1 はじめに	25
3.2 ポイントシード径と成長層における転位密度の関係	26
3.2.1 メサ型ポイントシードの作製方法	26
3.2.2 メサ型ポイントシード径と成長層における転位密度の関係	26
3.2.3 c 面成長領域において 1 本に集約した転位の成分分析	34
3.2.4 X 線回折による広範囲における結晶配向性評価	35
3.2.5 考察	37
3.2.6 まとめ・結論	38
3.3 結合界面における転位の抑制	39
3.3.1 結合界面における転位密度の結合方位依存性	39
3.3.2 結合界面における PL 発光波長評価	44
3.3.3 結合界面における転位の成分調査	45
3.3.4 考察	47
3.4 まとめ	48
<b>第4章 Na フラックスポイントシード結合成長法による GaN 結晶の低反り・大口径化</b>	<b>51</b>
4.1 はじめに	51
4.2 ポイントシード上 GaN 結晶の低反り化	51
4.2.1 厚膜成長に向けた多結晶の抑制	51
4.2.2 GaN ウエハ曲率半径の成長膜厚依存性	53

4.2.3 考察.....	56
4.3 GaN 結晶モルフォロジー及び曲率半径のポイントシードパターン依存性 ...	57
4.3.1 結晶表面モルフォロジーのポイントシード径・ピッチ依存性.....	57
4.3.2 曲率半径のポイントシードパターン依存性.....	63
4.4 まとめ .....	65

## 第 5 章 Na フラックスポイントシード法により作製した低反り

GaN ウエハ上への HVPE ホモエピタキシャル成長.....	69
5.1 はじめに .....	69
5.2 Na フラックスポイントシード法で作製したウエハ上への HVPE 成長 .....	70
5.2.1 HVPE 成長層における転位密度評価.....	70
5.2.2 HVPE 成長層における転位の成分調査 .....	72
5.2.3 HVPE 成長層後の曲率半径・クラック評価 .....	74
5.3 ポイントシード上結晶の各成長セクターにおける酸素不純物濃度	
格子定数の関係 .....	76
5.3.1 Na フラックスポイントシード上結晶の格子定数評価.....	76
5.3.2 ポイントシード上結晶の各成長セクターにおける格子定数と	
酸素濃度の関係 .....	79
5.3.3 酸素不純物により GaN 結晶格子定数が広がる要因の考察 .....	81
5.4 Na フラックス c 面 GaN ウエハ上への HVPE 成長.....	82
5.4.1 HVPE 自立 GaN 上 LPE 結晶による c 面 GaN 結晶の作製 .....	82
5.4.2 Na フラックス法で作製した c 面結晶上への HVPE 成長.....	84
5.4.3 LPE 結晶上 HVPE 結晶における転位成分評価.....	85
5.5 高温成長による結晶中酸素濃度の低減 .....	87
5.5.1 高温条件下における GaN 結晶成長.....	87

5.5.2 高温条件下において成長した GaN 結晶中の酸素不純物量測定 .....	89
5.6 考察 .....	91
5.7 まとめ・結論 .....	95
<b>第 6 章 結論 .....</b>	<b>99</b>
6.1 はじめに .....	99
6.2 本研究で得られた成果 .....	99
6.3 将来の展望 .....	102
<b>付録：評価方法 .....</b>	<b>105</b>
A.1 X 線回折測定 .....	105
A.1.1 X 線の発生原理 .....	105
A.1.2 X 線回折測定の原理 .....	106
A.1.3 曲率半径測定 .....	107
A.1.4 格子定数測定 .....	108
A.2 フォトルミネッセンス (PL) ・カソードルミネッセンス (CL) 測定 .....	109
A.3 TEM 観察 .....	110
<b>謝辞 .....</b>	<b>113</b>
<b>研究業績リスト .....</b>	<b>117</b>

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景と課題

近年、世界全体で地球の温暖化が問題となっており、社会の低炭素化が求められている。2015年末には、国連気候変動パリ会議（COP21）において、京都議定書の採択以来18年ぶりとなる温暖化防止の法的合意「パリ協定」が採択され、2020年以降の温室効果ガスの削減目標を定め、5年ごとに見直すことが義務付けられた。その中で、昨年度青色発光ダイオードの発明によるノーベル物理学賞受賞で話題となった、窒化ガリウム（GaN）結晶に代表されるワイドギャップ半導体に特に注目が集まっている。GaNデバイスは、白色発光ダイオード(LED)に応用され、白熱灯に置き換わる高効率な家庭用照明として、省エネルギー社会に貢献している。また、インバーター等で幅広く用いられているパワーデバイスへの応用も期待されており、これが実現することで省エネルギー化が加速されると期待できる。しかしながら、GaNデバイスの信頼性が低いことから実現には至っていない。その原因は、低転位なGaNウェーハが存在しないことである。世の中に、GaNデバイスを広く普及し、省エネルギー社会を実現するためには、低転位かつ大型のGaN結晶が求められている。

## 1.2 GaN結晶における問題と現状

GaNデバイスは既に家庭用照明には応用されているが、高輝度LEDやパワーデバイスへ等の大電流デバイスへの応用には至っていない。その原因として、GaN結晶中における結晶欠陥（転位）密度の大きいことや、GaNウェーハ1枚当たりのコストが高いことが挙げられる。GaN結晶中における転位密度が大きい理由はその製法にある。現在、無転位が実現されている半導体結晶に代表されるのがシリコンであり、融液からの引き上げ法により結晶成長が行われている[1]。GaN結晶は、常圧下において800°C程度から窒素の脱離が始まるため、引き上げ法での成長が困難であった。ポーランドのグループは窒素の脱離を防ぐために、10000気圧・1500°Cの高温高圧条件を用いる高圧合成法により、GaNの溶液成長を行っているが、1インチ以上の大口径化には至っていない[2]。そこで現在GaN結晶成長において主流となっているのは、有機金属気相成長（MOVPE）法やハイドライド気相成長（HVPE）法といった気相成長法であり、サファイア基板上へのヘテロエピタキシャル成長によりGaN結晶を作製している。しかしながら、サファイアとGaNの間には13.8%程度の格子定数差（Table 1.1）が存在するため、その格子緩和からFig. 1.1 (a)に示すようにGaN結晶中にミスフィット転位が発生することが問題となっていた[3]。また、GaNとサファイアで熱膨張係数が異なることから、冷却過程において反りやクラックが生じてしまう（Fig. 1.1 (b)）ことも問題であった[4]。転位は電子デバイス動作時において電流リークパスとなり、逆電流印加時においては耐圧が低下すると報告されている[5,6]。発光デバイスに

においては非発光中心となり、発光効率の低下を引き起こすとされている[7]。GaN ウエハの反りは、切り出し加工後においてウエハ面内でのオフ角分布となり (Fig. 1.1 (c))、伝導性制御を目的としたエピタキシャル成長の過程で、ドーパント取り込み量に不均一が生じる [8,9]。その結果、デバイス製作後において特性にばらつきが生じ、良好な特性を示すデバイスの歩留まりが低下することが問題となっていた。

これらの問題を回避するために、サファイア基板ではなく、低転位 GaN 基板上へ GaN デバイスを作製する、すなわち GaN on GaN デバイスが望まれている。また、GaN デバイス研究の促進及び GaN デバイスの普及のためには、GaN ウエハの低コスト化が求められている。バルク（長尺）GaN ウエハを作製し、スライスすることでウエハ 1 枚当たりのコストを低減する必要がある。

Table 1.1 Lattice constants and thermal expansion coefficients of GaN and sapphire.

	axis	Lattice constant [Å]	Thermal expansion coefficient $\times 10^{-6} [\text{K}^{-1}]$
GaN	a	3.189	5.59
	c	5.182	7.75
Sapphire	a	4.758	7.5
	c	12.991	8.5

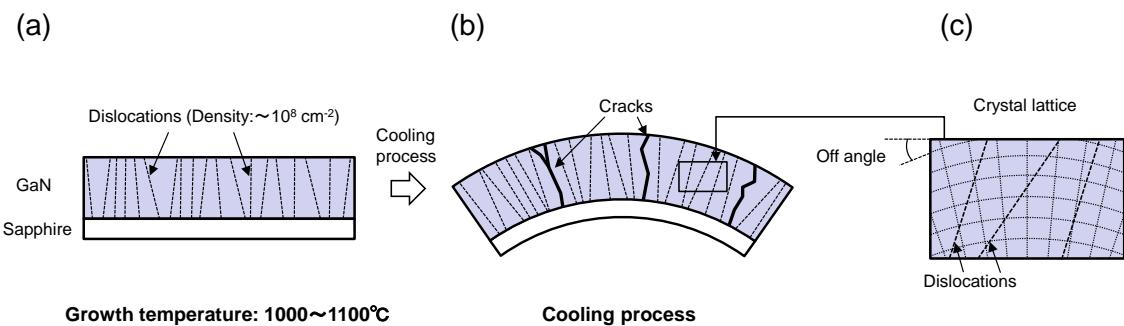


Fig. 1.1 Schematic drawings of (a) the generation of misfit dislocations between GaN and sapphire substrate during the growth, (b) the bending of the wafer during the cooling process after the growth, and (c) lattice bending in the free-standing GaN wafer taken from the GaN on sapphire.

低転位な GaN 基板を作製する試みは、以前より様々な手法で行われてきた[8-15]。Usui らは、Fig. 1.2 (a) に示すように、サファイア上に成膜した GaN 結晶上に  $\text{SiO}_2$  マスク（ストライプ状）を設置し、マスク開口部から選択的に結晶を成長する手法により、GaN/サファイア界面において発生した転位の伝播を抑制する取り組みを行っている[10]。本技術は、Epitaxial lateral overgrowth (ELO) と呼ばれ、Nishinaga らが GaAs 結晶の低転位化の

ために用いた手法を応用したものである[11]。近年は Hiramatsu らによっても Facet controlled epitaxial lateral overgrowth (FACELO) と呼ばれる成長面制御により、開口部から伝播する転位が更に減少すると報告されている[12]。Motoki らは、テンプレート上にマスクを設置し、六角形状の開口部より  $\{10\bar{1}1\}$  が出現するモードで成長することにより、転位を任意の領域 (P) に集約し、低転位領域を形成する、Dislocation elimination by the epitaxial-growth with inverse-pyramidal pits (DEEP) 法と呼ばれる試みを行っている[13,14]。

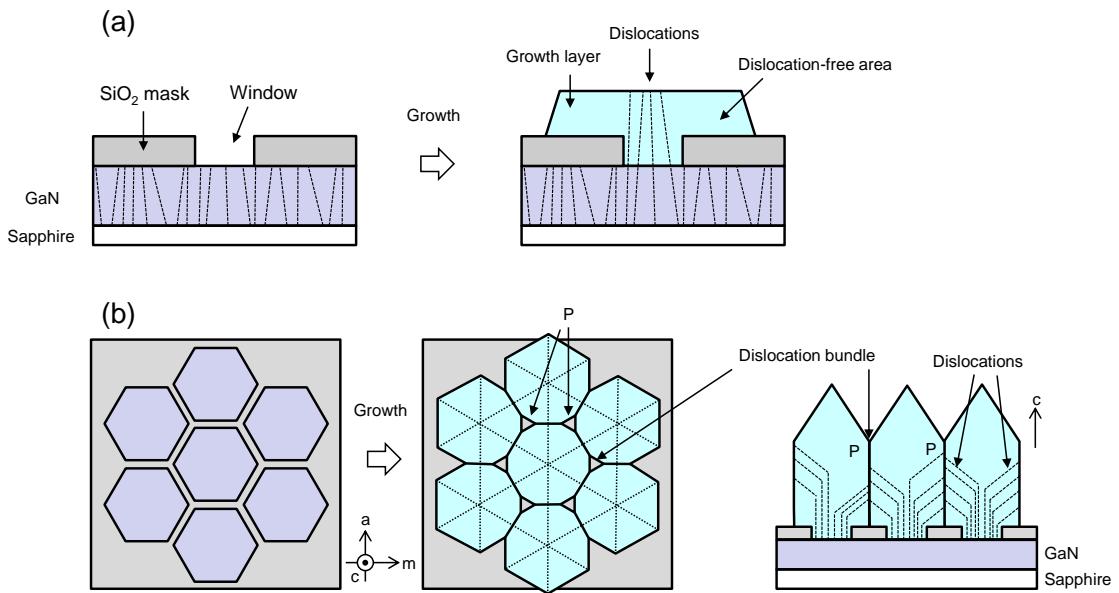


Fig. 1.2 Schematic drawing of the (a) ELO and (b) DEEP method using the HVPE growth.

サファイアの剥離技術に関する研究も盛んに行われている。Oshima らは Fig. 1.3 (a) に示すように GaN テンプレート上に TiN 層を導入することで、GaN 成長層中にボイドを形成し、冷却過程における熱応力によってサファイアを剥離する Void-assisted separation (VAS) 法を用いることで自立 GaN 基板を作製している[15]。Yoshida らは本手法を用いて 4 インチ GaN ウエハの作製に成功している[16]。Ueda らは、テンプレートにおける GaN/サファイア界面付近の GaN 結晶を紫外光レーザーにより分解する (Fig. 1.3 (b))、レーザーリフトオフ (LLO) と呼ばれる技術により GaN 結晶の自立化に成功している[17]。近年、光デバイス分野において GaN 基板を用いて  $1 \text{ kA/cm}^2$  程度の電流密度の高輝度 LED が報告されたのに加え[18]、電子デバイス分野においても耐圧 4 kV、かつオン抵抗が  $1 \text{ m}\Omega$  程度の pn ダイオードが試作され[19]、GaN 基板上の GaN (GaN on GaN) デバイスの有用性が証明されつつある。しかしながら、現状上記の GaN 成長技術においても、転位密度は  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  程度までしか低減せず、曲率半径においては 10 m 程度であり、更なる低転位かつ反りの小さい GaN 基板へのニーズはますます高まっている。

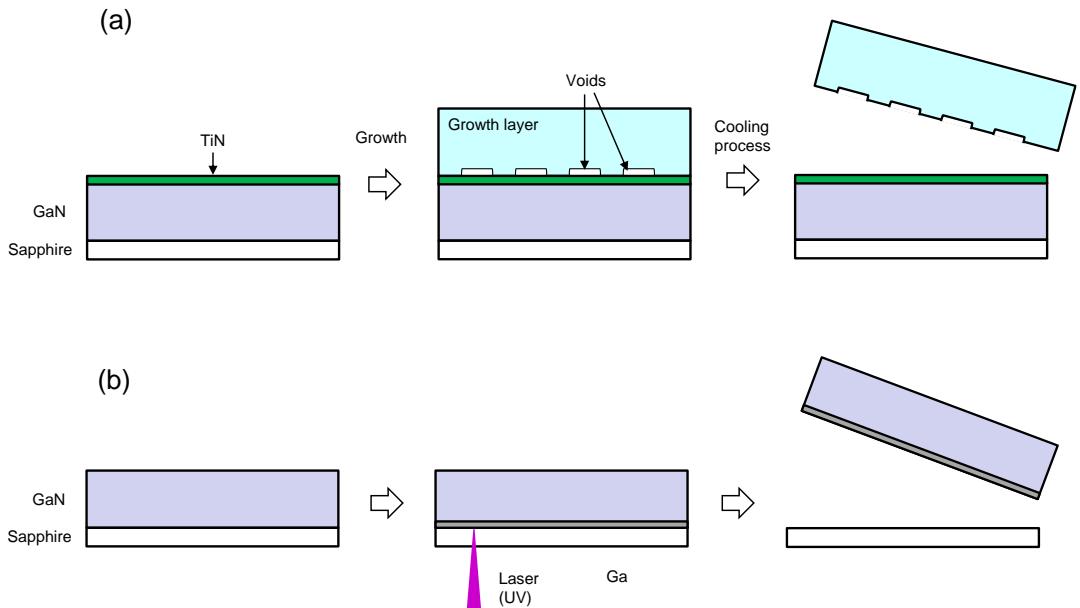


Fig. 1.3 Schematic drawing of the separation of the sapphire by (a) the VAS method and (b) LLO method.

### 1.3 本研究の目的

本研究では、Na フラックス法を用い、GaN 結晶の低転位化及び低反り化・長尺化に取り組んだ。Na フラックス法による GaN 結晶の低転位化は、以前より様々な手法で行われてきた。テンプレート基板 (GaN/Sapphire) 上に Liquid phase epitaxial (LPE) 成長を行うだけでも、成長モードの変化及びバンチングしたステップにより、転位が横方向へ歪曲し、自発的に減少する現象が Kawamura らによって報告されている[20]。ピロリン酸エッチングを用い、種結晶初期表面に  $\{10\bar{1}1\}$  面及び高指指数面ファセット構造を形成することで、 $\{10\bar{1}1\}$  面上に転位が伝播し、合体する結果減少すると報告されている[21]。しかし、これらの手法では、転位密度を  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  程度の密度まで低減することが限界であり、また成長後の冷却中に熱膨張係数差からクラック及び反りが発生してしまうことが問題となっていた。そこで、自立 GaN 結晶を種結晶とした成長も試みられたが、HVPE 結晶自体がサファイア上成長で作製したものであり、反りを有していることから、LPE 成長後もその反りが残留することが報告されている[22]。

そこで最近では、微小な GaN 結晶を種結晶とし、横方向成長させることにより、種結晶からの転位伝播の少ない GaN 結晶を作製する試みが行われている。Sarayama らは、針状の多結晶を作製し、それを種結晶としてバルク GaN 結晶の作製を試みている[23]。本研究室では、テンプレート基板上に穴の開いたサファイアマスクを設置し、種結晶からの転位を伝播する、ポイントシード法により、GaN 結晶の低転位化に取り組んでいる[24]。本手法ではサファイアマスク部で種結晶からの転位伝播が抑制されるだけでなく、マスク

開口部においても、転位がマスク壁方向へ伝播・終端し、無転位の結晶が得られる（詳細は2章で述べる）。しかし、これらの手法では、種結晶が微小であることから、2インチ以上の大口径GaNウエハの作製が困難であった。そこで、ポイントシードを複数設置し、成長の過程で合体することで大口径化を行う、結合成長法に取り組んだ[25]。本手法では、マスク開口部より成長したGaN結晶が成長過程で結合することで、低転位かつテンプレートと同サイズのGaNウエハが得られる。それに加え、GaN及びサファイアの接触面積が小さいことから冷却過程においてサファイアが剥離し、反りの小さい自立GaN結晶を成長することが可能である。しかし、Naフラックス法における成長温度は870°Cであり、1050°C程度のテンプレートの成膜温度（気相成長温度）に比較し低温であるため、昇温後においてもFig. 1.4 (a)に示すように熱膨張係数差に起因する反りが生じており、成長層においても反りが残留することが問題となっていた。

そこで、本研究では、サファイアマスクによりポイントシードを作製するのではなく、Fig. 1.4 (b)に示すようにテンプレート基板をエッチングすることでメサ型のポイントシードを作製する試みを行った。本手法では、サファイア上のGaN結晶密度が減少することから、GaN/サファイア界面における応力が減少し、常温においても50m以上の曲率半径であることから、反りの小さい状態で結晶が成長することが期待できる。また、他の気相成長法ではサファイア基板上においてもGaN結晶成長が生じてしまうことから、サファイア基板上で核発生の起こらないNaフラックス法独自の手法と言える。本手法における問題は、Fig. 1.5に示すように結合界面及びポイントシード直上領域における転位の発生・伝播の抑制である。マスクを用いたポイントシードと異なり、メサ型のポイントシードでは、高転位密度( $\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ )の種結晶から転位が成長層に伝播する。また、高転位密度、即ち配向性が低いことから、個々のポイントシードからの結晶配向が異なり、結晶結合部において転位が発生すると予想される。本研究では、ポイントシード径・ピッチにより結晶の結合方位、成長モードを制御することでポイントシードから伝播する転位の抑制、結合界面において発生する転位の抑制に取り組んだ。

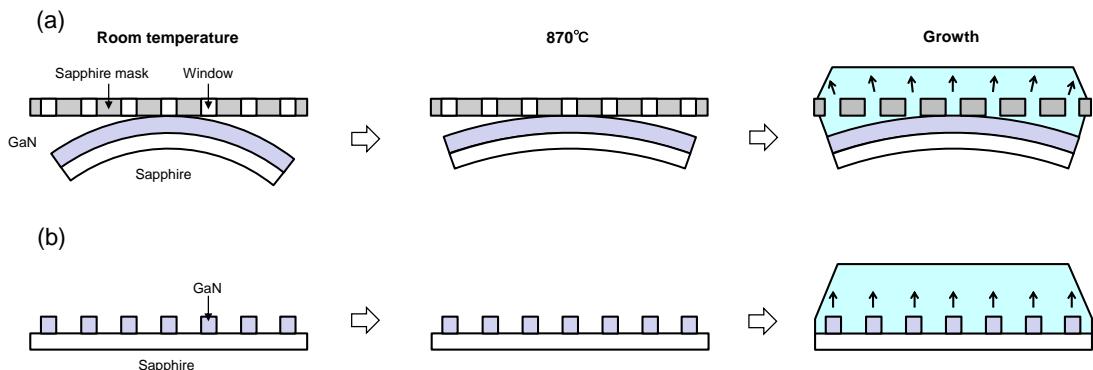


Fig. 1.4 Schematic drawing of the lattice bending in the crystals on point seeds using (a) the sapphire mask with windows and (b) the etching process.

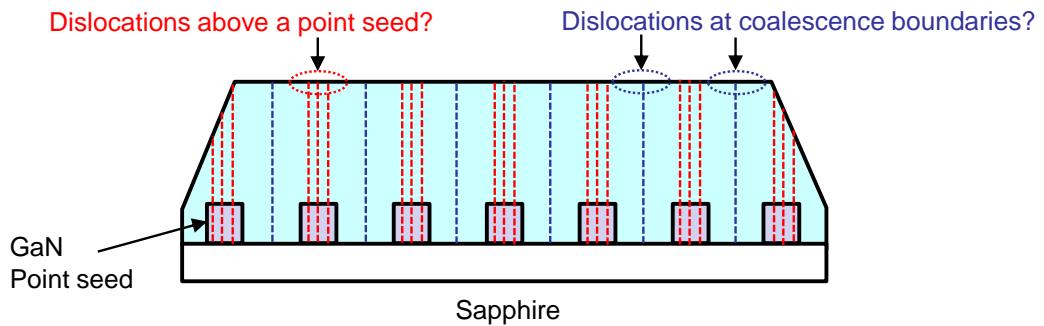


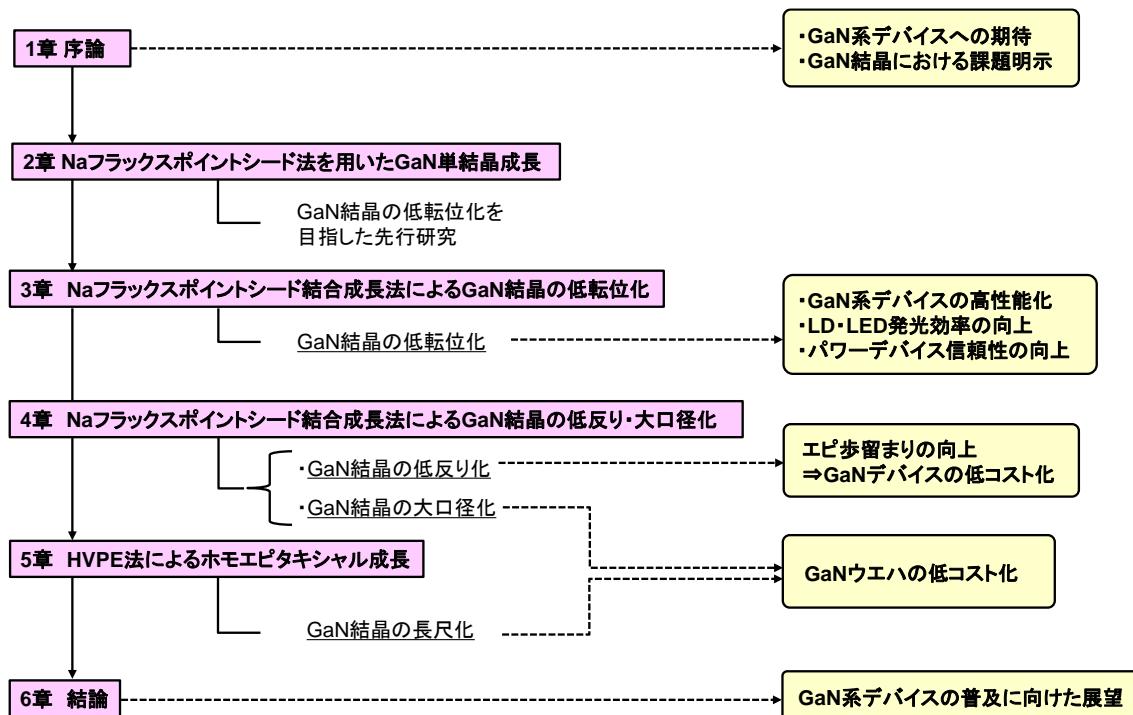
Fig. 1.5 Schematic drawing of dislocations propagating from point seeds and generating at the coalescence boundary.

また、GaN 結晶の低コスト化のためには、低転位 GaN ウエハを種結晶とした長尺成長が必要である。Na フラックス法は、成長速度が  $20 \mu\text{m}/\text{h}$  程度と他の手法に比べて遅いのに加え、導電性の制御が困難であるという観点から、長尺成長には不適である。そこで、Na フラックス結合成長法で作製した種結晶上に、HVPE 法によるホモエピタキシャル成長での長尺成長を提案した。本研究では、その基礎検討して、Na フラックス法で作製した低転位 GaN 結晶から転位及び反りを増加させずに HVPE 成長できるか調査を行った。その上で、HVPE 成長において反りが生じるという問題を発見し、成長面制御により解決可能であることを明らかにした。

## 1.4 本論の構成

本論文は第1章を含めて本文6章と付録である評価方法、謝辞及び研究業績リストで構成されている。第2章から第5章では前節で述べたNaフラックスポイントシード法を用いたGaN結晶成長における問題点とその解決策についてまとめている。最後に第6章で結論となっている。本論文の構成及び各章で得られたGaN結晶のデバイスにおける利点を図式化したものをFig.1.6に示す。

第2章では、Naフラックス法を用いたGaN成長メカニズム及びこれまでのポイントシード法による低転位化に関する研究成果をまとめている。第3章では、Naフラックス結合成長法により、複数のポイントシードから成長するGaN結晶を成長の過程で合体させ、低転位GaN結晶作製を試みた結果について述べる。第4章では、ポイントシード上GaN結晶の低反り化及び大口径化を行った結果について論じる。第5章では、第3章及び第4章において作製したGaN結晶の長尺化を行い、HVPEによるホモエピタキシャル成長を行った結果について述べる。最後に、第6章において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、本論文の結論とする。



## 参考文献

- [1] W. C. Dash: *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 459.
- [2] M. Bockowski, I. Grzegory, S. Krukowski, B. Lucznik, M. Wroblewski, G. Kamler, J. Borysiuk, P. Kwiatkowski, K. Jasik, and S. Porowski: *J. Cryst. Growth* **270** (2004) 409.I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **98** (1989) 209.
- [3] K. Hiramatsu, T. Detchprohm and I. Akasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 1528.
- [4] T. Kachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 100210.
- [5] B. S. Simpkins, E. T. Yu, P. Waltereit, and J. S. Speck: *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 1448.
- [6] S. J. Rosner, E. C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, and H. I. Erikson: *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 420.
- [7] P. Perlin, G. Franssen, J. Szeszko, R. Czernecki, G. Targowski, M. ryśko, S. Grzanka, G. Nowak, E. Litwin-Staszewska, R. Piotrkowski, M. Leszczyński, B. Łucznik, I. Grzegory, R. Jakiela, M. Albrecht, and T. Suski: *Phys. Stat. Sol. A* **206** (2009) 1130.
- [8] K. Tachibana, H. Nagao, and S. Nunoue: *Phys. Stat. Sol. C* **5** (2008) 2158.
- [9] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, and A. Yamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L899.
- [10] T. Nishinaga, T. Nakano, and S. Zhang: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L964.
- [11] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, T. Maeda: *J. Cryst. Growth* **221** (2000) 316.
- [12] K. Motoki, T. Okahisa, R. Hirota, S. Nakahata, K. Uematsu, N. Matsumoto: *J. Cryst. Growth* **305** (2007) 377.
- [13] 住友電気工業株式会社、特開 2007-254258.
- [14] Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, H. Sunakawa, K. Kobayashi, T. Ichihashi, and A. Usui: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) L1.
- [15] T. Yoshida, T. Suzuki, T. Kitamura, Y. Abe, H. Fujikura, M. Shibata, and T. Saito: *Advances in Solid Oxide Fuel Cells and Electronic Ceramics: A Collection of Papers Presented at 39th International Conference on Advanced Ceramics and Composites* (2015) 129.
- [16] T. Ueda, M. Ishida, S. Tamura, Y. Fujimoto, M. Yuri, T. Saito, D. Ueda: *Phys. Stat. Sol. C* **7** (2003) 2219.
- [17] M. J. Cich, R. I. Aldaz, A. Chakraborty, A. David, M. J. Grundmann, A. Tyagi, M. Zhang, F. M. Steranka, and M. R. Krames: *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 223509.
- [18] H. Ohta, N. Kaneda, F. Horikiri, Y. Narita, T. Yoshida, T. Mishima, and T. Nakamura: *IEEE Elect. Device. Lett.* **36** (2015) 1180.

- [19] F. Kawamura, M. Tanpo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka, T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 3019.
- [20] 瀧沢 友啓、本城 正智、高澤 秀生、村上 航介、今林 弘毅、轟 夕摩、松尾 大輔、丸山 美帆子、今出 完、吉村 政志、森 勇介: 第 5 回窒化物半導体結晶成長講演会、FR01 (2013) .
- [21] 平林 康弘: 大阪大学大学院工学研究科 修士論文 (2010) .
- [22] S. Sarayama: *Science & Technology Trends Quarterly Review* **031** (2009) 50.
- [23] M. Imade, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori: *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 3799.
- [24] M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori: *Appl. Phys. Express* **5** (2012) 095501-1.



## 第2章 Na フラックス法によるGaN 単結晶成長

### 2.1 はじめに

半導体結晶成長分野において最も大口径化・低転位化に成功した材料はシリコン(Si) 単結晶であり、融液からの引き上げ法(徐冷法)で育成されている[1]。一方、GaNは窒素の解離蒸気圧が高いために[2]、通常の融液成長による育成が困難であった。そのため、近年、アンモニアを原料としたハイドライド気相(HVPE)法がGaN結晶成長の主流となっており、住友電工株式会社は、HVPE法によりGaNウエハの量産化に成功している[3,4]。しかしながら、HVPE法による転位密度の低減は、 $10^5 \text{ cm}^{-2}$ 程度までしか報告されておらず、更なる低転位化は困難とされている。GaNの液相成長は、ポーランドの高压物理研究所(Institute of High Pressure Physics : IHPP (UNIPRESS))により研究が進められている[5,6]。窒素の解離を防ぐために、10000気圧(1GPa)、1500°C程度の高温高压条件を用いる高压合成法という手法により、GaNの溶液成長を行っている。本手法では、転位密度が $10^2 \text{ cm}^{-2}$ 程度という極めて低転位のGaN結晶が得られているが[6]、その過酷な条件から設備費用が高くなり、大型化や量産化には未だ至っていない[4]。そこで、育成温度・圧力を大幅に低減することのできるNaフラックス法が東北大学の山根氏らにより考案された[7]。Naフラックス法では、GaとNaの溶液に2~4 MPa程度の窒素ガスを導入し、800°C以上に加熱することによりGaN結晶を成長する手法である。成長の原理は、高压合成法と類似しているが、Naを添加することで成長に必要な温度・圧力を大幅に低減することが可能になっている。Naの効果の詳細については、2.3.2節で説明している。現在、Naフラックス法を用いて6インチのGaN結晶成長が可能である[8]。また近年、低転位化及び大口径化を目指し、微小な種結晶からGaN結晶を成長するポイントシード法及び複数のGaN結晶を成長する過程で結合する結合成長法に取り組んでいる。

本章では、Naフラックス法の特徴と他のGaN結晶成長法との比較、成長メカニズム、及び低転位化の取り組みと本論で扱う結合成長法への展開について述べる。

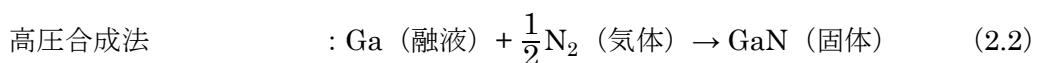
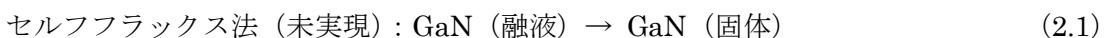
### 2.2 GaN 基板作製を目的とした結晶成長手法

#### 2.2.1 GaN 結晶成長方法

本節では、以前よりGaN基板作製手法として取り組まれている、高压合成法、HVPE法、塩基性アモノサーマル法、酸性アモノサーマル法及び本論で用いたNaフラックス法の成長原理について説明する。

## 高圧合成法[2,5,6,9,10]

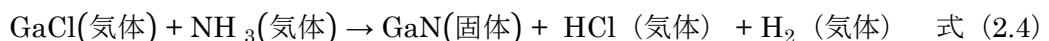
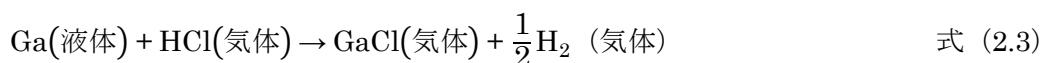
高圧合成法は、前節においても述べたが、主に UNIPRESS グループにより研究されている手法であり、約 1500°C の金属 Ga 融液を 1 GPa という窒素環境において GaN 結晶成長を行う。しかし、1 GPa 気圧程度では、GaN は融液状態で存在せず、Ga と液体の窒素に分解された状態で存在すると報告されている[9]。つまり、本手法は目的結晶の組成自体をフラックスとするセルフフラックス法（式（2.1））とは少し異なり、Ga 融液に対して窒素を溶解させることで GaN 結晶を成長させる（式（2.2））フラックス法である。Ga に対する窒素の溶解度が極めて低いために[5]、10000 気圧程度の窒素圧力が必要となっている。



これまでに、GaN の融点を検証する研究も進められている。Utsumi らは、放射光 X 線を用いたその場観察により、GaN の融点は 6 GPa, 2220°C 付近に存在すると報告している[9]。しかし、近年 Porowski ら（UNIPRESS グループ）らにより、6 GPa・2220°C 以上においても、GaN は融液状態では存在しないと報告され[10]、真の融点は 12 GPa、3720°C 付近に存在すると予測されている。

## HVPE 法[3,11-16]

本手法は、式（2.3）及び（2.4）に示す様に、気体である塩素化ガリウムとアンモニアの反応により GaN 結晶を成長させる気相成長法であり、GaAs 結晶の成長時に用いていた塩素化ガリウムを応用したものである。塩化水素ガスを用いることから、1100°C以上における高温育成では石英管が腐食されてしまうため、1050°C程度が通常の成長温度となっている。本手法の最大の利点は、塩素化ガリウムとアンモニアの高い反応性に由来する高い成長速度であり、近年では 1.8 mm/h での高速成長に成功したという報告や[15]、5.8 mm の厚膜成長に成功したという報告があり[16]、量産化に現在最も適した GaN 結晶成長手法である。しかし、副生成物として固体の塩化アンモニウムが発生（原料のアンモニアと副生成物の塩化水素の反応）することや、サファイアを種結晶としていることから転位密度が  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  以下に低減できないことが問題となっている。そこで近年アモノサーマル法で作製した GaN 結晶を種結晶とした HVPE 成長が盛んに試みられている[17]。



### 塩基性アモノサーマル法[18-20]

アモノサーマル (Ammonothermal) 法は、安熱法とも呼ばれ、超臨界アンモニア中において GaN 原料を溶解させ、再結晶化する手法である。水晶の結晶成長に用いられている水熱合成法と類似しており、数十枚の GaN ウエハを同時に作製することが可能になると期待されている。アンモニアは、室温において数気圧程度で液化するとされているが、この温度では反応性が乏しく GaN 結晶成長が起こらないために、オートクレーブ (耐圧容器) 中において、400~500°C、120~240 MPa のアンモニア (超臨界状態) 中において育成を行う。GaN の溶解度を制御するために、酸性及び塩基性の鉱化剤が用いられている。塩基性の鉱化剤は、主に Ammono 社[18,19]や Soraa 社[20]により研究が進められている。現在では、曲率半径が 1000 m を越える 2 インチウエハを作製可能であるとされているが、結晶中に不純物が多いことが問題となっている。

### 酸性アモノサーマル法[21,22]

本手法はアモノサーマル法の中でも、近年三菱化学株式会社や東北大学が中心に研究を進めている手法であり、鉱化剤として  $\text{NH}_4\text{F}$  を用いるのが特徴である。 $\text{NH}_4\text{F}$  を添加することにより、成長温度を塩基性のアモノサーマル法に比較し成長速度を大幅向上することが可能になっている[21]。しかしながら、c 面における成長速度は  $250 \mu\text{m}/\text{day}$  程度と遅く、複数の結晶の同時成長による量産化が期待されている。本手法では、c 面以外の面成長にも注力されており、近年では 2 インチの m 面 GaN 基板の作製に成功している[22]。

### Na フラックス法[7,8]

本手法は、東北大学の山根氏らにより考案された手法である[7]。基本的な結晶成長原理は、高圧合成法と同じであるが、Na を添加することで 1/300 程度の窒素圧力 (30 気圧) で GaN 結晶成長が可能である。他の気相成長法と比較し、横方向への成長速度が速く ( $50 \mu\text{m}/\text{h}$  以上) 大口径化に適した手法である[8]。また、サファイア上に核発生しないという特徴を持ち、開口部を設けたサファイアマスクを用いた選択成長による低転位化が試みられている。しかしながら、c 軸方向への成長速度が、 $10 \mu\text{m}/\text{h}$  程度と遅く、バルク化 (長尺化) には不適である。

#### 2.2.2 Na フラックス法と他の GaN 結晶成長方法の比較

本節では、各製法の特徴を示し (Table 2.1)、Na フラックス法の特徴と比較する。下記の比較より、アモノサーマル法と比較した際の Na フラックス法の利点としては、6 インチ程度の大口径ウエハを実現している、不純物濃度が小さい及び成長に必要な圧力が小さいことが挙げられる。HVPE 法と比較した際には、GaN 結晶転位密度が低いことが挙げられる。しかし、成長速度が小さいことにより、本手法での量産が難しいのが現状である。

Table 2.1 Comparison of leading methods for growth of GaN crystals.

Growth method	HVPE	Ammonothermal	Na flux
Temperature (C° )	1000 - 1100	400 - 700	800 - 900
Pressure (MPa)	0.1	80 - 150	2 - 4
Growth rate (μm/h)	> 200	10	10 - 40
Dislocation density (cm <sup>-2</sup> )	10 <sup>5</sup> - 10 <sup>6</sup>	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>6</sup>	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>5</sup>
Impurity density (cm <sup>-3</sup> ) Oxygen, Hydrogen, and Metals	10 <sup>15</sup> - 10 <sup>17</sup>	10 <sup>17</sup> - 10 <sup>19</sup>	10 <sup>15</sup> - 10 <sup>17</sup>
Wafer size (inch)	4	2	6

## 2.3 Na フラックス法における GaN 結晶成長のメカニズム

### 2.3.1 Na フラックス法における GaN 結晶成長駆動力

Na フラックス法における GaN 結晶の成長原理は基本的に高圧合成法と同じであるため、式 (2.2) の様な反応で結晶が得られる。Na を添加することで成長に必要な温度・圧力が大幅に低減されるメカニズムについては次節で述べる。Ga-Na フラックスに、窒素を溶解させる反応のために、Ga に対する窒素の mol 濃度は極めて小さく、窒素の溶解量によって過飽和度、即ち GaN 成長駆動力が決まっている。ここで、Na フラックス法における過飽和度について説明する。本手法における過飽和度は、式 (2.2) の反応の正反応及び逆反応の平衡で決まっている。正反応は、金属フラックス中への気体の溶解反応を意味しており、シーベルトの法則に従うとされている[23]。逆反応は、GaN 結晶のフラックスへの分解（溶解）を意味しており、一般的な結晶の溶解度曲線と同様に、温度が高いほど溶解が促進される。温度  $T$  (K) における、GaN の溶解度曲線及び窒素溶解量の概略図をそれぞれ Fig.2.1 (a) 及び (b) に示す。Ga フラックスに対する窒素溶解量が極めて小さいために、GaN の溶解度は、窒素の溶解度と同等とみなすことができる。ある温度  $T$  (°C) における、GaN の溶解度を  $S$  (mol%) とすると、窒素圧力  $P$  (MPa) において、窒素溶解度も  $S$  となり結晶は成長も溶解もしない平衡状態となる。圧力  $P$  以上の  $P_1$  を印加した際に窒素溶解度は  $S_1$  と過飽和状態になり、結晶成長が始まる。圧力が  $P$  以下の  $P_2$  においては、窒素溶解度  $S_2$  と未飽和となり結晶が溶解する。 $P_1$  を印加した際に GaN 結晶は式 (2.5) の過飽和度  $\sigma$  で成長する。

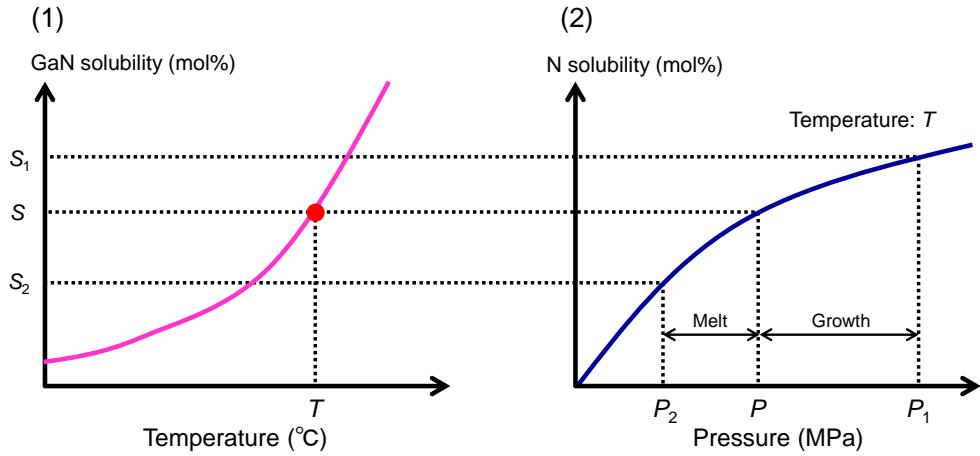


Fig 2.1 Schematic drawing of (a) the relationship between GaN solubility and temperature and (b) the dependence of Nitrogen solubility on the pressure.

$$\sigma = \frac{S_1 - S}{S} \quad (2.5)$$

### 2.3.2 Na の効果

Ga 単体に窒素が溶解する場合と比較し、Ga-Na 溶液を用いることで、窒素溶解度が大幅に増加すると報告されている[7]。Na が窒素溶解量を増大するメカニズムについては、Kawamura らによって明らかにされている[24]。窒素分子が Ga-Na フラックス中に溶解する現象は、Fig. 2.2 に示す、(1) 窒素が気液界面に輸送される過程、(2) 窒素分子がイオンに解離して溶液中に取り込まれる過程、(3) 窒素イオンが液中に拡散する過程、及び (4) 窒素が脱離する過程の 4 つの過程から成り立っており、それぞれの過程は平衡で考える必要がある。溶液中への添加物により窒素溶解量が増大した(平衡濃度が変化した)場合、(1) は気体中における過程であるため、(2) (3) 及び (4) の過程が変化したと考えるのが妥当である。過程 (3) において、溶液の粘性が大きくなるほど窒素輸送量が増加し、窒素溶解量も増大すると考えられるが、少量の Na の添加においても、粘性が大きく変化しないにも関わらず、窒素溶解量が増大する効果が見られたことから、窒素溶解量の増大には過程 (2) 及び (4) が寄与していると考えられる。金属溶液に窒素が溶解する際には、 $N^{3-}$  のイオン化した状態で溶解する、つまり還元された形で溶解すると報告されている[25,26]。また、高温の Na には、窒素を還元する作用があることが、Bush らによって報告されている[27]。以上から、Na は過程 (2) における窒素分子の解離・還元反応を促進し、溶液中への窒素溶解量を増大していると考えられる。しかし、単体の Na のみに対しての窒素溶解量は小さいことが知られていることから[28]、過程 (2) を増大するだけでなく、Ga-Na 溶液には過程 (4) を低減する効果があると考えられる。(4) に寄与するのは、溶液の活量である。Ca や Li 等の窒素原子との結合エネルギーが強い元素を添加することで溶液の活量は低下

し、窒素の脱離が抑制されると報告されている[29]。Ga-Na 溶液の場合、Ga 原子が窒素原子と強い結合エネルギーをもつため、活量が低下していると予想できる。つまり、Ga-Na 溶液においては、個々の原子がそれぞれ (2) の過程を促進、(4) の過程を抑制する効果を有しているため、窒素溶解量が増大していると考えられる。Kawahara らは、第一原理計算により、結合状態を明らかにすることで上記の同様の Ga-Na 溶液の効果を説明しているのに加え[30,31]、窒素溶解量が最大になる Ga-Na モル濃度比についても考察している。Na に対する Ga 組成比の高い条件下 (Fig. 2.3 (a)) では、Ga 原子同士がお互い結合している状態が安定であり、Ga-N の原子間距離が比較的大きくなっている。それに対し、Ga 組成比の小さい条件下 (Fig. 2.3 (b)) においては、孤立した Ga 原子の存在確率が多くなり、Ga-N の原子間距離が小さい状態であり、結合エネルギーが大きいとされている。このことから、Ga 組成比が小さくなるほど溶液の活量が低下し、窒素溶解量が増大すると考えられる。しかしながら、バルク GaN 結晶成長においては、ある程度の原料 Ga 量が必要であり、本論の実験においては Na に対し、20~27mol%の Ga 組成比実験を行っている。

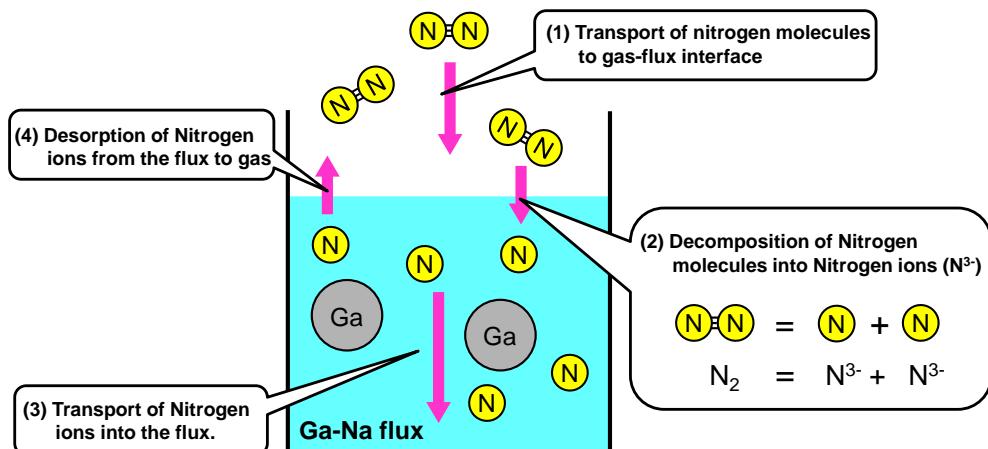


Fig. 2.2 The schematic drawing of the dissolution process of nitrogen molecules into the Ga-Na flux.

