



Title	Na系フラックスを用いた窒化ガリウム結晶成長における成長環境依存性
Author(s)	本城, 正智
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61754
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

Na 系フラックスを用いた
窒化ガリウム結晶成長における
成長環境依存性

本城 正智

2017年1月

大阪大学大学院工学研究科

内容梗概

本論文は、著者が大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻において実施した研究成果をまとめたものである。高性能 GaN 系デバイスの実現を念頭に、Na 系フラックスを用いた GaN 結晶成長における、成長環境制御による結晶の高品質化および必要窒素圧力の低圧化を検討した。本論文は以下の 6 章で構成される。

第 1 章は序論であり、本論文に関連する研究分野について述べたのち、本論文の研究背景および目的について述べた。

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た。先行研究である微小 GaN 結晶（ポイントシード）上成長や、複数のポイントシードから成長した GaN 結晶を合一化させる手法（結合成長法）について述べたのち、結合成長法が低転位密度かつ低反りな大口径 GaN 結晶の作製において有望であることを述べた。加えて、本研究対象である結合成長法において解決すべき課題を示した。

第 3 章では、ポイントシード上成長および結合成長法において、シード直上の+c 面成長領域における転位欠陥低減を目的に、転位低減において有利な成長ハビット変化を実現する成長環境を検討した。成長ハビット変化の成長温度依存性および印加窒素圧力依存性を調査した結果、低過飽和条件により転位低減に有利な成長ハビットの錐状化を促進できることが分かった。また、ポイントシード径の縮小化により、成長ハビット変化による転位低減後の転位密度や、錐状化までに必要な成長膜厚が低減することを示した。

第 4 章では、結合成長法における結晶内ボイド形成の抑制を目的に、ボイド形成のフラックス組成比依存性を調査した。その結果、フラックスの Ga 組成が低い条件で育成することにより、結晶内のボイド形成を抑制できることが分かった。また、低 Ga 組成比および低過飽和な高温条件は、成長ハビット変化による転位低減とボイド形成の抑制の両立において有用であることを示した。

第 5 章では、育成に必要な窒素圧力は高いが高品質な GaN 結晶成長が期待できる高温成長において、必要窒素圧力の低圧化を目的に、フラックスへの Li 微量添加を検討した。Na-Li 混合フラックスを用いた自立 GaN 結晶基板上成長において、Li 添加による必要窒素圧力の低圧化を確認したことに加え、成長温度の高温化により、結晶内への Li の取り込みを低減できることが分かった。

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

第 1 章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 GaN 結晶成長における課題	2
1.3 研究目的	3
1.4 本論文の構成.....	5
第 2 章 Na フラックス法を用いた GaN 結晶成長	9
2.1 はじめに	9
2.2 GaN 結晶成長技術とその原理	10
2.3 Na フラックス法を用いた GaN 結晶成長.....	13
2.3.1 Na フラックス法の原理.....	13
2.3.2 Na フラックス法における過飽和度の定義	14
2.3.3 Na の効果.....	15
2.4 Na フラックス法における大口径・低転位化技術	16
2.4.1 Na フラックス法を用いた LPE 成長	16
2.4.2 ポイントシード法.....	17
2.5 Na フラックス法結合法の概要とその課題	20
2.5.1 Na フラックス結合法の概要	20
2.5.2 結合法における結合方位依存性.....	21
2.5.3 結合法における課題.....	22
2.6 まとめ	24
第 3 章 GaN ポイントシード上成長における成長ハビット制御	29
3.1 はじめに	29
3.2 GaN 結晶成長方法	29
3.3 成長ハビット変化の育成温度依存性.....	32

3.3.1 育成条件および育成結果.....	32
3.3.2 成長ハビット評価およびグレイン中心領域における転位評価	35
3.4 成長ハビット変化の窒素圧力依存性.....	40
3.5 成長ハビット変化および転位低減における考察.....	42
3.5.1 成長ハビット変化の本質的要因.....	42
3.5.2 転位低減のばらつきについて	44
3.5.3 成長ハビット変化について	46
3.6 ポイントシード径が転位低減に及ぼす効果.....	48
3.6.1 はじめに	48
3.6.2 ディッピング法の導入.....	49
3.6.3 育成条件および育成結果.....	51
3.6.4 成長ハビット評価およびグレイン中心領域における転位評価	55
3.7 まとめ	58

第 4 章 結合成長法におけるフラックス組成比依存性 61

4.1 はじめに	61
4.2 結合成長法におけるボイド率のフラックス組成比依存性.....	62
4.2.1 育成条件および育成結果.....	62
4.2.2 結晶内のボイド形成評価.....	65
4.3 成長ハビット変化のフラックス組成比依存性.....	68
4.4 低 Ga 組成比条件における成長ハビット変化の育成温度依存性	70
4.4.1 はじめに	70
4.4.2 育成条件および育成結果.....	70
4.4.3 成長ハビット評価およびグレイン中心領域における転位評価	72
4.4.4 結晶内のボイド形成評価.....	75
4.5 a 軸接合基板上における低 Ga 組成比・高温成長	76
4.5.1 はじめに	76
4.5.2 育成条件および育成結果.....	76
4.5.3 成長ハビット評価およびグレイン中心領域における転位評価	79
4.5.4 グレイン接合領域における転位評価.....	81
4.5.5 結晶内のボイド形成評価.....	85

4.6 結合成長のフラックス組成比依存性における考察.....	87
4.7 まとめ	90
第 5 章 Na-Li 混合フラックスを用いた高温成長	93
5.1 はじめに	93
5.2 高温成長の優位性と課題.....	93
5.2.1 高温成長の優位性.....	93
5.2.2 高温成長の課題とその対策.....	95
5.3 Na-Li 混合フラックスを用いた LPE 成長	96
5.3.1 育成条件および育成結果.....	96
5.3.2 Li 添加と収率の関係	97
5.3.3 X 線ロッキングカーブによる結晶性評価.....	98
5.4 結晶内の Li 含有評価	99
5.4.1 はじめに	99
5.4.2 二次イオン質量分析法による Li 濃度評価	99
5.4.3 PL スペクトル評価.....	101
5.5 まとめ	102
第 6 章 結論	105
6.1 はじめに	105
6.2 本研究で得られた成果.....	105
6.3 将来の展望.....	107
謝辞	109
研究業績.....	111

第1章 序論

1.1 研究背景

18世紀にイギリスで蒸気機関が発明されて以来、我々人類は、石炭や石油などの化石資源をエネルギー源として、便利で豊かな社会を構築してきた。その一方で、化石資源を燃焼などによりエネルギーに変換する際ににおける、大気中への二酸化炭素の放出が、地球温暖化など地球環境変化の一因であると指摘されている[1]。また、化石資源は有限であることから、地球環境保全および持続的な社会の発展のためには、エネルギー利用の高効率化が重要である。

化石資源から生み出された電気エネルギーは、電化製品や電動車など様々な装置・機器において利用されているが、それらのほとんどに、電圧・周波数制御などを行うパワーデバイスが組み込まれている。現在、パワーデバイスのほとんどはシリコン(Si)半導体により作製されている。Si デバイスは、高品質な Si ウエハを製造する結晶成長技術、および電子回路の集積化のための微細加工技術の進歩により高性能化が図られてきた。しかしながら、現在では物性に起因する性能限界に近づきつつあり、デバイス性能やエネルギー効率において、今後の飛躍的な発展は困難である。

そこで、現在着目されているのが、炭化ケイ素(SiC)や窒化ガリウム(GaN)などのワイドギャップ半導体材料である。表 1.1 に、主な半導体の物性値を示す[2]。SiC や GaN は、Si と比較して絶縁破壊電界が約 1 枠大きく、大電流を制御できることに加えて、ショットキーダイオードなどでは熱損失の要因となるオン抵抗を小さくでき、物性をもとにすると電力変化時の損失を Si の 2 枠以上低減できる[2,3]。従って、SiC や GaN のパワーデバイス応用により、デバイス性能の向上やエネルギー利用の高効率化が期待できる。

また、GaN は、同じⅢ-V 族半導体であるガリウムヒ素(GaAs)と同様に直接遷移型の半導体であり、光デバイスへの応用が研究されてきた。1986 年にピットやクラックのない良質な GaN 結晶成長を可能にした低温バッファ層技術が発明されたことを契機に、GaN による青色発光ダイオード(LED)が実現し[4,5]、現在では他色の LED や蛍光体と組み合わせた白色 LED が実用化されている。白色 LED は白熱灯と比較して消費エネルギーが少ないため、LED 光源の普及により省エネルギー化が期待できる。

このように、GaN は、電子・発光デバイス応用により、社会のエネルギー利用の効率化が期待できる半導体結晶である。しかしながら、現状では、高品質かつ安価な GaN 結晶の作製技術が確立されておらず、高性能かつ低価格な GaN デバイスの普及には至っていない。

表 1.1 各半導体材料の物性値

材料	バンドギャップ (eV)	電子移動度 (cm ² /Vs)	絶縁破壊電界 (10 ⁶ V/cm)	飽和電子速度 (10 ⁷ cm/s)	熱伝導率 (W/cmK)	遷移型
Si	1.1	1500	0.3	1.0	1.5	間接
GaAs	1.4	8500	0.4	2.0	0.5	直接
GaN	3.4	1200	3.3	2.5	2.1	直接
4H-SiC	3.3	1000	3.0	2.0	4.9	間接
ダイヤモンド	5.5	1800	4.0	2.5	20.9	間接

1.2 GaN 結晶成長における課題

上述したとおり、GaN デバイスでは LED 照明などが既に実用化されている。一方で、高輝度 LED や高出力パワーデバイスなどの大電流デバイスの実用化には至っていない。その要因として、図 1.1 に示すように、GaN 結晶作製過程において結晶内に生じる転位欠陥や反りが、GaN デバイスの高性能化や低コスト化の妨げとなっていることが挙げられる。

現在市販されている GaN 結晶は、主にハイドライド気相成長(Hydride Vapor Phase Epitaxy: HVPE)法や有機金属気相成長(Metal Organic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE)法といった気相成長法により作製されている。これらの方法では、GaN 結晶はサファイア基板などの異種結晶基板上へのヘテロエピタキシャル成長により作製されているが、この方法では、GaN 結晶と下地基板との格子不整合によるミスマッチ転位が GaN 結晶内に生じる[6]。GaN とサファイアでは 16% の格子不整合があり、サファイア基板上に成長した GaN 結晶の転位密度は高い場合で 10^{10} cm^{-2} 以上になる[7]。また、サファイア基板上の GaN 結晶成長では、GaN とサファイアの熱膨張係数が異なるため、成長後の冷却過程において、GaN 結晶内に反りやクラックが生じる [8]。

