

Title	液相及び気相からの新規III族窒化物系材料作製技術
Author(s)	升本, 恵子
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/59222">https://doi.org/10.18910/59222</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

液相及び気相からの  
新規Ⅲ族窒化物系材料作製技術

2011 年

升本 恵子





## 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。高発光効率白色 LED の実現に向け、新規技術である Na フラックス法を用いた無極性 GaN 結晶成長及び RF マグネトロンスパッタ法を用いた新規緑色蛍光体 Tb 添加 AIBNO 薄膜の作製を行った。論文は 6 章で構成される。

第 1 章は序論であり、本論文に関連する研究分野について述べたあと、白色 LED の実現に向けた問題点及びその解決策として挙げられる無極性 GaN 基板及び薄膜蛍光体の使用に向けた無極性 GaN 結晶成長及び蛍光体薄膜作製について説明した。本論文の研究背景と目的をまとめた。

第 2 章では、GaN 結晶成長に用いる新規技術である Na フラックス法について説明した。先行研究である Na フラックス法を用いた有極性 c 面 GaN 結晶成長の研究成果についてまとめた。

第 3 章では、無極性 GaN 結晶成長における種結晶の表面処理についてまとめた。Ca-Li 添加系 m 面 GaN 結晶成長において、種結晶に CMP 処理を行ったとき LPE 成長量が少なかったが、ピロリン酸を用いた化学的エッチング処理を行うことにより、LPE 成長量が 3 倍に増加した。また、Ca-Li 添加系 a 面 GaN 結晶成長において、種結晶に CMP 処理を行ったとき XRC 半値幅の tilt 成分が 210 arcsec、twist 成分が 1378 arcsec であり結晶性が劣化したが、ピロリン酸を用いた化学的エッチング処理を行ったとき XRC 半値幅の tilt 成分が 47 arcsec、twist 成分が 69 arcsec となり結晶性が大幅に向上した。無極性 GaN 結晶成長において、ピロリン酸を用いた種結晶の化学的エッチング処理が有用であることを示した。

第 4 章では、無極性 GaN 結晶の高品質化に向けて溶液中への添加物の検討や成長条件の最適化、及び大口径化に向けた融合成長を行った。溶液中への Ca-Li 添加により結晶の透明性が向上した。m 面 GaN 結晶の波長 450 nm での吸収係数は、無添加系成長のとき  $11.7 \text{ cm}^{-1}$ 、Ca-Li 添加系成長のとき  $1.5 \text{ cm}^{-1}$  であった。また、成長温度を増加させることにより結晶性が向上し、不純物濃度が低下した。m 面 GaN 結晶において、成長温度 870 °C、成長圧力 2 MPa のとき XRC 半値幅が最も小さく tilt 成分が 99 arcsec、twist 成分が 91 arcsec であった。Ca、Li 及び O などの不純物濃度は、成長温度を 40 °C 増加させることにより 10 分の 1 程に低下することが分かった。溶液中に Ca-Li 添加を行い、大口径化に向け融合成

長を行った。種結晶の平行度のずれを減らすことで、多結晶化せずに融合成長が可能であることを示した。また、溶液中へ Ba を添加することにより、無添加系成長で発生するボイドの抑制が可能であることを示した。このように溶液中への Ca-Li 添加や Ba 添加及び成長温度、圧力の最適化により、高品質な無極性 GaN 結晶成長が可能であることを示し、さらに複数の切り出し基板を用いた融合成長を行い大口径化への可能性を示した。

第 5 章では、高発光効率な薄膜蛍光体の作製に向け、新規緑色蛍光体 Tb 添加 AIBNO (AIBNO:Tb) 薄膜を作製し、特性評価を行った。AIBNO:Tb 薄膜は、バンドギャップが 5.5 eV、誘電率が 6.3 であり、これまで研究されてきた蛍光体材料と比較してワイドバンドギャップかつ低誘電率という、蛍光体として望まれる特性を有していることを示した。また、800 °C でアニール処理を行うことにより PL 強度は 10 倍に増加した。このように AIBNO:Tb 薄膜にアニール処理を行うことにより高発光効率な緑色蛍光体薄膜を作製可能であることを示した。

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 研究の背景と目的 .....	1
1.2 論文の構成 .....	5
<b>第 2 章 Na フラックス法を用いた GaN 単結晶成長</b> .....	9
2.1 はじめに .....	9
2.2 Na フラックス法の特徴 .....	9
2.3 Na フラックス法における GaN 成長メカニズム .....	10
2.3.1 GaN 成長駆動力 .....	10
2.3.2 GaN 溶解度と窒素溶解度の近似 .....	11
2.3.3 Ga-Na 溶液に対する GaN 及び窒素の溶解度 .....	12
2.3.4 Na の効果 .....	13
2.4 Na フラックス法を用いた c 面 GaN 単結晶の LPE 成長 .....	14
2.5 融合成長による大口径化への展望 .....	15
2.6 まとめ .....	16
<b>第 3 章 無極性 GaN 種結晶への表面処理効果</b> .....	19
3.1 はじめに .....	19
3.2 c 面 GaN 基板上成長における表面処理効果 .....	19
3.3 m 面 GaN 基板上成長における表面処理依存性 .....	21
3.3.1 m 面切り出し基板への化学的エッチング処理 .....	21

3.3.2	様々な表面処理を行った m 面 GaN 基板上成長.....	25
3.4	a 面 GaN 基板上成長における表面処理依存性 .....	32
3.4.1	a 面切り出し基板への化学的エッチング処理.....	32
3.4.2	様々な表面処理を行った a 面 GaN 基板上成長.....	35
3.5	表面処理後の種結晶表面評価.....	40
3.6	まとめ.....	43

## 第 4 章 Na フラックス法を用いた無極性 GaN 結晶成長 45

4.1	はじめに .....	45
4.2	無極性 GaN 結晶成長における Ca-Li 添加効果 .....	46
4.2.1	Ga-Na 溶液中への Ca 添加及び Li 添加効果.....	46
4.2.2	m 面 GaN 基板上成長における Ca-Li 添加効果 .....	47
4.2.3	a 面 GaN 基板上成長における Ca-Li 添加効果 .....	54
4.2.4	Ca-Li 添加系成長における高温成長.....	57
4.2.5	Ca-Li 添加系 a 面 GaN 結晶の転位評価.....	66
4.3	無極性 GaN 結晶成長の大口径化への取り組み.....	68
4.3.1	m 面 GaN 基板を用いた融合成長.....	68
4.3.2	a 面 GaN 基板を用いた融合成長.....	71
4.4	a 面 GaN 結晶成長における Ba 添加効果 .....	74
4.5	まとめ.....	79

## 第 5 章 Tb 添加 AlBNO 薄膜の作製..... 81

5.1	はじめに .....	81
5.2	スパッタ法を用いた Tb 添加 AlBNO 薄膜の作製 .....	82
5.2.1	スパッタ法による薄膜作製 .....	82

5.2.2 Tb 添加 AIBNO 薄膜の作製 .....	84
5.3 Tb 添加 AIBNO 薄膜へのアニール効果 .....	87
5.4 まとめ .....	95
<b>第 6 章 結論 .....</b>	<b>97</b>
6.1 はじめに .....	97
6.2 本研究で得られた成果 .....	97
6.3 将来の展望 .....	99
<b>付録：評価方法 .....</b>	<b>101</b>
<b>謝辞 .....</b>	<b>105</b>
<b>研究業績リスト .....</b>	<b>107</b>



# 第 1 章 序論

## 1.1 研究の背景と目的

白色発光ダイオード (Light Emitting Diode: LED) は 1997 年以降、白色電球、蛍光ランプ、高圧放電ランプを代替可能な次世代省エネルギー型固体照明光源として期待され、盛んに研究が行われている。白色 LED は長寿命、小型・軽量、省電力であり、発熱が少なく、蛍光ランプのように水銀などの有害物質を含んでいないため、環境にも優しい照明である。

現在 LED 材料として、表 1.1 に示すように<sup>1</sup>、優れた物性を有している窒化ガリウム (GaN) 系半導体が注目されている。図 1.1 に GaN の結晶構造を示す。GaN 系半導体を用いた青色 LED が世界で初めて実用化されたことをきっかけに<sup>2</sup>、照明用発光デバイスの実現に向けた研究開発が盛んに行われている。

表 1.1 Si 及び様々な化合物半導体の物性値

材料	Si	GaN	AlN	InN	4H-SiC
バンドギャップ (eV)	1.1	3.4	6.2	0.6 - 0.7	3.3
電子移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)	1500	1200	—	4000	1000
絶縁破壊電界 (MV/cm)	0.3	3.3	—	2.0	3.0
飽和電子速度 (10 <sup>7</sup> cm/s)	1.0	2.5	2.0	4.2	2.0
熱伝導率 (W/cmK)	1.5	2.1	2.9	0.8	4.9
遷移型	間接	直接	直接	直接	間接

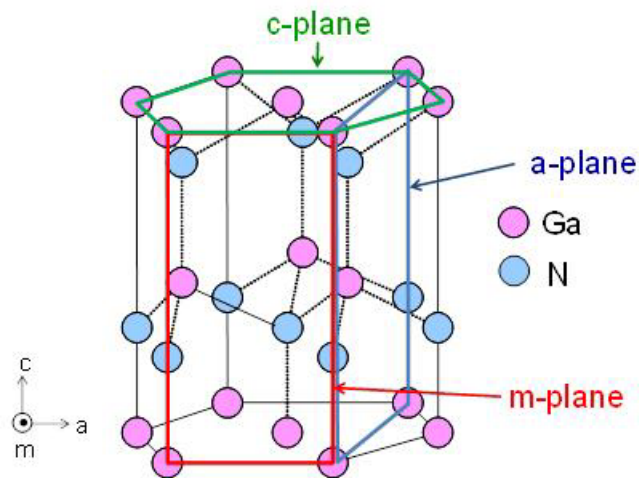


図 1.1 GaN の結晶構造



白色 LED を実現する方法は、主に 3 つある。1 つは赤色、緑色、青色の発光を示す 3 種類の半導体チップからなる LED を組み合わせて白色光を発生させる方法である。この方法は、LED チップの効率によって発光効率が決まるため、原理的に発光効率を高くできる。2 つめは青色 LED の発光と黄色蛍光体の発光を利用した混合光で白色を表現する方法である。この方法は、LED チップを組み合わせるよりも回路が単純であり、また蛍光体を使用する白色 LED の中では、単一種類の蛍光体により白色光を得るため高発光効率が実現できる。3 つめは近紫外・紫外 LED を励起源として赤色、緑色、青色の蛍光体の発光を組み合わせ白色光を発生させる方法である。この方法は、全可視光スペクトルを含むので演色性が高く、また均一な配光が実現可能である<sup>3</sup>。

3 色の LED を組み合わせる場合、原理的には高発光効率が可能であると述べたが、現時点では緑色 LED の発光効率が青色、赤色 LED に比べて非常に低いという問題がある。これは、窒化物系 LED 材料の発光層となる窒化インジウムガリウム (InGaN) と GaN の界面に発生するピエゾ電界により、電子正孔対が空間的に分離され、効率が低下するためであり、In の組成が増加する緑色 LED において顕著になる。また、紫外 LED においても同様に、発光層となる窒化アルミニウムガリウム (AlGaIn) と GaN の界面に発生するピエゾ電界により、発光効率が低下する。このピエゾ電界の発生は、六方晶構造を持つ窒化物材料の有極性 c 面基板上へデバイスを作製していることが原因であり、無極性面基板を使用することで抑制可能である。これまでに、InGaIn-LED の 20 mA 駆動時における出力が、有極性 c 面基板上では 5 mW であるのに対し<sup>4</sup>、無極性 m 面基板上では 24 mW であることが報告されており<sup>5</sup>、無極性基板上に LED を作製することにより発光強度が増加することが確認できる。

また、蛍光体を使用し白色光を実現する場合、蛍光体パウダーを樹脂バインダーに分散し塗布する方法が用いられており、パウダーの光散乱または光消失のために輝度が低くなるという問題がある。この問題は、蛍光体としてパウダー型ではなく、薄膜蛍光体を使用することで解決できると考えられる。実際に、薄膜蛍光体を用いた白色 LED は、蛍光体パウダーを用いたものと比較して、発光強度が 1.3 倍になることが報告されている<sup>6</sup>。

本研究の目的は、高発光効率な白色 LED 実現のための、大口径かつ高品質な無極性 GaN 結晶の成長及び高発光効率な薄膜蛍光体の作製である。

まず、本研究の 1 つめの目的である大口径かつ高品質な無極性 GaN 結晶の成長について説明する。GaN 単結晶基板の成長法として主に、ハイドライド気相成長法 (Hydride Vapor Phase Epitaxy method: HVPE 法)<sup>7, 8</sup>、高圧合成法<sup>9, 10</sup>、アモノサーマル法<sup>11, 12</sup>、Na フラックス法<sup>13, 14, 15, 16</sup>などが報告されている。現在産業応用化されている方法は HVPE 法であり、この方法は大口径ウエハーが実現しているサファイア基板などの異種基板上に成長させているため大面積化が容易であり、また、c 面成長では成長速度が 100・2000  $\mu\text{m}/\text{h}$  と、高速成長が可能である。それらの方法を用いて無極性 GaN 基板の作製についても研究が進められている。無極性 GaN 基板の作製方法として、まず異種基板上へ無極性方向に成長す

る方法がある。この成長方法では、r 面サファイア基板上（図 1.2）に HVPE 法を用いて GaN 結晶を成長することにより、2 インチの a 面 GaN 基板を作製可能であり、市販されるに至っている。また、GaN の a 軸方向において 1.7%、c 軸方向において 0.3% と格子不整合が小さい LiAlO<sub>2</sub> 基板上に、HVPE 法や化学気相成長（Chemical Vapor Deposition: CVD）法を用いて GaN 結晶を成長することにより、2 インチの m 面 GaN 基板を実現している<sup>17</sup>。しかし、この異種基板上への成長は、大面積化が可能であるが品質に問題があり、高品質化が課題となっている。また、無極性 GaN 基板を作製する他の方法として、GaN バルク結晶を成長し、無極性面を切り出すという方法がある。この方法では、サファイア基板上に HVPE 法を用いて、c 軸方向に厚膜成長を行い、剥離後無極性面を切り出すことにより、c 面基板と同程度の高品質な無極性面基板の作製に成功している。しかし、この方法では一辺の長さが c 軸方向への成長厚さとなり、現在最大で 1 cm 程度である。そのため、大面積化が課題となっている。これらの課題により現在、大口径かつ高品質な無極性 GaN 基板は実現困難である。

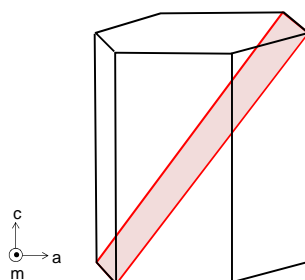


図 1.2 サファイアの r 面模式図

本研究では、それらの課題を解決し得る Na フラックス法を用いて、大口径かつ高品質な無極性 GaN 基板の実現を目指す。Na フラックス法では、c 面成長において、種結晶から伝搬した転位が成長初期に曲がり収束することにより、自発的に転位が減少することが分かっている<sup>18</sup>。そのため、種結晶よりも高品質な結晶を成長することが可能である。また、Na フラックス法の特徴として、種結晶から横方向成長が可能であるという利点があり、異なる種結晶から成長した複数の結晶が融合するという結果も得られている。そこで、Na フラックス法を用いて大口径かつ高品質な無極性 GaN 基板を作製する方法として、図 1.3 に示す 2 つのアプローチが考えられる。1 つめのアプローチは、2 インチの r 面サファイア基板上 a 面 GaN 基板（a 面テンプレート基板）を種結晶として使い、Na フラックス法を用いて成長することにより、高品質化するという方法である。2 つめのアプローチは、GaN バルク結晶を切り出すことにより得られた高品質無極性 GaN 基板を複数並べ種結晶として使い、融合成長するという方法である。本研究では、この 2 つのアプローチの実現に向けて、面積 1.0 × 2.0 cm の a 面テンプレート基板上への成長、及び単一切り出し基板上への成長と大口径化に向けた融合成長についてまとめている。具体的には、a 面テンプレート基

板上への成長において溶液中への Ba 添加効果、切り出し基板上への成長において種結晶の表面処理効果、溶液中への Ca-Li 添加効果及び高温成長効果について述べる。

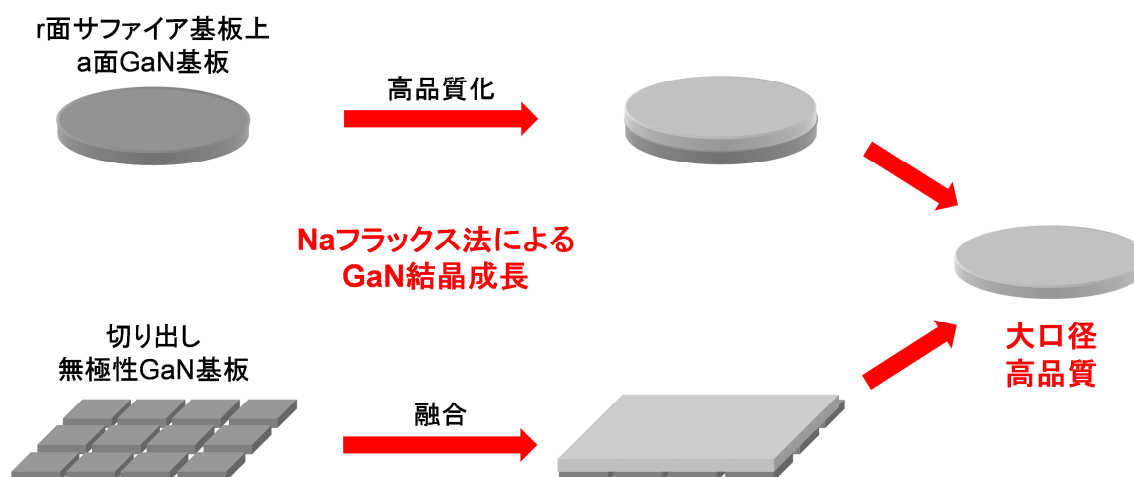


図 1.3 大口径かつ高品質な無極性 GaN 基板作製へのアプローチ

本研究の 2 つめの目的は、高発光効率な薄膜蛍光体の作製である。現在、LED 用蛍光体として、発光中心となる希土類元素や遷移元素を酸化物系や窒化物系材料などに添加した様々な蛍光体が検討されている<sup>19</sup>。これらの蛍光体は、焼成により合成し、樹脂に分散し塗布する方法が一般的である。1996 年に初めて実用化された、LED と蛍光体を組み合わせた白色 LED は、青色 LED と黄色蛍光体  $Y_3Al_5O_{13}$  (YAG) :Ce 蛍光体の組み合わせを利用したものである<sup>20</sup>。この YAG を用いた白色 LED では、赤味成分の不足が課題であったが、2003 年に  $(Sr,Ca)_2Si_5N_8:Eu$  系赤色蛍光体を組み合わせた電球色 LED が実用化された<sup>21</sup>。この技術により、青色 LED と黄色蛍光体を組み合わせた白色 LED の課題は解決され、一般照明分野への本格的な応用が可能となったといえる。一方、近紫外・紫外 LED と蛍光体を組み合わせる白色 LED では、LED チップから発する短波長の光による樹脂の劣化が大きく、発光効率や寿命特性に難があるという現状である。また、先ほど述べたように、蛍光体パウダーによる光散乱や光消失も発光効率低下の原因である。そこで、それらの課題を解決するため、蛍光体パウダー及び樹脂を使用しない薄膜蛍光体を検討した。本論文では、3 原色の 1 つである緑色の発光を示す新規蛍光体である Tb 添加 AIBNO (AIBNO:Tb) 薄膜の作製についてまとめている。作製方法には低コストかつ希土類元素を容易に添加できるスパッタ法を用いた。具体的には、AIBNO:Tb 薄膜の物性及び発光強度に対するアニール処理効果について述べる。

## 1.2 論文の構成

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、研究業績リストで構成されている。第 2 章から第 4 章では前節で述べた Na フラックス法を用いた無極性 GaN 結晶成長における問題点への解決策についてまとめている。第 5 章では新規蛍光体 AIBNO:Tb 薄膜の光学的特性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。本論文の構成と各章のつながりを図式化したものを図 1.4 に示す。

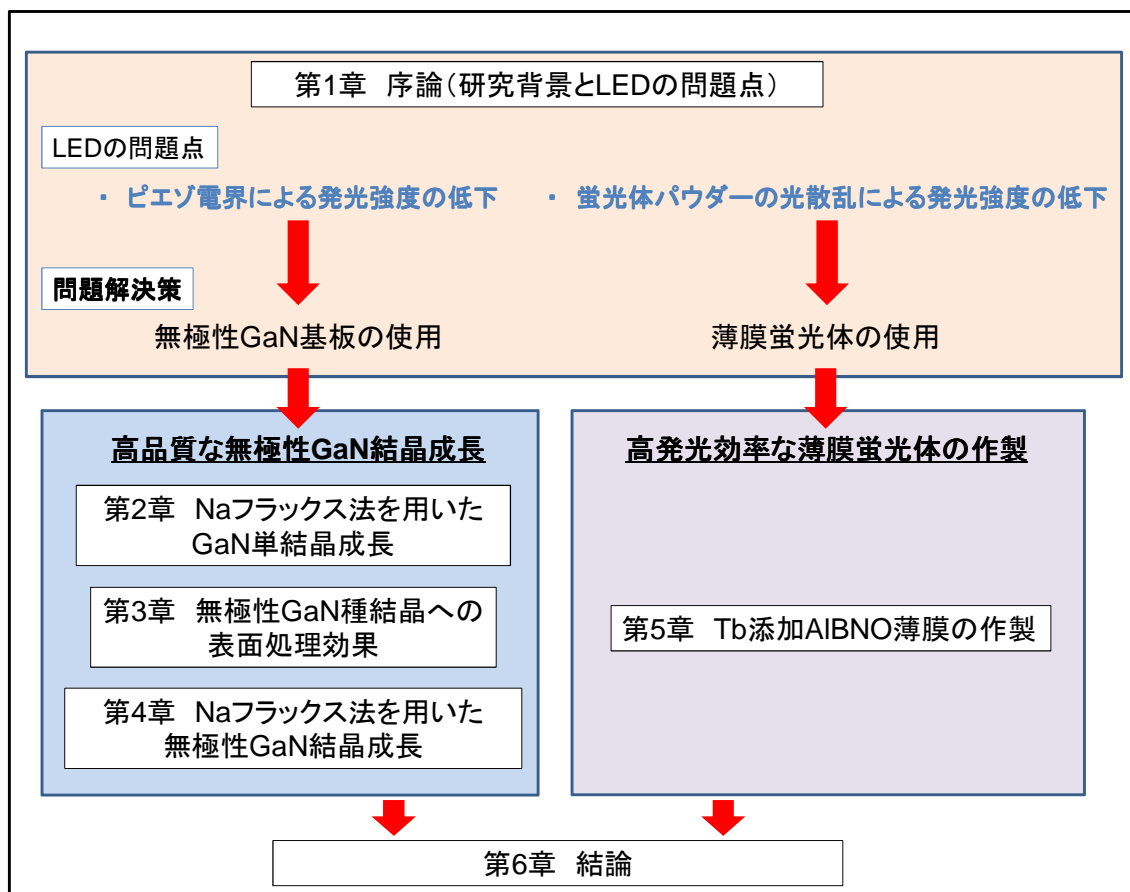


図 1.4 本論文の構成と各章のつながり

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有極性 c 面 GaN 結晶成長について先行研究で得られている研究成果についてまとめる。

第 3 章では、無極性 GaN 結晶の LPE 成長量の増加及び高品質化という課題に対して、種結晶の表面処理効果を調査したので、その結果について述べる。具体的には、無極性 GaN 基板の切り出し面にピロリン酸を用いて化学的エッチング処理を行い、エッチング後の種結晶の評価及びその種結晶上への成長を行った。

第 4 章では、窒素欠損が原因と考えられる無極性 GaN 結晶の黒色化という課題に対して、

溶液中の窒素溶解度を増加させる添加物の検討を行った。具体的には、溶液中に **Ca** と **Li** を共添加し成長した結果について述べる。そして、大口径化に向けて 4 つの無極性切り出し基板を用いた融合成長の結果について述べる。また、無極性 **GaN** 結晶成長において **c** 面に垂直に発生するボイドの抑制のため、**c** 軸方向への成長を促進する添加物の検討を行った。具体的には、溶液中に **Ba** を添加し成長した結果について述べる。

第 5 章では、新規緑色蛍光体 **AIBNO:Tb** 薄膜の作製についてまとめている。具体的には、**AIBNO:Tb** 薄膜の物性及びアニール処理による発光強度の増加について原因を解明した。

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、本論文の結論とする。

---

## 参考文献

- <sup>1</sup> 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).
- <sup>2</sup> S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **62** (1993) 2390.
- <sup>3</sup> 田口 常正編著：白色 LED 照明技術のすべて (2009).
- <sup>4</sup> K. Akita, T. Kyono, Y. Yoshizumi, H. Kitabayashi and K. Katayama: *Phys. Stat. Sol. (a)* **204** (2007) 246.
- <sup>5</sup> M. C. Schemidt, K.-C. Kim, H. Sato, N. Fellows, H. Masui, S. Nakamura, S. P. Denbaars and J. S. Speck: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) L126.
- <sup>6</sup> ト ヨン ラグ：公表特許公報 (A)：JP2008-521211 A (2008).
- <sup>7</sup> A. Usui, T. Ichihashi, K. Kobayashi, H. Sunakawa, Y. Oshima, T. Eri and M. Shibata: *Phys. Status Solidi A* **194** (2002) 572.
- <sup>8</sup> S. Bohyama, K. Yoshikawa, H. Naoi, H. Miyake, K. Hiramatsu, Y. Iyechika and T. Maeda: *Phys. Status Solidi A* **194** (2002) 528.
- <sup>9</sup> J. Karpinski, J. Jun and S. Porowski: *J. Cryst. Growth* **66** (1984) 1.
- <sup>10</sup> M. Bockowski, P. Strak, P. Kempisty, I. Grzegory, S. Krukowski, B. Lucznik and S. Porowski: *J. Cryst. Growth* **307** (2007) 259.
- <sup>11</sup> A. Yoshikawa, E. Ohshima, T. Fukuda, H. Tsuji and K. Oshima: *J. Cryst. Growth* **260** (2004) 67.
- <sup>12</sup> T. Hashimoto, F. Wu, J.S. Speck and S. Nakamura: *Nat. Mater.* **6** (2007) 568.
- <sup>13</sup> H. Yamane, M. Shimada, T. Sekiguchi and F.J. Disalvo: *Chem. Mater.* **9** (1997) 413.
- <sup>14</sup> M. Morishita, F. Kawamura, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **270** (2004) 402.
- <sup>15</sup> 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.
- <sup>16</sup> Y. Mori, Y. Kitaoka, M. Imade, N. Miyoshi, M. Yoshimura and T. Sasaki: *Phys. Status Solidi C* **8** (2011) 1445.
- <sup>17</sup> M. M.C. Chou, D. R. Hang, C. Chen, C.-A. Li, J.-W. Lu, C.-Y. Lee, J.-D. Tsay, C. W.C. Hsu and C. Liu: *Phys. Status Solidi C* **7** (2010) 1764.
- <sup>18</sup> F. Kawamura, M. Tambo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitamura and T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 3019.
- <sup>19</sup> 金光 義彦、岡本 信治 共著：発光材料の基礎と新しい展開 -固体照明・ディスプレイ材料- (2008).
- <sup>20</sup> K. Bando, K. Sakano, Y. Noguti and Y. Shimizu: *J. Light Vis. Environ* **22** (1998) 2.
- <sup>21</sup> M. Yamada, T. Naitou, K. Izuno, H. Tamaki, Y. Murazaki, M. Kameshima and T. Mukai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) L20.

---

## 第2章 Na フラックス法を用いた GaN 単結晶成長

### 2.1 はじめに

バルク結晶成長において最も大型化・高品質化に成功した材料はシリコン (Si) 単結晶であり、メルト融液からの引き上げ法で育成されている。一方、GaN は常圧では昇華性の材料のため、Si のようにメルト融液から直接育成することはできない。そのため、GaN の液相成長は、窒素の昇華を防ぐために、1000 MPa、1500 °C 程度の高温高圧での育成方法が従来から研究されてきた<sup>1,2</sup>。この方法では、高品質 GaN 結晶成長が可能であるが、大型化や量産化が非常に困難である。そこで、育成条件を大幅に緩和することのできる Na フラックス法が東北大学の山根氏により見出された<sup>3</sup>。Na フラックス法では、Ga と Na の溶液に数 MPa の窒素ガスを導入し、750 °C 以上に加熱することにより高品質な GaN 結晶成長が可能である。現在、Na フラックス法を用いて 4 インチの c 面 GaN 結晶成長が可能である。また大口径化に有利な、異なる種結晶から成長した複数の結晶が融合するという結果が得られている。

本章では、Na フラックス法の特徴、成長メカニズム、有極性 c 面 GaN 単結晶成長及び結晶融合成長への展望について述べる。

### 2.2 Na フラックス法の特徴

本節では、GaN 単結晶成長方法として主に研究されている HVPE 法、アモノサーマル (Ammonothermal) 法及び Na フラックス (Na flux) 法を比較し、Na フラックス法の特徴について示す。表 2.1 に各成長方法の特徴を示す。また、図 2.1 に各成長方法で得られる GaN 単結晶の転位密度と成長速度の関係を示す。

表 2.1 各 GaN 結晶成長方法の特徴

Growth method	HVPE	Ammonothermal	Na flux
Growth temperature (°C)	~ 1000	~ 500	~ 900
Growth pressure (atm)	1	1500 - 4000	10 - 100
Growth rate (µm/h)	100 - 2100	1 - 20	20 - 60
Dislocation density (cm <sup>-2</sup> )	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>6</sup>	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>7</sup>	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>5</sup>
Mass production	○	◎	○
Impurity density (cm <sup>-3</sup> ) * Oxygen and Metal	10 <sup>16</sup> - 10 <sup>17</sup>	10 <sup>19</sup> - 10 <sup>20</sup>	10 <sup>15</sup> - 10 <sup>16</sup>
Crystalline size (inch)	6	2	4



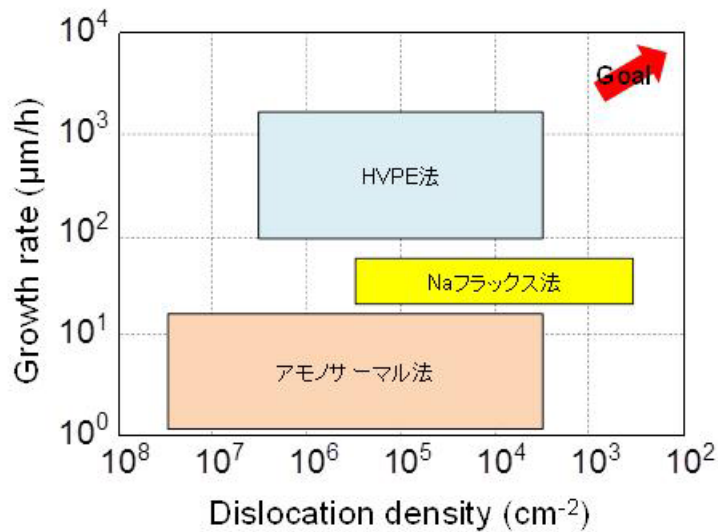


図 2.1 各 GaN 成長方法により得られる GaN 単結晶の転位密度と成長速度の関係

このような現状から Na フラックス法の利点は、

- 他の 2 つの方法と比較して、残留不純物の混入量が少なく高純度である。
- 他の 2 つの方法と比較して、転位密度が低い。
- アモノサーマル法と比較して、低压成長（数 10 気圧）が可能である。
- アモノサーマル法と比較して、成長速度が速い。

ということが挙げられる。

## 2.3 Na フラックス法における GaN 成長メカニズム

### 2.3.1 GaN 成長駆動力

Na フラックス法では、高温の Ga-Na 溶液に対して、窒素を溶かし込むことで過飽和が生じ、GaN が成長する。そのため、Na フラックス法は、高压合成法と同様に Ga セルフフラックス中での GaN 結晶成長と考えることができる。窒素圧力は GaN の分解を抑えるための圧力ではなく、GaN の成長に必要な窒素濃度を超えるための圧力である。GaN を常圧下で加熱すると融液にはならず、約 800 °C で分解が始まる。GaN の分解を窒素圧力によって抑えながら昇温すると GaN の融液ができるが、これには温度 2200 °C、圧力 6000 MPa ほどの極めて高温高压条件が必要になる<sup>4</sup>。従って、Na フラックス法や高压合成法は「融液成長法」ではなく「溶液成長法」である。つまり、Na フラックス法では、Ga-Na 溶液に窒素が溶解し、固体 GaN の飽和溶解度を超えることで GaN が成長する。

図 2.2 に Ga-Na 溶液に対する (a) GaN 溶解度曲線及び (b) 窒素溶解度と圧力の関係の

概略図を示す。それぞれの単位について、GaN 溶解度は GaN 分子としての溶解度を示しているため mol%、窒素溶解度は窒素原子としての溶解度を示しているため at. % と記載する。図 2.2 (a) 中の  $X_{\text{GaN}}$  は、温度  $T$  における GaN 溶解度である。また、図 2.2 (b) 中の  $X_{\text{N}(P_1)}$ 、 $X_{\text{N}(P_2)}$  をそれぞれ圧力  $P_1$ 、 $P_2$  における窒素溶解度とする。ここで窒素溶解度の圧力依存性はシーベルトの法則<sup>5)</sup>に従うとしている。この法則は、熔融金属に対する気体窒素の溶解が圧力の 1/2 乗に比例するというものである。ここで、 $X_{\text{GaN}} = X_{\text{N}(P_1)}$  とすると (2.3.2 節参照)、温度  $T$  の Ga-Na 溶液に圧力  $P_1$  で窒素を溶解させると GaN の飽和溶解度に達する。さらに、 $P_1$  以上の圧力  $P_2$  をかけると、飽和溶解度を超過して窒素が溶解し、GaN が成長可能となる。このとき、 $\sigma = (X_{\text{N}(P_2)} - X_{\text{GaN}}) / X_{\text{GaN}}$  の過飽和度により GaN は成長する。

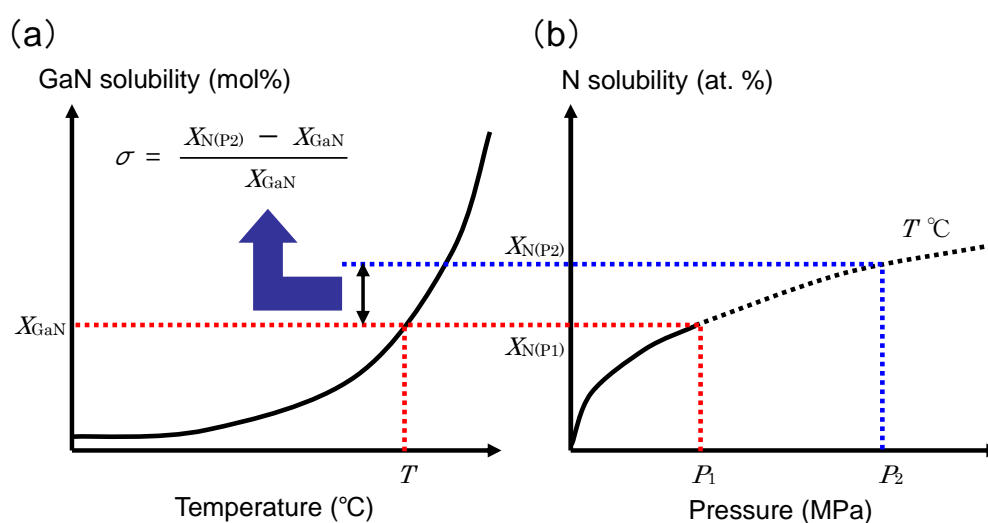


図 2.2 Ga-Na 溶液に対する (a) GaN 溶解度曲線及び (b) 窒素溶解度と圧力の関係の概略図

### 2.3.2 GaN 溶解度と窒素溶解度の近似

2.3.1 節で  $X_{\text{GaN}} = X_{\text{N}(P_1)}$  としたが、Na フラックス法において Ga-Na 溶液に対する GaN 溶解度と窒素溶解度はほぼ等しいと考えられる。これは、以下に示す近似を用いることで説明可能である。

図 2.3 に Ga-Na 溶液に対して (a) 固体 GaN を溶解した場合と (b) 気体窒素を溶解した場合の模式図をそれぞれ示す。図 2.3 (a) では Ga-Na 溶液に対して GaN を溶解しているので液中に存在する Ga の全量は溶解した GaN の分だけ増加する。一方、図 2.3 (b) では、Ga に気体窒素を溶解しているため Ga の全量は変化しない。つまり、厳密には Ga に対する GaN 溶解度と窒素溶解度は異なる値を示す。しかし、GaN 溶解度が非常に小さければ Ga の全量の増加分を無視することができるので、GaN 溶解度と気体窒素溶解度を近似的に同じと考えることができる。

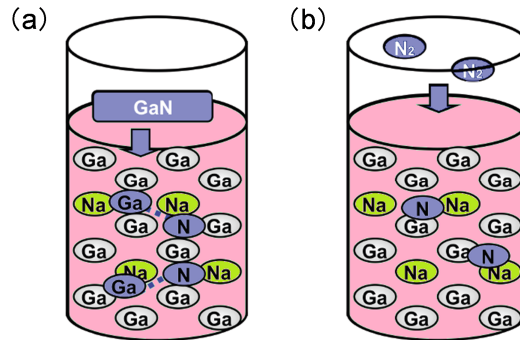


図 2.3 Ga-Na 溶液に対する (a) 固体 GaN の溶解及び (b) 気体窒素の溶解の模式図

### 2.3.3 Ga-Na 溶液に対する GaN 及び窒素の溶解度

図 2.4 に、実際に実験により得られた Ga-Na 溶液 (Ga:Na=27:73) に対する (a) GaN 溶解度曲線及び (b) 窒素溶解度と圧力の関係を示す<sup>6</sup>。図 2.2 と同様にそれぞれの単位は、GaN 溶解度は GaN 分子としての溶解度を示しているため mol%、窒素溶解度は窒素原子としての溶解度を示しているため at. %と記載する。この GaN 溶解度曲線は、ステンレスチューブに Ga、Na 及び Na フラックス法により得られた GaN 単結晶を密閉し、溶解温度を変化させて溶解実験を行い、GaN 単結晶の重量減少を測定することにより得られている。窒素溶解度は、各温度における GaN 生成閾値圧力を実験により求め、その温度での GaN 溶解度を窒素溶解度とし、窒素溶解度と圧力の関係がシーベルトの法則に従うとすることにより得られている。図 2.4 の 2 つを結び、図 2.2 のように議論することによって、GaN の成長駆動力である過飽和度が各温度・圧力において定量的に求めることができる。

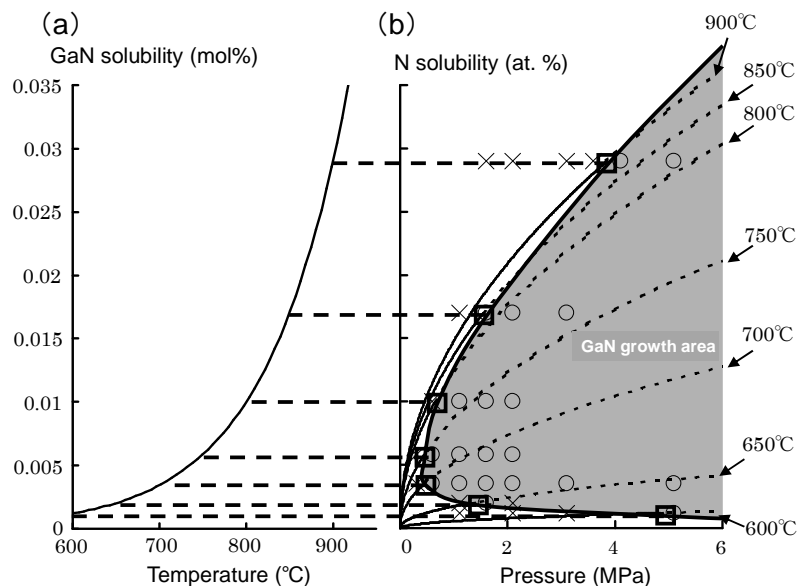


図 2.4 Ga-Na 溶液 (Ga:Na=27:73) に対する (a) GaN 溶解度曲線及び (b) 窒素溶解度と圧力の関係

図 2.4 により、600 - 800 °C の範囲で窒素溶解度が急激に増加し、それ以上の温度上昇では窒素溶解度の増加が飽和傾向にあることが分かる。一般的に気体が液体に溶解する反応は発熱反応であるので、高温ほど気体の溶解度は低くなる。これは、温度上昇によって気体の溶解速度に比べて液中からの脱離速度の方が速くなるためである。つまり、液体に対する気体の溶解度は一般的に温度上昇と共に低下するが、Ga-Na 溶液に対する窒素の溶解は、Na の効果により温度上昇と共に増加したと考えられる。