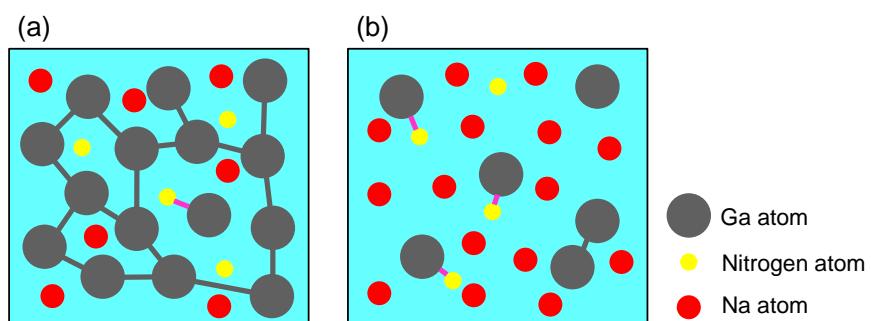


Fig. 2.3 The schematic drawing of the bonding state of gallium (Ga), nitrogen (N) and sodium (Na) in (a) gallium-rich condition and (b) nitrogen-rich condition.

## 2.4 Na フラックス法を用いた GaN 単結晶の低転位化・大口径化

### 2.4.1 Na フラックス法の実験装置

本節では、本研究で用いた Na フラックス法結晶成長装置について述べる。Fig. 2.4 (a) に実験装置の模式図を示す。種結晶、金属 Ga 及び Na を封入したアルミナ坩堝を SUS 製の圧力容器内に設置している。圧力容器内は、レギュレーターにより圧力を制御した窒素雰囲気としている。圧力容器を成長温度である 870°C 程度までヒーターにより加熱し、育成を開始する。本研究には、Fig. 2.4 (b) に示すような  $\phi 50$  mm 以上の結晶を成長可能である大型炉及び 10 mm 角程度の結晶を成長可能である小型炉の 2 種類の炉を用いて実験を行った。大型炉については窒素濃度を均一化するために攪拌機構を備えており、本研究では 1 軸方向に揺動する揺動攪拌 (Swing stirring) 及び坩堝中心を軸として回転させる回転攪拌 (Rotation stirring) を用いて実験を行った。

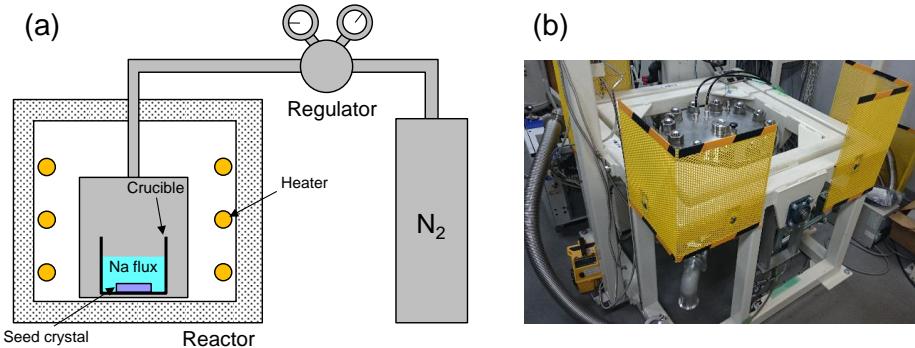


Fig. 2.4 (a) Schematic drawing of the reactor for Na-flux growth and (b) the photograph of the large reactor with the stirring device.

### 2.4.2 液相エピタキシャル (Liquid phase epitaxial : LPE) 成長による低転位化

本節では、Na フラックス法により、昔より取り組まれてきた GaN 結晶の低転位化技術について説明する。10 年前より、GaN テンプレート (GaN/Sapphire) を種結晶とした LPE 成長が行われてきた[32]。LPE 成長中において、バンチングしたステップが進行する際に、テンプレート (転位密度 :  $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) から伝播する転位が曲げられ、集約されることで転位密度が  $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$  程度まで減少する (模式図を Fig. 2.5 に示す) と Kawamura らによって報告されている[33]。転位の伝播方向が変わる要因は、伝播面が c 面からステップフロントである面 ( $\{10\bar{1}1\}$  面等) に変化するためであるとされている。しかしながら、転位が集約する現象については明らかにされているものの、転位が大幅に減少する原因については明らかになっていなかった。転位が減少するのは、対消滅、ループ形成、及び結晶表面への伝播のいずれかのケースのみであり、対消滅する確率は極めて低いためである。近年、転位減少メカニズムについて、再度調査を行っている。LPE 結晶表面におけるバンチングしたステップを SEM により観察したところ (Fig. 2.6 (a))、ステップが進行する際に下地

との間に空間が形成されている事が明らかになった。結晶の断面についても同様に SEM 観察を行った結果、ステップフロントに沿ってボイドが形成されていることも分かった (Fig. 2.6 (b))。このボイドが、結晶内部における転位終端表面となり、転位の伝播が抑制されているのではないかと考えられている。そして、ステップフロントに存在する転位列は、ステップと下地の間に存在した空間が閉じられた際に、結晶配向の違いから発生しているとされる。本現象については、今後 TEM 等による転位挙動調査と合わせ、詳細に調べる必要がある。

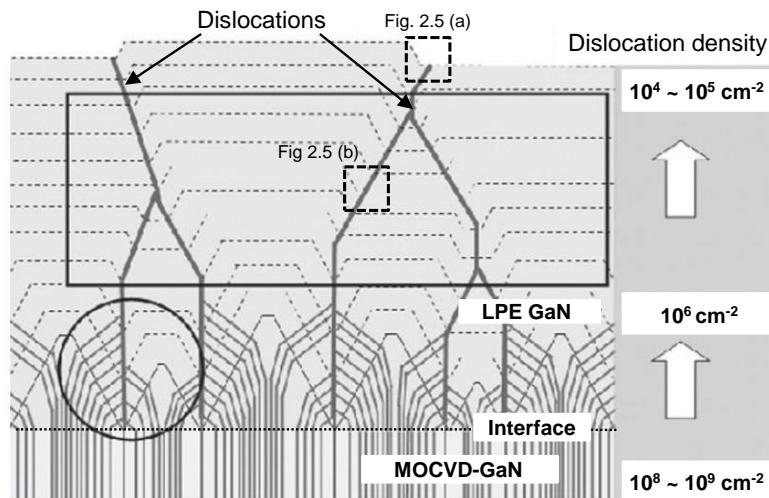


Fig. 2.5 The schematic drawing showing the process of natural reduction of dislocations by the bunched steps in the LPE.

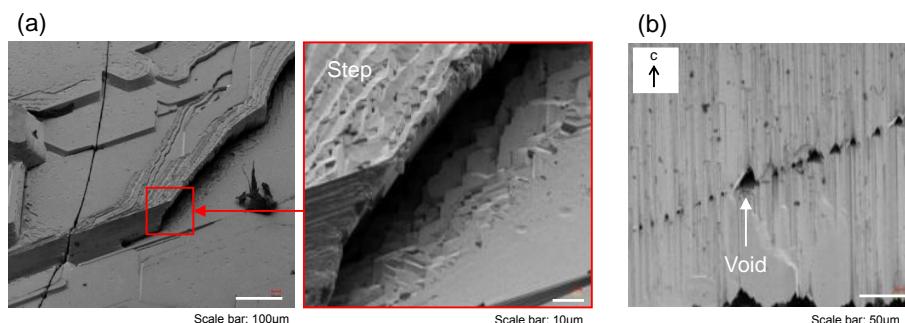


Fig. 2.6 SEM images of (a) the bunched step on the surface and (b) cross section showing the voids at the grain boundary in the LPE GaN crystal.

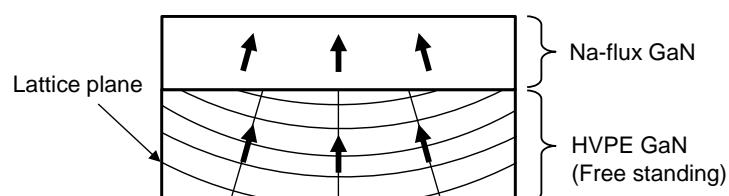


Fig. 2.7 The schematic drawing of the Na-flux growth on the HVPE GaN.

以上より LPE 成長では、自発的な転位低減効果があるものの、冷却過程において、サファイアと GaN の熱膨張係数差から生じる熱応力により、GaN 結晶中にクラックが発生する、或いは反りが生じてしまうことが問題となっていた。そこで、近年 HVPE 自立基板上を種結晶とした LPE も試みられてきたが、Fig. 2.7 に示す様に、HVPE 結晶が曲率半径 5 m 程度の反りを有しており、成長層においても反りが残留してしまうことが問題となっていた[3,4]。

#### 2.4.3 ポイントシード法

前節において述べた様に、通常のテンプレート及び HVPE 自立基板を種結晶とした LPE 成長では、成長層にクラックが発生する、或いは反りが生じてしまうことが問題となっていた。本節では、その問題を解決するために近年開発された、ポイントシード法による低転位化技術について説明する。Imade らは、円形の開口部の設けたサファイアマスクを GaN テンプレート基板上に設置し (Fig. 2.8)、開口部から GaN 結晶を選択成長することで、高転位密度のテンプレートからの転位伝播を抑制する手法を考案した[35]。本手法は ELO 法と類似しているが、開口部において転位抑制メカニズムを有する、及びマスクと結晶が接合しないという点で異なっている。ELO に代表される一般的な選択成長においては、マスク開口部から転位が伝播する。しかし、本手法では、種結晶中の転位が横方向 (c 軸と垂直方向) に伝播し、サファイアマスク開口部において終端すると報告されている。マスクを用いたポイントシードでは、Fig. 2.9 (a) に示す様に、窒素濃度の最も高いとされる中心領域で核発生が生じ、そこから結晶が優先的に成長する。優先的に成長したグレインは、ポイントシード外周部における成長層を覆い、その過程で種結晶から伝播する転位が横方向に曲げられると考えられている (Fig. 2.9 (b))。実際に CL 像を用い、転位が横方向に伝播している様子が観察されている。本手法は、マスク上において核発生が生じない、或いはマスクと結晶が結合しないという Na フラックス法の特徴が生かされた手法であり、反りが極めて小さく、転位がほぼ存在しない完全結晶も得られているが[3,6]、大口径化が課題とされている。

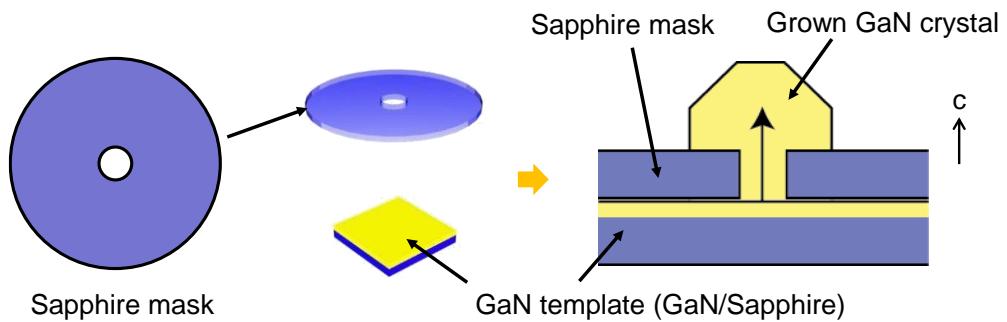


Fig. 2.8 The schematic drawing of the setup of the point seed with a sapphire mask.

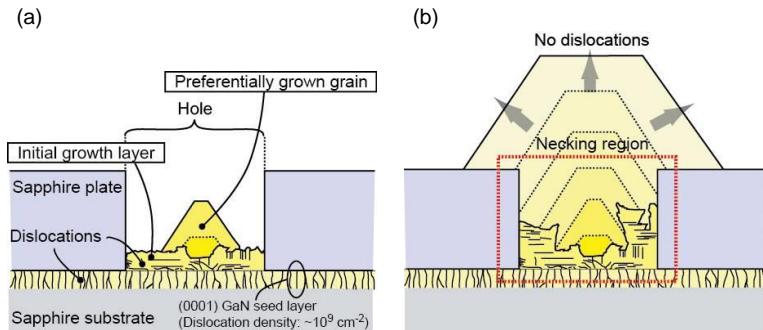


Fig. 2.9 The schematic drawing of the growth on a point seed.

#### 2.4.4 Na フラックス結合成長法

ポイントシード法を用い、低転位な結晶が得られるることを述べた。しかし本手法では、微小な結晶を種結晶としている事から、大口径化が課題であった。そこで、本論ではポイントシードから成長する結晶を成長する過程で合体させる結合成長法に取り組んでいる。本手法で懸念となるのは、結晶の結合界面において転位等の結晶欠陥が発生しないかという点である。そこで、その基礎検討として 2 つのポイントシードから成長する結晶を  $a$  軸方向、及び  $m$  軸方向に結合させ、その結合界面における転位密度の評価を行った[37]。 $m$  軸方向結合及び  $a$  軸方向結合により得られた結晶 SEM 像を Fig. 2.10 (a) 及び (b) に、各結晶を  $c$  面に平行にスライスした後における SEM 像をそれぞれ Fig. 2.10 (c) 及び (d) に示す。いずれの結合方位においても、歪な六角錐形状（種結晶配置方向に伸びた形状）をした GaN 単結晶が得られた。スライス後の SEM 像より、 $m$  軸方向結合により得られた結晶において、結合部にボイドが見られるのに対し、 $a$  軸方向結合により得られた結晶にはボイドなどの欠陥は存在しないことが分かる。結合界面における転位密度の成長膜厚依存性を調査するために、断面 CL 觀察を行った。 $m$  軸方向結合において得られた結晶の成長膜厚 1 mm 及び 2 mm における断面 CL 像を Fig. 2.11 (a) 及び (b) に、 $a$  軸方向結合において得られた結晶の成長膜厚 1 mm 及び 2 mm における断面 CL 像を Fig. 2.11 (c) 及び (d) に示す。 $m$  軸方向結合により得られた結晶は成長初期から後期にかけて結合部に暗点、即ち転位が観察された。対照的に、 $a$  軸方向結合により得られた結晶については、成長膜厚 1 mm においては結合部に暗点が見られたものの、2 mm においては見られなかった。以上より、GaN 結晶を  $a$  軸方向に配置し、厚膜成長することにより、結合界面における転位の伝播が抑制されることが明らかになった。そしてこのことから、複数のポイントシードを  $a$  軸方向に配置することで大口径かつ低転位密度の GaN 結晶が得られることが示唆された。しかし、結合界面における転位が消滅するメカニズムについては、明らかになっていなかった。本論では、第 3 章において GaN 結晶を  $a$  軸方向に結合することにより転位が低減するメカニズムについて明らかにしている。本手法では、これまでに最大 1 インチ程度の自立 GaN 結晶 (Fig. 2.12 に示す) が得られているが[38]、それ以上の大口径化には至っていない。本手法の課題については次節で述べる。

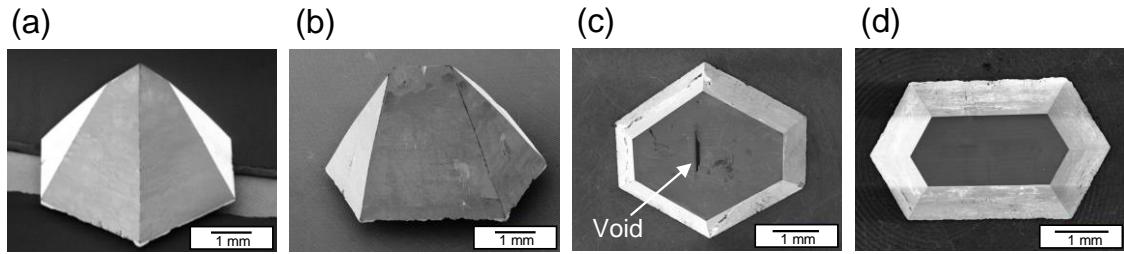


Fig. 2.10 As-grown bird's-eye SEM images of GaN crystals grown with (a) m- and (b) a-direction coalescence, and the sliced-surface SEM images of the crystal with (c) m-direction coalescence and (d) a-direction coalescence.

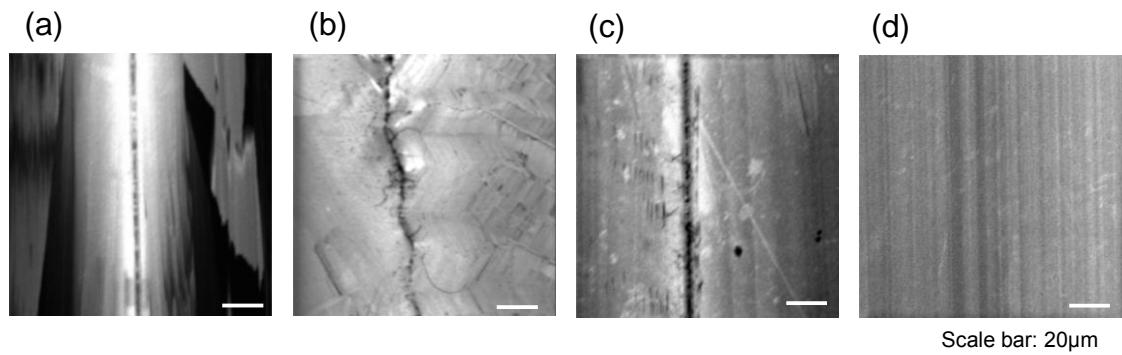


Fig. 2.11 CL images of GaN crystals grown with (a) m- and (b) a-direction coalescence at the height of 1 mm, and those of GaN crystals grown with (c) m- and (d) a-direction coalescence at the height of 2 mm.

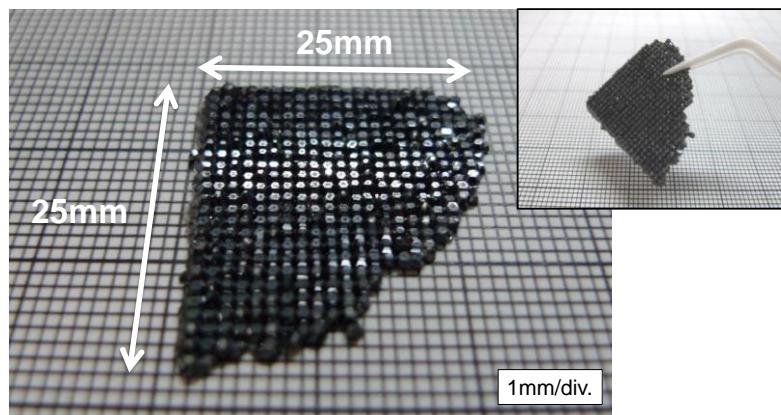


Fig. 2.12 The optical photo image of free-standing GaN wafer grown on point seed crystals, which were fabricated using a sapphire mask with a lot of windows on a GaN template (GaN/Sapphire). Inset photograph shows the strong bonding of GaN crystals.

## 2.5 Na フラックス結合成長法による大口径化への展望

結合成長法により、低転位結晶を大口径化することが可能になると前節において述べた。本手法により、1インチ程度のGaN結晶の自立化に成功した。しかし、実際に2インチ程度の大口径GaNウエハの作製に至っていない。それは、第1章で述べたように、テンプレートの反りが成長層に残留してしまうのに加え、マスク内部への窒素供給が困難であることから、成長の歩留まりが著しく低いことが原因である。成長歩留まりの低下は、結晶成長初期段階において坩堝から溶出した酸素が寄与していると考えられている[39]。

そこで、本論ではマスクを用いたポイントシードではなく、エッチングすることでメサ型のポイントシードを作製し、低反りかつ低転位を両立した大口径GaNウエハの作製を目指した。本手法では、種結晶の段階で反りが改善されるのに加え、窒素供給も円滑に行うことが可能になっている。現在、8インチまでのテンプレートが量産されており、本手法を用いて8インチ程度の自立GaN結晶を作製する事が可能となる。しかしながら、2.2.1節で述べた様に、Naフラックス法におけるGaN結晶の成長速度は遅く、ウエハ量産化を鑑みた長尺化成長（高速成長）は困難である。そこで、本論では更に、Naフラックス法で作製したウエハを種結晶としたHVPE成長を提案している。現在、成長速度が最も高い手法であるHVPE法と、最も大口径・かつ低転位なGaNウエハを作製可能であるNaフラックス法を組み合わせることで、個々のGaN結晶成長のみでは実現しない、バルクGaN結晶が作製可能になると期待される。

## 2.6 まとめ

本章では、Naフラックス法を用いたGaN成長メカニズム及びこれまでのGaN単結晶低転位化・大口径化の取り組みについてまとめた。Naフラックス法では、Naの効果により窒素がイオン化され、液中への溶解反応が促進されることが分かった。これまでのNaフラックス法の取り組みでは、LPE成長時における転位低減効果について、そのメカニズムとともに論じた。その上で、LPE成長の問題点（クラック・反りの発生・転位密度低減の限界）を述べ、更なる低転位化を目指したポイントシード法、そして大口径化を目指した結合成長法への展開について述べた。ポイントシード法においては、他の選択成長法と異なりマスク開口部において大幅な転位低減効果を有することについて論じた。

上記に加え、Naフラックス法以外のGaN結晶成長手法の調査も行い、成長メカニズムと現状について述べるとともに、Naフラックス法と比較した。本論で目指している、Naフラックス法で作製したGaN結晶上へのHVPE成長という手法は、個々のGaN結晶手法における弱点を補い合った手法であり、長尺・低転位GaNウエハ作製に最も近い手法であると期待できる。

## 参考文献

- [1] W. C. Dash: *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 459.
- [2] J. Karpinski, J. Jun, and S. Porowski: *J. Cryst. Growth* **66** (1984) 1.
- [3] K. Motoki, T. Okahisa, R. Hirota, S. Nakahata, K. Uematsu, N. Matsumoto: *J. Cryst. Growth* **305** (2007) 377.
- [4] 長谷川 文夫、吉川 明彦 編著: ワイドギャップ半導体光・電子デバイス (2006) .
- [5] S. Porowski and I. Grzegory: *J. Cryst. Growth* **178** (1997) 174.
- [6] M. Bockowski, I. Grzegory, S. Krukowski, B. Lucznik, M. Wroblewski, G. Kamler, J. Borysiuk, P. Kwiatkowski, K. Jasik, and S. Porowski: *J. Cryst. Growth* **270** (2004) 409.
- [7] H. Yamane, M. Shimada, T. Sekiguchi, and F. J. Disalvo: *Chem. Mater.* **9** (1997) 413.
- [8] Y. Mori, M. Imade, M. Maruyama, and M. Yoshimura: ISGN-6, K-Mo-1 (2015).
- [9] W. Utsumi, H. Saitoh, H. Kaneko, T. Watanuki, K. Aoki, and O. Shimomura: *Nat. Mater.* **2** (2008) 735.
- [10] S. Porowski, B. Sadovy, S. Gierlotka, S. J. Rzoska, I. Grzegory, I. Petrusha, V. Turkevich, and D. Stratiichuk: International Workshop on Nitride Semiconductors 2014, ThGI7 (2014).
- [11] A. Usui: *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2** (2013) N3045.
- [12] Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, H. Sunakawa, K. Kobayashi, T. Ichihashi, and A. Usui: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) L1.
- [13] K. Motoki, T. Okahisa, R. Hirota, S. Nakahata, K. Uematsu, N. Matsumoto: *J. Cryst. Growth* **305** (2007) 377.
- [14] H. P. Maruska and J. J Tietjen: *Appl. Phys. Lett.* **15** (1969) 327.
- [15] T. Yoshida, Y. Oshima, K. Watanabe, T. Tsuchiya, and T. Mishima: *Phys. Stat. Sol. C* **8** (2011) 2110.
- [16] K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita, and S. Nagao: *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 3011.
- [17] T. Sochacki, M. Amilusik, M. Fijalkowski, M. Iwinska, B. Lucznik, J. L. Weyher, G. Kamler, R. Kucharski, I. Grzegory, and M. Bockowski: *Phys. Stat. Sol. B* **252** (2015) 1172.
- [18] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, and H. Hayashi: *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 3911.
- [19] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, R. Kucharski, M. Zajac, M. Rudzinski, R. Kudrawiec, W. Strupinski, and J. Misiewicz: *Phys. Stat. Sol. A* **208** (2011) 1489.



# 第3章 Na フラックスポイントシード結合成長法による GaN 結晶の低転位化

## 3.1 はじめに

本章では、メサ型のポイントシードを用いたGaN結晶の低転位化技術について報告する。第1章においても論じたが、テンプレート（GaN/サファイア）をエッチングすることで作製した複数の微小GaN結晶（本論ではメサ型ポイントシードと呼ぶ）を種結晶としてすることで、Na フラックス法の成長温度である 870°C における結晶反りが解消される。それに加え、GaN とサファイアの接触面積が低減したことにより、成長後の冷却過程における熱応力が、個々のポイントシードにおける GaN/サファイア界面に集中して加わり、GaN 結晶がサファイアから自発的に剥離するために、反りの小さい結晶を得ることが可能になる。しかし、本手法では、サファイアマスクで転位を終端可能なマスク型のポイントシード[1]と異なり、ポイントシードから伝播する転位及び結晶結合界面において発生する転位（Fig. 3.1）の抑制が課題となる。そこで、3.2 節では、ポイントシード上に伝播する転位の低減を目指し、成長層における転位密度のポイントシード径依存性について調査を行った。3.3 節では、結合界面における結晶の結合方位と結合界面における転位密度の関係について調査を行い、結合界面において発生する転位を抑制できる結晶配置を明らかにした。

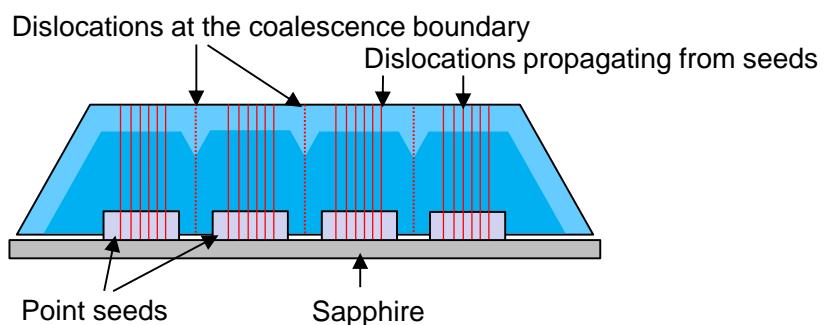


Fig. 3.1 Schematic drawings of the propagation of dislocations in GaN crystals on point seeds.

### 3.2 ポイントシード径と成長層における転位密度の関係

#### 3.2.1 メサ型ポイントシードの作製方法

メサ型ポイントシードは、テンプレート基板上のGaN結晶を、種結晶として用いる微小な部分以外をエッチング及びレーザー加工により除去することで作製した (Fig. 3.2 (a))。従来使用していたマスク型のポイントシードでは、径 1 mm 程度の円形の穴を空けたサファイアマスクを GaN 結晶上に設置したのに対し、本手法で作製するポイントシードは、GaN 結晶がサファイアウェハに対して凸形状であるために、メサ型ポイントシードと名付けた。本節では、エッチングを用いたメサ型ポイントシードの作製方法について簡潔に説明する。本作製方法は当研究室の研究員である村上により考案されたものである。テンプレート基板上にポリイミド (Polyimide) を所望のサイズになるように滴下した後、一時的な固定を行うため、約 150°C のホットプレートで約 30 分間加熱することにより、ポリイミドの乾燥作業 (プレベーク) を行った。次に、プレベーク後のテンプレート基板を金属容器に封入し、大気中で窒素フローを行いながら、マッフル炉内で 400°C で加熱し、本ベークを行った。本ベーク後、300°C のピロリン酸中で 30 分間エッチングすることにより、ポリイミドでマスクしていない部分の GaN 結晶を除去した。最後に、ポリイミドのマスクを剥離することでメサ型ポイントシードを作製した。

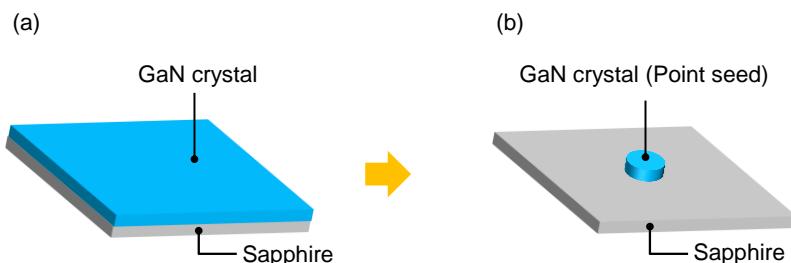


Fig. 3.2 Schematic drawings of the fabrication of the mesa-shape point seed using wet etching

#### 3.2.2 メサ型ポイントシード径と成長層における転位密度の関係

本節では、径 1000  $\mu\text{m}$  及び 250  $\mu\text{m}$  のメサ型ポイントシード上に GaN 結晶を成長し、成長層における転位密度を各成長膜について評価した。Table 3.1 に成長条件、Fig. 3.3 (a) にメサ型ポイントシード作製及び成長の模式図、Fig. 3.3 (b) 及び Fig. 3.3 (c) に径 1000  $\mu\text{m}$  及び径 250  $\mu\text{m}$  のメサ型ポイントシードから成長した結晶像をそれぞれ示す。径 1000  $\mu\text{m}$  のポイントシード上に成長した結晶をサンプル A、径 250  $\mu\text{m}$  のポイントシード上に成長した結晶をサンプル B とした。

Fig. 3.3 (b) 及び (c) に示すように、c 面及び  $\{10\bar{1}1\}$  面で囲まれた六角状の結晶が得られた。 $\{10\bar{1}1\}$  面に見られる着色 (黒色) は、酸素不純物に関係していると考えられるが、その原因については第 4 章で詳しく述べる。本結晶の転位密度の膜厚依存性を評価するた

め、結晶を Fig. 3.4 に示すように  $500\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 、及び  $1500\text{ }\mu\text{m}$  の膜厚で  $c$  面に平行にスライス・化学機械研磨 (Chemical mechanical polishing : CMP) を行った後、アルカリ融液エッチング[2]によるピット出しを行った。Table 3.2 にアルカリ融液エッチング条件、Fig. 3.5 (a) 及び (b) にサンプル A 及びサンプル B の各膜厚におけるエッチング後の表面 SEM 像をそれぞれ示す。

Table 3.1 Growth condition

Sample	Temperature [°C]	Seed diameter [ $\mu\text{m}$ ]	Pressure [MPa]	Growth period [h]	Ga ratio [mol%]	C ratio [mol%]	Crucible	Stirring way
A	870	1000	3.2	96	27.0	0.5	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Swing
B	870	250	3.2	96	27.0	0.5	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Swing

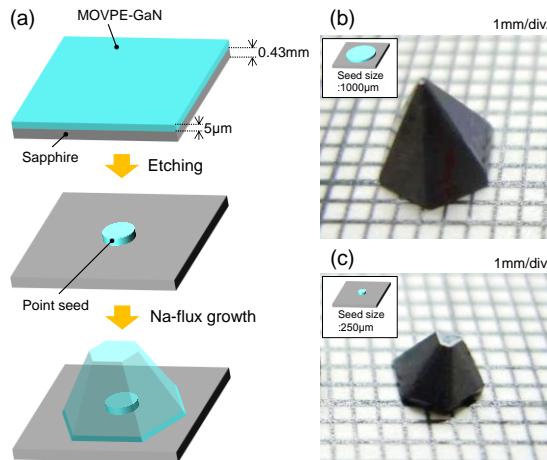


Fig. 3.3 (a) Schematic drawings of the process for fabrication of point seeds and GaN crystals grown from (b)  $1000\text{-}\mu\text{m}$  (sample A), and (c)  $250\text{-}\mu\text{m}$  (sample B) point seeds.

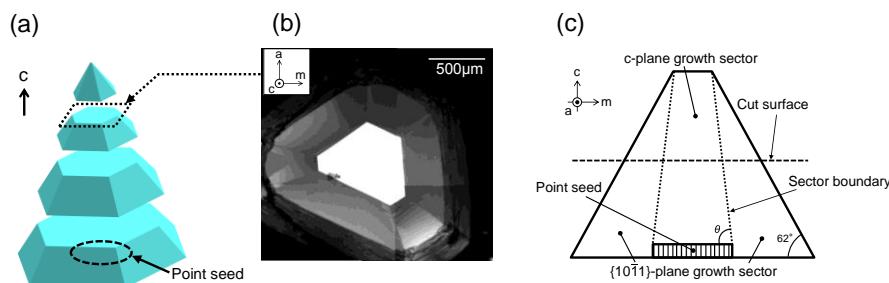


Fig. 3.4 (a) Schematic drawing of the slice of grown crystals parallel to the  $c$  plane; (b) the CL image of the sample B which was cut parallel to  $c$  plane at a  $1500\text{-}\mu\text{m}$  thickness showing CL of different growth sectors; (c) a schematic drawing of the  $m$  plane of crystals grown on a point seed shows that crystals consist of two growth sectors: the  $c$ -growth sector inside and the  $\{10\bar{1}1\}$ -growth sector outside.

Table 3.2 Etching condition of the samples grown on mesa-shape point seeds.

Etchant	Amount of KOH [g]	Amount of NaOH [g]	Temperature [°C]	Etching period [min]	Crucible
KOH-NaOH melt	3.00	3.00	450	10.0	Ni

エッチピット観察を行う前に、GaN 結晶断面での成長面を区別するために、カソードルミネッセンス (CL) 観察を行った。サンプルの膜厚 1000  $\mu\text{m}$  における断面 CL 像 (Fig. 3.4 (b)) より、断面が発光強度の異なる 2 つの領域で構成されていることが分かる。Fig. 3.4 (c) に示す  $\mathbf{m}$  面スライスの模式図より、中央部の発光強度の高い領域は  $\mathbf{c}$  面で成長したセクターに相当し、外側に位置している発光強度の弱い領域は  $\{10\bar{1}1\}$  面で成長したセクターに相当すると考えられる。模式図において、点線は  $\mathbf{c}$  面及び  $\{10\bar{1}1\}$  面のセクターバウンダリーを表しており、 $\theta$  はその  $\mathbf{c}$  面に対する傾斜角度に相当する。この  $\theta$  は  $\mathbf{c}$  軸方向及び  $<10\bar{1}1>$  方向への成長速度の比で決められる角度である。 $\mathbf{c}$  面成長セクターでの発光強度が  $\{10\bar{1}1\}$  面セクターに比較し、強い原因は、不純物取り込み量の違いに関係すると考えられるがその詳細については 3.3.4 節及び 4 章で詳しく考察している。

次に、成長膜厚と転位密度の関係を明らかにするため、サンプル A 及び B の各成長膜厚・成長セクターにおけるエッチピット観察を行った。エッチピットの観察には、微小な凹凸をコントラストして観察可能な操作型顕微鏡 (SEM) を用いた。Fig. 3.5 (a) SEM 像より、サンプル A の  $\mathbf{c}$  面成長領域におけるエッチピット密度を算出した結果、いずれの成長膜厚においても  $\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$  程度であり、ポイントシード (転位密度:  $\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) に比較し、転位密度は減少していたが、成長初期から後期にかけて転位が伝播していることが分かった。ポイントシードからの転位の減少は、Kawamura らによって報告されている、Na フラックス成長初期段階におけるグレインの会合による転位の収束によるものと考えられる [3]。 $\{10\bar{1}1\}$  面成長セクターにおいてもエッチピットが数個観察 (密度:  $\sim 10^3 \text{ cm}^{-2}$  以下) された。 $\mathbf{c}$  面成長セクターのエッチピット形状は正六角形であるのに対し、 $\{10\bar{1}1\}$  面成長セクターのエッチピットは、非対称で歪な六角形状を有していることが拡大 SEM 像から分かる。これは、 $\mathbf{c}$  面成長セクターにおいて、転位はポイントシードから  $\mathbf{c}$  軸方向に伝搬 (転位は  $\mathbf{c}$  面上に存在) しているのに対し、 $\{10\bar{1}1\}$  面成長セクターにおいては、転位が  $<10\bar{1}1>$  方向に伝播 (転位は  $\{10\bar{1}1\}$  面上に存在) しているためであると考えられる。転位密度の違いから、ポイントシードから伝播する転位の大部分は  $\mathbf{c}$  面上に存在し、 $\mathbf{c}$  軸方向に伝搬していると予想される。対照的に、サンプル B の  $\mathbf{c}$  面成長領域におけるエッチピット密度を Fig. 3.5 (b) SEM 像より算出した結果、成長膜厚 500  $\mu\text{m}$  の段階では  $\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$  程度の密度でエッチピットが存在していたのに対し、成長膜厚 1000  $\mu\text{m}$  以降エッチピットは  $\mathbf{c}$  面全体において 1 つしか存在せず、その密度も  $\sim 10^2 \text{ cm}^{-2}$  程度と、大幅に転位が減少していることが明らかになった。 $\{10\bar{1}1\}$  面成長セクターにおいては、成長膜厚 500  $\mu\text{m}$  の段階ではエッチピットが数個見

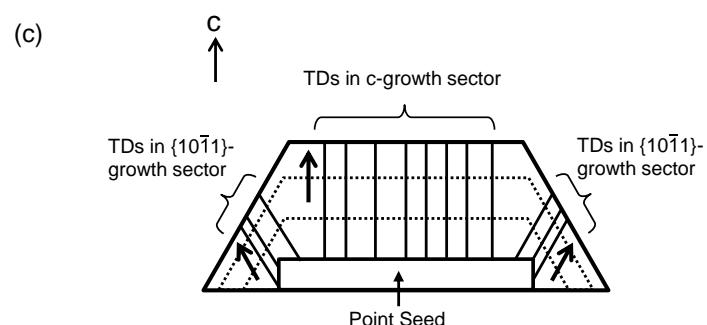
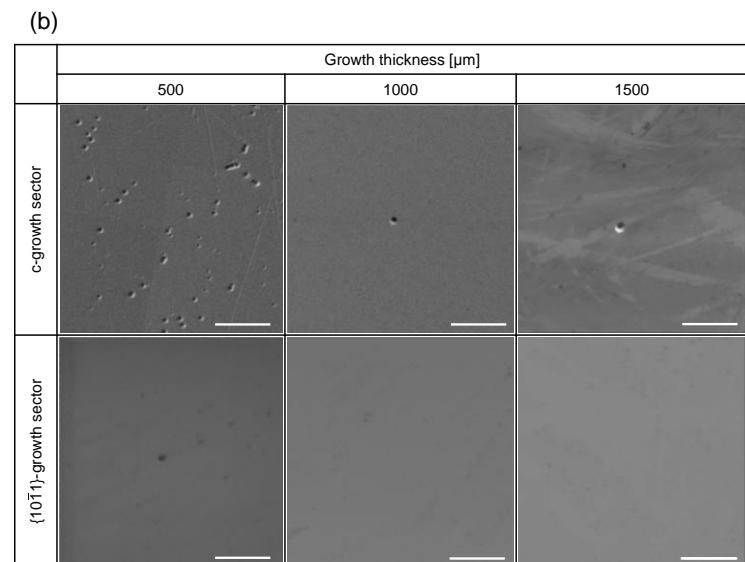
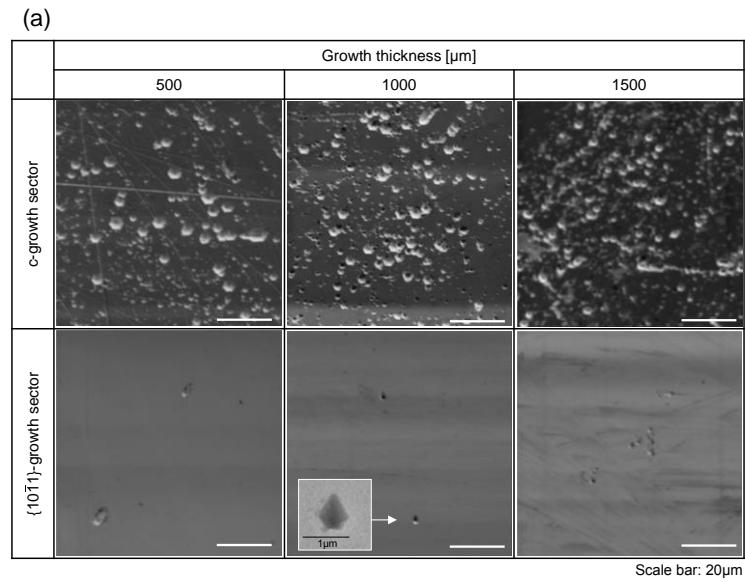


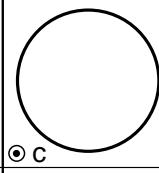
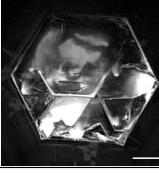
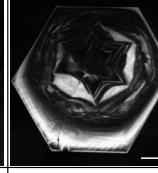
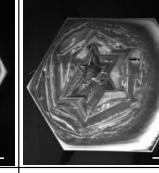
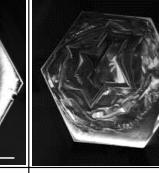
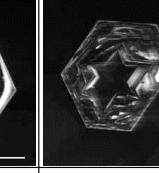
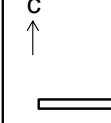
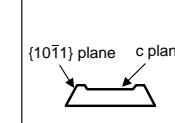
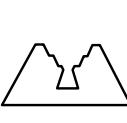
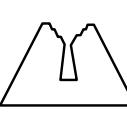
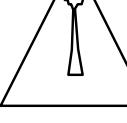
Fig. 3.5 SEM images of the c-plane cut surface at c- and  $\{10\bar{1}1\}$ -growth sector in (a) sample A, and (b) sample B at three growth thicknesses—500, 1000, and 1500  $\mu\text{m}$ —after wet etching with KOH-NaOH melt. (c) The schematic drawing of the propagation of TDs along  $<0001>$  and  $<10\bar{1}1>$  direction from a point seed.