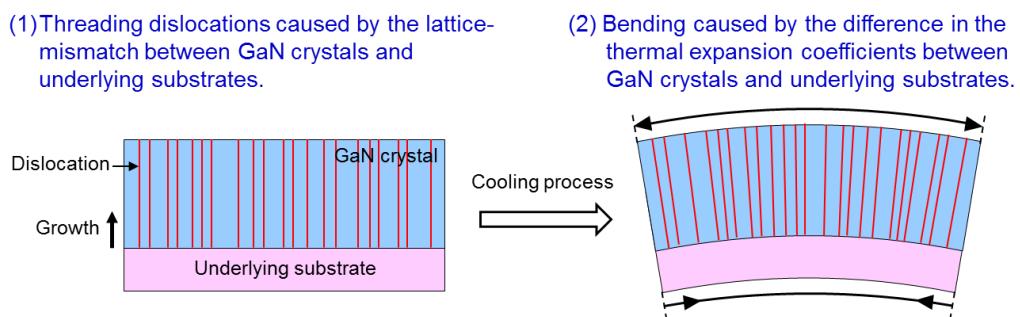


図 1.1 気相成長法による GaN 結晶成長における課題

GaN 結晶中に含まれる転位欠陥は、電子デバイス応用において電流リークパスとなり、pn ダイオードにおけるデバイス耐圧の低下や[9,10]、AlGaN/GaN 高電子移動度トランジスタにおけるゲート電流の増加の原因とされている[11]。発光デバイスにおいては、非発光中心となり、発光効率の低下につながる[12,13]。また、反りのある GaN 結晶からウェハを切り出した場合、ウェハ面内にオフ角の分布が生じる。このオフ角分布は、伝導性制御を目的としたエピタキシャル成長において、ドーパント取り込み量に不均一が生じる原因とされており、デバイス作製において、良好な特性を示すデバイスの歩留まりが低下する要因となり得る[14,15]。

これらの問題は、サファイア上に成長した GaN 結晶ではなく、低転位密度かつ低反りな自立 GaN 結晶基板上にデバイス作製を行うことにより解決される。

低転位化については、HVPE 法や MOVPE 法において、ELO(Epitaxial Lateral Overgrowth) 法などの SiO₂ マスクを利用した成長技術が開発されている[16,17]。また、GaN 基板の自立化については、ボイド形成を利用する VAS(Void-assisted Separation) 法やレーザを用いる LLO(Laser Lift-off) 法などの剥離技術が開発されている[18,19]。近年、自立 GaN 結晶基板において、電流密度が 1 kA/cm² 程度の高輝度 LED や[20]、耐圧 4.7 kV・オン抵抗 1.7 mΩcm² の pn ダイオードが試作されており[21]、GaN 結晶成長技術の進歩とともに、デバイス性能の向上が実現している。しかしながら、上述した成長技術を用いた場合でも、GaN 結晶内には 10⁶ cm⁻² 程度の転位欠陥が残存しており、また曲率半径については 10 m 程度と小さい。

GaN デバイスの低コスト化には、バルク GaN 結晶から複数枚の GaN ウェハを切り出し、ウェハ 1 枚あたりのコストを低減する手法や、ウェハの利用効率が高い大口径ウェハの使用が考えられる。HVPE 法などの気相成長法は成長速度が速く、バルク化に有利であるが、4 inch より大きな自立 GaN 結晶基板の実現には至っていない。

GaN デバイスの性能向上や低コスト化において、より低転位密度・低反りな大口径 GaN 結晶基板の登場が求められている。

1.3 研究目的

上述したとおり、GaN 系デバイスの発展には、低転位密度かつ低反りな大口径 GaN 結晶の成長技術が必要である。本研究では、上記の GaN 結晶を作製する手段として、Na フラックス法を用いた結合成長法に着目した。Na フラックス法とは、高温の Ga と Na の混合融液（フラックス）に加圧により窒素を溶解させ、フラックス中で GaN 結晶を合成する方法である[22]。また、結合成長法とは、ポイントシードと呼ばれる微小な GaN 結晶を同時に育成し、それらを成長過程で合一化させる方法である[23,24]。この方法により、曲率半径が 100 m 以上の非常に低反りな 2 inch-GaN 結晶が得られており、Na フラックス結合成長法は、大口径かつ低反りな GaN 結晶の作製方法として有望である。

一方で、結合成長法には、図 1.2 に示す、実用化において解決すべき二つの課題がある。一つ目の課題は、ポイントシードからの転位欠陥の伝播である。ポイントシードはサファイア基板上に形成された GaN 薄膜から作製されているため、ポイントシードは密度が 10^8 cm^{-2} 以上の転位欠陥を含有しており、ポイントシード直上の +c 面成長領域に多くの転位欠陥が伝播される。その一方で、+c 面成長領域における転位伝播については、Imanishi らにより、ポイントシード上に成長する結晶グレインの成長ハビットが六角錐形に変化する過程で大幅に低減し得ることや、+c 面成長領域の転位がハビット変化により一つにまで低減した事例が報告されている[25]。従って、結合成長法において転位密度の低い GaN 結晶を作製するためには、各ポイントシードから成長する結晶グレインの成長ハビットを、成長過程において六角錐形に変化させる必要がある。また、六角錐形へのハビット変化を成長の早い時期に行なうことが出来れば、転位低減までに必要な成長膜厚が薄く済み、転位欠陥の少ない高品質な領域を多く得られる。しかしながら、どのような成長環境で育成すれば六角錐形へのハビット変化が促進されるかは不明であり、意図的な成長ハビット変化による転位低減は実現していない。そこで、本研究では様々な成長条件における成長ハビット変化を調査し、ポイントシード上成長における成長ハビット制御方法の確立を目指した。

結合成長法における二つ目の課題は、結晶内のボイド形成である。結合成長法では、近隣のポイントシードから成長した結晶グレイン間に、大きい場合で数百 μm サイズのボイドが形成され得る。結晶内のボイドは、結晶強度の低下を招くのみならず、バルク成長の種やデバイス用のウェハとして用いたときに、新たな欠陥導入の起点になる可能性が高く、結合成長法の実用化において解決すべき課題であると考えられる。本研究では、フラックス組成比を変化させることにより、結晶内におけるボイド形成の抑制を検討した。

また、研究の過程で、結合成長法において育成温度の高温化により、結晶内の転位密度や酸素不純物濃度が低減することが見出されたが、育成温度が高いほどフラックスの GaN 溶解度が増加し、育成に必要な窒素圧力は増加する。フラックスに印加可能な窒素圧力は装置限界により制限されるため、高温条件では、育成条件の低圧化が望まれる。そこで、本研究では、高温成長における必要窒素圧力の低圧化を目的に、フラックスに Li を微量添加した Na-Li 混合フラックスを検討した。

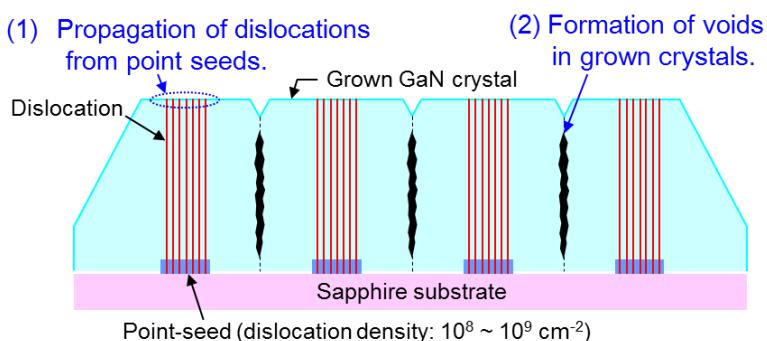


図 1.2 Na フラックス結合成長法の課題

1.4 本論文の構成

本論文は、本章および第 2 章から第 6 章までの本文、および付録である結晶評価方法の原理、謝辞、研究業績リストで構成されている。本文の構成および各章のつながりを図 1.3 に示す。

第 2 章では、Na フラックス法およびこれまでに研究された GaN 結晶成長技術について述べた。また、大口径かつ高品質な GaN 結晶の作製方法として有望な結合成長法における課題を示した。

第 3 章では、ポイントシード上成長における +c 面成長領域の低転位密度化を目的に、ポイントシード上に成長する結晶グレインの成長ハビット制御を検討した結果について述べる。