また、Na による窒素溶解度の増加を定量的に示すことも可能である。Ga 単体における窒素溶解度は高圧合成法において報告されているが、これは 1000 °C 以上の高温領域であり、Na フラックス法における温度範囲と比較することはできない。他の研究では、Ga 単体に対する窒素溶解度は温度 600 °C、圧力 9 MPa の条件で  $1.0 \times 10^{-7}$  at. % と報告されている<sup>7, 8</sup>。同条件における Ga-Na 系での窒素溶解度は、図 2.4 の窒素溶解度の圧力依存性から  $1.6 \times 10^{-3}$  at. % となっており、Ga 単体に比べて窒素溶解度が 1 万倍以上高かった。高圧合成法では温度 1500 °C、圧力 1500 MPa もの過酷な条件が必要であるが、Ga に Na を混合することで温度 800 °C、圧力数 MPa で成長可能となったのは、Na の効果によって窒素溶解度が 1 万倍以上に増加したことに起因すると考えられる。

また、図 2.4 で各温度における生成圧力閾値を線でつなぐことで、図中に示された GaN 成長領域を図示することが可能となる。この領域の中で最も低圧で成長可能となるのが、700 - 750 °C の温度範囲である。この温度範囲は各温度における窒素溶解度の昇順と一致していない。GaN の成長には GaN 溶解度を超える窒素溶解度が必要であるが、GaN 溶解度は温度と共に指数関数的に増加するのに対し、窒素溶解度の増加は 800 °C 以上で飽和傾向にある。従って、高温領域で GaN を成長させるためには高い窒素圧力が必要となる。低温領域では、GaN 溶解度の値は低いものの窒素溶解度も低いことから、GaN の成長には高圧が必要である。以上のことから、成長温度と GaN 生成閾値圧力の関係は極小値を持つことが分かる。

#### 2.3.4 Na の効果

Ga 単体と比較して、Ga-Na 溶液の窒素溶解度の大幅な増加について、Na の効果について詳しく述べる。図 2.5 に温度 800 °C、圧力 3 MPa における第一原理計算及び実験により得られた窒素溶解度の Ga-Na 比依存性及び元素の結合状態の模式図を示す<sup>9</sup>。

Ga 比が高い条件では、Ga-Ga 結合が強く、Ga が窒素との結合に寄与できないため窒素溶解度が低いと考えられる。一方、Na 比が高い条件では Na が窒素と結合しないため窒素溶解度が低い。しかし、Ga と Na が混合すると孤立した不安定な Ga が生じ、その孤立した不安定な Ga と窒素が結合するため、窒素溶解度が大幅に増加すると考えられる。このように、Ga を孤立させるという Na の効果により窒素溶解度が増加する。また、図 2.5 より Ga 比が 20 - 30 mol% のときに窒素溶解度が急激に増加することが分かる。本研究では、Ga 比を 27 mol% に固定して GaN 結晶を成長した。

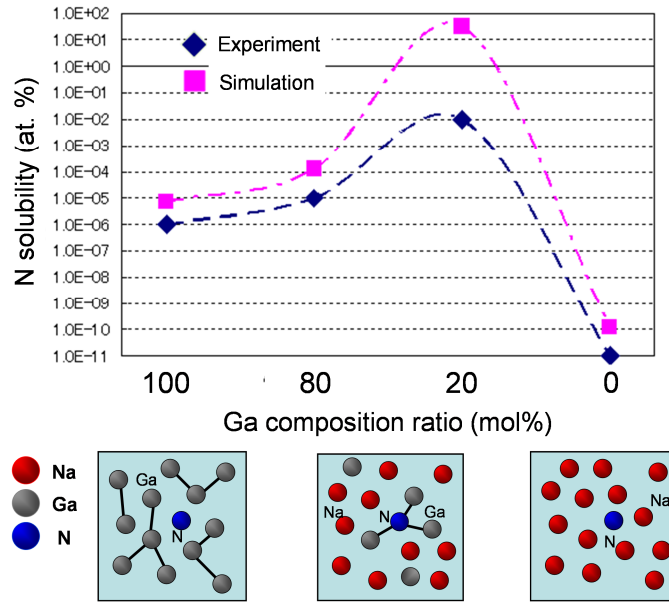


図 2.5 第一原理計算及び実験により得られた Ga-N 溶液中の窒素溶解度の Ga 比依存性及び元素の結合状態の模式図

## 2.4 Na フラックス法を用いた c 面 GaN 単結晶の LPE 成長

Na フラックス法に液相エピタキシャル (Liquid Phase Epitaxy: LPE) 成長技術を応用し、気相法で作製された c 面 GaN 基板にホモエピタキシャル成長させることによって、低転位密度な GaN 結晶の育成が可能となった<sup>10</sup>。また、Na フラックス法により成長した c 面 GaN 結晶上へ成長を行うことにより、更なる低転位化に成功している<sup>11</sup>。図 2.6 に Na フラックス法を用いた (a) LPE 成長の模式図及び (b) 育成装置概略図を示す。また、図 2.7 に Na フラックス法を用いた c 面 GaN 結晶成長における転位減少メカニズムの (a) 模式図及び (b) 透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) 像を示す<sup>10</sup>。種結晶には、有機金属気相成長 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD) 法を用いて成長した c 面 GaN 基板を使用している。

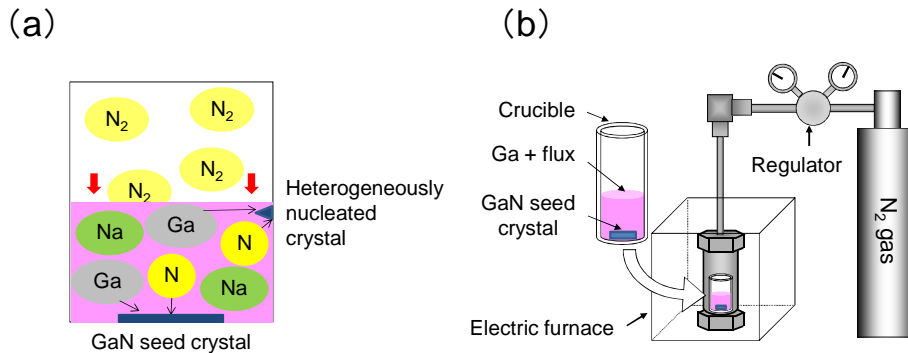


図 2.6 Na フラックス法を用いた  
(a) LPE 成長の模式図及び (b) 育成装置概略図

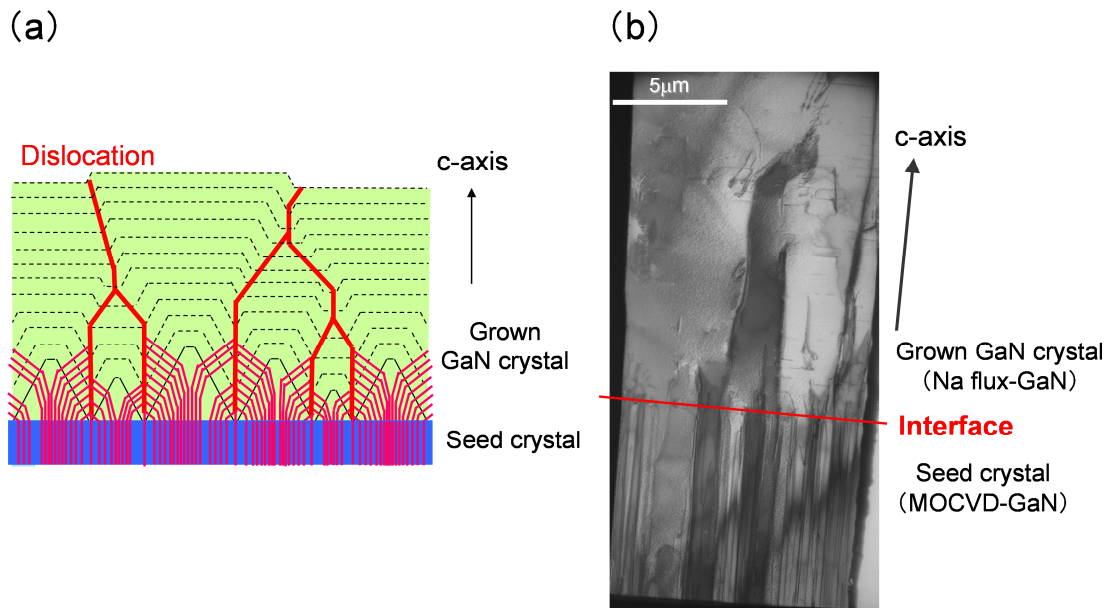


図 2.7 Na フラックス法を用いた c 面 GaN 結晶成長における  
転位減少メカニズムの (a) 模式図及び (b) TEM 像 (種結晶 : MOCVD-GaN 基板)

Na フラックス法を用いた c 面 GaN 結晶成長では、成長初期段階において高指数面と $\{10\bar{1}1\}$ 面の成長によって転位が c 軸方向から傾いて伝搬し、成長の進行に伴うファセットの融合によって複数の転位が合体し、転位密度が減少するという現象が起こっていると考えられる。また、成長安定期では c 面が支配的に出現することから、 $[0001]$ 方向に対する横方向の成長が速く、この横方向成長によって転位が横方向に伝搬し、複数の転位が合体することにより転位密度が減少すると考えられる。Na フラックス法を用いた c 面 GaN 結晶成長では、このようなメカニズムにより自発的に転位が減少することが分かっている<sup>10</sup>。

また、Na フラックス法では、溶液中での窒素の拡散が遅いため過飽和度が高い気液界面付近の坩堝壁に不均一核が発生してしまい、溶けてきた窒素が不均一核の生成に消費されてしまうため、LPE 成長速度が遅くなり、厚膜 GaN 結晶を得ることが困難であった。そして不均一核生成の抑制に向け研究が行われ、C を溶液中に添加することにより、不均一核生成が劇的に抑えられ、種結晶上への成長が飛躍的に増加することが分かった<sup>12</sup>。その結果、Na フラックス法を用いて直径 4 インチ、厚さ約 1mm の c 面 GaN 結晶の成長が可能となった。

## 2.5 融合成長による大口径化への展望

Na フラックス法を用いた GaN 結晶成長では、種結晶から数 mm 横方向へ成長可能であるという利点がある。そのため、異なる種結晶から成長した複数の結晶を融合させることが可能である。横方向成長 (Epitaxial Lateral Overgrowth: ELO) は、転位密度の低減を目的とし HVPE 法などでも行われているが<sup>13</sup>、横方向への成長長さは数  $\mu\text{m}$  であり、複数



の結晶を融合させることは困難である。

図 2.8 に Na フラックス法における (a) 横方向成長の模式図及び (b) 融合成長した結晶の走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) 像を示す。

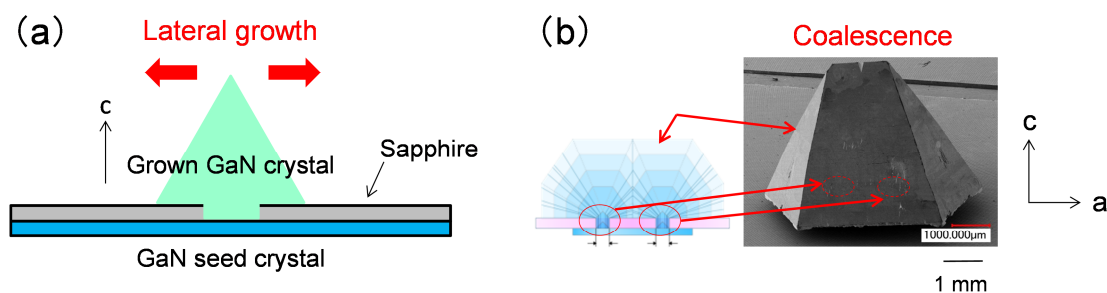


図 2.8 Na フラックス法における  
(a) 横方向成長の模式図及び (b) 融合成長した結晶の SEM 像

図 2.8 (a) は、サファイアマスクを用いて直径 1 mm 程の円形の c 面 GaN 種結晶を実現し、その上に成長を行ったときの様子を示している。この成長において、GaN 結晶は種結晶の上方向だけではなく、横方向にも成長することが分かっている。また、図 2.8 (b) は、0.5 mm 間隔で離れた 2 つの円形種結晶を用いて成長を行った結果を示している。それぞれの種結晶から成長した結晶は横方向へも成長し、その結果、2 つの結晶は融合している。図 2.8 (b) の SEM 像からは、融合した境界を確認することができないため、良好な界面を形成していると考えられる。このことから、Na フラックス法は複数の種結晶上に成長した結晶を融合できるため、大口径な結晶を成長することが可能な方法であると言える。

## 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有極性 c 面 GaN 単結晶の LPE 成長についてまとめた。Na フラックス法では、Na の効果により孤立した不安定な Ga が生成し、溶液中の窒素溶解度が増加するため、高温高圧成長と比較して大幅に成長条件が緩和することが分かった。また、c 面 GaN 結晶成長において、種結晶よりも高品質な結晶を育成可能である。さらに、種結晶から数 mm 横方向成長することにより複数の結晶の融合成長が可能であることが分かっている。そのため、Na フラックス法を用いることで、第 1 章で述べた、a 面テンプレート基板上成長における高品質化、及び複数の無極性切り出し基板を用いた融合成長という 2 つのアプローチにより、大口径かつ高品質な無極性 GaN 基板の作製が可能であると考えられる。

---

## 参考文献

- <sup>1</sup> S. Porowski: *J. Cryst. Growth* **166** (1996) 583.
- <sup>2</sup> S. Porowski and I. Grzegory: *J. Cryst. Growth* **178** (1997) 174.
- <sup>3</sup> H. Yamane, M. Shimada, T. Sekiguchi and F. J. DiSalvo: *Chem. Mater.* **9** (1997) 413.
- <sup>4</sup> W. Utsumi, H. Satoh, H. Kaneko, T. Watanuki, K. Aoki and O. Shimomura: *Nature Materials* **2** (2003) 735.
- <sup>5</sup> 日本金属学会編：金属便覧改訂4版（1982）.
- <sup>6</sup> 森下 昌紀：大阪大学大学院工学研究科 博士論文（2007）.
- <sup>7</sup> R. A. Logan and C. D. Thurmond: *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 1727.
- <sup>8</sup> R. Mardar, G. Jacob, J. Hallais and R. Fruchart: *J. Cryst. Growth* **311** (1975) 197.
- <sup>9</sup> M. Kawahara, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki: *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 066106.
- <sup>10</sup> F. Kawamura, M. Tampo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka and T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 3019.
- <sup>11</sup> 藤森 拓、本城 正智、升本 恵子、村上 航介、松尾 大輔、今林 弘毅、高澤 秀生、轟 夕摩、北本 啓、丸山 美帆子、今出 完、吉村 政志、北岡 康夫、佐々木 孝友、森 勇介：第41回結晶成長国内会議、05aB09 (2011).
- <sup>12</sup> F. Kawamura, M. Morishita, M. Tampo, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori and T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 3946.
- <sup>13</sup> A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai and A. Yamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L899.



---

## 第3章 無極性 GaN 種結晶への表面処理効果

### 3.1 はじめに

第1章で述べたように、現在得られている高品質な無極性 GaN 基板は、HVPE 法により c 軸方向に厚膜成長し、無極性面を切り出したものである。この基板を種結晶として用い、融合成長することにより大口径化を目指している。また、GaN の幅広い実用化のためには、高品質バルク GaN 結晶を成長し、切り出しによるウェハーを実現することで低コストでの GaN 基板供給を行うことが不可欠である。切り出しにより得られた基板を種結晶として用いる場合、その基板上へのエピタキシャル成長に向けて、切り出し面の表面状態の最適化が重要となる。本章では、HVPE 法を用いて c 軸方向に厚膜成長した GaN 結晶を切り出すことにより得られた、無極性 m 面及び a 面基板表面の化学的エッチング処理について報告した。また、無極性 GaN 結晶成長において種結晶の表面処理依存性を調査し、化学的エッチング処理が無極性方位 LPE 成長に有用であることを明らかにした。その結果、Na フラックス法を用いて高品質な無極性 GaN 結晶が得られることを示した。

### 3.2 c 面 GaN 基板上成長における表面処理効果

本節では、先行研究である有極性 c 面 GaN 基板上成長における表面処理効果について示す。

第2章 2.4 節で述べたように、c 面 GaN 結晶成長において自発的に転位が減少する<sup>1</sup>。これは種結晶表面が成長開始前に溶けること（メルトバック）により、成長初期において $\{10\bar{1}1\}$ 面の出現を誘発することが重要な役割を果たしていると考えられる。第2章の図 2.7 に示したように種結晶に MOCVD-GaN 基板を使用したときは、メルトバックが起これ、その後種結晶から伝搬した転位が自発的に減少していることが分かる。しかし、このメルトバックのし易さは種結晶の品質に依存すると考えられる。そのため、MOCVD-GaN 基板よりも高品質である HVPE-GaN 基板や Na flux-GaN 基板を種結晶に使用したとき、メルトバックが起これにくいと考えられる。そこで、高品質な種結晶上成長において表面処理が重要な役割を果たす。実際に Na フラックス法を用いた c 面 GaN 結晶成長において、種結晶の表面状態が成長 GaN 結晶の品質に大きく影響し、ピロリン酸を用いて種結晶を化学的にエッチングすることが LPE 成長に有用であるという結果が得られている<sup>2</sup>。ここに c 面 GaN 結晶成長における種結晶表面処理効果の一例として、種結晶に Na フラックス-GaN 基板を使用し、その表面にダイヤラップ処理、ダイヤラップ処理後化学機械研磨（Chemical Mechanical Polishing: CMP）及びダイヤラップ処理後化学的エッチングを行った結果を示す。図 3.1 にそれぞれの表面処理を行った種結晶と成長 GaN 結晶の X 線ロッキングカーブ（X-ray Rocking Curve: XRC）（0002）半値幅（Full Width at Half Maximum: FWHM）を示す。化学的エッチング処理は機械的ダメージを与えないため、種結晶表面（深さ:数  $\mu\text{m}$ ）

の XRC 半値幅が最も小さくなっていることが分かる。また、Na フラックス法を用いて c 面成長を行ったとき、種結晶よりも高品質な結晶が成長していることが確認できる。また図 3.2 に、種結晶に (a) ダイヤラップ処理、(b) ダイヤラップ処理後 CMP 及び (c) ダイヤラップ処理後化学的エッチングを行い成長した c 面 GaN 結晶の、種結晶と成長 GaN 結晶の界面の断面カソードルミネッセンス (Cathodoluminescence: CL) 像を示す。CL 像の検出波長は 200 - 650 nm である。ダイヤラップ処理やダイヤラップ処理後 CMP を行った種結晶上へ成長した場合、成長初期に多核発生しているのに対し、化学的エッチングを行った種結晶上へ成長した場合は、成長初期の CL の発光強度が均一であり多核発生せずに成長していることが分かる。図 3.3 に種結晶及び種結晶に様々な表面処理を行い成長した結晶の転位密度を示している。また、図 3.3 中にそれぞれの表面 CL 像を示している。転位密度が $\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ の種結晶上成長において、表面にダイヤラップ処理後成長した結晶の転位密度は $\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 、ダイヤラップに加え CMP 処理を行った基板に成長した結晶の転位密度は $\sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 、ダイヤラップに加え化学的エッチング処理を行った基板に成長した結晶の転位密度は $\sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ という結果が得られている<sup>2</sup>。このように種結晶への化学的エッチング処理の有用性が示されており、本章では無極性面成長における種結晶の表面処理効果について報告する。

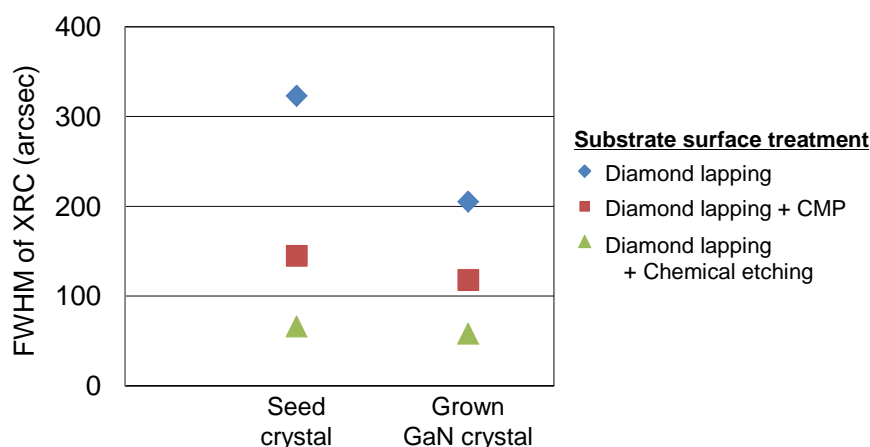


図 3.1 ダイヤラップ処理 (Diamond lapping)、ダイヤラップ処理後 CMP (Diamond lapping + CMP) 及びダイヤラップ処理後化学的エッチング (Diamond lapping + Chemical etching) を行った c 面 Na フラックス-GaN (Seed crystal) とその上に成長した GaN 結晶 (Grown GaN crystal) の XRC (0002) 半値幅 (FWHM)

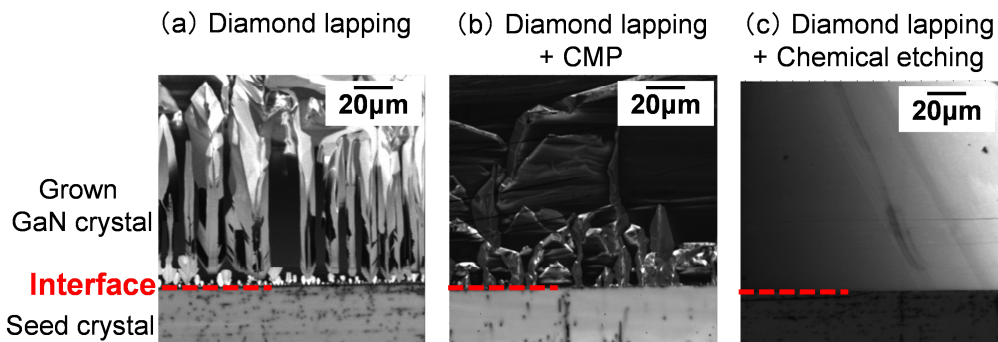


図 3.2 種結晶に (a) ダイヤラップ処理 (Diamond lapping)、(b) ダイヤラップ処理後 CMP (Diamond lapping + CMP) 及び (c) ダイヤラップ処理後化学的エッチング (Diamond lapping + Chemical etching) を行い成長した c 面 GaN 結晶の種結晶と成長 GaN 結晶の界面の断面 CL 像 (検出波長 : 200 - 650 nm)

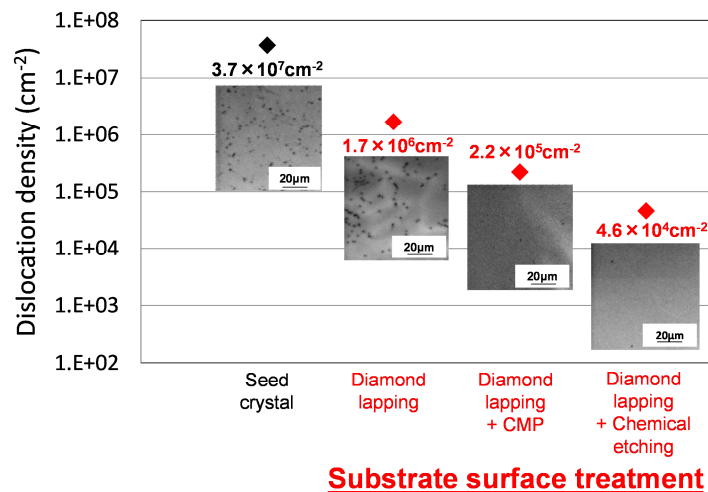


図 3.3 種結晶及び種結晶にダイヤラップ処理 (Diamond lapping)、ダイヤラップ処理後 CMP (Diamond lapping + CMP) 及びダイヤラップ処理後化学的エッチング (Diamond lapping + Chemical etching) を行い成長した結晶の表面 CL 像 (検出波長 200 - 650 nm) と転位密度

### 3.3 m 面 GaN 基板上成長における表面処理依存性

#### 3.3.1 m 面切り出し基板への化学的エッチング処理

本節では、HVPE 法を用いてサファイア基板上に c 軸方向に厚膜成長後剥離したバルク GaN 結晶を、m 面に平行 (オフ角 : 0.5°以下) に切り出した基板に化学的エッチング処理を行い、エッチング処理前後の表面モフォロジーおよび結晶性を評価した。エッチング液

には、ピロリン酸 ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) を用いた。ピロリン酸は、c 面 GaN におけるエッチング速度が比較的速いエッチング液として報告されている<sup>3</sup>。エッチングは 200 °C で行った。図 3.4 にエッチング処理前の m 面 GaN 切り出し基板の写真を示す。基板の厚さは約 900  $\mu\text{m}$  である。

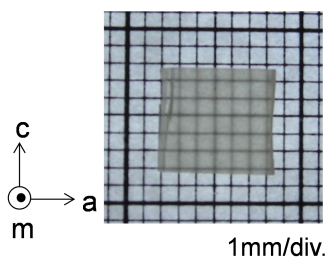


図 3.4 m 面 GaN 切り出し基板の写真

図 3.5 にエッチング時間とエッチング深さの関係を示す。エッチング深さは、エッチングによる基板厚さの減少量の半分とした。このグラフの傾きから算出したエッチング速度は約 0.33  $\mu\text{m}/\text{h}$  であった。

表 3.1 に m 面 GaN 結晶評価のための XRC 測定条件を示す。また、図 3.6 にエッチング時間と m 面切り出し基板の XRC 半値幅の関係を示す。X 線入射方向が c 軸に平行な面内にあるときの値を tilt 成分、c 面に平行なときの値を twist 成分としている (図 3.6 中)。m 面切り出し基板の XRC スペクトルの一例として、図 3.7 に 15 時間エッチング後の基板の XRC スペクトルを示す。

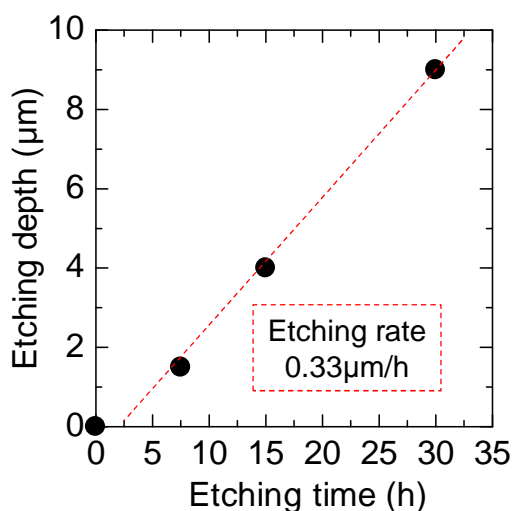


図 3.5 m 面切り出し基板における化学的エッチング時間とエッチング深さの関係

表 3.1 m 面 GaN 結晶評価のための XRC 測定条件

Slit width (mm)	0.5
Diffraction plane	10 $\bar{1}0$

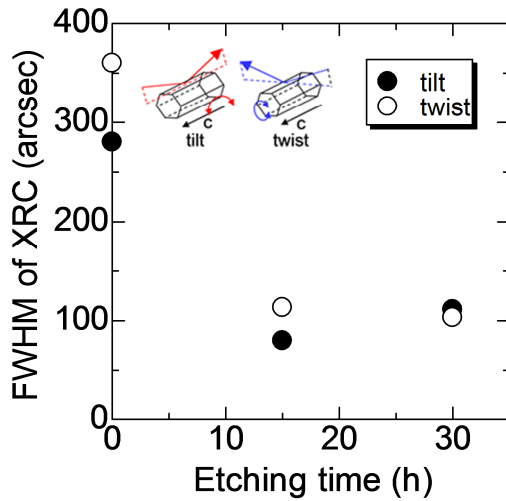


図 3.6 m 面切り出し基板における化学的エッチング時間と

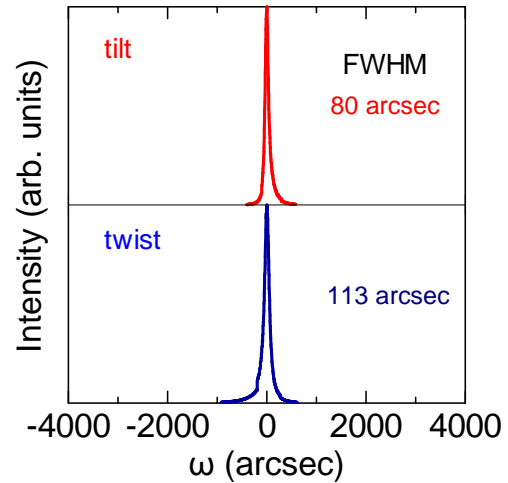


図 3.7 15 時間エッチング後の m 面切り出し基板の XRC スペクトル

XRC (測定条件：表 3.1) 半値幅 (FWHM) の関係

図 3.6 より、エッチング時間の増加に伴い XRC 半値幅が減少していることが分かる。エッチングを行うことで、切り出しにより生じたダメージ層が除去されたと考えられる。エッチング時間 15 時間以上で XRC 半値幅の減少が飽和することが分かる。また、エッチング時間 15 時間でのエッチング深さは約 5  $\mu\text{m}$  である。

また、図 3.8 に m 面切り出し基板表面の (a) エッチング前及び (b) 15 時間エッチング後のレーザー顕微鏡像 (KEYENCE VK-9710 : 波長 408 nm) 及び断面プロファイルを示す。表面粗さの評価には、基準長さ  $l$  における  $Z(x)$  の二乗平均平方根粗さ  $R_q$  を用いる。 $R_q$  は次式で定義される。

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx} \dots \dots \dots (3.1)$$

エッチング前は自形面の現れていない粗い表面をしているのに対し、エッチング後は m 面が出現している領域が存在する。m 面が出現している領域の  $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}$  の範囲での表面粗さ ( $R_q$  値) は、84 nm であった。しかし、m 面に垂直な a 面や斜めの  $\{10\bar{1}1\}$  面も多く存在しており、それらの面で構成された溝が表面に存在しているため、エッチングにより、ここに示すレーザー顕微鏡像全体の領域  $60 \times 80 \mu\text{m}$  の範囲での  $R_q$  値は 0.6  $\mu\text{m}$  から 1.0  $\mu\text{m}$  へと若干増加した。3.3.2 節で詳細に述べるが、Ca-Li 添加系 m 面成長において、種結晶に

CMP 処理を行ったときと比較して、化学的エッチング処理を行ったときは、GaN の LPE 成長量が 3 倍に増加した。無極性面成長では窒素欠損が原因と考えられる黒色化が問題となっており<sup>4</sup>、溶液中の窒素溶解度を増加させるため Ca や Li の添加を行っている。Ca は m 面に吸着し易く m 面上の成長を阻害する可能性があるが、化学的エッチング処理基板は、図 3.8 (b) に示すように m 面以外の面が出現しているため、それらの面上から成長が促進され LPE 成長量が増加したと考えられる。そのため、Ca-Li 添加系 m 面成長では、化学的エッチング処理による m 面以外の a 面や $\{10\bar{1}1\}$ 面の出現が、LPE 成長量の増加に効果的であるとされる。

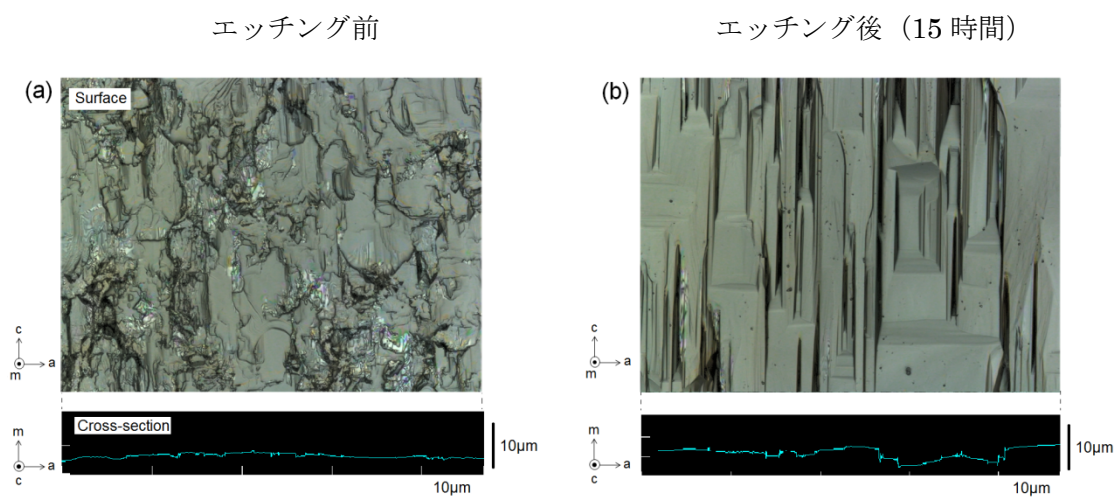


図 3.8 (a) エッチング前及び (b) 15 時間エッチング後の m 面切り出し基板表面のレーザー顕微鏡像と断面プロファイル

図 3.6 より、m 面切り出し基板においてエッチング時間 15 時間以上で XRC 半値幅の減少が飽和するため、以下の実験ではエッチング時間を 15 時間とした。表 3.2 に m 面切り出し基板の化学的エッチング処理条件を示す。

表 3.2 m 面切り出し基板の化学的エッチング処理条件

Etchant	Pyrophosphoric acid
Etching temperature (°C)	200
Etching time (h)	15
Etching depth (μm)	5

### 3.3.2 様々な表面処理を行った m 面 GaN 基板上成長

本節では、m 面切り出し基板に様々な表面処理を行い、その基板上に Na フラックス法により成長を行った結果を示す。具体的には、切り出し後処理なし(アズカット基板:As cut)、切り出し後ダイヤモンド処理(ダイヤモンド基板:Diamond lapping)、切り出し後 CMP 処理(CMP 基板:CMP)、切り出し後ピロリン酸によるエッチング処理(化学的エッチング処理基板:Chemical etching)などの表面状態の基板上に成長を行った。化学的エッチング処理は表 3.2 の条件で行った。また、Na フラックス法を用いた無極性面成長において、窒素欠損が原因であると考えられる黒色化という問題があり、Ga-Na 溶液中への窒素溶解度を増加させる Ca や Li を添加している。これらの添加物の効果については第 4 章で詳しく述べる。

溶液中に Ca を添加し、アズカット基板、ダイヤモンド基板及び化学的エッチング処理基板上に成長を行った結果を示す。表 3.3 に成長条件を示している。

表 3.3 m 面切り出し基板上成長条件 (Ca 添加)

Growth temperature (°C)	850		
Growth pressure (MPa)	2.0		
Growth period (h)	96		
Ga amount (g)	1		
Ga composition ratio (mol%)	27		
C ratio (mol%)	0.5		
Ca ratio (mol%)	0.05		
Crucible	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Substrate surface treatment	As cut	Diamond lapping	Chemical etching

図 3.9 にそれぞれの基板上に成長した結晶の写真及びレーザー顕微鏡像 (KEYENCE VK-9710:波長 408 nm)を示す。アズカット基板上結晶及びダイヤモンド基板上結晶の $R_q$ 値(式 (3.1))はそれぞれ 40.1  $\mu\text{m}$  及び 41.1  $\mu\text{m}$  であった。それに対し、化学的エッチング処理基板上結晶は平坦性が大幅に向上しており、 $R_q$ 値は 7.0  $\mu\text{m}$  であった。アズカット基板表面やダイヤモンド基板表面は、機械的ダメージを受けていると考えられ、それらの基板上に成長した結晶は複数のグレインが発生し、それらが融合していないため平坦でないと考えられる。



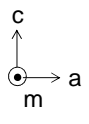



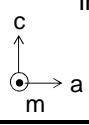
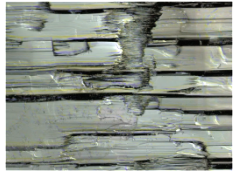

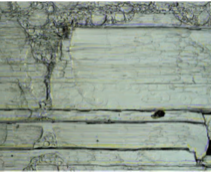
Substrate surface treatment	As cut	Diamond lapping	Chemical etching
Photograph  1mm/div.			
Laser microscopic image  200µm			

図 3.9 Ca 添加系 m 面切り出し基板上に成長した結晶写真及びレーザー顕微鏡像：  
 アズカット基板 (As cut)、ダイヤモンドラップ基板 (Diamond lapping) 及び  
 化学的エッチング処理基板 (Chemical etching)

図 3.10 にそれぞれの基板上に成長した GaN 結晶及び不均一核生成による結晶の収率を示す。ここで収率とは、出発原料の Ga に対して成長に使われた Ga の割合を示している。図 3.10 を見ると、収率は結晶の表面処理に依存しないことが分かる。また、不均一核生成による結晶収率が高い理由は、Ca 添加により窒素溶解度が増加したためであると考えられる。

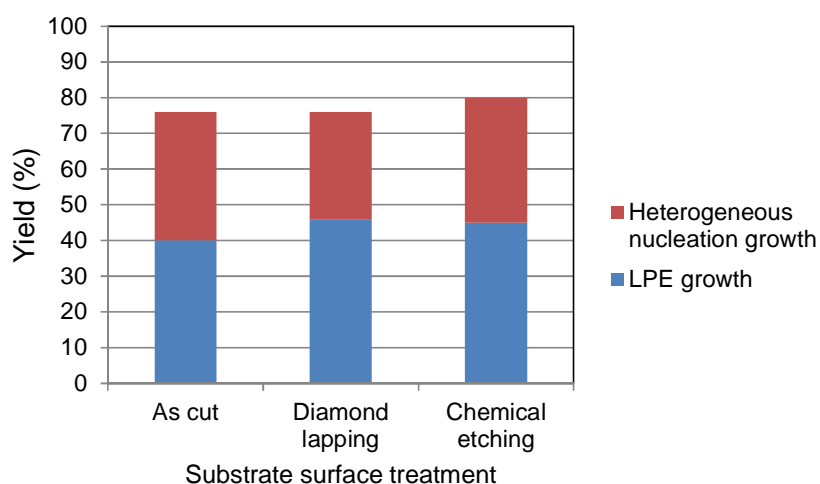


図 3.10 Ca 添加系 m 面切り出し基板上成長における成長 GaN 結晶 (LPE growth) 及び不均一核生成による結晶 (Heterogeneous nucleation growth) の収率の表面処理依存性：  
 アズカット基板 (As cut)、ダイヤモンドラップ基板 (Diamond lapping) 及び  
 化学的エッチング処理 (処理条件：表 3.2) 基板 (Chemical etching)