られたが、成長膜厚 1000  $\mu\text{m}$  以降においては、エッチピットは観察されなかった。これは、Fig. 3.5 (c) に示すようにポイントシードから  $<10\bar{1}1>$  方向へ伝搬した転位が、膜厚 500  $\mu\text{m}$  以下における  $\{10\bar{1}1\}$  面表面に伝播し、それ以上の膜厚における、c 面スライス面には出現しなくなったためであると考えられる。このように、傾斜した面上に存在する転位が横方向に伝播し、表面に伝播しない事例は、GaN 基板上に  $\text{SiO}_2$  のストライプマスクを設置して成長する、Epitaxial lateral overgrowth (ELO) でも見られることが、Hiramatsu らによっても報告されている[4]。以上より、 $\{10\bar{1}1\}$  面成長領域において、エッチピットが観察されなった理由については考察したが、c 軸方向に伝播した転位の密度が  $\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$  から  $\sim 10^2 \text{ cm}^{-2}$  まで大幅に減少したメカニズムについては明らかになっていない。そこで次に、c 面成長セクターにおける、転位挙動を調査するために、c 面形状及びサイズの成長過程における変化を、CL 像により観察した。

サンプル A 及びサンプル B の成長膜厚 200  $\mu\text{m}$ 、500  $\mu\text{m}$ 、700  $\mu\text{m}$ 、1000  $\mu\text{m}$  及び 1500  $\mu\text{m}$  における断面 (c 面) CL 像と CL 像から予想される成長ハビットの模式図を Fig. 3.6 (a) 及び (b) にそれぞれ示す。Fig. 3.6 (a) より、サンプル A の c 面成長領域は成長膜厚が増加するのに伴い、徐々に縮小していくことが分かった。対照的に Fig. 3.6 (b) より、サンプル B の c 面成長セクターは、50  $\mu\text{m}$  角以下まで c 面が急激に縮小し、角錐形状となつた後に、徐々に広がっていくような変化を見せていました。サンプル B でエッチピットが 1 つになった (Fig. 3.5 (b)) 膜厚は、c 面が一度収束した以降の膜厚に相当し、c 面が収束する過程で転位が劇的に減少していると予想される。サンプル A の膜厚 700  $\mu\text{m}$  における CL 像 (Fig. 3.6 (a)) 及び As-grown SEM 像 (Fig. 3.6 (c)) より、結晶の中心領域にネガティブファセットが形成され、結晶の中心部には空孔 (Void) が生じている事が分かる。このネガティブファセットの形成要因及び転位低減現象との関係については 3.2.5 節において考察している。

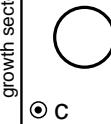
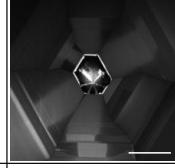
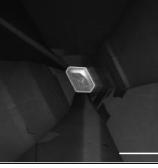
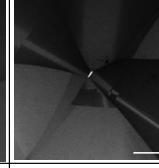
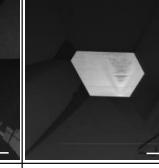
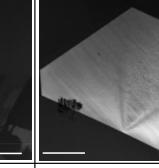
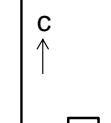
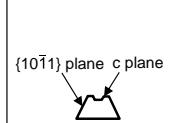
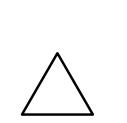
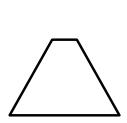
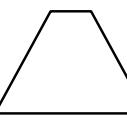
ここで、サンプル A 及び B が成長する過程で、結晶ハビットが変化している要因について考察する。結晶のハビット変化は、第 2 章でも述べたように Na フラックス法ではしばしば報告されており[3,5]、成長中の Ga 消費により、Ga/Na 組成比が変化した結果、窒素溶解量が変化することが関係していると考えられている[6]。成長初期段階においては、窒素の溶解量が小さく、過飽和度が低くなっている[7]。この条件下では、 $<10\bar{1}1>$  方向に対する  $<0001>$  方向への相対速度が増加し、 $\{10\bar{1}1\}$  面が形成されると予想できる。成長後期においては、窒素の溶解量が増加し、過飽和度は高くなり、c 面が大きい結晶ハビットとなると考えられる。以上を考慮した結果、サンプル B の場合、成長後期の条件下において安定な c 面サイズは、成長初期において安定なサイズに比べて大きいために、c 面が収束した後にまた広がるという挙動を示したと予想できる。サンプル A の場合、いずれの条件下においても安定な c 面サイズは、種結晶サイズ (径 : 1000  $\mu\text{m}$ ) よりも小さく、成長過程で常に c 面が小さくなるような挙動を示したと予想される。

(a)

	Growth thickness [μm]					
	0 (Point seed)	200	500	700	1000	1500
CL images and the schematic drawing of the size of c-growth sector						
Growth habit						

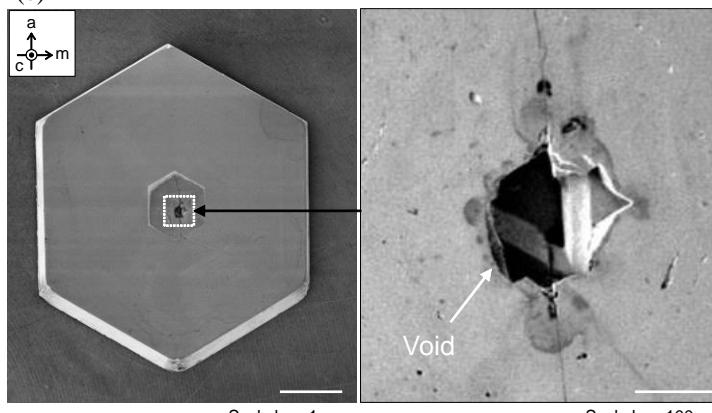
Scale bar: 200μm

(b)

	Growth thickness [μm]					
	0 (Point seed)	200	500	700	1000	1500
CL images and the schematic drawing of the size of c-growth sector						
Growth habit						

Scale bar: 200μm

(c)



Scale bar: 1mm

Scale bar: 100mm

Fig. 3.6 CL images of the c-growth sector, schematic drawings of the size of point seeds, and of the growth habits of crystals at each of the growth thicknesses of (a) sample A, and (b) sample B, respectively. In (c) the sliced c-plane SEM image of sample A at the height of 0.7 mm, voids surrounded by negative facets can be seen in the center.

次に、Fig. 3.6 (a) に見られるサンプル A の c 面コントラストに着目した。膜厚 500  $\mu\text{m}$  ~1500  $\mu\text{m}$  のコントラストにおいて、星形のコントラストが見られる。これは、Hayakawa らによって報告されている GaAs 結晶上の InGaAs 選択成長時に見られる表面モルフォロジーに酷似しており、円形種結晶の外周部から中心へ向かって結晶成長が起こる際に見られるコントラストである[8]。今回の Na フラックス成長の場合、c 面エッジから中心に向かってバンチングしたステップが進行していると考えられる。このエッジ成長は、ベルグ効果が原因となって生じる駆動化の一形であり[9]、ポイントシード上の結晶ではしばしば見られる。

最後に、c 面収束時において転位が減少するメカニズムを明らかにするため、サンプル B (径 0.25 mm のポイントシード上結晶) の膜厚 700  $\mu\text{m}$ ~900  $\mu\text{m}$  領域における、断面 CL 観察を行った。Fig. 3.7 (a) 及び (b) に膜厚 700  $\mu\text{m}$  領域における断面 CL 像及びその模式図を示す。CL 像において見られる暗点は転位に対応し[10]、発光強度の強い領域は {10 $\bar{1}$ 1} 面の成長領域であることから[11]、模式図 Fig. 3.7 (b) を作成した。エッジ成長により転位が c 面の中心領域に集まっていることが分かる。Na フラックス法において、バンチングしたステップが進行する際に、転位が集約される現象は、Kawamura らによって報告されており[3]、Fig. 3.7 (c) に示す様に、ポイントシードから c 軸方向へ伝播している転位はこのバンチングしたエッジ成長により、c 面中心領域へ集められていると考えられる。複数の転位が集約した場合、対消滅或いはループ形成が起こらない限り、束として残ってしまう可能性がある。そこで、Fig. 3.5 (b) で観察されたエッチピット下において、転位の本数を確認するため、次節では透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。

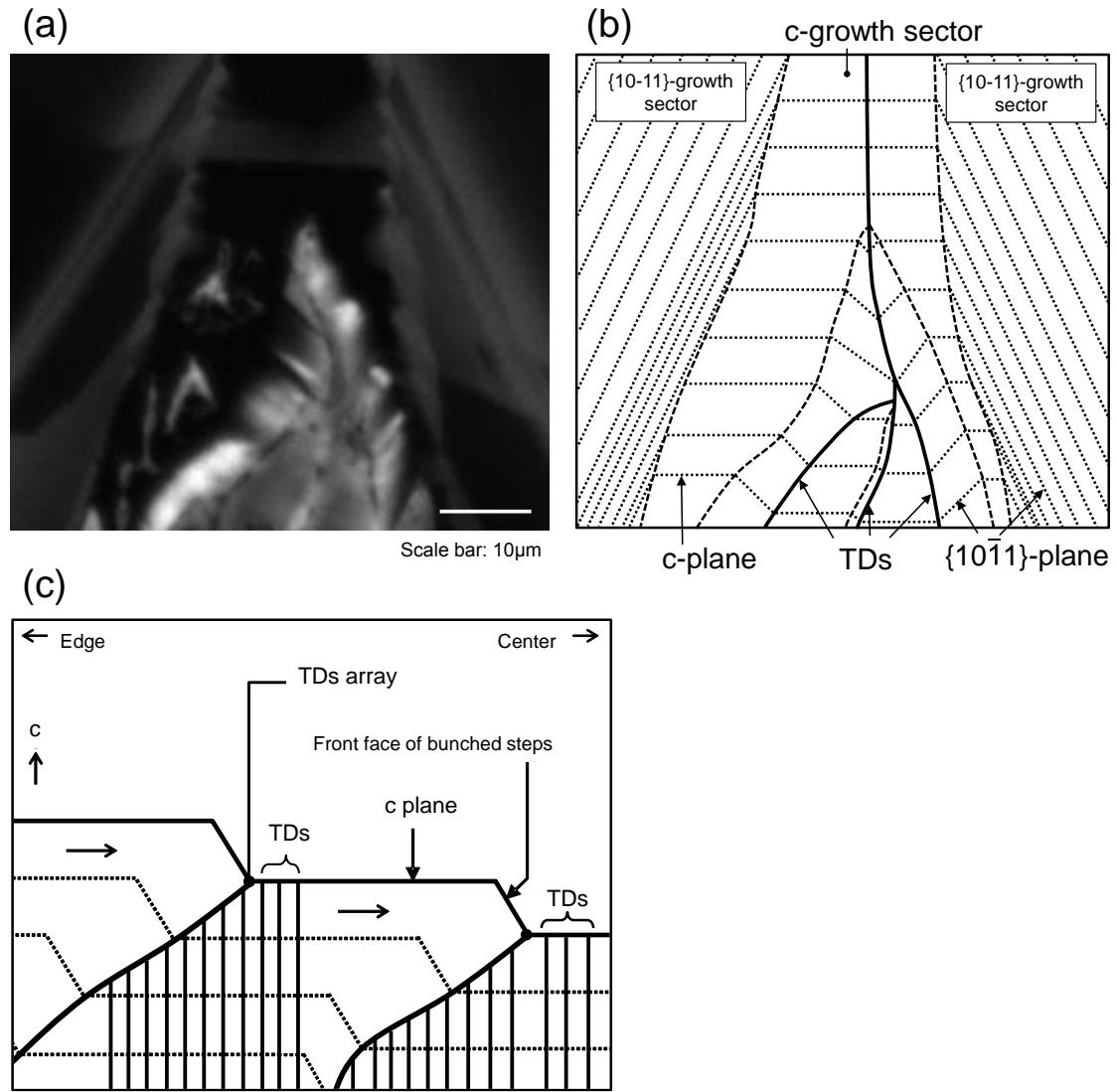


Fig. 3.7 (a) The cross-sectional CL image of a GaN crystal grown on 250  $\mu\text{m}$ -point seed sliced parallel to the  $a$  plane at a growth thickness of around 700  $\mu\text{m}$  – 900  $\mu\text{m}$ , and (b) the magnification image around 700- $\mu\text{m}$  thickness with (c) the schematic drawing in which the  $c$ -growth sector gradually becomes smaller as the growth proceeds. (d) The schematic drawings of the TDs propagating to the center of the  $c$  plane along the bunched steps growing from the edge toward the center of the  $c$  plane.

### 3.2.3 c面成長領域において1本に集約した転位の成分分析

本節では、ポイントシード直上c面成長領域において、1つのみ存在したエッチピット下の転位成分及び本数をTEM観察により評価した。TEMによる転位成分の測定原理については付録A.3節において述べる。本評価には、複数のポイントシード上への結合成長により得られたGaN結晶を用い、ポイントシード直上のc面成長領域において、1つのみ存在したエッチピットから、集束イオンビーム(FIB)によりTEM試料を抜き出し、c軸に垂直及び平行方向の回折ベクトルにより観察した。

Fig. 3.8 (a) 及び (b) に回折ベクトルがc軸垂直及び平行のTEM像を示す。転位線は1本しか見られず、SiC結晶等で観察されるマイクロパイプ構造のような空孔は見られなかった。c軸平行及びc軸垂直いずれの回折ベクトルにおいても転位線は消滅せず、エッチピット下の転位は混合転位であることが明らかになった。

各々のTEM像における転位のコントラストが異なるように見られる。TEM像におけるコントラストは回折ベクトルとバーガースベクトルの内積で決定される(付録A.3節参照)。混合転位のバーガースベクトルは $1/3 <11\bar{2}3>$ であると報告されており、TEMのコントラストは回折ベクトルによって決定されると考えられる。つまり、回折面によって回折ベクトルが異なる結果、コントラストが異なっていると考察している。本測定の場合、c軸と垂直方向の回折ベクトルが小さいと考えられる。

これまでの節で、径250μmのポイントシード上GaN結晶では、膜厚1000μmの切断面において転位が1つのみ存在することを明らかにしたが、広範囲での結晶配向の均一性については明らかになっていない。転位密度の小さい結晶においても、反り等の影響で配向性が悪化する可能性がある。そこで次節において、X線回折測定により結晶配向の均一性評価を行った。

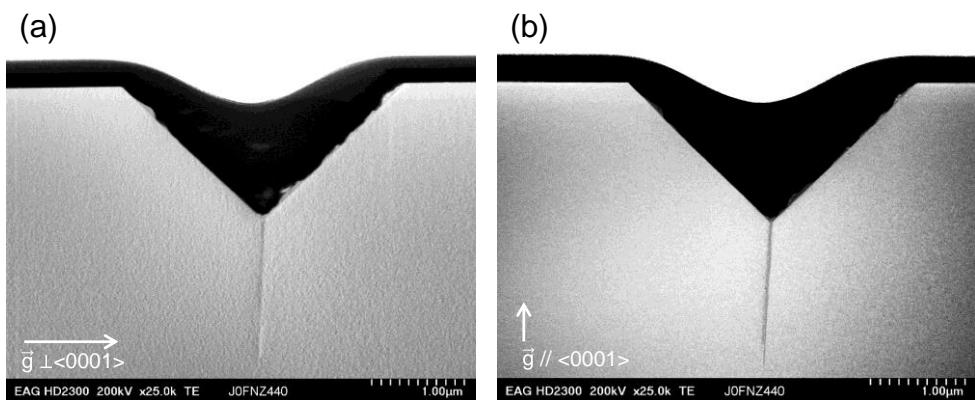


Fig. 3.8 TEM images whose diffraction vector are (a) perpendicular to the c-axis and (b) parallel to the c-axis, respectively.

### 3.2.4 X 線回折による広範囲における結晶配向性評価

本節では Table 3.3 に示すようにビームサイズが 1 mm 角程度と比較的大きな X 線により、サンプル A の成長膜厚 500  $\mu\text{m}$  及び 1000  $\mu\text{m}$  における X 線ロッキングカーブ (XRC) 測定により配向性の評価を行った。XRC 測定位置とビームサイズの模式図を Fig 3.9 に示す。各膜厚での c 面成長領域及び  $\{10\bar{1}1\}$  面成長領域において、それぞれ 1 か所ずつ測定を行った。結晶の c 軸に対する tilt 成分及び twist 成分を調査するため、回折には、対称反射である  $(0002)$  面回折と非対称反射である  $\{10\bar{1}2\}$  面回折を用いた。各ロッキングカーブについて、Gaussian fitting を行った。

成長膜厚 500  $\mu\text{m}$  における GaN  $(0002)$  XRC 及び  $\{10\bar{1}2\}$  XRC を Fig. 3.10 (a) 及び (b) に示す。 $\{10\bar{1}1\}$  面成長領域での XRC 半値幅は  $(0002)$  回折、 $\{10\bar{1}2\}$  回折いずれも 25.0 arcsec 以下と配向性が極めて高いことが分かった。c 面成長領域においては、 $(0002)$  回折の XRC 半値幅は 25.9 arcsec と配向性が高かったが、 $\{10\bar{1}2\}$  回折の XRC ではピークにスプリットが見られ、半値幅が 36.0 arcsec と配向性が悪化していることが分かった。半値幅の悪化は非対称反射のみで見られ、c 軸に対して twist 方向に配向がずれていることが明らかになった。次に、成長膜厚 1000  $\mu\text{m}$  における GaN  $(0002)$  XRC 及び  $\{10\bar{1}2\}$  XRC を Fig. 3.10 (c) 及び (d) に示す。膜厚 1000  $\mu\text{m}$  においては、全ての領域における XRC 半値幅が 26.0 arcsec 以下であり、配向性が極めて高いことが明らかになった。以上から、膜厚 500  $\mu\text{m}$  での c 面成長領域における結晶配向の不揃い (twist 方向) が、膜厚 1000  $\mu\text{m}$  では解消されていることが分かった。

ここで、成長の過程で結晶の配向性が向上した要因について、3.2.2 節において述べた結果をふまえて考察する。膜厚 500  $\mu\text{m}$  では、c 面成長領域におけるエッジからのバンチングステップの会合が生じる前段階であり、各ステップの結晶配向が不揃いであったと考えられる。Fig.3.7 で示したように成長膜厚が増加する過程で、バンチングステップの会合が進行する結果、転位が集約される。その結果、転位が低減し、結晶の配向性が向上したと考えている。以上より、c 面成長領域においてエッジ成長により転位が中央部で 1 つになるモードで低転位化した結晶は、1000  $\mu\text{m}$  角以上の広範囲においても配向性が極めて高いことが証明された。

最後に、各 XRC について Gaussian fitting を行った結果について述べる。Fig. 3.10 (a) ~ (d) に示すように、いずれの XRC も回折強度の強い領域では Gaussian curve と一致したが、強度の弱い裾付近においては、ずれが生じていることが分かった。XRC の裾領域にあたる回折は、点欠陥によるひずみを反映していると報告されていることから[12]、ポイントシード上結晶には、転位等の線欠陥は少ないが点欠陥が含まれていることが示唆された。点欠陥については酸素不純物が影響していると考えているが、その詳細については 5 章において述べる。

Table 3.3 Condition of X-ray diffraction (XRD) measurements.

X-ray source	Monochromator	Accelerate voltage [kV]	Accelerate current [mA]	Beam spot size [mm × mm]	Beam spot shape
Cu K $\alpha$	Ge (220) $\times$ 2	30	40	1.3 $\times$ 1.6	Rectangle

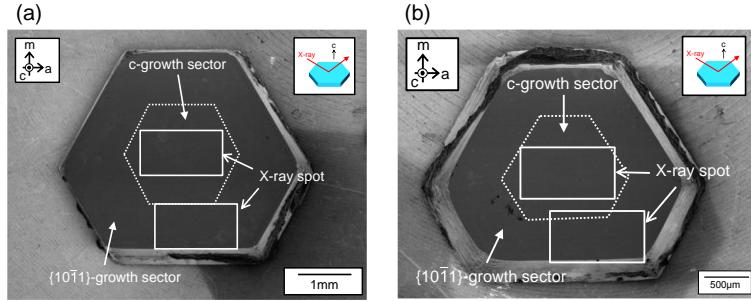


Fig. 3.9 SEM images of the c plane at the (a) 500- $\mu$ m thickness and (b) 1000- $\mu$ m thickness and the positions of the X-ray diffraction measurements in sample B.

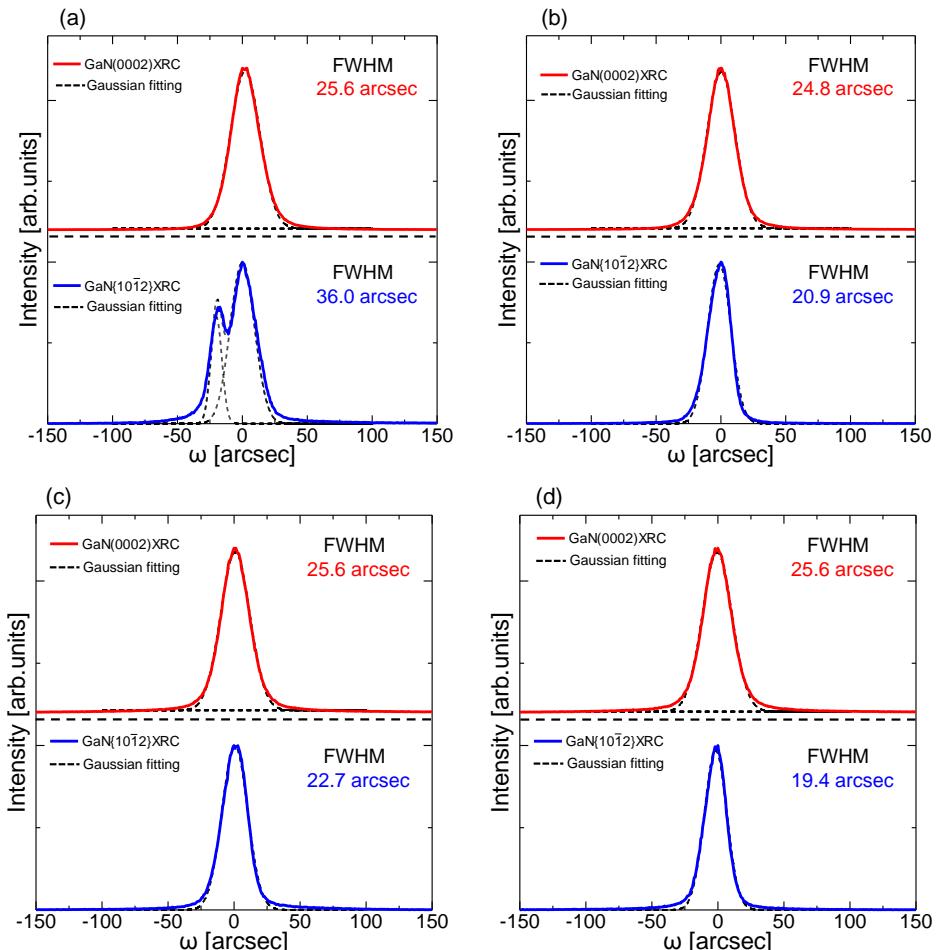


Fig. 3.10 GaN (0002) and {10-12} XRCs in the (a) c-growth sector and (b) {10-11}-growth sector at the 500- $\mu$ m thickness. GaN (0002) and {10-12} XRCs in the (c) c-growth sector and (d) {10-11}-growth sector at the 1000- $\mu$ m thickness.

### 3.2.5 考察

本節では、ポイントシード上の GaN 結晶成長において、転位の挙動が種結晶サイズに依存する要因、及び転位が 1 つになった要因について考察する。Fig. 3.11 (a)、(b) 及び (c) にそれぞれ径（直径） $250\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 、2 インチのポイントシード上結晶の模式図と成長セクターを示す。エッジ成長はいずれの結晶においても発生していると考えられる。径  $250\text{ }\mu\text{m}$  のポイントシード上結晶の場合 (Fig. 3.11 (a))、c 面が縮小する過程でエッジ成長は c 面中央領域で会合し、その過程で転位が集約されると考えられる。対照的に、ポイントシード径が  $1000\text{ }\mu\text{m}$  の場合 (Fig. 3.11 (b))、ポイントシードエッジから中心の距離が大きくなるため、エッジ成長の会合が生じる前に、一段上に位置するステップ（エッジ成長）が進行する。その結果、c 面中央領域への窒素供給が困難になるために、成長速度が低下し、結晶中心に大きなボイドが形成される。つまり、エッジ成長が c 面中央で会合しないために、転位は集約されず、低減しないと考えられる。しかし、c 面サイズが小さくなる傾向を示しているため、より成長膜厚を大きくすることで、エッジ成長の会合するようになり、転位を低減できる可能性がある。シード径が 2 インチの場合 (Fig. 3.11 (c))、窒素が c 面中心領域においても十分に供給されるため、c 面がエッジ成長に覆われることなく成長可能になっていると予想できる。その結果、種結晶の c 面を引き継いだ状態で c 面成長するため、種結晶からの転位が成長層に伝播していると考えられる。

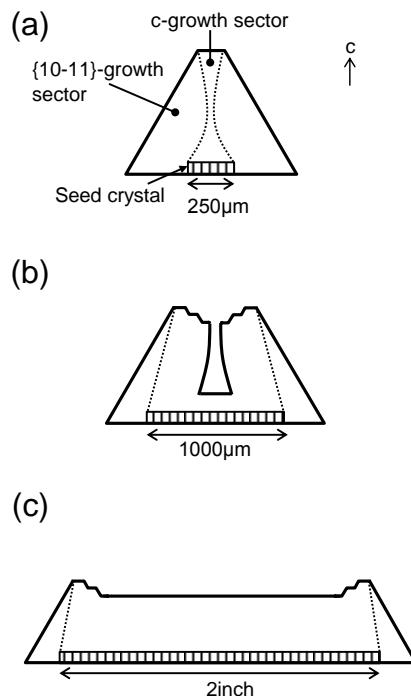


Fig. 3.11 Schematic drawings of the GaN crystals grown on three kinds of point seeds: (a)  $250\text{ }\mu\text{m}$ , (b)  $1000\text{ }\mu\text{m}$  and (c) 2 inch. Coalesce of the bunched steps from the edge of the c plane smoothly occur in case of the growth on smaller-size ( $250\text{ }\mu\text{m}$ ) point seeds.

次に、転位が  $c$  面中心領域において、転位が劇的に減少し、1つになる要因について考察する。通常の GaN 結晶成長において、転位が成長面制御により集められる事例はしばしば報告されているが[4,13]、いずれの場合においても集められた転位は表面まで伝播し、 $10^6 \text{ cm}^{-2}$  程度残ってしまう。転位の相互反応、或いは対消滅による低減は報告されているが[14]、その場合においても、転位密度が小さくなるほどその対消滅の確率が小さくなり、 $10^6 \text{ cm}^{-2}$  以下の転位の低減は見られない。これは、 $10^6 \text{ cm}^{-2}$  の密度では転位間距離が  $10 \mu\text{m}$  程度となり、膜厚に伴う転位の横方向（伝播面の法線方向と垂直方向）への移動距離に比較し大きくなっているためであるとされている。転位を大幅に低減するためには、転位を表面に伝播させ歪みを緩和する必要がある。ポイントシード上 GaN 結晶成長の場合、 $\{10\bar{1}1\}$  面方向へ転位が伝播し、 $c$  面領域における転位が減少する事も考えられるが、 $\{10\bar{1}1\}$  面成長領域に存在した転位が  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  程度であることから、大部分の転位は  $c$  面成長領域中央部において減少している可能性が高い。 $c$  面領域の中心では Fig. 3.6 及び Fig. 3.11 (b) のように、ポイントシード上にボイドが発生している。転位が  $c$  面中央領域に集められた後には、このボイド側面を形成するネガティブファセット上に伝播し (Fig. 3.12 に模式図を示す)、歪みをボイドで緩和しているのではないかと考えられる。径  $250 \mu\text{m}$  のポイントシード上の成長においてもこのボイドは、ミクロに発生していると考えられ、同様の転位がボイドで終端するメカニズムがあると予想できる。転位が、実際にボイド領域で終端しているかについては、TEM 観察などで今後詳細に調べる必要がある。

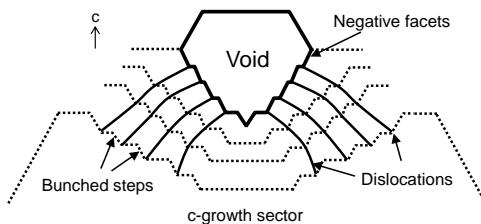


Fig. 3.12 Schematic drawing of the termination of dislocations at the void in a crystal.

### 3.2.6 まとめ・結論

本節では、ポイントシード径と転位密度の関係を調査した。径  $1000 \mu\text{m}$  及び  $250 \mu\text{m}$  のポイントシード上結晶の転位密度を評価した結果、径  $1000 \mu\text{m}$  の結晶の転位密度が  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  程度であったのに対し、径  $250 \mu\text{m}$  の結晶においては、転位が  $c$  面領域で 1 つしか存在せず、ポイントシード径を縮小するだけで、大きな転位低減効果があることを明らかにした。この転位低減現象には、種径を小さくすることでエッジ成長の  $c$  面中央領域での会合が促進されたことが関係する。 $c$  面中心領域に集められた転位は、窒素供給不足によって形成されたボイド表面に伝播し、そこで抑制されると予想される。以上より、Na フラックスポイントシード法において、種結晶から伝播する転位を抑制するためには、ポイントシード径を縮小する等により、エッジ成長の会合を促進する事が効果的である事が明らかになった。

### 3.3 結合界面における転位の抑制

#### 3.3.1 結合界面における転位密度の結合方位依存性

本節では、結合界面における転位抑制を目的とし、GaN 結晶結合方位の結合界面転位密度の関係を調査した。Na フラックス法で得られる GaN 結晶は Fig. 3.13 に示すように、 $\{10\bar{1}1\}$  面で構成される六角錐形状であり、結晶を  $m$  方向に配置した場合、結合は結晶稜部から始まる (Fig. 3.13 (a)) のに対し、 $a$  方向に配置した場合には結晶隅角部から結合が始まる (Fig. 3.13 (b))。本研究では、GaN 結晶が  $m$  方向及び  $a$  方向のみで結合するよう三角格子状にポイントシードを設置し、その結合界面における転位密度の結合方位依存性を調査した。

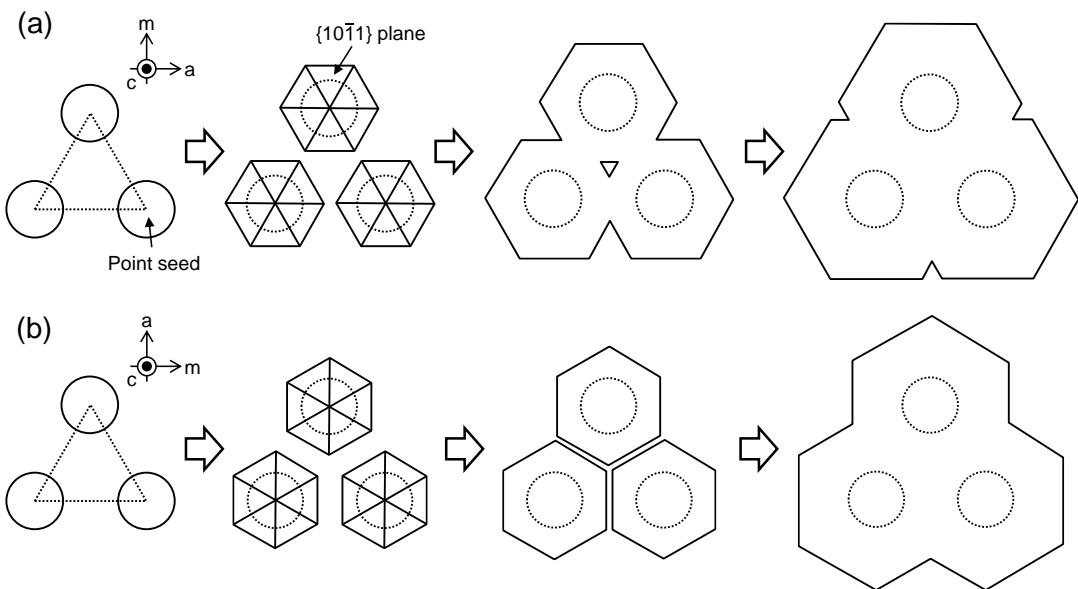


Fig. 3.13 Schematic drawings of (a)  $a$ -direction and (b)  $m$ -direction coalescence of GaN crystals grown on three point seeds.

本実験で用いたポイントシード配置の模式図を Fig. 3.14 に示す。模式図では多数のポイントシード中で、隣り合う 6 つのポイントシード配置を代表として示している。テンプレート (口径: 2 インチ) の半分の領域において径  $250\text{ }\mu\text{m}$  のポイントシードを  $a$  方向に結合するようにピッチ (中心間隔)  $550\text{ }\mu\text{m}$  で多数配置し、残りの領域においても径  $250\text{ }\mu\text{m}$  のポイントシードをピッチ  $550\text{ }\mu\text{m}$  で  $m$  方向に結合するように設置した。成長条件を Table 3.4 に示す。本実験では窒素濃度が均一になるように揺動攪拌 (Rotation stirring) を行いながら、結晶を育成した。得られた結晶像を Fig. 3.15 に示す。サファイアが冷却中過程において剥離し、自立化した 2 インチ GaN 結晶が得られた。結晶の透明性も全体的に高いが、2 種類のポイントシードパターンの境界上において、黒色化した結晶が並んでいるのが分かる。これは、成長前の段階からこの領域にはポイントシードが存在しなかったためであり、

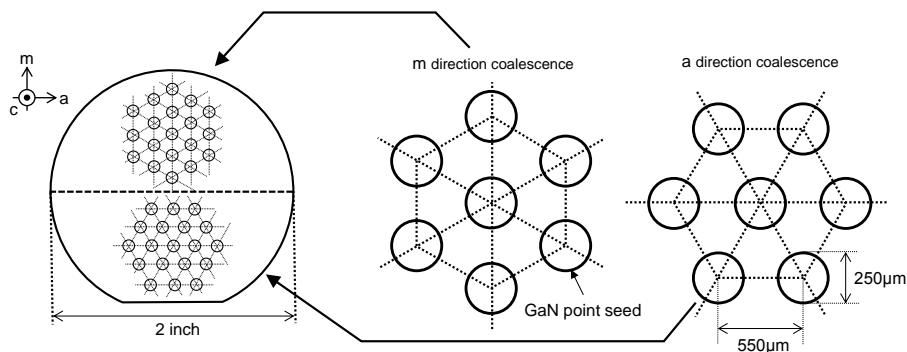


Fig. 3.14 Schematic drawings of the arrangement of the point seeds.

Table 3.4 Growth condition of the GaN crystals of both a- and m-direction coalescence growth

Coalescence direction	Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Growth period [h]	Ga ratio [mol%]	C ratio [mol%]	Crucible	Stirring way
a, m	870	3.2	144	27.0	0.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Swing (Rotation)

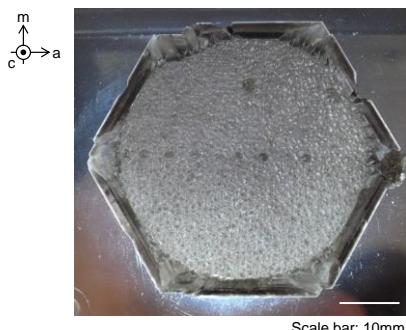


Fig. 3.15 2-in. GaN wafer grown on point seeds whose coalescence direction were both the a- and the m direction.

周囲のポイントシードから成長した GaN 結晶が {1011} 面で横方向成長したために黒色化していると考えられる。{1011} 面における結晶の黒色化については第 5 章において詳しく論じている。

次に、結合界面における空孔（ボイド）の発生有無を検証するため、本 GaN 結晶を c 面と平行に研削・CMP 处理を行った後 SEM 観察を行った。CMP 後の SEM 像を Fig. 3.16 に示す。ポイントシードの位置及びサイズは白い点線円で示している。m 方向結合で得られた結晶において、結合界面でボイド等の欠陥が見られなかったのに対し (Fig. 3.16 (a))、a 軸方向結合で得られた結晶では、3 つの結晶の間 (Fig. 3.13 (a) 参照) にボイドが生じていることが分かった (Fig. 3.16 (b))。このボイドは、結合後において結晶間に六角錐状の凹部（本論では V 溝と呼ぶ）が形成され、表面に比較し十分な窒素供給がされないことで形成されたと考えられる。

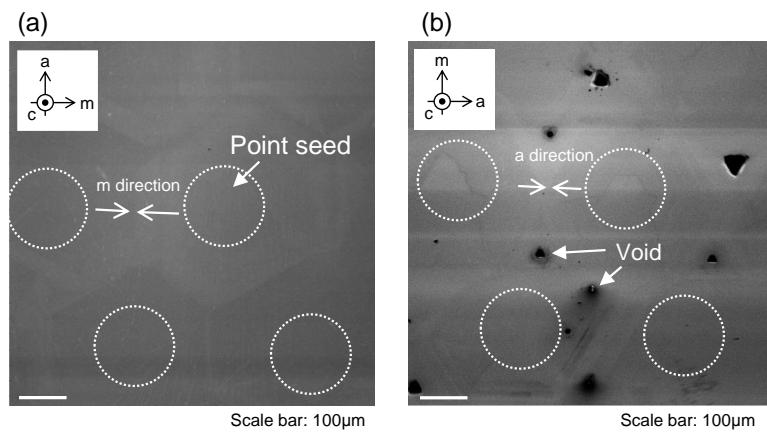


Fig. 3.16 SEM images after the CMP process of the samples grown with (a) m- and (b) a-direction coalescence. White dotted circles indicate the location and the size of point seeds.

次に、各結晶の結合界面における転位密度評価のため、CL観察を行った。m方向及びa方向結合で得られた結晶の結合界面におけるCL像をそれぞれFig. 3.17 (a)及び(b)に示す。m方向結合においては、結合界面に暗線及び暗点が見られたのに対し、a軸方向結合では暗線のみが観察された。暗点は、非発光結合中心である転位に相当すると考えられるが[10]、暗線の要因が不明である。そこで、暗線と転位の関係を明らかにするため、アルカリ融液エッティングを行った。エッティング条件をTable 3.5に示す。全ての転位上にエッチピットが形成されているかを確認するため、エッティング時間を60分～120分とした。a軸方向結合で得られた結晶の結合界面におけるCL像をFig. 3.18 (a)に、1時間及び2時間エッティング後SEM像をそれぞれFig. 3.18 (b)及び(c)に示す。CL像において、暗点が見られた領域にエッチピットが出現したが、暗線領域においてはエッティングを2時間と長時間行ってもエッチピットは出現しなかった。

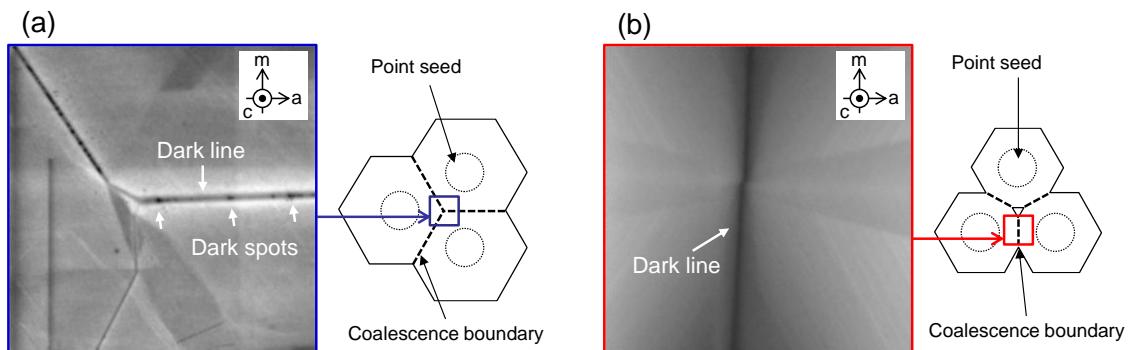


Fig. 3.17 CL images around the coalescence boundaries and schematic drawing of the location of the CL images of GaN crystals grown with (a) m-direction coalescence and (b) a-direction coalescence.

SEM像中に見られるフラットボトム形状のピットは、貫通転位ではなく CMP 前工程における機械研磨の際に生じた研磨傷由来であると予想される。m 方向結合界面における、エッチピット密度を算出した結果、 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$  程度であった。

次に、a 軸方向結合で得られた結晶の結合界面における CL 像を Fig 3.19 (a) に、1 時間及び 2 時間エッティング後 SEM 像をそれぞれ Fig 3.19 (b) 及び 3.19 (c) に示す。CL 像において、結合界面には暗線が存在したが、同領域にエッティングを 2 時間と長時間行っても、エッチピットは出現しなかった。このことから、a 軸方向結合界面において転位は存在せず、暗線は転位等の歪みと別要因で形成されていると考えられる。

Table 3.5 Etching condition for revealing the dislocation density at coalescence boundaries

Etchant	Amount of KOH [g]	Amount of NaOH [g]	Temperature [°C]	Etching period [min.]	Crucible
KOH-NaOH melt	3.00	3.00	450	60 – 120	Ni

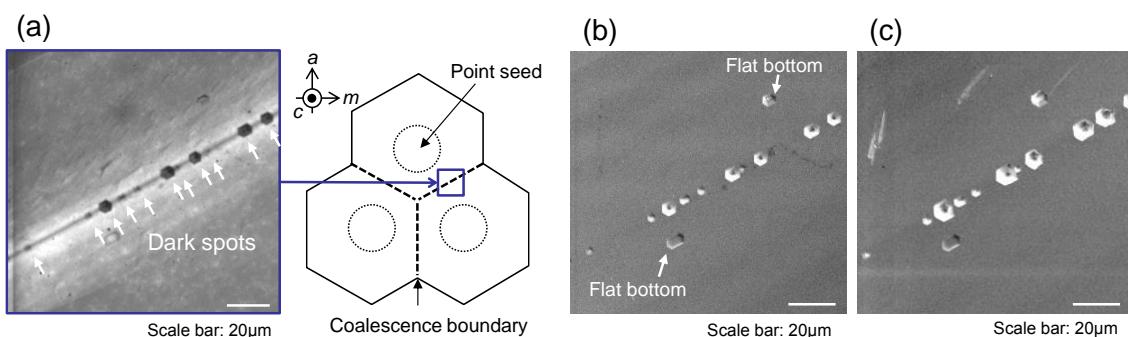


Fig. 3.18 (a) The CL image at the boundary, schematic drawing of the location of the CL images, and SEM images after the KOH-NaOH etching for (b) 1 h. and (c) 2 h. of the GaN crystals grown with m-direction coalescence.