第 4 章では、結合成長法における結晶内ボイド形成の抑制を目的に、結合成長法におけるフラックス組成比依存性を調査した結果について述べる。

第 5 章では、高温成長における必要窒素圧力の低圧化を目的に、フラックスに Li を微量添加した育成系における育成温度依存性を調査した結果について述べる。

最後に、第 6 章において、本研究で得られた成果を総括するとともに、今後の課題および将来の展望について述べる。

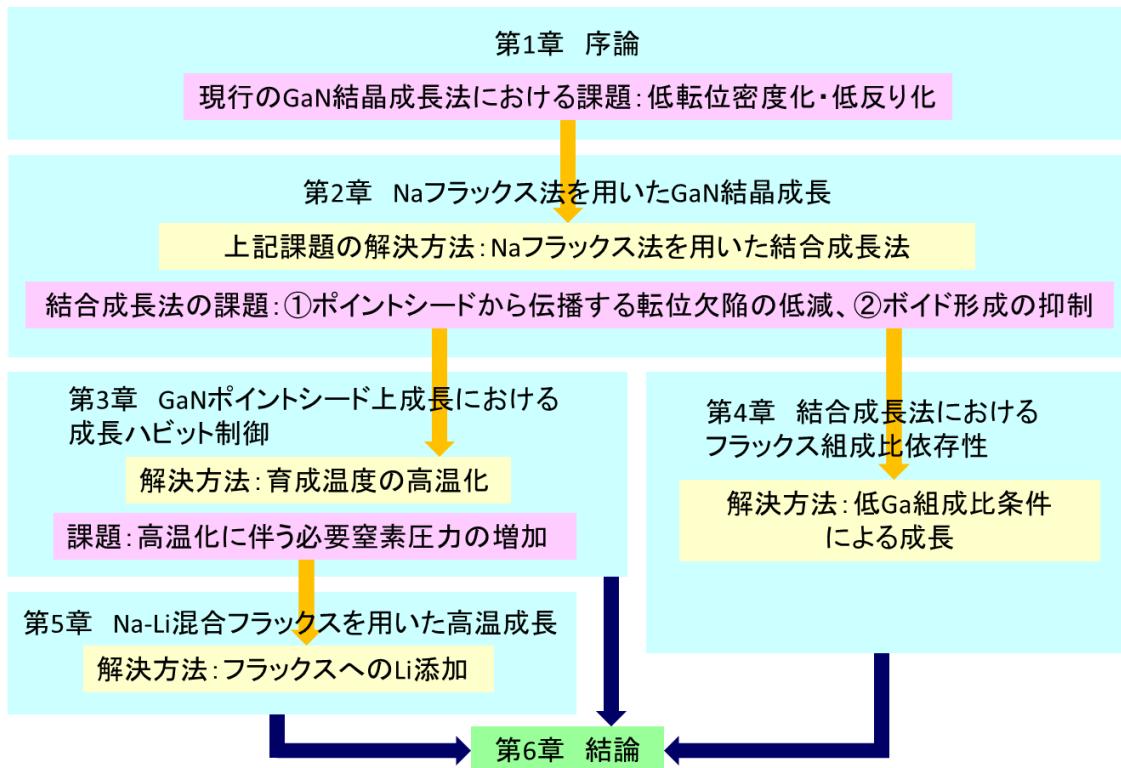


図 1.3 本論文の構成および各章のつながり

参考文献

- [1] 環境省編：平成 28 年度版 環境・循環型社会・生物多様性白書 (2016).
- [2] 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” 高橋清監修、森川出版 (2006).
- [3] 松波弘之編著：“半導体 SiC 技術と応用”、日刊工業 (2003).
- [4] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda: Appl. Phys. Lett. **48** (1986) 353.
- [5] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L2112.
- [6] F. A. Ponce, B. S. Krusor, J. S. Major Jr., W. E. Plano, and D. F. Welch: Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 410.
- [7] S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Crawford and D. A. Steigerwald: Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 1249.
- [8] K. Hiramatsu, T. Detchprohm and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 1528.
- [9] T. Kachi: Jpn. J. Appl. Phys. **53** (2014) 100210.
- [10] B. S. Simpkins, E. T. Yu, P. Walterreit, and J. S. Speck: J. Appl. Phys. **94** (2003) 1448.
- [11] M. Kuzuhara and H. Tokuda: IEEE Trans. Elec. Dev. **66** (2015) 405.
- [12] S. J. Rosner, E. C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, and H. I. Erikson: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 420.
- [13] T. Hino, S. Tomiya, T. Miyajima, K. Yanashima, S. Hashimoto, and M. Ikeda: Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 3421.
- [14] P. Perlin, G. Franssen, J. Szeszko, R. Czernecki, G. Targowski, M. Krysko, S. Grzanka, G. Nowak, E. Litwin-Staszewska, R. Piotrzkowski, M. Leszczynski, B. Lucznik, I. Grzegory, R. Jakiela, M. Albrecht and T. Suski: Phys. Stat. Sol. A **206** (2009) 1130.
- [15] K. Tachibana, H. Nago, and S. Nunoue: Phys. Stat. Sol. C **5** (2008) 2158.
- [16] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai and A. A. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 899.

- [17] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, T. Maeda: *J. Cryst. Growth* **221** (2000) 316.
- [18] Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, H. Sunakawa, K. Kobayashi, T. Ichihashi and A. Usui: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) L1.
- [19] M. K. Kelly, R. P. Vaudo, V. M. Phanse, L. Gorgens, O. Ambacher and M. Stutzmann: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L217.
- [20] M. J. Cich, R. I. Aldaz, A. Chakraborty, A. David, M. J. Grundmann, A. Tyagi, M. Zhang, F. M. Steranka, and M. R. Krames: *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 223509.
- [21] H. Ohta, N. Kaneda, F. Horikiri, Y. Narita, T. Yoshida, T. Mishima, and T. Nakamura: *IEEE Elec. Dev. Lett.* **36** (2015) 1180.
- [22] M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, S. Sarayama, and F. J. DiSalvo: *Cryst. Growth Des.* **1** (2001) 119.
- [23] M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 05FA06.
- [24] M. Imade, M. Imanishi, Y. Todoroki, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Murakami, H. Takazawa, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori: *Appl. Phys. Express* **7** (2014) 035503.
- [25] M. Imanishi, Y. Todoroki, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori: *J. Cryst. Growth* **427** (2015) 87.

第 2 章

Na フラックス法を用いた GaN 結晶成長

2.1 はじめに

第 1 章で述べたとおり、半導体産業の現在の主役は Si である。Si の融点は 1,414 °C であり、Si 結晶は融液成長により作製されている[1]。Si 結晶の代表的な成長方法である Czochralski 法では成長初期の小径領域において転位欠陥を大幅に低減するネッキング技術により、極めて低転位な結晶が得られている。また、長年の研究開発の結果、現在では直径 300 mm の大口径基板が量産されており、高品質かつ低価格な Si 基板が半導体産業を支えている。また、化合物半導体材料である GaAs の融点は 1,238 °C であり、GaAs 結晶も縦型ブリッジマン法などの融液成長法により合成されている[2]。

一方、GaN は大気圧下における高温環境では Ga と N₂ に分解し、融液が得られない[3]。そのため、GaN 結晶の作製方法として、気体原料から合成する気相成長法や、高圧環境下において融液・溶液中で合成する液相成長法が開発されている[4-28]。前者には、Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE) 法、Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) 法、Oxide Vapor Phase Epitaxy (OVPE) 法などが該当し[4-16]、後者には高圧合成法、アモノサーマル法、Na フラックス法などが該当する[16-29]。次節において、それぞれの結晶成長法の原理について述べる。

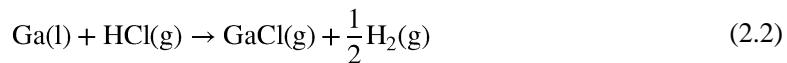
また、本研究は、Na フラックス法を用いた高品質 GaN 結晶の作製を目的としている。本章の後半では、Na フラックス法の原理および、この成長方法における複数の成長技術について述べる。

2.2 GaN 結晶成長技術とその原理

上述した通り、現在までに GaN 結晶の合成方法として下記のものが開発されている。各成長法の原理について、それぞれ述べる。

HVPE 法

この方法では、GaN 結晶は、式(2.1)に示すように、気体である塩化ガリウムとアンモニアから合成される[4]。塩化ガリウムは、式(2.2)に示すように、液体 Ga と塩化水素ガスを 800 °C 程度の温度で反応させることにより得られる。GaN 結晶成長は 1000~1100 °C の温度条件で行われる。

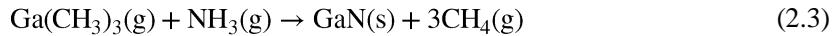


HVPE 法の特徴として速い成長速度が挙げられ、Yoshida らにより、塩化水素ガスを高速で流すことで 1.8 mm/h の高速成長を実現したことが報告されている[5]。また、Fujito らにより、5.8 mm の厚膜成長を実現したことが報告されており[6]、HVPE 法は、GaN ウェハの低価格化を念頭に入れた GaN 結晶のバルク化において有望な成長方法である。しかしながら、塩化水素ガスとアンモニアの反応により固体の副生成物である塩化アンモニウムが生成し、流路を狭窄するため、長時間成長が困難であるという課題がある。また、第 1 章で述べたように、現状ではサファイア基板などの異種基板上に成長を行う必要があり、下地基板との格子不整合や熱膨張係数の違いにより、育成した GaN 結晶内に多くの転位欠陥(密度 : $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) や大きな反り(曲率半径 : $\sim 10 \text{ m}$) が生じることが問題である[7]。

この方法では、成長する GaN 結晶の低転位化を目的に、ELO(Epitaxial Lateral Overgrowth) 法という転位低減技術が開発されている[8,9]。ELO 法とは、サファイア基板上に成長した GaN 薄膜表面に SiO_2 マスクを形成し、マスク開口部から GaN 結晶を選択的に成長させる方法である。この方法では、マスク開口部から成長した GaN 結晶は {10-11} 面や {11-22} 面などの斜め面でファセットされ、斜め面の成長により転位伝播が横方向に変化し、厚み方向に成長した結晶内部の転位低減が促進する。しかしながら、この方法を用いた場合でも、成長した GaN 結晶内には 10^6 cm^{-2} 以上の転位欠陥が残存している。

MOVPE 法

この方法では、GaN 結晶はトリメチルガリウム($\text{Ga(CH}_3)_3$)やトリエチルガリウム($\text{Ga(C}_2\text{H}_5)_3$)などの有機金属とアンモニアの反応により合成される[10]。 $\text{Ga(CH}_3)_3$ を原料に用いる場合の反応式を、式(2.3)に示す。



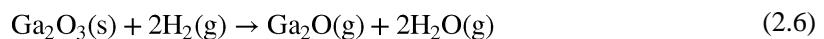
MOVPE 法は、低温バッファ層の導入による良質な GaN 結晶成長が実現し、GaN 結晶による pn 接合青色発光を世界で初めて実現に導いた成長方法である[11,12]。しかしながら、成長速度は数 $\mu\text{m/h}$ 程度と HVPE 法と比較して遅く、長尺成長は困難であると考えられる。また、MOVPE 法においても ELO 法の導入が研究されており、成長条件によって出現する成長面が変化することにより成長した GaN 結晶内の転位分布が変化し、低い場合で 10^6 cm^{-2} 台の結晶が得られたことが報告されている[13]。

OVPE 法

OVPE 法は、式(2.4)に示すように Ga_2O ガスとアンモニアの反応により GaN 結晶を合成する[14,15]。



Ga_2O ガスは、式(2.4)および式(2.5)に示した反応により、酸化ガリウム(Ga_2O_3)を炭素もしくは水素ガスにより還元して得られる[16,17]。



この方法では、HVPE 法と異なり塩化水素ガスを使用しないため、高品質な結晶成長が期待できる 1300°C 以上の高温成長が可能である。また、固体の副生成物が生じないため、原理的に長時間成長が可能である。成長速度は HVPE 法に次いで速く、Sumi により、 1350°C の成長において $400 \mu\text{m/h}$ の成長速度が得られたことが報告されている[16]。

高圧合成法

この方法では、 $1400\sim1500^\circ\text{C}$ に加熱した Ga 融液中に 1 GPa 程度の極めて高圧な窒素ガスを印加することにより窒素を溶解させ、Ga 融液中で GaN 結晶を合成する[17]。GaN が融液化するためには少なくとも 2000°C 、 6 GPa 以上の条件が必要であるため[18]、高圧合成法は GaN の融液成長ではなく、Ga をフラックスとしたセルフフラックス法である。

ポーランドの研究グループにより、この方法を用いて、転位密度が 10^2 cm^{-2} 以下の非常に高品質な GaN 結晶を作製したことが報告されている[19]。しかしながら、この方法における成長速度は $10 \mu\text{m/h}$ 程度と気相成長法と比較して遅く、得られる結晶サイズは 1 インチ程度にとどまっている[20]。

アモノサーマル法（安熱合成法）

この方法では、超臨界状態のアンモニア中に Ga を溶解させ、超臨界アンモニア内で GaN 結晶を合成する[21]。アンモニアを超臨界状態とするためには高圧雰囲気(100~240 MPa)が必要であり、GaN 結晶成長は高圧合成法と同様、耐圧容器（オートクレーブ）中で行われる。Ga 原料としては、Ga 金属もしくは GaN 結晶粉末が使用されており、超臨界アンモニア中における Ga 溶解度を向上させるため、鉱化剤 (NH_4Cl , NH_4F など)が使用されている[21,22]。成長は 400~550 °C 程度で行われる。

この方法により、転位密度が 10^3 cm^{-2} 台、曲率半径が 100 m 以上の高品質な 1 inch 基板が作製されたとの報告がある[23]。しかしながら、c 軸方向の成長速度は 1~10 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度と遅く、また、結晶中への不純物の取り込みが多いことが課題となっている[24]。