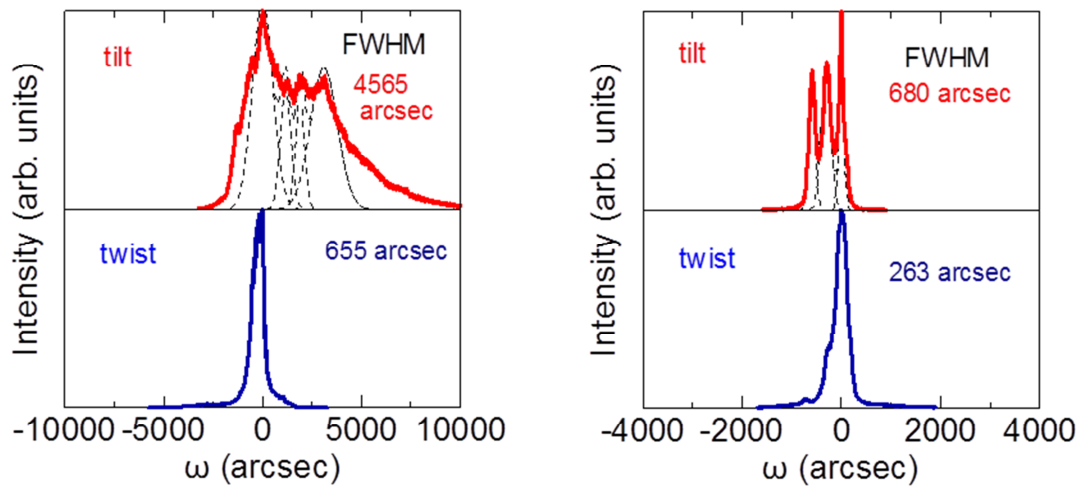
表 3.4 にそれぞれの種結晶及び成長 GaN 結晶の XRC (測定条件:表 3.1) 半値幅を示す。また、図 3.11 にそれらの成長 GaN 結晶の XRC スペクトルを示す。

表 3.4 の種結晶の XRC 半値幅から、アズカット基板及びダイヤモンド基板は、化学的エッチング処理基板と比較して半値幅が大きいことが分かる。これは、切り出し時や研磨時に受ける機械的ダメージのためであると考えられる。また、化学的エッチング処理により切り出しによるダメージの大部分を除去できていることが分かる。

図 3.11 を見ると、アズカット基板上結晶及びダイヤモンド基板上結晶は、複数のグレインが発生しているためスペクトルが分裂しており、半値幅も大きくなっている。図 3.11 (a) のアズカット基板上結晶及び (b) ダイヤモンド基板上結晶の tilt 成分の XRC スペクトルに対して波形分離を行った。その結果、アズカット基板上結晶のスペクトルは半値幅が 500 - 1600 arcsec のピークが重なったスペクトルであり、ダイヤモンド基板上結晶のスペクトルは半値幅が 100 - 220 arcsec のピークが重なったスペクトルであることが分かった。アズカット基板上結晶に比べダイヤモンド基板上結晶のほうが、発生しているそれぞれのグレインの配向性が良好であると考えられる。それに対し、化学的エッチング処理基板上結晶のスペクトルは分裂しておらず、半値幅も小さくなっている。このことから、切り出しや研磨により生じる種結晶への機械的ダメージは、成長 GaN 結晶の結晶性を大幅に劣化させることが分かり、化学的エッチング処理により機械的ダメージを除去することが結晶性の向上に効果的であることが分かった。また、ここに示す成長 GaN 結晶は、種結晶よりも結晶性が劣化していることが分かる。4.2.4 節で詳細に述べるが、Na フラックス法を用いた GaN 結晶成長において、成長温度の増加により結晶性が向上することが分かっている。ここに示す成長 GaN 結晶の成長温度は 850 °C であり、成長温度を増加させることで結晶性が向上することが期待される。実際に Ca-Li 添加系 m 面化学的エッチング処理基板上成長において、成長温度 870 °C、成長圧力 2 MPa 及び成長温度 900 °C、成長圧力 4 MPa のとき、種結晶と同等な結晶性を有する結晶の成長に成功している。

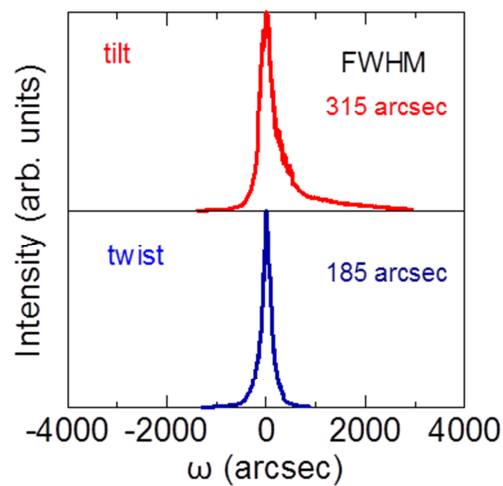
表 3.4 表面処理を行った m 面切り出し基板 (Seed crystal) 及びその基板上に Ca 添加系成長により得られた結晶 (Grown GaN crystal) の XRC (測定条件:表 3.1) 半値幅 (FWHM) :  
アズカット基板 (As cut)、ダイヤモンド基板 (Diamond lapping) 及び化学的エッチング処理 (処理条件:表 3.2) 基板 (Chemical etching)

Substrate surface treatment		As cut	Diamond lapping	Chemical etching
Seed crystal	tilt	280 arcsec	151 arcsec	80 arcsec
	twist	360 arcsec	133 arcsec	113 arcsec
Grown GaN crystal	tilt	4565 arcsec	680 arcsec	315 arcsec
	twist	655 arcsec	263 arcsec	185 arcsec



(a) As cut

(b) Diamond lapping



(c) Chemical etching

図 3.11 Ca 添加系 m 面切り出し基板上における成長 GaN 結晶の

XRC (測定条件：表 3.1) スペクトルの表面処理依存性：

(a) アズカット基板 (As cut)、(b) ダイヤラップ基板 (Diamond lapping) 及び

(c) 化学的エッチング処理 (処理条件：表 3.2) 基板 (Chemical etching)

((a) 及び (b) の黒点線：波形分離したスペクトル)

次に、溶液中に Ca と Li を添加 (Ca-Li 添加) し、CMP 基板及び化学的エッチング処理基板上に成長を行った結果を示す。表 3.5 に成長条件を示している。

また、図 3.12 にそれぞれの基板上に成長した結晶の写真を示している。CMP 基板上に成長した場合、赤点線で囲まれた部分は成長していない。それに対し、化学的エッチング処理基板上に成長した場合は、基板上全面に成長している。Ca-Li 添加系成長において、m 面への Ca の取り込み量が c 面への取り込み量の約 100 倍であることが分かっている<sup>5</sup>。このことから、Ca は m 面に吸着しやすい元素であると考えられる。そのため、m 面がほぼ完全に出現している CMP 基板上成長において、Ca により成長が阻害されることが考えられる。化学的エッチング処理基板は、図 3.8 (b) に示すように m 面以外の面が出現しているため、種結晶全面の成長が可能になったと考えられる。

表 3.5 m 面切り出し基板上成長条件 (Ca-Li 添加)

Growth temperature (°C)	890	
Growth pressure (MPa)	4.0	
Growth period (h)	96	
Ga amount (g)	1	
Ga composition ratio (mol%)	27	
C ratio (mol%)	0.5	
Ca ratio (mol%)	0.05	
Li ratio (mol%)	0.1	
Crucible	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Substrate surface treatment	CMP	Chemical etching

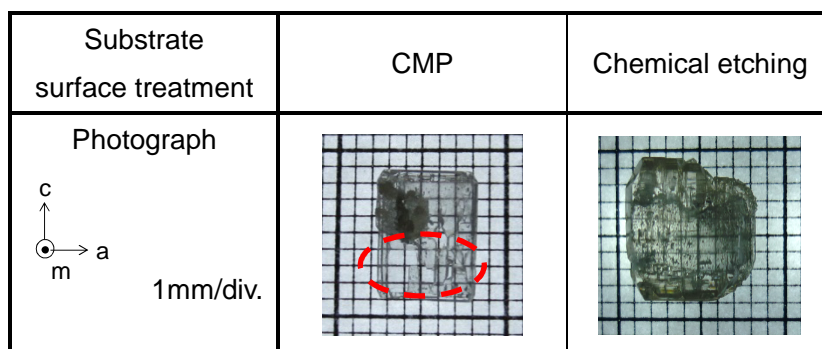


図 3.12 Ca-Li 添加系 m 面切り出し基板上に成長した結晶写真 :  
CMP 基板 (CMP) 及び化学的エッチング処理 (処理条件 : 表 3.2) 基板 (Chemical etching)

また、図 3.13 にそれぞれの基板上に成長した GaN 結晶及び不均一核生成による結晶の収率を示す。CMP 基板上成長では種結晶全面に成長しないために、化学的エッチング処理基板上成長と比較し、LPE 収率が 3 分の 1 ほどであることが分かった。また、不均一核生成による結晶収率が高い理由は、Ca 添加と同様に Ca-Li 添加により窒素溶解度が増加したためであると考えられる。

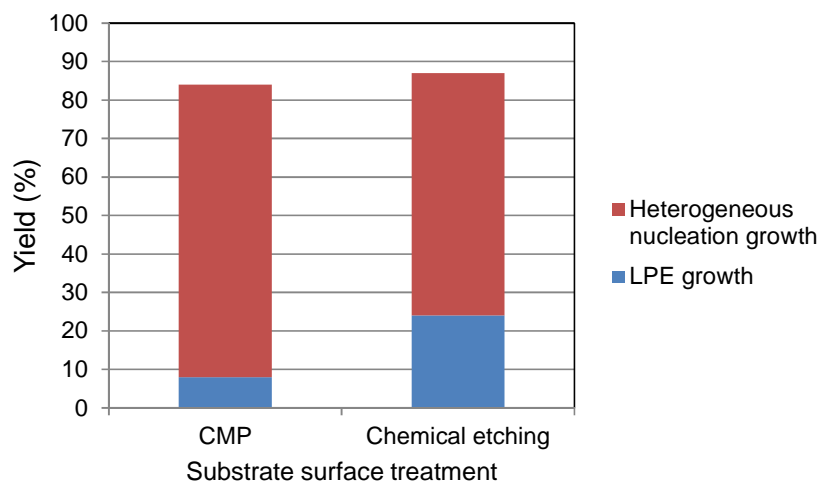


図 3.13 Ca-Li 添加系 m 面切り出し基板上成長における成長 GaN 結晶 (LPE growth) 及び

不均一核生成による結晶 (Heterogeneous nucleation growth) の収率の表面処理依存性 : CMP 基板 (CMP) 及び化学的エッチング処理 (処理条件 : 表 3.2) 基板 (Chemical etching)

表 3.6 にそれぞれの種結晶及び成長 GaN 結晶の XRC (測定条件 : 表 3.1) 半値幅を示す。また、図 3.14 にそれらの成長 GaN 結晶の XRC スペクトルを示す。

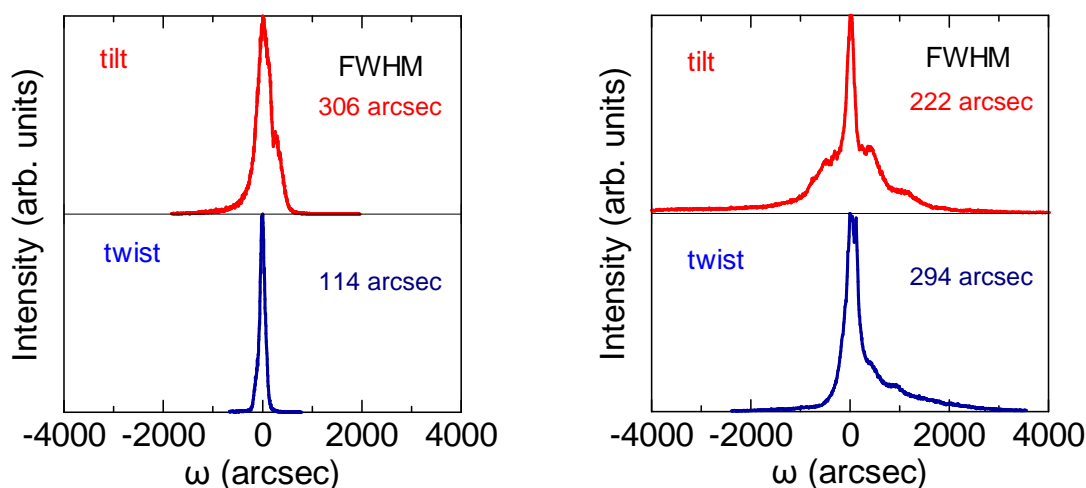
表 3.6 の種結晶の XRC 半値幅から、化学的エッチング処理 (処理条件 : 表 3.2) 基板の半値幅は、CMP 基板の半値幅よりも大きいことが分かる。機械的ダメージの少ない CMP 基板表面の結晶性は、結晶内部のものと同様であると考えられるので、本実験で行った化学的エッチング処理では、切り出しによる機械的ダメージが完全には除去できていない可能性がある。図 3.8 (b) に示すように、化学的エッチング処理後の m 面切り出し基板は溝が発生したような表面形状をしていることから、種結晶表面の一部のエッチング速度が速い可能性がある。そのため、切り出しによる機械的ダメージを完全に除去するためには、本実験で行った化学的エッチング処理 (処理条件 : 表 3.2) よりも長時間または高温でエッチングを行う必要があると考えられる。

表 3.6 表面処理を行った m 面切り出し基板 (Seed crystal) 及びその基板上に Ca-Li 添加系成長により得られた結晶 (Grown GaN crystal) の

XRC (測定条件: 表 3.1) 半値幅 (FWHM):

CMP 基板 (CMP) 及び化学的エッチング処理 (処理条件: 表 3.2) 基板 (Chemical etching)

Substrate surface treatment		CMP	Chemical etching
Seed crystal	tilt	64 arcsec	80 arcsec
	twist	75 arcsec	113 arcsec
Grown GaN crystal	tilt	306 arcsec	222 arcsec
	twist	114 arcsec	294 arcsec



(a) CMP

(b) Chemical etching

図 3.14 Ca-Li 添加系 m 面切り出し基板上成長における成長 GaN 結晶の XRC (測定条件: 表 3.1) スペクトルの表面処理依存性:

(a) CMP 基板 (CMP) 及び

(b) 化学的エッチング処理 (処理条件: 表 3.2) 基板 (Chemical etching)

表 3.6 の XRC 半値幅の値から考えると、CMP 基板上結晶と化学的エッチング処理基板上結晶の結晶性はほぼ同等であることが分かる。化学的エッチング処理基板には切り出しによる機械的ダメージが残留しているため、エッチング条件を改善することで、更なる結晶性の向上が期待できる。図 3.13 に示すように化学的エッチング処理基板上成長の LPE 収率は、CMP 処理基板上成長の LPE 収率の 3 倍であるため、Ca-Li 添加系成長において、化学的エッチング処理は有用であることが分かった。また、ここに示す成長 GaN 結晶は種結晶よりも結晶性が劣化していることが分かるが、化学的エッチング処理基板上成長において成長温度を 900 °C に増加させることにより種結晶と同等な結晶性を有する結晶の成長に成功している (4.2.4 節参照)。

### 3.4 a 面 GaN 基板上成長における表面処理依存性

#### 3.4.1 a 面切り出し基板への化学的エッチング処理

本節では、HVPE 法を用いてサファイア基板上に c 軸方向に厚膜成長後剥離したバルク GaN 結晶を、a 面に平行（オフ角：0.5°以下）に切り出した基板に化学的エッチング処理を行い、エッチング処理前後の表面状態および結晶性を評価した。エッチング液には m 面 GaN 結晶のエッチングと同様に、ピロリン酸を用いた。エッチングは 200 °C で行った。図 3.15 にエッチング処理前の a 面 GaN 切り出し基板の写真を示す。厚さは約 900  $\mu\text{m}$  である。

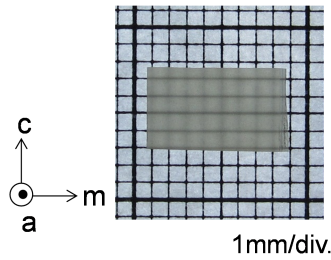


図 3.15 a 面 GaN 切り出し基板の写真

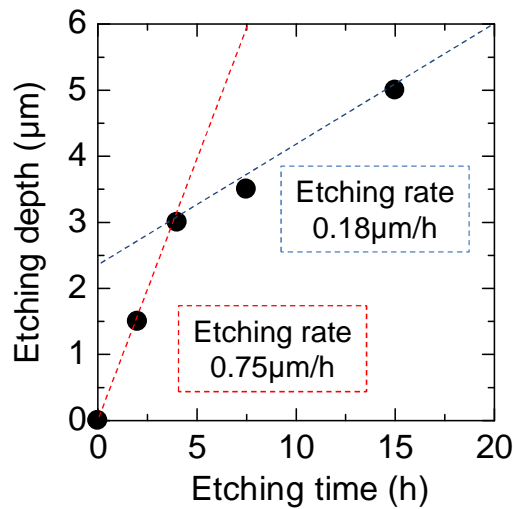


図 3.16 a 面切り出し基板における化学的エッチング時間とエッチング深さの関係

図 3.16 にエッチング時間とエッチング深さの関係を示す。エッチング深さは、エッチングによる基板厚さの減少量の半分とした。このグラフの傾きから算出したエッチング速度は、エッチング開始から 4 時間後までは約 0.75  $\mu\text{m/h}$ 、その後は約 0.18  $\mu\text{m/h}$  であった。切り出しによる機械的ダメージは、結晶の内部ほど緩和されていると考えられるため、品質の良好な結晶内部のエッチング速度は遅くなると考えられる。

表 3.7 に a 面 GaN 結晶評価のための XRC 測定条件を示す。図 3.17 にエッチング時間と基板の XRC 半値幅の関係を示す。エッチング時間の増加に伴い XRC 半値幅が減少してい

ることが分かる。m 面切り出し基板と同様に、エッチングを行うことで、切り出しにより生じたダメージ層が除去されたと考えられる。エッチング時間 20 時間で半値幅の減少はほぼ飽和しており、エッチング時間 42 時間のときの XRC 半値幅の tilt 成分は 36 arcsec、twist 成分は 41 arcsec である。また、エッチング時間 42 時間のときのエッチング深さは約 10  $\mu\text{m}$  である。a 面切り出し基板の XRC スペクトルの一例として、図 3.18 に 42 時間エッチング後の a 面切り出し基板の XRC スペクトルを示す。

表 3.7 a 面 GaN 結晶評価のための XRC 測定条件

Slit width (mm)	0.5
Diffraction plane	11 $\bar{2}0$

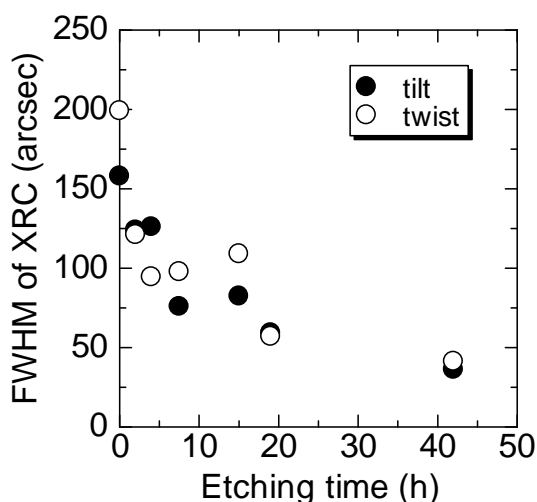


図 3.17 a 面切り出し基板における化学的エッチング時間と XRC (測定条件 : 表 3.7) 半値幅 (FWHM) の関係

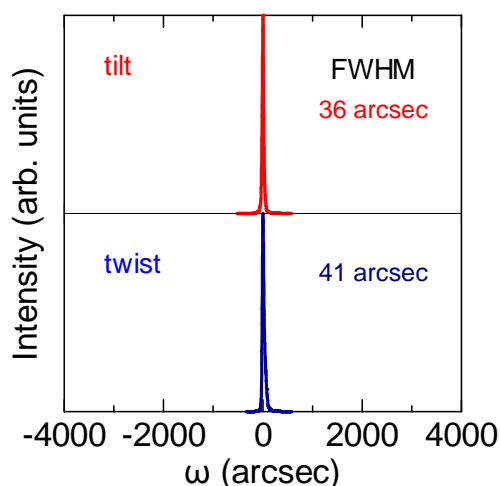


図 3.18 42 時間エッチング後の a 面切り出し基板の XRC スペクトル

また、図 3.19 に a 面切り出し基板表面の (a) エッチング前、(b) 15 時間エッチング後及び (c) 42 時間エッチング後のレーザー顕微鏡像 (KEYENCE VK-9710 : 波長 408 nm) 及び断面プロファイルを示す。エッチング前の  $R_q$  値 (式 (3.1)) は 0.63  $\mu\text{m}$  であり、エッチング 15 時間後及び 42 時間後の  $R_q$  値はそれぞれ、0.64  $\mu\text{m}$  及び 1.40  $\mu\text{m}$  であった。エッチング時間の増加に伴って、 $R_q$  値が大きくなっている。しかし、エッチング前は荒れた表面をしているのに対し、エッチングすることにより平坦な面が出現し、42 時間エッチング後の表面は a 面から約  $5^\circ - 15^\circ$  の傾きを持った平坦な面で全面が構成されていることが分かる。エッチング 42 時間後の表面のひとつの平坦な面の  $R_q$  値は 0.15  $\mu\text{m}$  であった。エッチング時間を 0 時間から 42 時間の範囲で変化させ、それぞれの基板上に成長を行った結果を次節で示す。



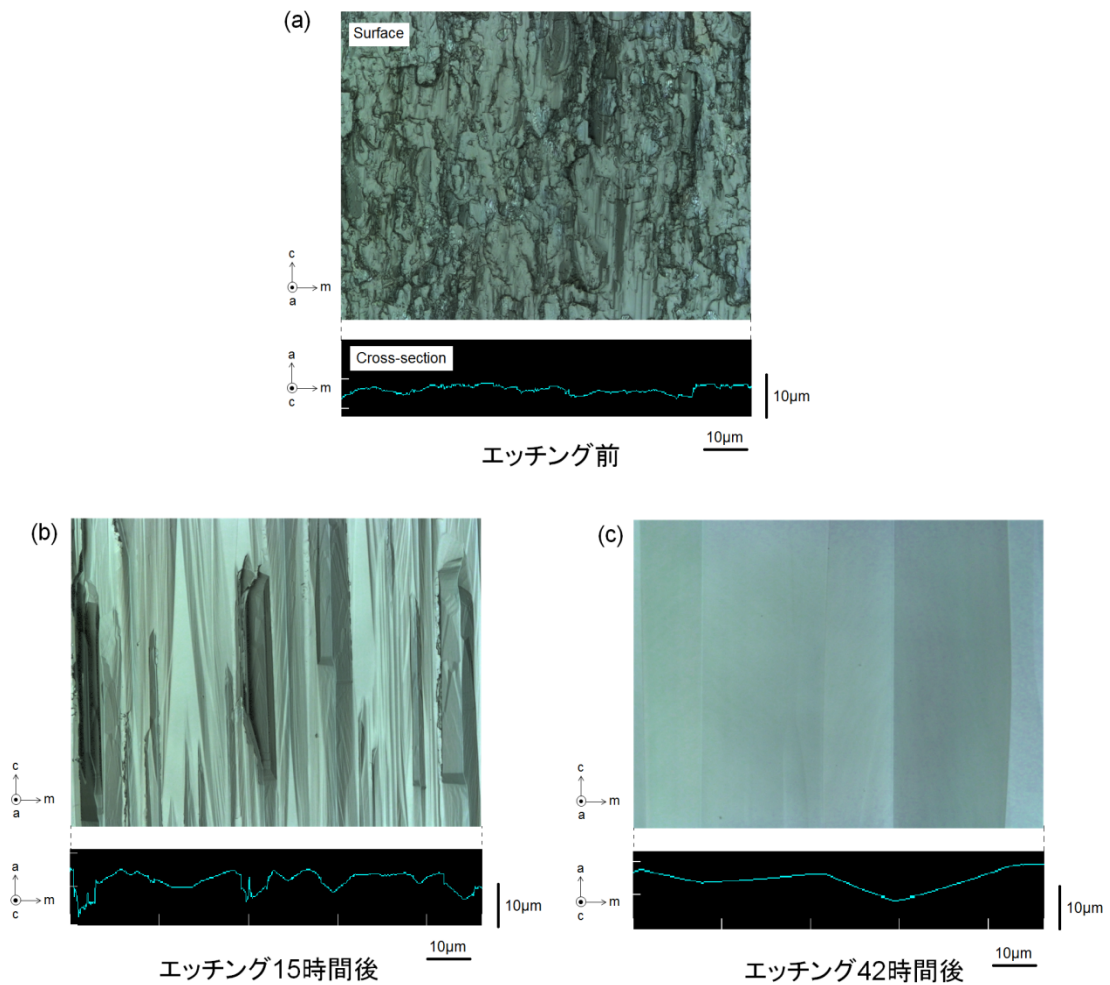


図 3.19 a 面切り出し基板表面の (a) エッチング前、(b) 15 時間エッチング後及び (c) 42 時間エッチング後のレーザー顕微鏡像及び断面プロファイル

図 3.17 より、a 面切り出し基板においてエッチング時間 42 時間で XRC 半値幅が十分小さいと考えられる 50 arcsec 以下となるので、以下の実験ではエッチング時間を 42 時間とした。表 3.8 に a 面切り出し基板の化学的エッチング処理条件を示す。

表 3.8 a 面切り出し基板の化学的エッチング処理条件

Etchant	Pyrophosphoric acid
Etching temperature (°C)	200
Etching time (h)	42
Etching depth (μm)	10

### 3.4.2 様々な表面処理を行った a 面 GaN 基板上成長

本節では、a 面切り出し基板に様々な表面処理を行い、その基板上に Na フラックス法により成長を行った結果を示す。具体的には、CMP 基板及び化学的エッチング処理基板上に成長を行った。エッチング条件については、温度は 200 °C、時間は 0 時間（アズカット基板）から 42 時間の範囲で変化させている。また、m 面成長のときと同様に、Ga-Na 溶液中への窒素溶解度を増加させるため Ca-Li 添加により成長を行っている。これらの添加物の効果については第 4 章で詳しく述べる。表 3.9 に成長条件を示す。

表 3.9 a 面切り出し基板上成長条件 (Ca-Li 添加)

Growth temperature (°C)	890	
Growth pressure (MPa)	4.0	
Growth period (h)	96	
Ga amount (g)	1	
Ga composition ratio (mol%)	27	
C ratio (mol%)	0.5	
Ca ratio (mol%)	0.05	
Li ratio (mol%)	0.1	
Crucible	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Substrate surface treatment	CMP	Chemical etching

まず、CMP 基板上成長の結果について示す。CMP 基板上に成長した結晶の写真を図 3.20 に、SEM 像を図 3.21 に、XRC（測定条件：表 3.7）スペクトルを図 3.22 に示している。図 3.22 の XRC スペクトルに対して波形分離を行った。

図 3.20 及び図 3.21 を見ると、成長結晶の表面には m 面が現れていることが分かる。これは、m 面を出現させる効果を有している Ca を添加しているためである。Ca 添加効果の詳細については第 4 章で示す。また、種結晶である CMP 基板の XRC 半値幅は tilt 成分が 50 arcsec、twist 成分が 66 arcsec であった。しかし、CMP 基板上結晶の XRC スペクトルは、tilt 成分は半値幅 210 - 250 arcsec のピークの集まりであり、twist 成分の半値幅は 1378 arcsec であるため、種結晶と比較して大幅に結晶性が劣化していることが分かった。また、図 3.21 の SEM 像を見ると、m 面を有したそれぞれのグレインが完全には配向していないことが分かる。CMP 基板上成長において、このような結晶性の大幅な劣化は a 面成長特有の現象であり、c 面成長や前節で示した m 面成長では、このような現象は見られなかった。3.4 節で詳細に述べるが、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) 測定の結果から、この原因として CMP 基板の表面の酸化や不純物の吸着が考えられる。

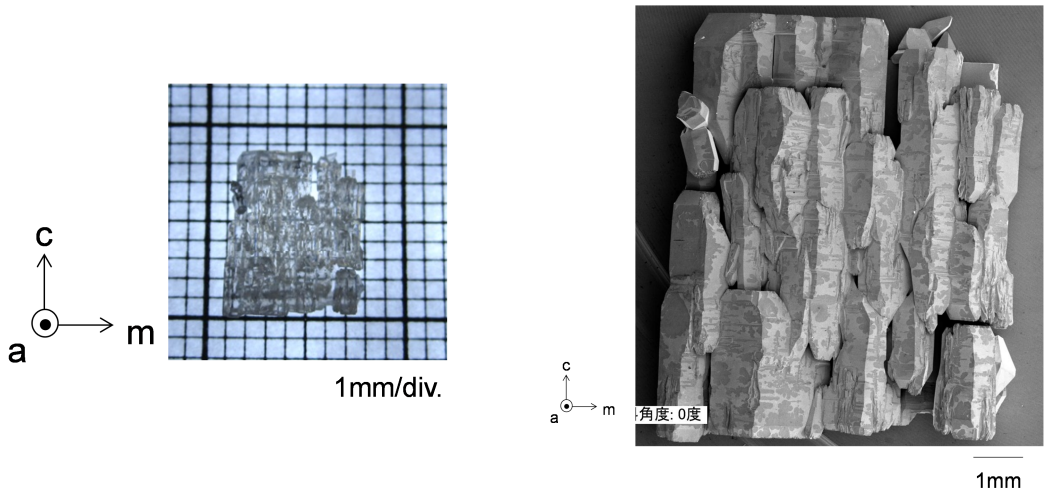


図 3.20 a 面切り出し CMP 基板上結晶の写真

図 3.21 a 面切り出し CMP 基板上結晶の SEM 像

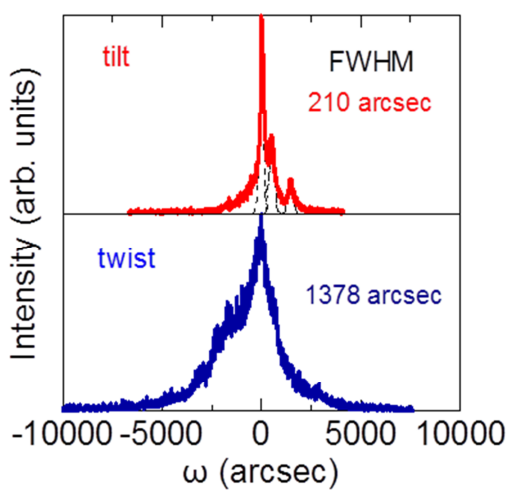


図 3.22 a 面切り出し CMP 基板上結晶の XRC (測定条件 : 表 3.7) スペクトル (黒点線 : 波形分離したスペクトル)

次に化学的エッチング処理基板上に成長した結果を示す。図 3.23 に種結晶のエッチング時間と成長 GaN 結晶の XRC (測定条件 : 表 3.7) 半値幅の関係を示す。(a) にはエッチング時間 0 時間から 42 時間の測定点、(b) には、エッチング時間 15 時間から 42 時間の測定点について拡大して示している。

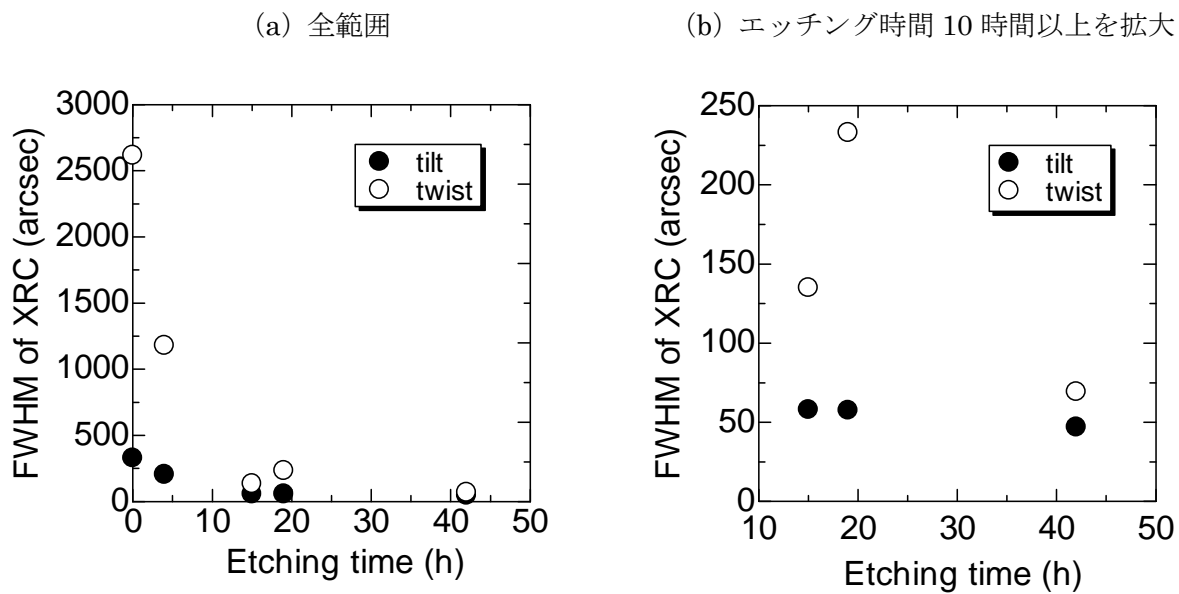


図 3.23 a 面切り出し基板の化学的エッチング時間と成長 GaN 結晶の XRC (測定条件: 表 3.7) 半値幅の関係

(a) 全範囲及び (b) エッチング時間 10 時間以上の測定点を拡大表示

種結晶のエッチング時間が 0 時間から 15 時間の範囲では、エッチング時間が長くなるに伴い、成長結晶の結晶性が大幅に向上していることが分かる。このことから、m 面成長と同様に、切り出しによる機械的ダメージ層の除去が、成長 GaN 結晶の結晶性向上に必要であることが分かった。また、今回の実験の範囲で、エッチング時間が最も長い 42 時間エッチングを行った基板上に成長した結晶の XRC 半値幅が最も小さく、tilt 成分が 47 arcsec、twist 成分が 69 arcsec であった。CMP 基板上結晶と比較し、大幅に結晶性が向上していることが分かる。この 42 時間エッチングを行った化学的エッチング処理基板上に成長した結晶の写真を図 3.24 に、SEM 像を図 3.25 に、XRC スペクトルを図 2.26 に示す。

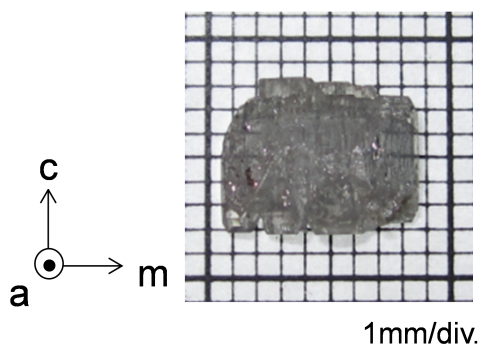


図 3.24 a 面化学的エッチング処理 (処理条件: 表 3.8) 基板上結晶の写真

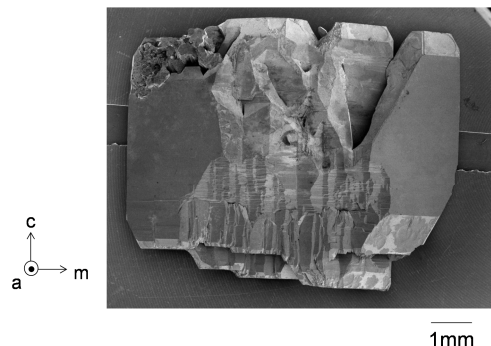


図 3.25 a 面化学的エッチング処理 (処理条件: 表 3.8) 基板上結晶の SEM 像

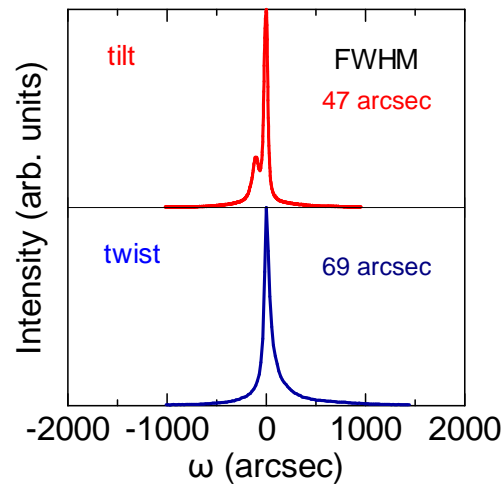


図 3.26 a 面化学的エッチング処理（処理条件：表 3.8）基板上結晶の XRC（測定条件：表 3.7）スペクトル

図 3.24 から、CMP 基板上成長のときと同様に、Ca 添加効果により表面は m 面で構成されていることが分かる。また、図 3.25 の SEM 像から分かるように m 面を有しているグレインが個々に分かれておらず、融合している。

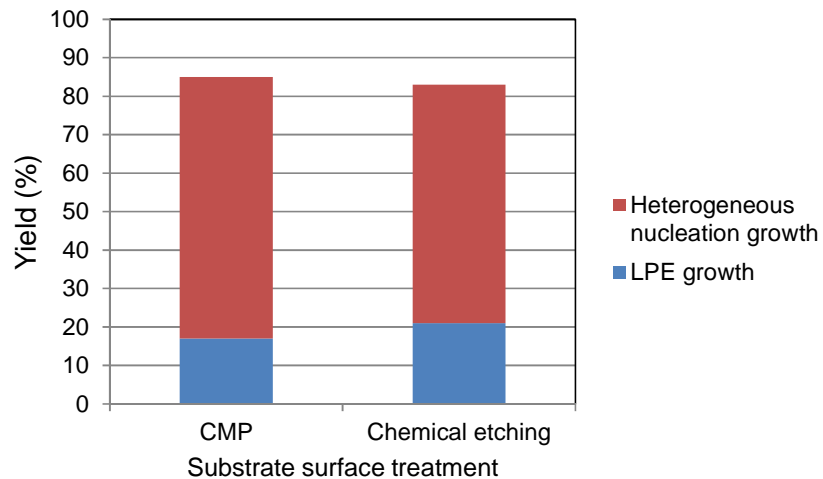


図 3.27 Ca-Li 添加系 a 面切り出し基板上成長における成長 GaN 結晶（LPE growth）及び

不均一核生成による結晶（Heterogeneous nucleation growth）の収率：CMP 基板（CMP）及び化学的エッチング処理（処理条件：表 3.8）基板（Chemical etching）

図 3.27 に CMP 基板上結晶及び化学的エッチング処理（処理条件：表 3.8）基板上結晶及び不均一核生成による結晶の収率を示す。種結晶表面処理の違いによる収率の変化は見られない。また、Ca-Li 添加による窒素溶解度増加が原因と考えられる、不均一核生成による結晶収率が 60 %以上と高くなっている。

CMP 基板と 42 時間化学的エッチング処理（処理条件：表 3.8）基板の XRC 半値幅はほぼ同等であるにも関わらず、化学的エッチング処理基板上結晶は、CMP 基板上結晶と比較し、結晶性が大幅に向上していた。断面 CL 像により成長の様子を観察することで、この成長 GaN 結晶の結晶性の違いの原因調査を行った。図 3.28 に (a) CMP 基板上成長及び、化学的エッチング処理を (b) 15 時間及び (c) 42 時間行った基板上成長の断面 CL 像（検出波長：200 - 650 nm）を示す。

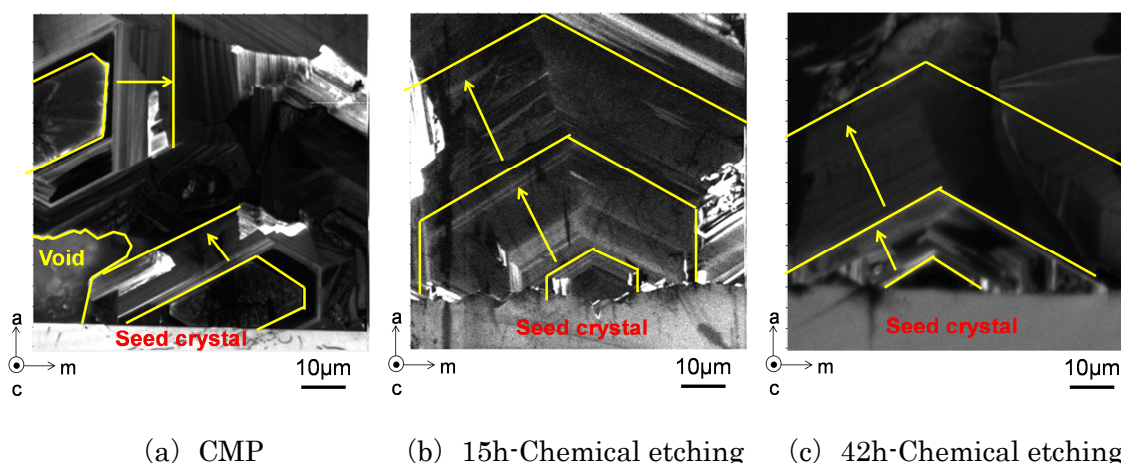


図 3.28 Ca-Li 添加系 a 面切り出し基板上成長における成長 GaN 結晶の断面 CL 像（検出波長 200 - 650 nm）の表面処理依存性：

- (a) CMP 基板 (CMP)、(b) 15 時間 (15h-Chemical etching) 及び  
(c) 42 時間化学的エッチング処理基板 (42h-Chemical etching)