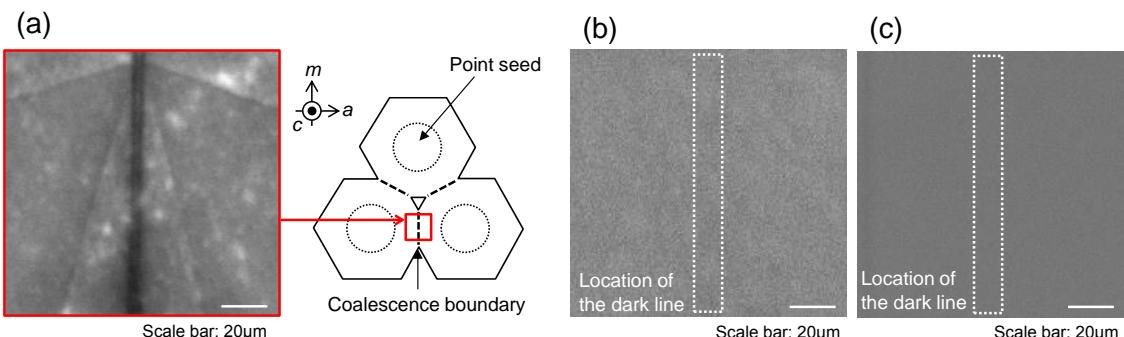


Fig. 3.19 (a) The CL image at the boundary, schematic drawing of the location of the CL images, and SEM images after the KOH-NaOH etching for (b) 1 h. and (c) 2 h. of the GaN crystals grown with m-direction coalescence.

しかし、 $a$  軸方向にポイントシードを設置したとしても、ポイントシード形状及び成長環境の不均一から、結晶隅角から結合が進行することは少なく、Fig. 3.20 に示すように一部が稜での結合、つまり  $m$  方向結合になる場合が多い。 $m$  方向結合となった界面では、CL 像においては暗点が見られ (Fig. 3.20 (a))、エッチング後にその暗点部にピットが形成された (Fig. 3.20 (b)、(c))。また、一部の  $a$  軸方向結合界面においては、Fig. 3.21 (a) に示すように CL 像では暗点が見られ、エッチング後は Fig. 3.21 (b) に示すようにピットが数個見られた。エッチピットの形状は正六角形ではなく、歪な六角形状であった。これは、転位の伝播方向が  $c$  軸方向でないためであると考えられる。Fig. 3.21 (c) に示すように、転位はピットの短辺方向、つまり結合界面と垂直方向に伝播していると考えられる。 $a$  軸方向結合界面と垂直方向へ伝播した転位は、ボイド方向 (Fig. 3.16 (b) に示す) へと伝播するために、表面に伝播しない領域が多いと考えられる。転位の伝播方向が  $c$  軸方向でないのは、転位の伝播面が  $c$  面ではなく、 $\{10\bar{1}1\}$  面であることが要因であると考えられるがその詳細については、3.3.4 節で考察している。以上のことから、 $a$  軸方向結合結晶においてもその結合界面には、 $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$  程度の転位が残っていたが、結晶を  $a$  軸方向に結合することで転位を大幅に抑制することが可能であることが明らかになった。より転位密度低減を目指すには、攪拌及び Ga 組成検討などで窒素分布がより均一な環境下で成長を行い、結晶を等方的にその隅角から結合する、あるいはより厚膜成長を行い、転位を全てボイド方向へ伝播する必要がある。

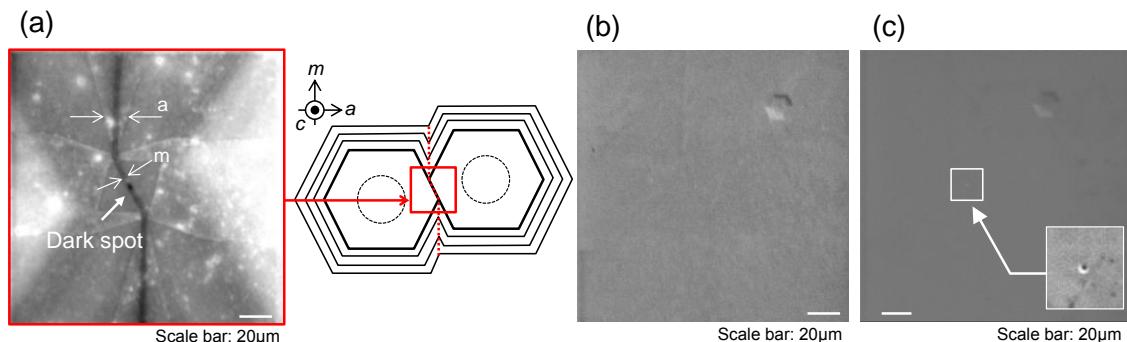


Fig. 3.20 (a) The CL image at the boundary, schematic drawing of the location of the CL images, and SEM images after the KOH-NaOH etching for (b) 1 h. and (c) 2 h. of the GaN crystals grown with  $a$ -direction coalescence in which coalescence does not start from the vertexes. Inset in (c) shows SEM image at high magnification of the etch pit.

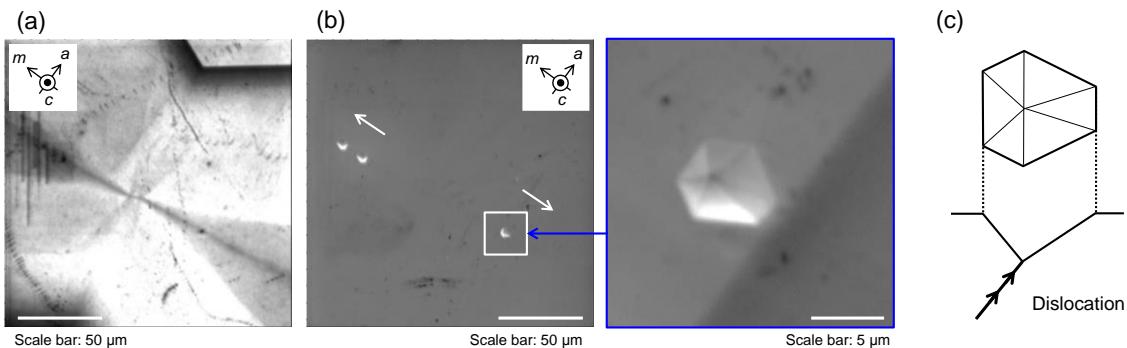


Fig. 3.21 (a) The CL image at the boundary with the a-direction coalescence, (b) the SEM image after the KOH-NaOH etching for 1 h, and (c) schematic drawing of the etch pit in (b). Right panel in (b) shows SEM image at high magnification of the etch pit.

### 3.3.2 結合界面における PL 発光波長評価

本節では、結合界面暗線及びその周辺領域における発光波長スペクトルを室温 PL により測定した。測定条件を Table 3.6 に、結合界面及びその周辺領域の発光スペクトルを Fig. 3.22 (a) に示す。結合界面におけるバンド端発光強度は、その周辺部に比較し弱く、バンド端発光強度で規格化したスペクトル (Fig. 3.22 (b)) より、発光ピーク波長が周辺領域に比較し、長波長側にシフトしている事が明らかになった。この長波長シフト量は 0.532 nm 程度であり、エネルギーに換算すると 5 meV 程度であった。室温 PL では、格子歪みによる微小なピークシフト量を検出する事が困難であるため、このシフトは浅いドナー準位などにより、バンド端近傍の長波長側に不純物発光が存在していることが影響していると考えられる。450 nm~580 nm 不純物発光波長領域 (Fig. 3.22 (c)) に着目した結果、560 nm 付近のイエロールミネッセンスが増加している事が分かった。イエロールミネッセンスの増加は、Ga 欠陥と酸素の複合欠陥により生じる準位が原因であると報告されており [15]、結合界面領域において Ga 欠陥及び酸素不純物が増加していることが示唆された。以上より、結合界面での発光強度の低下、発光波長の長波長シフトは不純物が影響していると考えられるが、その詳細については 3.3.4 節で考察する。

Table 3.6 PL-measurement condition

Temperature [K]	Laser source	Excitation wavelength [nm]
Room temperature	He-Cd laser	325

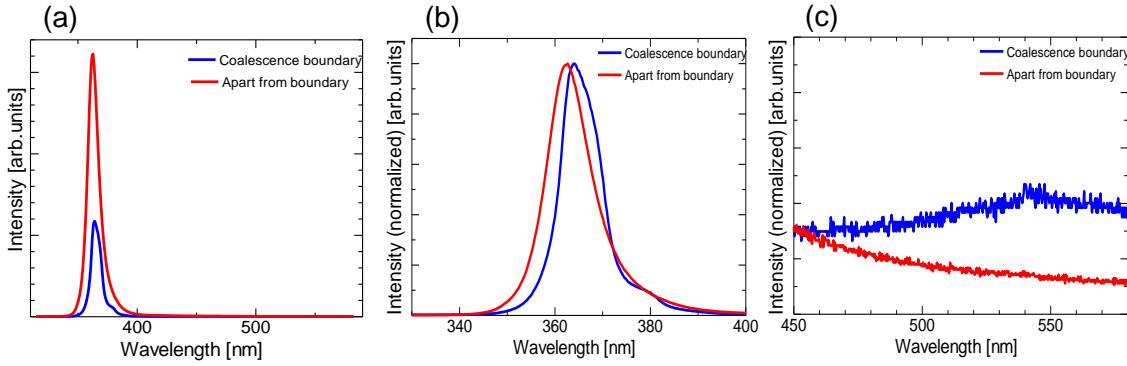


Fig. 3.22 (a) PL spectra at the coalescence boundary and apart from the boundary. (b) PL spectra around the band-edge luminescence and (c) yellow luminescence after the standardization of intensities for the band-edge photoluminescence.

### 3.3.3 結合界面における転位の成分調査

本節では、3.2.4 節と同様に、結合界面における転位の成分を TEM 観察により調査した。また、暗線部において転位が存在しないかの検証も行った。測定は、Fig. 3.23 (a) に示す光学顕微鏡像における Position 1 及び Position 2 の 2 箇所の結合界面で行った。Fig. 3.23 (b) 及び (c) に Position 1 及び Position 2 において TEM 評価を行ったエッチピット SEM 像をそれぞれ示す。数種類のサイズのエッチピットが見られ、それぞれサイズ別に A、B、C、D の 4 種類に分類した。Fig. 3.23 (b) 及び (c) に示す赤枠の領域において Focused ion beam (FIB) により薄片試料 (厚さ : 50 nm) を切り出し、回折ベクトルが  $c$  軸平行及び  $c$  軸垂直となる条件で TEM 観察を行った。Position 1 における回折ベクトルが  $c$  軸に垂直及び平行である TEM 像をそれぞれ Fig. 3.24 (a) 及びに Fig. 3.24 (b) に、Position 2 における回折ベクトルが  $c$  軸に垂直及び平行である TEM 像をそれぞれ Fig. 3.24(c) 及びに Fig. 3.24 (d) に示す。1 枚の TEM 像では視野が狭く試料全体を観察することが困難であったため、各測定試料及び回折ごとに視野の異なる TEM 像を 2 枚ずつ示している。ピット A, B, D については、いずれの TEM 像においても転位線が観察されたことから、これらの転位は混合転位であることが明らかになった (付録 A.3 参照)。また、ピット A'についてはピット下に複数の転位が存在していた。ピット C については、転位線が  $c$  軸平行の回折ベクトルで消滅していたため、この転位は刃状転位である事が明らかになった。ピット以外の領域については、転位は存在しておらず、エッチピットの形成されない領域においては、転位が存在しないことが証明された。以上のことから、結合界面において螺旋転位は存在しないことが分かった。

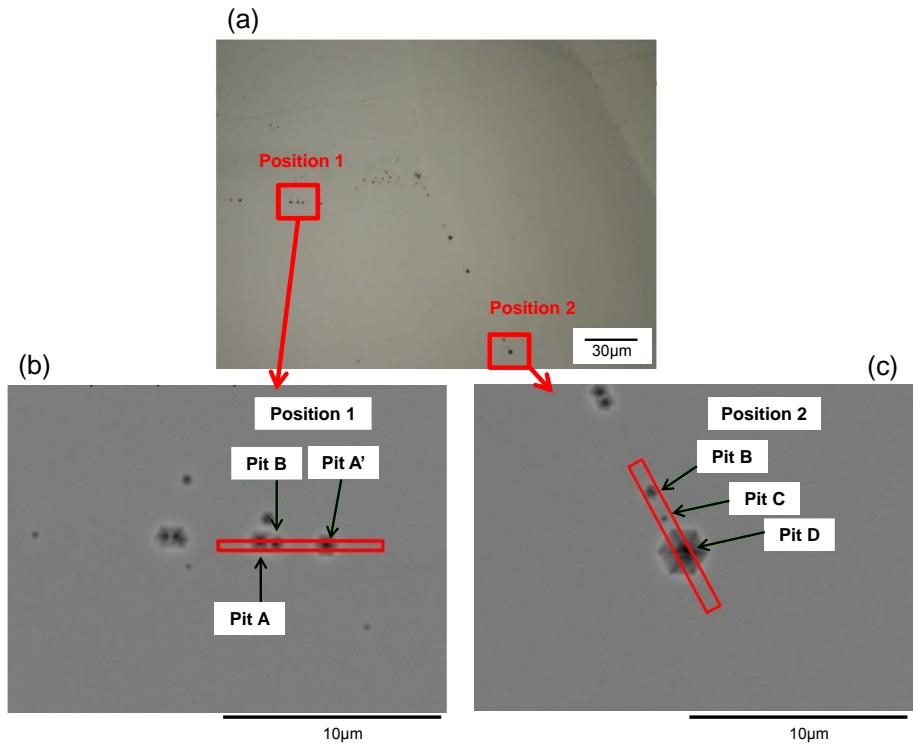


Fig. 3.23 (a) Optical microscope image around the coalescence boundary of the GaN crystal grown with m-direction coalescence after the wet etching, and the SEM images of (b) Position 1 and (c) Position 2. Red rectangles in (b) and (c) indicate the location, in which samples for TEM observation were removed using FIB.

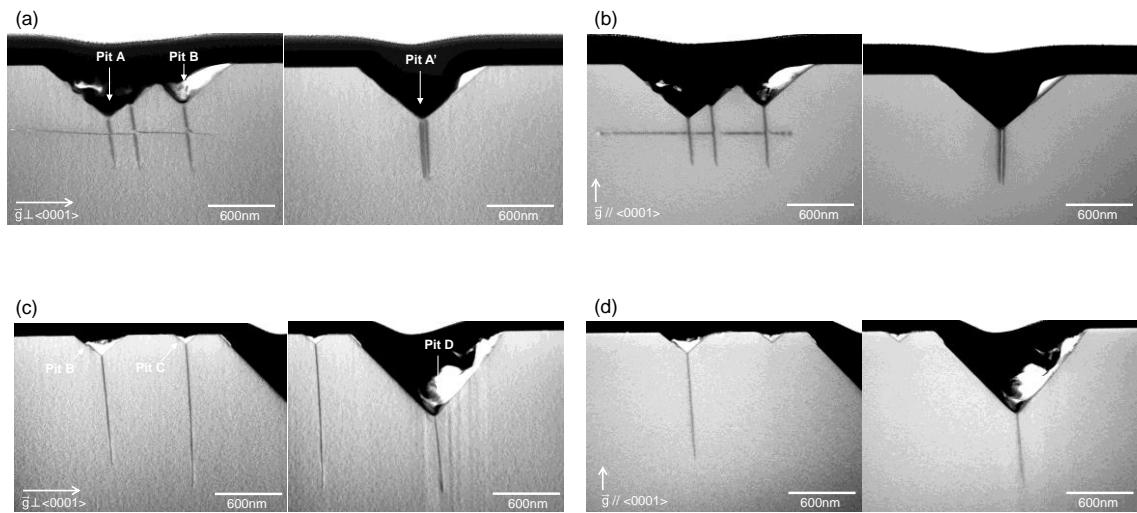


Fig. 3.24 Cross-sectional TEM images in the position 1 around the coalescence boundary, whose diffraction vector is (a) perpendicular to the c-axis and (b) parallel to the c-axis. TEM images in the position 2 around the coalescence boundary, whose diffraction vector is (c) perpendicular to the c-axis and (d) parallel to the c-axis.

### 3.3.4 考察

本節では、 $a$  方向結合界面において、転位が結合界面と垂直方向に伝播する要因及び CL 像において暗線が見られる原因について考察する。 $a$  軸方向結合領域付近の As-grown SEM 像をそれぞれ Fig. 3.25 (a) に示す。 $a$  軸方向結合界面において、結合方向と垂直方向に新たな面が形成されている事が分かった。この面は、 $c$  面に対する傾斜角が  $62^\circ$  程度であることから  $\{10\bar{1}1\}$  面であり、転位は Fig. 3.25 (b) に示す模式図の様に、この結合界面で新たに形成された  $\{10\bar{1}1\}$  面上に伝播していると考えられる。3.3.2 節において、結合界面における PL 及び CL 発光強度が低下している事が明らかになったが、この  $\{10\bar{1}1\}$  面成長が関係していると予想できる。5 章で述べるが、 $\{10\bar{1}1\}$  面は酸素不純物の取り込みやすい面である。酸素不純物が混入した際には、バンドギャップ内に  $30\sim70$  meV 程度の浅いドナー準位が形成されると報告されているのに加え[16]、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上の酸素混入で Ga 欠陥が発生し、アクセプタ準位の形成により補償効果を引き起こすことから、発光強度が低下することも報告されている[17]。結合界面における PL 測定でも同様の発光強度低下及び長波長側へのピークシフトが見られるのにも加え、イエロールミネッセンスも見られることから、酸素が過剰に取り込まれていると考えられる。ここで、結合界面周辺部に対し、結合界面における酸素濃度が高くなる要因について考察する。結晶同士が結合した結果、形成される凹部には、大きなキンクが形成され、結晶として非常に不安定な構造である。そのため、結晶凹部から外側方向へ、速い速度で結晶成長が進行する。5 章で述べるが、Na フラックスポイントシード上成長においては、高過飽和条件下で成長するほど、 $\{10\bar{1}1\}$  面は黒色化しやすくなり、酸素不純物も増加すると考えられる。結合界面においても、同様に早い成長速度により酸素不純物の取り込み量が増大していると考えられる。

以上より、Na フラックスポイントシード上結晶の結合成長において、 $a$  軸方向に結晶を配置し、結合成長することで転位密度を結晶全体で  $10^3\sim10^4 \text{ cm}^{-2}$  程度まで抑制することに成功した。結合界面 CL 像において暗線が見られたが、この原因は転位ではなく、酸素不純物であると考えられ、周辺領域に比較し濃度が高くなっている、バンド端 CL 発光強度が低下していることが原因であると考察した。

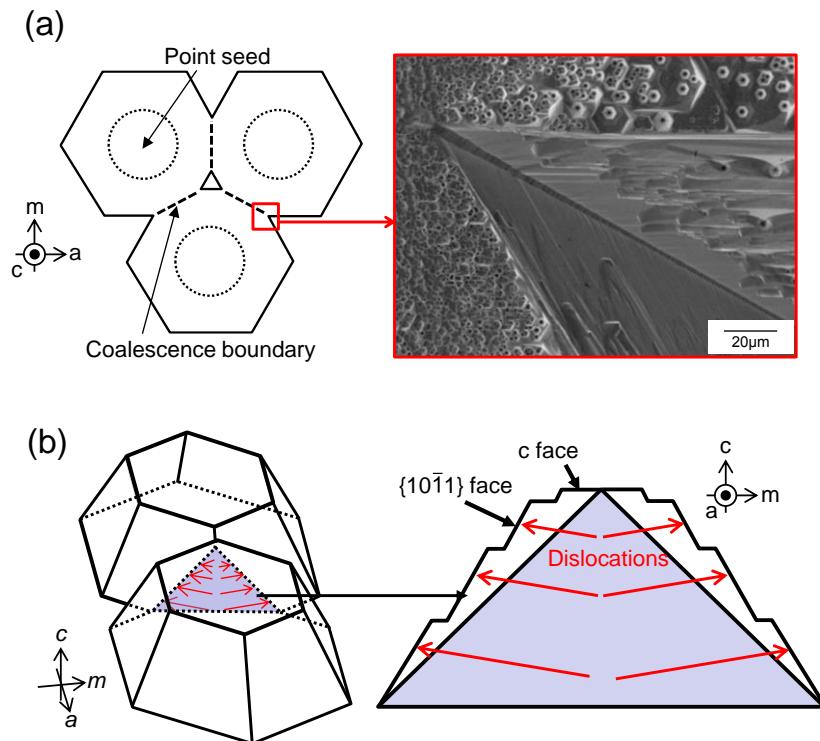


Fig. 3.25 (a) SEM images at the coalescence boundary of the GaN crystals grown with  $a$ -direction coalescence and schematic drawing of the location of the SEM image. (b) Schematic drawing of the interface of the crystals, in which dislocations propagate along the  $<10\bar{1}1>$  direction.

### 3.4 まとめ

本章では、GaN 結晶の低転位化を目指し、ポイントシードの径及び結合方位の検討を行った。ポイントシードから伝播する転位を抑制するためには、成長過程において  $c$  面が収束するモードで成長することが有用であると分かった。 $c$  面が収束する過程において、エッジ成長の  $c$  面中央における会合が促進され、転位が  $c$  中央領域に集約されるためであると考えられる。結晶の結合界面において発生する転位を抑制するためには、結晶の結合方位を  $a$  軸方向にすることが有用であると分かった。 $a$  軸方向で結晶が結合した場合においては、結合界面において  $m$  方向に  $\{10\bar{1}1\}$  面が新たに形成され、転位はその  $\{10\bar{1}1\}$  面上を伝播するために、表面に伝播しなくなると考えられる。CL 像において結合界面に暗線が見られたが、これは酸素不純物濃度が高くなっているためであると考えられる。

## 参考文献

- [1] M. Imade, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori: *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 3799.
- [2] J. L. Weyher, S. Lazar, L. Macht, Z. Liliental-Weber, R. J. Molnar, S. Muller, V. G. M. Sivel, G. Nowak, I. Grzegory: *J. Cryst. Growth* **305** (2007) 384.
- [3] F. Kawamura, M. Tanpo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka, T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 3019.
- [4] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, T. Maeda: *J. Cryst. Growth* **221** (2000) 316.
- [5] 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.
- [6] M. Kawahara, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, S. Yanagisawa, and Y. Morikawa: *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 066106.
- [7] T. Sato, K. Nakamura, M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 105501.
- [8] Y. Hayakawa, S. Iida, T. Sakurai, H. Yanagida, M. Kikuzawa, T. Koyama, M. Kumagawa: *J. Cryst. Growth* **169** (1996) 613.
- [9] R. S. Berg: *Proc. Roy. Soc. A* **164** (1938) 79.
- [10] S. J. Rosner, G. Girolami, H. Marchand, P. T. Fini, J. P. Ibbetson, L. Zhao, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, J. S. Speck: *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 2035.
- [11] T. Fujimori, M. Maruyama, M. Honjo, H. Takazawa, K. Murakami, H. Imabayashi, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori: *J. Cryst. Growth* **372** (2013) 73.
- [12] 福田 修平：兵庫県立大学大学院物質理学研究科 修士論文（2014）.
- [13] K. Motoki, T. Okahisa, R. Hirota, S. Nakahata, K. Uematsu, N. Matsumoto: *J. Cryst. Growth* **305** (2007) 377.
- [14] S. K. Mathis, A. E. Romanov, L. F. Chen, G. E. Beltz, W. Pompe, J. S. Speck: *J. Cryst. Growth* **231** (2001) 371.
- [15] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 503.
- [16] M. A. Reshchikov and H. Morkoc: *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 061301.
- [17] G. A. Slack, L. J. Schowalter, D. Morelli, and J. A. Freitas Jr.: *J. Cryst. Growth* **246** (2002) 287.



# 第4章 Na フラックスポイントシード結合成長法による GaN 結晶の低反り・大口径化

## 4.1 はじめに

Na フラックスポイントシード法では、転位密度が  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  以下の結晶を作製可能であることを前章において報告した。低転位化に加え、本手法では、冷却過程において熱応力によりサファイアが剥離し、GaN 結晶が自立化するという利点がある。しかし、結晶膜厚が薄い段階で冷却過程に入った場合、サファイアの引っ張り応力を受け結晶全体の反りが大きくなってしまう、あるいは結晶中にクラックが入ってしまうこと問題となっていた。結晶反りは、研磨後においてオフ角分布に影響し、反りが大きい結晶ほどオフ角分布は大きくなってしまう。オフ角が大きい領域では、ウェハ上エピの際にバンチングが発生し、ドーパントの取り込み量が増大してしまうという問題がある[1]。そこで、本節では結晶を厚膜化し、曲率半径と成長膜厚の関係から、曲率半径  $100 \text{ m}$  以上かつ、結晶中にクラックの生じない成長膜厚を調査した。また、ポイントシード上結晶は  $\{10\bar{1}1\}$  が顕著に現れ表面が平坦化しないという問題に対し、ポイントシード径及びピッチの検討を行うことで、GaN 結晶表面モルフォロジーの平坦化及び低反り化の両立を目指した。

## 4.2 ポイントシード上 GaN 結晶の低反り化

### 4.2.1 厚膜成長に向けた多結晶の抑制

GaN 結晶低反り化のためには、成長膜厚を厚くする必要がある。しかし、Na フラックス成長において、坩堝気液界面付近に多結晶が発生し、原料が種結晶上成長だけでなく、多結晶にも消費される結果、早期に原料が枯渇してしまうことが問題となっていた。膜厚  $1 \text{ mm}$  以上まで結晶を成長させるためには、多結晶を低減する必要がある。そこで、本節では多結晶抑制効果のあると報告されている炭素の添加量を従来の濃度 ( $0.5 \text{ mol\%}$ ) から高くすることで[2]、多結晶を低減する試みを行った。

成長条件を Table 4.1 に、炭素添加量  $0.5 \text{ mol\%}$ 、 $1.0 \text{ mol\%}$ 、 $2.0 \text{ mol\%}$  及び  $3.0 \text{ mol\%}$  条件において成長した結晶像をそれぞれ、Fig. 4.1 (a)、(b)、(c) 及び (d) に示す。炭素添加量が増加するのに伴い、結晶の成長面積・成長量が低減し、 $3.0 \text{ mol\%}$  で成長した結晶においては、ポイントシードから成長する結晶同士が互いに結合せず、結晶取り出し後の処理段階において分解した。炭素添加量  $2.0 \text{ mol\%}$  以上において、核発生が起こらないポイントシードが存在していたことから、全てのポイントシード上に結晶成長させるためには、炭素添加量を  $1.0 \text{ mol\%}$  程度以下に抑える必要があることが分かった。多結晶収率及びポイントシード上成長 (LPE) 結晶収率と炭素濃度の関係を Fig 3.26 に示す。炭素添加量を  $0.5 \text{ mol\%}$  から  $1.0 \text{ mol\%}$  とすることで多結晶量が大幅に減少し、ポイントシード上結晶の収率が増加

した。しかし、2.0 mol%以上の炭素を添加した際には、添加量を増加するのに伴い、多結晶収率は低減するが、ポイントシード上収率も減少していくことが明らかになった。適度な炭素添加量において、多結晶収率を抑制し、種結晶上成長を促進可能であることは、Kawamura らによって報告されており、フラックス中での炭素と窒素の反応により  $\text{CN}^-$  が形成されることが寄与していると考察されている[2]。第一原理計算においても、フラックス中では  $\text{CN}$  結合状態が極めて安定であり、炭素は  $\text{CN}^-$  の状態で存在していると Kawamura らによって報告されている[3]。炭素添加量を増加することで、結晶総収率が低下している (Fig. 4.2) ことから、 $\text{CN}^-$  の形成により、GaN 溶解度が上昇していると予想できるが、多結晶が選択的に抑制される要因については明らかになっていない。 $\text{CN}^-$  が種結晶表面 Ga 近傍で不安定になり、N が結晶中に取り込まれるため、種結晶収率は低下しない、あるいは  $\text{CN}^-$  により臨界核半径が変化している等のモデルが提唱されているが、その詳細については今後さらに調査する必要がある。

以上より、Na フラックス法において炭素を 1.0 mol 添加することで、多結晶を大幅に抑制でき、ポイントシード上成長収率も増加するのに加え、結晶の成長阻害も生じないことが明らかになった。次節では本条件を用い、GaN 結晶の厚膜化に取り組んだ。

Table 4.1 Growth condition for suppression of poly crystals.

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Growth period [h]	Ga ratio [mol%]	C ratio [mol%]	Crucible	Stirring way
870	3.2	96	27	0.5 – 3.0	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Swing

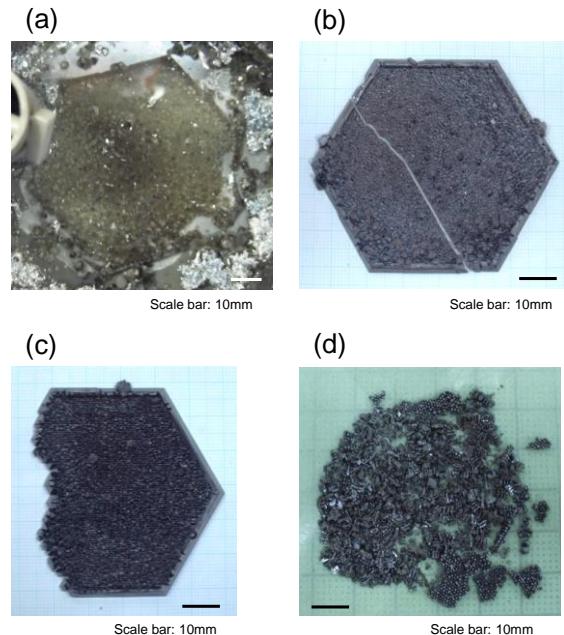


Fig. 4.1 GaN crystals grown in the Na flux, whose carbon concentration was (a) 0.5 mol%, (b) 1.0 mol%, (c) 2.0 mol%, (d) 3.0 mol%.

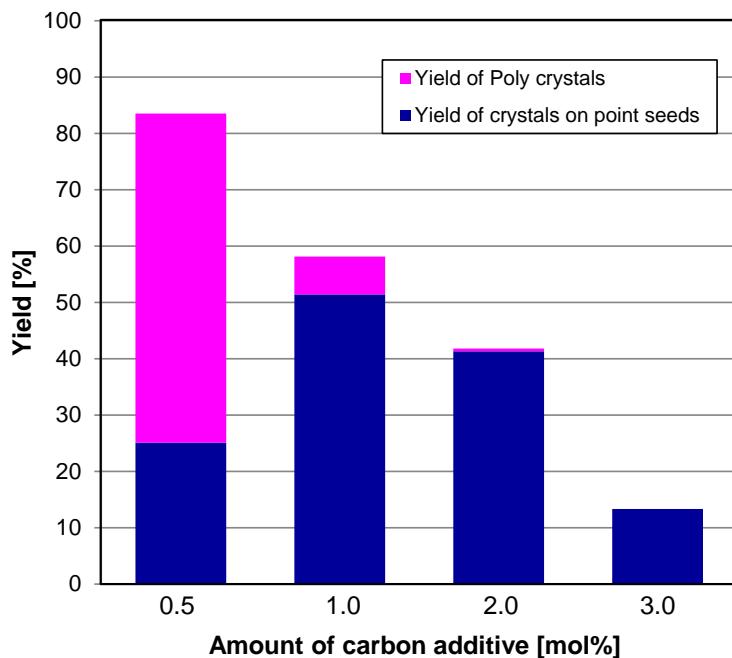


Fig. 4.2 The dependence of yield of GaN crystals on amount of carbon additive.

#### 4.2.2 GaN ウエハ曲率半径の成長膜厚依存性

本節では、ポイントシード上結晶の長時間成長による厚膜化を行い、冷却過程におけるサファイア剥離後の GaN 結晶曲率半径と成長膜厚の関係について調査した。成長条件を Table 4.2 に示す。成長時間を 96 時間～216 時間とした。96 時間成長においては膜厚 1.5 mm の結晶、216 時間においては 3.7 mm の結晶が得られた。成長膜厚 1.5 mm 結晶像及び剥離したサファイア像を Fig. 4.3 (a) 及び (b) に、成長膜厚 3.7 mm の結晶像及び剥離したサファイア像をそれぞれ Fig. 4.3 (c) 及び (d) に示す。成長膜厚が 1.5 mm の結晶においては GaN 結晶、サファイア両方にクラックが見られたのに対し、成長膜厚 3.7 mm の結晶においては、GaN 結晶サファイアとともにクラックの無い結晶が得られた。

次に、各結晶の曲率半径 (c 軸配向の反り) を X 線回折により評価した。反り測定は結晶の a 軸方向及び m 軸方向の 2 方向で行った。評価方法の詳細は付録 A.1.3 に節において述べる。結晶曲率半径と成長膜厚の関係を Fig. 4.4 に示す。成長膜厚が増加するに伴い、サファイア剥離後の GaN 曲率半径は増加し、成長膜厚 2.6 mm の結晶より曲率半径は 100 m (測定限界) に達していた。

Table 4.2 Growth condition for the thick growth by long growth period.

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Growth period [h]	Ga ratio [mol%]	C ratio [mol%]	Crucible	Stirring way
870	3.2	96 - 216	27	1.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Swing

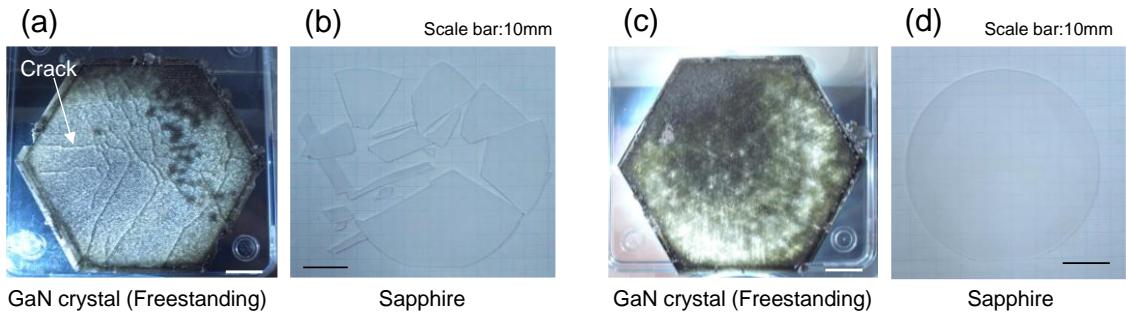


Fig. 4.3 Optical images with a transmitted light of (a) the 1.5-mm-thick GaN crystal and (b) the sapphire after the separation during the cooling process after the growth. (c) Optical images of the 3.7-mm-thick GaN crystal and the sapphire after the separation.

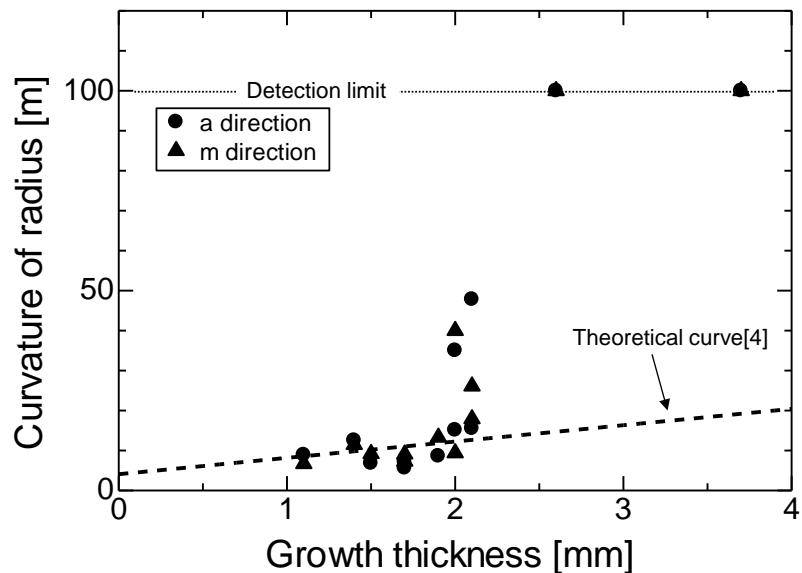


Fig. 4.4 The relationship between the radius of curvature and the growth thickness of GaN crystals. The dotted line indicate the theoretical curve.

反りの方向が  $c$  軸方向へ凸の Convex 状であったことから、冷却時におけるサファイアとの熱膨張係数差による熱応力が原因の反りであると考えられる。曲率半径の増加率は一定ではなく、成長膜厚 2 mm 付近から急激に増大していた。成長膜厚 2 mm 以下の結晶においてクラックも見られることから、膜厚 2 mm を境に GaN 表面の格子ひずみ量が、GaN 結晶の塑性変形閾値より小さくなっていると示唆される。理論曲線との相違については、4.2.4 節において考察している。

次に各成長膜厚における曲率半径から GaN 結晶表面における格子ひずみを計算した。Fig. 4.5 に示すように GaN 結晶表面の格子定数を  $a_s$ 、真の格子定数を  $a_0$ 、成長膜厚及び曲率半径をそれぞれ  $t$  及び  $R$  とした場合、ひずみ  $\varepsilon$  は式 (4.1) の様に表すことができる。Fig. 4.4 において示した結晶の膜厚及び曲率半径の値を式 (4.1) に代入することにより計算した格

子ひずみ $\varepsilon$  (Strain) の成長膜厚依存性を Fig. 4.6 に示す。格子ひずみは成長膜厚の増加とともに減少し、膜厚 2 mm 以上において 0.002% 以下となっていた。以上のことから、ポイントシード上結晶では、0.002% よりひずみが大きくなるような応力が加わった際に塑性変形が生じることが明らかになった。

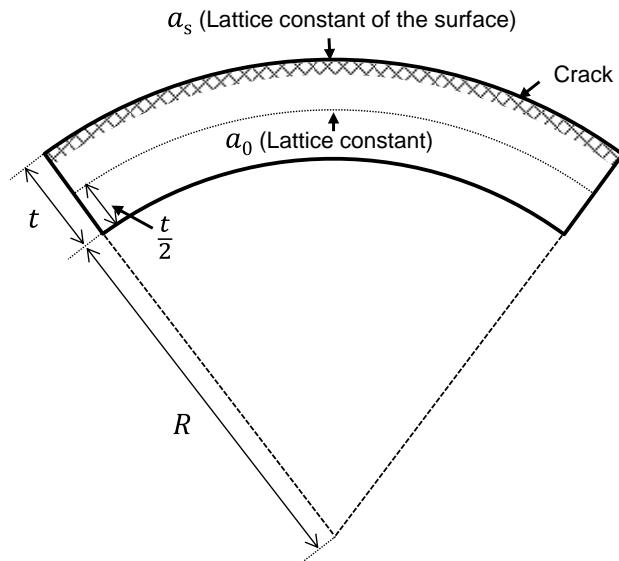


Fig. 4.5 Schematic drawings of the bending GaN wafer.

$$\varepsilon = \frac{a_s - a_0}{a_0} = \frac{a_s}{a_0} - 1 = \frac{R + t}{R + \frac{t}{2}} - 1 = \frac{t}{2R + t} \quad (4.1)$$

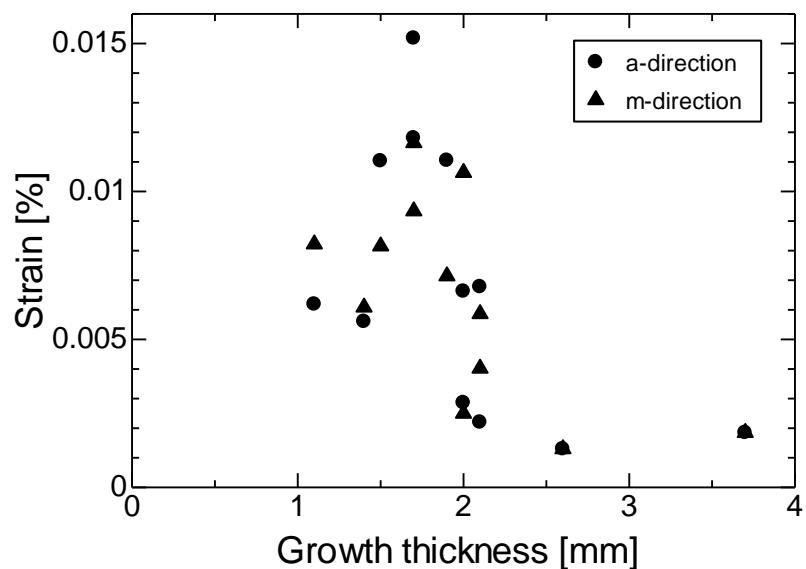


Fig. 4.6 The relationship between strain in GaN crystals and the growth thickness.

### 4.2.3 考察

本節では厚膜化により、曲率半径の大きい GaN 結晶が得られた要因について考察する。熱膨張係数の異なる 2 種類の物質が接合したウェハは、温度変化が生じると湾曲する。ここで、Fig. 4.7 に示すように、温度差  $\Delta T$  におけるサファイア及び GaN 結晶の熱膨張係数をそれぞれ  $\alpha_1$  及び  $\alpha_2$ 、ヤング率を  $E_1$  及び  $E_2$ 、トータルの厚みを  $H$  とすると、曲率半径  $R$  は以下の式 (4.2) のように表すことができる[4]。GaN 結晶の成長膜厚が増加するに伴い、断面二次モーメントが増大する結果、ある一定量の応力が加わった場合における反り量 (歪み量) が減少する。ここで、Hiramatsu らによって報告されている GaN 及びサファイアの熱膨張係数及びヤング率 (Table 4.3 に示す) を式 (4.2) に代入し[5]、厚さ 1 mm のサファイアが 700°C において GaN 結晶から剥離したと仮定すると、曲率半径  $R$  と GaN 膜厚  $t$  の関係は Fig. 4.4 における Theoretical curve (理論曲線) のように表すことができる。しかしながら、この理論曲線には成長膜厚 2 mm 程度から急激に曲率半径が増大する実験結果 (Fig. 4.4) と相違がみられる。これは、成長膜厚 2 mm における GaN 結晶表面に加わるひずみ量が、GaN 結晶の破壊閾値に近いためであると考えられる。成長膜厚 2 mm 以下の結晶においては、反りが大きくなるために結晶表面のひずみが破壊閾値を超え、転位やクラックが発生してしまう。これは、塑性変形であるために、サファイアが剥離後も反りが戻ることはない。一方で、成長膜厚 2 mm 以上においては、反りが小さくなり、ひずみ量が小さくなるために弾性変形しており、サファイア剥離後に反りが元の状態 (成長時の状態) に戻ると考えられる。

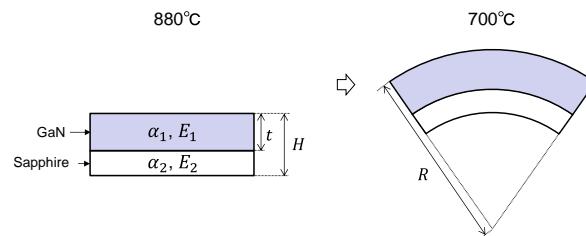


Fig. 4.7 Schematic drawing and parameters related to the thermal stress of GaN and sapphire during the cooling process after the growth.

$$R = \frac{12E_1E_2 + (E_1 + E_2)^2}{12E_1E_2} \times \frac{H}{(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T} \quad (4.2)$$

Table 4.3 Parameters and the values related to thermal stress.