Na フラックス法

この方法では、Ga と Na の混合融液中に加圧により窒素を溶解させ、Ga-Na 混合融液中で GaN 結晶を合成する[25]。本手法は、東北大学の Yamane らにより考案されたものである[26]。基本的な成長原理は高圧合成法と同じであるが、Ga 融液に Na を添加することにより融液の窒素溶解度が大きく増加するため、高圧合成法と比較して、700~900 °C および印加窒素圧力 4 MPa 以下の低温・低圧環境において結晶成長が可能である。

この方法における +c 面の成長速度は 10~30 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度であり、気相成長法と比較しては遅いものの、液相成長法の中では比較的速い部類に入る。また、他の液相成長法と異なり、通常は温度が均一な液相中で結晶成長を行う。液相中において自然拡散による原料の均一化が期待できるため、成長装置の大型化による大口径化が容易であり、現在までに、4 inch の自立 GaN 結晶が作製されている[27]。また、+c 面における LPE 成長では、成長過程における自発的な転位低減により、 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ の低転位な GaN 結晶が得られており[28]、ポイントシード成長技術により、ほぼ転位フリーなバルク GaN 結晶が得られている[29]。上記の成長技術については後述する。

Na フラックス法を気相成長法と比較した場合、成長速度は遅い反面、転位欠陥の少ない高品質な GaN 結晶が得られやすいといえる。また、他の液相成長法と比較した場合、育成に必要な圧力が最も低く、成長装置の簡易化が実現しやすいためから、工業化において最も有利な成長技術であるといえる。

2.3 Na フラックス法を用いた GaN 結晶成長

2.3.1 Na フラックス法の原理

本研究は、Na フラックス法を用いた GaN 結晶成長に関するものである。以下に、Na フラックス法における成長メカニズムについて述べる。

図 2.1 に Na フラックス法における結晶成長過程の模式図を示す。Na フラックス法では、GaN 結晶が成長する過程として、

- (1) フラックス表面（気液界面）における N 原子の溶解・離脱（気液平衡）
- (2) フラックス中の結晶表面における Ga・N 原子の取り込み・溶解（固液平衡）

がある。過程(1)において、N 原子は平衡状態に達するまでフラックス中に溶解し、フラックス内を濃度拡散により移動する。そして、過程(2)において、Ga・N 原子が結晶表面に付着し、結晶に取り込まれる確率が、結晶表面からフラックス中に溶解する確率より高い場合、結晶は成長する。この場合、フラックスは過飽和な状態であるといえる。反対に、結晶への取り込みよりフラックスへの溶解が起こり易い場合、結晶は縮小し、この場合、フラックスは未飽和な状態であるといえる。フラックス中における GaN 成長の過飽和度は、フラックスの温度やフラックスに印加する窒素圧力、またフラックス組成（Ga と Na の割合）などにより変化する。次項において、フラックスの過飽和度の定義について述べる。

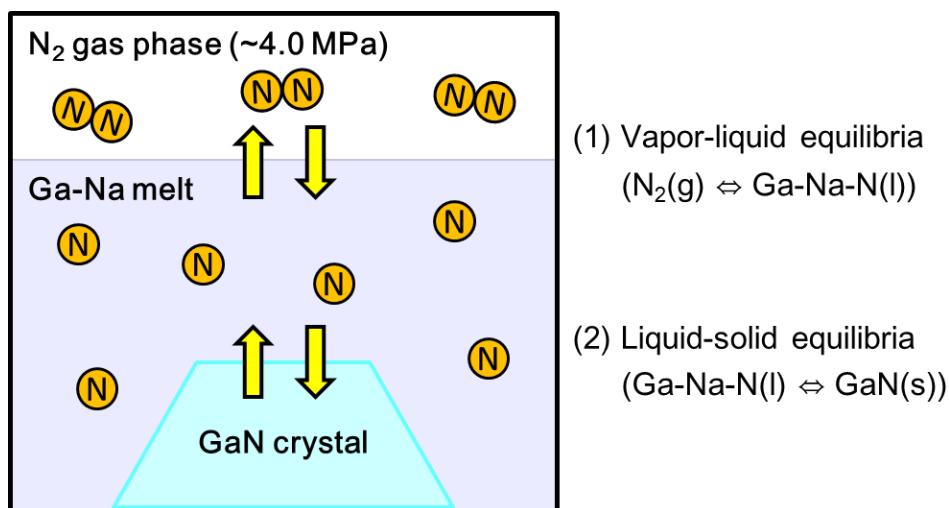


図 2.1 Na フラックス法における結晶成長過程の模式図

2.3.2 Na フラックス法における過飽和度の定義

フラックスの過飽和度については Morishita により詳細に調査されており[30]、本研究においてもその定義および実験値に基づき議論を行う。Morishita は、フラックスの過飽和度を、フラックスの GaN 結晶の溶解度および窒素溶解度から導出した。図 2.2 に、GaN 溶解度のフラックス温度依存性および窒素溶解度の窒素圧力依存性の概略図をそれぞれ示す。GaN 溶解度は、密封容器内に GaN 結晶およびフラックスを封入して加熱し、GaN 結晶の重量変化より得られた値である。フラックスの窒素溶解度については、金属融液中に溶ける気体の量を与えるシーベルト則に従い、印加した窒素圧力の平方根に比例するとしている[31]。溶解度曲線は、各印加圧力条件における GaN 結晶の成長の可否から推定されている。それぞれの実験値は、第 3 章の図 3.16 に示す。

GaN 溶解度実験より、フラックス中の N 原子の mol 濃度は Ga 原子と比較して極めて小さいことが明らかとなった。従って、等しい mol 数の GaN 分子および N 原子がフラックスに溶解した場合、フラックス中の窒素濃度は等しいと近似でき、GaN 溶解度と窒素溶解度は近似的に等しいと見なせる。図 2.2 において、ある温度 T におけるフラックスの GaN 溶解度が S であり、 S と等しい GaN (窒素) 溶解度を実現できる印加窒素圧力を P とした場合、 P より大きな圧力 P_1 を印加することにより、フラックス中の GaN 溶解量は S より大きな値 S_1 を実現できる。この場合におけるフラックスの過飽和度 σ を式(2.6)と定義する。

$$\sigma = \frac{S_1 - S}{S} \quad (2.6)$$

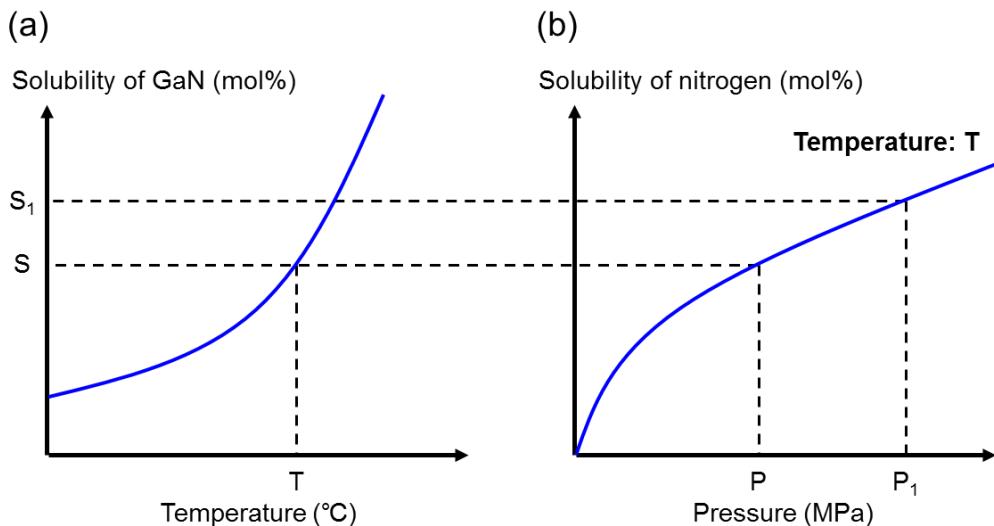


図 2.2 (a)GaN 溶解度のフラックス温度依存性および
(b)窒素溶解度の窒素圧力依存性の概略図

2.3.3 Na の効果

上述したとおり、Ga 融液に Na を加えることにより、融液の窒素溶解度が飛躍的に増加する。しかしながら、Na 融液の窒素溶解度は Ga 融液以上に低いことが報告されており [32,33]、Na 単体の窒素溶解度がとりわけ高いわけではない。

Kawahara らは、第一原理計算によりフラックス中における各原子の結合状態について、次のように報告している[34,35]。Ga 融液では、Ga 原子同士の結びつきが強く、Ga と N の結合は弱い（図 2.3(a)）。一方、Na リッチな Ga-Na 融液では、Na により Ga 原子が分断されたことにより、孤立した Ga 原子と N 原子間に強い結合が生じるようになり、その結果、融液の窒素溶解度が増加する（図 2.3(b)）。また、Na 原子は N 原子とほとんど結びつきを持たないため、Na 融液における窒素溶解度は極めて低い（図 2.3(c)）。

また、Bush らは、高温の Na により窒素が還元されることを報告している[36]。Yamane らは、Na から窒素分子に電子が移動することにより窒素分子の結合が弱まり、このことがフラックスへの窒素溶解を促進している可能性を指摘している[37]。

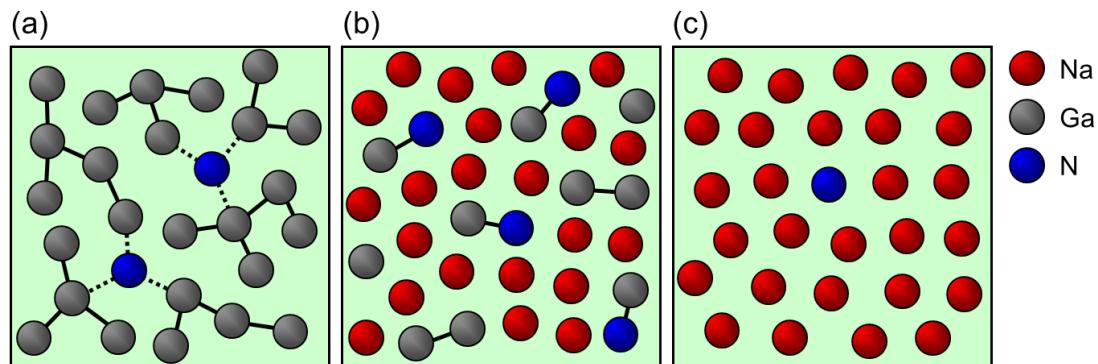


図 2.3 (a)Ga、(b)Ga-Na 混合、(c)Na 融液中における各原子間の結合の模式図

2.4 Na フラックス法における大口径・低転位化技術

2.4.1 Na フラックス法を用いた LPE 成長

Na フラックス法を用いた GaN 結晶成長では、同方法が発見されてから暫くの間、自然核発生による GaN 結晶成長が研究対象であった。しかしながら、この方法ではフラックス内における核発生を制御することは困難であり、同時に微小な GaN 結晶が大量に合成された[38,39]。そのため、最大で 5 mm 程度の GaN 結晶しか得られず、大口径な基板を切り出せる大型の GaN 結晶の作製は実現しなかった。