CMP 基板上成長では、配向していないグレインが発生し、それらのグレインが様々な方位に成長する様子が分かる。また、グレイン間には空洞 (Void、図 3.28 (a) 左下部分) が発生している。それに対し、化学的エッチング処理基板上成長では、種結晶の面方位を受け継いだグレインが発生し、そのグレインが m 方向に成長する様子が分かる。種結晶表面処理の違いがもたらす、この成長初期の違いが、結晶性に大きな影響を与えていると考えられる。

### 3.5 表面処理後の種結晶表面評価

3.3.2 節及び 3.4.2 節では、アズカット基板、ダイヤラップ基板、CMP 基板及び化学的エッチング処理基板上に成長を行った結果を示した。アズカット基板やダイヤラップ基板上に成長を行ったとき、成長 GaN 結晶の結晶性が劣化する原因は、基板表面の機械的ダメージの影響であると考えられる。一方、CMP 基板の XRC 半値幅は化学的エッチング処理基板の半値幅とほぼ同等であり、機械的ダメージはほぼないと考えられる。しかし、a 面切り出し基板上成長において、CMP 基板上結晶よりも化学的エッチング処理(処理条件:表 3.8)基板上結晶のほうが、結晶性が良好である。そこで、本節では a 面アズカット基板(As cut)、CMP 基板 (CMP) 及び化学的エッチング処理(処理条件:表 3.8)基板 (Chemical etching) について、X 線光電子分光法 (XPS) により表面処理後の最表面(深さ:数 nm)の化学結合の状態を評価した。全ての測定試料について、測定前に HCl 洗浄及びアセトン超音波洗浄を行っている。表 3.10、表 3.11 及び表 3.12 にそれぞれ Ga 3d、N 1s 及び O 1s 殻電子の XPS スペクトルにおける各原子結合のスペクトルピーク値を示す<sup>6</sup>。

表 3.10 Ga 3d 殻電子の XPS スペクトルのピーク値<sup>7,8,9</sup>

Bond	Binding energy (eV)
Ga-O	20.8
Ga-N	19.6
Ga-Ga	18.5

表 3.11 N 1s 殻電子の XPS スペクトルのピーク値<sup>10,11,12</sup>

Bond	Binding energy (eV)
N-O	401.5
N-N	399.6
N-Ga	397.3

表 3.12 O 1s 殻電子の XPS スペクトルのピーク値<sup>5,13</sup>

Bond	Binding energy (eV)
O-Ga	532.0
Adsorbed oxygen (O-OH)	532.0

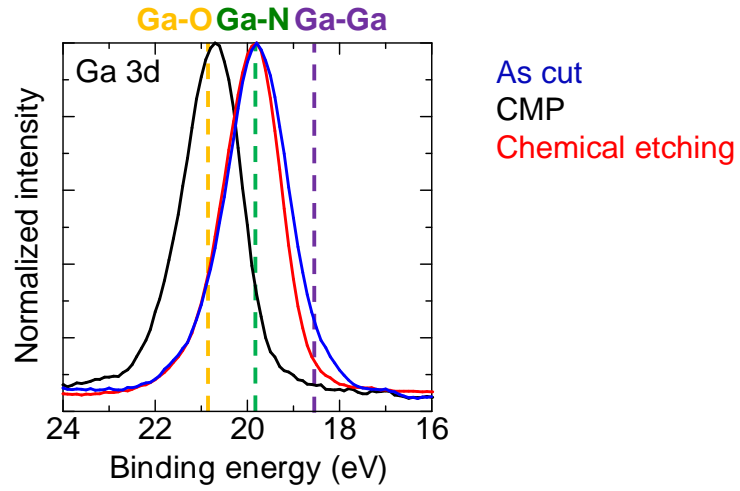


図 3.29 Ga 3d 殻電子の XPS スペクトル

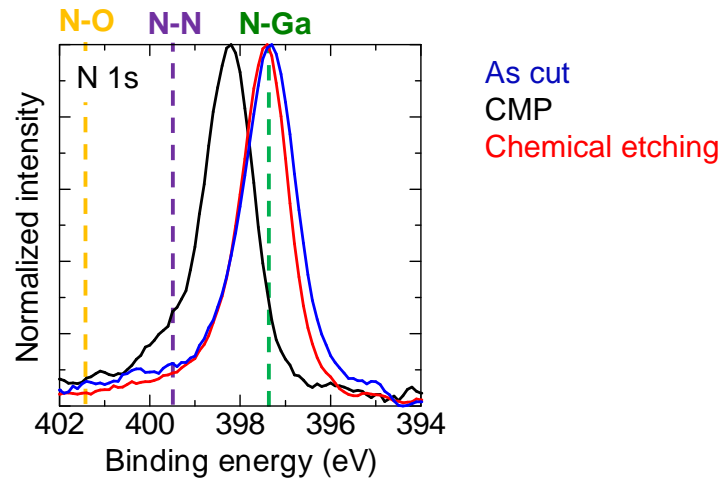


図 3.30 N 1s 殻電子の XPS スペクトル

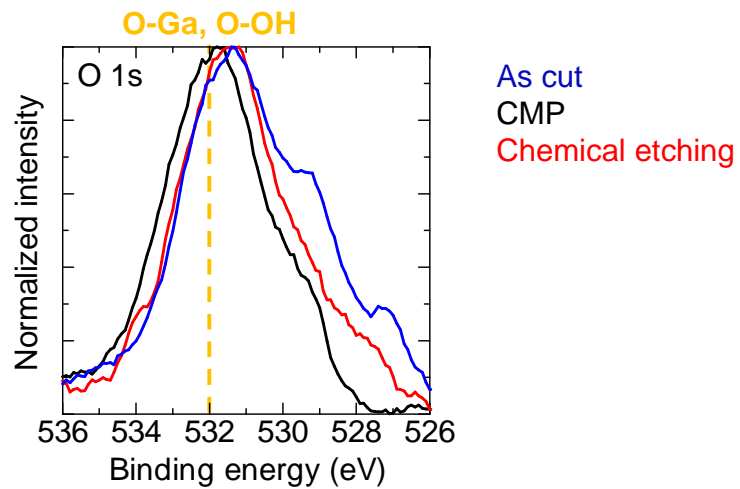


図 3.31 O 1s 殻電子の XPS スペクトル



図 3.29、図 3.30 及び図 3.31 にアズカット基板（青線）、CMP 基板（黒線）及び化学的エッチング処理（処理条件：表 3.8）基板（赤線）の Ga 3d 殻電子、N 1s 殻電子及び O 1s 殻電子の XPS スペクトルを示す。帯電補正は C 1s ピーク（284.6 eV）で行った<sup>6</sup>。図 3.29 を見ると、アズカット基板及び化学的エッチング処理基板では Ga-N 結合が支配的であるのに対し、CMP 基板では Ga-O 結合が支配的であることが分かる。また、図 3.30 を見ると、アズカット基板及び化学的エッチング処理基板では N-Ga 結合が支配的であるが、CMP 基板では N-N 結合が増加している。これは、Ga が O と結合したために、O と結合できなくなった N が増加したためだと考えられる。また、図 3.31 により、O 1s スペクトルは 532.0 eV 付近にピークを持つことが分かり、表面吸着や Ga と結合した O が存在することが分かる。表 3.13 にそれぞれの殻電子の XPS スペクトルの信号強度の割合を示す（定量分析方法：付録 A.3 参照）。CMP 基板は化学的エッチング処理基板と比較して、Ga 3d 殻電子と N 1s 殻電子の合計の強度に対する O 1s 殻電子の強度の割合が多いことが分かる。このことから、CMP 基板表面には吸着している O や Ga と結合した O が多く存在すると考えられる。また、吸着している C も多いことが分かる。

アズカット基板、CMP 基板及び化学的エッチング基板の 10 × 10 μm の範囲での表面粗さ  $R_q$  値（式（3.1））は、それぞれ 0.57 μm、0.01 μm 及び 0.02 μm であり、アズカット基板について、Ga 3d 殻電子と N 1s 殻電子の合計の強度に対する O 1s 殻電子の強度の割合が多いのは、表面が粗く O が吸着し易いためと考えられる。

これらのことから、切り出し表面に CMP 処理を行うことで、GaN 基板表面が強く酸化されると考えられる。GaN 結晶の CMP 処理には化学的に表面を酸化させる過程が必要であるという報告もある<sup>14</sup>。また、研磨液中の酸性物質が排気しきれず研磨装置内の雰囲気中に酸性物質の一部が存在し、基板表面に酸性物質が吸着したり、研磨砥粒として使用する SiO<sub>2</sub> 粒子が基板表面に残留したりすることにより、その基板上の気相エピタキシャル成長を阻害することが報告されている<sup>15</sup>。Na フラックス法において溶液中の O の存在は、LPE 成長を大きく阻害することも報告されている<sup>16</sup>。このような表面の酸化や不純物の吸着が、CMP 基板上結晶の結晶性の劣化の原因であると考えられる。

表 3.13 Ga 3d, N 1s, O 1s 及び C 1s 殻電子の XPS スペクトルの信号強度の割合

Shell electron	Ga 3d	N 1s	O 1s	C 1s	O 1s / (Ga 3d+N 1s)	C 1s / (Ga 3d+N 1s)
As cut	14 %	13 %	18 %	55 %	0.67	2.0
CMP	12 %	10 %	16 %	62 %	0.73	2.8
Chemical etching	18 %	22 %	10 %	50 %	0.25	1.3

### 3.6 まとめ

Na フラックス法を用いた m 面及び a 面切り出し基板上成長において、種結晶の表面処理の検討を行った。

アズカット基板やダイヤラップ基板上成長では、機械的ダメージによる種結晶表面の結晶性の劣化のため、成長 GaN 結晶の結晶性が劣化した。Ca 添加系 m 面切り出し基板上成長において、アズカット基板 (XRC 半値幅: tilt 成分 280 arcsec、twist 成分 360 arcsec) 上結晶の XRC (測定条件: 表 3.1) 半値幅は、tilt 成分 4565 arcsec、twist 成分 655 arcsec であった。また、ダイヤラップ基板 (XRC 半値幅: tilt 成分 151 arcsec、twist 成分 133 arcsec) 上結晶の XRC (測定条件: 表 3.1) 半値幅は、tilt 成分 680 arcsec、twist 成分 263 arcsec であった。

Ca-Li 添加系 m 面切り出し基板上成長において、CMP 基板には基板全面に成長しなかったのに対し、化学的エッチング処理 (処理条件: 表 3.2) 基板上成長では基板全面に成長した。化学的エッチング処理基板上結晶の LPE 成長量は、CMP 基板上結晶の LPE 成長量の 3 倍であった。Ca は m 面に吸着することにより m 方向への成長を抑制する効果があると考えられ、種結晶を化学的エッチングすることで表面に a 面などの m 面以外の面が出現したことにより、成長が促進され基板全面成長が可能になったと予想できる。

Ca-Li 添加系 a 面成長において、化学的エッチング処理基板上結晶は、CMP 基板上結晶よりも結晶性が向上していることが分かった。CMP 基板 (XRC 半値幅: tilt 成分 50 arcsec、twist 成分 66 arcsec) 上結晶の XRC (測定条件: 表 3.7) 半値幅は、tilt 成分が 210 arcsec、twist 成分が 1378 arcsec であったのに対し、化学的エッチング処理 (処理条件: 表 3.8) 基板 (XRC 半値幅: tilt 成分 36 arcsec、twist 成分 41 arcsec) 上結晶の XRC (測定条件: 表 3.7) 半値幅は、tilt 成分が 47 arcsec、twist 成分が 69 arcsec であった。断面 CL 像から、CMP 基板上成長では、配向していないグレインが発生し、それらのグレインが様々な方位に成長するのに対し、化学的エッチング処理基板上成長では、種結晶の面方位を受け継いだグレインが発生し、そのグレインが m 方向に成長することが分かった。このような成長初期の違いが結晶性に大きく影響を与えていると考えられる。

a 面 GaN 基板の XPS 測定より、CMP 基板の表面には、Ga の酸化膜が生成している可能性が見出された。この表面の酸化や、CMP 処理中の不純物の吸着が、エピタキシャル成長に悪影響を及ぼしている可能性がある。

これらのことから、Na フラックス法を用いた無極性面成長において、種結晶表面の化学的エッチング処理が LPE 収率の増加や結晶性向上に効果的であることが分かった。

---

## 参考文献

- <sup>1</sup> F. Kawamura, M. Tampo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka and T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 3019.
- <sup>2</sup> 藤森 拓、本城 正智、升本 恵子、村上 航介、松尾 大輔、今林 弘毅、高澤 秀生、轟 夕摩、北本 啓、丸山 美帆子、今出 完、吉村 政志、北岡 康夫、佐々木 孝友、森 勇介：第 41 回結晶成長国内会議、05aB09 (2011).
- <sup>3</sup> M. Shimizu, A. Suzuki, M. Watanabe, J. Shirakashi, K. Balakrishnan and H. Okumura: *Proc. of the 2nd Int. Symp. Blue Laser and Light Emitting Diodes* (1998) 723.
- <sup>4</sup> M. Morishita, F. Kawamura, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **284** (2005) 91.
- <sup>5</sup> 小西 悠介：大阪大学大学院工学研究科 修士論文 (2011).
- <sup>6</sup> C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder: *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation (1978).
- <sup>7</sup> E.A. Alam, I. Corte's, M.-P. Besland, A. Gouillet, L. Lajaunie, P. Regreny, Y. Cordier, J. Brault, A. Cazarre', K. Isoird, G. Sarraayrouse and F. Morancho: *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 084511.
- <sup>8</sup> H.-C. Hsu, Y.-K. Su, S.-H. Cheng, S.-J. Huang, J.-M. Cao and K.-C. Chen: *Appl. Surf. Sci.* **257** (2010) 1080.
- <sup>9</sup> S. Naritsuka, M. Mori, Y. Takeuchi, Y. Monno and T. Maruyama: *Phys. Status Solidi C* **8** (2011) 291.
- <sup>10</sup> M. Dinescu, P. Verardi, C. Boulmer-Leborgne, C. Gerardi, L. Mirengi and V. Dandu: *Appl. Surf. Sci.* **127** (1998) 559.
- <sup>11</sup> M. O. Watanabe, S. Itoh and K. Mizushima: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 21.
- <sup>12</sup> P. W. Wang *et al.*: *Thin Solid Films* **295** (1997) 142.
- <sup>13</sup> C.-S. Yang, J.-S. Kim, J.-W. Choi, M.-H. Kwon, Y.-J. Kim, J.-G. Choi and G.-T. Kim: *J. Ind. Eng. Chem.* **6** (2000) 149.
- <sup>14</sup> S. Hayashi, T. Koda and M.S. Goorsky: *Journal of The Electrochemical Society* **155** (2008) H113.
- <sup>15</sup> 住友電気工業株式会社：特願 2008-539751.
- <sup>16</sup> 森下 昌紀：大阪大学大学院工学研究科 博士論文 (2007).

## 第4章 Na フラックス法を用いた無極性 GaN 結晶成長

### 4.1 はじめに

GaNはその優れた物性から、LEDなどの発光デバイスに実用化されており、またパワーデバイスへの応用が期待されている。しかし、現在実用化されているデバイスは極性を有するc軸方向に積層されたものであり、piezo分極が発生し、発光デバイスにおいて発光強度の低下、パワーデバイスにおいてノーマリーオフデバイスの実現が困難という課題がある。無極性GaN基板にデバイスを作製することにより、piezo分極による電子と正孔の分離やチャンネルの形成を抑制できるため、これらの課題が解決できると考えられ、実際にm面GaN基板にLEDを作製することで、c面GaN基板を使用したときと比較して発光効率が向上することが報告されている<sup>1</sup>。そのため、大口径かつ高品質な無極性GaN基板の実現が期待されている。

序論で述べたように現在、無極性GaN基板を作製する方法として主に、c軸方向に厚膜成長したバルクGaN結晶から任意方位に切り出す方法と、サファイア基板やLiAlO<sub>2</sub>基板などの異種基板上に無極性方位にLPE成長後剥離する方法がある。バルクGaN結晶から任意方位に切り出す方法では、大面積化が大きな課題となっている<sup>2</sup>。また、異種基板上に無極性方位に成長する方法では、品質の向上が課題となっている<sup>3</sup>。

図4.1に本章の位置づけについて示している。第3章では、切り出し基板上成長のために必要不可欠である種結晶表面処理の検討を行った。そして、ピロリン酸を用いて切り出しにより生じるダメージ層を除去することが有用であることを示した。本章では、大口径かつ高品質な無極性GaN基板の作製を最終目標とし、Naフラックス法を用いて無極性GaN結晶の高品質化や大口径化に向けて成長を行った。そして、Ga-Na溶液中への添加物の効果や高温成長の効果を明らかにした。

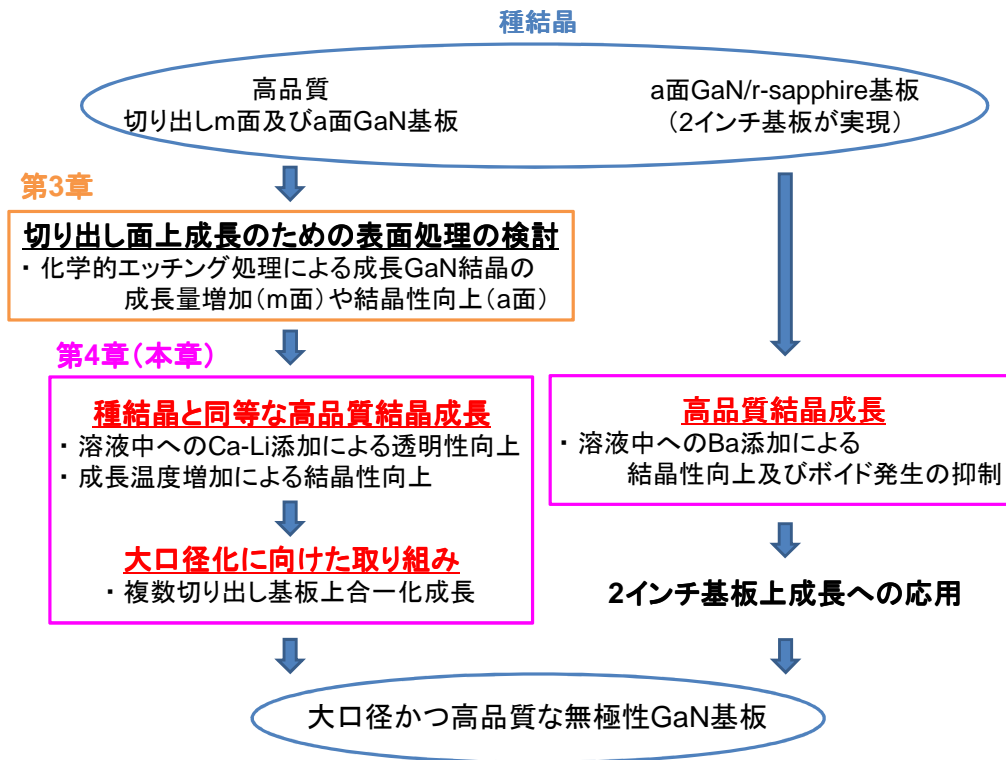


図 4.1 本章の位置づけ

## 4.2 無極性 GaN 結晶成長における Ca-Li 添加効果

### 4.2.1 Ga-Na 溶液中への Ca 添加及び Li 添加効果

Na フラックス法において、Ga-Na 溶液中に Ca や Li を添加することで窒素溶解度が増加することが報告されている<sup>4</sup>。図 4.2 及び図 4.3 に Ga-Na-Ca 系及び Ga-Na-Li 系における窒素溶解度の典型的な圧力依存性をそれぞれ示す。このときの溶液中の Ga 比は 27 mol%、Ca 比及び Li 比は 4 mol%である。窒素との結合エネルギーが高い Ca や Li を加えることで液中の窒素の活量が低下し、窒素溶解度が劇的に増加したと考えられる。その結果、生成圧力閾値が低下することや、成長 GaN 結晶の透明性が向上するという結果が得られている<sup>5</sup>。本章では、無極性 GaN 成長において、溶液中への窒素溶解度を増加させる Ca と Li の共添加を試みた。

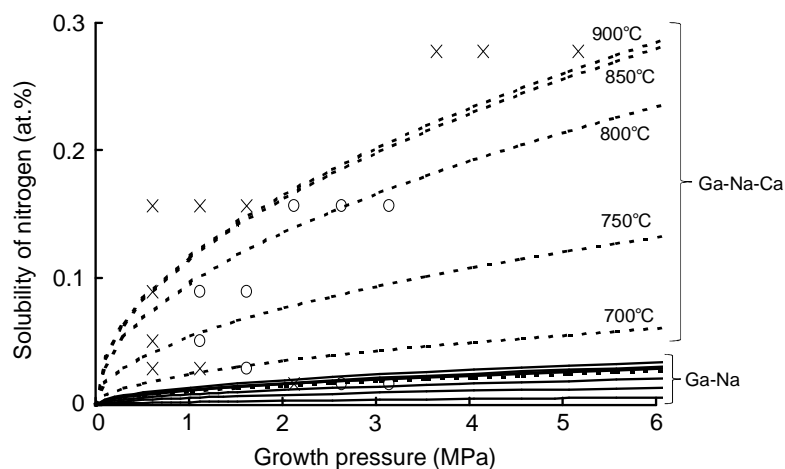


図 4.2 Ga-Na-Ca 系 (Ga: 27 mol%, Na: 69 mol%, Ca: 4 mol%) における窒素溶解度の圧力依存性

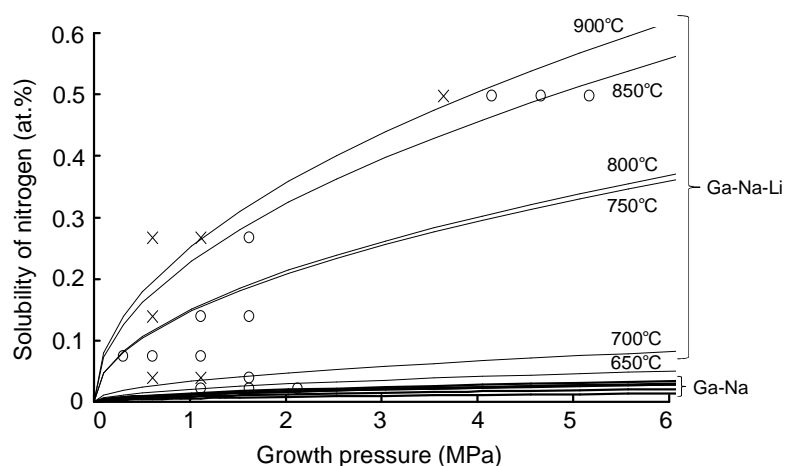


図 4.3 Ga-Na-Li 系 (Ga: 27 mol%, Na: 69 mol%, Li: 4 mol%) における窒素溶解度の圧力依存性

#### 4.2.2 m 面 GaN 基板上成長における Ca-Li 添加効果

本節では、m 面切り出し基板上成長において、無添加系及び Ca-Li 添加系により成長した GaN 結晶を比較し、Ca-Li 添加効果を調査した。表 4.1 に無添加系成長及び Ca-Li 添加系成長のそれぞれの成長条件を示す。種結晶の切り出し面の化学的エッチング処理 (Chemical etching) は 200 °C のピロリン酸で 15 時間エッチングを行った (処理条件: 表 3.2)。また、Ca-Li 添加により窒素溶解度が増加するため準安定領域が変化することにより、無添加系成長と比較し、低圧での成長が可能となる。4.2.4 節で詳しく述べるが、一般

的に結晶性は成長量や成長速度に大きく影響されることが分かっており、LPE 収率がほぼ同じ結晶を比較すべきである。そこで LPE 収率が近い結晶（図 4.9 参照）を比較しているため、成長温度及び成長圧力が異なっている。また、無添加系成長では種結晶を斜めに傾けて設置 (Without additives-1) 及び坩堝底に設置 (Without additives-2) しており、Ca-Li 添加系成長では坩堝底に設置している。坩堝材については、Li が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などを激しく侵食するため、Ca-Li 添加系成長では  $\text{Y}_2\text{O}_3$  坩堝を使用している。

表 4.1 m 面切り出し基板上  
無添加系成長及び Ca-Li 添加系成長の成長条件

Additives	Without additives-1	Without additives-2	Ca-Li additives
Growth temperature (°C)	870		850
Growth pressure (MPa)	4.0		2.0
Growth period (h)	96		96
Ga amount (g)	3		1
Ga composition ratio (mol%)	20		27
C ratio (mol%)	0.5		0.5
Ca ratio (mol%)	0		0.05
Li ratio (mol%)	0		0.1
Crucible	YAG	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$
Substrate surface treatment	Diamond lapping	Chemical etching	Chemical etching

図 4.4 に無添加系成長及び Ca-Li 添加系成長により得られた m 面 GaN 結晶の写真を、図 4.5 にレーザー顕微鏡像 (KEYENCE VK-9710: 波長 408 nm) を表面粗さ  $R_q$  値 (式 (3.1)) と共に示す。Ca-Li 添加系成長により得られた結晶は、無添加系成長により得られた結晶と比較して透明性が大幅に向上していることが分かる。無添加系成長により得られた結晶の黒色化は窒素欠損が原因であると考えられているため<sup>4</sup>、透明性の向上は、溶液中の窒素溶解度を増加させる Ca と Li を共添加することで窒素欠損の抑制が可能であることを意味している。また、無添加系成長により得られた種結晶表面処理の異なる 2 つの結晶を見ると、表面処理により透明性は大きく変化しないと考えられる。無添加系化学的エッチング基板上成長 (Without additives-2) において種結晶全面に成長していないことについては、今後検討が必要である。

図 4.5 より Ca-Li 添加系成長により得られた結晶は、表面の平坦性が向上していることが分かる。図 4.6 に (a) 無添加系成長及び (b) Ca 添加系成長において、不均一核生成により得られた結晶を示す。無添加系成長において得られた結晶は錘状であるのに対し、Ca 添

加系成長において得られた結晶は六角柱状をしていることが分かる。Ca を添加することにより、c 軸方向への相対的な成長速度が速くなると考えられる。そのため、Ca-Li 添加系での m 面 GaN 結晶成長において、c 軸方向への成長が促進され、平坦性が向上したと考えられる。

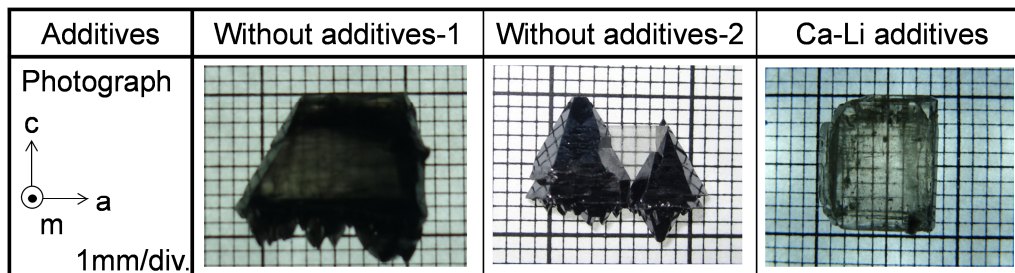


図 4.4 無添加系成長（ダイラップ基板上：Without additives-1、化学的エッチング処理（処理条件：表 3.2）基板上：Without additives-2）及び Ca-Li 添加系成長（Ca-Li additives）により得られた m 面 GaN 結晶の写真

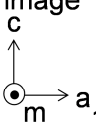
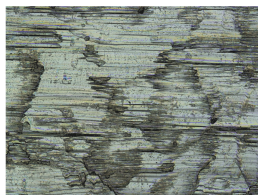
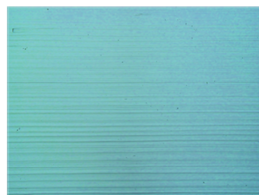
Additives	Without additives-1	Ca-Li additives
Laser microscopic image  100µm		
$R_q$	2.4 µm	0.5 µm

図 4.5 無添加系成長（ダイラップ基板上）及び Ca-Li 添加系成長により得られた m 面 GaN 結晶のレーザー顕微鏡像及び表面粗さ

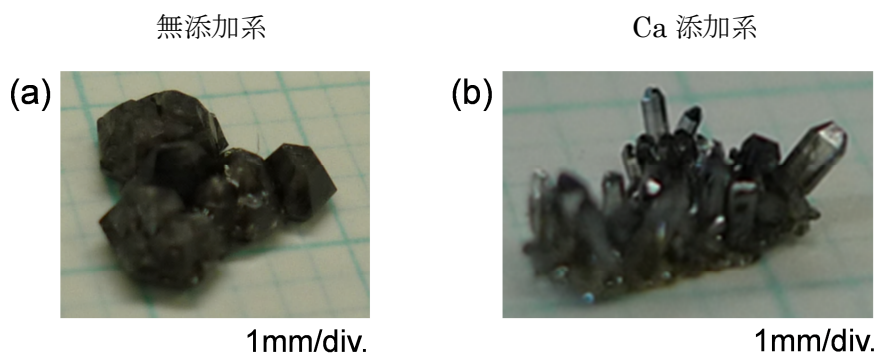


図 4.6 (a) 無添加系成長及び (b) Ca 添加系成長において不均一核生成により得られた結晶の写真



無添加系成長及び Ca-Li 添加系成長により得られた m 面 GaN 結晶の吸収係数を算出するため、透過率測定を行った。無添加系成長により得られた結晶については、測定用サンプルの作製し易さのためダイヤモンド基板上に成長したものを測定した。m 面 GaN 結晶を m 面に平行にスライスし、透過率測定を行った。無添加系及び Ca-Li 添加系でのサンプルの厚さはそれぞれ、765  $\mu\text{m}$ 、750  $\mu\text{m}$  である。図 4.7 に (a) 無添加系成長及び (b) Ca-Li 添加系成長において得られた m 面 GaN 結晶のスライス後の写真を示す。

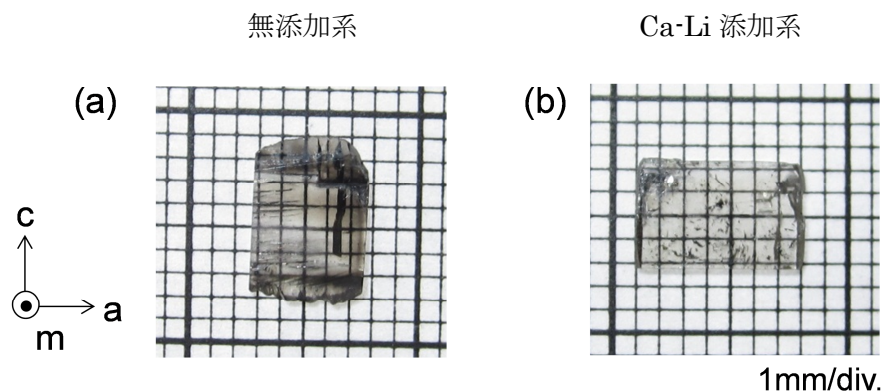


図 4.7 (a) 無添加系成長及び (b) Ca-Li 添加系成長において得られた m 面 GaN 結晶のスライス後の写真

図 4.8 に (a) 無添加系成長及び (b) Ca-Li 添加系成長により得られた m 面 GaN 結晶の透過率の波長依存性を示す。同じ測定点において両面から入射光を当て測定を行った。それぞれの測定を赤いラインと青いラインで示している。測定スポットサイズは直径 0.5 mm である。

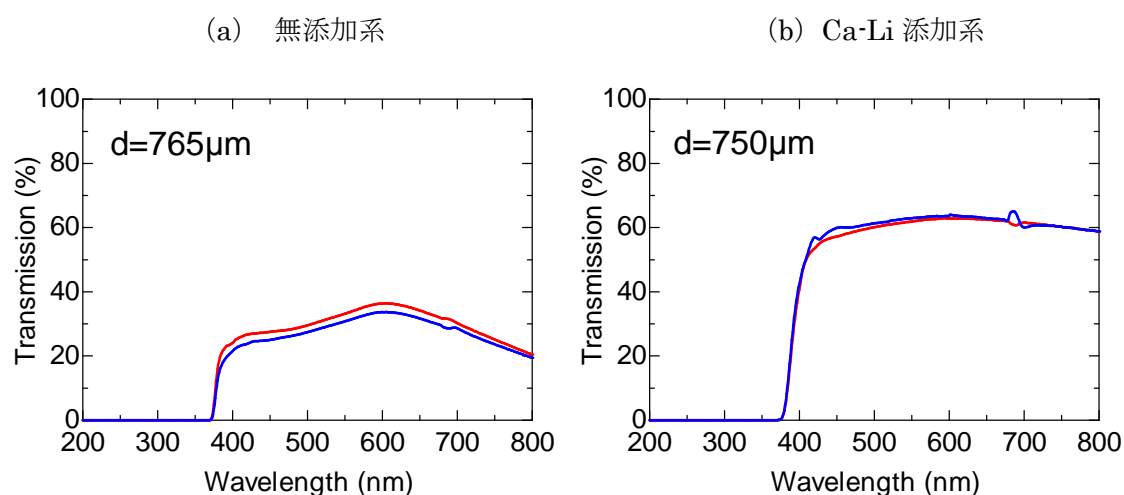


図 4.8 (a) 無添加系成長及び (b) Ca-Li 添加系成長により得られた m 面 GaN 結晶の透過率の波長依存性

透過率測定の結果から、波長 450 nm での吸収係数を算出した。外部透過率  $T_e$  と吸収係数  $\alpha$  の関係は式 (4.1)、式 (4.2) で与えられる。

$$T_e = t_1 t_2 T_i \quad \dots \dots \dots (4.1)$$

$$T_i = e^{-\alpha d} \quad \dots \dots \dots (4.2)$$

ここで、 $t_1$  及び  $t_2$  は入射光が表面及び裏面を一回透過するときの透過率、 $T_i$  は内部透過率、 $d$  はサンプルの厚さである。 $t_1$  と  $t_2$  が等しいとき式 (4.3) が成り立つ。

$$t_1 t_2 = 1 - 2r + r^2 \quad \dots \dots \dots (4.3)$$

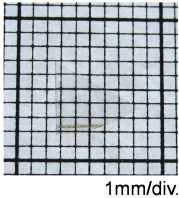

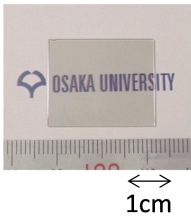
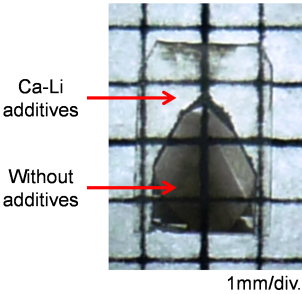
ここで、 $r$  は入射光が表面及び裏面を一回透過するときのそれぞれの反射率である。 $r$  は式 (4.4) で与えられる。

$$r = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad \dots \dots \dots (4.4)$$

ここで、 $n$  は屈折率を示す。波長 450 nm での GaN の屈折率  $n$  は 2.4776 である。この屈折率の値と、透過率測定の結果から得られた波長 450 nm での外部透過率を代入し、吸収係数を算出した。その結果、無添加系成長により得られた m 面 GaN 結晶の吸収係数は 11.7  $\text{cm}^{-1}$ 、Ca-Li 添加系成長により得られた m 面 GaN 結晶の吸収係数は 1.5  $\text{cm}^{-1}$  であった。Ca-Li 添加により吸収係数が大幅に減少し、透明性が向上していることが分かった。しかし、今回測定した結晶は、インクルージョンの影響により透明性が低下している可能性がある。インクルージョンは攪拌を行いながら成長することにより抑制できることが分かっている。今後、攪拌によるインクルージョンの抑制により更なる透明性の向上が期待できる。

吸収係数を比較するため、表 4.2 に (a) HVPE-c 面 GaN、(b) Ammonothermal-c 面 GaN、(c) Na フラックス-c 面 GaN、(d) Na フラックス法において不均一核生成により得られた結晶と、(e) その結晶を種結晶とし Ca-Li 添加系成長により得られた結晶及び (f) 今回成長した無添加系と (g) Ca-Li 添加系 m 面 GaN 結晶の吸収係数を示す。(d) Na フラックス法において不均一核生成により得られた結晶と、(e) その結晶を種結晶とし Ca-Li 添加系成長により得られた結晶については、板状結晶ではなく六角錐状や六角柱状をしているため、a 面に平行にスライスし (By slicing bulk) 測定を行った。

表 4.2 (a) HVPE-c 面 GaN、(b) Ammonothermal-c 面 GaN、(c) Na フラックス-c 面 GaN、(d) Na フラックス法において不均一核生成により得られた結晶と、(e) その結晶を種結晶とし Ca-Li 添加系成長により得られた結晶を a 面に平行にスライスしたサンプル (By slicing bulk) 及び (f) 無添加系と (g) Ca-Li 添加系 m 面 GaN 結晶の吸収係数

Growth method	Growth plane	Photograph	Absorption coefficient at 450 nm
(a) HVPE	c		$0.6 \text{ cm}^{-1}$
(b) Ammonothermal <sup>6</sup>	c	 Ref. 5	$8 \text{ cm}^{-1}$
(c) Na flux (Without additives)	c		$0.5 \text{ cm}^{-1}$
(d) Na flux (Without additives)	a (By slicing bulk)		$71.5 \text{ cm}^{-1}$
(e) Na flux (Ca-Li additives)	a (By slicing bulk)		$1.1 \text{ cm}^{-1}$
(f) Na flux (Without additives)	m	Fig. 4.7 (a)	$11.7 \text{ cm}^{-1}$
(g) Na flux (Ca-Li additives)	m	Fig. 4.7 (b)	$1.5 \text{ cm}^{-1}$

Na フラックス-c 面 GaN は、現在実用化されている HVPE-c 面 GaN と同等な吸収係数を有しており、アモノサーマル法よりも透明性の高い結晶を成長することが可能である。また今回、黒色化しやすい無極性方位への成長において c 面結晶とほぼ同等な透明性を有する結晶成長に成功した。

図 4.9 に無添加系成長及び Ca-Li 添加系成長により得られた結晶の収率を示す。Ca-Li 添加系における成長では無添加系と比較して、窒素溶解度の増加のため不均一核生成による結晶が増加するが、ここでは異なる温度及び圧力で成長を行い、Ca-Li 添加系成長において低過飽和条件を実現している。このように、不均一核生成による結晶が成長しやすくなる Ca-Li 添加系成長においても、成長温度及び成長圧力を最適化することにより不均一核生成を抑制できることが分かった。

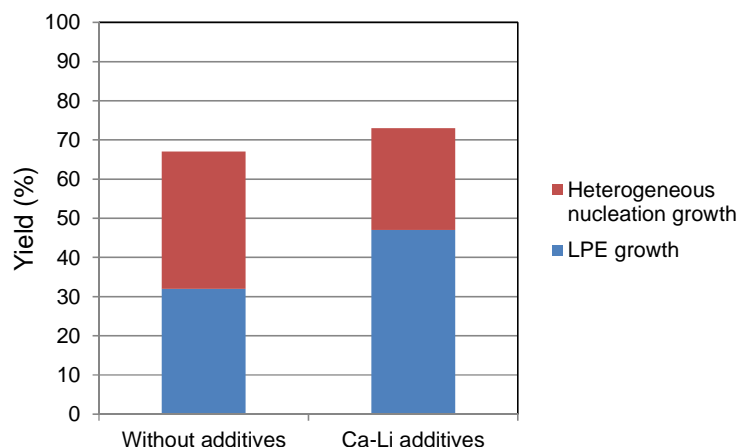
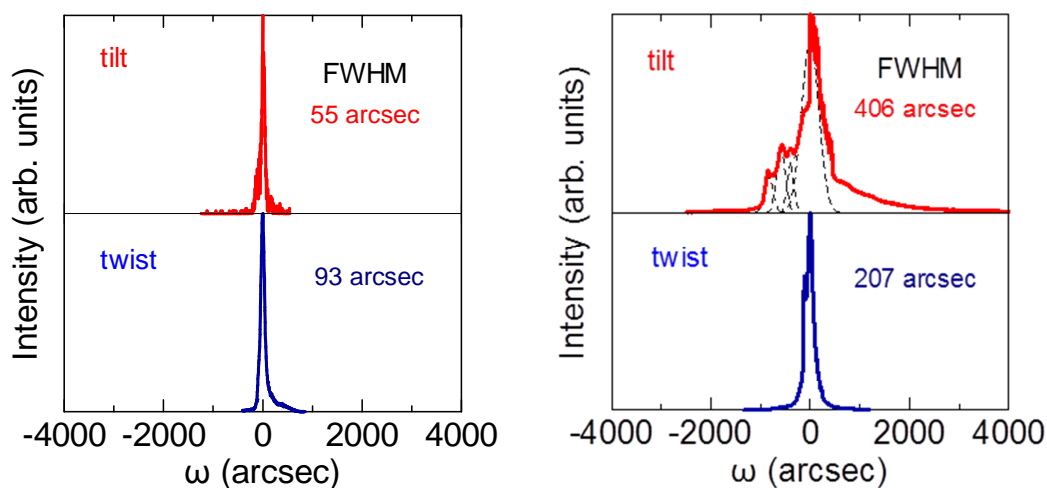