Parameter	Value [5]
$\alpha_1$ (10 <sup>-6</sup> /deg)	7.50
$\alpha_2$ (10 <sup>-6</sup> /deg)	5.45
$E_1$ (GPa)	345
$E_2$ (GPa)	126
$T$ (μm)	1000

### 4.3 GaN 結晶モルフォロジー及び曲率半径のポイントシードパターン依存性

#### 4.3.1 結晶表面モルフォロジーのポイントシード径・ピッチ依存性

ポイントシード上結晶は Fig. 4.8 (a) 及び (b) に示すように  $\{10\bar{1}1\}$  面成長及び c 面成長により構成されているため、As-grown 結晶の平坦性が RMS で  $100 \mu\text{m}$  程度と As-grown の HVPE ウエハ (RMS :  $<10 \mu\text{m}$ ) に比べ極めて低い。表面を研削することにより、平坦化することも可能であるが、ウエハ膜厚が小さくなってしまう。また、a 軸方向結合については、その結晶の凹部において窒素供給不足が生じ、結晶中にボイドが生じることを 3.3.1 節において述べた。以上の観点から、ポイントシード上結晶の平坦化が求められる。結晶の平坦性向上のためには、1 つのポイントシードから成長する結晶のハビットを制御し、c 面サイズを拡張する必要がある。結晶ハビットは、ポイントシード径に大きく依存することを 3.2 節において論じた。そこで本節では、GaN 結晶の平坦化を目指し、表面モルフォロジーのポイントシードのパターン（径・ピッチ）依存性調査を行った。

まず始めに、成長モルフォロジーのポイントシード径依存性を調査した。実験条件を Table 4.4 に示す。Fig. 4.9 (a) に示すようにポイントシードの直径を径 (diameter)、中心間隔をピッチ (Pitch) とした。間隔は Distance として示している。種結晶 SEM 像及びポイントシードパターンの配置模式図をそれぞれ Fig. 4.9 (b) 及び (c) に示す。10 mm 角のテンプレート (GaN/Sapphire) を 5 mm 角の領域 4 つに分割し、各領域にそれぞれ径  $500 \mu\text{m}$ 、 $400 \mu\text{m}$ 、 $250 \mu\text{m}$ 、及び  $125 \mu\text{m}$  のポイントシードを配置した。ピッチは  $550 \mu\text{m}$  とし、GaN 結晶が a 軸方向に結合するように配置した。得られた結晶像を Fig. 4.10 に示す。径  $400 \mu\text{m}$ 、 $500 \mu\text{m}$  のポイントシード上結晶は透明性が高いのに対し、径  $125 \mu\text{m}$ 、 $250 \mu\text{m}$  のポイントシード上結晶については黒色化しており、ポイントシード径が大きい結晶ほど透明化する傾向が見られた。

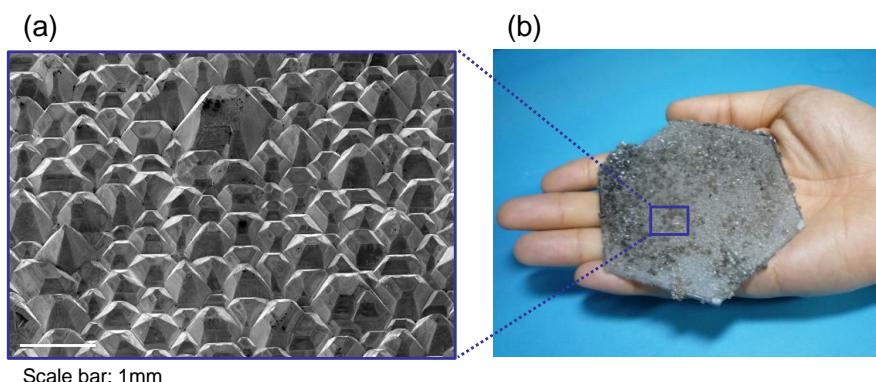


Fig. 4.8 (a) SEM image of the surface of (b) the GaN crystal grown on point seeds.

Table 4.4 Growth condition of the crystals grown on point seeds with four-kind diameter.

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Growth period [h]	Ga ratio [mol%]	C ratio [mol%]	Crucible
870	4.0	96	27	0.5	$\text{Al}_2\text{O}_3$

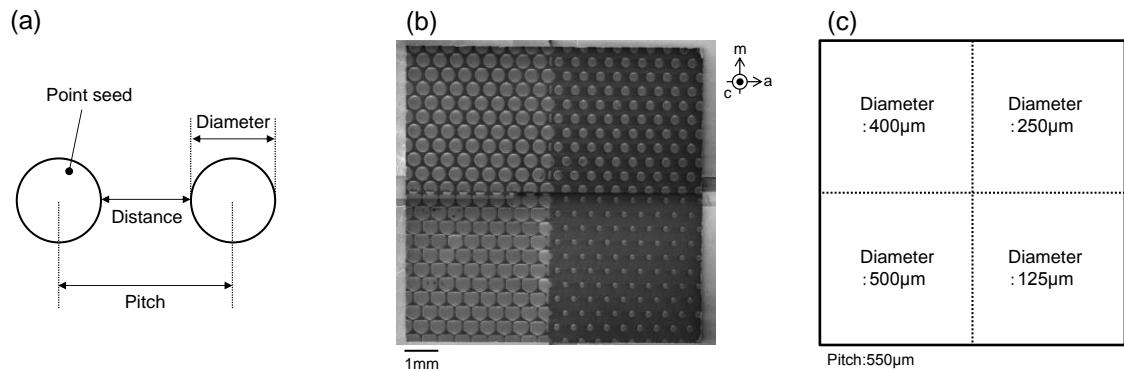


Fig. 4.9 (a) Definition of the pitch and diameter of point seeds, (b) SEM image of the point seeds with four kinds of diameters and (c) the schematic drawing of the arrangement of the point-seed patterns.

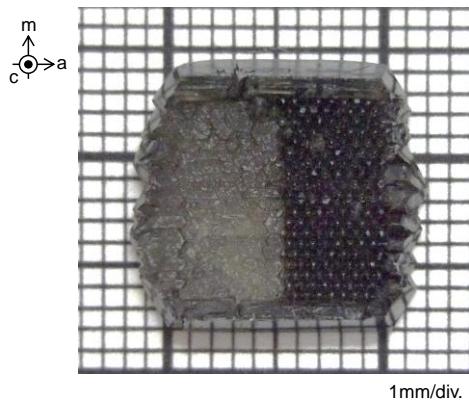


Fig. 4.10 Photograph of the GaN crystal grown on point seeds with four kinds of diameter (see Fig. 4.9(c)) grown with the condition in Table 4.4.

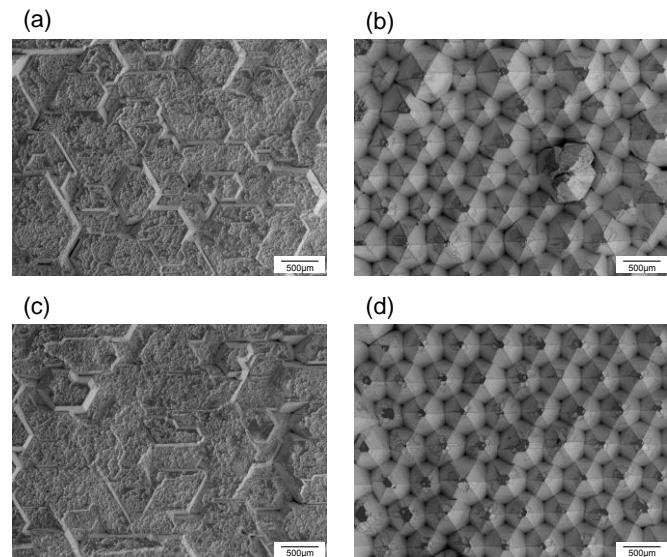


Fig. 4.11 SEM images of the surface morphology of the crystals grown on point seeds with four kinds of diameter; (a) 400 μm, (b) 250 μm, (c) 500 μm, (d) 125 μm.

径 500  $\mu\text{m}$ 、400  $\mu\text{m}$ 、250  $\mu\text{m}$ 、及び 125  $\mu\text{m}$  のポイントシード上に成長した結晶の表面 SEM 像をそれぞれ Fig. 4.11 (a)、(b)、(c) 及び (d) に示す。径 400  $\mu\text{m}$  及び 500  $\mu\text{m}$  のポイントシード上結晶の表面は  $\text{c}$  面が支配的であり、径 250  $\mu\text{m}$  及び 125  $\mu\text{m}$  のポイントシード上結晶では  $\{10\bar{1}1\}$  面が支配的であることが分かった。以上のことから、光学写真鏡像において透明性が高い領域は  $\text{c}$  面、黒色化した領域は  $\{10\bar{1}1\}$  が支配的であったことが明らかになった。 $\{10\bar{1}1\}$  面において黒色化が見られる要因については第 5 章において、詳細に考察している。Fig. 4.11 に示す表面モルフォロジーから、各径のポイントシード上結晶における  $\text{c}$  面面積割合 (SEM の視野全体に対する  $\text{c}$  面の割合) を評価した結果及びサファイアに対するポイントシード面積の割合 (ポイントシード面積の密度) を計算した結果を Fig. 4.12 に示している。径 400  $\mu\text{m}$  及び 500  $\mu\text{m}$  のポイントシード上結晶は、ともに  $\text{c}$  面面積割合が高く、平坦性が高いのに対し、径 125  $\mu\text{m}$ 、250  $\mu\text{m}$  の結晶は  $\text{c}$  面積割合が低いとともに  $\{10\bar{1}1\}$  の面積割合が高く、平坦性が低いことが分かった。

次に、各径のポイントシードから成長した結晶の模式図 (Fig. 4.13 に示す) を基に、径の大きいポイントシードほど平坦化した要因について考察する。径の小さいポイントシードは、結晶間距離 ( $d_1$ ) が径の大きいポイントシードに比較し大きいため、結晶が結合した段階において、 $\{10\bar{1}1\}$  面で形成された V 溝 (V-shape trench) が深くなり窒素の供給が円滑に行われなくなる。その結果、 $\text{c}$  軸方向に対する  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$  方向 (V 溝中心方向) の成長速度が遅くなり、結晶全体が  $\text{c}$  面の縮小したハビットになる。対照的に、径の大きいポイントシードの場合、結晶間距離 ( $d_2$ ) が比較的小さいため、窒素が V 溝中へ十分に供給される結果、各方向への面成長速度に大きな差が出ず、結晶が成長する過程で V 溝は消滅していくと考えられる。

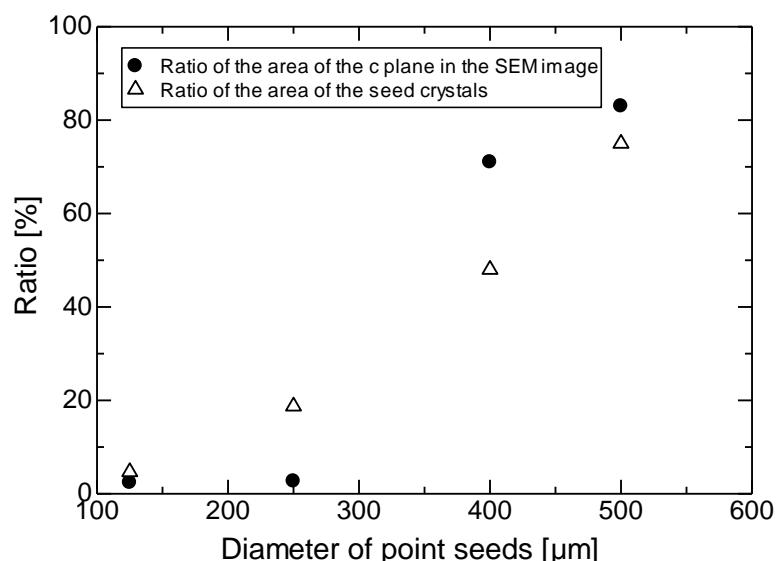


Fig. 4.12 The dependence of ratio of the  $\text{c}$  plane to all the area shown in the SEM image and area of seed crystals in the growth layer on diameters of point seeds.

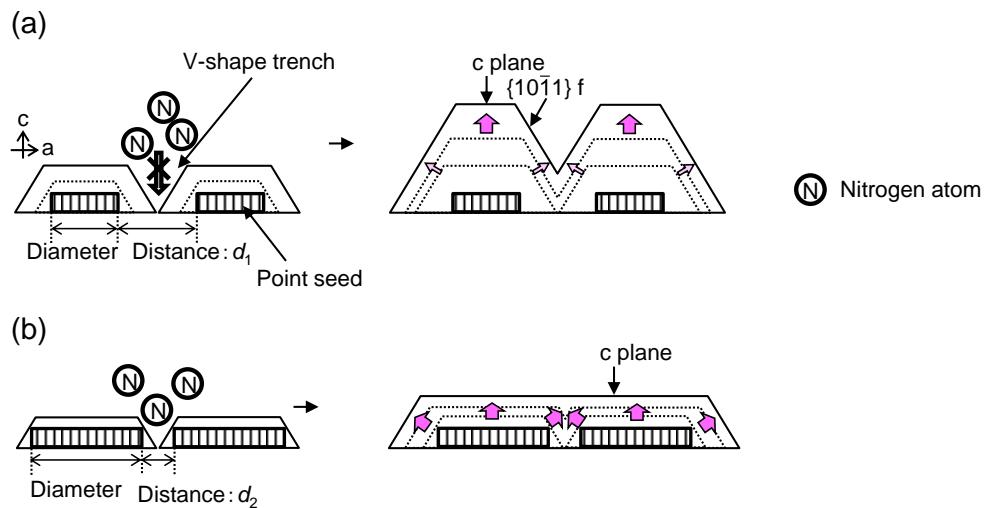


Fig. 4.13 Schematic drawings of the growth on point seeds with (a) small diameter and (b) large diameter.

以上より、結晶表面平坦化のためには、ポイントシード径を大きくすることが有用であることが分かった。しかし、Fig. 4.12 に示すように、ポイントシード径を大きくすることにより種 GaN 結晶の密度が高くなる、つまり GaN/サファイア界面における接触面積が増加する結果、冷却過程においてサファイアの剥離性が低下することが懸念される。

そこで次に、結晶平坦化とサファイア剥離性維持の両立を目指し、ポイントシード径を固定した状態で、間隔 (Distance) を小さくする取り組みを行った。先ほど述べたが、結晶の平坦化には、ポイントシード径よりもポイントシード間隔が寄与していると考えられる。間隔を狭めることにより、ポイントシード密度は増加するが、同時に径を小さくすることで密度の増加が抑制可能になる。実験は Table 4.4 示す条件と同条件において行った。ポイントシードパターンの配置模式図及び各領域における種結晶 SEM 像をそれぞれ Fig. 4.14 に示している。

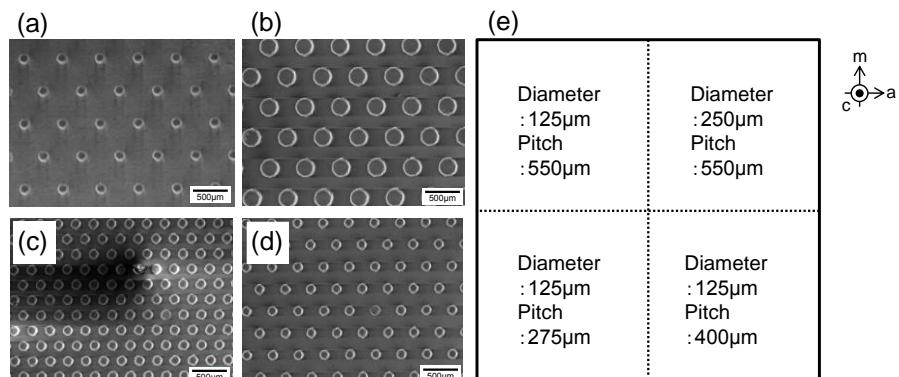


Fig. 4.14 SEM images of 125- $\mu\text{m}$ -diameter point seeds with the pitch of (a) 550  $\mu\text{m}$ , (c) 275  $\mu\text{m}$ , and (d) 400  $\mu\text{m}$ . (b) SEM images of 250- $\mu\text{m}$ -diameter point seeds with the pitch of 550  $\mu\text{m}$  and the schematic drawing of (e) the arrangement of the seeds.

10 mm 角のテンプレート (GaN/Sapphire) を 5 mm 角の領域 4 つに分割し、3 つの領域にそれぞれピッチ 550  $\mu\text{m}$ 、400  $\mu\text{m}$  及び 275  $\mu\text{m}$  のポイントシードを配置した。径は 125  $\mu\text{m}$  とし、GaN 結晶が  $a$  軸方向に結合するように配置した。リファレンスとして、径が 250  $\mu\text{m}$ 、ピッチが 550  $\mu\text{m}$  のポイントシードを残り 1 つの領域に配置した。得られた結晶像を Fig. 4.15 に、径 125  $\mu\text{m}$  かつピッチが 550  $\mu\text{m}$ 、400  $\mu\text{m}$ 、及び 275  $\mu\text{m}$  のポイントシード上に成長した結晶の表面 SEM 像をそれぞれ Fig. 4.16 (a)、(c) 及び (d) に、径 250  $\mu\text{m}$  かつピッチが 550  $\mu\text{m}$  のポイントシード上結晶表面 SEM 像を Fig. 4.16 (b) に示す。各 SEM 像を基に算出した、成長層における  $c$  面面積割合及びポイントシード (径 : 125  $\mu\text{m}$ ) の面積割合 (種結晶密度) のピッチ依存性を Fig. 4.17 に示す。

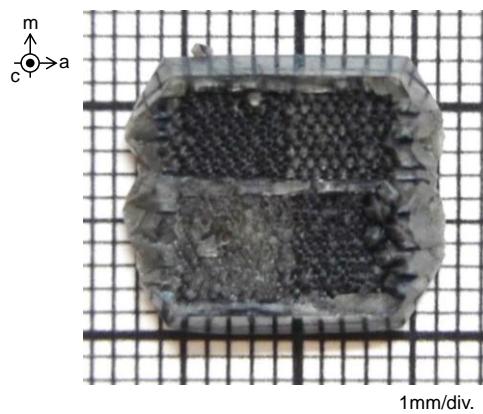


Fig. 4.15 Optical photo image of the GaN crystal grown on point seeds with four kinds of diameter (see Fig. 4.14).

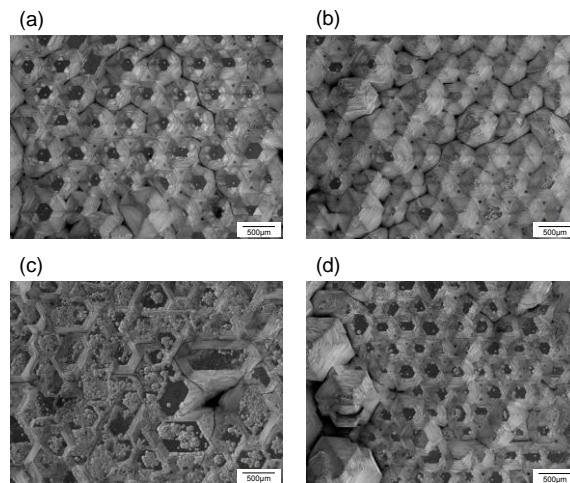


Fig. 4.16 SEM images of the surface morphology of the crystals grown on point seeds with four kinds of pitch; (a) 550  $\mu\text{m}$ , (c) 400  $\mu\text{m}$ , (d) 275  $\mu\text{m}$ . Besides, that of the crystal on point seeds with (b) 250- $\mu\text{m}$  diameter and 550- $\mu\text{m}$  pitch is shown.

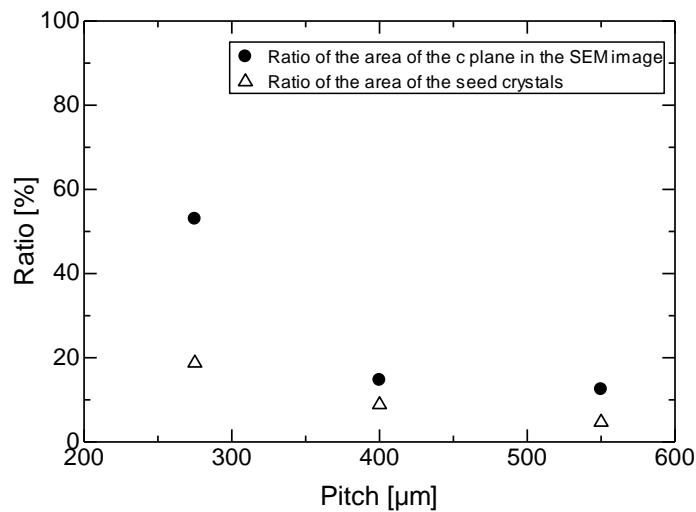


Fig. 4.17 The dependence of ratio of the c-plane area to all the area in the SEM image and area of seed crystals in the growth layer on pitches of point seeds.

ポイントシードピッチが小さい結晶ほど、c面面積割合が大きくなっていることが分かる。種結晶の密度も増加しているが、最小ピッチである 275  $\mu\text{m}$  の場合で 18.8%であり、Fig. 4.12 における径 400  $\mu\text{m}$  及び 500  $\mu\text{m}$  の場合に比較し、大幅に小さいことが明らかになった。成長層における c面面積割合が 50%以上の結晶のパターンとポイントシード面積割合（種結晶密度）の関係を Fig. 4.18 に示している。径が小さいポイントシード上結晶ほど成長層における c面面積割合は低減しているが、それ以上に種結晶密度が低減しており、径の小さいポイントシードにより間隔を狭めることは、結晶平坦化とサファイア剥離性維持の両立に有用であることが明らかになった。

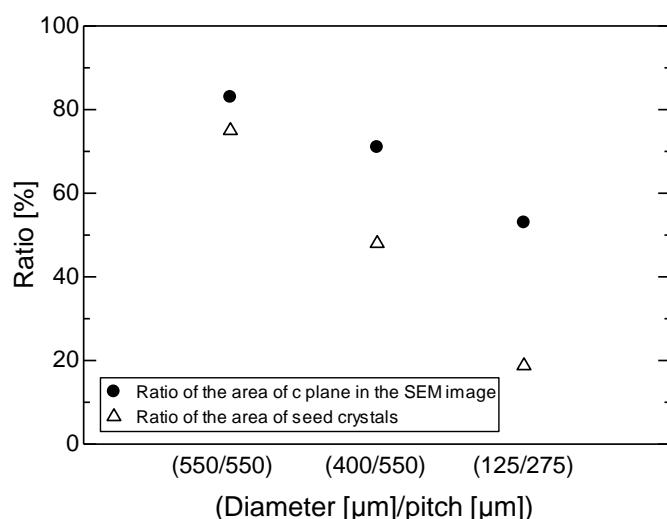


Fig. 4.18 The relationship between point seed patterns and the ratio of two kinds of area: c-plane area in the growth layer and the area of seed crystals.

最後に、Fig. 4.19 にこれまでの結晶における  $c$  面面積割合のポイントシード間隔 (Distance) 依存性を示す。径に関係なく、間隔の狭い結晶ほど  $c$  面面積割合が増加し、平坦性が向上していることが確認された。今後、より径及び間隔の小さいポイントシードを用いることで、 $c$  面面積割合 100%かつサファイア剥離性の高い GaN 結晶の作製が期待できる。

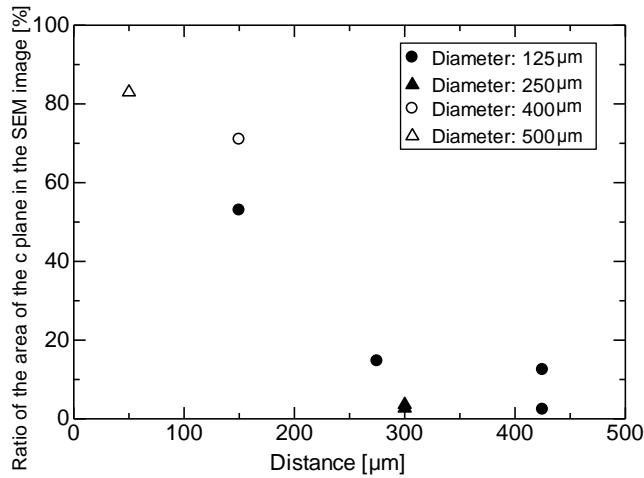


Fig. 4.19 The dependence of the ratio of  $c$ -plane area in the growth layer on the distance between point seeds.

#### 4.3.2 曲率半径のポイントシードパターン依存性

径及び間隔の小さいポイントシードパターン（縮小パターン）を用いることで、サファイアと GaN の接触面積が増大することなく、結晶表面の平坦性が向上することが前節において明らかになった。本節では、縮小パターンにおいて、従来のパターンである径 250  $\mu\text{m}$ ・ピッチ 550  $\mu\text{m}$  のポイントシード上結晶と同等の剥離性を有しているかを調査するため、成長 GaN 結晶における曲率半径のポイントシードパターン依存性を調査した。結晶の成長条件を Table 4.5 に示す。ポイントシードは、口径 2 インチのテンプレートをエッチングすることにより作製した。ポイントシード径 250  $\mu\text{m}$ 、125  $\mu\text{m}$ 、及び 100  $\mu\text{m}$  のポイントシード上成長により得られた GaN 結晶の光学写真像をそれぞれ Fig. 4.20 (a)、(b) 及び (c) に示す。

Table 4.5 Growth conditions of 2-in. GaN crystals with three kinds of point seed pattern.

Temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Pressure [MPa]	Time [h]	Ga ratio [mol%]	C ratio [mol%]	Crucible	Point seeds pattern	
						Diameter [mm]	Pitch [mm]
870	4.0	96	27	0.5	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.25	0.55
870	4.0	96	27	0.5	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.125	0.275
870	4.0	96	27	0.5	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.1	0.22

結晶の成長膜厚は 1.2 ~ 1.9 mm であった。シード径の小さい結晶ほど成長層における平坦性が向上し、着色の少ない結晶が得られた。次に、それぞれの結晶の曲率半径を X 線回折により評価した。ポイントシードパターンと成長層における曲率半径の関係を Fig. 4.21 に示す。ポイントシード径が小さくなるほど、GaN 結晶の曲率半径が増大しており、サファイアの剥離性が向上している事が明らかになった。いずれのポイントシードパターンも径 250  $\mu\text{m}$ 、ピッチ 550  $\mu\text{m}$  パターンの縮小形であるため、ポイントシードの面積割合は同じである。このことから、ポイントシードのトータル面積に比べ、個々のシード面積がサファイアの剥離性により大きく影響することが分かった。以上より、ポイントシード上成長において、径 250  $\mu\text{m}$ 、ピッチ 550  $\mu\text{m}$  であるポイントシードの縮小形を種結晶として用いることは、GaN 結晶の平坦化及び低反り化に有用である事が明らかになった。

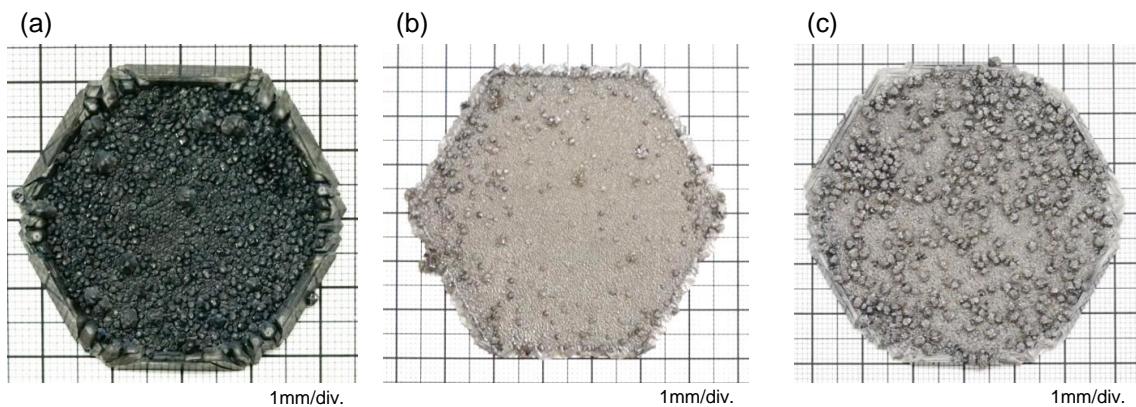


Fig. 4.20 Optical photo images of the as-grown GaN crystals grown on point seeds with (a) 250- $\mu\text{m}$ , (b) 125- $\mu\text{m}$ , and (c) 100- $\mu\text{m}$  diameter.

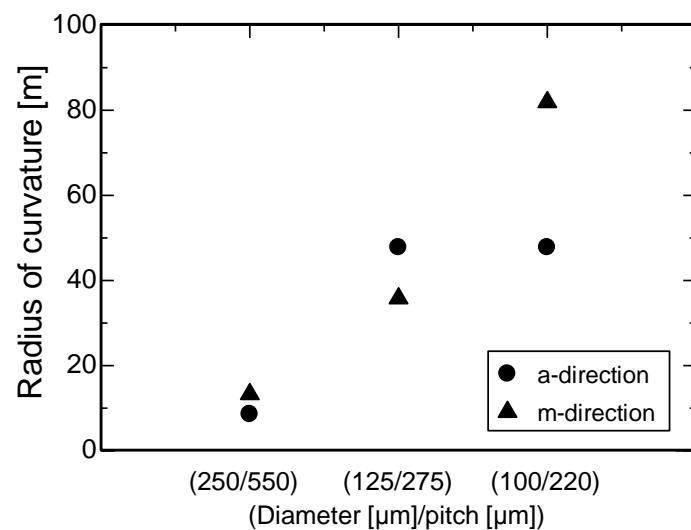


Fig. 4.21 The relationship between the radius of curvature of GaN crystals grown on point seeds.

現在では、本技術により Fig. 4.22 に示すような 4 インチ及び 6 インチの自立 GaN 結晶作製に成功している。

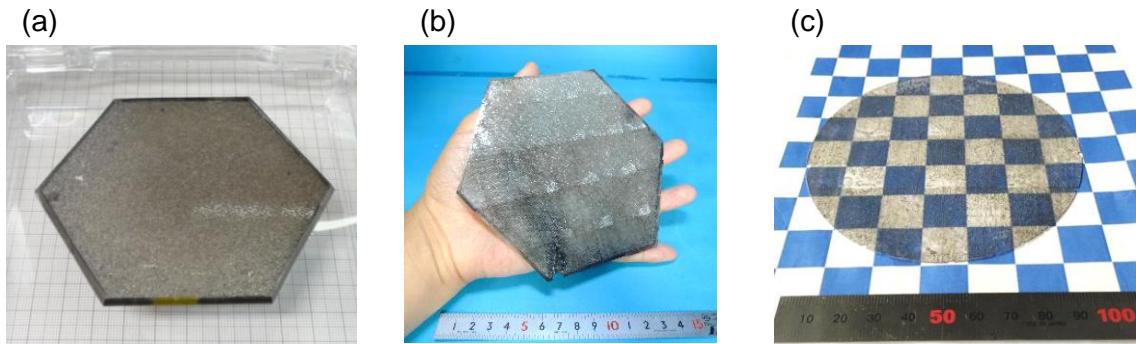


Fig. 4.22 Typical optical photo images of the as-grown (a) 4-inch GaN wafer and (b) 6-inch GaN wafer before the surface polishing and (c) the optical image of the 4-inch GaN wafer after CMP on the surface.

#### 4.4まとめ

本章では、GaN 結晶の低転位化及び低反り化を目指し、ポイントシードパターン及び GaN 成長膜厚の検討を行った。ポイントシードから伝播する転位を抑制するためには、成長過程において c 面が収束するモードで成長することが有用であると分かった。c 面が収束する過程において、エッジ成長の c 面中央における会合が促進され、転位が c 中央領域に集約されるためであると考えられる。結晶の結合界面において発生する転位を抑制するためには、結晶の結合方位を a 軸方向にすることが有用であると分かった。a 軸方向で結晶が結合した場合においては、結合界面において m 方向に  $\{10\bar{1}1\}$  面が新たに形成され、転位はその  $\{10\bar{1}1\}$  面上を伝播するために、表面に伝播しなくなると考えられる。CL 像において結合界面に暗線が見られたが、これは酸素不純物濃度が高くなっているためであると考えられる。次に、結晶の曲率半径の成長膜厚依存性を調査した。成長膜厚を増加させるほど、反りの小さい GaN 結晶が得られることが分かった。これは、成長膜厚が増大することで GaN 層を歪ませるのに必要な断面二次モーメントが増加し、冷却過程初期における反りの小さい状態で、GaN 結晶がサファイアから剥離したためであると考えられる。最後に結晶の平坦化を目指し、表面モルフォロジーのポイントシードパターン依存性を調査した。ポイントシード間隔を狭めるほど、結晶の平坦性が向上することが分かった。これは、間隔を狭めることで結晶が結合した際に結晶間に形成される溝 (V 溝) 深さが低減し、窒素原料が結晶間に十分供給されるためであると考えられる。しかし、ポイントシード間隔を狭めることで、サファイアに対するポイントシードの面積割合が増加し、サファイアの剥離性を低下させてしまう。そこで、間隔を小さくするのと同時に、径も小さくした縮小系パターンを用い

ることで、曲率半径 50 m 以上の結晶が得られ、成長層表面における平坦性と低反り化を実現した。径を小さくすることにより、c 面の収束も促進され低転位化も促進されると考えられる。以上から、低転位化、低反り化及び平坦化を両立させるためには、径 250  $\mu\text{m}$ 、ピッチ 550  $\mu\text{m}$  であるポイントシードの縮小形パターンを種結晶として用いることが有用であると結論付けた。

## 参考文献

- [1] P. Perlin, G. Franssen, J. Szeszko, R. Czernecki, G. Targowski, M. Ryśko, S. Grzanka, G. Nowak, E. Litwin-Staszewska, R. Piotrkowski, M. Leszczyński, B. Łucznik, I. Grzegory, R. Jakiela, M. Albrecht, and T. Suski: *Phys. Stat. Sol. A* **206** (2009) 1130.
- [2] F. Kawamura, M. Morishita, M. Tanpo, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 3946.
- [3] T. Kawamura, H. Imabayashi, Y. Yamada, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, and Y. Morikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 08JA04.
- [4] 中井 善一 編著: *材料力学* (2013) p. 70.
- [5] K. Hiramatsu, T. Detchprohm and I. Akasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 1528.



# 第5章 Na フラックスポイントシード法により作製した低反り GaN ウエハ上への HVPE ホモエピタキシャル成長

## 5.1 はじめに

前章では、Na フラックス法を用いることで、低転位（転位密度： $10^2 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ）かつ反りの小さい（曲率半径 $> 100 \text{ m}$ ）ウエハが作製可能であることが明らかになった。今後、GaN ウエハを光・電子デバイス分野へ応用し、世の中に普及するためには、ウエハ 1 枚当たりの製作コストを低減する必要がある。低コスト化の手法としては、Fig. 5.1 に示すように GaN ウエハを c 軸方向に長尺化した後、スライスする事により 1 度の成長で得られる GaN ウエハ枚数を増大する方法が挙げられる。Na フラックス法による GaN ウエハの長尺化は、様々な手法で行われてきたが[1]、Table 5.1 に示すように成長速度が遅い（ $30 \mu\text{m}/\text{h}$  程度）或いは添加物によるキャリア濃度（n 型）の制御が困難であるといった理由から、成長速度の比較的速い HVPE 法（ $1000 \mu\text{m}/\text{h}$  程度）や OVPE 法といった気相成長法による長尺化が現状優位である。そこで、本研究では Na フラックスポイントシードで作製したウエハを種結晶とし HVPE 法で成長することにより長尺化を試みた。

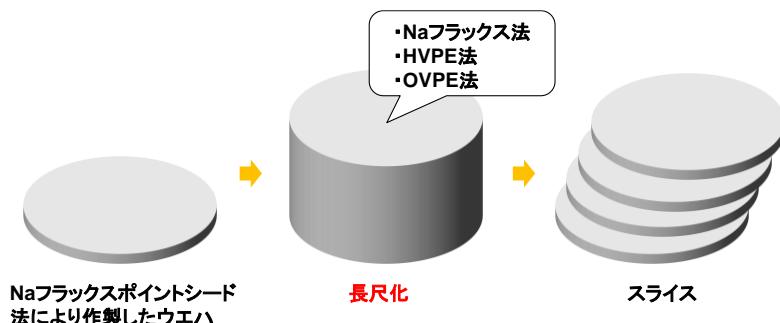


Fig. 5.1 Schematic drawing of the bulk growth and the slice process for the mass production.

Table 5.1 Comparison of GaN growth method for fabrication of the bulk GaN.

成長方法	成長速度	キャリア密度制御(n 型)
Na フラックス法	$30 \mu\text{m}/\text{h}$	Ge ドーピングにより可能 (研究段階)
<b>HVPE 法</b>	<b><math>1000 \mu\text{m}/\text{h}</math></b>	<b>Si ドーピングにより可能</b>
OVPE 法	$200 \mu\text{m}/\text{h}$	研究段階

## 5.2 Na フラックスポイントシード法で作製したウェハ上の HVPE 成長

### 5.2.1 HVPE 成長層における転位密度評価

Na フラックス法で作製した低転位 GaN ウエハ（種結晶）上に HVPE 法によりホモエピタキシャル成長を行う際には、転位を増加させないことが重要である。本節では、Na フラックス法で作製した GaN ウエハ表面を CMP 処理した後、HVPE 成長を行い成長層における転位密度評価を行った。Table 5.2 に HVPE 成長条件を示す。種結晶として、ポイントシード法における  $m$  方向結合により得られた GaN 結晶を用いた。成長には第二章において述べた HVPE 成長装置を用いた。Fig. 5.2 (a) 及び (b) に、HVPE 成長前（種結晶）及び成長後の結晶 SEM 像をそれぞれ示す。4 つの SEM 像を貼り合わせることで結晶全体像を作成した。Na フラックス成長で得られた結晶の SEM 像では、ポイントシードから成長した個々の結晶が、コントラストから明瞭に観察されたのに対し、HVPE 成長後はコントラストが消滅し、均一な表面になっている事が明らかになった。成長前後における SEM コントラストの変化については、 $\{10\bar{1}1\}$  面領域における酸素不純物が影響していると考えているが、5.3.3 節において詳しく考察している

Table 5.2 Growth condition of HVPE

Temperature [°C]	Growth rate [μm/h]	Growth period [h]	Thickness [μm]	V/III ratio	Carrier gas	Dopant
1050	80	1	80	20	N <sub>2</sub>	None

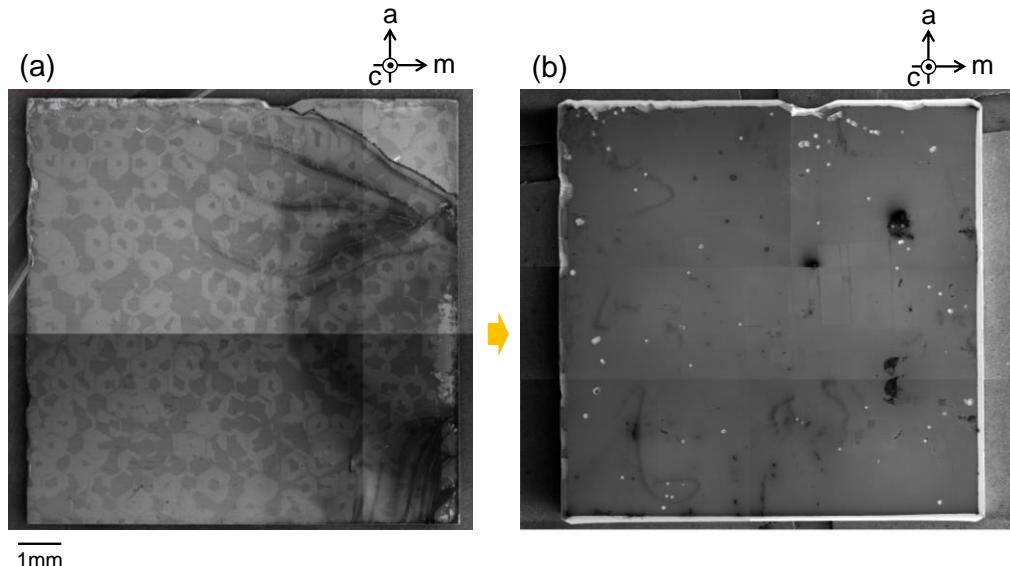


Fig. 5.2 SEM images of (a) the Na-flux GaN wafer and (b) the HVPE layer after the growth on the Na-flux GaN seed.

次に、成長後の GaN 結晶表面における転位密度をアルカリ融液エッチングにより出現したエッチピットの密度より評価した。得られた結晶を  $450^{\circ}\text{C}$  の KOH-NaOH 融液に 20 分浸漬し、エッチングした後、SEM によりエッチピット分布を観察した。エッチング後の HVPE 成長層 SEM 像 (Fig. 5.3 (a) に示す) より、六角形 (1 辺の長さが  $400 \mu\text{m}$  程度) 状の白いコントラストが見られた。この六角形の一辺における拡大 SEM 像 (Fig. 5.3 (b)) より、白いコントラストがエッチピットの集合体であることが分かった。また、このエッチピットの帶で形成された六角形の中央領域 (Fig. 5.3 (c)) においてもエッチピットが数個見られた。これらのピット分布は 3 章で述べた Na フラックスポイントシード上ウエハで見られる転位分布に一致しており、Fig. 5.3 (d) に示す Na-flux 種結晶の模式図の様に、それぞれのエッチピットの下は Na-flux 種結晶における結合界面領域及びポイントシード直上領域 (3.2 節及び 3.3 節参照) に相当することから、各領域に存在していた転位が HVPE 層に伝播したものと考えられる。ピットの集合体で形成された六角形の一辺の長さに関しても、ピッチ (中心間距離) を  $550 \mu\text{m}$  とし、三角格子状に配置したポイントシードから理想的に結合成長した結晶の界面形状 (一辺が  $320 \mu\text{m}$  の六角形) とほぼ一致している事が分かった。しかし、結合界面近傍の試料表面上におけるエッチピット分布に着目すると、Na フラックス結晶中において 1 列であったピット列が、HVPE 成長層では帯状のエッチピット集合体となり、HVPE 成長後においてエッチピットが増加している事が明らかになった。

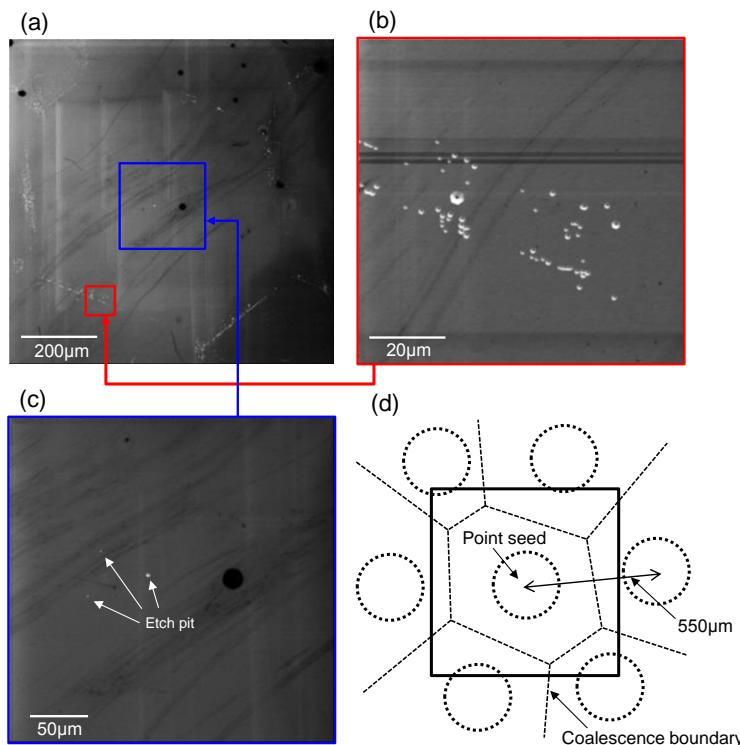


Fig. 5.3 (a) The SEM image at a low magnification; high magnification SEM images (b) around the coalescence boundary and (c) the area above a point seed. (d) Schematic drawing about the configuration of the point seeds are shown in (c).

結合界面近傍のピットが正六角形状に配列していない要因としては、成長の過程で窒素濃度の不均一から成長速度に異方性が生じ、結合界面の位置にずれが生じたためであると考えられる。結合界面近傍において、種結晶に比較しピットの増加が見られない領域も存在したが、増加した領域でのエッチピット密度は、 $1.1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  であった。結合界面領域のピットに関しては次節で精密に TEM 観察を行っており、結晶結合界面における転位が HVPE 成長中に増加した原因についても TEM 観察結果と合わせ 5.6 節において考察している。以上の結果より、Na フラックス結合成長法で得られた GaN 結晶を HVPE 成長する際には、結合界面上の成長において新たに転位が発生する領域も見られたが、その他の領域においては、種結晶中に存在した転位は増減なく伝播し、種結晶と同様に  $100 \mu\text{m}$  角以上の広範囲において無転位領域が存在する事も明らかになった。

### 5.2.2 HVPE 成長層における転位の成分調査

前節において、アルカリ融液によるエッチピット評価により、HVPE 層における転位密度評価を行った。HVPE 成長層において、数種類のサイズのエッチピットが見られたため、本節では各エッチピット下に存在する転位の成分を TEM 観察により評価した。成分を評価したエッチピット像を Fig. 5.4 に、各エッチピット下における断面 TEM 像を Fig. 5.5 に示す。

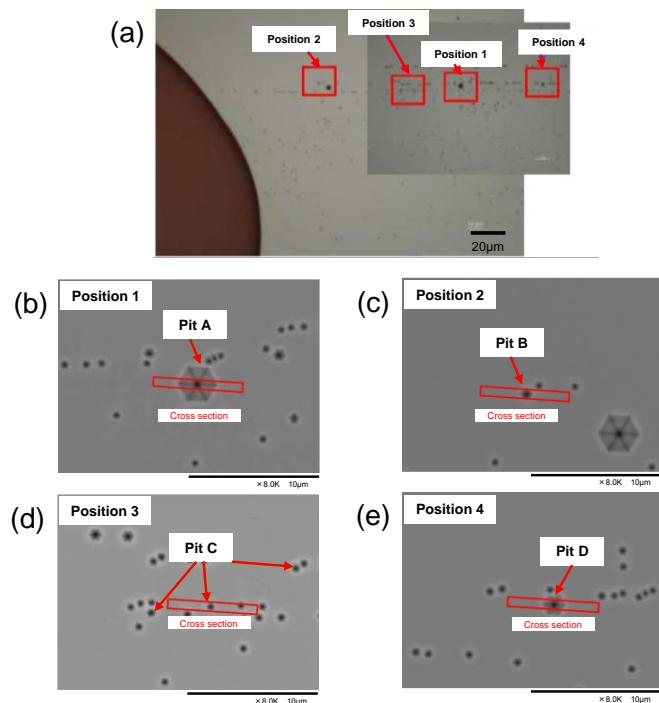


Fig. 5.4 (a) Optical microscope image around the m-direction coalescence boundary and the SEM images of (b) position 1, (c) position 2, (d) position 3, and (e) position 4 shown in (a). Red rectangles in the figure indicate the location, in which samples for TEM observation were removed using FIB.