そこで、Kawamura は、予めフラックス内に種となる GaN テンプレート基板を用意しておき、GaN テンプレート基板上に選択的に GaN 結晶を成長させる LPE(Liquid Phase Epitaxy) 成長を提案した[38]。その結果、GaN テンプレート基板と同程度のサイズで転位密度が数桁低い GaN 単結晶が得られるようになり、合成可能な GaN 結晶の大きさが飛躍的に増大した。LPE 成長に関しては、坩堝壁において不均一核発生した GaN 結晶により LPE 成長が妨げられるという課題があった。この課題に対しては、Kawamura らによりフラックス中に微量(0.5 mol%程度) の炭素片を添加することにより、坩堝壁における不均一核発生を抑制できることが見出され、炭素片を微量添加したフラックスによる LPE 成長により、成長膜厚 3 mm の 2 inch-GaN 結晶の作製が実現した[40]。

+c 面における LPE 成長では、転位密度が $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ の高転位密度な GaN 結晶基板上に成長させた場合であっても、成長した GaN 結晶の+c 面における転位密度が $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ にまで低減し得ることが分かった[28]。Kawamura らにより、成長中の表面モルフォロジー変化や、透過電子顕微鏡などで転位伝播挙動が調べられ、以下に述べる転位低減モデルが提案された(図 2.4)。転位低減は主に二つの過程により起こる。成長前にテンプレート GaN 結晶の表面がメルトバックにより荒らされたことにより、成長初期では主に{10-11}面でファセットされた微小 GaN グレインが形成する。そして、{10-11}面の成長により転位伝播が横方向に変化することにより、 10^6 cm^{-2} 台まで低減する。{10-11}面の出現により転位伝播方向が変化することは、上述した ELO 法と同様であるが、ELO 法では成長前に SiO_2 マスクを形成する必要があるのに対し、Na フラックス法における LPE 成長では事前の加工を必要とせず、自発的に転位低減が起こる。そして、成長中期以降は、成長面に存在するバンチングステップの進行により転位欠陥の集束が起こり、転位密度は更に減少する。その後の調査により、バンチングステップが進行する際、バンチングステップの下部にボイドが形成され得ることが分かり、Imanishi により、ステップ境界で形成されたボイドにより転位欠陥が終端している可能性が指摘されている[41]。

上述した通り、LPE 成長法により低転位密度かつ大口径な GaN 結晶の作製が実現した。しかしながら、サファイア基板上に気相成長法により形成された GaN 薄膜上に育成した場合、成長後の冷却過程において、GaN 結晶とサファイア基板との熱膨張係数が異なるため、育成した GaN 結晶内に無数のクラックが発生する課題が生じた。また、テンプレート基板

として、自立 GaN 結晶基板を用いた場合では、成長後の冷却過程におけるクラックの発生は抑制されたものの、自立 GaN 結晶基板に元々ある反りが育成した結晶に引き継がれる課題が生じた。市販されている自立 GaN 結晶基板には、曲率半径が 10 m 以下の大さな反りが内包されているため、現状では LPE 成長でも低反りな GaN 結晶の作製は困難である。

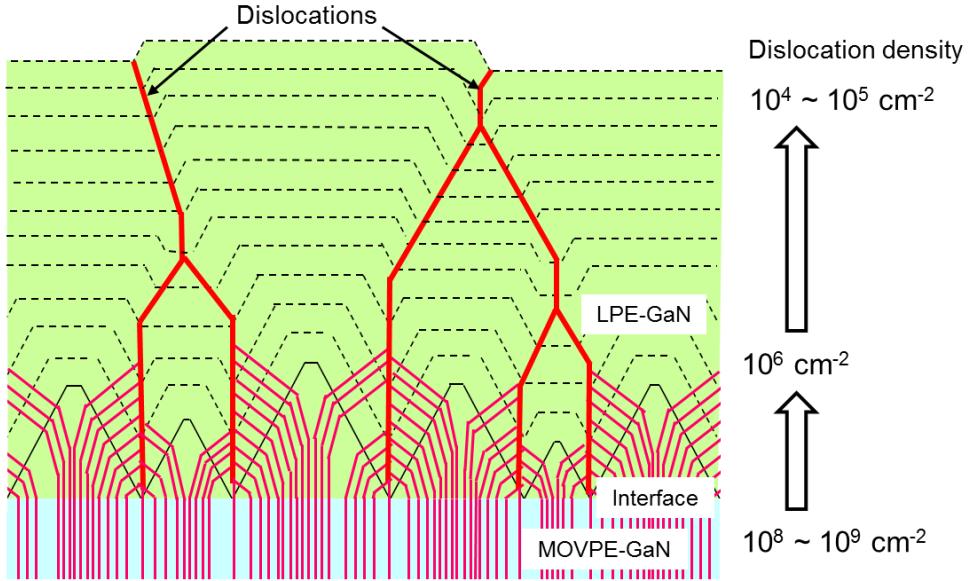


図 2.4 LPE 成長における転位低減メカニズムの模式図[28]

2.4.2 ポイントシード法

これまでの自立 GaN 結晶基板上の Na フラックス法を用いた LPE 成長では、上述したとおり成長過程において自発的な転位低減が起こり得るが、結晶内に反りが内包される。一方で、自然核発生により得られる GaN 結晶は下地結晶の影響を受けないため、転位欠陥や反りのない高品質な GaN 結晶の作製が期待できるが、上述したとおり、Na フラックス法における自然核発生の制御は困難である。

そこで、Imade らは微小な GaN 結晶（ポイントシード）を選択的に成長させることにより、高品質かつ大型のバルク GaN 結晶の作製を検討した[29]。ポイントシードは、図 2.5 に示すようにテンプレート基板に孔の空いたサファイアマスクを被せることにより形成され、ポイントシード成長ではサファイア孔から六角錐台形の GaN 結晶が成長する。カソードルミネッセンス(CL)評価において、サファイア孔から成長した GaN 結晶には転位欠陥がほとんど観察されなかった。また、初期の成長過程を調査するために成長初期に育成を完

了させた実験において、サファイア孔内の中心領域に六角錐形の結晶グレインが形成されており、初期の成長層を覆うように成長している様子が観察された。Imade らは、テンプレート基板の GaN 薄膜から初期成長層に伝播した転位のほとんどが、サファイア孔の側壁や、六角錐形グレインとの間に形成されたボイドにおいて終端された結果、サファイア孔から転位欠陥が比較的少ない GaN 結晶が成長したと考察している（図 2.6）。

また、380 h の長時間成長により、底面の六角形の頂点間の距離が約 20 mm の錐状 GaN 結晶の作製が実現している[42]。

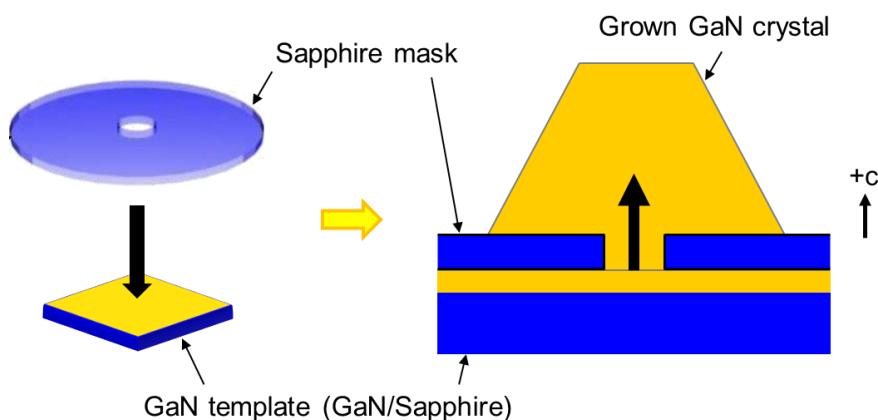


図 2.5 サファイアマスクを用いたポイントシード成長の模式図[29]

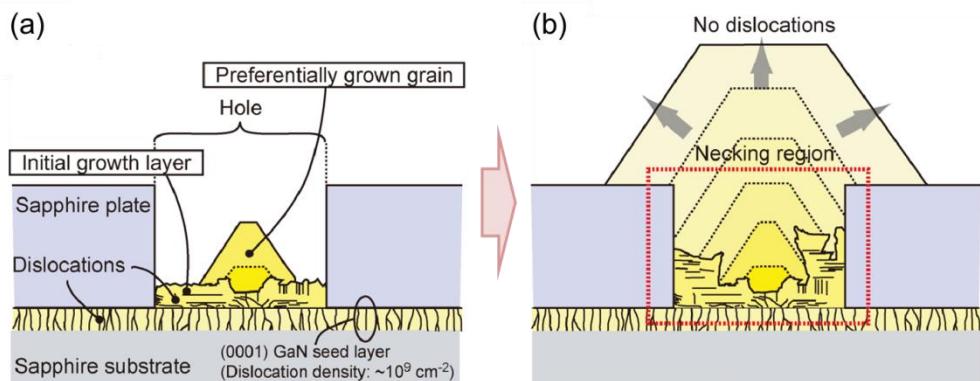


図 2.6 サファイアマスクを用いたポイントシード成長における転位低減の模式図[29]

また、ポイントシードの他の作製方法として、サファイア基板上に GaN 薄膜が形成された結晶基板に対し、種となる一部を除いた不要な GaN 薄膜を、ピロリン酸により除去することで、サファイア基板上に微小な GaN 結晶を形成する方法が開発された[41]。この方法により形成したポイントシードを、上述したマスク型ポイントシードと区別するため、メサ型ポイントシードと表現する。

Imanishi らは、直径が 250~1000 μm のメサ型ポイントシード上における GaN 結晶成長を行い、ポイントシード直上の+c 面成長領域における転位密度が、ポイントシード上に成長した結晶の成長ハビット変化に強く依存することを報告している[43]。図 2.7 に、報告された成長ハビット変化と転位伝播の関係性を示した模式図、および NaOH-KOH 混合融液によるエッチングにより転位箇所に形成されたエッチピットを観察した表面 SEM 像を示す。成長過程において、成長ハビットが六角錐台形を保ちながら成長した場合、ポイントシードから伝播した転位は+c 面成長領域内を伝播し、+c 面成長領域は転位密度が 10^6 cm^{-2} 以上の高転位密度領域となる（図 2.7(a)）。それに対して、成長ハビットが六角錐台形から六角錐形に変化する際、つまり+c 面が一度消失する際、+c 面成長領域における転位は大幅に低減し得る（図 2.7(b)）。Imanishi らにより、この成長ハビット変化により+c 面成長領域における転位欠陥が一つにまで減少した事例が報告されている。このように、メサ型ポイントシード上成長では、六角錐形への成長ハビット変化により、ポイントシード直上の+c 面成長領域における転位低減が可能であり、この事象は、結合成長法により低転位な GaN 結晶を作製する上で極めて重要である。