図 4.9 無添加系 (Without additives) 及び Ca-Li 添加系 (Ca-Li additives) において m 面切り出し基板上へ成長した GaN 結晶 (LPE growth) 及び不均一核生成による結晶 (Heterogeneous nucleation growth) の収率



(a) 無添加系

(b) Ca-Li 添加系

図 4.10 (a) 無添加系成長及び (b) Ca-Li 添加系成長により得られた m 面 GaN 結晶の XRC (測定条件: 表 3.1) スペクトル ( (b) の黒点線: 波形分離したスペクトル)

図 4.10 に (a) 無添加系成長及び (b) Ca-Li 添加系成長により得られた結晶の XRC (測定条件: 表 3.1) スペクトルを示す。一般的に、結晶性は成長量や成長速度に大きく影響されるため、収率がほぼ同じ結晶を比較すべきである。そこで図 4.9 に示す収率が近い結晶を比較している。図 4.10 (b) の Ca-Li 添加系成長により得られた結晶の tilt 成分の XRC スペクトルに対して波形分離を行った。その結果、半値幅が 150 - 400 arcsec である 4 つのピークが重なったスペクトルであった。同図より、Ca-Li 添加系成長により得られた結晶は、無添加系成長により得られた結晶と比較して、結晶性が劣化していることが分かる。この原因として、成長温度・圧力の違い、Ca や Li などの不純物の取り込み、坩堝材の違い、基板設置方法の違いなど、様々な要素が考えられるが、Ca-Li 添加系成長において更なる高温成長を行うことで結晶性が向上することが分かっている (4.2.4 節参照)。ここに示す Ca-Li 添加系 m 面 GaN 結晶の成長温度は 850 °C、成長圧力は 2 MPa であるが、成長温度 870 °C、成長圧力 2 MPa 及び成長温度 900 °C、成長圧力 4 MPa のとき、XRC 半値幅 100 arcsec 以下の結晶成長に成功している (4.2.4 節参照)。

#### 4.2.3 a 面 GaN 基板上成長における Ca-Li 添加効果

本節では、a 面切り出し基板上成長において、無添加系及び Ca-Li 添加系により成長した GaN 結晶を比較し、Ca-Li 添加効果を調査した。表 4.3 に無添加系成長及び Ca-Li 添加系成長のそれぞれの成長条件を示す。種結晶の切り出し面の表面処理は、200 °C のピロリン酸で 19 時間エッチングを行った。

表 4.3 a 面切り出し基板上  
無添加系及び Ca-Li 添加系の成長条件

Additives	Without additives	Ca-Li additives
Growth temperature (°C)	890	890
Growth pressure (MPa)	4.0	4.0
Growth period (h)	96	96
Ga amount (g)	1	1
Ga composition ratio (mol%)	27	27
C ratio (mol%)	0.5	0.5
Ca ratio (mol%)	0	0.05
Li ratio (mol%)	0	0.1
Crucible	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Substrate surface treatment	Chemical etching	Chemical etching

図 4.11 及び図 4.12 に (a) 無添加系成長及び (b) Ca-Li 添加系成長により得られた a 面 GaN 結晶の写真及び SEM 像を示す。m 面 GaN 結晶成長のときと同様に、Ca-Li 添加により結晶の透明性が向上した。また、無添加系成長により得られた GaN 結晶において、 $\{10\bar{1}1\}$ 面が支配的に出現しているのに対して、Ca-Li 添加系成長により得られた GaN 結晶では m 面が支配的に出現している。図 4.6 (b) に示すように、Ca 添加系成長において不均一核生成により得られた結晶は六角柱状をしていることから、Ca を添加することにより m 面が支配的に現れたと考えられる。

また、図 4.13 に無添加系及び Ca-Li 添加系において成長を行ったときの収率を示す。前節で述べたように、無添加系成長と Ca-Li 添加系成長では準安定領域が異なっているが、この実験において同じ温度及び圧力で成長を行った。そのため、Ca-Li 添加系成長において窒素溶解度増加のため、不均一核生成による結晶収率が急激に増加している。

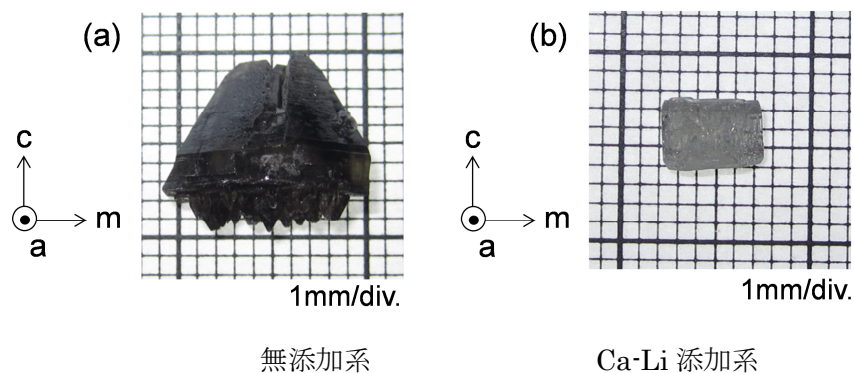


図 4.11 (a) 無添加系成長及び (b) Ca-Li 添加系成長により得られた a 面 GaN 結晶の写真

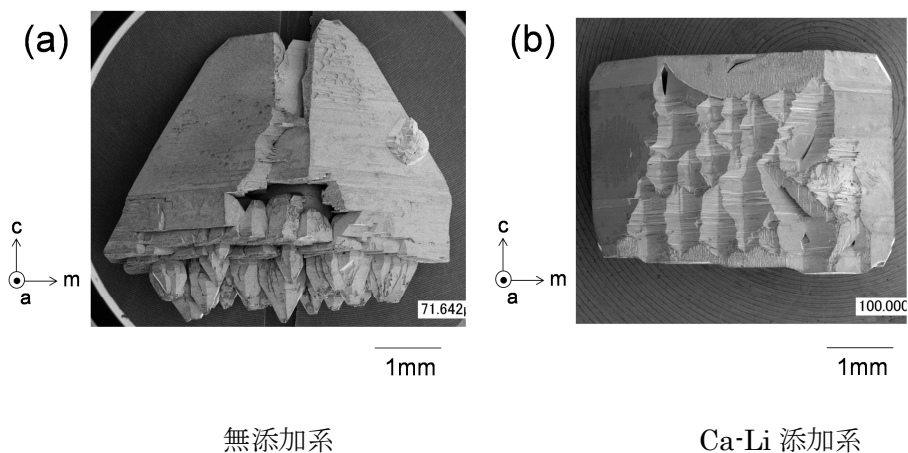


図 4.12 (a) 無添加系成長及び (b) Ca-Li 添加系成長により得られた a 面 GaN 結晶の SEM 像

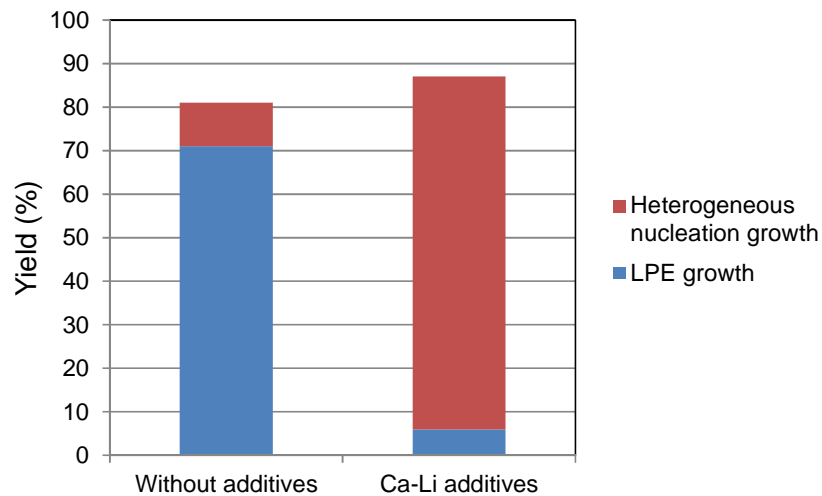
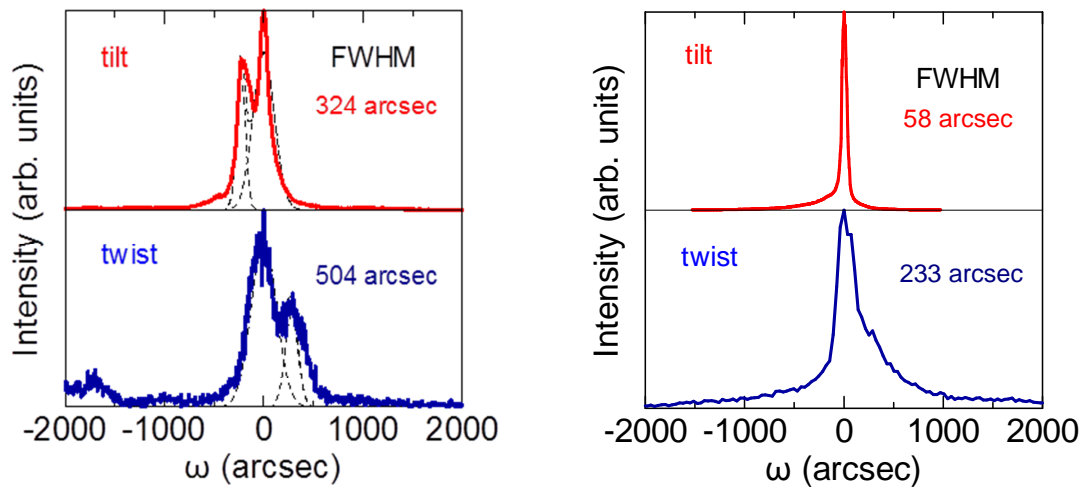


図 4.13 無添加系 (Without additives) 及び Ca-Li 添加系 (Ca-Li additives) における a 面切り出し基板上へ成長した GaN 結晶 (LPE growth) 及び不均一核生成による結晶 (Heterogeneous nucleation growth) の収率

また、図 4.14 に (a) 無添加系成長及び (b) Ca-Li 添加系成長により得られた a 面 GaN 結晶の XRC (測定条件: 表 3.7) スペクトルを示す。図 4.14 (a) の無添加系成長により得られた結晶の tilt 成分及び twist 成分の XRC スペクトルに対して波形分離を行った。tilt 成分のスペクトルは、半値幅が 100 - 250 arcsec であるピークが重なったスペクトルであり、twist 成分のスペクトルは、半値幅が 150 - 300 arcsec であるピークが重なったスペクトルであった。このことから、Ca-Li 添加系成長による結晶の XRC 半値幅は、無添加系成長による結晶の半値幅よりも小さいことが分かる。図 4.13 の収率から分かるように、Ca-Li 添加系成長は無添加系成長に比べて LPE 収率が低いので、成長速度が遅いことが分かる。このため、Ca-Li 添加系成長により得られた結晶の結晶性が向上していると考えられる。このように結晶性は成長速度にも関係するため、一概に判断することはできないが、Ca や Li を添加することによる大幅な結晶性の劣化というものはないということが分かった。



(a) 無添加系 (b) Ca-Li 添加系

図 4.14 (a)無添加系及び(b)Ca-Li 添加系により得られた

a 面 GaN 結晶の XRC (測定条件: 表 3.7) スペクトル

((a) の黒点線: 波形分離したスペクトル)

#### 4.2.4 Ca-Li 添加系成長における高温成長

Na フラックス法を用いた c 面成長や錘状種結晶上成長において、成長温度増加に伴い結晶性が向上する。図 4.15 及び図 4.16 に c 面成長 (Li 添加系)<sup>7</sup> 及び錘状種結晶上成長 (Ca 添加系)<sup>8</sup> における XRC (スリット幅: 0.5 mm) 半値幅の成長温度依存性を示す。成長温度の増加に伴い XRC 半値幅が減少していることが分かる。

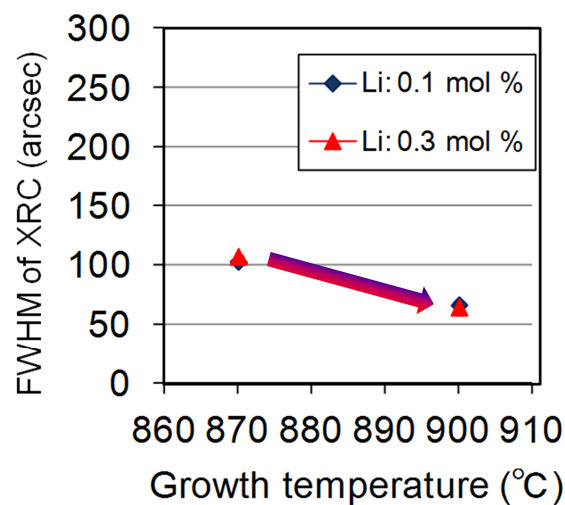


図 4.15 c 面成長 (Li 添加系) における XRC (0002) 半値幅 (FWHM) の成長温度依存性



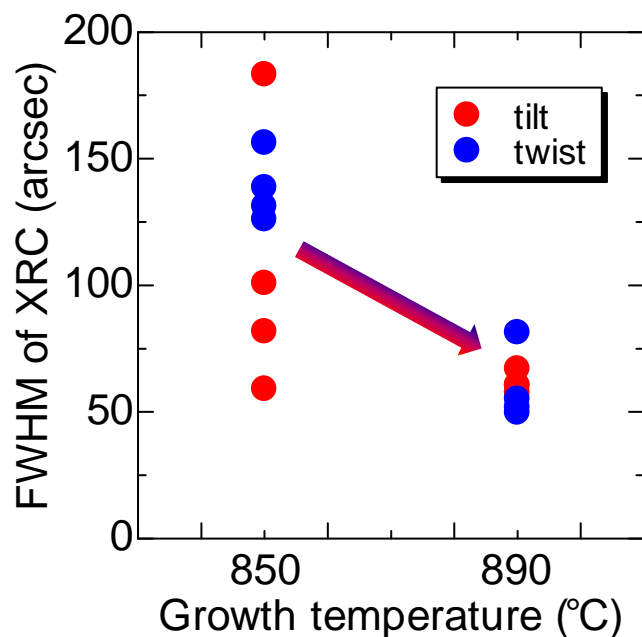


図 4.16 錘状種結晶上成長 (Ca 添加系)における XRC (測定条件:表 3.1) 半値幅 (FWHM) の成長温度依存性

本節では、Ca-Li 添加系 m 面切り出し基板上成長において、結晶性や不純物取り込みなどに対する成長温度依存性を調査した。成長条件を表 4.4 に示す。種結晶の切り出し表面処理は 200 °C のピロリン酸で 15 時間エッチングを行った。成長温度を 850 - 890 °C の範囲で、成長圧力を 2 - 4 MPa の範囲で変化させて成長を行った。

表 4.4 m 面切り出し基板上成長条件  
成長温度・圧力依存性

Growth temperature (°C)	850 - 890
Growth pressure (MPa)	2.0 - 4.0
Growth period (h)	96
Ga amount (g)	1
Ga composition ratio (mol%)	27
C ratio (mol%)	0.5
Ca ratio (mol%)	0.05
Li ratio (mol%)	0.1
Crucible	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Substrate surface treatment	Chemical etching

図 4.17 に Ca-Li 添加系 m 面 GaN 結晶の XRC (測定条件 : 表 3.1) 半値幅の成長温度依存性を示す。成長圧力が 2 MPa と 4 MPa のときについて示す。各成長圧力について見ると、成長温度の増加に伴い XRC 半値幅が減少していることが分かる。

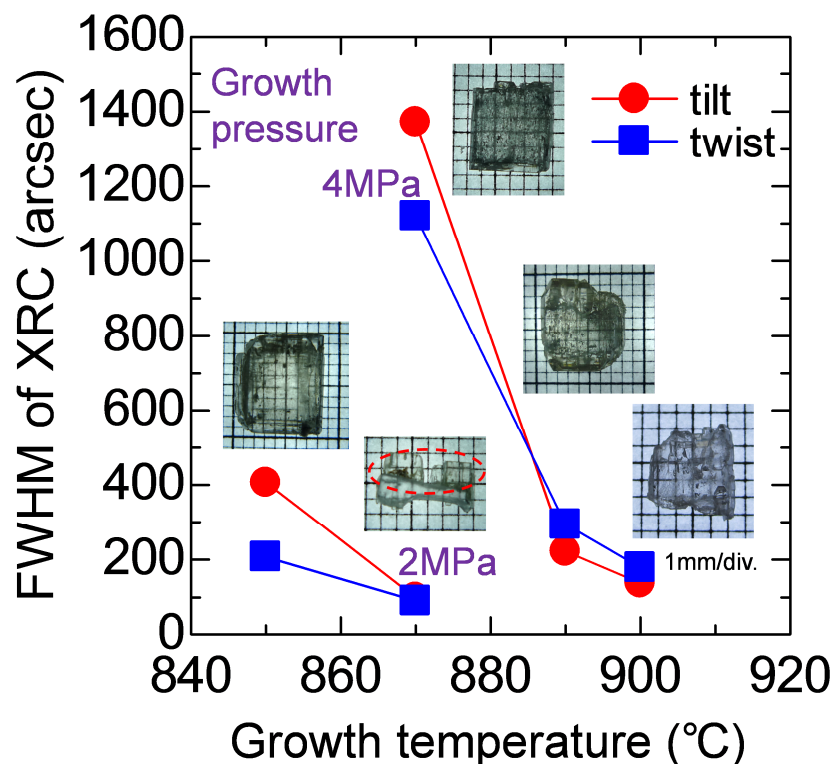
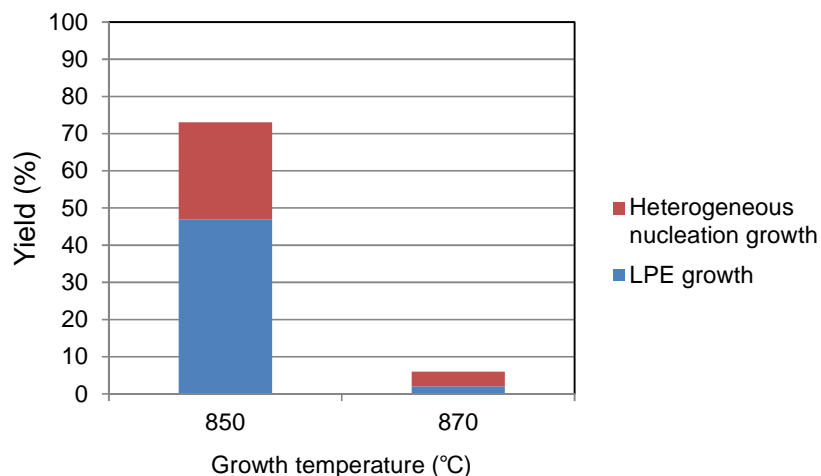


図 4.17 Ca-Li 添加系 m 面 GaN 結晶の XRC (測定条件 : 表 3.1) 半値幅 (FWHM) の成長温度依存性

図 4.18 に成長圧力 (a) 2 MPa 及び (b) 4 MPa のときの収率の成長温度依存性を示す。成長圧力 4 MPa のとき、成長温度 870 °C 及び 890 °C で収率が 100 % に近づいているため、96 時間の成長時間中に原料が枯渇していることが分かる。原料が多ければ収率が変化すると考えられる。この原料の枯渇を考慮すると、成長温度の増加に伴い LPE 収率は減少する傾向にあると考えられる。このことから、LPE 成長量が少なく成長速度が遅いとき、結晶性の良好な結晶が得られていることが分かる。また、成長温度 870 °C、成長圧力 4 MPa のときに、成長 GaN 結晶の収率が低いにも関わらず結晶性が極端に悪化しているのは、材料枯渇のため LPE 収率は低い、過飽和度は高い条件であるので、実際は成長速度が速かったと考えられる。成長 GaN 結晶の結晶性向上には、成長温度及び成長圧力を調整することによる過飽和度の最適化が重要であると分かる。また、成長温度 870 °C、成長圧力 2 MPa のとき、XRC (測定条件 : 表 3.1) 半値幅が最も小さく tilt 成分が 99 arcsec、twist 成分が 91 arcsec であった。

(a) 成長圧力 : 2 MPa



(b) 成長圧力 : 4 MPa

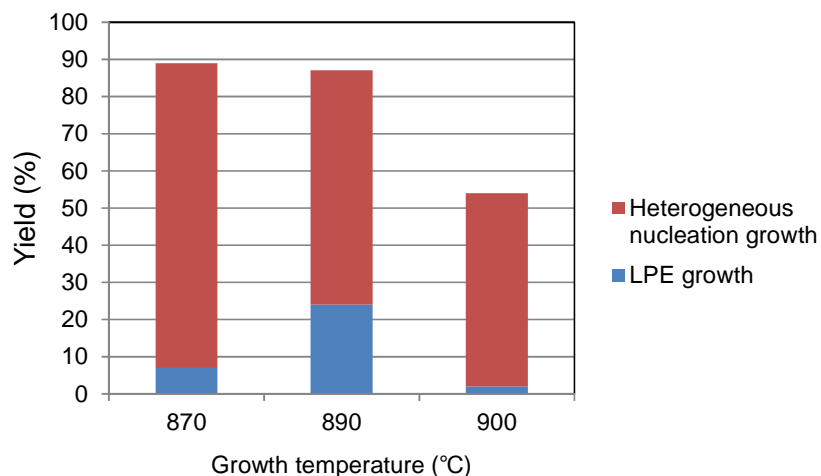


図 4.18 Ca-Li 添加系成長における成長圧力 (a) 2 MPa 及び (b) 4 MPa のときの m 面切り出し基板上へ成長した GaN 結晶 (LPE growth) 及び不均一核生成による結晶 (Heterogeneous nucleation growth) の収率の温度依存性

また、成長温度 850 °C、成長圧力 2 MPa の条件で得られた結晶と、成長温度 890 °C、成長圧力 4 MPa の条件で得られた結晶の二次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) 測定を行い、(a) Ca、(b) Li、(c) O 及び (d) Y の濃度を見積もった。図 4.19 にそれぞれの不純物 (a) Ca、(b) Li、(c) O 及び (d) Y 濃度の表面からの深さ依存性を示す。また、表 4.5 に表面から深さ 10  $\mu\text{m}$  地点での Ca、Li、O 及び Y の濃度を示す。溶液中に添加している Ca や Li は、結晶内部に取り込まれていることが分かる。また、O も不純物として取り込まれている。O の取り込みは、Na や添加物中の不純物が原因である可能性が高い。しかし、これらの不純物は成長温度が増加すると減少しているこ

と分かる。結晶表面から深さ 10  $\mu\text{m}$  地点での濃度に関しては、成長温度が 40  $^{\circ}\text{C}$  増加すると、それぞれ 10 分の 1 程に低下していることが分かる。このことから、不純物取り込みの抑制に対して高温成長は効果的であると考えられる。また、850  $^{\circ}\text{C}$  で成長した結晶中の Y 濃度は検出限界以下であったのに対し、890  $^{\circ}\text{C}$  で成長した結晶中では Y が検出されている。これらの結晶は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  坩堝を使用して成長を行っており、成長温度が 890  $^{\circ}\text{C}$  のとき坩堝が溶けたため、Y が溶液中に混入し結晶中に取り込まれたと考えられる。また、850  $^{\circ}\text{C}$ 、2 MPa で成長した結晶の Ca、Li 及び O 濃度において、表面から深さ 5  $\mu\text{m}$  以下の範囲で増減が見られるのは、結晶成長終了後の冷却過程に表面に成長速度の速い低品質層が生成し、この低品質層の不純物濃度が成長中と異なるためであると考えられる。図 4.18 (b) に示すように 890  $^{\circ}\text{C}$ 、4 MPa で成長した結晶は収率が高いことから、成長中に原料がほぼ枯渇し低品質層がほぼ形成されなかったと考えられる。

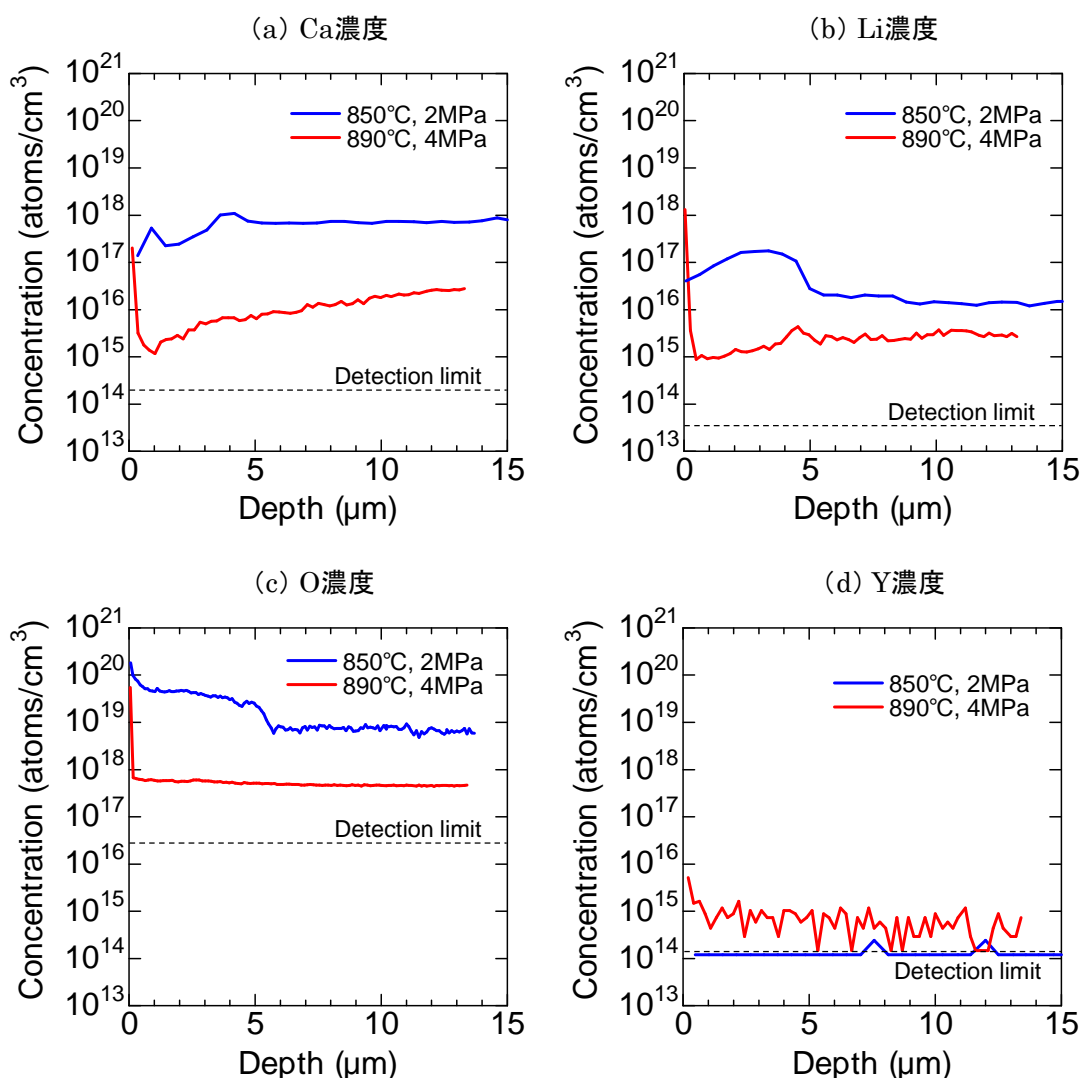


図 4.19 Ca-Li 添加系成長により得られた m 面 GaN 結晶の不純物

(a) Ca、(b) Li、(c) O 及び (d) Y 濃度 (SIMS 解析) の表面からの深さ依存性

表 4.5 Ca-Li 添加系 m 面 GaN 結晶中の不純物濃度

Growth temperature Growth pressure	850 °C 2 MPa	890 °C 4 MPa
Ca	$7.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$1.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Li	$1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$3.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
O	$8.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$4.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Y	Below detection limit	$8.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

参考として、表 4.6 に Na フラックス法を用いて成長した c 面 GaN 結晶中の不純物濃度を示す。Na フラックス法では不純物の取り込みの少ない結晶を成長することが可能であることが分かる。特に O 濃度については、他の液相法であるアモノサーマル法では  $10^{19}$  -  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であり<sup>9</sup>、高圧合成法では  $10^{18}$  -  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であることが報告されており<sup>10</sup>、それらに比べて大幅に低いことが分かる。また、無極性面成長は c 面成長と比較して成長条件の最適化が十分でなく、今後更なる不純物取り込みの抑制が可能であると考えられる。

表 4.6 Na フラックス法を用いて成長した c 面 GaN 結晶中の不純物濃度

Element	Detection limits	Results
Na	$3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	Below detection limit
C	$2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	Below detection limit
Si	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	Below detection limit
O	$3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Ca	$2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (from Na)
Al	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	Below detection limit

Na フラックス法を用いて成長した c 面 GaN 結晶及び SIMS 測定を行った成長温度 850 °C、成長圧力 2 MPa の条件と成長温度 890 °C、成長圧力 4 MPa の条件で得られた m 面 GaN 結晶について、発光特性を評価するために同一測定条件で、フォトルミネッセンス (Photoluminescence: PL) 測定 (回折格子: 300 grooves/mm) を行った。測定時のサンプルの温度は室温であり、励起光には波長 325 nm の He-Cd レーザーを使用している。まず、図 4.20 に c 面 GaN 結晶の室温 PL スペクトルを示す。

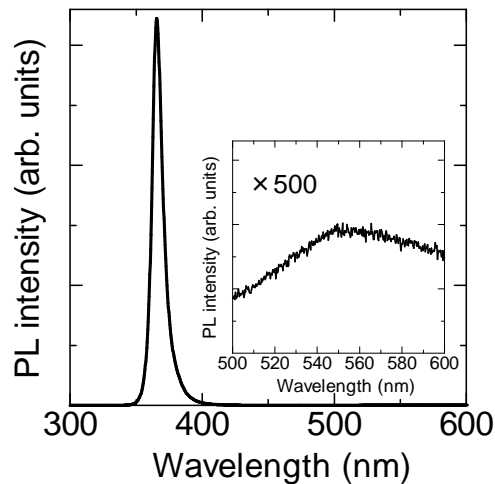


図 4.20 c 面 GaN 結晶の室温 PL スペクトル

バンド起因の発光は波長 365.6 nm にピークを持ち、その半値幅は 10 meV であった。波長 500 nm - 600 nm の範囲のスペクトルの強度を 500 倍に拡大したものを図 4.20 中に示す。強度は弱いですが、波長 550 nm にピークを持つ発光が存在することが分かる。この波長 550 nm 付近の発光はイエローミネッセンスと呼ばれ GaN 結晶によく見られる発光である。イエローミネッセンスの原因については、Ga 欠損、N が Ga サイトに置換することによるアンチサイト欠陥、炭素不純物など様々な議論がされている<sup>11,12,13</sup>。

次に、図 4.21 に Ca-Li 添加系成長により得られた m 面 GaN 結晶の PL スペクトルを示す。バンド起因の発光である波長 360 nm 付近にピークを持つ発光と、不純物発光であると考えられる波長 520 nm 付近にピークを持つ発光が見られる。図 4.22 に (a) バンド間遷移起因の発光及び (b) 不純物発光をそれぞれ拡大して示す。

ここで、GaN の室温での PL について説明する。GaN の励起子結合エネルギーは 26 meV であり、室温の熱エネルギーとほぼ等しく、室温での PL 発光ピークは励起密度が低い場合、自由励起子再結合の重なりであると報告されている<sup>14</sup>。これは、励起子と分極相互作用する GaN の縦光学モード格子振動エネルギーは 91 - 93 meV であり<sup>15</sup>、室温ではほぼ熱励起はされていないことや、GaN の励起子分子結合エネルギーが 5.6 meV であり<sup>15</sup>、室温の熱エネルギーよりも小さいためである。

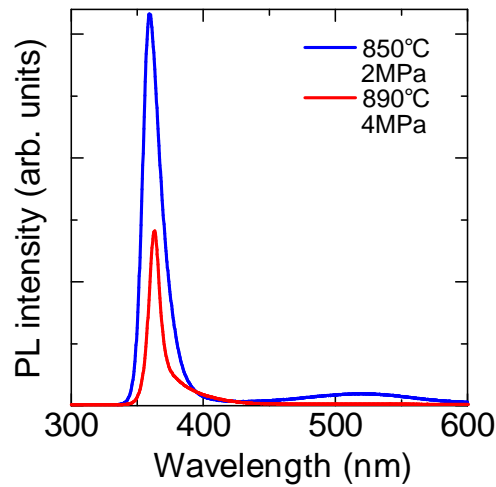


図 4.21 m 面 GaN 結晶の室温 PL スペクトル

(a) バンド間遷移起因の発光

(b) 不純物発光 ( $\times 10$ )

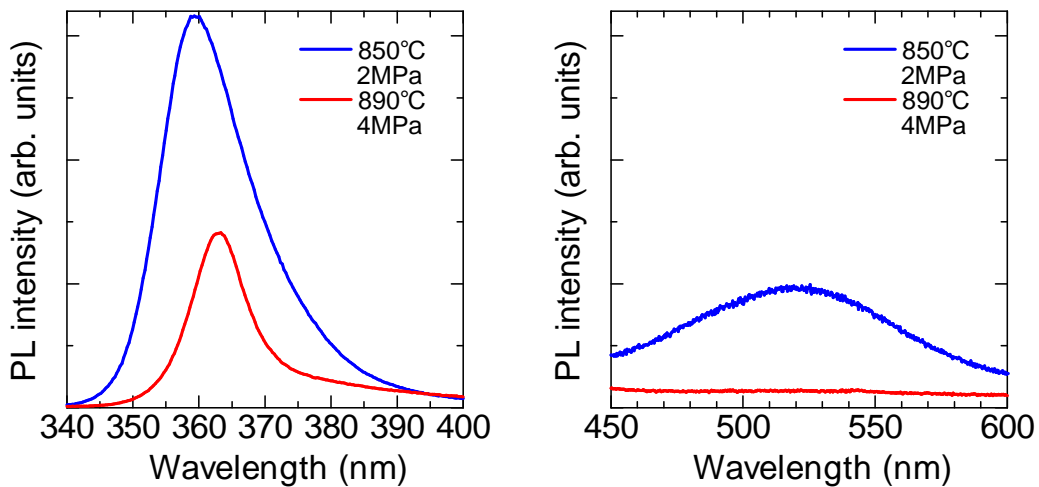


図 4.22 (a) バンド間遷移起因の発光及び (b) 不純物発光の発光 PL スペクトル

図 4.22 (a) を見ると、890 °C で成長した結晶と比較して 850 °C で成長した結晶の PL スペクトルのバンド起因の発光が強いことが分かる。また、GaN 結晶中に浅いドナー準位 (30 meV) を形成する O の濃度が多いとき n キャリア濃度が多くなりバンド端発光が強くなることが報告されている<sup>16</sup>。850 °C で成長した結晶中には酸素不純物が多いので (図 4.19 (c) 参照)、このバンド間遷移起因の発光は、バンド端発光が支配的であり発光強度が強くなっていると考えられる。また、850 °C で成長した結晶のバンド間遷移起因の発光のピーク値は 358.8 nm (3.46 eV)、890 °C で成長した結晶のバンド間遷移起因の発光のピーク値は 363.1 nm (3.42 eV) であり、成長温度増加に伴いピーク値が長波長側にシフトしている

ことが分かる。これは、高温成長した結晶の酸素不純物が減少し  $n$  キャリア濃度が減少したため、バンド端発光強度が減少し、自由励起子発光が支配的になったためであると考えられる。また、バンド間遷移起因の発光の半値幅は、 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ で成長した結晶では  $150\text{ meV}$ 、 $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ で成長した結晶では  $90\text{ meV}$  であり、成長温度増加に伴い減少した。 $m$  面 GaN 結晶よりも酸素不純物が少ないと考えられる  $c$  面 Na フラックス-GaN 結晶のバンド間遷移起因の発光のピークは  $365.6\text{ nm}$  ( $3.39\text{ eV}$ ) であり、さらに長波長側にシフトしており、半値幅も  $10\text{ meV}$  と減少している (図 4.20)。同一測定条件において  $c$  面 HVPE-GaN 結晶の PL 測定を行うと、バンド間遷移起因の発光のピークは  $363.2\text{ eV}$  ( $3.41\text{ eV}$ ) であり、半値幅は  $94\text{ meV}$  であった。このことから、Na フラックス法を用いて成長した  $c$  面及び  $m$  面 GaN 結晶のほうが、半値幅が小さいことが分かった。

また、図 4.22 (b) を見ると、成長温度の増加に伴って、不純物発光が減少していることが分かる。この結果は、図 4.19 に示す SIMS 測定の結果と対応している。これまでに、GaN 中の Ga サイトに置換した Ca のアクセプター準位は  $0.17\text{ eV}$  であり<sup>17,18</sup>、Li のアクセプター準位は  $0.75\text{ eV}$  であると報告されている<sup>19,20</sup>。そして第一原理計算より、Ca アクセプターの形成エネルギーが Li アクセプターの形成エネルギーよりも大きいことが分かっている<sup>21</sup>。また、Na フラックス法は Ga リッチ条件での成長であり窒素欠損が存在すると考えられるが、GaN 結晶中の N サイトに置換した O 及び窒素欠損はドナー準位を形成することが報告されており、それらの準位はそれぞれ  $0.03\text{ eV}$  及び  $0.3\text{ eV}$  である<sup>22,23</sup>。これらの報告から、今回観測された波長  $520\text{ nm}$  ( $2.38\text{ eV}$ ) の発光は、遷移エネルギーが  $2.35\text{ eV}$  である、Li 混入により形成されたアクセプター準位と窒素欠損により形成されたドナー準位間の遷移による発光であると考えられる。また、Ca は Ga に置換せずアクセプター準位を形成していないと考えられる。図 4.23 に Li アクセプター準位と窒素欠損ドナー準位間の遷移の概略図を示す。

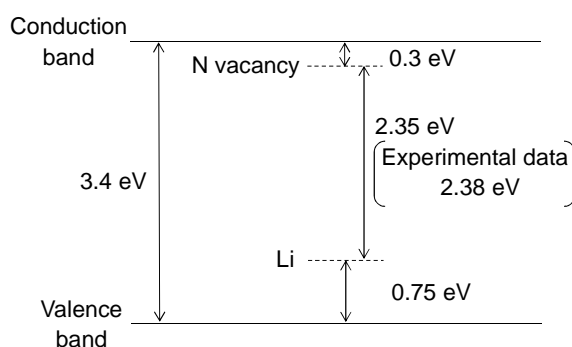


図 4.23 Li アクセプター準位と窒素欠損ドナー準位間の遷移の概略図



#### 4.2.5 Ca-Li 添加系 a 面 GaN 結晶の転位評価

本節では、a 面切り出し基板に Ca-Li 添加系成長により得られた a 面結晶の CL 測定を行い、転位について評価した。評価した結晶の成長条件を表 4.7 に示す。種結晶の表面処理は、化学的エッチング処理（処理条件：表 3.8）を行っている。