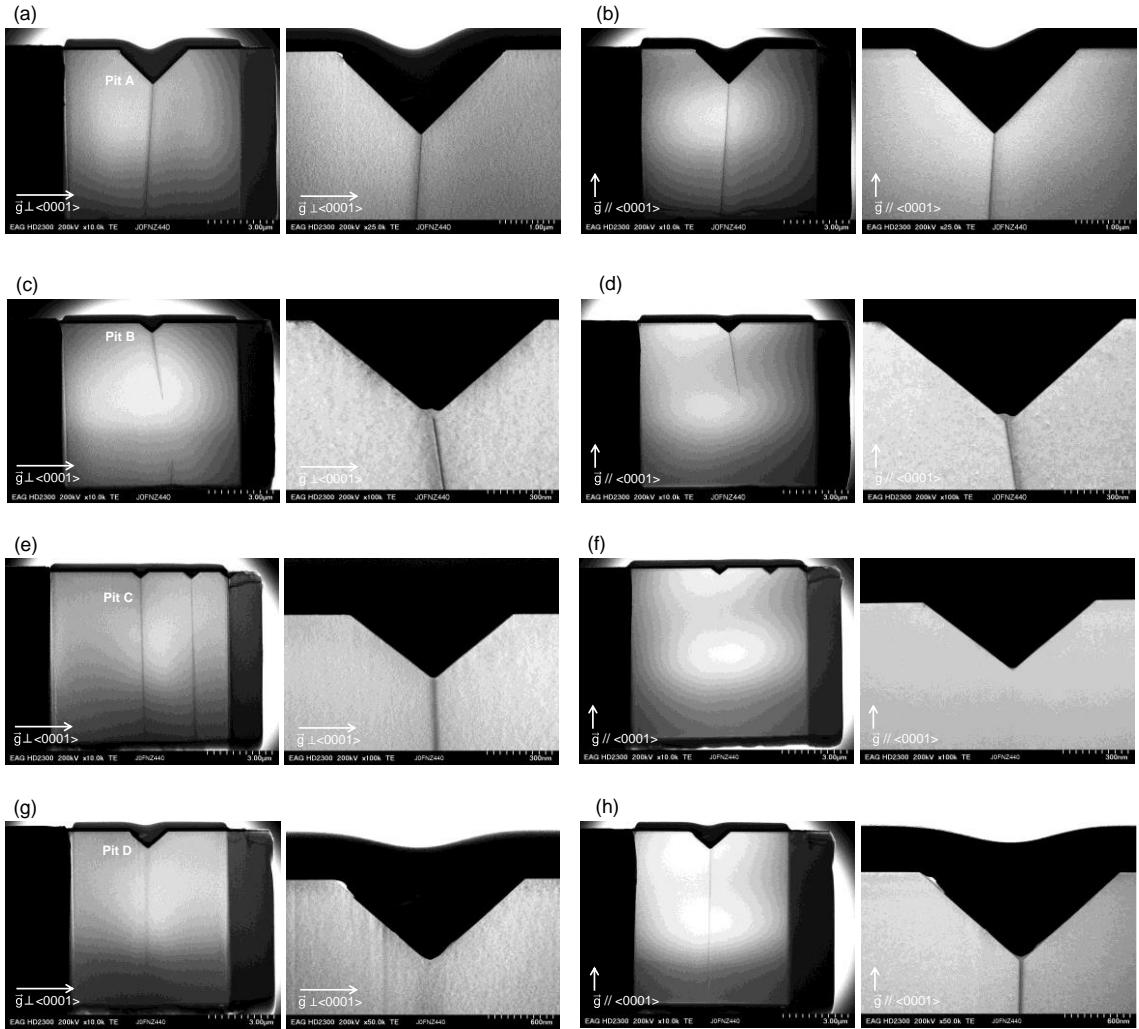


Fig. 5.5 TEM images and the magnification images under the pit A in the position 1, whose diffraction vector are (a) perpendicular to the c-axis and (b) parallel to the c-axis; (c) and (d) also show those under the pit B in the position 2; (e) and (f) also show those under the pit C in the position 3; (g) and (h) also show these under the pit D in the position 4.

Fig. 5.4 に示すように、A、B、C、D の 4 種類のピットが見られ、そのサイズはそれぞれ約 3.2  $\mu\text{m}$ 、1.2  $\mu\text{m}$ 、0.9  $\mu\text{m}$ 、1.7  $\mu\text{m}$  であった。最もサイズの大きいピット A 下に存在する転位は、Fig. 5.4 (a) 及び (b) より、c 軸に平行及び垂直両方の回折ベクトルにおいて観察されたことから混合転位である事が分かった (付録 A.3 参照)。ピット B についても同様に、Fig. 5.4 (c) 及び (d) より、混合転位であることが分かった。ピット C については、c 軸垂直の回折ベクトルでは転位が見られたが (Fig. 5.5 (e))、c 軸平行の回折ベクトルでは消滅したことから (Fig. 4.5 (f))、刃状転位であることが明らかになった。ピット D

については、c 軸垂直の回折ベクトルでは消滅し (Fig. 5.5 (g))、c 軸平行の回折ベクトルでは観察できたことから (Fig. 5.5 (h))、螺旋転位であることが明らかになった。5.2.1 節で述べた、結合界面近傍において帶状に増加したピットは、ピット C に相当し、主に刃状転位が増加している事が明らかになった。HVPE 成長後において結合界面近傍で刃状転位が増大した理由については、5.6 節で考察している。エッチピットの存在しない領域においては、転位は観察されず、結合界面近傍以外の領域において転位の増大は見られないことを確認した。

### 5.2.3 HVPE 成長層後の曲率半径・クラック評価

前節において、結晶結合界面近傍以外の領域では HVPE 成長後も転位は増加しないことが明らかになった。本節では HVPE 厚膜成長後の結晶の曲率半径及びクラックを測定し、HVPE で厚膜成長した際の反りの増減、及びクラックの発生有無の検証を行った。HVPE 成長条件を Table 5.3 に、得られた結晶の成長膜厚と曲率半径の関係を Fig. 5.6 に示す。HVPE 成長膜厚が増加するに伴い、Concave (+c 軸方向へ凸) 方向の反りが増加した。また、成長膜厚 500  $\mu\text{m}$  の結晶裏面 (-c 面) を微分干渉顕微鏡により観察した結果、種結晶である Na フラックス結晶中にクラックが多数みられた。

Table 5.3 HVPE growth condition

Temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Growth rate [ $\mu\text{m}/\text{h}$ ]	Growth period [h]	Thickness [ $\mu\text{m}$ ]	V/III ratio	Carrier gas	Dopant
1050	80 - 200	1 - 3	80 - 500	20	$\text{N}_2$	None

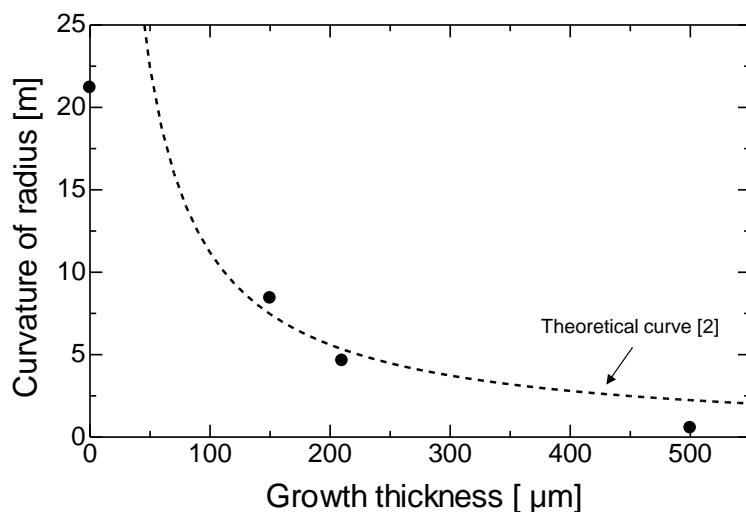


Fig. 5.6 Dependence of the radius of curvature of the GaN crystal after the HVPE growth on growth thickness

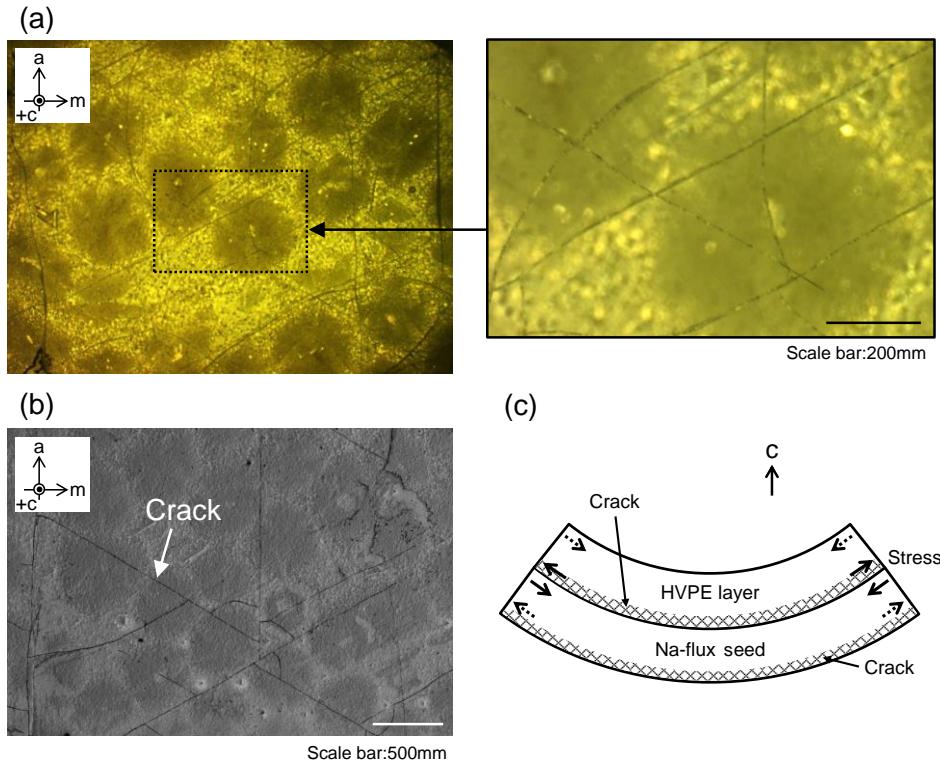


Fig 5.7 (a) Optical microscope image with the magnification image of the interface between HVPE layer and Na-flux seed, which shows cracks in HVPE GaN layer, and (b) SEM image of the backside of the Na-flux seed, which also shows cracks. (c) Schematic drawing showing the location of cracks and the wafer bending by the thermal stress.

微分干渉顕微鏡及びSEMにより観察したクラック像をFig. 5.7 (a) 及び (b) に、クラック発生箇所の模式図をFig. 5.7 (c) に示す。クラックの発生箇所がHVPE層の種結晶側及び種結晶裏面であることに加え、結晶全体の反りがConcave状であることから、種結晶表面は圧縮応力、裏面は引っ張り応力を受けていると予想できる。ある基板上の薄膜成長において内部応力 $P$ が薄膜・基板間に加わり、曲率半径 $R$ の反りが生じることがStoneyによつて報告されている[2]。曲率半径 $R$ は薄膜の成長膜厚 $t_{\text{Growth}}$ に依存し、下記の式(5.1)で表すことができる。下記の式において、 $E_s$ 及び $\nu_s$ はそれぞれ基板のヤング率及びポワソン比、 $t_{\text{Substrate}}$ は基板の膜厚である。 $t_{\text{Substrate}}$ を500 μm、 $E_s$ 及び $\nu_s$ をそれぞれ136 GPa、0.33とし[3]、内部応力を7.00 kPaとしてFig. 5.6において理論曲線を描いた。成長膜厚の増加に伴い、曲率半径が減少する傾向は一致していたが、実験結果とのずれが見られる。これは、下記の式(5.1)が基板の膜厚 $t_{\text{Substrate}}$  << 成長膜厚 $t_{\text{Growth}}$ の場合に正確であり、今回の条件においては、膜厚が基板と成長層で近いためであると考えられる。

$$R = \frac{t_{\text{Substrate}}^2}{6Pt_{\text{Growth}}} \times \frac{E_s}{1-\nu_s} \quad (5.1)$$

次に、内部応力の要因について考察する。本クラックの発生様式及び膜厚依存性を有する点は、Ito らによって報告されている GaN 結晶上の AlGaN 成長における格子緩和によって発生したクラックに類似している[4]。GaN 上の AlGaN 成長の場合においては、AlGaN の格子定数が GaN に比較し小さいため、格子不整合が発生し AlGaN 層は、引っ張り歪を受けた状態で成長する。その結果、ある臨界膜厚を越えると格子緩和が始まり、転位やクラックが発生と報告されている[5]。本実験の場合、Na-flux GaN 結晶上の HVPE GaN 成長であり、本来格子不整合は無いはずである。しかし、アモナーサーマル法で作製した不純物や点欠陥の多い GaN 結晶上に HVPE 成長した際も、反りが増加し、クラックが発生すると Sochacki らによって報告されている[6]。つまり、ホモエピタキシャル成長であっても、成長方法の違いによって点欠陥密度が異なる結果、格子定数が異なり、格子不整合が発生すると考えられる。今回の Na フラックス結晶上に HVPE 成長を行った際には、種結晶である Na フラックス結晶裏面にクラックが発生しており、HVPE 成長層は Fig. 5.7 (c) に示す様に引っ張り歪を受け、Concave 状の反りが生じたと考えらえる。格子不整合により発生した反り量の妥当性については、5.6 節において述べる。以上より、Na フラックス結晶の格子定数が HVPE 結晶の格子定数より大きいと予想される。そこで、次節では各結晶の格子定数及び不純物量の調査を行った上で、反り及びクラック原因の検証を行った。

### 5.3 ポイントシード上結晶の各成長セクターにおける酸素不純物濃度と格子定数の関係

#### 5.3.1 Na フラックスポイントシード上結晶の格子定数評価

Na フラックスポイントシード法で成長した結晶の格子定数が HVPE 結晶に比べ大きいことが前節で示唆された。本節では、Na フラックスポイントシード法及び HVPE 法により作製された結晶の格子定数を X 線回折により測定した。測定条件及び測定結果を Table 5.4 及び Table 5.5 に示す。本節では、スポットサイズが 1.3 mm×1.6 mm 程度の X 線（X 線回折装置：Rigaku Smart lab）を用い、ミリ単位の広範囲領域における格子定数測定を行った。X 線のフットプリントを考慮し、c 軸格子定数を算出する際には、(0002)、(0004)、及び (0006) 回折から、X 線入射角  $\omega$  を  $0^\circ$  と仮定した場合のブラッギング角を外挿法で算出した[7]。a 軸格子定数を算出する際には、入射角が  $0^\circ$  に最も近くなる  $(10\bar{1}5)$  回折を用いた。測定方法の詳細は付録 A.1.4 に示している。

下記の測定結果より、c 軸及び a 軸格子定数を算出した結果、それぞれ 5.1827 Å 及び 3.1974 Å と HVPE 結晶に比較し Na フラックス結晶の格子定数、特に a 軸格子定数が大きくなっている事が明らかになった。以上の事から、5.2 節において HVPE 成長時に、反りが増加及びクラックが発生した要因は、格子不整合である事が確認された。X 線回折により測定した格子定数差が結晶間で存在する場合、Fig. 5.6 で示した結晶の反り量が妥当であるかについては、5.4 節で考察している。

Table 5.4 Condition of the measurements of the lattice constant.

Lattice	Instruments	current [mA]	Voltage [kV]	Diffraction plane	Slit size [mm]
c-axis	Smart lab	30	40	(002),(004),(006)	$1.3 \times 1.6$
a-axis	Smart lab	30	40	(105)	$1.3 \times 1.6$

Table 5.5 XRC peak angles and lattice constants of both Na-flux and HVPE GaN crystals

Growth method	Diffraction plane	Bragg angle $\theta_{\text{Bragg}}$ [deg]	Distance between lattice planes [Å]	Lattice constant (c-axis) [Å]	Lattice constant (a-axis) [Å]
Na-flux GaN on point seeds	(0002)	34.5842	2.5915		
	(0004)	72.9616	1.2956	5.1827	3.1974
	(0006)	126.1432	0.8640		
	(10̄15)	105.0276	0.9708		
HVPE GaN	(0002)	34.5916	2.5909		
	(0004)	72.9409	1.2959	5.1844	3.1885
	(0006)	126.1254	0.8640		
	(10̄15)	105.0364	0.9707		

次に、Na フラックス結晶の格子定数が HVPE 結晶に比較して大きくなっている原因について言及する。1つのポイントシード上に成長した結晶は Fig. 5.4 (a) に示すように c 面成長セクター、 $\{10\bar{1}2\}$  面成長セクター及び $\{10\bar{1}1\}$  面成長セクターにより構成されている。各成長領域の $(30\bar{3}0)$  面間隔を軌道放射光 X 線マイクロビームによる逆格子マッピングで測定した結果（測定した結晶像と測定位置を Fig. 5.8 (b) に示す）は、兵庫県大学松井・津坂グループによって報告されている[8,9]。GaN 結晶の六回対称性から $(30\bar{3}0)$  面間隔から式 (5.2) に示す計算式で a 軸格子定数を計算することが可能である。兵庫県立大学の測定結果及びその結果を基に計算した a 軸格子定数の値を Table 5.6 に示している。測定系から算出した有効数字は小数点以下 6 術までであると報告されている[9]。測定点①、②の構成面に関しては、c 面或は $\{10\bar{1}2\}$  面の両方が含まれている可能性がある。 $\{10\bar{1}1\}$  面成長セクターにおける a 軸格子定数が、c 面或は $\{10\bar{1}2\}$  面成長セクターに比較し拡張しており、ばらつきも見られることが分かる。格子定数のばらつきに関しては、結晶着色（黒色化）と相関がみられ、着色が大きい領域ほど格子定数が大きくなっている事も分かった。以上から、ポイントシード上に Na フラックス法を用いて成長した GaN 結晶の格子定数が、HVPE 法に比較し大きくなっているのは、格子定数の大きい $\{10\bar{1}0\}$  面セクターを有しているためであることが明らかになった。 $\{10\bar{1}0\}$  面セクターが他のセクターに比較し、黒色化が見られ、格子定数が大きい要因は、本セクターにおいて転位がほぼ存在しない（3 章参照）ことから、線欠陥ではなく不純物や空孔といった点欠陥が原因であると考えられる。そこで、

5.3.2 節では、X 線マイクロビームにより格子定数を測定した GaN 結晶 (Fig. 4.8 (b)) を用い、格子定数測定を実施した領域と同じ領域における不純物量を 2 次イオン質量分析法 (SIMS) により測定した。本研究では、Na フラックス法で作製した結晶から以前より検出されていた[10]、酸素不純物に着目した。

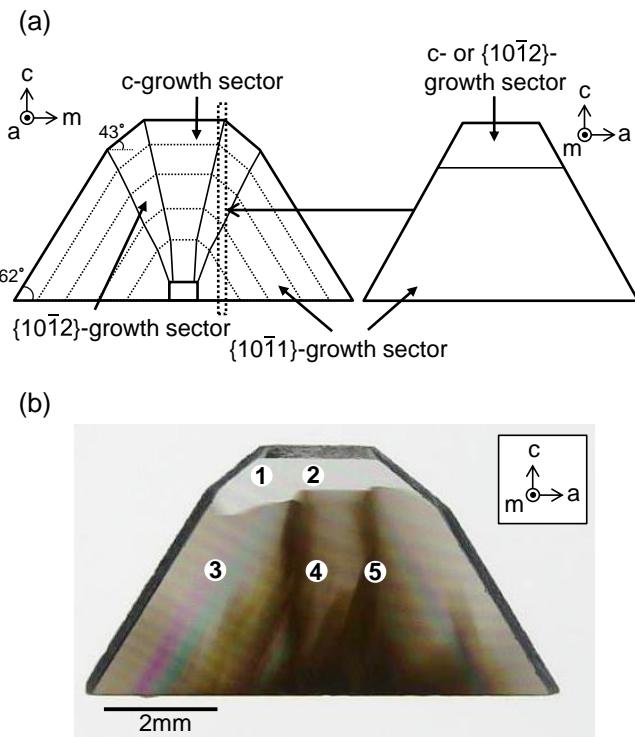


Fig. 5.8 (a) Schematic drawings and (b) the optical photograph image of the GaN crystal grown on a point seed, which consists of c, {10-12}, and {10-11}-growth sector.

$$a_{a-axis} = d_{30\bar{3}0} \times 3 \times \frac{2}{\sqrt{3}} \quad (5.2)$$

Table 5.6 a-Axis lattice constants of the GaN crystal grown on a point seed.

Position	Sector	Distance between lattice planes $d(30\bar{3}0)$ [Å]	Lattice constant [a-axis] [Å]
1	(0001) or {10-12}	0.920289	3.18798
2	(0001) or {10-12}	0.920284	3.18796
3	{10-11}	0.920331	3.18812
4	{10-11}	0.920385	3.18831
5	{10-11}	0.920416	3.18842

### 5.3.2 ポイントシード上結晶の各成長セクターにおける格子定数と酸素濃度の関係

前節において、不純物等による点欠陥が、GaN 結晶の格子定数を拡張する要因である事が示唆された。Na フラックス成長においてその不純物としては、主に坩堝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の溶出が挙げられるが[11]、その中でも格子定数に大きく寄与する不純物としては酸素不純物が挙げられる[12]。そこで、本節では、5.3.1 節において格子定数を測定した 5 点における酸素濃度を、2 次イオン質量分析法 (SIMS) を用い測定した。SIMS 測定条件及び測定結果をそれぞれ Table 5.7 及び Table 5.8 に示す。 $(0001)$  面あるいは  $(10\bar{1}2)$  面の酸素濃度が  $\sim 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$  オーダーであるのに対し、 $\{10\bar{1}1\}$  面セクターの酸素濃度が  $\sim 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$  オーダーと他の面における酸素濃度より高くなっている事が明らかになった。また、 $\{10\bar{1}1\}$  面の酸素濃度には、ばらつきも見られることも分かった。 $\{10\bar{1}1\}$  面においては、格子定数のばらつきも見られ（前節において報告）酸素不純物が格子定数に影響していることを示唆している。そこで、次に格子定数と酸素濃度の関係を調査した。

Table 5.7 Conditions of the SIMS measurements

Spot size	Primary ion	Acceleration energy [keV]	Depth [ $\mu\text{m}$ ]	Detection limit [atoms/ $\text{cm}^3$ ]
150 $\mu\text{m}$ (Diameter)	$\text{Cs}^+$	14.5	1 - 5	$2.0 \times 10^{16}$

Table 5.8 Oxygen concentration in each growth sectors.

Position	Sector	Oxygen concentration [atoms/ $\text{cm}^3$ ] (Average)
1	$(0001)$ or $\{10\bar{1}2\}$	$4.1 \times 10^{17}$
2	$(0001)$ or $\{10\bar{1}2\}$	$4.1 \times 10^{17}$
3	$\{10\bar{1}1\}$	$2.1 \times 10^{19}$
4	$\{10\bar{1}1\}$	$3.6 \times 10^{19}$
5	$\{10\bar{1}1\}$	$4.0 \times 10^{19}$

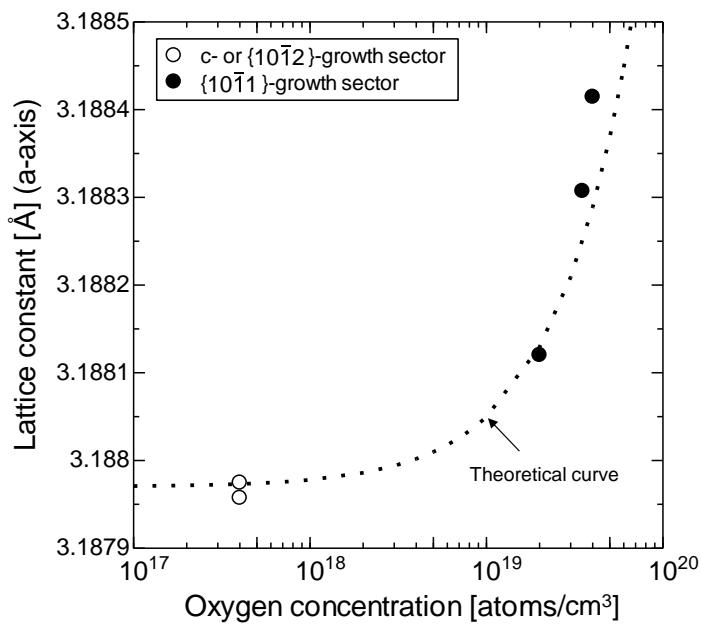


Fig. 5.9 The relationship between oxygen concentrations and the lattice constants (a-axis) of the GaN crystal grown on a point seed. The dotted line indicates the theoretical curve calculated by the first-principle calculation.

酸素濃度及び格子定数を測定した結晶の1~5点 (Fig. 5.6 (b))におけるa軸格子定数と酸素濃度の関係をFig. 5.9に示す。成長セクターが同じであっても、酸素濃度が高いほど格子定数が大きくなる事が明らかになった。第一原理計算によるシミュレーション(窒素サイト位置に酸素が置換で混入と仮定)により得られた、格子定数 $a'$ と酸素濃度 $[O]$  cm<sup>-3</sup>の関係式(5.3)がVan de Walleらによって報告されており[12]、Fig. 5.9において理論曲線として描画した。

$$a' = a_0 \times (1 + 2.5 \times 10^{-24} \times [O]) \quad (5.3)$$

式(5.3)において、 $a_0$ は酸素不純物が無い状態におけるa軸格子定数であることから、c面成長領域における格子定数とした。本研究で実測した値は、シミュレーション値(理論値)にほぼ一致しており、格子定数の変化量が妥当な値であることが明らかになった。ただし、酸素濃度が $4 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上になる測定点では、格子定数が理論値に比べ、少し大きくなっていることが分かった。これは、 $4 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>程度が、窒素サイトに混入しうる酸素濃度の限界値であり、それ以上の濃度の酸素濃度である場合は、格子間に酸素が混入していると予想される。

以上よりNaフラックス法で作製したGaN結晶の格子定数がHVPE法で作製した結晶に比べ大きくなっている原因が、酸素不純物であることが明らかになり、酸素不純物は窒素サイトに置換で入っている可能性が高いことが分かった。次節では、酸素が混入した場合に置いて、格子定数が拡張する理由に関して考察する。

### 5.3.3 酸素不純物により GaN 結晶格子定数が広がる要因の考察

本節では、GaN 結晶中に酸素が混入した際に、格子定数が拡張する理由に関して考察する。結晶中に不純物が存在する場合における、格子の歪みを見積もる際には、その不純物がどのサイトに混入しているのかを考慮する必要がある。GaN 結晶中に酸素原子が取り込まれる状態には、Ga サイト及び N サイトに置換、あるいは格子間位置に混入の三種類が挙げられる。Van de Walle らによれば、フェルミエネルギー及び化学ポテンシャルを考慮した結果、窒素サイトに酸素が置換する状態が安定であると報告されている[12]。実際 Ga-O 結合の長さは、バルク GaN 結晶内部における Ga-N 結合に比較し、0.5%程度大きいだけであり、置換した際の弾性歪も小さいとされている[13]。Wright らの第一原理計算によれば、酸素不純物が GaN 結晶中に存在する場合、Ga サイトに置換あるいは格子間に存在するよりも、Fig. 5.10 に示す様に、窒素サイトに置換で入る状態が安定であると報告されている[14]。特に、Ga-rich (= 窒素 poor) 条件下では、窒素サイトに酸素が入る状態がより一層安定になると報告されている。前節でも考察したが、Na フラックス法は窒素 poor 条件下での成長と考えられるのに加え[15]、酸素濃度と格子定数の関係が、窒素サイトに酸素が置換で混入した際の理論曲線とほぼ一致したことから、酸素は窒素サイトに存在する可能性が極めて高い。Van de Walle らの報告によると、窒素サイトに酸素が混入した際に、格子定数に影響を与える効果としてはサイズ効果[12]、自由電子効果[16]の 2 種類が挙げられている。サイズ効果とは、GaN 結晶中の酸素濃度が大きくなるのに伴い、窒素サイトが全て酸素に置換された六方晶酸化ガリウム構造の格子定数（第一原理計算より算出）に、当該 GaN の格子定数が近づいていくという効果である。酸素濃度がある一定の値を超えるまでは下記のベガード則[17]に基づいた式 (5.4) により、GaN 結晶の格子定数変化量を算出することが可能である。

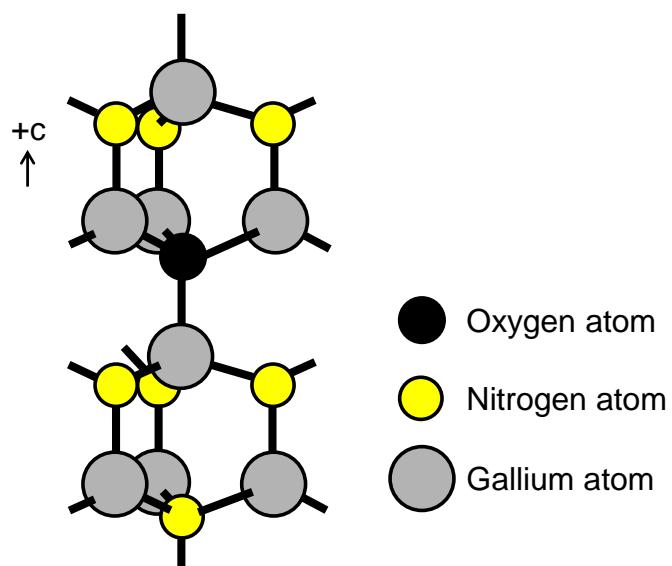


Fig. 5.10 Schematic drawing of oxygen incorporation at the nitrogen site.

$$\Delta a_{GaN} = (a_{Gao} - a_{GaN}) \times \frac{[O]}{4.4 \times 10^{22}} \quad (5.4)$$

$\Delta a_{GaN}$  : サイズ効果による格子定数変化量

$a_{Gao}$  : GaN の窒素サイトを全て酸素で置換した結晶 (酸化ガリウム) の格子定数

$a_{GaN}$  : GaN 結晶格子定数

[O] : 酸素濃度 [atoms/cm<sup>3</sup>]

自由電子効果とは、半導体結晶において過度の n 型ドーピングを行った際に、フェルミ準位が極端に増大するのを抑制するため、結晶がバンドギャップを縮小し、伝導帯のエネルギー準位を下げることでフェルミ準位を基に戻そうとする効果であると Yokota によって報告されている[18]。バンドギャップの縮小が起こる結果、格子定数は増大する。本効果は、昔より Deformation potential として、Si 中の Ge を過剰にドープしたケースが、Bardeen や Shockley によっても報告されている[20]。今回の GaN 結晶窒素サイトにおける酸素の場合、シングルドナーとしての役割を持つため、過剰な酸素混入により自由電子が増大し、同様の自由電子効果が起こっていると考えられる。キャリアが増大していることは、Fig. 5.2 における SEM 像において、{1011} 面セクターでの二次電子量が、c 面セクターに比べて多いことや、3 章の結晶 CL 像に置いて {1011} 面での発光強度が高い点からも説明できる。以上のサイズ効果及び自由電子効果により、窒素サイトに酸素が混入した際に、GaN 結晶の格子定数が大きくなつたと考察した。

## 5.4 Na フラックス c 面 GaN ウエハ上への HVPE 成長

### 5.4.1 HVPE 自立 GaN 上 LPE 結晶による c 面 GaN 結晶の作製

Na フラックス法により c 面で成長した GaN ウエハは、格子定数の拡張が抑制されており、HVPE によるホモエピタキシャル成長に有用であると前節において明らかにした。しかし、ポイントシードから全面 c 面で成長するモードの制御は未だ実現できていない。全面が c 面で構成される GaN 結晶上 HVPE 成長において、反りの増加が抑制されるか検証するためには、Na フラックス法で c 面 GaN 結晶を作製する必要がある。そこで、本節では、Fig. 5.11 に示すように、市販品の HVPE 自立基板上へ (液相エピタキシャル) LPE 成長を行うことで、c 面 GaN 結晶を作製した。

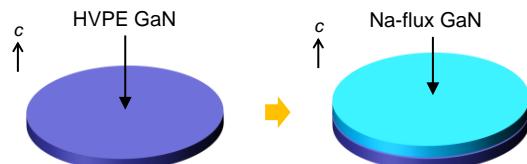


Fig. 5.11 Schematic drawings of the Na-flux growth on freestanding HVPE GaN.

成長条件、成長結晶表面像及び結晶裏面像をそれぞれ Table 5.9、Fig. 5.12 (a)、及び (b) に示す。主に  $c$  面で構成され、着色の少ない結晶が得られた。結晶エッジの領域に関しては、横方向成長の際に  $\{10\bar{1}1\}$  面が形成され、黒色化している。その他にも、Fig. 5.12 (a) において矢印で示している領域に黒色化が見られるが、これらの領域では成長初期段階において、種結晶が溶解していたことが裏面像 (Fig. 5.12 (b)) から分かる。Na フラックス成長層が、種結晶の溶解した領域へ横方向成長した際に、 $\{10\bar{1}1\}$  面が形成され、黒色化したと考えられる。種結晶が部分的に溶解した要因として、添加している炭素により局所的に GaN の溶解度が増大したことが寄与していると予想される。

次に、Na フラックス LPE 成長前後における結晶曲率半径を X 線回折により測定した。HVPE 結晶の曲率半径が 6.7 m の Concave 反りであったのに対し、LPE 成長後は 7.8 m と、曲率半径の減少（悪化）は見られず、改善傾向であった。これは、Fig. 5.13 (a) に示す様に、市販品の HVPE 結晶が Concave 状の反りを有しており、表面の格子定数 (HVPE surface) が真の HVPE 格子定数に比較し小さくなっていたことが寄与していると考えられる。Na フラックス法で作製した  $c$  面結晶の格子定数は HVPE 結晶と同等である。そのため、Na フラックス成長の過程において、Fig. 5.13 (b) に示すように、本来の格子定数に戻す方向に応力（界面では Na フラックス層は圧縮応力を受ける）が発生し、曲率半径が増加（改善）したと考えられる。

Table 5.9 Condition of HVPE growth on LPE crystals.

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Growth period [h]	Ga ratio [mol%]	C ratio [mol%]	Crucible
870	3.0	96	30	0.5	$\text{Al}_2\text{O}_3$

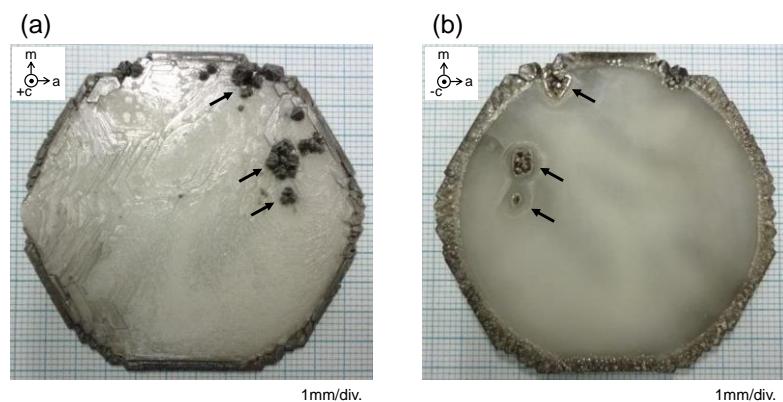


Fig. 5.12 Photographs of the (a) surface and (b) backside of the GaN crystal grown by the Na-flux method on a freestanding HVPE GaN crystal.

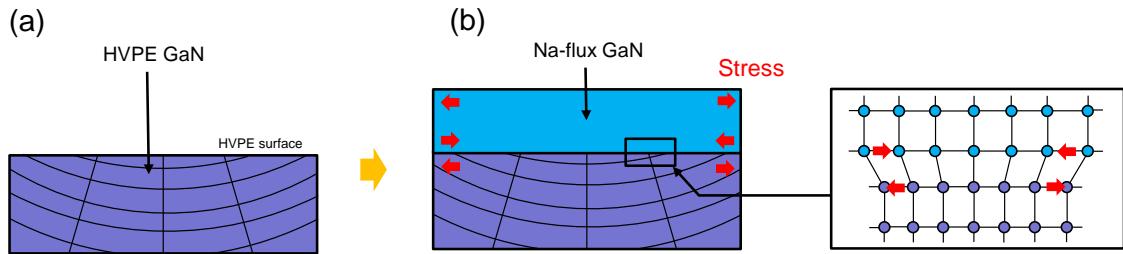


Fig. 5.13 Schematic drawings of (a) the bending of the lattice in a HVPE GaN crystal and (b) the stress in the crystal after the Na-flux growth. Inset in (b) shows schematic drawing of the lattice strain at the interface between two crystals.

#### 5.4.2 Na フラックス法で作製したc面結晶上へのHVPE成長

本節では、前節において得られたc面GaN結晶表面をCMP処理した後、HVPEにより再成長を行った。HVPE成長膜厚は600μmとした。CMP後及びHVPE成長後の結晶像（光学写真像）をそれぞれFig. 5.14 (a) 及び (b) に示している。全面において透明性が高く、クラックのない結晶が得られた。次に、HVPE成長前後の曲率半径変化をX線回折測定により評価した。HVPE成長前には、7.8mであった曲率半径が成長後において9.7mと反りの悪化は見られず改善傾向であり、前節におけるHVPE結晶上LPE成長での曲率半径変化と同様の傾向を示していた。これは、5.3.2節で述べたように、Na フラックス法においてc面成長で作製したGaN結晶は、酸素不純物量が小さく、格子定数の拡張が抑制された結果、HVPE結晶と格子不整合が軽減したためであると考えられる。以上の事から、Na フラックス法においてc面成長で作製した結晶上にHVPE成長することは、クラックの発生や反りの増加も無く、長尺化成長に有用であることが明らかになった。また、格子定数差の無いホモエピタキシャル成長時においては、シード結晶が反りを有していたとしても、成長する過程で反りは改善されていくことが明らかになった。これには、反りの影響でひずみを有している種結晶表面の格子定数に対し、HVPE成長する過程で、真の格子定数に戻る方向への応力が加わり、結晶全体が格子反りの小さくなる方向へ変形したことが寄与していると考えられる。

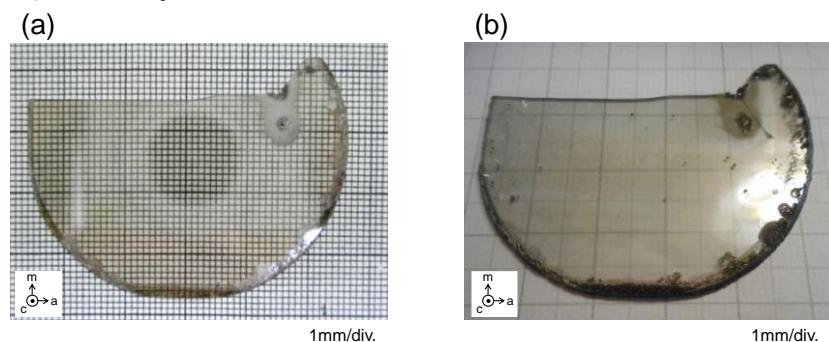


Fig. 5.14 Optical photo images of (a) the Na-flux GaN wafer after the CMP process before the HVPE growth and (b) the as-grown GaN wafer after the HVPE growth.

### 5.4.3 LPE 結晶上 HVPE 結晶における転位成分評価

本節では、前節で作製した HVPE 結晶中の転位の成分を TEM 像より調査した。転位の存在位置を特定するため、アルカリ融液エッチングによるエッチピット出しを行った。アルカリ融液エッチング後の表面 SEM 像を Fig. 5.15 に示す。HVPE 結晶表面に見られるエッチピットは、4.3  $\mu\text{m}$ 、2.7  $\mu\text{m}$ 、1.8  $\mu\text{m}$  及び 1.5  $\mu\text{m}$  の 4 種類サイズに分類できることが分かった。エッチピットが 4 種類のサイズに分かれる要因としては、ひずみ量の異なる転位が 4 種類存在し、ひずみ量と相関のあるエッチング速度も 4 種類にわかれていたためであると考えられる。エッチピットサイズの大きいものからピット A, B, C 及び D とした。エッチピット近傍から FIB により TEM 試料を切り出し、c 軸に平行及び垂直方向の回折ベクトルにより TEM 観察を行った。各エッチピット下における断面 TEM 像を Fig. 5.16 に示す。最もサイズの大きいピット A 下に存在する転位は、Fig. 5.16 (a) 及び (b) より、c 軸に平行及び垂直両方の回折ベクトルにおいて観察されたことから混合転位であると分かった。ピット B、C についても同様に、それぞれ Fig. 5.16 (c) 及び (d)、Fig. 5.16 (e) 及び (f) より、混合転位であると分かった。ピット D については、c 軸に垂直の回折ベクトルでは転位が検出されたが (Fig. 5.16 (g))、c 軸平行の回折ベクトルでは消滅したために (Fig. 5.16 (h))、刃状転位であることが明らかになった。以上から、LPE 結晶上に成長した HVPE 結晶中には、螺旋転位が存在しないことが明らかになった。螺旋転位が存在しない要因としては、LPE 結晶中に螺旋転位が無いことが挙げられる。近年の研究で、Na フラックス法成長初期段階においては、窒素が未飽和状態であることからメルトバックが生じ、螺旋転位が選択的にエッチングされる結果、成長層に伝播しないと報告されている[17]。

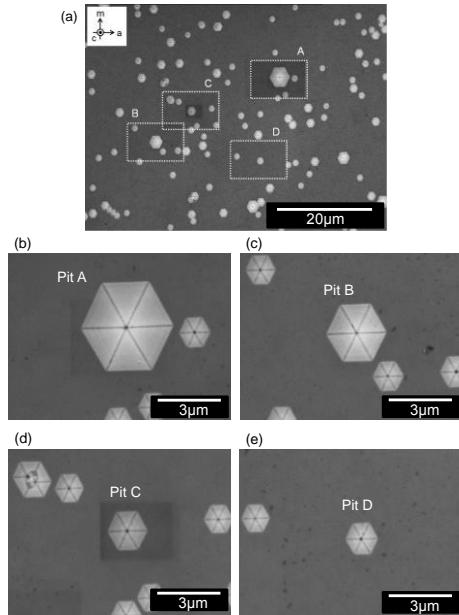


Fig. 5.15 (a) SEM images of the surface of HVPE crystal grown on the LPE crystal after the wet etching with KOH-NaOH melt, showing etch pits with four kinds of size: Pit A, B, C, and D are shown in (b), (c), (d), and (e), respectively..