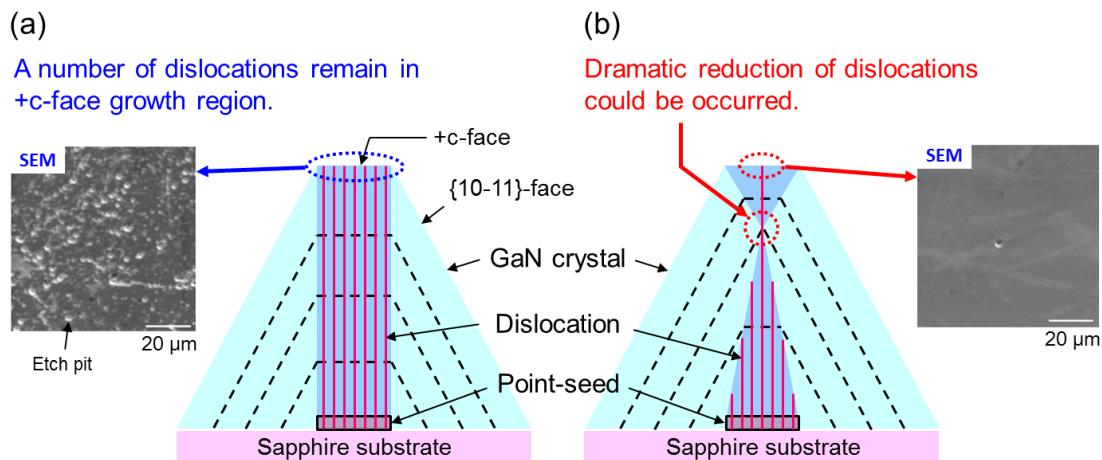


図 2.7 メサ型ポイントシード上成長における成長ハビット変化と +c 面成長領域における転位伝播の関係[43]

2.5 Na フラックス結合成長法の概要とその課題

2.5.1 Na フラックス結合成長法の概要

前節において、ポイントシード上成長により、転位欠陥が比較的少ない高品質な GaN 結晶が成長し得ることを示した。しかしながら、300 h を超える成長においても成長した結晶の大きさは 20 mm 程度であり、2 inch 以上の大口径な GaN 結晶の作製には非常に長い時間を必要とする。

この課題に対し、Imade らにより Na フラックス結合成長法が提案された[44,45]。結合成長法とは、図 2.8 に示すとおり、サファイア基板上に配置された複数のポイントシードを同時に成長し、成長過程においてそれらを合一化させる方法である。結合成長法により得られた 2inch-GaN 結晶の光学写真を図 2.9 に示す。この方法では、上述した LPE 成長と同様、サファイア基板と同程度の大きさの GaN 結晶が得られるため、ポイントシード法と比較して短時間で大口径な GaN 結晶の作製が可能である。また、サファイア基板と GaN 結晶の接觸面積が小さいため、成長後の冷却過程において、GaN 結晶がサファイア基板から自然剥離することが可能であり、低反りな GaN 結晶の作製が期待できる。マスク型ポイントシードを用いた結合成長では、テンプレート基板の反りが成長した結晶に引き継がれ、低反りな結晶は得られなかつたが、メサ型ポイントシードを用いた結合成長法では、曲率半径が 100 m 以上の極めて低反りな 2 inch-GaN 結晶が得られた[41,45]。このことから、Na フラックス結合成長法ではメサ型ポイントシードが使用されるようになり、本論文においてもメサ型ポイントシード基板上への成長を研究対象としている。以下においてポイントシードと記載した場合、メサ型ポイントシードのことを指す。

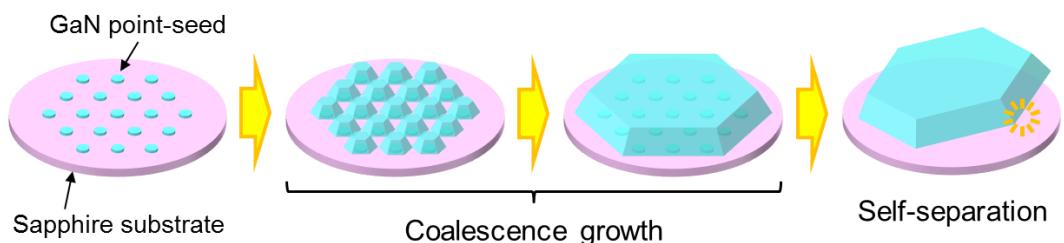


図 2.8 Na フラックス結合成長法の概略図

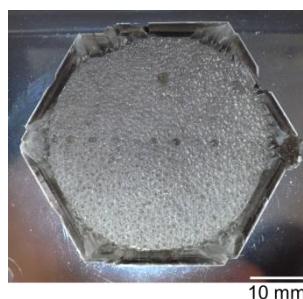


図 2.9 結合成長法により得られた 2inch-GaN 結晶の光学写真

2.5.2 結合成長法における結合方位依存性

結合成長法を用いた GaN 結晶成長における研究では、ポイントシードの配置パターンとして、主に、隣接するポイントシードから成長した GaN 結晶が m 軸方向に接合するパターン（図 2.10(a)）と、 a 軸方向に接合するパターン（図 2.10(b)）が検討された。各ポイントシード上には、主に $+c$ 面および $\{10-11\}$ 面によりファセットされた六角錐台形の GaN 結晶が成長する。 m 軸接合成長では、隣接する GaN 結晶グレインが接合する際、それぞれ一つの $\{10-11\}$ 面が接する。一方、 a 軸接合成長では、隣接する六角錐台形グレインの頂点から接するように接合するため、それぞれ二つの $\{10-11\}$ 面が接する。

m 軸接合成長と a 軸接合成長における主な違いは、隣接するグレインの接合領域における転位密度および形成され得るボイドの位置である。グレイン接合領域における転位密度については Imanishi により調査されており、 m 軸接合成長では $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 台であるのに対し（図 2.11(a)）、 a 軸接合成長では $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 台であり（図 2.11(b)）、 a 軸接合成長の方が一桁程度低い[41]。従って、 a 軸接合成長の方が、より低転位密度な GaN 結晶の成長が期待できる。結晶内に形成され得るボイド位置については後述する。

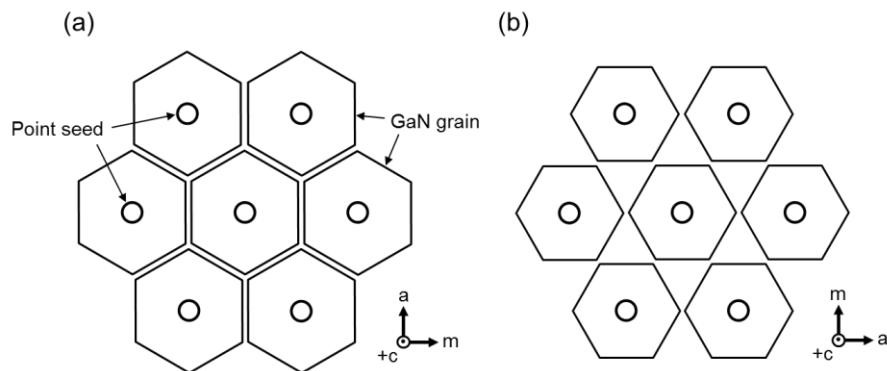


図 2.10 (a) m 軸接合パターンおよび(b) a 軸接合パターンの模式図

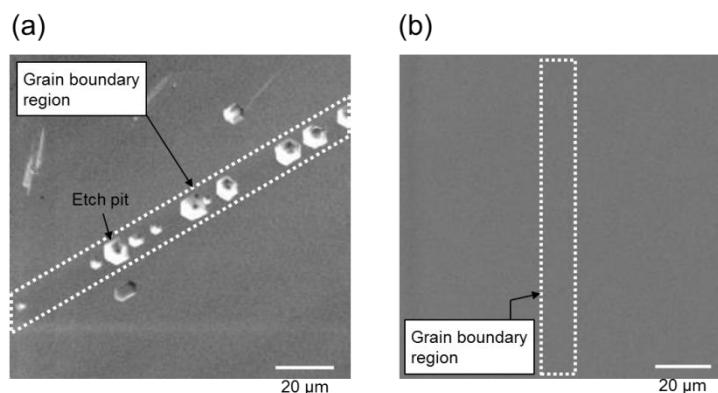


図 2.11 (a) m 軸接合成長および(b) a 軸接合成長により得られた GaN 結晶における NaOH-KOH 混合融液によるエッティング後の接合領域付近の $+c$ 面表面 SEM 像[41]

2.5.3 結合成長法における課題

上述したとおり、結合成長法は大口径かつ低反りな GaN 結晶の作製が期待できる成長技術である。しかしながら、第 1 章で述べたとおり、結合成長法には図 2.12 に示す二つの課題が存在する。

一つ目の課題は、ポイントシードから伝播する転位欠陥である。ポイントシードは、サファイア基板上に形成された GaN 薄膜を加工して作製されているため、ポイントシード内に多数の転位が存在する（転位密度： $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ）。そして、それらの転位は、ポイントシード上に成長した GaN 結晶グレインの、主に+c 面成長領域に伝播される。従って、ポイントシード直上の+c 面成長領域は高転位密度領域になりやすい。高性能なデバイス作製において必要な低転位 GaN 結晶を作製するためには、+c 面成長領域における転位低減が必要である。

前述したとおり、ポイントシード上成長における+c 面成長領域の転位密度は、GaN 結晶の成長ハビットに強く依存し、成長ハビットが六角錐形に変化する際、大幅な転位低減が起こり得る。従って、結合成長法において低転位な GaN 結晶を作製するためには、各ポイントシードから成長する結晶グレインの成長ハビットを、成長過程において六角錐形に変化させる必要がある。また、六角錐形へのハビット変化を成長の早い時期に行なうことが出来れば、転位低減までに必要な成長膜厚が薄く済み、転位欠陥の少ない高品質な領域を多く得られる。しかしながら、どのような成長環境で育成すれば六角錐形へのハビット変化が促進されるかは不明であり、意図的に成長ハビットを変化させ転位低減を行うことは実現していなかった。そこで、本研究では、異なる成長温度や窒素圧力、フラックス組成比条件における成長ハビット変化を調査することにより、ポイントシード上成長における成長ハビット制御方法の確立を目指した。成長ハビット変化に関する実験結果および考察は、第 3 章および第 4 章で述べる。