表 4.7 転位評価を行った Ca-Li 添加系 a 面 GaN 結晶の成長条件

Growth temperature (°C)	890
Growth pressure (MPa)	4.0
Growth period (h)	96
Ga amount (g)	1
Ga composition ratio (mol%)	27
C ratio (mol%)	0.5
Ca ratio (mol%)	0.05
Li ratio (mol%)	0.1
Crucible	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Substrate surface treatment	Chemical etching

図 4.24 に CL 測定のために加工した結晶の写真を示す。成長 GaN 結晶を c 軸垂直方向に切断し、表面及び切断面に CMP 処理を行い、CL 測定を行った。Na フラックス法では成長後冷却過程に結晶表面に低品質層が生成する。また、切断面は機械的ダメージにより発光しない。そのため、CMP 処理が必要である。

図 4.24 の赤線で囲んでいる部分の表面 CL 像（検出波長：200 - 650 nm）を図 4.25 に示す。低倍率 CL 像及び様々な部分の高倍率 CL 像を示している。ダークスポットを転位とみなし、転位密度（Dislocation Density: D.D.）を見積もった。ここで、CL 測定の加速電圧は 5 kV であり、電子の侵入深さは約 0.2 μm である（付録 A.1 参照）。

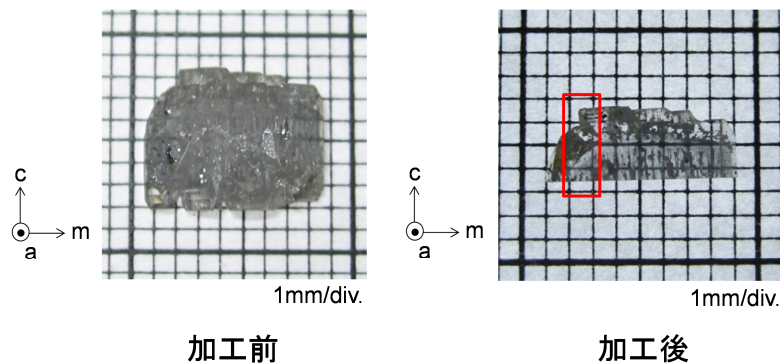


図 4.24 Ca-Li 添加系成長により得られた a 面 GaN 結晶の CL 測定用サンプルの加工前後の写真

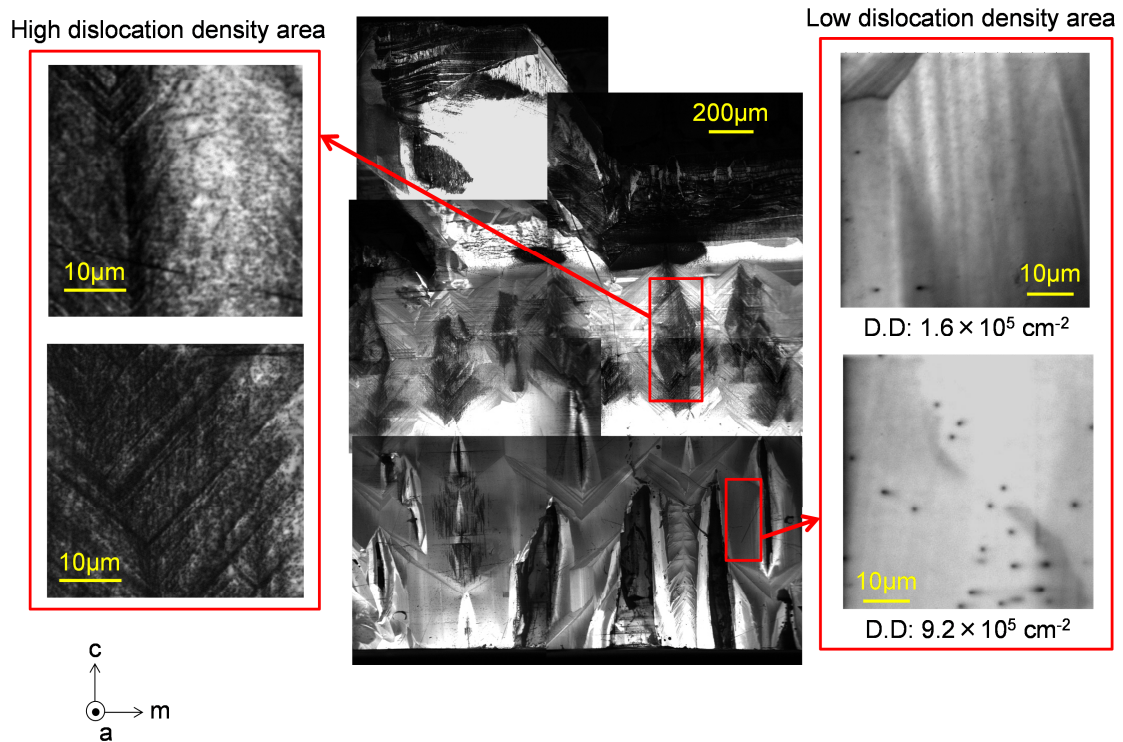


図 4.25 a 面 GaN 結晶の表面 CL 像と拡大 CL 像（検出波長：200 - 650 nm）  
（転位密度：D.D）

図 4.25 を見ると、転位密集部分と低転位密度部分が存在することが分かる。種結晶の転位密度が  $5.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  であるのに対し、低転位密度部分の転位密度は  $1.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  であり、種結晶よりも転位密度が減少していることが分かる。また、転位密集部分が存在するメカニズムについて調査するため断面 CL 像（検出波長：200 - 650 nm）を観察した。図 4.26 に a 面 GaN 結晶の断面 CL 像を示す。

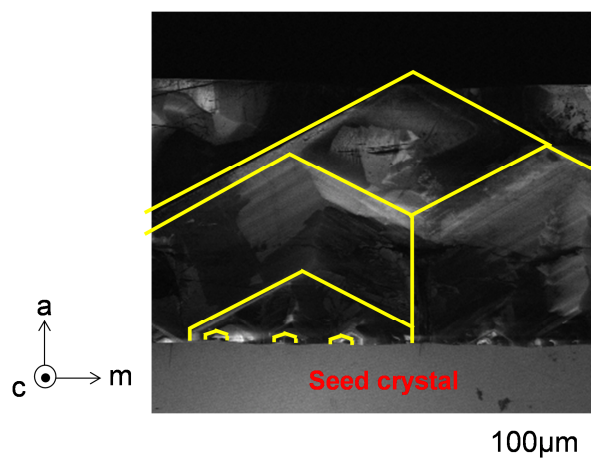


図 4.26 a 面 GaN 結晶の断面 CL 像（検出波長：200 - 650 nm）

成長初期に  $m$  面で構成されたグレインが発生し、その後それぞれのグレインの  $m$  面が発達し複数のグレインが融合して成長していく様子が分かる。螺旋転位や刃状転位は成長方向に垂直に伝搬するので、これらの転位が  $m$  方向に伝搬し、複数の転位が収束することにより、転位密集部分と低転位密度部分が存在すると考えられる。図 4.27 に  $a$  面成長における転位伝搬の模式図を示す。

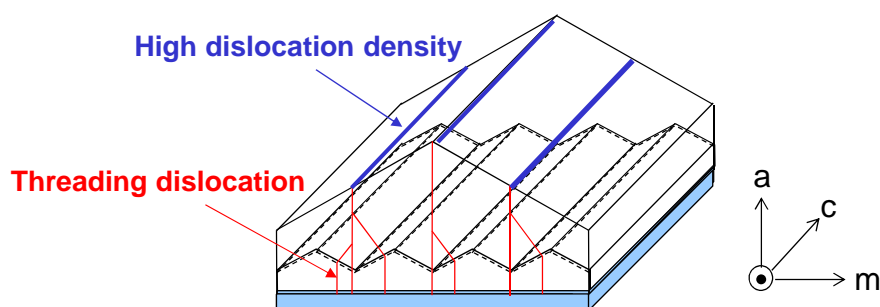


図 4.27  $a$  面成長における転位伝搬の模式図

$\text{Na}$  フラックス法を用いた  $c$  面成長において、 $\{10\cdot11\}$ 面が発達し転位が曲がり収束することによって転位が自発的に減少することが分かっている。 $a$  面成長においても  $m$  面が発達することにより、 $c$  面成長と同様に自発的に転位が減少すると考えられる。

### 4.3 無極性 GaN 結晶成長の大口径化への取り組み

#### 4.3.1 $m$ 面 GaN 基板を用いた融合成長

本節では、4つの  $m$  面切り出し基板の融合成長を試みた。約  $3\text{ mm}$  角の4つの  $m$  面切り出し基板を  $c$  軸方向に2つ、 $a$  軸方向に2つ並べ、坩堝の底に設置し成長を行った。約  $6\text{ mm}$  角の空洞を持つイットリア治具に4つの切り出し基板を固定した。図 4.28 に種結晶の模式図を、図 4.29 にイットリア治具の写真を示す。また、表 4.8 に成長条件を示す。溶液中に  $\text{Ca}$  及び  $\text{Li}$  を添加して成長した。 $m$  面切り出し基板の表面処理は、化学的エッチング処理（処理条件：表 3.2）を行った。

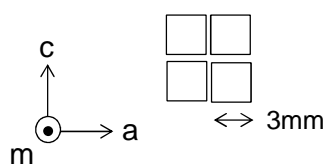


図 4.28  $m$  面切り出し基板の融合成長における種結晶の模式図

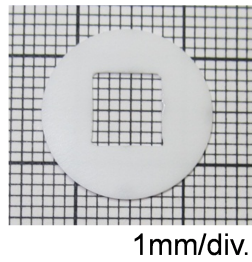


図 4.29 種結晶の固定に使用するイットリア治具

表 4.8 Ca-Li 添加系 m 面 GaN 結晶の融合成長条件

Growth temperature (°C)	890
Growth pressure (MPa)	2.8
Growth period (h)	288
Ga amount (g)	1
Ga composition ratio (mol%)	27
C ratio (mol%)	0.5
Ca ratio (mol%)	0.05
Li ratio (mol%)	0.1
Crucible	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Substrate surface treatment	Chemical etching

図 4.30 に m 面融合成長により得られた結晶の写真を示す。本育成では、不均一核生成による結晶成長を抑制することを目的として、過飽和度の低い条件で成長を行ったため LPE 結晶収率が 1%、不均一核生成による結晶収率が 3%であった。そのため、m 面切り出し基板の表面には結晶が成長しておらず、それぞれの基板側面からのみの成長であったが、その側面上の成長により 4つの基板が融合していた。図 4.31 に m 面融合成長により得られた結晶の (a) 表面 SEM 像及び (b) 鳥瞰 SEM 像 (傾斜角度: 75°) を示す。赤点線は種結晶 (Seed) が露出している部分を示す。また、図 4.31 (b) 鳥瞰 SEM 像は、(a) 表面 SEM 像の黄線で囲んだ部分の拡大図である。

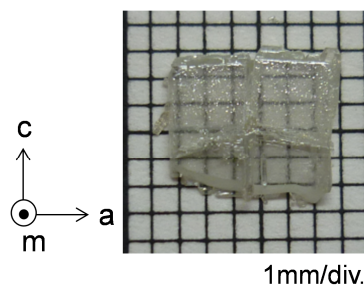


図 4.30 m 面融合成長により得られた結晶の写真

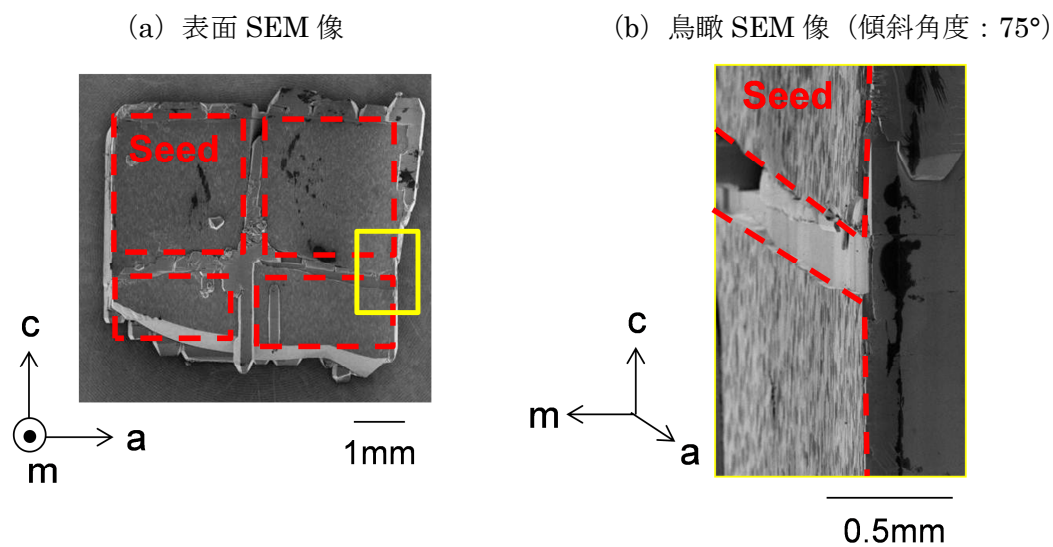
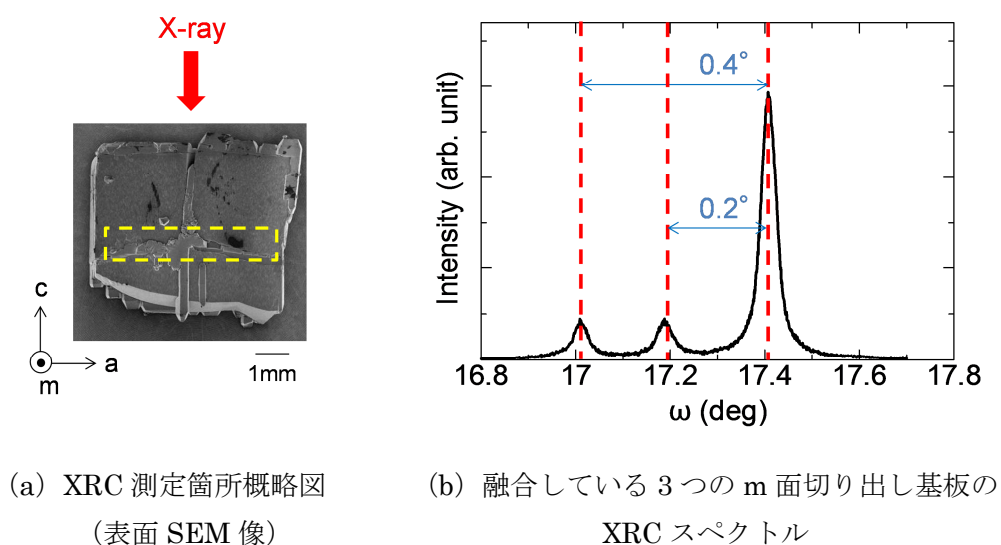


図 4.31 m 面融合成長により得られた結晶の (a) 表面 SEM 像及び  
 (b) 鳥瞰 SEM 像 (傾斜角度 : 75°)  
 (赤点線 : 種結晶露出部分、(b) は (a) の黄線で囲んだ部分の拡大図)



(a) XRC 測定箇所概略図 (表面 SEM 像)  
 (b) 融合している 3つの m 面切り出し基板の XRC スペクトル

図 4.32 m 面融合成長により得られた結晶の XRC 測定  
 (スリット幅 : 10 mm、回折面 :  $10\bar{1}0$ )  
 (a) XRC 測定箇所概略図及び  
 (b) 融合している 3つの m 面切り出し基板の XRC スペクトル  
 ((a) の黄点線 : XRC 測定箇所、赤矢印 : X 線入射方向)

図 4.31 (b) を見ると、m 面切り出し基板の側面に成長した結晶により、4つの種結晶が融合していることが分かる。成長後のそれぞれの種結晶の間隔は約 0.3 mm であった。また、SEM 像の種結晶部分のコントラストは、化学的エッチング処理による表面粗さのためである。成長後の m 面基板のずれを評価するために XRC 測定（スリット幅：10 mm、回折面： $10\bar{1}0$ ）を行った。図 4.32 に (a) XRC 測定箇所概略図及び (b) 融合している 3つの m 面切り出し基板の XRC スペクトルを示す。図 4.32 (a) の黄点線で囲まれた箇所が XRC 測定箇所であり、融合している 3つの m 面切り出し基板を含む。また、赤矢印は X 線入射方向を示している。図 4.32 (b) から、融合している 3つの基板の m 面に対する平行度のずれは、最大で  $0.4^\circ$  であることが分かる。このことから、m 面に対する平行度のずれは、本成長方法で  $0.4^\circ$  以下に抑えられ、そのとき融合成長が可能であると考えられる。

#### 4.3.2 a 面 GaN 基板を用いた融合成長

本節では、4つの a 面切り出し基板の融合成長を試みた。約 3 mm 角の 4つの m 面切り出し基板を c 軸方向に 2つ、m 方向に 2つ並べ、坩堝の底に設置し成長を行った。m 面融合成長と同様に、約 6 mm 角の空洞を持つイットリア治具に 4つの切り出し基板を固定した。図 4.33 に種結晶の模式図を、図 4.29 にイットリア治具の写真を示す。また、表 4.9 に成長条件を示す。溶液中に Ca 及び Li を添加して成長した。a 面切り出し基板の表面処理は、化学的エッチング処理（処理条件：表 3.8）を行った。

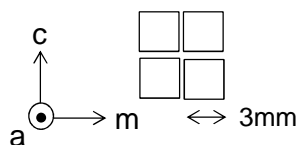


図 4.33 a 面切り出し基板の融合成長における種結晶の模式図

表 4.9 Ca-Li 添加系 a 面 GaN 結晶の融合成長条件

Growth temperature (°C)	890
Growth pressure (MPa)	3.0
Growth period (h)	288
Ga amount (g)	1
Ga composition ratio (mol%)	27
C ratio (mol%)	0.5
Ca ratio (mol%)	0.05
Li ratio (mol%)	0.1
Crucible	$Y_2O_3$
Substrate surface treatment	Chemical etching



図 4.34 に a 面融合成長により得られた結晶の (a) 全体写真及び (b) 2 つの異なる種結晶から成長し、c 軸方向に融合した結晶の写真を示す。融合部 (Junction) を赤点線で示している。図 4.34 (a) を見ると、m 方向には融合していないことが分かる。本成長では溶液中に Ca を添加しており、Ca を添加すると c 軸方向への成長は促進されるが、m 方向への成長が抑制されることが分かっている<sup>24</sup>。a 面融合成長においても Ca 添加による m 方向への成長抑制のため、m 方向融合は困難であると考えられる。しかし、Ca 添加により c 軸方向への成長は促進されており、c 軸方向へは融合している。また、種結晶上に成長した LPE 収率は 13 % であり、不均一核発生により得られた結晶の収率は 54 % であった。4.3.1 節の m 面融合成長時よりも収率が増加しているのは、成長圧力を 2.8 MPa から 3.0 MPa に増加させたためである。

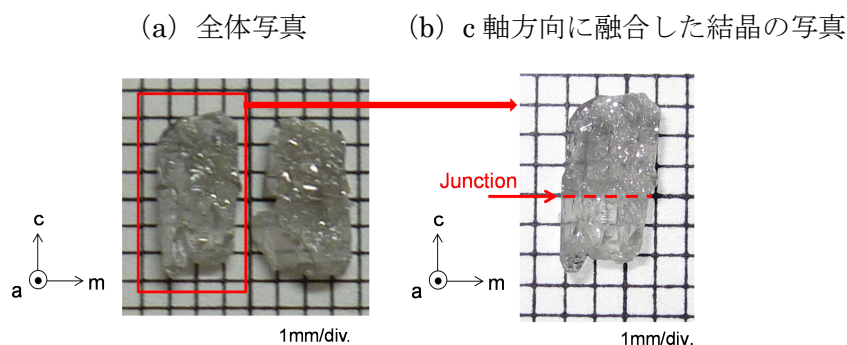


図 4.34 a 面融合成長により得られた結晶の (a) 全体写真及び (b) 2 つの異なる種結晶から成長し、c 軸方向に融合した結晶の写真 (赤点線：融合部 (Junction))

図 4.35 に a 面融合成長により得られた c 軸方向に融合した結晶の (a) 表面全体 SEM 像、(b) 表面拡大 SEM 像及び (c) 裏面全体 SEM 像を示す。図 4.35 (a) 及び (b) において赤点線は接合部 (Junction) を示している。図 4.35 (a) を見ると、a 面融合成長により得られた結晶は c 軸方向に融合しているが、一部多結晶が発生していることが分かる。黄色で囲んだ部分を拡大した SEM 像を同図 (b) に示す。これを見ると、異なる種結晶から c 軸方向へ成長した結晶が合わさる部分で多結晶が発生していることが分かる (赤点線で囲まれた部分)。また、同図 (c) 裏面全体 SEM 像を見ると、赤点線で囲まれた、融合した 2 つの基板 (Seed) の間に約 0.3 mm の隙間が存在することが分かる。これにより、種結晶の間に隙間が存在する場合も、c 軸方向の融合が可能であることが明らかになった。

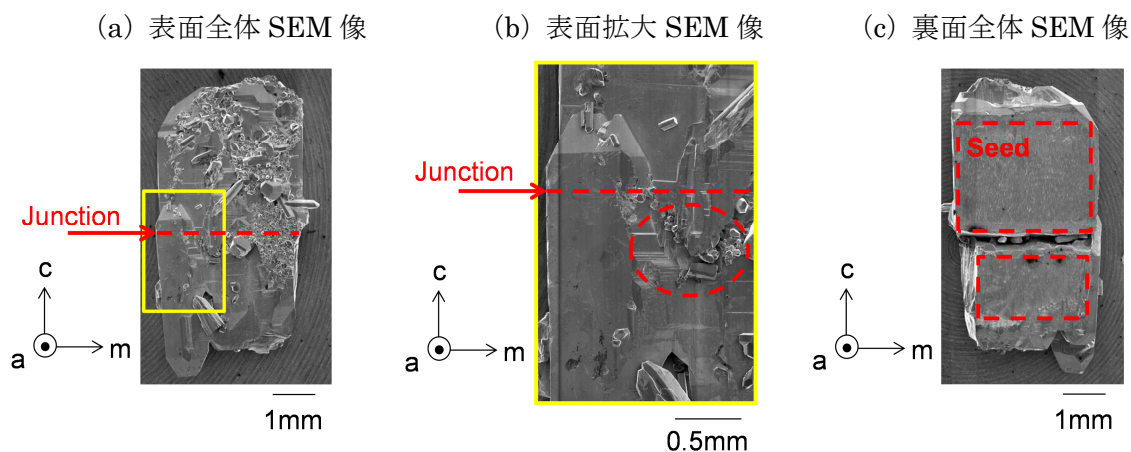
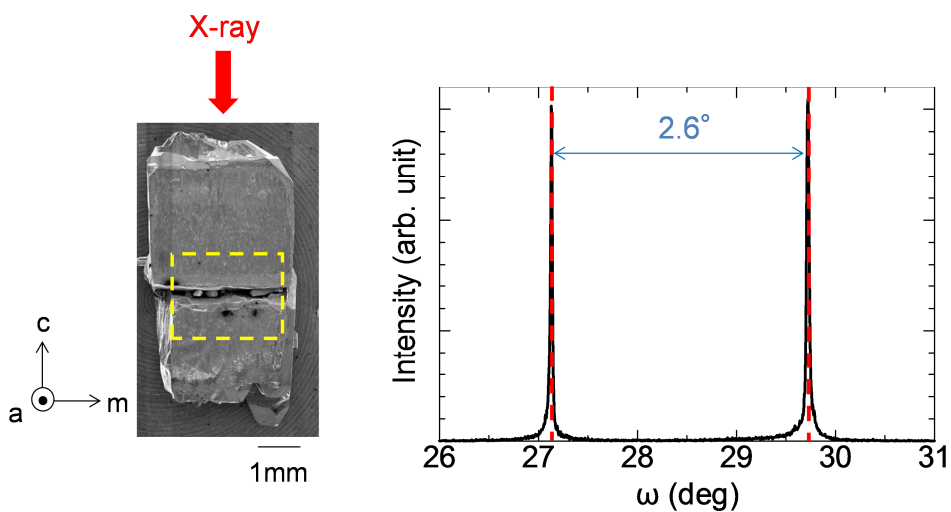


図 4.35 a 面融合成長により得られた c 軸方向に融合した結晶の  
 (a) 表面全体 SEM 像、(b) 表面拡大 SEM 像及び (c) 裏面全体 SEM 像  
 (赤点線：融合部 (Junction))



(a) XRC 測定箇所概略図 (裏面 SEM 像) (b) 融合している 2 つの a 面切り出し基板の XRC スペクトル

図 4.36 a 面融合成長により得られた c 軸方向に融合した結晶の XRC 測定  
 (スリット幅：10 mm、回折面： $11\bar{2}0$ )  
 (a) XRC 測定箇所概略図及び  
 (b) 融合している 2 つの m 面切り出し基板の XRC スペクトル  
 ((a) の黄点線：XRC 測定箇所、赤矢印：X 線入射方向)



成長後の a 面基板のずれを評価するために融合成長により得られた結晶の裏面の XRC 測定 (スリット幅: 10 mm、回折面:  $11\bar{2}0$ ) を行った。図 4.36 に (a) XRC 測定箇所概略図及び (b) 融合している 2 つの a 面切り出し基板の XRC スペクトルを示す。図 4.36 (a) の黄点線で囲まれた箇所が XRC 測定箇所であり、融合している 2 つの a 面切り出し基板を含む。また、赤矢印は X 線入射方向を示している。図 4.36 (b) から、融合している 2 つの基板の a 面に対する平行度のずれは、 $2.6^\circ$ であることが分かる。この基板のずれが多結晶発生の原因であると考えられる。m 面融合成長の結果から、本成長方法により成長面に対する平行度のずれは  $0.4^\circ$ 以下に抑えることが可能であることが分かっている (4.3.1 節)、a 面融合成長において見られた多結晶発生は抑制可能であると考えられる。

m 面及び a 面融合成長の結果から、Na フラックス法を用いることにより、c 面成長と同様に無極性面成長においても融合成長が可能であることが分かり、大口径無極性基板作製の可能性を示した。このような複数基板の融合成長は、気相法を用いたダイヤモンドウエハー作製においても実施されている。融合部の品質は、ヘテロエピタキシャル成長により得られたダイヤモンドよりも良好であることが分かっており、融合成長により作製されたウエハーの実用化は十分可能であると期待できる<sup>25,26</sup>。

#### 4.4 a 面 GaN 結晶成長における Ba 添加効果

本節では、HVPE-a 面 GaN/r-sapphire (a 面テンプレート) 基板上成長において、無添加系及び Ba 添加系により成長した GaN 結晶を比較し、Ba 添加効果を調査した。表 4.10 に無添加系成長及び Ba 添加系成長の成長条件を示す。a 面テンプレート基板は約  $1.0 \times 2.0$  cm の大きさに切り出している。GaN 薄膜の膜厚は  $2 - 25 \mu\text{m}$  である。HVPE 法により成長した GaN 薄膜が種結晶であるため、表面処理は行っていない。

表 4.10 a 面テンプレート基板上成長における  
無添加系成長及び Ba 添加系成長条件

Additives	Without additives	Ba additive
Growth temperature (°C)	870 - 890	870 - 890
Growth pressure (MPa)	4.0	4.0
Growth period (h)	96	96
Ga amount (g)	3	3
Ga composition ratio (mol%)	20	20
C ratio (mol%)	0.5	0.5
Ba ratio (mol%)	0	0.05 - 0.10
Crucible	YAG	YAG

図 4.37 及び図 4.38 に (a) 870 °C 及び (b) 890 °C で成長したときに得られた結晶の写真及び収率を示す。成長温度の増加に伴い収率が減少していることが分かる。これは成長温度増加に伴う過飽和度の減少によるものである。また、Ba 添加量が増加すると収率が減少していることが分かる。これは、後に詳細に述べるが Ba を添加すると m 方向への成長速度が遅くなり m 面が支配的に現れることが分かっており、このため収率が減少したと考えられる。また、不均一核生成による結晶成長は見られなかった。

図 4.39 及び図 4.40 に成長温度 870 °C のときの無添加系成長及び Ba 添加 (0.05 mol%) 系成長により得られた結晶の (a) 模式図、(b) 表面 SEM 像及び (c) 断面 SEM 像を示す。図 4.39 から、無添加系成長により得られた結晶では、主に{10-11}面で構成されている多くのグレインが発生し、それらのグレインが合一化していないことが分かる。そのため、c 軸に垂直にボイドが発生している。このボイドの発生はデバイス応用の際に大きな問題となる。それに対し図 4.40 から、Ba 添加系成長により得られた結晶では、c 軸方向への成長が促進され、c 軸に垂直なボイドの発生を抑制できていることが分かる。また、表面は m 面で構成されている。a 面テンプレート基板上成長において Ba 添加はボイドを抑制し表面モフォロジーの改善に効果的であることが分かる。

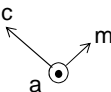
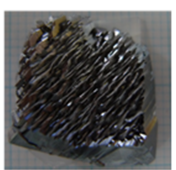

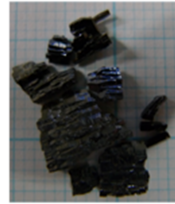
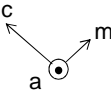

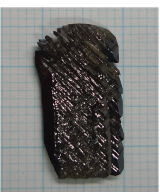

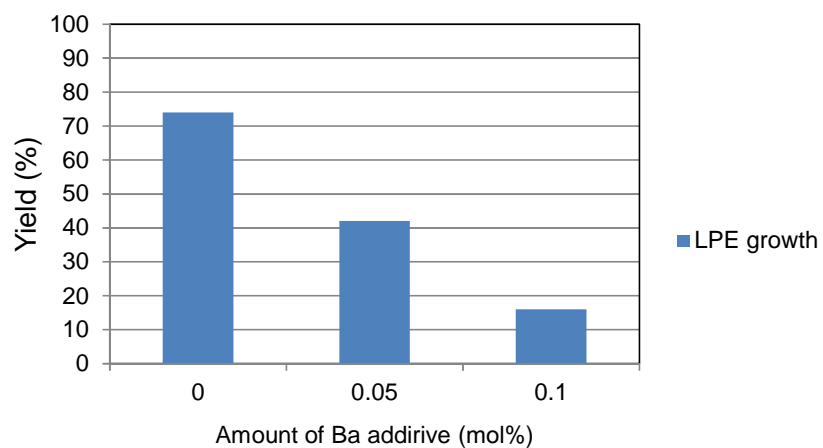
Ba ratio (mol%)	0	0.05	0.10
(a) 870 °C 			 1mm/div.
(b) 890 °C 			 1mm/div.

図 4.37 a 面テンプレート基板上成長において  
(a) 870 °C 及び (b) 890 °C で成長したときに得られた成長 GaN 結晶の写真

(a) 成長温度 : 870 °C



(b) 成長温度 : 890 °C

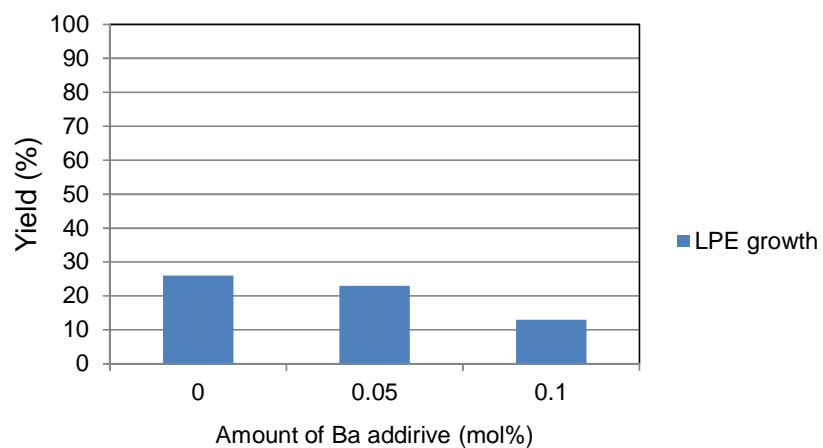


図 4.38 a 面テンプレート基板上成長において  
(a) 870 °C及び (b) 890 °Cで成長したときに得られた成長 GaN 結晶の収率

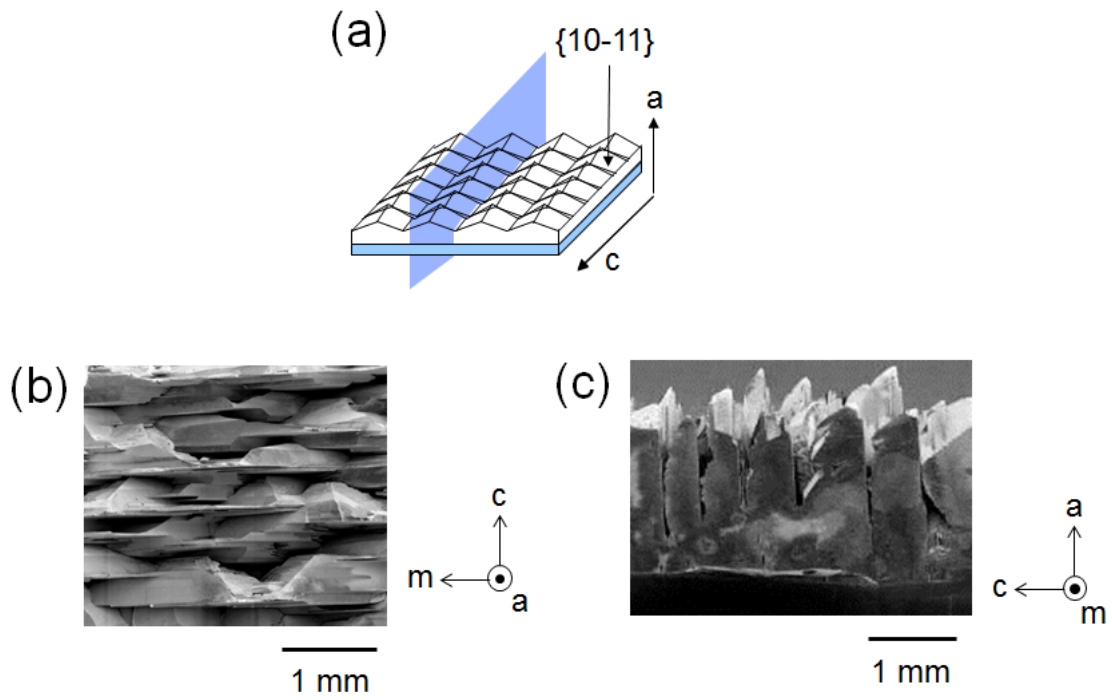


図 4.39 a 面テンプレート基板上無添加系成長により得られた成長 GaN 結晶の (a) 模式図、(b) 表面 SEM 像及び (c) 断面 SEM 像

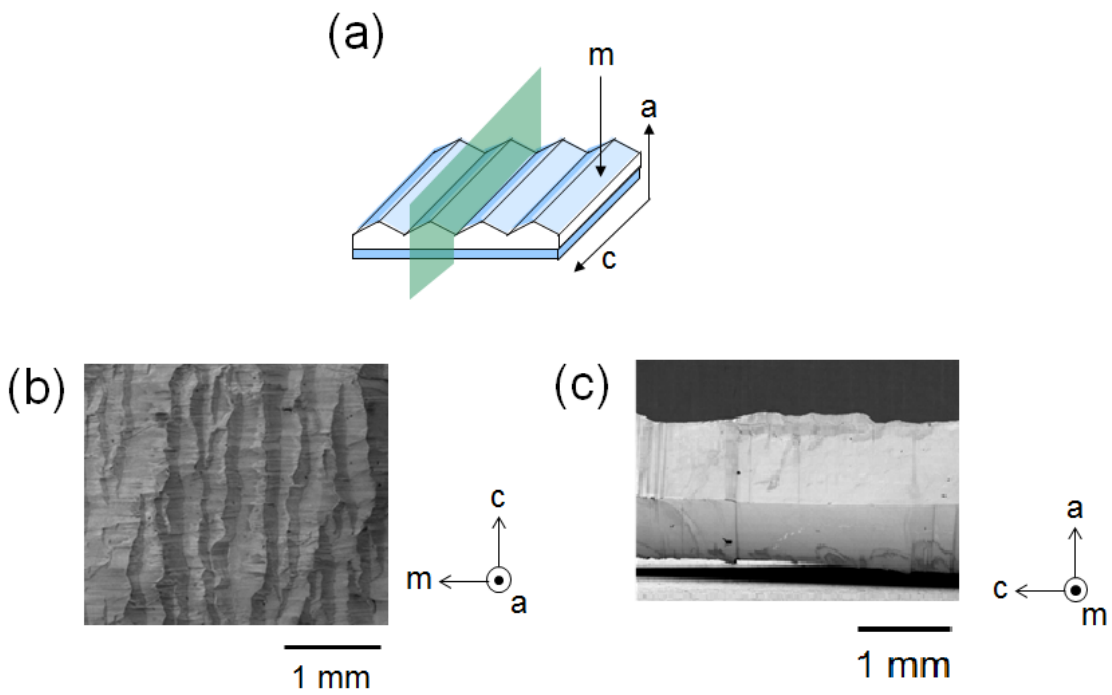


図 4.40 a 面テンプレート基板上 Ba 添加 (0.05 mol%) 系成長により得られた成長 GaN 結晶の (a) 模式図、(b) 表面 SEM 像及び (c) 断面 SEM 像

図 4.41 に成長温度 870 °C のときに、(a) 無添加系成長及び (b) Ba 添加 (0.10mol%) 系成長において不均一核生成により得られた結晶の写真と (c) 模式図を示す。無添加系成長により得られた結晶は主に{10-11}面により構成されたピラミッドのような形態をしているのに対し、Ba 添加系成長により得られた結晶は m 面が支配的に出現し六角柱状の形態をしている。Ba 添加により c 軸方向への成長が促進され成長速度が約 1.7 倍速くなっていることが分かる。また、a 軸方向への成長は抑制され成長速度が約 3 分の 1 になっている。a 軸方向への成長長さに対する c 軸方向への成長長さの比をアスペクト比と定義すると、Ba を添加することによりアスペクト比は約 5 倍になった。このような c 軸方向への成長の促進という Ba の効果により、a 面 GaN 結晶成長においてボイドの発生が抑制できたことが分かる。

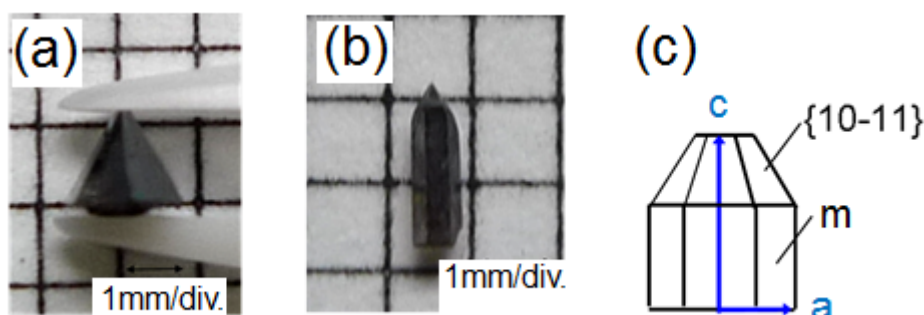


図 4.41 (a) 無添加系成長及び (b) Ba 添加 (0.10mol%) 系成長において不均一核生成により得られた結晶の写真と (c) 模式図

図 4.42 に XRC (測定条件：表 3.7) 半値幅と Ba 添加量の関係を示す。今回使用した a 面テンプレート基板の XRC (測定条件：表 3.7) 半値幅は、tilt 成分が 716 arcsec、twist 成分が 406 arcsec であった。図 4.42 を見ると、Na フラックス法を用いて成長した a 面 GaN 結晶は、種結晶よりも結晶性が大幅に向上していることが分かる。また、Ba 添加系成長により得られた結晶の XRC 半値幅は、無添加系成長により得られた結晶の半値幅よりも若干減少していることが分かる。このことから、Ba を添加することによる結晶性の劣化はないと考えられる。Ba の結晶中への取り込みについては、Ba 添加量が 1.0 mol% 以下の範囲で成長した不均一核生成による結晶の SIMS 測定により、Ba 濃度は検出限界 ( $10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup>) 以下であることが分かっている<sup>27</sup>。a 面成長においても Ba は、結晶中に取り込まれることなく良好な結晶性を保ち、表面モフォロジーを改善することのできる添加物であると考えられる。