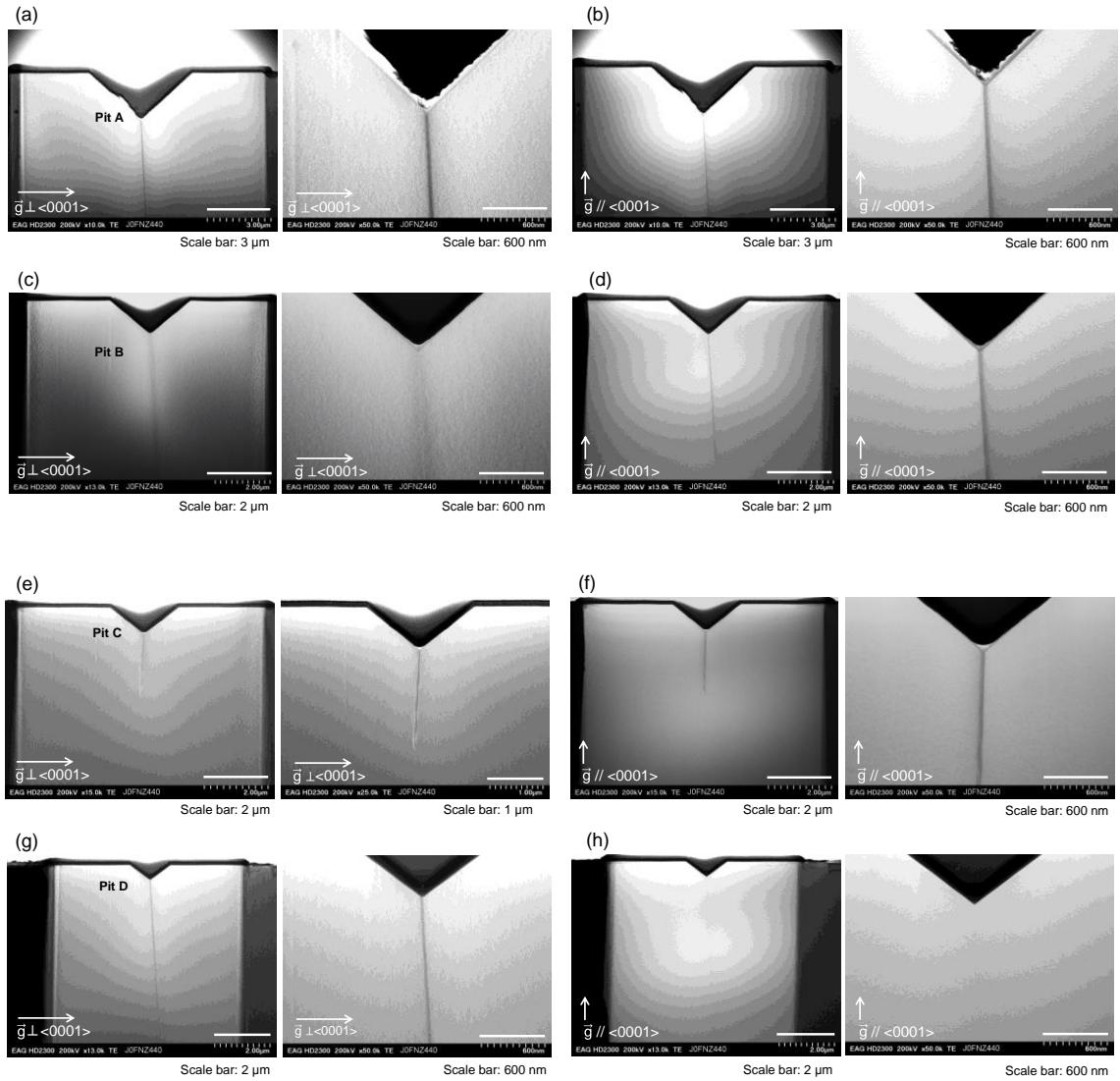


Fig. 5.16 TEM images and the magnification image under the pit A in Fig. 5.15(b), whose diffraction vector is (a) perpendicular to the c-axis and (b) parallel to the c-axis; (c) and (d) also show these under the pit B in Fig. 5.15(c); (e) and (f) show these under the pit C in Fig. 5.15(d); (g) and (h) show these under the pit D in Fig. 5.15(e).

## 5.5 高温成長による結晶中酸素濃度の低減

### 5.5.1 高温条件下におけるGaN結晶成長

Na フラックス法において c 面成長により作製した GaN 結晶は、酸素不純物濃度が  $\sim 10^{17}$  cm $^{-2}$  以下と低く、HVPE 成長と格子整合することを 5.4 節において明らかにした。ポイントシード上成長においては  $\{10\bar{1}1\}$  面が顕著に現れるが、 $\{10\bar{1}1\}$  面中の酸素濃度を低減することにより HVPE と格子整合することが可能であると考えられる。5.3.3 節において述べたように、酸素は窒素サイトに置換して混入している可能性が高く、Ga に対して窒素リッチの条件下において窒素欠陥が低減し、酸素の取り込みが抑制されると報告されている[12]。そこで、本研究では窒素溶解量が増加する高温条件下において[20]、GaN 結晶成長を行い、酸素不純物混入量の低減を試みた。実験条件を Table 5.10 に示す。成長は小型炉において 900°C で行い、種結晶として、3.5 節における実験で用いた 4 種類のポイントシードパターンで構成された結晶を用いた。得られた結晶の光学写真像を Fig. 5.17 に示す。900°C において成長した結晶は、870°C において成長した結晶に比較し着色が少なく、高い透明性を有していることが分かった。種結晶から a 軸方向に横方向成長した形状になっているが、これは m 方向に対する a 軸方向への相対速度が大きいのが要因である。ピッチが 550 μm、径が 250 μm 及び 125 μm のポイントシード上に成長した結晶の鳥瞰 SEM 像（傾斜：40°）を Fig. 5.18 (a) 及び (b) に示す。 $\{10\bar{1}1\}$  面が顕著に現れていることから、高温条件下において結晶全体が透明化した要因は、着色の無い c 面において成長したためではなく、 $\{10\bar{1}1\}$  面セクターにおける着色が低減したためであることが明らかになった。SIMS 測定により、当該結晶中の酸素濃度を調査する前に、構成面を調査するため、当該結晶を成長膜厚 500 μm まで c 面に平行に研削・CMP 後、CL 観察を行った。径が 250 μm 及び 125 μm のポイントシード上に成長した結晶の断面 CL 像をそれぞれ Fig. 5.19 (a) 及び (b) に示している。

Table 5.10 Growth condition for the reduction of oxygen impurities in the  $\{10\bar{1}1\}$  plane.

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Growth period [h]	Ga ratio [mol%]	C ratio [mol%]	Crucible
900	4.0	120	27	0.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

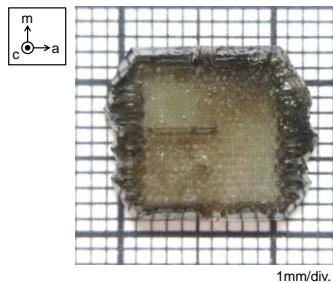


Fig. 5.17 Optical photo image of the GaN crystal grown with the growth condition in Table 5.10, showing higher transparency than the crystals grown at 870°C.

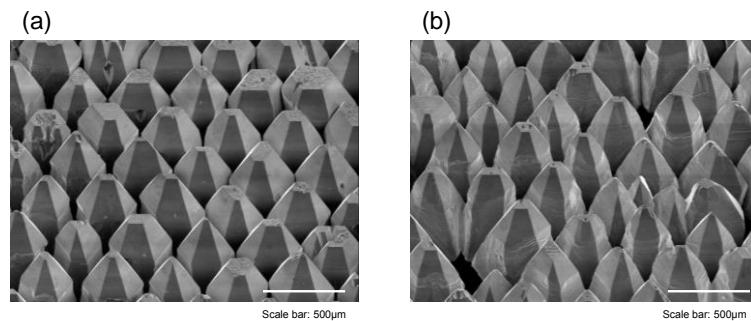


Fig. 5.18 Bird's-eye SEM images (inclined angle: 40°) of GaN crystals grown with the growth condition in Table 5.10 on point seeds with (a) 250- $\mu\text{m}$  diameter and (b) 125- $\mu\text{m}$  diameter.

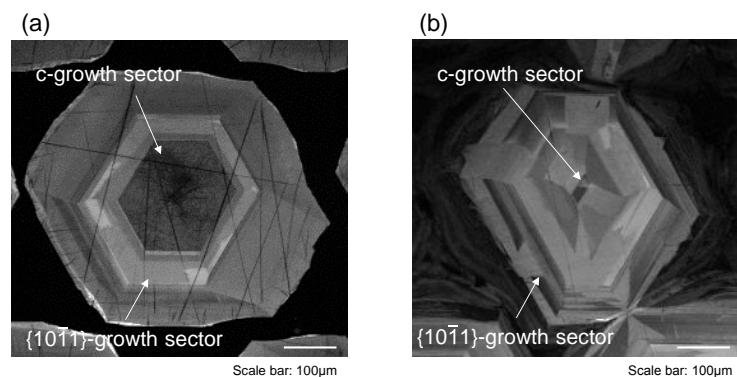


Fig. 5.19 Cross-sectional (c-plane) CL images after the CMP on the surface of the crystals grown with the growth condition in Table 5.10 on point seeds with (a) 250- $\mu\text{m}$  diameter and (b) 125- $\mu\text{m}$  diameter.

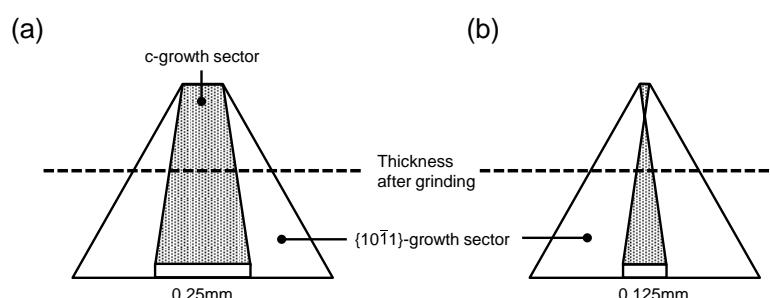


Fig. 5.20 Cross-sectional (c-plane) CL images after the CMP on the surface of the crystals grown on point seeds with (a) 250- $\mu\text{m}$  diameter and (b) 125- $\mu\text{m}$  diameter.

CL像において見られる暗線は研磨ダメージによるものであると考えられる。断面中央部における発光強度の小さい領域がc面で成長した領域であり、径250 $\mu\text{m}$ のポイントシード (Point seed: PS) 上結晶 (以後250-PSと呼ぶ) における切断面は、大部分の領域がc面

成長領域で構成されているのに対し、径  $125\text{ }\mu\text{m}$  のポイントシード上結晶（以後 125-PS と呼ぶ）においては、切断面の大部分が  $\{10\bar{1}1\}$  面成長領域で構成されていることが分かった。これは、Fig. 5.20 (a) に示すように、250-PSにおいては、c 面が種結晶のサイズから縮小する途中の段階であり、Fig. 5.20 (b) に示すように 125-PSにおいては、径の小さい分  $50\text{ }\mu\text{m}$  角程度まで縮小するまでの膜厚が薄いためであると考えられる。 $\{10\bar{1}1\}$  面長領域内において、発光強度の異なる領域が存在しているが、ステップの進行速度が異なり、酸素の取り込み量が異なっていることが要因であると考えている。本論では、 $\{10\bar{1}1\}$  面長領域における酸素濃度を調査することを目的としているため、次節において 125-PS の切断面における SIMS 測定を行った。

### 5.5.2 高温条件下において成長した GaN 結晶中の酸素不純物量測定

本節では、高温成長により  $\{10\bar{1}1\}$  面成長領域における酸素不純物量が低減するかを調査するため、前節で得られた結晶（125-PS）の SIMS 測定を行った。SIMS の測定条件は、Table 5.7 と同条件で行った。900°C 育成で得られた結晶における酸素濃度の測定深さ依存性及び  $\{10\bar{1}1\}$  面成長領域における酸素濃度の温度依存性をそれぞれ Fig. 5.21 (a) 及び (b) に示す。酸素濃度は、測定深さ  $1\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  における平均値で、 $2.6 \times 10^{19}\text{ atoms/cm}^3$  であった。このことから、高温成長においては、Fig. 5.21 に示すように、5.3.2 節において述べたポイントシード上結晶（大型炉で育成）の酸素濃度に比較し、顕著な低減効果は見らなかったが、比較的着色の薄い領域と同程度の酸素濃度に抑えられていることが分かった。また、本節における実験系である小型炉において 870°C 条件下成長した結晶の酸素濃度を測定したところ、 $1.5 \times 10^{20}\text{ atoms/cm}^3$  と酸素濃度が更に高く、小型炉における結晶で比較した場合においては、高温成長（900°C）により酸素濃度が低減することが明らかになった。以上から、高温成長においては、c 面成長（酸素濃度： $10^{16} \sim 10^{17}\text{ atoms/cm}^3$ ）程の大幅な酸素濃度低減効果は得られないものの、低下する傾向にあることが分かった。高温成長による酸素不純物量の低減は、Parish らによっても報告されており[21]、高温条件下においては、酸化ガリウムが不安定となり、Ga-O 結合の形成が抑制されることにより、酸素の取り込み量が低減するとされている。本実験結果も、高温成長により、窒素溶解量が増大しただけでなく、Ga-O 結合の形成が抑制されたことも寄与している可能性がある。

ここで、小型炉において育成した結晶が、大型炉で育成した結晶と比較し、酸素濃度が高い要因について考察する。5.3.2 節において述べたように、酸素の不純物の原因是坩堝の溶け出しであると考えられる。小型炉の場合、Table 5.11 に示すように、内径  $\varphi 17\text{ mm}$  の坩堝を使用し、液位が  $18\text{ mm}$  の条件で育成しているのに対し、大型炉では内径  $\varphi 80\text{ mm}$  の坩堝を使用し、液位が  $12\text{ mm}$  の条件で育成を行っている。坩堝におけるフラックスに面している表面積と、坩堝の溶解量に相関があると仮定すると、フラックスの体積に対する坩堝におけるフラックスに面する表面積の割合が大きいほど、酸素濃度が大きくなると予想できる。小型炉の場合の割合は  $0.285\text{ mm}^{-1}$ 、大型炉では  $0.133\text{ mm}^{-1}$  と小型炉の方が大きくな

っており、フラックス中に坩堝から溶出する坩堝の酸素濃度は、径の小さい坩堝を使用するほど大きくなることから、酸素濃度は増大したと予想される。

以上から、小型炉により  $900^{\circ}\text{C}$  において成長した結晶では、酸素濃度に大幅な低減効果は見られなかったが、今後大型炉により  $900^{\circ}\text{C}$  以上の温度において成長を行うことで、より酸素濃度が低減すると期待される。HVPE 結晶との格子定数差を低減するという目的を考慮した場合、Fig. 5.9 のグラフより、酸素濃度を  $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$  以下程度にすることが求められる。今後、大型炉により、更なる高温条件下において結晶成長を行うことで、 $\{10\bar{1}1\}$  面における格子定数が  $c$  面とほぼ同一である GaN 結晶を作製する必要がある。

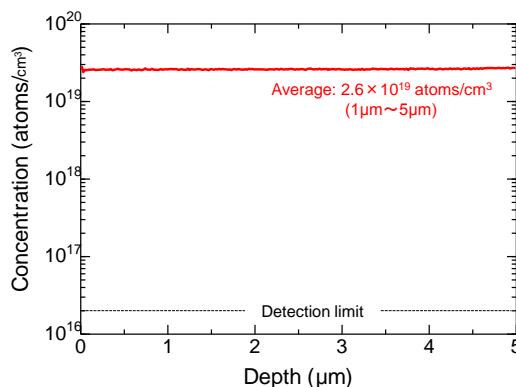


Fig. 5.21 Oxygen concentration profile for the GaN crystal grown at  $900^{\circ}\text{C}$  (detailed conditions are described in Table 5.1), measured by SIMS for the depth of  $5 \mu\text{m}$ .

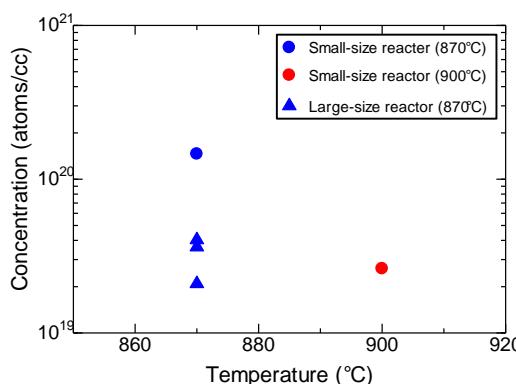


Fig. 5.22 Comparison of oxygen concentration in GaN crystals grown using small-size or large-size reactors at  $870^{\circ}\text{C}$  and  $900^{\circ}\text{C}$ .

Table 5.11 Different parameters of reactors.

Reactor	Diameter of the crucible (mm)	Liquid level (mm)	Ratio* (mm <sup>-1</sup> )
Small	17	18	0.285
Large	80	12	0.133

\*Ratio: Ratio of the surface area of the crucible facing Ga-Na flux to the volume of the flux

## 5.6 考察

Na フラックス法で作製した GaN 結晶において、 $\{10\bar{1}1\}$  面成長セクターでは酸素不純物が多く、格子定数が大きくなっていることを 5.3 節で明らかにした。また、Na フラックス結晶の格子定数が HVPE 結晶の格子定数に比較し、大きくなっているために、その格子不整合から結晶全体に反りが生じることも明らかになった。本節では、下記の 3 点について考察する。

- ・他の面に比べ、 $\{10\bar{1}1\}$  面セクターにおいて酸素不純物が多い理由
- ・X 線回折により測定した格子定数差が結晶間で存在する際の反り量の妥当性
- ・結合界面近傍において HVPE 成長後に転位密度が増加した要因

c 面に比較し、 $\{10\bar{1}1\}$  面は酸素の取り込みが多いことが 5.3.2 節において明らかになった。本節では、その要因について考察する。Na フラックス法において、酸素原子は窒素原子に置換した状態が最も安定であると 5.3 節で述べた。Cruz らによると、酸素の取り込み量の多い面としては、 $\{10\bar{1}1\}$  面の他、 $(000\bar{1})$  面、 $\{11\bar{2}2\}$  面も挙げられている[22]。これらの面は、Fig. 5.23 に示すように、全て N 原子で終端している N 面であり、Table 5.12 に示すように N 原子のダングリングボンド密度が最も小さい面であると報告されている。つまり、成長中において Ga 原子が N 原子と結合した場合、Ga 原子のダングリングボンド密度は大きい面であると考えられる。前節でも述べたが、酸素原子は Ga 原子と結合している状態が、GaN 結晶内において最も安定である。Fichtenbaum らによると、Ga 面である c 面においては、Ga 原子と酸素原子のボンドは 1 つ（密度： $1.14 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ ）しか形成されない（Fig. 5.23 (a)）のに対し、 $(000\bar{1})$  面では 3 つのボンドが形成される（密度： $3.42 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ ）（Fig. 5.23 (b)）と報告されている[23]。つまり、Ga 原子におけるダングリングボンド密度の高い N 面は、酸素とのボンドを多く形成することが可能であるために、O 原子は脱離せず、結晶内に取り込まれると考えられる。 $\{10\bar{1}1\}$  面も Ga 原子におけるダングリングボンドが 2 本、あるいは 3 本であり、その密度が  $2.68 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$  と高いために、酸素と強固に結合し、窒素サイトへの取り込み量が多くなると予想される（Fig. 5.23 (c)）。

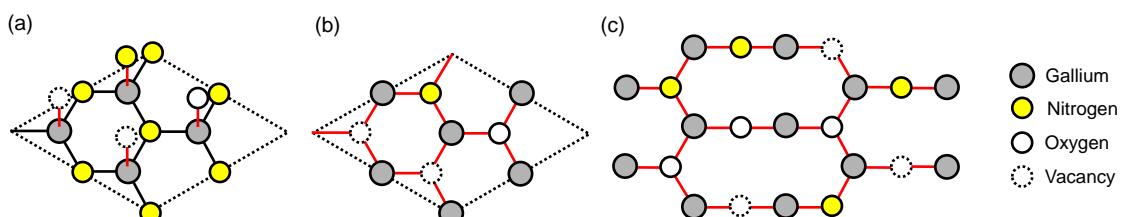


Fig. 5.23 Schematic drawings of atoms and the dangling bonds in the (a)  $(0001)$ , (b)  $(000\bar{1})$ , and (c)  $\{10\bar{1}1\}$  plane of GaN crystals grown with the Na-flux method.

Table 5.12 Atom density and the dangling bond density of various crystalline planes of a GaN crystal.

Various crystalline planes	Ga		N	
	atoms ( $\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )	DB ( $\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )	atoms ( $\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )	DB ( $\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )
(0001)	1.14	1.14	-	-
(000 $\bar{1}$ )	-	-	1.14	1.14
(10 $\bar{1}$ 0)	0.61	0.61	0.61	0.61
(11 $\bar{2}$ 0)	0.70	0.70	0.70	0.70
(10 $\bar{1}$ 1)	-	-	1.07	1.61

次に、ホモエピタキシャル成長時において、0.13%程度の格子定数差が Epi./Sub.間で存在した場合に、曲率半径が 0.5 m 程度まで悪化しうるかの検証を行った。5.3.1 節において測定した HVPE 結晶及び Na-flux 結晶の格子定数を各結晶の真の格子定数とし、Fig. 5.24 に示すように、反りが生じた場合の結晶表面の格子定数  $a_{\text{HVPE surface}}$  及び裏面の格子定数  $a_{\text{Na-flux backside}}$  を計算することで、真の格子定数からのひずみ量を算出した。ひずみの計算式を式 (5.5) ~ (5.11) に示す。Fig. 5.24 に示すように、Na フラックス法で作製した結晶の膜厚を  $t_{\text{Na flux}}$ 、HVPE 成長膜厚を  $t_{\text{HVPE}}$ 、結晶曲率半径を  $R$ 、中心角を  $\theta$ 、そして表面における a 面の数を  $N_{a\text{-plane}}$  とした場合、Na フラックス結晶の格子定数  $a_{\text{Na flux}}$ 、HVPE 結晶表面の格子定数  $a_{\text{HVPE surface}}$ 、Na フラックス結晶裏面の格子定数  $a_{\text{Na-flux backside}}$  は、それぞれ式 (5.5) ~ (5.7) のように表すことができる。HVPE 膜厚の増加に伴う中立面 (Na フラックス定数の位置) の移動を考慮した[24]。

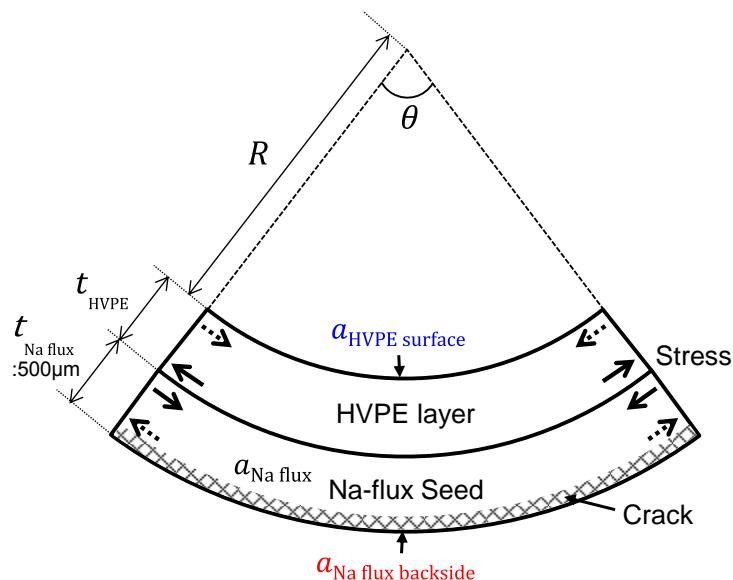


Fig. 5.24 The schematic drawing showing the lattice constants of HVPE surface ( $a_{\text{HVPE surface}}$ ) and backside ( $a_{\text{Na-flux backside}}$ ).

$$a_{\text{Na flux}} \times N_{a\text{-plane}} = \left( R + \frac{t_{\text{Na flux}} + t_{\text{HVPE}}}{2} \right) \times \theta \quad (5.5)$$

$$a_{\text{HVPE surface}} \times N_{a\text{-plane}} = R \times \theta \quad (5.6)$$

$$a_{\text{Na-flux backside}} \times N_{a\text{-plane}} = (R + t_{\text{Na flux}} + t_{\text{HVPE}}) \times \theta \quad (5.7)$$

以上の式を組み合わせることにより、HVPE 結晶表面の格子定数  $a_{\text{HVPE surface}}$ 、Na フラックス結晶裏面の格子定数  $a_{\text{Na-flux backside}}$  は、それぞれ式 (5.8) 及び (5.9) に変換することができる。

$$a_{\text{HVPE surface}} = \frac{R}{\left( R + \frac{t_{\text{Na flux}} + t_{\text{HVPE}}}{2} \right)} \times a_{\text{Na flux}} \quad (5.8)$$

$$a_{\text{Na-flux backside}} = \frac{R + t_{\text{Na flux}} + t_{\text{HVPE}}}{\left( R + \frac{t_{\text{Na flux}} + t_{\text{HVPE}}}{2} \right)} \times a_{\text{Na flux}} \quad (5.9)$$

HVPE 結晶表面の格子ひずみ  $\varepsilon_{\text{HVPE surface}}$  及び Na フラックス結晶裏面の格子定数ひずみ  $\varepsilon_{\text{Na flux backside}}$  は、それぞれ以下の式 (5.10) 及び (5.11) のように表される。

$$\varepsilon_{\text{HVPE surface}} = \frac{a_{\text{HVPE}} - a_{\text{HVPE surface}}}{a_{\text{HVPE}}} \quad (5.10)$$

$$\varepsilon_{\text{Na flux backside}} = \frac{a_{\text{Na flux}} - a_{\text{Na-flux backside}}}{a_{\text{Na flux}}} \quad (5.11)$$

以上の式に Na フラックス法で作製した結晶膜厚  $t_{\text{Na flux}}$  を 500  $\mu\text{m}$  とし、算出した HVPE 結晶表面及び Na フラックス結晶裏面の格子ひずみを Fig. 5.25 に示す。成長膜厚が増加するのに伴い、結晶全体の反りが増加する過程で HVPE 結晶表面の格子ひずみは減少していくことが明らかになった。曲率半径が 0.5 m の状態においてもひずみが完全には解消されていない（マイナス方向には変位していない）ことから、格子定数差による反り量の大きさは妥当であると分かった。対照的に、裏面の Na-flux 結晶のひずみは増加していくことが明らかになった。裏面 SEM (Fig. 5.5) で観察されたクラックは、結晶全体の反りによって裏面は引っ張り応力を受け、ひずみ量が結晶の GaN 破壊閾値を超えたためであると考えられる。3 章のポイントシード上結晶において、Fig. 5.25 に示されるひずみより小さいひずみにおいてクラックが発生しているが、これは GaN 固有の破壊閾値だけでなく、 $\{10\bar{1}1\}$  面及び c 面で構成される凹凸の激しい表面形状が寄与していると考えられる。つまり、結晶表面における凹部は断面二次モーメントの影響で応力集中しやすく [24]、クラックが発生しやすいと考えられる。

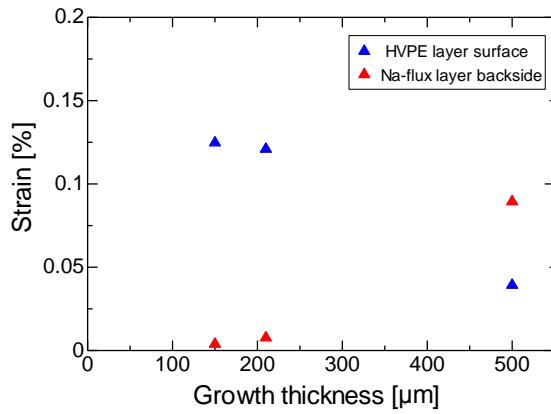


Fig. 5.25 The dependence of strain of lattice in HVPE-GaN surface and Na-flux-GaN backside on the growth thickness of HVPE layer.

最後に HVPE 成長後、Na フラックス結晶結合界面上において刃状転位が増大した理由について考察する。3 章において、結合界面では  $\{10\bar{1}1\}$  面が形成され、酸素不純物量が増大する事から、PL ピークシフト、発光強度の低下が見られると述べた。これらは、5.3.1 節において述べた、酸素不純物により格子定数が大きくなることが関係していると考えられる。つまり、結合界面においては、転位によるひずみに加え、酸素不純物によるひずみが存在すると考えられる。転位によるひずみは、転位周辺部に存在した状態で HVPE 成長層に伝播する。しかし、結合界面における酸素不純物によるひずみは、5.3.2 節で述べた様に、HVPE 成長時に局所的な格子不整合を引き起こすと考えられる。格子緩和により発生するミスフィット転位は、Fig. 5.26 に示すように、格子緩和のために半原子面 (Slip plane) が挿入され、その際に半原子面の両端に発生する刃状転位であると Vdovin らによって報告されている[25,26]。半原子面両端に存在する刃状転位は、ひずみ中心を囲むような半ループ (赤線) を形成し、表面に伝播する。HVPE 成長後に、結合界面を中心とした転位が帯状に広がった要因も、格子緩和のために結合界面と垂直に半原子面が形成された結果、Fig. 5.26 に示すように結合界面を中心として刃状転位の対が形成されたためであると考えられる。

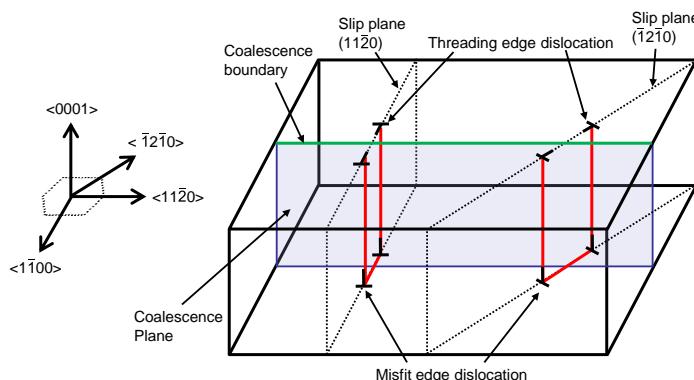


Fig. 5.26 Schematic drawing of the misfit dislocations at the coalescence boundary.

## 5.7 まとめ・結論

本章では Na フラックスポイントシード法により作製した GaN 結晶上に HVPE 成長を行い、転位伝播及び曲率半径の関係について調査した。

HVPE 成長後の転位密度評価及び TEM 観察を行った結果、以下の事を明らかにした。

- ・Na フラックスポイントシード法において作製した結晶中の転位は、結合界面領域以外の領域において、HVPE 成長後も増減なく伝播していた。転位の分布は、種結晶中の転位分布と一致していた。
- ・結合界面上 HVPE 層においては、転位の増加はしていた。TEM 観察の結果、増加した転位は刃状転位であった。3 章において、結合界面では、新たに  $\{10\bar{1}1\}$  面が形成され酸素不純物濃度が周囲の  $\{10\bar{1}1\}$  面に比較し高くなっている、格子定数が更に大きくなっている可能性を挙げた。このことから、HVPE 成長後に増加した刃状転位は、結合界面における格子定数と HVPE 格子定数が異なることにより生じたミスフィット転位であると予想される。

X 線回折測定により HVPE 成長後における反りの変化を調査した結果、以下の事を明らかにした。

- ・HVPE 成長膜厚が増加するのに伴い、結晶全体の曲率半径は小さくなっていた（反りは増加していた）。
- ・反り增加の要因は、Na フラックスポイントシード上結晶と HVPE 結晶における格子定数差である（Na フラックス法で作製した結晶の格子定数が 0.13% 程度大きい）ことが分かった。曲率半径から結晶表面のひずみを計算した結果、0.13% 程度の格子不整合度においても曲率半径が増大することを明らかにし、反りの要因が格子定数差であることの妥当性も証明した。

X 線回折測定による逆格子マッピング（格子定数測定）及び SIMS による不純物分析の結果以下の事を明らかにした。

- ・放射光 X 線回折により、 $\{10\bar{1}1\}$  面における格子定数は c 面及び  $\{10\bar{1}2\}$  面に比較し、大きくなっていることが分かった。 $\{10\bar{1}1\}$  面における格子定数にはばらつきが見られ、着色の大きい領域ほど格子定数は大きくなっていた。Na フラックスポイントシード法で作製した GaN 結晶は  $\{10\bar{1}1\}$  面で成長したセクター及び (0001) 面で成長したセクターが混在しているために、X 線回折により測定した、広範囲における平均格子定数も大きくなっていることが分かった。

- SIMS 測定の結果、 $\{10\bar{1}2\}$  面における酸素濃度は  $10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup> 程度であるのに対し、 $\{10\bar{1}1\}$  面における酸素濃度は  $10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup> と極めて大きくなっていることが分かった。酸素濃度と格子定数の関係を調査した結果、酸素濃度が大きくなるほど、格子定数が拡張するという傾向が明らかになった。

Na フラックス法における c 面成長により作製した GaN 結晶上に HVPE 成長を行った結果以下の事を明らかにした。

- c 面成長により作製した GaN 結晶上 HVPE 成長では、成長中における反りの増加は無く、クラックも発生しなかった。
- 反りに改善が見られたが、Na フラックス法で作製した種結晶が反りを有していたためであり、格子不整合の無いホモエピタキシャル成長であれば、成長中に反りが改善する方向に変化することを明らかにした。

高温成長により、酸素不純物の低減を試みた結果、以下のことを明らかにした。

- 高温（900°C）成長においては、 $\{10\bar{1}1\}$  面における着色が低減する
- 高温成長により、酸素濃度は低減傾向にあるが、オーダーでは変わらない。
- 径の小さい坩堝を使用することで、フラックス中の酸素濃度が増加する可能性がある。

以上より、以下の事を結論付けた。

- Na フラックスポイントシード法で作製した結晶上に HVPE 成長する際に反りが増加する原因是、Na フラックス法で作製した GaN 結晶と HVPE 法で作製した GaN 結晶の格子不整合である（Na フラックス法の格子定数が比較的大きい）。つまり、ホモエピタキシャル成長であっても、製法により格子定数が異なる場合は、反りやクラックが発生する。
- Na フラックス結晶の格子定数が大きくなっている要因は、Na フラックスポイントシード法で作製した結晶中に存在する  $\{10\bar{1}1\}$  面セクターにおいて、格子定数が拡張していることによる。
- $\{10\bar{1}1\}$  面セクターにおいて格子定数が拡張している要因は、酸素不純物である。
- Na フラックス法において、全面 c 面成長セクターで構成される結晶であれば、それを種結晶とした HVPE 長尺成長において、反りの増加やクラックの発生なくホモエピタキシャル成長可能である。

最後に、Na フラックス法におけるポイントシードから作製した低転位結晶で、HVPE 結

晶と格子整合させるためには、成長面制御により酸素不純物の取り込みが少ない c 面で成長させる、あるいは根本的に、酸素不純物の要因である坩堝の溶け出しを抑制する必要があると結論付けた。

## 参考文献

- [1] S. Sarayama: Science & Technology Trends Quarterly Review **031** (2009) 50.
- [2] G. G. Stoney, Proc. Roy. Soc. **82** (1909) 172.
- [3] K. Hiramatsu, T. Detchprohm and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 1528.
- [4] K. Ito, K. Hiramatsu, H. Amano, and I. Akasaki: J. Cryst. Growth **104** (1990) 533.
- [5] 勝野 弘康、上羽 牧夫、斎藤 幸夫：日本結晶成長学会誌 **38** (2011) 121.
- [6] T. Sochacki, M. Amilusik, M. Fijalkowski, M. Iwinska, B. Lucznik, J. L. Weyher, G. Kamler, R. Kucharski, I. Grzegory, and, M. Bockowski: Phys. Status Solidi B **252** (2015) 1172.
- [7] B. D. Cullity (訳：松村源太郎)：新版 X 線回折要論、アグネ社 (1999) pp. 320-337.
- [8] 下田麻由、兵庫県立大学大学院物質物理学研究科：修士論文 (2012) .
- [9] Y. Tsusaka, K. Yokoyama, S. Takeda, M. Urakawa, Y. Kagoshima, J. Matsui, S. Kimura, H. Kimura, K. Kobayashi, and K. Izumi: Jpn. J. Appl. Phys **39** (2000) 635.
- [10] 勝池悟史、大阪大学大学院工学研究科：修士論文 (2010) .
- [11] J. Jung, A. Reck and R. Ziegler: J. Nucl. Mater. **119** (1983) 339.
- [12] C. G. Van de Walle: Phys. Rev. B **68** (2003) 165209.
- [13] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle: Advances in Solid State Physics **35** (1996) 25.
- [14] F. Wright: J. Appl. Phys. **98** (2005) 103531.
- [15] 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.
- [16] A. Yokota: J. Phys. Soc. Jpn. **18** (1964) 1487.
- [17] B. T. Liou, S. H. Yen, Y. K. Kuo: Appl Phys. A **81** (2005) 651.
- [18] J. Bardeen and W. Shockley: Phys. Rev. **80** (1950) 72.
- [19] S. Takeuchi, H. Asazu, M. Imanishi, Y. Nakamura, M. Imade, Y. Mori, and A. Sakai: J. Appl. Phys. **118** (2015) 245306.
- [20] C. K. Gupa: Chemical Metallurgy, WILEY-VCH (2003) p. 273
- [21] G. Parish, S. Keller, S. P. Denbaars, and U. K. Mishra: J. Elect. Mater. **29** (2000) 15.
- [22] S. C. Cruz, S. Keller, T. E. Mates, U. K. Mishra, S. P. Denbaars: J. Cryst. Growth **311** (2009) 3817.
- [23] N. A. Fichtenbaum, T. E. Mates, S. Keller, S. P. Denbaars, U. K. Mishra: J. Cryst. Growth **310** (2008) 1124.
- [24] 村上 敬宣 著：材料力学 (1994) p. 84.
- [25] V. I. Vdovin: Phys. Stat. sol. (a) **171** (1999) 239.
- [26] D. D. Perovic and D. C. Houghton: Phys. Stat. Sol. (a) **138** (1993) 425.

## 第 6 章 結論

### 6.1 はじめに

本論では、GaN on GaN 構造による高輝度 LED 及びパワーデバイスの実現、デバイス研究の普及を目指し、大口径、低反り、かつ低転位な GaN 結晶成長目的とし研究を行った。Na フラックス法により、複数の微小な種結晶（ポイントシード）から成長する低転位 GaN 結晶を成長する過程で合体することで、曲率半径が 50 m 以上、かつ転位密度が最も低いもので  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  程度の 2 インチ GaN 結晶作製に成功した。最近では、本手法により 4、6 インチの自立 GaN 結晶作製に成功している。また、GaN ウエハの低コスト化に向けた長尺化成長として、本論で作製した GaN ウエハ上に HVPE 成長を試みた。HVPE 成長時において、クラック及び反りが生じるという問題を発見し、その要因が酸素不純物により格子定数差が生じている事であると明らかにした。そして、ポイントシードから成長する結晶を成長面制御により全面 c 面で成長する、或は高温条件下において成長することで酸素不純物が低減可能であることを見出した。以下に本研究で得られた成果を総括し、将来の展望を述べ、本論文の結論とする。

### 6.2 本研究で得られた成果

本論文は、第 1 章において現在社会で強く求められている低炭素化について触れ、高輝度 LED やパワーデバイスといった GaN デバイスの必要性を明らかにするとともに、現在それらのデバイスが実現されない要因について論じた。第 2 章では Na フラックス法を用いた GaN 結晶成長について説明し、他手法の特徴と比較することにより、Na フラックス法が大口径基板の作製に適していることを述べた。第 3 章では、Na フラックスポイントシード法による GaN 結晶の低転位化について述べた。第 4 章では、ポイントシード上結晶の低反り化、大口径化について論じた。第 5 章において、大口径かつ長尺な GaN 結晶作製を目指し、実施した研究内容について記載した。第 3 章、第 4 章及び第 5 章に記載した、それぞれの研究で得られた成果を以下にまとめるとする。

第 3 章において、他手法における GaN 結晶成長では、サファイア基板を種結晶としてヘテロエピタキシャル成長を行っているために、ミスフィット転位が発生するという問題に対し、ポイントシード法を用いることで、転位の伝播が抑制されることを明らかにした。本手法で懸念される、ポイントシードから伝播する転位及び結晶結合界面における品質についての検証もを行い、ポイントシード径及び結晶の結合方位を検討することにより、ポイントシードから伝播する転位が減少し、結合界面における転位の増加が抑制されることを発見した。

- ◆ ポイントシード上成長において、成長層の転位密度がポイントシード径に大きく依存することを明らかにした。径が  $1000 \mu\text{m}$  のポイントシード上成長において、 $\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$  程度の密度で転位が成長層に伝播するのに対し、径が  $250 \mu\text{m}$  のポイントシード上成長においては、成長層における転位が 1 つしか存在しないことが分かった。ポイントシード上成長においては、バンチングしたエッジ成長が顕著に見られ、エッジ成長が前進し、c 面中央部において会合する過程で転位が集約されると考えられる。径が  $1000 \mu\text{m}$  のポイントシード上成長においても同様の現象が見られるが、エッジ成長が会合するまでにバンチングしたステップ高さが拡大してしまい、窒素原料の供給不足になることからエッジ成長の会合が抑制され、転位は低減しないと考えられる。
- ◆ ポイントシードの結合方位が結合界面における転位密度に影響することを明らかにした。m 方向とした場合においては、結合界面において転位密度が  $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$  程度の転位列が見られたのに対し、a 軸方向結合においては転位が見られない領域が多く、転位の見られる領域で  $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$  程度と表面伝播が抑制されていることが分かった。これは、a 軸方向の結合では、結合界面において m 方向に  $\{10\bar{1}1\}$  面が新たに形成され、転位はその  $\{10\bar{1}1\}$  面上を伝播するために、表面に伝播しなくなったと考えられる。伝播した転位は、3 つの結晶間に形成されるボイドまで伝播し、そのボイド内部における表面で終端していると予想している。

第 4 章において、他手法における GaN 結晶成長では、サファイア基板を種結晶としてヘテロエピタキシャル成長を行っているために、冷却過程において反り及びクラックが発生するという問題に対し、ポイントシード法を用いることで、冷却過程においてサファイアを剥離し GaN 結晶の低反り化を実現した。GaN 結晶を厚膜化する、或いはポイントシードパターンを検討することで GaN 結晶の低反り化を促進可能であるのに加え、表面モルフォロジーを平坦化可能であることも明らかにした。

- ◆ ポイントシード上成長において、 $3.7 \text{ mm}$  以上の厚膜成長を行うことで、曲率半径が  $100 \text{ m}$  以上の低反り GaN 結晶作製に成功した。厚膜成長により、断面二次モーメントが大きくなり、ある一定のひずみを与えるのに必要な応力が増加したことから、冷却過程初期におけるひずみの小さい段階でサファイアが剥離したためであると考えられる。
- ◆ 多結晶抑制を目指し、多結晶収率の炭素濃度依存性を調査した結果、炭素濃度  $1.0 \text{ mol\%}$  とすることで、60%程度であった多結晶収率を 8%以下に抑制したのに加え、ポイントシード上結晶の収率を 25%程度から 50%以上まで向上することに成功した。本成果により上記の厚膜成長を実現した。
- ◆ GaN 結晶モルフォロジーのポイントシードパターン依存性を調査した結果、平坦性がポイントシード間隔に依存し、間隔が小さいほど平坦性が向上することを明らかにし

た。ポイントシード間隔を小さくするほど、結晶結合時に形成される結晶間溝（V溝）深さが浅くなり、十分に窒素原料が供給される結果、横方向成長が円滑に進行するためであると考えられる。しかし、ポイントシード間隔を狭めることで、ポイントシードの面積割合が増大し、GaN/サファイアの接触面積が増加するために、冷却時におけるサファイアの剥離性が低下してしまう。そこで、間隔を小さくすると同時に、ポイントシード径を小さくすることで、ポイントシードの面積割合を維持した状態で、表面の平坦性を向上することに成功した。本パターンにより、2インチGaNウエハを作製した結果、曲率半径50m以上かつ平坦性の高いGaN結晶成長に成功した。

第5章では、Naフラックス法では、成長速度が小さくGaN結晶の長尺化には不適であるという問題に対し、ポイントシード結合成長法により作製したGaN結晶上にHVPE法により高速成長する取り組みを行った。

- ◆ HVPE成長層における転位密度を評価した結果、Naフラックス結晶における転位分布が引き継がれていることが分かった。結合界面においては、刃状転位が増加していることが分かった。これは、結合界面において、酸素不純物が多いことで格子定数が増大していると予想しており、ミスフィット転位が増大したと考察している。
- ◆ HVPE法により、厚膜成長を行った結果、成長膜厚が増加するのに伴い、反りが増大し、クラックが発生することが明らかになった。Naフラックス法で作製した結晶はc面及び $\{10\bar{1}1\}$ 面で構成されており、軌道放射光X線を用いてポイントシード上結晶の格子定数を評価した結果、 $\{10\bar{1}1\}$ 面における格子定数が拡張していることが分かった。このことから、ホモエピタキシャル成長においても、種結晶と成長層間において格子定数不整合が存在する場合、成長の過程で反りが増大することが明らかになった。
- ◆  $\{10\bar{1}1\}$ 面及びc面の酸素濃度不純物濃度をSIMSにより測定した結果、c面では $\sim 10^{17}$ atoms/cm<sup>3</sup>であるのに対し、 $\{10\bar{1}1\}$ 面においては $10^{19}$ atoms/cm<sup>3</sup>と $\{10\bar{1}1\}$ 面において酸素濃度が大幅に増大しており、格子定数を拡張させている要因であることが明らかになった。 $\{10\bar{1}1\}$ 面はN面であり、Ga原子のダングリングボンドが多い面であり、Gaとの結合エネルギーの大きい酸素が混入しやすいと考えられる。一方Ga面であるc面はGaのダングリングボンドが少なく、酸素の取り込みが抑制されると考えられる。酸素不純物による格子定数の拡張は、過去の研究においても報告されており、サイズ効果及び自由電子効果が要因であることが分かった。
- ◆ Naフラックス法により、c面成長により作製したGaN結晶上にHVPE成長を試みた結果、クラックの発生及び反り増加のない状態で成長することに成功した。しかし、本手法で種結晶として用いたc面GaN結晶は、反りの大きいHVPE自立GaN結晶を種

結晶としてとしたため、曲率半径が 8 m 程度であり、HVPE 成長後においてもその反りが残っているのが問題である。

- ◆ 高温成長することにより、GaN 結晶が透明化し、 $\{10\bar{1}1\}$  面における酸素不純物濃度が低下傾向にあることを明らかにした。高温成長条件下においては、酸化ガリウムの形成が抑制される、即ち Ga-O 結合の形成が不安定となり、酸素不純物量が低減したと考えられる。しかし、大幅な低減には至っておらず、格子不整合度を低減するためには、より高温成長条件下で育成を行う、或いはは坩堝の材質を検討する必要がある。

### 6.3 将来の展望

本節では最後に、3 章、4 章及び 5 章において得られた成果を総括し、本論で作製した GaN ウエハの有用性を述べるとともに、大口径かつ長尺 GaN 結晶実現に向けた今後の展望について述べる。第 3 章において作製した GaN 結晶の品質は、GaN デバイスメーカーに求められている大口径、低反り及び低転位といった条件を全て満たしており、他の HVPE 法及びアモナサーマル法で作製した GaN 結晶に比し、優位性があると言える。しかしながら、低コスト化を考慮した場合、本手法で用いた Na フラックス法等の液相成長では成長速度が遅く、HVPE 法等の気相法で長尺成長することが有用であると考えられる。そこで、本論では、HVPE 成長を行った結果、ポイントシード上結晶を種結晶とすると格子不整合が生じるという問題を発見したのに加え、Na フラックス法において c 面で成長した結晶を種結晶とすることで、HVPE 法及び Na フラックス法で成長する GaN 結晶の格子が整合し、反りやクラックといった問題の無く成長できることを明らかにした。このことから第 3 章、第 4 章及び第 5 章で得られた成果を両立するためには、Fig. 6.1 に示すようにポイントシード上成長による低転化を行った後に、c 面で成長する、或はポイントシード上成長の過程で取り込まれる酸素不純物（格子定数不整合の要因）を低減することが有用であると結論付けた。

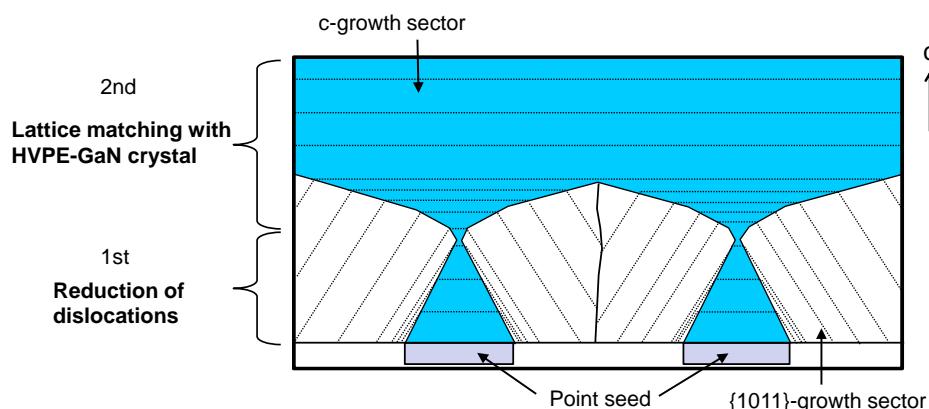


Fig. 6.1 Schematic drawing of the suitable growth mode for the reduction of dislocations and lattice matching with the HVPE-GaN crystal.