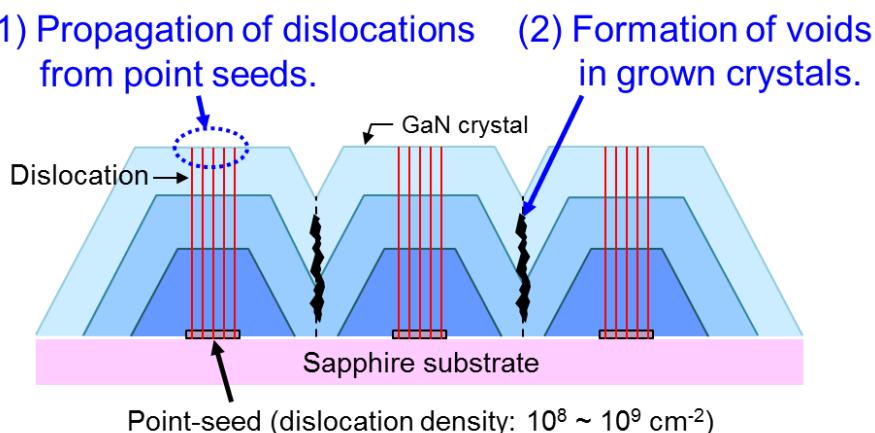


図 2.12 結合成長法における課題

二つ目の課題は、結晶内におけるボイド形成である。結合成長法では、主に、近隣のポイントシードから成長した GaN 結晶の接合界面において、ボイドが形成され得ることが明らかとなった。m 軸接合成長と a 軸接合成長では形成されるボイドの位置が異なっており、図 2.13 に示した研磨加工後の+*c* 面表面 SEM 像から分かるとおり、m 軸接合成長では隣接する結晶グレインの接合領域に、a 軸接合成長では三つのグレインの接合中心領域にそれぞれボイドが形成されやすい傾向がある。グレイン接合領域に形成されたボイドは、接合領域における結晶強度が弱まる要因となり、成長後の冷却過程において、結晶内に微小クラックが生じる原因と成り得る。また、ボイドを含有する結晶から基板を切り出した場合、基板の表面にボイドが露出する可能性がある。ボイド上にデバイス作製は行えないもの、基板表面のボイドは、基板の利用可能な面積を低下させる。また、HVPE 法など他の成長方法による長尺成長を考慮した場合、基板表面のボイドはピット形成の起点になるなど、成長へ悪影響を与える可能性がある。以上より、結合成長法の実用化において、育成結晶内におけるボイド形成の抑制は重要であると考えられる。

本研究では、フラックス組成比を変化させることにより、結晶内におけるボイド形成の抑制を検討した。この検討における実験結果や得られた知見については、第 4 章で述べる。

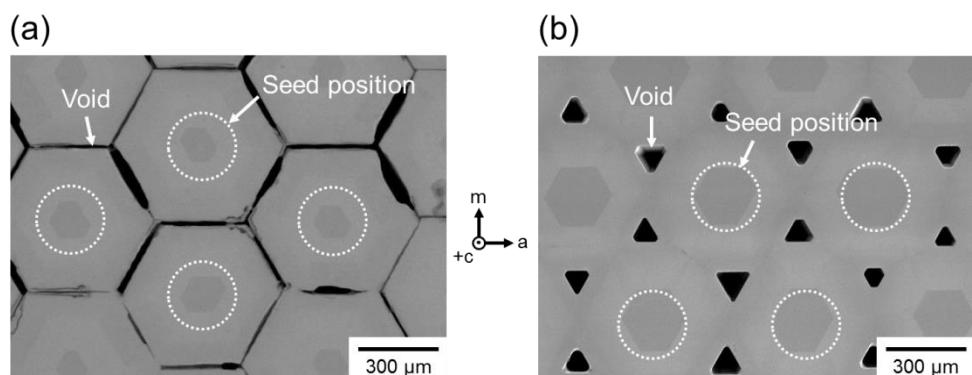


図 2.13 (a)m 軸接合成長および(b)a 軸接合成長により得られた GaN 結晶における研磨加工後の+*c* 面表面 SEM 像

2.6 まとめ

本章の前半では、現在までに開発された様々な GaN 結晶の作製方法について述べた。本研究対象である Na フラックス法は、気相成長法と比較して成長速度が遅い反面、転位密度の低い高品質な結晶が得られることを示した。また、Na フラックス法と他の液相成長法を比較した場合、育成に必要な圧力が最も低く、成長装置の簡易化において有利であることを述べた。

本章の後半では、Na フラックス法の原理、および様々な成長技術について述べた。本研究対象である結合成長法により、大口径かつ低反りな GaN 結晶の作製が実現可能であることを述べた。

また、結合成長法の課題として、ポイントシード直上の+c 面成長領域における転位低減、および結晶内におけるボイド形成の抑制を挙げた。+c 面成長領域における転位低減のための成長ハビット制御については第 3 章で、結晶内ボイド形成の抑制については第 4 章でそれぞれ述べる。

参考文献

- [1] W. C. Dash: *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 459.
- [2] T. Kawase, M. Tatsumi, M. Fukuzawa, and M. Yamada: *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **27** (2004) 353.
- [3] S. Porowski, I. Grzegory: *J. Cryst. Growth* **178** (1997) 174.
- [4] K. Naniwae, S. Itoh, H. Amano, K. Itoh, K. Hiramatsu and I. Akasaki: *J. Cryst. Growth* **99** (1990) 381.
- [5] T. Yoshida, Y. Oshima, K. Watanabe, T. Tsuchiya, and T. Mishima: *Phys. Stat. Sol. C* **8** (2011) 2110.
- [6] K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita, and S. Nagao: *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 3011.
- [7] T. Paskova and K. R. Evans: *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **15** (2009) 1041.
- [8] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai and A. A. Yamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 899.
- [9] A. Usui, T. Matsueda, H. Goto, H. Sunakawa, Y. Fujiyama, Y. Ishihara, A. Okada, S. Shoji, A. A. Yamaguchi, H. Nishihara, H. Shinohara, H. Goto, and J. Mizuno: *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 08JB02.
- [10] O. Schon, B. Schineller, M. Heuken, R. Beccard: *J. Cryst. Growth* **189/190** (1998) 335.
- [11] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L2112.
- [12] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda: *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 353.
- [13] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, T. Maeda: *J. Cryst. Growth* **221** (2000) 316.
- [14] A. Miura, S. Shimada, T. Sekiguchi: *J. Cryst. Growth* **299** (2007) 22.
- [15] M. Imade, H. Kishimoto, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki, Y. Mori: *J. Cryst. Growth* **312** (2010) 676.
- [16] 隅智亮：大阪大学大学院工学研究科 博士論文 (2015).

- [17] M. Bockowski, P. Strak, I. Grzegory, B. Lucznik, S. Porowski: *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 3924.
- [18] W. Utsumi, H. Saitoh, H. Kaneko, T. Watanuki, K. Aoki, O. Shimomura: *Nat. Mater.* **2** (2003) 735.
- [19] S. Porowski, I. Grzegory: *J. Cryst. Growth* **178** (1997) 174.
- [20] M. Bockowski, I. Grzegory, B. Lucznik, T. Sochacki, M. Krysko, P. Strak, I. Dziecielewski, E. L. Staszewska, and S. Porowski: *Phys. Status Solidi A* **7** (2011) 1507.
- [21] K. Yoshida, K. Aoki, T. Fukuda: *J. Cryst. Growth* **393** (2014) 93.
- [22] Q. Bao, M. Saito, K. Hazu, K. Furusawa, Y. Kagamitani, R. Kayano, D. Tomida, K. Qiao, T. Ishiguro, C. Yokoyama, and S. F. Chichibu: *Cryst. Growth Des.* **13** (2013) 4158.
- [23] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, H. Hayashi: *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 3015.
- [24] S. Pimputkar, S. Suihkonen, M. Imade, Y. Mori, J. S. Speck, S. Nakamura: *J. Cryst. Growth* **432** (2015) 49.
- [25] M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, S. Sarayama, and F. J. DiSalvo: *Cryst. Growth Des.* **1** (2001) 119.
- [26] H. Yamane, M. Shimada, S. J. Clarke, and F. J. DiSalvo: *Chem. Mater.* **9** (1997) 413.
- [27] X. Ke, W. Jian-Feng, and R. Guo-Qiang: *Chin. Phys. B* **24** (2015) 066105.
- [28] F. Kawamura, M. Tanpo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka, T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 3019.
- [29] M. Imade, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori: *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 3799.
- [30] 森下昌紀：大阪大学大学院工学研究科 博士論文 (2007).
- [31] 日本金属学会編：金属便覧改訂4版 (1982).

- [32] R. A. Logan and C. D. Thurmond: *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 1727.
- [33] P. Hubberstey: in *Proceedings of the International Conference on Liquid Alkali Metals* (1973) 15.
- [34] M. Kawahara, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, S. Yanagisawa, and Y. Morikawa: *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 066106.
- [35] M. Kawahara, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, S. Yanagisawa, Y. Morikawa: *J. Cryst. Growth* **303** (2007) 34.
- [36] T. L. Bush, D. O. Hayward, T. S. Jones: *Surf. Sci.* **313** (1994) 179.
- [37] H. Yamane, D. Kinno, M. Shimada, T. Sekiguchi and F. J. DiSalvo: *J. Mater. Sci* **35** (2000) 801.
- [38] M. Onda, T. Iwahashi, M. Okamoto, Y. K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **237-239** (2002) 2112.
- [39] M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, S. Sarayama, and F. J. DiSalvo: *Cryst. Growth Des.* **1** (2001) 119.
- [40] F. Kawamura, T. Iwahashi, K. Omae, M. Morishita, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) L4.
- [41] 今西正幸：大阪大学大学院工学研究科 博士論文 (2016).
- [42] Y. Mori, M. Imade, K. Murakami, H. Takazawa, H. Imabayashi, Y. Todoroki, K. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **350** (2012) 72.
- [43] M. Imanishi, Y. Todoroki, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori: *J. Cryst. Growth* **427** (2015) 87.
- [44] M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 05FA06.
- [45] M. Imade, M. Imanishi, Y. Todoroki, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Murakami, H. Takazawa, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori: *Appl. Phys. Express* **7** (2014) 035503.