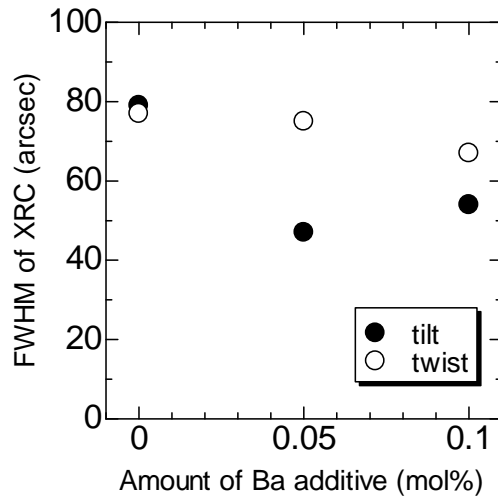


図 4.42 XRC (測定条件：表 3.7) 半値幅と Ba 添加量の関係

#### 4.5 まとめ

Na フラックス法を用いた m 面及び a 面切り出し基板上成長において、溶液中への Ca-Li 添加、成長温度依存性調査及び大口径化に向けた取り組みを行った。Na フラックス法を用いた無極性面成長では、窒素欠損が原因であると考えられる黒色化という課題があったが Ca-Li 添加により溶液中の窒素溶解度が増加し、結晶の透明性が向上することを見出した。m 面 GaN 結晶の波長 450 nm での吸収係数は、無添加系成長のとき  $11.7 \text{ cm}^{-1}$  であり、Ca-Li 添加系成長のとき  $1.5 \text{ cm}^{-1}$  であった。結晶性に関しては、成長温度を増加させることにより結晶性が向上することを見出し、種結晶と同等な結晶性を有する m 面及び a 面 GaN 結晶成長に成功した。m 面 GaN 結晶において、成長温度  $870 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、成長圧力  $2 \text{ MPa}$  のとき、XRC (測定条件：表 3.1) 半値幅が最も小さく tilt 成分が  $99 \text{ arcsec}$ 、twist 成分が  $91 \text{ arcsec}$  であった。また、成長温度を  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  増加させることにより、結晶中に取り込まれる O、Ca 及び Li の濃度が約 10 分の 1 に減少した。単一切り出し基板上成長において種結晶と同等な結晶性を有する無極性 GaN 結晶を得ることができたため、大口径化に向けて m 面及び a 面基板の融合成長を行った。そして、m 面融合成長において c 軸及び a 軸方向に融合可能、a 面融合成長において c 軸方向に融合可能であることを見出し、大口径無極性 GaN 基板作製の可能性を示した。

また、Na フラックス法を用いた a 面テンプレート基板上成長において、溶液中へ Ba 添加を行った。無添加系及び Ba 添加系成長において種結晶よりも高品質な a 面 GaN 結晶成長に成功した。a 面テンプレート基板の XRC (測定条件：表 3.7) 半値幅が、tilt 成分  $716 \text{ arcsec}$ 、twist 成分  $406 \text{ arcsec}$  であるのに対し、成長 GaN 結晶の XRC 半値幅は  $80 \text{ arcsec}$  以下であった。

---

## 参考文献

- <sup>1</sup> M.C. Schmidt, K.-C. Kim, H. Sato, N. Fellows, H. Masui, S. Nakamura, S.P. Denbaars and J. S. Speck, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) L126.
- <sup>2</sup> D. Hanser, L. Liu, E.A. Preble, K. Udvary, T. Paskova and K.R. Evans, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 3953.
- <sup>3</sup> M.M.C. Chou, D.R. Hang, C. Chen, C.-A. Li, J.-W. Lu, C.-Y. Lee, J.-D. Tsay, C.W.C. Hsu and C. Liu, *Phys. Status Solidi C* **7** (2010) 1764.
- <sup>4</sup> M. Morishita, F. Kawamura, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **284** (2005) 91.
- <sup>5</sup> 森下 昌紀 : 大阪大学大学院工学研究科 博士論文 (2007).
- <sup>6</sup> Tadao Hashimoto and Edward Letts: *Optoelectronics – Devices and Applications* **5** (2011) 95.
- <sup>7</sup> 本城 正智、升本 恵子、今林 弘毅、北本 啓、高澤 秀生、轟 夕摩、松尾 大輔、村上 航介、丸山 美帆子、今出 完、吉村 政志、北岡 康夫、佐々木 孝友、森 勇介 : 第41回結晶成長国内会議、04PS29 (2011).
- <sup>8</sup> 原田 陽司、小西 悠介、村上 航介、今林 弘毅、高澤 秀生、北本 啓、轟 夕摩、松尾 大輔、丸山 美帆子、今出 完、吉村 政志、北岡 康夫、佐々木 孝友、森 勇介 : 第41回結晶成長国内会議、05aB08 (2011).
- <sup>9</sup> D. Bliss, B. Wang, M. Suscavage, R. Lancto, S. Swider, W. Eikenberry and C. Lynch: *J. Cryst. Growth* **312** (2010) 1069.
- <sup>10</sup> M. Bockowski and S. Porowski: *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **6** (2003) 347.
- <sup>11</sup> J. Neugebauer and C.G. Van de Walle: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 503.
- <sup>12</sup> S. J. Kim, Y. H. Seo, K. S. Nahm, Y. B. Hahn, H. W. Shim, E.-K. Suh, K. Y. Lim and H. J. Lee: *J. Elect. Mater.* **28** (1999) 970.
- <sup>13</sup> T. L. Tansley and R. J. Egan: *Physical Review B* **45** (1992) 10942.
- <sup>14</sup> 高橋 清 監修・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、森北出版株式会社 (2006).
- <sup>15</sup> 秩父 重英、奥村 元 : 電子技術総合研究所彙報 第62巻 第10, 11号 (1999) 111.
- <sup>16</sup> 高須賀 英良、上野 昌紀、Soo-Jin Chua、Sudhiranjan Tripathy、Peng Chen : SEI テクニカルレビュー 第166号 (2005) 33.
- <sup>17</sup> T. Monteiro, C. Boemare, M.J. Soares, E. Alves and C. Liu: *Physica B* **308-310** (2001) 42.
- <sup>18</sup> J.C. Zolper, R.G. Wilson, S. J. Pearton and R. A. Stall, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1945.
- <sup>19</sup> P. Waltereit, O. Brandt and K.H. Ploog: *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 2029.
- <sup>20</sup> E. Ejder and H.G. Grimmeiss: *Appl Phys.* **5** (1974) 275.
- <sup>21</sup> J. Neugebauer and C.G. Van de Walle: *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 3003.
- <sup>22</sup> E. Yamaguchi and M.R. Junnarkar, *J. Cryst. Growth* **189/190** (1998) 570.
- <sup>23</sup> Q. Yang, Henning Feick and E.R. Weber: *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 3002.
- <sup>24</sup> 小西 悠介 : 大阪大学大学院工学研究科 修士論文 (2011).
- <sup>25</sup> H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno, H. Umezawa, S. Shikata and N. Fujimori: *Appl. Phys. Exp.* **3** (2010) 051301.
- <sup>26</sup> H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno, N. Tsubouchi, S. Shikata and N. Fujimori: *Diamond and Related Materials* **20** (2011) 616.
- <sup>27</sup> H. Ukegawa, Y. Konishi, T. Fujimori, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki and Y. Mori: *Proc. of the international society for optics and photonics* (2011) 79392A.

## 第5章 Tb 添加 AIBNO 薄膜の作製

### 5.1 はじめに

白色 LED の実現に向けて蛍光体は重要な要素である。現在使用されている蛍光体には、蛍光体パウダーの光散乱や光消失のために輝度が低くなるという課題があり、本章ではその課題を解決する薄膜蛍光体の作製について述べる。具体的には、新規緑色蛍光体である Tb 添加 AIBNO 薄膜を作製し評価を行った。

蛍光体の発光は、一般的に希土類イオンや遷移金属イオンの内殻遷移による発光を利用している。この内殻遷移による発光は、母体材料がアモルファス薄膜や多結晶薄膜であっても発光が可能であり容易に大面積化できるという利点がある。今回発光中心として使用した希土類元素の Tb は、 $Tb^{3+}$ イオン状態において f-f 遷移による発光を示し、発光波長は 497 nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ )、550 nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ )、594 nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ )、628 nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ) 及び 660 nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ ) である<sup>1</sup>。図 5.1 に  $Tb^{3+}$ イオンの 4f 軌道内の電子準位を示す。

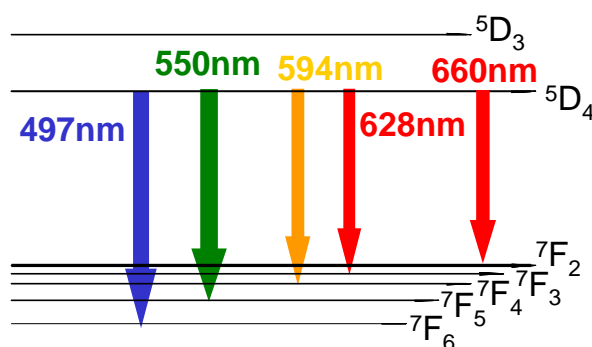


図 5.1  $Tb^{3+}$ イオンの 4f 軌道内の電子準位と発光波長

また、希土類元素を添加する母体材料は、

- ワイドバンドギャップ
- 低誘電率

という物性を有する材料であることが望まれる。まず、母体材料は希土類イオンの発光を吸収しないようワイドバンドギャップであることが必要である。また一般的に、温度が上昇すると発光に寄与しない非発光再結合が増加し、希土類イオンの発光強度が減少する。この温度により誘発される発光強度の低下がバンドギャップの大きな母体材料では少ないことが報告されている<sup>2</sup>。次に、発光が蛍光体薄膜と空気との界面から全反射し、蛍光体薄膜内に閉じ込められることによる発光効率の低下を防ぐため、蛍光体薄膜は屈折率の低い、すなわち誘電率の低い材料であることが望まれる<sup>3</sup>。これまで様々な硫化物、酸化物及び窒



化物が母体材料として研究されており、それらのバンドギャップ及び誘電率を図 5.2 に示す。本研究では母体材料として、これまで研究されてきた母体材料の中で、バンドギャップの大きな  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (バンドギャップ : 8.7 eV、比誘電率 : 9) や  $\text{AlN}$  (バンドギャップ : 6.3 eV、比誘電率 : 9) をベースとし、母体材料としてこれまで注目されていない低誘電率材料である  $\text{BN}$  (バンドギャップ : 6.0 eV、比誘電率 : 4) に着目し、これらの化合物である  $\text{AlBNO}$  を選択した。

本章では、この新規母体材料に  $\text{Tb}$  を添加した  $\text{Tb}$  添加  $\text{AlBNO}$  ( $\text{AlBNO}:\text{Tb}$ ) 薄膜を作製し、光学的特性評価を行った。また、 $\text{AlBNO}:\text{Tb}$  薄膜に対するアニール効果を調査した。

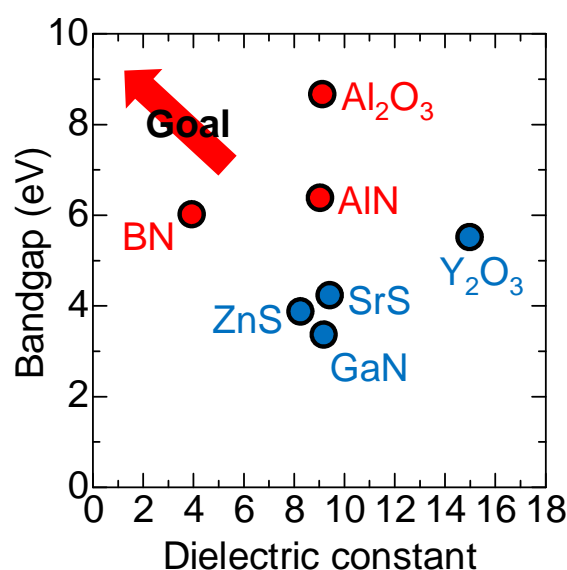


図 5.2 母体材料のバンドギャップ及び誘電率

## 5.2 スパッタ法を用いた $\text{Tb}$ 添加 $\text{AlBNO}$ 薄膜の作製

### 5.2.1 スパッタ法による薄膜作製<sup>4</sup>

本研究では、希土類元素の添加が容易かつ、安価に大面積な薄膜が作製可能である RF マグネトロンスパッタ法により  $\text{AlBNO}:\text{Tb}$  薄膜を作製した。本節では、一般的なスパッタ法の原理について説明する。

イオンが固体表面に衝突すると図 5.3 に示すようないろいろな現象が起きる。これらの現象はスパッタ法以外にいろいろな方面に利用されている。中でもイオンインプランテーションは半導体素子の製造に応用されている技術である。放出されたイオンの分析による元素分析、窒素イオンによる材料表面のイオン窒化などは大きな産業にまで発展している。

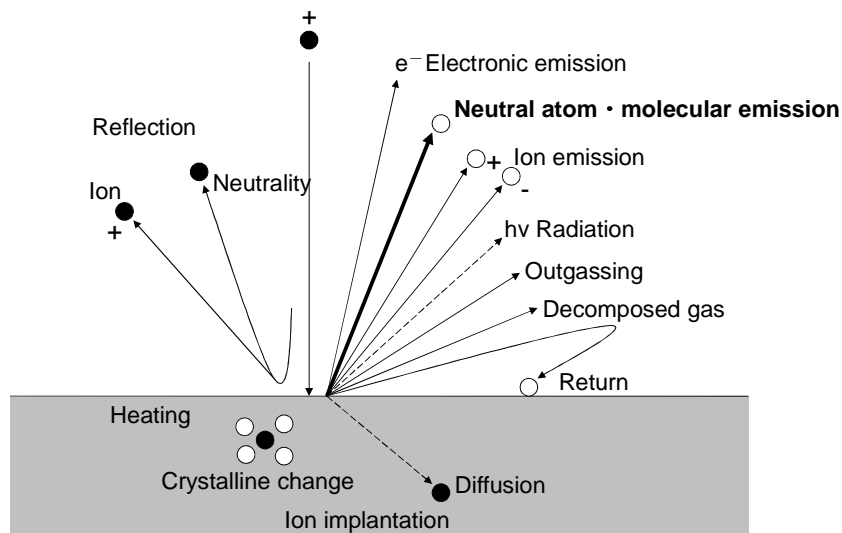


図 5.3 イオンの衝突に伴う諸現象

スパッタ法では、中性原子や分子の放出を用いる。加速されたイオン（イオンのエネルギー  $E_i < \text{数 } 10 \text{ keV}$ ）は、固体に衝突するとき、表面近傍で電界放射された電子により中和され中性となるが、運動量をそのまま保って固体に衝突する。固体内部（表面近傍）では構成する原子や分子と衝突しながら徐々にエネルギーを失い停止する。固体はこの異粒子の突入により結晶が損傷を受けるとともに、結晶格子を構成する原子が相互に衝突を繰り返す、ついには表面の原子や分子が外部に放出される。このように原子サイズの粒子が固体表面から、固体を形成する粒子をたたきだすことをスパッタという。

1 個のイオンの入射によりスパッタされる原子の数をスパッタ率という。スパッタ率が大きいほど膜生成速度は大きくなる。スパッタ率は、イオンのエネルギー  $E_i$  により変化する。 $E_i$  を低くしていくとスパッタ率は急速に低下し、ついには認められなくなる。この値をスパッタの閾エネルギーという。金属で  $10 \text{ eV} - 30 \text{ eV}$  ほどである。スパッタ率は  $E_i$  を増大すると約  $150 \text{ eV}$  までは概ね  $E_i^2$  に、 $150 - 400 \text{ eV}$  ほどまで  $E_i$  に、 $400 - 5000 \text{ eV}$  ほどまで  $E_i^{-1/2}$  に比例し、以後飽和して、 $E_i$  が数  $10 \text{ keV}$  になると、ついには低下しはじめ固体の中に侵入してしまうイオンのほうが多くなる。

次に、マグネトロンスパッタについて説明する。Chapin は 1974 年、平板形マグネトロンスパッタを開発した<sup>5</sup>。この技術は、ターゲットが平板であることから、半導体などの基板が平板である場合に特に好都合で、今日では、薄膜作製の主流技術となっている。この方式はターゲット表面近くに、連続した磁場トンネル  $B$  とこれに直交する電界  $E$  により、ターゲット前面に高密度プラズマをつくる。電子はこのトンネル（閉領域）中をグルグルと運動する。この方式によりスパッタ速度を飛躍的に増大させることができる。

次に、高周波（RF）スパッタについて説明する<sup>6</sup>。RF スパッタは、絶縁物をスパッタするための方法である。RF スパッタにおいて、高周波電源の代わりに直流電源を用いると、

絶縁物ターゲット表面が正電位に帯電し、陽極とターゲット表面との間の電位差が消失するため、スパッタ放電は持続しない。したがって絶縁物のスパッタはできない。高周波電源を使用すると、絶縁物ターゲットの表面にイオンと電子が交互に衝突し、ターゲット表面における正電位の帯電は見られない。このため、高周波電源を用いると絶縁物のターゲットにおいても、放電が維持される。この場合、プラズマ中の電子は、イオンよりも移動度が大きいいため、ターゲット表面に電子が過剰に蓄積し、ターゲット表面は直流的に不電位にバイアスされ、絶縁物のターゲットでもスパッタされる。

本研究では、RF マグネトロンスパッタを用いて AIBNO:Tb 薄膜を作製した。スパッタ装置の概略図を図 5.4 に示す。チャンバーをパージする際には窒素ガスを用いた。

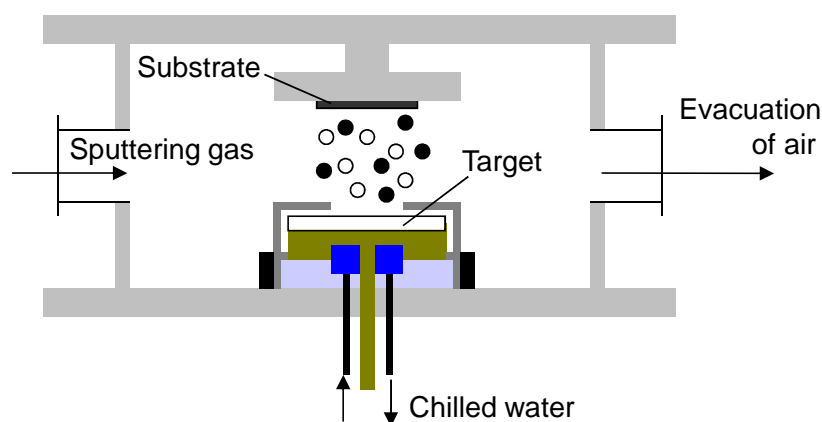


図 5.4 スパッタ装置の概略図

### 5.2.2 Tb 添加 AIBNO 薄膜の作製

AIBNO:Tb 薄膜の作製条件を表 5.1 に示す。p-Si(100)ウエハーを 1cm 角に切り出した基板及び石英基板上に作製した。膜厚は約 300 nm である。ターゲットには AlN ウエハーに BN ウエハーと Tb の金属片を置いたものを使用した。ターゲットの概略図を図 5.5 に示す。ターゲット全体の面積は 24 cm<sup>2</sup> であり、BN ウエハーの面積は 3.1 cm<sup>2</sup> であり、Tb の金属片の上部から見た断面積は 1 個約 0.42 cm<sup>2</sup> であり、5 個使用した。よって、スパッタされる面積は、AlN ウエハーが 19 cm<sup>2</sup>、BN ウエハーが 3.1 cm<sup>2</sup>、Tb の金属片が 2.1 cm<sup>2</sup> である。

表 5.1 AIBNO:Tb 薄膜の作製条件

Pressure (Pa)	1.0
Sputtering gas	N <sub>2</sub>
RF power (W)	100
Target-substrate distance (cm)	3.5

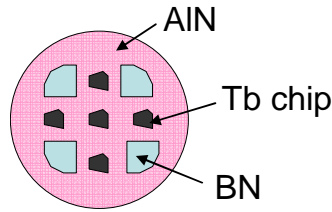


図 5.5 ターゲット概略図

XPS 測定により算出された AIBNO:Tb 薄膜の組成比を表 5.2 に示す (定量分析方法: 付録 A.3 参照)。測定する試料をアルゴンイオン (加速電圧: 500 V) でスパッタすることにより、組成比の深さ方向に対する変化を観察し、組成比が一定となる深さまでスパッタを行った。この一定となったときの組成比を示す。ターゲットに Tb の金属片を置きスパッタすることにより、Tb を添加することが可能であることが分かる。酸素は、ターゲット表面の酸化や成長中の減圧雰囲気から大気から入り込む酸素からの混入であると考えられる。また、炭素の混入は、ターゲットやチャンバーに付着している炭素などが原因であると考えられる。

表 5.2 AIBNO:Tb 薄膜の組成比

Al	B	N	O	C	Tb
30 %	11 %	24 %	28 %	6 %	Below 1 %

図 5.6 に、石英基板上に作製した AIBNO:Tb 薄膜の吸収測定により得られた Tauc プロットを示す。この Tauc プロット (付録 A.2 参照) により、バンドギャップは 5.5 eV であると見積もられる。また、Cu/AIBNO:Tb/Cu 構造を作製し、容量-電圧測定により得られた誘電率は 6.3 であった。

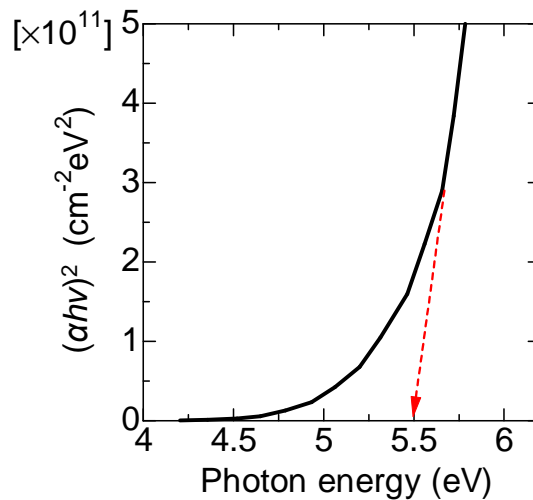


図 5.6 AIBNO:Tb 薄膜の Tauc プロット

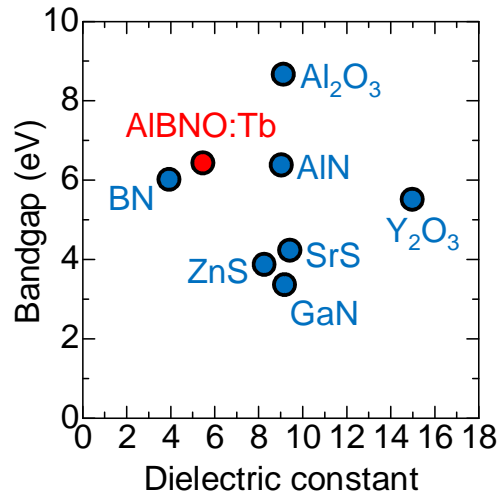


図 5.7 AIBNO:Tb 薄膜と様々な蛍光体の母体材料のバンドギャップと比誘電率

図 5.7 に AIBNO:Tb 薄膜と他の材料のバンドギャップと比誘電率を示す。AIBNO:Tb は蛍光体材料として十分大きなバンドギャップを有しており、またこれまで研究されてきた蛍光体材料と比較して比誘電率が低いことが分かる。また、主に実用化されている蛍光体の母体材料である ZnS よりもバンドギャップが大きく比誘電率が低いことが分かった。

図 5.8 に Si 基板上に作製した AIBNO:Tb 薄膜の PL スペクトルを示す。室温で測定を行った。励起光源には波長 325 nm (3.8 eV)、パワー 20 mW の He-Cd レーザーを使用した。励起光により発生する電子正孔対の単位時間の発生個数は次式で表される。

$$N = \frac{P \times \lambda}{1.986 \times 10^{-16}} \dots \dots \dots (5.1)$$

ここで、 $\lambda$  は波長 (nm)、 $P$  はパワー (W) である。今回の PL 測定において発生する電子正孔対の単位時間の発生個数は  $3.3 \times 10^{16}$  個/秒である。

AIBNO:Tb 薄膜の吸収係数は波長 295 nm (4.2 eV) のとき  $4000 \text{ cm}^{-1}$  であり (図 5.11 参照)、波長 295 nm での励起深さは 2500 nm であるので、波長 325 nm での励起深さは 2500 nm 以上であることが分かり、この PL 測定の励起深さは薄膜の厚さである 300 nm 以上である。AIBNO:Tb のバンドギャップは 5.5 eV であるので、バンド間励起は起こらない波長である。AIBNO:Tb 薄膜は、図 5.1 に示す Tb<sup>3+</sup>イオン固有の f-f 遷移による発光を示している。

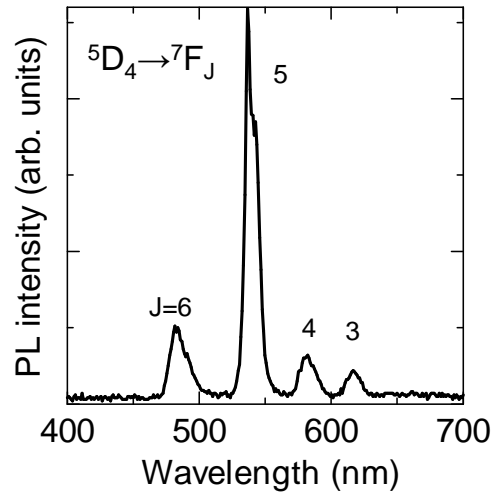


図 5.8 典型的な AIBNO:Tb 薄膜の室温 PL スペクトル

### 5.3 Tb 添加 AIBNO 薄膜へのアニール効果

本節では、AIBNO:Tb 薄膜のアニール処理による光学的特性の変化について述べる。5.2 節の条件で作製した AIBNO:Tb 薄膜へアニール処理を行った。表 5.3 にアニール処理の条件を示す。また、図 5.9 にアニール装置の概略図を示す。

表 5.4 及び図 5.10 にアニール処理前後（アニール温度：500 °C）の AIBNO:Tb 薄膜の組成比を示す（定量分析方法：付録 A.3 参照）。測定する試料をアルゴンイオン（加速電圧：500 V）でスパッタすることにより、組成比の深さ方向に対する変化を観察し、組成比が一定となる深さまでスパッタを行った。この一定となったときの組成比を示す。アニール処理による組成比の変化はほぼないことが分かるが、窒化物は窒素が欠損しやすいことが知られており、本実験においてアニール処理により窒素組成比が 3 %減少している。

表 5.3 アニール処理条件

Atmosphere	N <sub>2</sub>
Annealing temperature (°C)	500, 800
Annealing period (min)	60
Pressure (Pa)	100

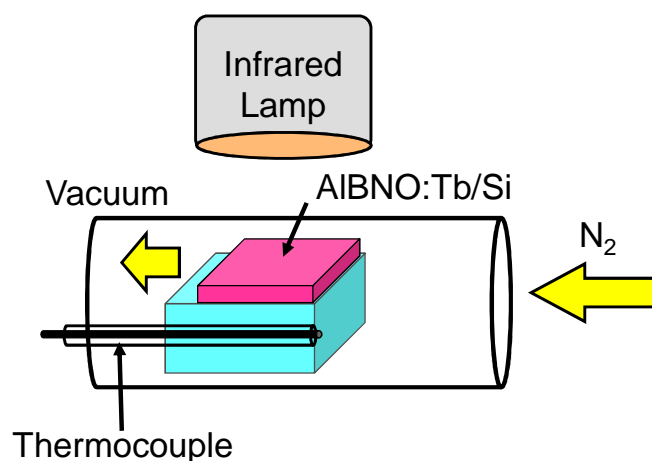


図 5.9 アニール装置概略図

表 5.4 アニール処理前後（アニール温度：500 °C）の AIBNO:Tb 薄膜の組成比

Elements	Al	B	N	O	C	Tb
Without annealing	30 %	11 %	24 %	28 %	6 %	Below 1 %
500°C annealing	32 %	11 %	21 %	29 %	6 %	Below 1 %

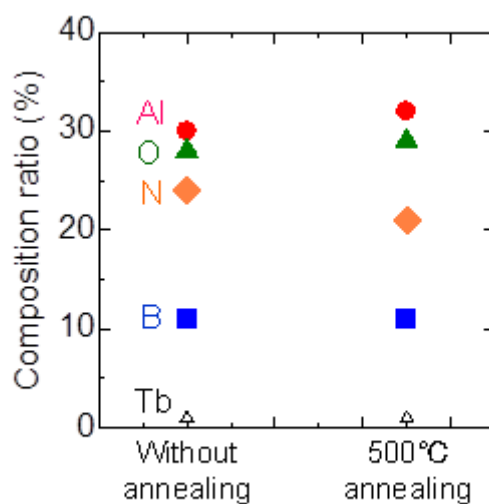


図 5.10 アニール処理前後（アニール温度：500 °C）の AIBNO:Tb 薄膜の組成比

図 5.11 及び図 5.12 にアニール処理前後（アニール温度：500 °C）の AlBNO:Tb 薄膜の吸収測定により得られた吸収係数及び  $T_{auc}$  プロットを示す。アニール処理によりバンドギャップは変化しないことが分かる。また、アニール処理により、5.5 - 6.0 eV の範囲において吸収係数が減少していることが分かる。スパッタ法で作製されたアモルファス薄膜には、非発光中心となる準位が多く存在すると考えられるが、アニール処理を行うことにより、これらの準位が減少した可能性がある。

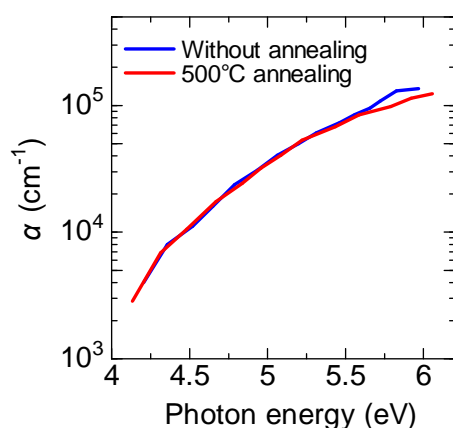


図 5.11 アニール処理前後（アニール温度：500°C）の AlBNO:Tb 薄膜の吸収係数

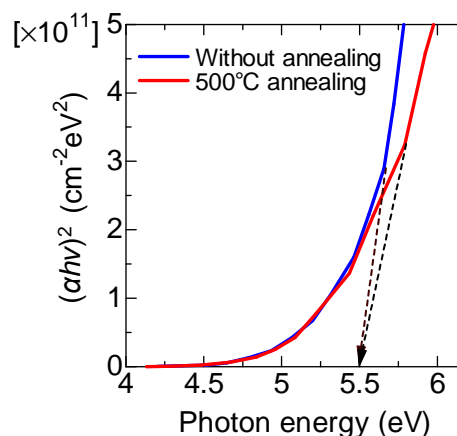


図 5.12 アニール処理前後（アニール温度：500 °C）の AlBNO:Tb 薄膜の  $T_{auc}$  プロット

図 5.13 にアニール処理前後（アニール温度：500 °C）の AlBNO:Tb 薄膜の室温 CL スペクトルを示す。加速電圧は 20 kV であり、このとき AlN での励起深さは約 3.2  $\mu\text{m}$  であるので（付録 式 (A.1) 参照）、AlBNO:Tb 薄膜での励起深さも概ね 3.2  $\mu\text{m}$  であると考えられる。図 5.13 の  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  遷移による発光スペクトルの部分は 10 倍に拡大して示している。また、図 5.14 にアニール処理前後（アニール温度：(a) 500 °C、(b) 800 °C）の AlBNO:Tb 薄膜の室温 PL スペクトルを示す。PL 測定の励起深さは薄膜の厚さである 300 nm 以上である。図 5.14 (b) 中の写真はアニール処理後（アニール温度：800 °C）の AlBNO:Tb 薄膜の PL 発光の様子である。

CL スペクトル及び PL スペクトル共に、波長 550 nm 付近にピークを持つ  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  遷移の発光が最も強いことが分かる。また、CL スペクトルでは、 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  遷移の発光が見られるが、PL スペクトルでは見られていない。これは、 $^5D_3$  と  $^5D_4$  のエネルギー差が  $^7F_0$  と  $^7F_6$  のエネルギー差とほぼ同じであるため、交差緩和が起りやすいためであると考えられる<sup>7</sup>。PL 測定では励起光源が波長 325 nm (3.8 eV) の He-Cd レーザーであり、バンド間励起は起こっておらず、CL 測定ではバンド間励起されているため、CL 測定では PL 測定と比較して励起される電子が多い。そのため、 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  遷移の発光が見られたと思われる。また、



図 5.13 から分かるように、500 °Cでのアニール処理により Tb<sup>3+</sup>イオンの f-f 遷移による CL 強度は約 1.5 倍に増加した。また、図 5.14 より、PL 強度は 500 °Cでのアニール処理により約 5 倍に、800 °Cでのアニール処理により約 10 倍に増加した。アニール処理により発光効率が大幅に向上していることが分かる。

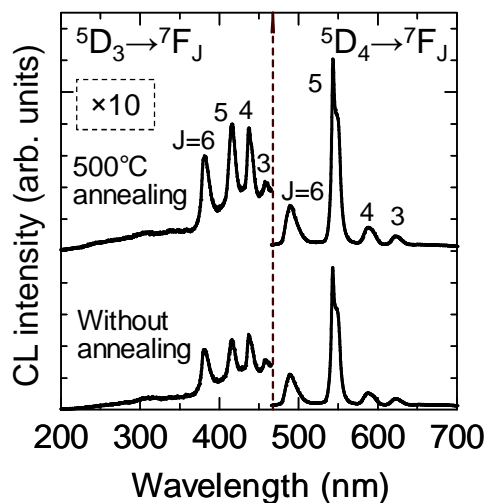


図 5.13 アニール処理前後（アニール温度：500°C）の AIBNO:Tb 薄膜の室温 CL スペクトル

(a) アニール温度：500 °C

(b) アニール温度：800 °C

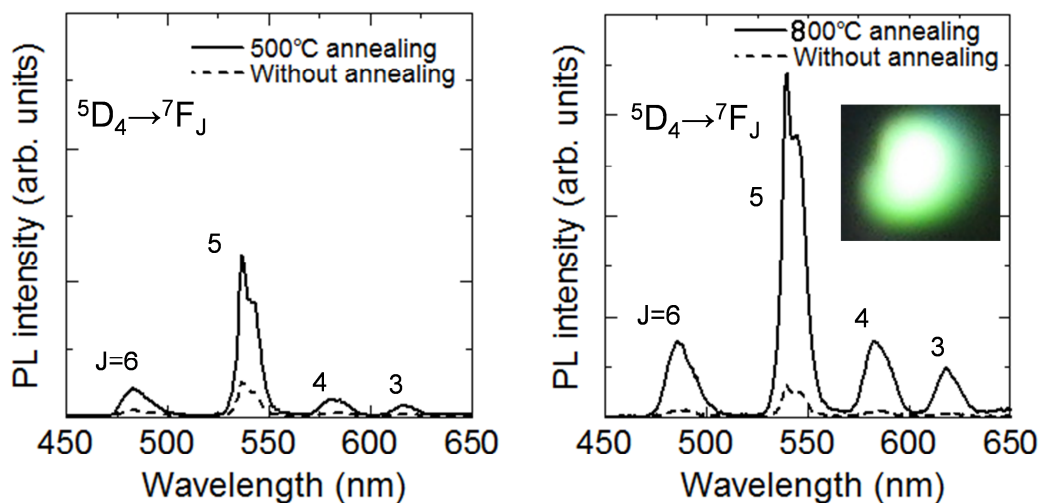


図 5.14 アニール処理前後の AIBNO:Tb 薄膜の室温 PL スペクトル

(a) アニール温度：500 °C、(b) アニール温度：800 °C

図 5.15 に (a) アニール処理前及び (b) アニール処理後 (アニール温度 : 500 °C) の無添加 AIBNO 薄膜と Tb 添加 AIBNO 薄膜の短波長領域の CL スペクトルを示す。これを見ると、アニール処理の有無に関わらず無添加 AIBNO 薄膜の CL スペクトルは、243 nm (5.1 eV)、270 nm (4.6 eV) 及び 308 nm (4.0 eV) の 3 つのピークを持つことが分かる。これは、バンド端近傍の準位による発光であり、これらのピークは Tb 添加 AIBNO 薄膜の CL スペクトルでは消滅しているため、母体材料 AIBNO 薄膜から発光中心である Tb へのエネルギー伝達が Tb の発光に寄与していると考えられる。また、この機構はアニール処理の有無には寄らないことが分かる。

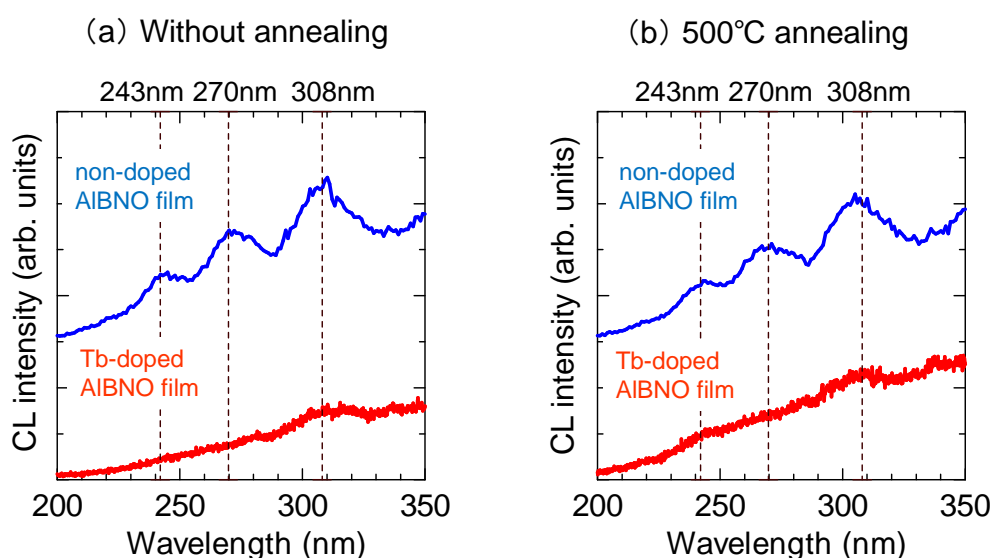


図 5.15 (a) アニール処理前及び (b) アニール処理後 (アニール温度 : 500 °C) の無添加 AIBNO 薄膜と Tb 添加 AIBNO 薄膜の短波長領域の CL スペクトル

図 5.16 にアニール処理前後 (アニール温度 : 500 °C) の波長 550 nm における励起スペクトルを示す。発光強度の最も強い  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  遷移による発光について調査するため、波長 550 nm を検出した。また、図中に波長 450 - 500 nm の範囲のスペクトル強度を 100 倍に拡大して示している。AIBNO:Tb 薄膜の励起スペクトルは、波長 200 - 350 nm の範囲にブロードなピークを持ち、波長 488 nm に小さなピークを持っていることが分かる。Tb<sup>3+</sup>イオンの f-d 遷移が、波長 200 - 350 nm の範囲にブロードなピークを示すことが報告されており<sup>8</sup>、この励起スペクトルのブロードなピークは Tb<sup>3+</sup>イオンの f-d 遷移によるものであると考えられる。また、波長 488 nm のピークは Tb<sup>3+</sup>イオンの  $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$  の遷移によるものである<sup>9</sup>。これは、発光中心である Tb の直接励起も発光に寄与していることが分かる。また、これらの機構は、アニール処理の有無に関わらず起きている。