しかし、本研究で達成できなかった課題も多く残されている。今後、ポイントシードを種結晶とし、実際に全面 c 面での成長を試みなければならない。成長面制御においては、成長過程における成長条件の変化から新たに生じる転位等の解決が必要となってくると考えられる。また、大口径化に關し、本論では 4 インチ、6 インチの自立 GaN 結晶を作製することに成功したが、低転位及び低反りを両立することは出来ていない。著者は、本研究成果にとどまらず、更に研究を推進することでより大口径かつ低転位な GaN ウエハを実現し、GaN デバイス研究を加速できるよう努力していく所存である。GaN on GaN によるパワー デバイス及び高輝度 LED が実現され、社会の低炭素化に貢献できることを切に願い、本論の結びとしたい。



## 付録：評価方法

### A.1 X線回折測定 [1-5]

#### A.1.1 X線の発生原理

X線は銅やモリブデンといったターゲット金属に加速した電子を衝突させた際に発生する短波長の光波（電磁波）であり、様々な波長を持つ制動X線と、ある固有の波長のみをもつ特性X線がある。制動X線は、電子がターゲットの原子核の電気的引力によってねじ曲げられた際に失われたエネルギーが、電磁波として放出（制動放射）されたものである。損失するエネルギー量は、原子核に対して入射する方向及び速さに依存して変化するために、放出されたX線は様々な波長を有する。一方、特性X線は、Fig. A.1に示す様に、電子がターゲットの内殻電子に衝突することで、内殻電子が弾き出され、その空所に外殻の電子が埋められる際に放出されるX線である。内殻電子を弾き出された原子は励起状態、つまりエネルギーが高い状態になっており、外殻電子が内殻電子の空所に落ち込むことでエネルギーは低下する。そのエネルギーが低下した際に、特性X線は発生する。特に、L殻電子がK殻に落ち込んだ際に発生するX線をK<sub>α</sub>線、M殻電子がK殻に落ち込んだ際に発生するX線をK<sub>β</sub>線、M殻電子がL殻に落ち込んだ際には、L<sub>α</sub>線という。角運動量を考慮すると、L殻は2s, 2pという2つの軌道に分かれ、K殻に遷移可能な準位は、選択則から2p軌道の準位とされる[1]。軌道角運動量及びスピン角運動量を考慮すると、2p軌道が占有された状態は更に2つの準位に分離され、それぞれの準位からK殻に電子が落ち込んだ際に放たれるX線をそれぞれK<sub>α1</sub>、K<sub>α2</sub>と呼ぶ。内殻電子のエネルギーは物質によって異なるために、特性X線は物質によって固有の波長を示す。結晶評価における一般的なX線回折においては、単色性が求められるために、特性X線が用いられている。本論ではターゲットは銅とし、そのK<sub>α1</sub>線（波長：1.540593 Å）をX線波長として用いている。

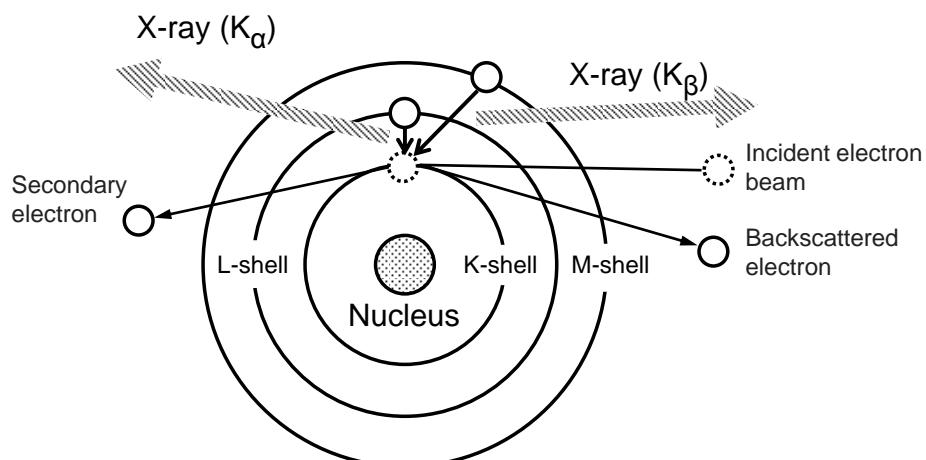


Fig. A.1 Schematic drawing of the radiation of X-ray by the electron scattering.

### A.1.2 X線回折測定の原理[2]

X線が試料中に入射された場合、試料中の電子はX線における電場の影響を受け振動する。つまり、電子は連続的に加速及び減速される状態になり、エネルギー変化が生じるため、X線を発生する。X線が電子に入射した際に再びX線が放出される現象であるためにこの現象は散乱の一種とされ、トムソン散乱という。トムソン散乱において、X線は電子によって非弾性散乱されるが、その際に位相は半波長分変化する。X線回折の原理を知る上で、X線の位相の概念を考慮することは非常に重要である。非晶質試料中には、様々な位置において電子が存在するために、各電子により散乱された複数のX線が重なり合うことになる。異なる位置で回折されたX線が干渉する際には、その進行経路の違いから位相に差異が生じているために振幅の弱め合いが起こる(X線強度は低下する)。一方、X線を照射する試料が結晶である場合、Fig. A.2に示す様に原子が規則正しく配列している事から、電子も一定の周期で配列している。結晶内にX1、X2の2つのX線が入射した場合(Fig. A.10)、2つのX線の経路差 $AB + BC$ は下記の式(A.1)で表すことができる。ここで、 $d$ を結晶面間隔(格子定数)、 $\theta$ を回折角としている。この経路差が式(A.2)のように、X線の波長 $\lambda$ の整数倍である場合は、X1とX2の位相差が一致するために、相互に強め合った散乱X線として試料外に放出される。この式(A.2)の関係をブラッグの法則と呼ぶ。位相差にずれが生じている(ブラッグの法則を満たさない)場合は、試料内部における全ての電子から散乱したX線は、相互に弱め合い、減衰してしまう。つまり、結晶の面間隔 $d$ より決定されるブラッグ角で入射したX線でのみ、回折は生じる。

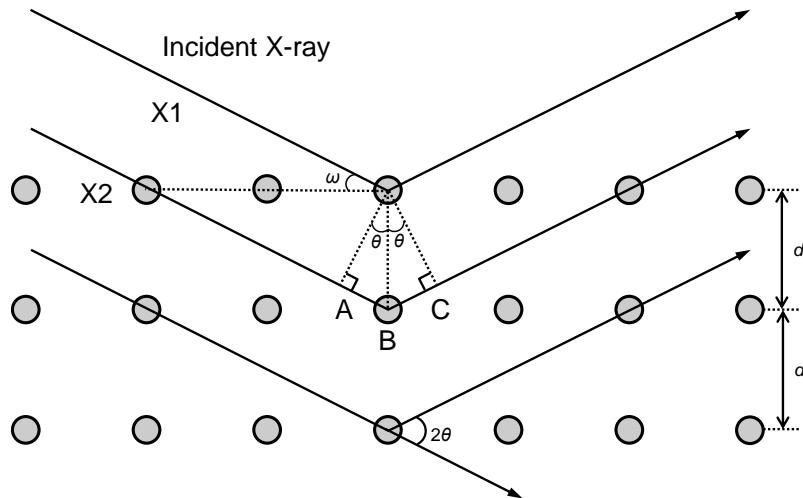


Fig. A.2 Schematic drawing of the X-ray diffraction in a crystal.

$$AB + BC = 2ds\sin\theta \quad (A.1)$$

$$2ds\sin\theta = n\lambda \quad (A.2)$$

### A.1.3 曲率半径測定

本論では、GaN (0002) X 線ロッキングカーブ (XRC) を用いて結晶の曲率半径を測定した。 $\omega$  (X 線の入射角) スキャンの場合、試料台が角度の基準 ( $0^\circ$ ) となる。結晶格子に反りの無い場合、Fig. A.3 (a) に示すように測定箇所を X 線照射方向に移動し (Position1, 2, 3)、各測定点において  $\omega$  スキャン測定を行ったとしても、XRC のピーク角度は変化しない。しかし、反りを有している場合、Fig. A.3 (b) に示すように測定点を移動した場合に、XRC ピーク角度が変化する。この XRC ピーク角度の変化の割合より、ウエハの曲率半径を算出することが可能である。Fig. A.4 に示すように、結晶の曲率半径を  $R$ 、ある 2 点 A, B における XRC 測定を行った際のピーク角度差を、測定点の間の距離を  $\Delta X$  とすると、曲率半径  $R$  は近似により下記の式 (A.3) で表すことができる。横軸が測定位置、縦軸をピーク角度としたグラフの傾きの逆数に相当する。本論では、正確な測定を行うために、 $\Delta X$  を  $10 \text{ mm}$  とし、2 インウェハ上で合計 5 点の測定を行い、最小二乗法により近似直線式を算出した後にその傾きから曲率半径を算出している。

$$R = \frac{\Delta X}{\Delta \omega} \quad (\text{A.3})$$

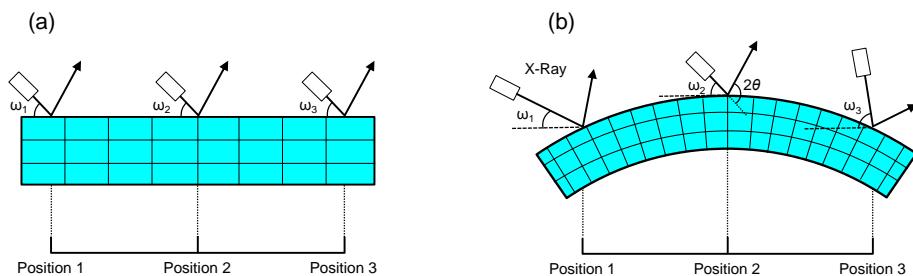


Fig. A.3 Schematic drawing of the scanning of X-ray on the (a) flat crystal and (b) the bending crystal.

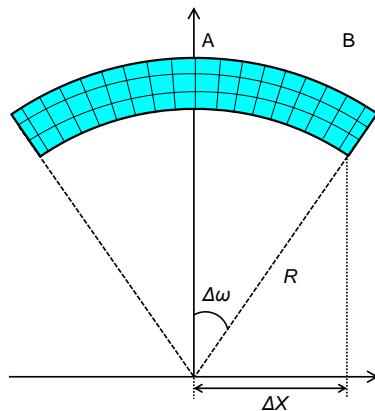


Fig. A.4 Schematic drawing of the relationship between  $R$ , and  $\Delta X$  and  $\Delta \omega$ .

#### A.1.4 格子定数測定[5-7]

結晶固有の格子定数測定を行うためには、転位等の線欠陥の入らない程度のマイクロビームにより、逆格子マッピングを行う必要がある。マイクロビームにおいて十分な回折強度を得るためにには、放射光 X 線を用いるのが最適である[3]。本論では、放射光施設 Spring-8において逆格子マッピングを行い、格子定数を算出した。また、簡易な格子定数測定として放射光ではなく、低エネルギーの X 線 (Rigaku Smart lab.) を用いた格子定数測定も行った。本節では、c 面 GaN 結晶における格子定数の測定方法に加え、格子定数測定を正確に行うための外挿法について述べる。

格子定数は、式 (A.2) における面間隔  $d$  に相当するため、ブレッジ角から算出することが可能である。格子定数測定において重要であるのはその誤差である。Sin 関数においては、 $\theta$  が  $90^\circ$  に近づくほど変化率は小さく、 $0^\circ$  に近いほど変化率は大きくなる。つまり、ブレッジ角が  $90^\circ$  付近であるほどその誤差が小さくなり、格子定数測定も正確になる。また、X 線のフットプリント (広がり) も低減する事が可能である。しかし、面間隔によってブレッジ角は決まっているため、ブレッジ角が  $90^\circ$  付近の格子定数測定は非常に限定的になってしまふ。そこで、外挿法が提案されている[4]。外挿法とは、同じ方向の法線ベクトルであるが、面間隔の異なる複数の面により X 線回折を行い、各々のブレッジ角における格子定数をプロットし、ブレッジ角が  $90^\circ$  の場合における格子定数を算出する手法である。本論ではまず、GaN (0002)、(0004)、(0006) における XRC ( $2\theta - \omega$  スキャン) を測定し、各面におけるブレッジ角  $\theta_{\text{Bragg}}$  を測定した。次に、各ブレッジ角から各面間隔を算出し、c 軸格子定数に変換した後、 $\cos^2 \theta_{\text{Bragg}}$  との関係を Fig. A.5 のようにグラフ化した。 $\cos^2 \theta$  すなわち、Fig. A.12 における切片が、ブレッジ角を  $0^\circ$  とした場合における c 軸格子定数を表している。次に、a 軸格子定数を算出方法について述べる。c 面 GaN 結晶において、a 軸格子定数を求めるには、c 面以外の回折が必要であり、表面に対する傾斜面による非対称反射を利用する必要がある。本論においては、X 線の入射角  $\omega$  が約  $73.5^\circ$  と比較的  $90^\circ$  に近い、GaN (1015) XRC を測定し、そのブレッジ角から算出する (1015) 面間隔  $d_{105}$  を利用した。六方晶において a 軸格子定数 ( $a$ )、c 軸格子定数 ( $c$ )、及び  $(hkl)$  面間隔  $d_{hkl}$  の関係は下記の式 (A.4) で表すことができる[5]。式 (A.5) に (1015) 面のミラー指数 (105)、(1015) 面間隔  $d_{105}$ 、c 軸格子定数を代入し、変形すると式 (A.5) とすることができます、a 軸格子定数を求めるができる。

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{A.4})$$

$$a = \sqrt{\frac{4d_{105}^2 c^2}{3(c^2 - 25d_{105}^2)}} \quad (\text{A.5})$$

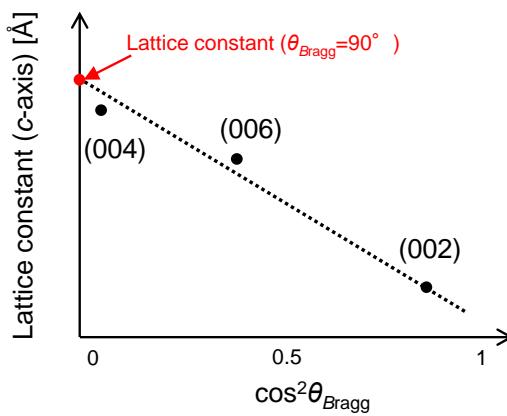


Fig. A.5 Schematic drawing of calculation of c-axis lattice constant by the extrapolation method using GaN (002), (004), (006) diffractions.

## A.2 フォトルミネッセンス (PL)・カソードルミネッセンス (CL) 測定[6,7]

紫外光を物質に照射した際に生じる光をフォトルミネッセンス (Photoluminescence : PL)、電子ビームを物質に照射したときに生じる光をカソードルミネッセンス (Cathodoluminescence : CL) という。試料中に、紫外光及び電子線が入射した際に、Fig. A.6 に示すように、エネルギーバンド図において価電子帯及び不純物準位に存在する電子が励起される。励起された電子は、価電子帯における正孔と電子-正孔対を形成した後、再結合し、光を発生する。再結合による発光の種類は様々であり、バンド端 (Band edge)、自由励起子 (Free exciton)、束縛励起子 (Bound exciton)、ドナー正孔 (Donor hole)、電子アクセプタ (Electron accepter) ドナーアクセプタ (Donor acceptor) 再結合等がある[6]。GaN 結晶中の転位は、非発光の再結合中心とされているため、CL 像において暗点として観察される[7]。結晶中に不純物が多く存在する時には、バンド端再結合波長と異なる波長域において、不純物発光が見られるようになる。本論では、CL 像により転位密度や成長履歴評価を行ったのに加え、PL スペクトルから不純物の考察を行った。

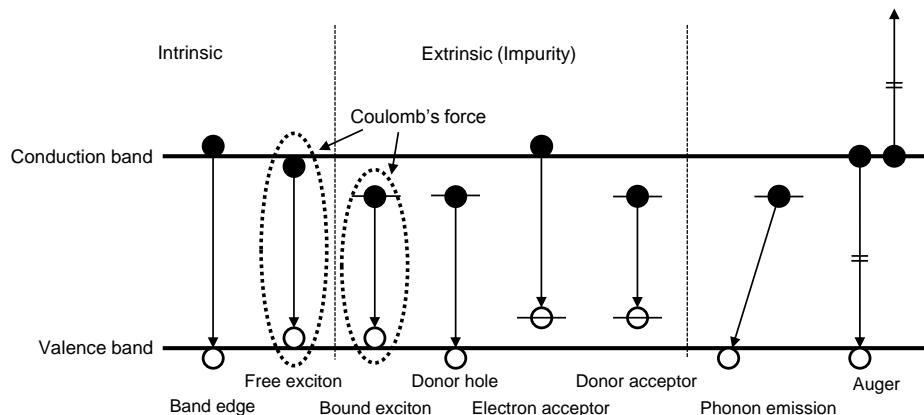


Fig. A.6 Recombination processes in semiconductors causing PL and CL

### A.3 TEM 観察[8-11]

本論では透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope : TEM) を用い、転位の成分評価を行った。本節では TEM の測定原理及び転位成分の同定方法について述べる。

Figure A.7 に示すように、格子面傾斜の異なる Crystal A 及び Crystal B に電子線を入射し、Crystal A のみがブレッギ条件 (式 (A.2)) を満たしていた場合、透過した電子線は Crystal A においては弱くなり、B においては強くなる[8]。対照的に、回折電子線は、Crystal A においては強く、B において弱くなる。試料から放出されたそれぞれの電子線は、対物レンズを通し、対物レンズ絞り付近に集約される。この時、Fig. A.7 (a) に示すように回折電子線をカットすることで、透過した電子線のみで結像された TEM 像が得られる。これを、明視野像を呼ぶ。Fig. A.7 (b) に示すように透過電子線をカットすることで得られる、回折電子線のみで結像された TEM 像を暗視野像と呼ぶ。明視野を用いて GaN 結晶中の転位観察を行う場合、ブレッギ条件と異なる条件で電子線を入射する。転位周辺領域においては、Fig. A.8 に示すように歪みが生じるために、ブレッギ条件を満たす領域 (D) が存在し、電子線回折が生じる[9]。その結果、転位周辺部を通過した透過電子線は減衰する。つまり、明視野における観察では、GaN 結晶全体は明るく観察され、転位を暗いコントラストとして観察することが可能となる。一方、暗視野像での TEM 観察の場合、GaN 結晶のブレッギ条件を満たすように電子線を入射させると、明視野と同様に GaN 結晶は明るく、転位線は暗いコントラストで観察される。転位周辺領域においてのみブレッギ条件を満たすように入射した場合には、GaN 結晶は暗く、転位線は明るいコントラストとして観察される。転位の成分を特定したい場合においては、電子線の回折面方位が重要となる。暗視野像では、回折スポットから回折面方位を明らかにすることが可能であることから、本論においては GaN 結晶からの回折による暗視野像により、転位の成分調査を行っている。

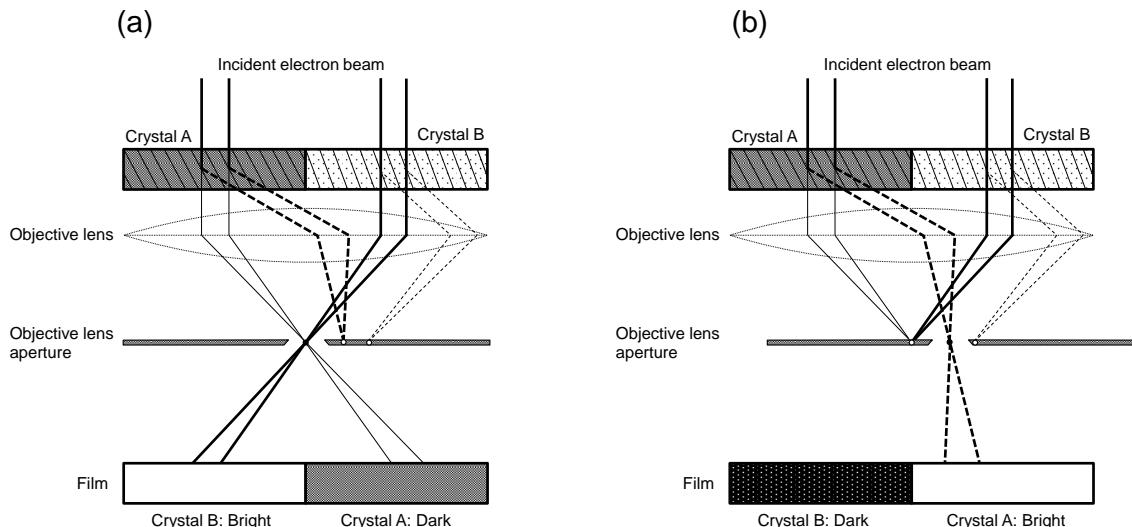


Fig. A.7 Schematic drawing of the path of the electron beam in the (a) bright-field and (b) dark-field TEM observation.

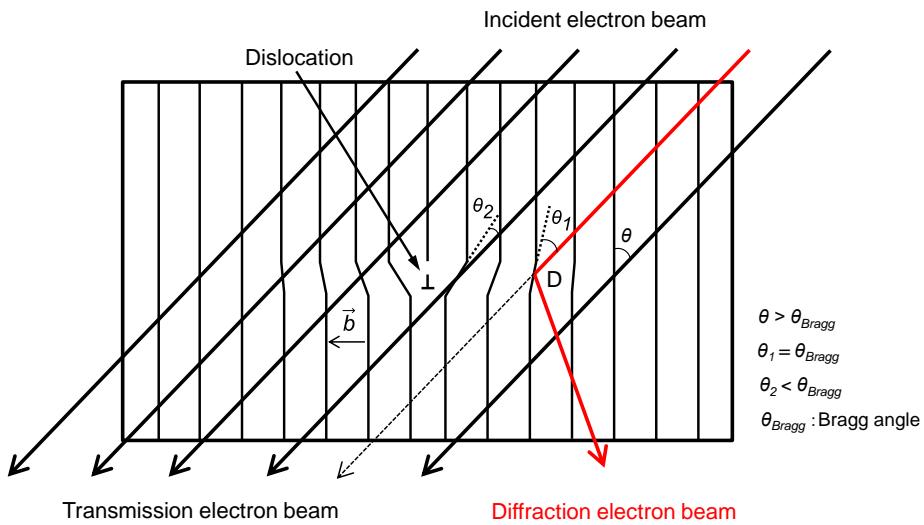


Fig. A.8 Schematic drawing of the diffraction of the electron beam by the crystal distortion around the dislocation.

最後に、転位成分の特定方法について述べる。X線回折と同様に、電子線回折においても回折面の法線ベクトル（回折ベクトル）方向の格子歪みが回折強度に影響する。転位による歪みの方向を表したベクトルをバーガースベクトル $\vec{b}$ と呼ぶが、式 (A.6) に示すように、このバーガースベクトル $\vec{b}$ と回折ベクトル $\vec{g}$ が垂直の関係にある時、電子線は歪みの影響を受けない。つまり、転位周辺部及び、転位の無い領域において同様の電子線透過及び回折が生じるために、転位を観察することが出来なくなる。この条件を不可視の条件という[10]。GaN結晶中においては、螺旋転位の $\vec{b}$ は $[0001]$ 、刃状転位は $1/3<11\bar{2}0>$ 、混合転位は $1/3<11\bar{2}3>$ とされている[11]。このことから、 $[0001]$ 方向（c 軸方向）の回折ベクトルでは、螺旋転位及び混合転位は観察できるが、刃状転位を観察することはできない。 $<11\bar{2}0>$ 方向の回折ベクトルでは、刃状転位及び混合転位は観察できるが、刃状転位を観察することはできない。つまり、 $[0001]$ 及び $<11\bar{2}0>$ 方向の両方の回折において見られる転位は混合転位である。以上の性質を利用し、 $[0001]$ 回折及び $<11\bar{2}0>$ 回折の2種類の回折から転位の成分を特定することができる。

$$\vec{b} \cdot \vec{g} = 0 \quad (A.6)$$

## 参考文献

- [1] B. D. Cullity (訳: 松村源太郎) : 新版 X 線回折要論、アグネ社 (1999) pp. 74-80.
- [2] 今野豊彦 : 物質からの回折と結像、共立出版 (2003) pp. 42-45.
- [3] Y. Tsusaka, K. Yokoyama, S. Takeda, M. Urakawa, Y. Kagoshima, J. Matsui, S. Kimura, H. Kimura, K. Kobayashi, and K. Izumi: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 635.
- [4] B. D. Cullity (訳: 松村源太郎) : 新版 X 線回折要論、アグネ社 (1999) pp. 320-321.
- [5] B. D. Cullity (訳: 松村源太郎) : 新版 X 線回折要論、アグネ社 (1999) p. 462.
- [6] 関口隆史、山本直紀 : 電子顕微鏡 **33** (1998) 186.
- [7] S. J. Rosner, E. C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, and H. I. Erikson: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 420.
- [8] 坂公恭 : 結晶電子顕微鏡学、内田老鶴圃 (1997) pp. 115-136.
- [9] 坂公恭 : 結晶電子顕微鏡学、内田老鶴圃 (1997) pp. 159-166.
- [10] 今野豊彦 : 物質からの回折と結像、共立出版 (2003) p. 209.
- [11] X. H. Wu, L. M. Brown, D. Kapolnek, S. Keller, B. Keller, S. P. DenBaars, and J. S. Speck: J. Appl. Phys. **80** (1996) 3228.

## 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において行われたものであります。ご指導及びご鞭撻を賜りました森勇介教授に心より感謝の意を表するとともに御礼の言葉を申し上げます。

本論文の作成にあたり、直接のご指導、ご助言を賜りました伊藤利道教授、吉村政志准教授に感謝致します。

大学在学中にご指導とご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、森伸也教授、八木哲也教授、斗内政吉教授、宮永憲明教授、西村博明教授ほか諸先生方に御礼申し上げます。

今出完助教には、研究の基礎から進め方まで、熱心に直接ご指導いただきました。研究推進力が培われ、今では自ら課題を発見できるまでに成長することができました。ここに感謝の意を表します。

丸山美帆子特任助教には研究生活での直接のご指導を頂きました。結晶成長に関する基礎知識を丁寧にご指導くださいり、大変お世話になりました。ここに感謝の意を表します。

松井純爾教授（放射光ナノテクセンター）、津坂佳幸准教授（兵庫県立大学）、福田修平氏（現凸版印刷株式会社）には、放射光施設 SPring-8において放射光 X 線回折測定を行っていただきいたのに加え、測定結果をもとに様々な議論をさせていただき、結晶成長に関わる知識を深めることができました。ここに感謝の意を表します。

山内和人教授、佐野泰久准教授、磯橋藍氏には GaN 結晶の表面処理分野において、様々なご助言をいただきました。ここに感謝の意を表します。

加地徹氏（株式会社豊田中央研究所）には GaN デバイス分野の観点から、本研究で作製したバルク GaN 結晶についてご助言いただきました。感謝致します。

酒井朗教授（大阪大学大学院基礎工学研究科）、竹内正太郎助教（大阪大学大学院基礎工学研究科）、浅津宏伝氏（現川崎重工株式会社）には TEM 観察により、新しい現象を数多く発見していただきました。感謝致します。

天野浩教授（名古屋大学大学院工学研究科）、本田善央氏には GaN 発光デバイスに関する様々な知見をご教授いただきました。ここに感謝の意を表します。

乙木洋平氏（株式会社サイオクス）、柴田真佐知氏（株式会社サイオクス）、吉田丈洋氏（株式会社サイオクス）、北村寿朗氏（株式会社サイオクス）には、HVPE 成長に関して様々な議論をしていただき、その課題を発見するとともに、解決策を見出すことができました。感謝致します。

上田哲三氏（パナソニック株式会社）、石田昌宏氏（パナソニック株式会社）、信岡政樹氏（パナソニック株式会社）、岡山芳央氏（パナソニック株式会社）、小松真介氏（パナソニック株式会社）、多田昌浩氏（パナソニック株式会社）には、ともに Na フラックス法により GaN 結晶成長を行う中で、様々な議論をしていただきました。感謝致します。

舟木剛教授、井渕貴章助教には GaN デバイス実装の分野に関する様々な知見をご教授いただきました。感謝致します。

久保等助教には、電子顕微鏡による結晶評価にご協力いただいたとともに、他の結晶評価方法に関するご助言もいただきました。感謝致します。

本研究の遂行にあたり、多大なるご指導とご協力を頂いた研究員の今林弘毅氏、北本啓氏、高澤秀生氏、轟夕摩氏（現愛媛県地域団体）、本城正智氏、村上航介氏、松尾大輔氏、山田祐嗣氏、阪口太一氏、林晃平氏、世古良太氏、特任技術職員の中村幸介氏に感謝致します。

本研究の実験を遂行するにあたり、多大なご助言を頂きました沢井瑛昌氏（フロンティアアライアンス）、坂田雄二氏（アズワン株式会社）に感謝致します。

本研究の遂行にあたり、研究の進め方を基礎からご指導いただきました升本恵子氏（現産業技術総合研究所）、請川紘嗣氏（現トヨタ自動車株式会社）、小西悠介氏（現株式会社神戸製鋼所）に感謝致します。

本研究の遂行にあたり、WG チームとして共に研究を行い、公私共にお世話になりました隅智亮氏（現パナソニック株式会社）、ト淵氏（現日立中央研究所）、佐藤太郎氏、小川翔悟氏、高津啓彰氏、谷山雄紀氏、山田拓海氏、林正俊氏、山口陽平氏、金度勲氏に感謝致します。

本研究を遂行するにあたり、御助力を頂きました松本和久氏、高橋義典氏、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、上田健太郎氏、藤本流星氏、仁井滉允氏に感謝を申し上げます。

本研究の遂行に際し、ご協力頂きました秘書の久保由美氏、大月怜子氏、片岡さおり氏、岡本幸子氏、石井由利江氏、研究員の日野桂子氏をはじめ機能性材料創製領域諸氏に感謝します。

本研究の遂行にあたり、研究の進め方を基礎からご指導いただきました升本恵子氏（現産業技術総合研究所）、請川絃嗣氏（現トヨタ自動車株式会社）、小西悠介氏（現株式会社神戸製鋼所）に感謝致します。

本研究は、他にも多くの方々からご協力、ご指導、ご鞭撻をいただき中で達成されました。心より御礼申し上げます。

最後に、8年間もの大学・大学院生活を認め支えてくれた両親、兄に心より感謝し、謝辞の結びとする。

2016年2月

今西 正幸



# 研究業績リスト

## 学術論文（筆頭）3件

- 1) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori:  
“Coalescence Growth of Dislocation-Free GaN Crystals by the Na-Flux Method,”  
Applied Physics Express **5** (2012) 095501-1-3.
- 2) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori:  
“Coalescence growth of GaN crystals on point seed crystals using the Na flux method,”  
Physica Status Solidi C **10** (2013) 400-404.
- 3) M. Imanishi, Y. Todoroki, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori:  
“Dramatic reduction of dislocations on a GaN point seed crystal by coalescence of bunched steps during Na-flux growth,”  
Journal of Crystal Growth **427** (2015) 87-93.
- 4) M. Imade, M. Imanishi, Y. Todoroki, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Murakami, H. Takazawa, A. kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori:  
“Fabrication of low curvature 2-in GaN wafers via the Na-flux coalescence growth technique,”  
Applied Physics Express **7** (2014) 035503-1-3.
- 5) T. Sato, K. Nakamura, M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori:  
“Homoepitaxial growth of GaN crystals by Na-flux dipping method,”  
Japanese Journal of Applied Physics **54** (2015) 150501.
- 6) S. Takeuchi, H. Asazu, M. Imanishi, Y. Nakamura, M. Imade, Y. Mori, and A. Sakai:  
“Dislocation confinement in the growth of Na flux GaN on MOCVD-GaN,”  
Journal of Applied Physics **118** (2015) 245306.

## 国際会議発表（著者登壇分）8件

- 1) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori: "The coalescence growth of GaN crystals on point seed crystals using Na flux method", 4<sup>th</sup> International Symposium on Growth of III-Nitrides, Mo-8p, 2012, July, Russia, poster presentation.
- 2) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori: "The coalescence growth of high-quality GaN crystals using the Na flux method", International Workshop on Nitride Semiconductors 2012, GR1-5, 2012, October, Japan, oral presentation.
- 3) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori: "Coalescence Growth of GaN Crystals for Fabrication of Large-Diameter GaN Wafers Using the Na Flux Method", Conference on LED and Its Industrial Application'13, LED4-1, 2013, April, Japan, poster presentation.
- 4) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori: "Growth of 2-Inch-Diameter GaN Wafers via Coalescence Growth Using the Na-Flux Method", 10<sup>th</sup> International Conference on Nitride Semiconductors, A6.06, 2013, August, US, oral presentation.
- 5) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori: "Fabrication of 2-inch-diameter GaN wafers via coalescence growth on GaN point seeds using the Na-flux method", 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 17a-M6-7, 2013, September, Japan, oral presentation.
- 6) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori: "The Relationship between Growth Habit and the Behavior of Dislocations of GaN Crystals in the Na-Flux Coalescence Growth", Conference on LED and Its Industrial Application'14, LEDp6-15, 2014, April, Japan, poster presentation.
- 7) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori: "Behaviors of Dislocations in GaN crystals Grown on Point Seeds in the Na-Flux Coalescence Growth", The

International Workshop on Nitride Semiconductors 2014, WeGP44, 2014, August, Polska, poster presentation.

- 8) M. Imanishi, S. Fukuda, K. Murakami, H. Imabayashi, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori: "The Effect of Oxygen Impurity on Lattice Constants in GaN Crystals Grown on Point Seeds by the Na-flux method", The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Tu-A31, 2015, November, Japan, poster presentation.

### 国内会議発表（著者登壇分）11件

- 1) 今西正幸、本城正智、村上航介、松尾大輔、今林弘毅、高澤秀生、北本啓、轟夕摩、丸山美帆子、今出完、吉村政志、北岡康夫、佐々木孝友、森勇介：「Na フラックス法による微小種結晶上への低歪 GaN 単結晶の育成」、第 41 結晶成長国内会議 04PS30、2011 年 11 月、茨城
- 2) 今西正幸、升本恵子、村上航介、松尾大輔、今林弘毅、高澤秀生、轟夕摩、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックス法を用いた微小種 GaN 結晶の結合成長」、第 59 回応用物理学関係連合講演会 18a-F12-7、2012 年 3 月、東京
- 3) 今西正幸、染野辰也、升本恵子、村上航介、松尾大輔、今林弘毅、高澤秀生、轟夕摩、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックス法による結合成長を用いた GaN 結晶の大型化」、第 4 回窒化物半導体結晶成長講演会 FR-14、2012 年 4 月、東京
- 4) 今西正幸、染野辰也、村上航介、松尾大輔、今林弘毅、高澤秀生、轟夕摩、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介：「GaN 結晶の大口径化に向けた Na フラックス法結合成長」、第 73 回応用物理学会学術講演会 13p-H-2、2012 年 9 月、愛媛
- 5) 今西正幸、染野辰也、村上航介、松尾大輔、今林弘毅、高澤秀生、轟夕摩、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックス法結合成長を用いた 2 インチ GaN ウエハの作製」、第 60 回応用物理学会春季学術講演会 28a-G21-3、2013 年 3 月、神奈川
- 6) 今西正幸、村上航介、今林弘毅、高澤秀生、轟夕摩、松尾大輔、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックス法結合成長を用いた低反り GaN ウエハの作製」、第 5 回窒化物半導体結晶成長講演会 FR-05、2013 年 6 月、大阪
- 7) 今西正幸、村上航介、今林弘毅、高澤秀生、松尾大輔、轟夕摩、丸山美帆子、浅津宏伝、竹内正太郎、中村芳明、酒井朗、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラック

ス法結合成長における成長ハビットと転位挙動の関係」、第 61 回応用物理学会春季学術講演会 18p-E13-4、2014 年 3 月、神奈川

- 8) 今西正幸、轟夕摩、村上航介、今林弘毅、松尾大輔、高澤秀生、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックス法におけるポイントシード上結合結晶の膜厚と反りの関係」、第 75 回応用物理学会学術講演会 19p-PB6-2、2014 年 9 月、北海道
- 9) 今西正幸、村上航介、今林弘毅、松尾大輔、高澤秀生、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックス法における GaN 結晶モルフォロジーのポイントシードパターン依存性」、第 7 回窒化物半導体結晶成長講演会（プレ ISGN-6）Th-08、2015 年 5 月、宮城
- 10) 今西正幸、福田修平、村上航介、今林弘毅、松尾大輔、高澤秀生、丸山美帆子、今出完、吉村政志、津坂佳幸、松井純爾、森勇介：「Na フラックス成長 GaN 結晶における酸素不純物の格子定数に与える影響」、第 76 回応用物理学会学術講演会 13p-1D-1、2015 年 9 月、愛知
- 11) 今西正幸、山田拓海、村上航介、本城正智、今林弘毅、松尾大輔、丸山美帆子、今出完、吉村政志、津坂佳幸、松井純爾、森勇介：「Na フラックス結合成長法における c 面 GaN 結晶の低転位化」、第 63 応用物理学会春季学術講演会 21a-H121-5、2016 年 3 月、東京

### 特許申請（国際公開中）1 件（国内出願中）2 件

#### 国際出願（公開中）

【名称】Ⅲ族窒化物結晶の製造方法、Ⅲ族窒化物結晶及び半導体装置

【発明者】森勇介、今出完、吉村政志、丸山美帆子、今西正幸

【出願人】国立大学法人大阪大学

【国際出願番号】PCT/JP2013/050342

【国際出願日】平成 25 年 1 月 10 日

【国際公開番号】WO2013105618, JPWO2013105618, US2014328742, EP2796594, CN104040039, KR20140097423

#### 国内出願（出願中）

【名称】Ⅲ族窒化物結晶の製造方法、Ⅲ族窒化物結晶および半導体装置

【発明者】竹内正太郎、酒井朗、森勇介、今出完、吉村政志、平尾美帆子、今西正幸

【出願人】国立大学法人大阪大学

【出願番号】特願 2015-029101

【出願日】平成 27 年 2 月 17 日

【名称】窒化物結晶基板の製造方法および結晶成長用基板

【発明者】森勇介、吉村政志、今出完、今西正幸、柴田真佐知、吉田丈洋

【出願人】国立大学法人大阪大学、株式会社サイオクス、住友化学株式会社

【出願番号】特願 2016-000354

【出願日】平成 28 年 1 月 5 日

### 受賞リスト 2 件

- 1) 今西正幸、染野辰也、升本恵子、村上航介、松尾大輔、今林弘毅、高澤秀生、轟夕摩、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックス法による結合成長を用いた GaN 結晶の大型化」第 4 回窒化物半導体結晶成長講演会 発表奨励賞、2012 年 4 月、東京
- 2) 今西正幸、轟夕摩、村上航介、今林弘毅、松尾大輔、高澤秀生、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックス法におけるポイントシード上結合結晶の膜厚と反りの関係」第 75 回応用物理学会学術講演会 Poster Award、2014 年 9 月、北海道

### その他

- 1) 平成 26 年度日本学術振興会特別研究員 (DC2)