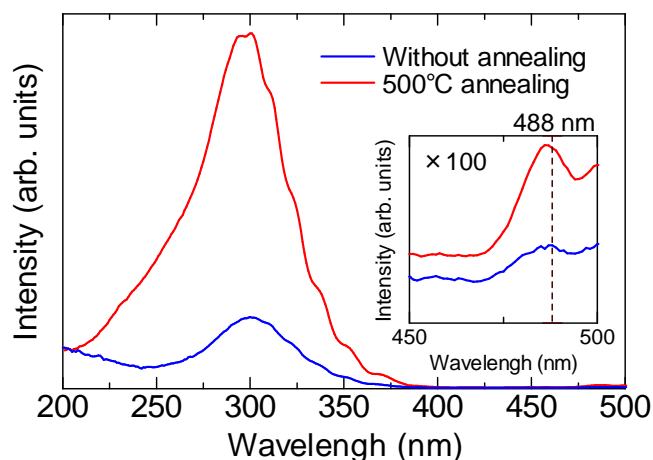


図 5.16 アニール処理前後（アニール温度：500 °C）の波長 550 nm における励起スペクトル

図 5.17 及び図 5.18 に (a) アニール処理前及び (b) アニール処理後（アニール温度：800 °C）の AIBNO:Tb 薄膜の Al 2p 殻電子及び B 1s 殻電子の XPS スペクトルを示す。黒線で示しているスペクトルが測定結果であり、強度の最大値で規格化している。波形分離の結果を赤点線で示している。原子結合の束縛エネルギーの値を用いガウシアンフィッティングを行った。表 5.5 及び表 5.6 に Al 2p 殻電子及び B 1s 殻電子の XPS スペクトルにおける各原子結合のスペクトルピーク値を示す。帯電補正は C 1s ピーク（284.6 eV）で行った<sup>10</sup>。アルゴンイオン（加速電圧：500 V）でスパッタを行った試料を測定しているため、表面の吸着元素は除去できていると考えられる。

表 5.5 Al 2p 殻電子の XPS スペクトルのピーク値<sup>10,11</sup>

Bond	Binding energy (eV)
Al-N	74.0
Al-O	74.7

表 5.6 B 1s 殻電子の XPS スペクトルのピーク値<sup>12,13,14</sup>

Bond	Binding energy (eV)
B-C	189.6
B-N	191.1
B-O	192.3

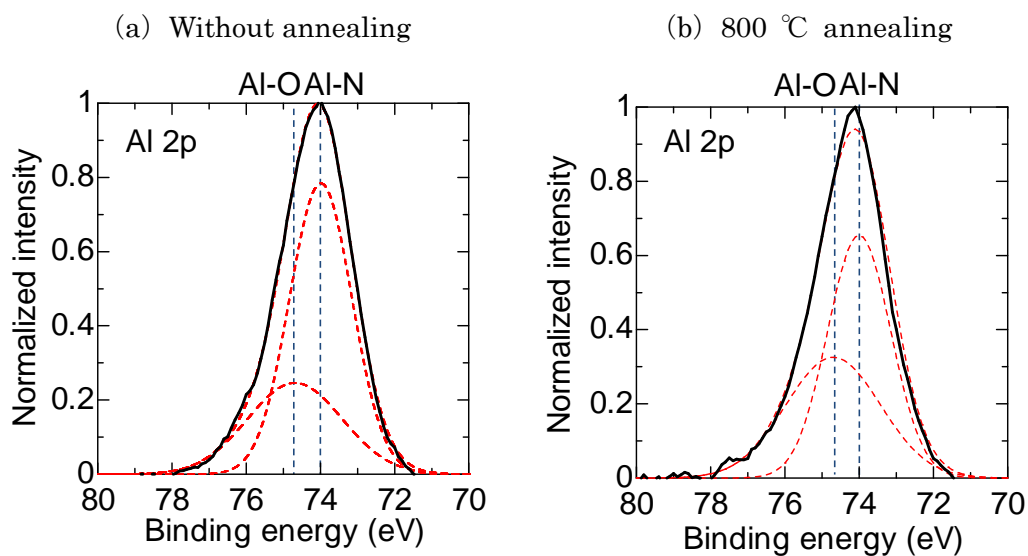


図 5.17 (a) アニール処理前及び (b) アニール処理後 (アニール温度 : 800 °C) の AlBNO:Tb 薄膜の Al 2p 殻電子の XPS スペクトル (赤点線 : 波形分離を行ったスペクトル)

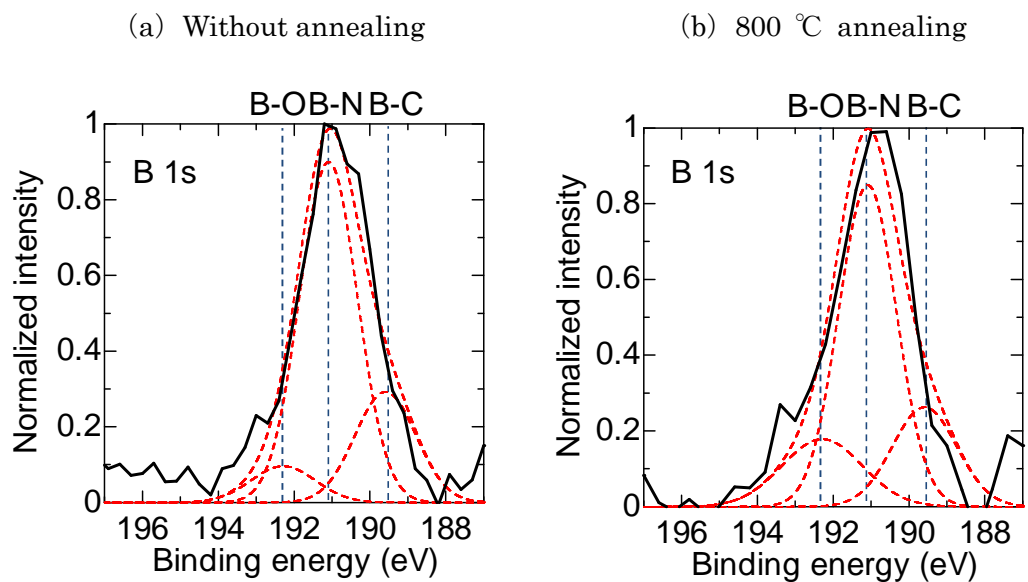


図 5.18 (a) アニール処理前及び (b) アニール処理後 (アニール温度 : 800 °C) の AlBNO:Tb 薄膜の B 1s 殻電子の XPS スペクトル (赤点線 : 波形分離を行ったスペクトル)

図 5.17 より、Al は主に N と結合していることが分かる。また、図 5.18 より B は主に N と結合している。また、アニールを行うことにより A-O 結合及び B-O 結合が増加していることが分かる。

図 5.19 に (a) アニール処理前及び (b) アニール処理後 (アニール温度 : 800 °C) の AIBNO:Tb 薄膜の Tb 4d 殻電子の XPS スペクトルを示す。黒線で示しているスペクトルが測定結果であり、強度の最大値で規格化している。波形分離の結果を赤点線で示している。これまでに、 $Tb_2O_3$  に含まれる  $Tb^{3+}$  イオンは 150 eV に、 $TbO_2$  に含まれる  $Tb^{4+}$  イオンは 156.5 eV にピークを持つことが報告されている<sup>15,16</sup>。図 5.19 を見ると、アニール処理を行うことにより  $Tb^{4+}$  イオンのピークが小さくなっていることが分かる。表 5.7 に  $Tb^{3+}$  と  $Tb^{4+}$  の電子配置を示す。 $Tb^{4+}$  イオンは 4f 軌道に 7 個の電子が入り、準閉殻構造となるため、f-f 遷移をしないことが知られている。

XPS 測定の結果から、アニール処理を行うことにより Tb から O が解離し Al や B と結合したため、Al-O 結合及び B-O 結合が増加し、発光中心である  $Tb^{3+}$  イオンが増加したと考えられる。このアニール処理による発光中心の増加が、発光効率の向上に寄与していると考えられる。また、スパッタ法で作製されたアモルファス薄膜には、非発光中心が多く存在するが、アニール処理を行うことにより非発光緩和課程が減少し発光強度が増加した可能性も考えられる。

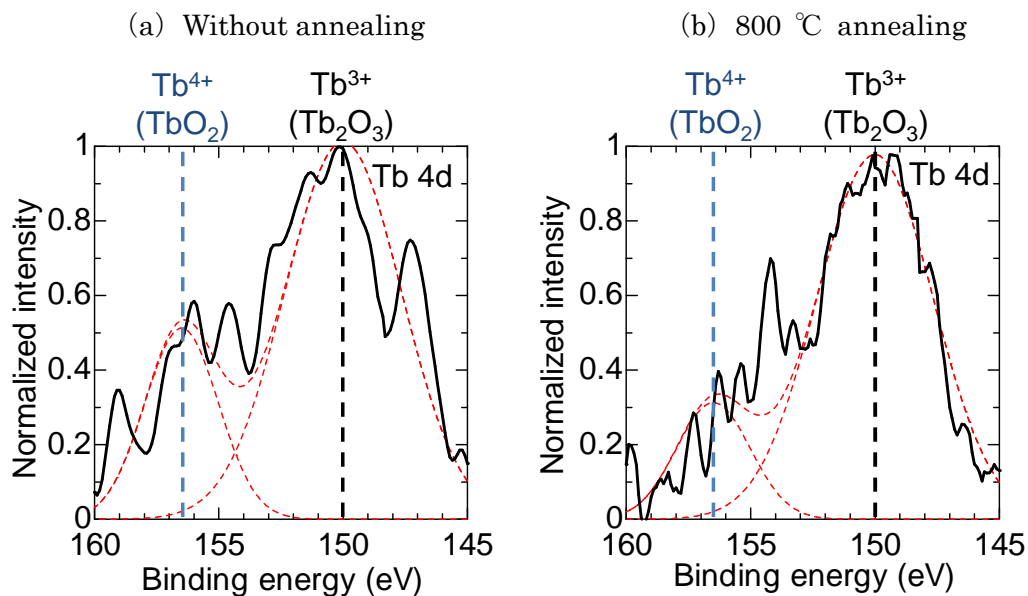


図 5.19 (a) アニール処理前及び (b) アニール処理後 (アニール温度 : 800 °C) の AIBNO:Tb 薄膜の Tb 4d 殻電子の XPS スペクトル (赤点線 : 波形分離を行ったスペクトル)

表 5.7 Tb<sup>3+</sup>と Tb<sup>4+</sup>の電子配置

Orbit	4f	5s	5p	5d	6s
Tb <sup>3+</sup>	8	2	6	0	0
Tb <sup>4+</sup>	7	2	6	0	0

#### 5.4 まとめ

RF マグネトロンスパッタ法を用いて新規緑色蛍光体 AIBNO:Tb 薄膜を作製した。蛍光体薄膜は、ワイドバンドギャップかつ低誘電率であることが望まれており、今回作製した AIBNO:Tb 薄膜 (Al:30 %, B:11 %, N:24 %, O:28 %, C:6 %, Tb:Below 1 %) は、現在主に実用化されている ZnS (バンドギャップ : 3.8 eV、比誘電率 : 8.3) よりもバンドギャップが 5.5 eV と大きく、比誘電率が 6.3 と低い材料であることが分かった。また、800 °C でアニール処理を行うことにより PL 強度が約 10 倍に向上した。この発光効率の向上は、アニール処理により発光中心である Tb<sup>3+</sup>イオンが増加したことが寄与していると考えられる。

---

## 参考文献

- <sup>1</sup> A. Nakayama, T. Taniguchi, Y. Kubota, K. Watanabe, S. Hishita and H. Kanda: *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 211913.
- <sup>2</sup> A. R. Zanatte: *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) no9.
- <sup>3</sup> ト ヨン ラグ : 公表特許公報 (A) : JP2008-521211 A (2008).
- <sup>4</sup> 麻蒔 立男 : 薄膜作製の基礎 (第 4 版)、日刊工業新聞社 (2005).
- <sup>5</sup> J. S. Chapin: *Res. and Develop.* (1974) 37.
- <sup>6</sup> 早川 茂、和佐 清孝 著 : 薄膜化技術、共立出版株式会社 (1982).
- <sup>7</sup> H. Amekura, A. Eckau, R. Carius and Ch. Buchal: *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 3867.
- <sup>8</sup> H. J. Lozykowski, W. M. Jadwisienczak, A. Bensaoula and O. Monteiro: *Microelectron. J.* **36** (2005) 453.
- <sup>9</sup> J. H. Tao, J. Laski, N. P. Lopez, S. Shimizu, J. McKittrick, J. B. Talbot, K. C. Mishra, D. W. Hamby, M. Raukas, K. Klinedinst and G. Hirata: *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) J158.
- <sup>10</sup> C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder: *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation (1978).
- <sup>11</sup> H. K. Sanghera and J. L. Sullivan: *Surf. Interface Anal.* **27** (1999) 678.
- <sup>12</sup> M. C. Polo, E. Martinez, J. Esteve and J. L. Andujar: *Diamond Relat. Mater.* **7** (1998) 376.
- <sup>13</sup> N. Laidani, M. Anderle, R. Canteri, L. Elisa, A. Lanches, M. Martino, V. Micheli and G. Speranza: *Appl. Surf. Sci.* **197** (2000) 135.
- <sup>14</sup> Z. F. Zhou, I. Bello, M. K. Lei, K. Y. Li, C. S. Lee and W. T. Lee: *Surf. Coat. Technol.* **334** (2000) 128.
- <sup>15</sup> D. D. Sarma and C. N. R. Rao: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **20** (1980) 25.
- <sup>16</sup> B. M. Reddy, P. Saikia, P. Bharali, S.- E. Park, M. Muhler, and W. Grunert: *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 2452.

## 第6章 結論

### 6.1 はじめに

本研究では、高発光効率な白色 LED の実現のため、大口径かつ高品質な無極性 GaN 結晶成長及び高発光効率な薄膜蛍光体の作製を最終目的とし研究を行った。無極性 GaN 結晶成長には Na フラックス法を用いた。種結晶の表面処理や融液中への元素の添加を行うことにより、高品質な無極性 m 面及び a 面 GaN 結晶の成長に成功した。複数の種結晶を用いた融合成長にも成功し、大口径化への可能性を示した。また、RF マグネトロンスパッタ法を用い新規緑色蛍光体 AIBNO:Tb 薄膜を作製し、アニール処理を行うことで発光効率が大幅に向上することを見出した。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 章で白色 LED 実現への問題点及びその問題点への解決策として無極性 GaN 基板及び薄膜蛍光体の使用を挙げた。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、第 3 章及び第 4 章で無極性 GaN 結晶成長を実施した内容について記載した。第 5 章では新規蛍光体薄膜 AIBNO:Tb の作製について実施した内容について記載した。第 3 章から第 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。

第 3 章では、Na フラックス法を用いた無極性 GaN 結晶成長における LPE 成長量の低下や結晶性の劣化という問題に対し、種結晶の表面処理を検討し、ピロリン酸を用いた化学的エッチング処理が成長 GaN 結晶の LPE 成長量の増加や高品質化に有用であることを明らかにした。

- 無極性 GaN 種結晶上成長において、種結晶表面の切り出しやダイヤラップ処理などにより生じる機械的ダメージは、成長 GaN 結晶の結晶性の劣化の原因になることを明らかにした。Ca 添加系 m 面切り出し基板上成長において、アズカット基板 (XRC 半値幅 : tilt 成分 280 arcsec、twist 成分 360 arcsec) 上結晶の XRC (測定条件 : 表 3.1) 半値幅は、tilt 成分 4565 arcsec、twist 成分 655 arcsec であった。また、ダイヤラップ基板 (XRC 半値幅 : tilt 成分 151 arcsec、twist 成分 133 arcsec) 上結晶の XRC 半値幅は、tilt 成分 680 arcsec、twist 成分 263 arcsec であった。アズカット基板上結晶及びダイヤラップ基板上結晶は、XRC スペクトルが分離していることから、複数のグレインが発生しているため結晶性が劣化していることが分かった。
- Ca-Li 添加系 m 面 GaN 結晶成長において、種結晶に CMP 処理を行ったとき LPE 成



長量が少なかったが、200 °Cのピロリン酸を用いた化学的エッチング処理を行うことにより、LPE 成長量が約 3 倍に増加した。Ca は m 面に吸着し易く m 面上の成長を阻害する可能性があるため、化学的エッチング処理を行うことにより m 面種結晶表面に m 面以外の a 面や{10 $\bar{1}$ 1}面が出現したことが LPE 成長量の増加に効果的であったと考えられる。

- Ca-Li 添加系 a 面 GaN 結晶成長において、種結晶に CMP 処理を行ったとき結晶性が劣化したが、200 °Cのピロリン酸を用いた化学的エッチング処理を行うことにより、結晶性の大幅な向上に成功した。CMP 基板 (XRC 半値幅 : tilt 成分 50 arcsec、twist 成分 66 arcsec) 上結晶の XRC (測定条件 : 表 3.7) 半値幅は、tilt 成分が 210 arcsec、twist 成分が 1378 arcsec であったのに対し、化学的エッチング処理 (処理条件 : 表 3.8) 基板 (XRC 半値幅 : tilt 成分 36 arcsec、twist 成分 41 arcsec) 上結晶の XRC 半値幅は、tilt 成分が 47 arcsec、twist 成分が 69 arcsec であった。CMP 基板上成長では、配向していないグレインが発生し、それらのグレインが様々な方位に成長するが、化学的エッチング処理基板上成長では、種結晶の面方位を受け継いだグレインが発生し、そのグレインが m 方向に成長することを明らかにした。この成長初期の違いが結晶性に影響を与えていると考えられる。

第 4 章では、Na フラックス法を用いた無極性 GaN 結晶成長における黒色化やボイドの発生という問題に対し、溶液中への添加物の効果を調査した。結晶性や成長 GaN 結晶中に取り込まれる不純物濃度の成長温度依存性及び a 面 GaN 結晶の転位について調査した。また、大口径化に向け複数切り出し基板を用いた融合成長を試みた。

- 無極性 GaN 結晶成長において、融液中へ Ca と Li の共添加を行うことにより成長 GaN 結晶の大幅な透明性の向上に成功した。m 面 GaN 結晶の波長 450 nm での吸収係数は、無添加系成長において  $11.7 \text{ cm}^{-1}$  であり、Ca-Li 添加系成長において  $1.5 \text{ cm}^{-1}$  であった。黒色化しやすい無極性方位への成長において有極性 c 面 GaN 結晶とほぼ同等な透明性を有する結晶成長に成功した。
- Ca-Li 添加系 m 面 GaN 結晶成長において、成長温度増加に伴い結晶性が向上し、成長温度 870 °C、成長圧力 2 MPa のとき、XRC (測定条件 : 表 3.1) 半値幅が最も小さく tilt 成分が 99 arcsec、twist 成分が 91 arcsec であった。また、成長温度を 40 °C 増加させることにより、結晶中に取り込まれる O、Ca 及び Li の濃度が約 10 分の 1 に減少した。
- Ca-Li 添加系 a 面 GaN 結晶成長の転位について調査を行った結果、転位密集部分と低転位密度部分が存在することを見出した。成長初期に m 面で構成されたグレインが発生することにより転位が m 方向に伝搬し、複数の転位が収束することによると考えら

れる。種結晶の転位密度が  $5.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  であるのに対し、低転位密度部分の転位密度は  $1.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  であり、種結晶よりも転位密度が減少した。

- 複数の m 面及び a 面 GaN 切り出し基板を用いて、Ca-Li 添加系での融合成長を行った。種結晶の成長面に対する平行度のずれを  $0.4^\circ$  以下に抑えることにより多結晶化せずに融合成長が可能であることを明らかにした。
- a 面 GaN 結晶成長において、溶液中へ Ba を添加することにより、無添加系成長で発生していた c 軸に垂直なボイドを抑制することに成功した。Ba を添加することで c 軸方向への成長が促進されたためであると考えられる。

第 5 章では、RF マグネトロンスパッタ法を用いて新規緑色蛍光体 AlBNO:Tb 薄膜を作製した。発光強度の増加という課題に対し、アニール処理が発光強度の増加に効果的であることを見出した。

- AlBNO:Tb 薄膜は、バンドギャップが  $5.5 \text{ eV}$ 、誘電率が  $6.3$  であり、従来材料 ZnS (バンドギャップ： $3.8 \text{ eV}$ 、比誘電率： $8.3$ ) よりもワイドバンドギャップかつ低誘電率であり、蛍光体として望まれる物質を有していることを見出した。
- AlBNO:Tb 薄膜にアニール処理を行うことにより、発光強度の大幅な向上に成功した。 $800^\circ \text{C}$  でアニール処理を行ったとき PL 強度は約  $10$  倍に増加した。アニール処理を行うことにより O が Tb から解離後 Al や B と結合するため、発光中心である  $\text{Tb}^{3+}$  イオンが増加すると考えられる。

### 6.3 将来の展望

本研究では、まず Na フラックス法を用いた無極性 GaN 結晶成長において、種結晶表面処理、溶液中への添加物及び成長温度に着目し、高品質な無極性 GaN 結晶成長に成功した。XRC 半値幅が  $100 \text{ arcsec}$  以下であり、転位密度が  $\sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$  の無極性 GaN 結晶は、他の報告例と比較しても非常に高品質であると言える。複数の種結晶を用いた融合成長にも成功し、大口径な無極性 GaN 基板実現の可能性を見出した。また、新規緑色蛍光体 AlBNO:Tb 薄膜を作製し、アニール処理を行うことにより発光強度の大幅な向上に成功した。この発光強度の増加には母体材料中の Al や B の存在による  $\text{Tb}^{3+}$  イオンの増加が寄与していると考えられる。これまで蛍光体の母体材料として注目されていなかった BN に着目し、発光強度の増加及び低誘電率化を共に達成したことは、この分野における新しい発見であったと思われる。

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。まず、無極性 GaN 結晶成長において大口径基板の実現に至らなかった。今後、複数の切り出し基板を用いた融合成

長の改善や 2 インチテンプレート基板上への成長を試みなければならない。融合部分の品質調査やクラックの抑制など、大口径化に向け新たな課題が生じると考えられ、それらの解決が必要となってくると考えられる。また、蛍光体薄膜作製において白色光の実現に向け、他の希土類元素を添加することによる青色蛍光体薄膜や赤色蛍光体薄膜の実現が必要である。

著者は、本研究成果にとどまらず、広く材料研究やデバイス研究を行い社会貢献できるよう努力していく所存である。そして、白色 LED が一般照明へ応用されることを信じて、本研究の結びとしたい。

## 付録：評価方法

### A.1 カソードルミネッセンス (Cathodoluminescence: CL) 測定<sup>1</sup>

半導体結晶に電子ビームを照射すると、内部に生成された少数キャリアの発光再結合によりルミネッセンス光が発生する。このルミネッセンス光はカソードルミネッセンス (Cathodoluminescence: CL) と呼ばれる。CLは伝導帯の底付近から価電子帯の頂上付近への遷移に対応するため、元素情報ではなく結晶としての性質（結晶欠陥、不純物、キャリア濃度、応力等）を反映する。通常、電子線の励起源かつ位置の確認用に SEM が用いられる。試料からの CL は集光ミラーで集光され、直接あるいは光ファイバーを通して分光器に導かれ、各種検出器で検出される。

発光が起こる過程には様々なものがあるが、特に加速電子の照射によってできた伝導帯の電子と価電子帯の正孔との間の再結合はその材料の機能と深く関わっている。加速電子が入射してから光が放出されるまでは 3 つの過程に分けられる。すなわち、電子正孔対の生成、拡散、発光再結合である。電子正孔対は加速電子に非弾性散乱で生成される。入射電子が到達する距離は、電子正孔対が生成される範囲の指標でもあり、後で詳しく説明する。生成した電子正孔対は物質中を拡散する。再結合には電子も正孔も関与するため、拡散では少数キャリアのみを考えれば十分である。拡散長が短ければ、発光は電子正孔対が生成する領域程度の大きさから観察されるが、長いと発光は広い範囲で起こり、CL の空間分解能が低下する。発光の再結合にはいくつかのメカニズムがあるが、その物質固有の発光の場合には、発光のピーク位置から局所的な組成や歪量などを知ることができる。また欠陥を介した発光の場合、強度にはその欠陥濃度に関する情報が含まれる。

CL 測定は、電子線照射により生成された電子正孔対の再結合による発光現象を利用する方法であるため、電子線の照射された微細領域の光学特性を知ることができる。電子線の照射された領域の結晶中に欠陥や不純物が存在すれば、発光特性が変化する。GaN 結晶中の貫通転位は非発光再結合中心として働くことが報告されていることから<sup>2</sup>、CL 測定により転位分布を知ることができる。

次に、入射電子が到達する距離について示す。電子の侵入深さ  $Re$  (cm) は次式で表される<sup>3,4,5</sup>。

$$Re = 2.7 \times 10^{-6} \frac{A}{\rho Z^{8/9}} Eb^{5/3} \dots \dots \dots (A.1)$$

ここで、 $A$  は原子量、 $Z$  は原子番号、 $\rho$  は密度 ( $g/cm^3$ )、 $Eb$  は電子のエネルギー (eV) である。また、深さ方向  $z$  (cm) へのキャリア発生カーブ分布  $g(z)$  ( $cm^{-1}$ ) は次式で表される<sup>6</sup>。

$$g(z) = 0.6 + 6.21z' - 12.4z'^2 + 5.69z'^3 \dots \dots \dots (A.2)$$

$$z' = \frac{z}{Re} \dots \dots \dots (A.3)$$

GaN の原子量は 41.8、原子番号は 19、密度は 6.10 g/cm<sup>3</sup> であるので、これらを代入して得られた、加速電圧 5 kV のときの深さ方向  $z$  ( $\mu\text{m}$ ) へのキャリア発生カーブ分布  $g(z)$  ( $\mu\text{m}^{-1}$ ) を図 A.1 に示す。

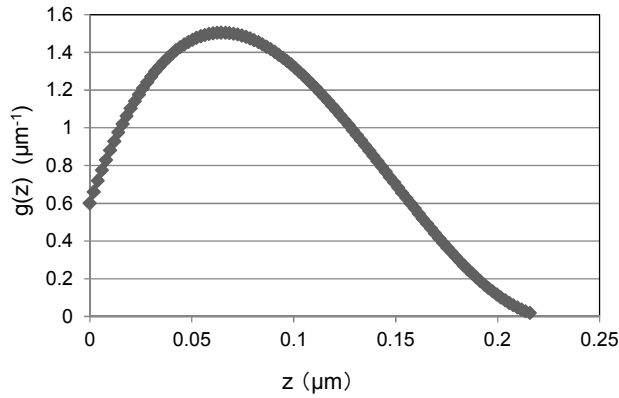


図 A.1 GaN における加速電圧 5 kV のときの深さ方向  $z$  ( $\mu\text{m}$ ) へのキャリア発生カーブ分布  $g(z)$  ( $\mu\text{m}^{-1}$ )

GaN の CL 測定において、加速電圧が 5 kV のとき侵入深さは約 0.2  $\mu\text{m}$  であり、深さ 0.05  $\mu\text{m}$  - 0.1  $\mu\text{m}$  の範囲でキャリアの発生が多いことが分かる。

## A.2 紫外可視光吸収測定

物質の中を光が進むとき、光は物質との相互作用により吸収され、次第に減少していく。試料に入射する前の光の強度を  $I_0$ 、試料の厚さを  $d$  とすると、次式が成り立つ。

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha d) \dots \dots \dots \text{(A.4)}$$

ここで、 $\alpha$  は減衰の度合いを示し、吸収係数と呼ばれる。この吸収係数は、光の波長の関数として測定され、この吸収係数の波長依存性を吸収スペクトルという。

直接遷移型のバンド構造を示す物質では、次式が成り立つ。

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \dots \dots \dots \text{(A.5)}$$

また、間接遷移型のバンド構造を示す物質では、次式が成り立つ。

$$\alpha(h\nu) = \frac{B(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \dots \dots \dots \text{(A.6)}$$

ここで  $B$  は比例定数、 $E_g$  はバンドギャップである。したがって、直接遷移型の場合、 $(\alpha h\nu)^2$  を  $h\nu$  の関数としてプロットすると、直線部分を外挿して得られる横軸との切片からバンドギャップを求めることができる。このグラフを Tauc プロットという。図 A.2 に Tauc プロットの概念図を示す。

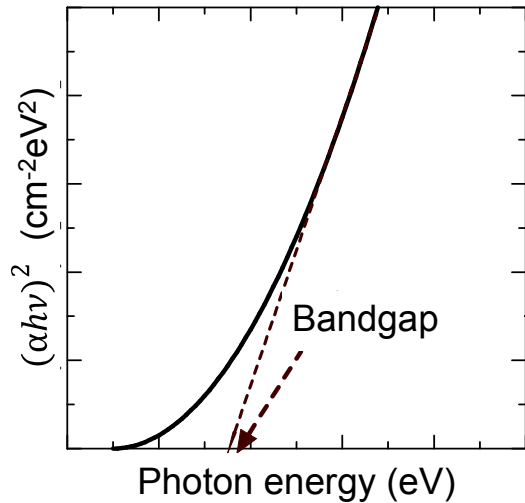


図 A.2 Tauc プロットの概念図

### A.3 X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) <sup>7</sup>

ここでは、本研究の XPS 解析において用いた表面化学組成の定量分析の方法について説明する。

本研究では、次式を用いた相対感度係数法で濃度  $X_i$  を算出した。

$$X_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_{j=1}^n (I_j/S_j)} \dots \dots \dots (A.7)$$

ここで、 $I_i$  は元素  $i$  のピークにおける正味の面積、 $S_i$  は元素  $i$  のピークにおける相対感度係数である。相対感度係数とはある基準物質の光電子ピーク面積（強度）に対する注目する元素の光電子ピーク面積（強度）の比である。フッ化リチウムの F 1s ピーク面積（強度）を標準とするのが一般的である。すなわち、元素  $i$  の相対感度係数  $S_i$  は次式で定義される。

$$S_i = \frac{I_i}{I_{key}} \dots \dots \dots (A.8)$$

ここで、 $I_{key}$  は感度係数の基準元素の光電子ピーク面積（強度）である。試料中に存在するすべての元素を測定しない場合は、基準試料の測定を行う必要がある。

また、バックグラウンドはピークの両端を結ぶ直線法を用いた。

---

## 参考文献

- <sup>1</sup> 三宅 秀人：応用物理学会結晶工学分科会第 16 回結晶工学セミナーテキスト (2011) 55.
- <sup>2</sup> T. Hino, S. Tomiya, T. Miyajima, K. Yanashima, S. Tottori, S. Hashimoto and M. Ikeda: Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 3421.
- <sup>3</sup> N. Tabet: Semicond. Sci. Technol. **13** (1998) 1392.
- <sup>4</sup> K. Kanaya and S. Okayama: J. Phys. **D5** (1972) 43.
- <sup>5</sup> J. F. Bresse: Mater. Sci. Eng. **B42** (1996) 199.
- <sup>6</sup> H. J. Leamy: J. Appl. Phys. **53** (1982) R51.
- <sup>7</sup> 日本表面科学会 編：X 線光電子分光法、丸善株式会社 (1998).

## 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。

研究の基本から熱心にご指導頂き、私を博士課程進学に導いてくださいました故杉野隆教授に心より御礼の言葉を申し上げます。温かく厳しいご指導のおかげで、成長することができました。深く感謝いたします。

研究方針について様々なアドバイスやアイデアを示して頂き、研究の楽しさを教えてくださいました故青木秀充准教授に心より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、吉村政志准教授に深く感謝致します。

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、森田清三教授、八木哲也教授、朝日一教授、斗内政吉教授、宮永憲明教授、西村博明教授、谷口研二先生（現奈良工業高等専門学校校長）ほか諸先生方に厚く御礼申し上げます。

木村千春氏（現株式会社リコー）には研究生活での直接のご指導を頂きました。実験方法から研究の進め方までご指導くださり、大変お世話になりました。心から感謝の意を表します。

今出完助教、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。結晶成長に関する知識の乏しい私に温かくご指導くださり、大変お世話になりました。心から感謝の意を表します。

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三好直哉氏（現株式会社リコー）、今林弘毅氏、北本啓氏、高澤秀生氏、轟夕摩氏、村上航介氏、松尾大輔氏、山田祐嗣氏、谷口尚氏（物質・材料研究機構）、渡邊賢司氏（物質・材料研究機構）に深く感謝致します。



本研究の実験を遂行するにあたり、多大なご助力を頂きました沢井瑛昌氏、坂田孝夫氏に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、共に無極性 GaN 結晶成長に取り組んだ染野辰也氏、融合成長に取り組んだ今西正幸氏に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、共に研究を行い、公私共にお世話になりました請川紘嗣氏（現トヨタ自動車株式会社）、本城正智氏、小西悠介氏、藤森拓氏、原田陽司氏、伊賀仁志氏に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、共に薄膜蛍光体作製に取り組んだ仙波彰敏氏に深く感謝致します。

数少ない女子学生として苦楽を共にしたト淵氏、榮理奈氏、山中梨紗子氏に深く感謝致します。

本研究の遂行に際し、ご協力頂きました秘書の片岡さおり氏、岡本幸子氏、東沙織氏（現神戸女学院）、常國梨紗氏、技術補佐員の犬月怜子氏をはじめ機能性材料創製領域と量子電子機能材料デバイス領域諸氏に感謝します。

本研究は、以上に挙げきれなかった多くの方々からのご協力、ご指導、ご鞭撻により達成されたものであり、心より御礼申し上げます。

最後に、9年間もの大学・大学院生活を認め支えてくれた家族に心より感謝し、謝辞の結びとします。

2012年2月

升本 恵子

## 研究業績リスト

### 学術論文 (筆頭) 6 件

- 1) Keiko Matsunouchi, Naoyoshi Komatsu, Chiharu Kimura, Hidemitsu Aoki and Takashi Sugino “Growth and properties of YAlO film synthesized by RF magnetron sputtering” *Applied Surface Science* **255** (2009) 5021-5024.
- 2) Keiko Masumoto, Chiharu Kimura, Hidemitsu Aoki and Takashi Sugino “Annealing effect on photoluminescence of Tb-doped AlBON films” *Solid State Communications* **150** (2010) 1396-1399.
- 3) Keiko Masumoto, Akitoshi Semba, Chiharu Kimura, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Takao Sakata and Hidemitsu Aoki “Luminescence Characteristics and Annealing Effect of Tb-Doped AlBNO Films for Inorganic Electroluminescence Devices” *Japanese Journal of Applied Physics* **50** (2011) 04DH01.
- 4) Keiko Masumoto, Tatsuya Someno, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Akira Kitamoto, Naoya Miyoshi, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yasuo Kitaoka, Takatomo Sasaki and Yusuke Mori “Effect of additives on liquid phase epitaxy growth of non-polar GaN single crystals using Na flux method” *Physica Status Solidi c* (2012) in press.
- 5) Keiko Masumoto, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Daisuke Matsuo, Akira Kitamoto, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yasuo Kitaoka, Takatomo Sasaki and Yusuke Mori “The Effects of Substrate Surface Treatments on Growth of a-Plane GaN Single Crystals Using Na Flux Method”, *Japanese Journal of Applied Physics* (2012) in press.
- 6) Keiko Masumoto, Tatsuya Someno, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Akira Kitamoto, Naoya Miyoshi, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yasuo Kitaoka, Takatomo Sasaki and Yusuke Mori “Effect of Ba-additive on liquid phase epitaxy growth of a-plane GaN single crystals using Na flux method”. *Japanese Journal of Applied Physics* (2012) in press.

### プロシーディングス (筆頭) 2 件

- 1) Keiko Masumoto, Yuta Iwano, Chiharu Kimura, Hidemitsu Aoki and Takashi Sugino “Synthesis and Characterization of Tb-doped AlBNO Films for Electroluminescence Devices” MRS Proceedings 1195 (2009) B13-02.
- 2) Keiko Masumoto, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Daisuke Matsuo, Akira Kitamoto, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yasuo Kitaoka, Takatomo Sasaki and Yusuke Mori “The Effects of Substrate Surface Treatments on Liquid Phase Epitaxy Growth of a-Plane GaN Single Crystals Using Na Flux Method” ECO-MATES 2011 Proceedings (2011).

### 国際会議発表 (著者登壇分) 6 件

- 1) Keiko Matsunouchi, Yuta Iwano, Chiharu Kimura, Hidemitsu Aoki, Tadao Itoh and Takashi Sugino “Growth and properties of AlON films by RF magnetron sputtering” Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia-4, 2008, August, Japan.
- 2) Keiko Masumoto, Yuta Iwano, Chiharu Kimura, Hidemitsu Aoki and Takashi Sugino “Synthesis and characterization of Tb-doped AlBNO films for electroluminescence devices” 2009 Materials Research Society Fall Meeting, 2009, December, USA.
- 3) Keiko Masumoto, Akitoshi Semba, Chiharu Kimura and Hidemitsu Aoki “Annealing Effect on Photoluminescence of Tb-Doped AlBNO Films for White Light-Emitting Diodes” 2nd Global COE Student Conference on Innovative Electronic Topics 2010, 2010, July, Japan.
- 4) Keiko Masumoto, Akitoshi Semba, Chiharu Kimura, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe and Hidemitsu Aoki “Luminescence Characteristics and Annealing Effect of Tb-doped AlBNO Films for Inorganic Electroluminescence Devices” 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2010, September, Japan.
- 5) Keiko Masumoto, Tatsuya Someno, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Akira Kitamoto, Naoya Miyoshi, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yasuo Kitaoka, Takatomo Sasaki and Yusuke Mori “Effect of Additives on Liquid Phase Epitaxy Growth of Non-Polar GaN Single Crystals Using Na Flux Method” 9th International Conference on Nitride Semiconductors, 2011, July, UK.

- 6) Keiko Masumoto, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Daisuke Matsuo, Akira Kitamoto, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yasuo Kitaoka, Takatomo Sasaki and Yusuke Mori “The Effects of Substrate Surface Treatments on Liquid Phase Epitaxy Growth of a-Plane GaN Single Crystals Using Na Flux Method” International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society ECO-MATES 2011, 2011, November, Japan.

#### 国内会議発表（著者登壇分）13件

- 1) 松之内恵子、小松直佳、木村千春、青木秀充、杉野隆「ワイドバンドギャップ半導体用 YAlO 薄膜の評価」26th Electronic Materials Symposium、2007年7月、滋賀
- 2) 松之内恵子、小松直佳、木村千春、青木秀充、杉野隆「イットリウムアルミネート薄膜の作製と評価」第68回応用物理学会学術講演会、2007年9月、北海道
- 3) 松之内恵子、小松直佳、木村千春、青木秀充、杉野隆「イットリウムアルミネート薄膜の電気的特性評価」電子情報通信学会、2007年11月、大阪
- 4) 松之内恵子、梅澤仁、小松直佳、木村千春、青木秀充、鹿田真一、杉野隆「YAlO/p-diamond 構造の作製と評価」第55回応用物理学関係連合講演会、2008年3月、千葉
- 5) 松之内恵子、岩野祐太、石川彰人、木村千春、青木秀充、伊藤國雄、杉野隆「希土類ドーピング AIBON 薄膜の作製と評価」第56回応用物理学関係連合講演会、2009年3月、茨城
- 6) 升本恵子、岩野祐太、木村千春、青木秀充、杉野隆「Tb ドーピング AIBON 薄膜のフォトルミネッセンスへのアニール効果」28th Electronic Materials Symposium、2009年7月、滋賀
- 7) 升本恵子、岩野祐太、木村千春、青木秀充、杉野隆「希土類ドーピング AIBON 薄膜の電気的光学的特性」第70回応用物理学会学術講演会、2009年9月、富山
- 8) 升本恵子、仙波彰敏、木村千春、青木秀充、谷口尚、渡邊賢司、杉野隆「Tb ドーピング AIBNO 薄膜の作製とアニール効果」第57回応用物理学関係連合講演会、2010年3月、神奈川
- 9) 升本恵子、仙波彰敏、木村千春、青木秀充「白色発光ダイオード蛍光体用希土類添加 AIBNO 薄膜の作製」第71回応用物理学会学術講演会、2010年9月、長崎
- 10) 升本恵子、染野辰也、村上航介、今林弘毅、高澤秀生、北本啓、三好直哉、今出完、吉村政志、北岡康夫、佐々木孝友、森勇介「Na フラックス法を用いた無極性面 GaN 結晶成長における添加物効果」第58回応用物理学関係連合講演会、2011

年 3 月、2011 年 3 月、神奈川

- 1 1) 升本恵子、染野辰也、村上航介、今林弘毅、高澤秀生、北本啓、轟夕摩、今出完、吉村政志、北岡康夫、佐々木孝友、森勇介「Na フラックス法を用いた無極性面 GaN 結晶成長における添加物効果」30th Electronic Materials Symposium、2011 年 6 月、滋賀
- 1 2) 升本恵子、村上航介、今林弘毅、高澤秀生、轟夕摩、松尾大輔、北本啓、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 フラックス法を用いた a-GaN 成長における種基板の表面状態依存性」第 72 回応用物理学会学術講演会、2011 年 8 月、山形
- 1 3) 升本恵子、森勇介「Na フラックス法を用いた GaN 結晶成長」先端フォトニクスシンポジウム、2011 年 10 月、東京