第 3 章

GaN ポイントシード上成長における成長ハビット制御

3.1 はじめに

第 2 章で述べたとおり、ポイントシード上における GaN 結晶成長では、成長ハビットが六角錐台形から六角錐形に変化する際、つまり +c 面が一度消失する際、ポイントシード直上の +c 面成長領域における転位欠陥の大幅な減少が起こり得る。従って、単点ポイントシード上成長や、複数のポイントシードから成長した結晶を合一化させる結合成長法において低転位な結晶を作製するためには、成長過程におけるハビット制御が必要である。

Na フラックス法における成長ハビットについては、Yamane らにより自然核発生で得られた結晶において成長温度やフラックスへの印加窒素圧力により成長ハビットが変化することが報告されている[1]。そこで、本研究ではポイントシード上に異なる温度条件や印加窒素圧力条件で育成を行い、成長条件と成長ハビット変化の関係性について調査した。本章では、その結果および成長ハビット変化の本質的要因についての考察を述べる。

3.2 GaN 結晶成長方法

本研究で用いた GaN 結晶成長装置について述べる。図 3.1 に結晶成長装置の外観写真を、図 3.2 に模式図をそれぞれ示す。結晶成長装置は、主に、電気炉、ステンレス配管、窒素ボンベ、レギュレータ、真空ポンプで構成されている。電気炉によりステンレス配管内に封入されたセラミック製の坩堝内のフラックスを加熱し、この状態でフラックスに窒素圧力を印加することにより、窒素がフラックス内に溶解し、過飽和状態のフラックスが実現できる。GaN 結晶はこの過飽和状態のフラックス中で起こる。また、あらかじめフラックス内に GaN 結晶を入れておくことにより、この GaN 結晶を選択的に成長させることが可能である。本論文では、この役割を果たす GaN 結晶を種結晶と表現し、板状のそれを種結晶基板と表現する。また、種結晶の役割を果たす複数のポイントシードが配置されたサファイア基板をポイントシード基板と表現する。

以下に、結晶成長装置を用いた GaN 結晶成長方法を記す。また、図 3.3 に本研究で用いた標準的な育成プログラムを示す。



図 3.1 結晶成長装置の外観写真

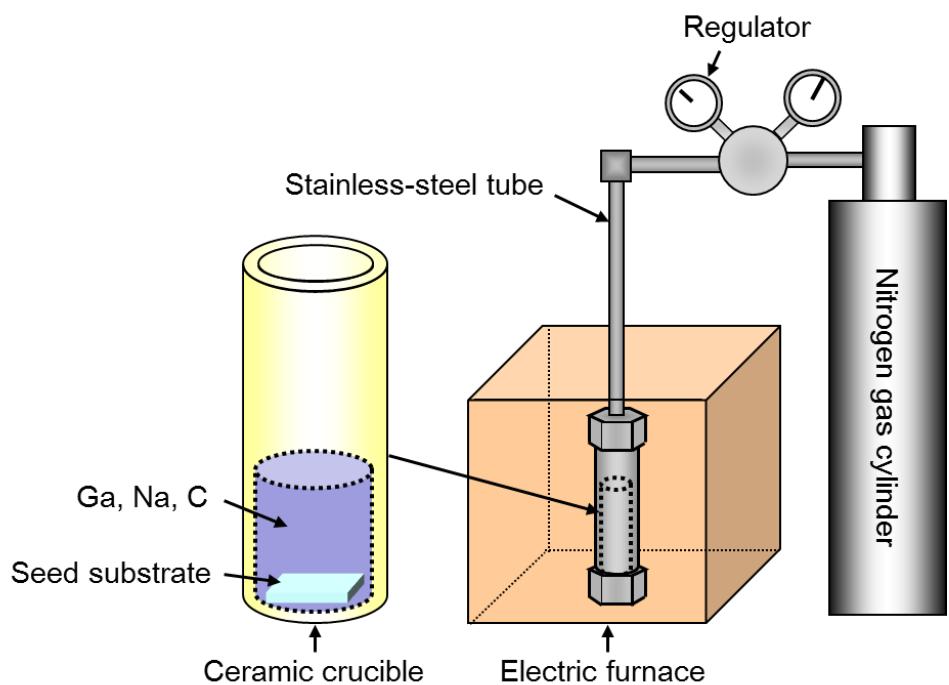


図 3.2 結晶成長装置の模式図

結晶成長装置による GaN 結晶作製方法

- ① アルゴンガス雰囲気のグローブボックス内で、セラミック製の坩堝（内径：17 mm、高さ：25~50 mm）内に種結晶基板および金属ガリウム（純度：6N）、金属ナトリウム（純度：4N）、炭素片（純度：6N）を入れ、これを直径 1 インチのステンレス配管内に封入する。
- ② ステンレス配管をグローブボックスから取り出し、窒素ボンベと連結されたレギュレータに接続する。
- ③ 真空ポンプを用いてステンレス配管内を真空ページしたのち、ステンレス配管内に窒素ガスを加圧する。
- ④ 電気炉により約 1 時間かけてステンレス配管内を育成温度 T まで加熱する。
- ⑤ 升温終了後、ステンレス配管内が所定の印加窒素圧力 P になるよう、レギュレータを調節する。
- ⑥ 育成期間中、ステンレス配管内を所定の温度および窒素圧力で保持する。
- ⑦ 育成期間終了時間 t に到達後、ステンレス配管を約 10 時間かけて室温まで徐冷する。
- ⑧ 坩堝内の Na をエタノールで処理し、育成した結晶を坩堝内から回収する。

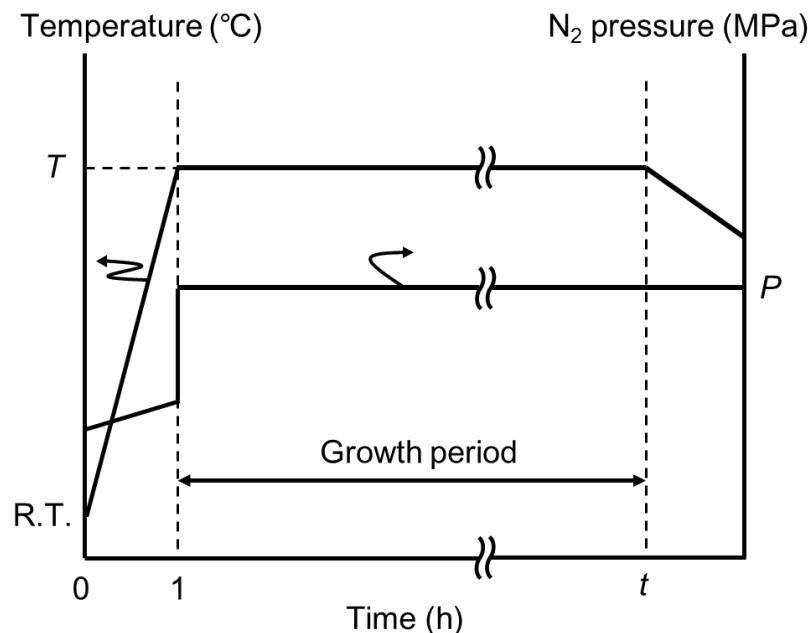


図 3.3 育成プログラム

3.3 成長ハビット変化の育成温度依存性

3.3.1 育成条件および育成結果

ポイントシード上成長における育成温度と成長ハビット変化の関係性を評価するため、ポイントシード基板を種結晶基板として、850~890 °C の温度条件で育成を行った。図 3.4 にポイントシード基板の表面 SEM 像および基板パターンの模式図を示す。この実験で用いたポイントシードの直径は 250 μm、隣接するポイントシードの中心間の距離は 550 μm である。育成条件の詳細を表 3.1 に示す。

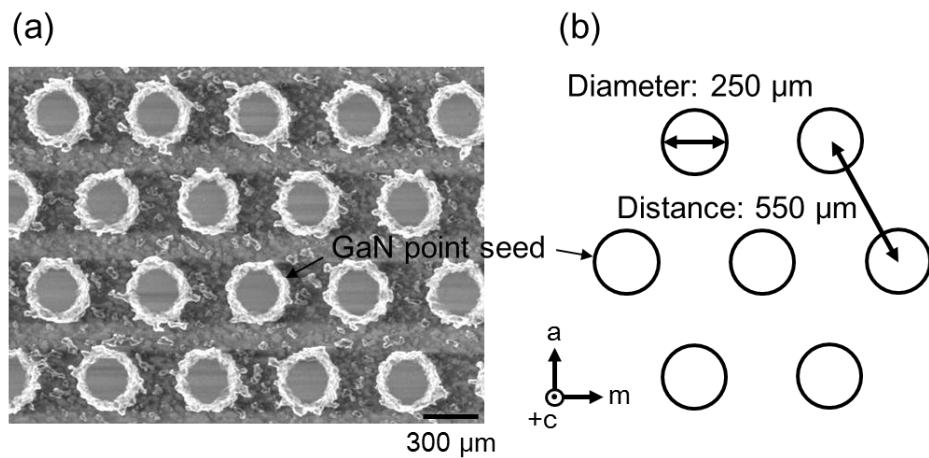


図 3.4 (a) ポイントシード基板の表面 SEM 像および(b)基板パターンの模式図

表 3.1 育成温度依存性評価における育成条件

育成温度 (°C)	窒素圧力 (MPa)	育成時間 (h)	フラックス比 (Ga:Na)	炭素添加量 (mol%)	坩堝
850					
870	4.0	96	27:73	0.5	アルミナ
890					

図 3.5 に 850°C の条件で成長した結晶の光学写真を示す。また、図 3.6 にそれぞれの温度条件で育成した結晶の +c 面の As-grown 表面 SEM 像を示す。SEM 評価では、いずれの成長条件においても、ポイントシード上に主に +c 面と {10-11} 面でファセットされた六角錐台形の結晶グレインが成長している様子が観察された。

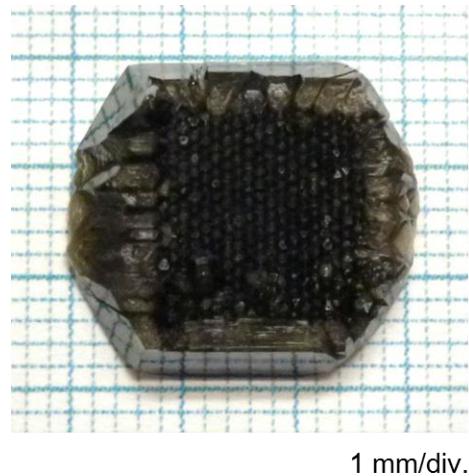


図 3.5 ポイントシード基板上に成長した GaN 結晶

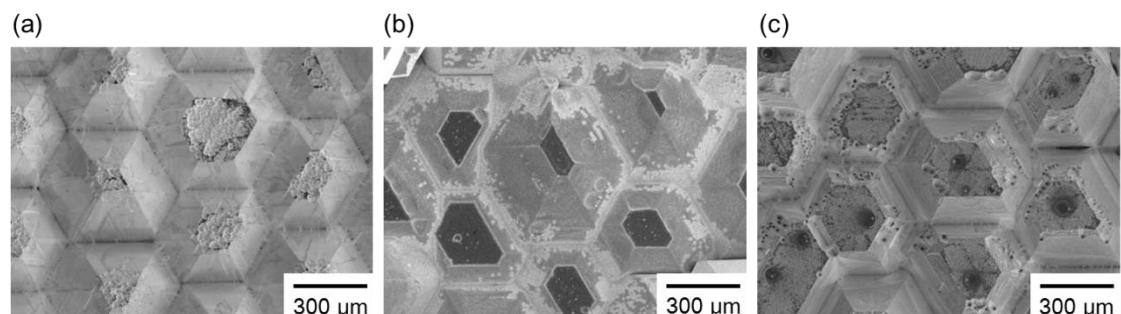


図 3.6 (a)850, (b)870, (c)890 $^{\circ}\text{C}$ の条件で育成した結晶の
+c 面 As-grown 表面 SEM 像

各条件における結晶成長速度を、成長膜厚を成長時間で割ることにより導出した。得られた結晶成長速度は、育成期間中の平均成長速度である。成長膜厚は図 3.7 に示すとおり、ポイントシードから六角錐台形グレインの上面 (+c 面) までの距離とした。図 3.8 に各条件における成長速度を示す。図 3.8 より、育成温度が高温であるほど成長速度が遅くなるといえる。これは、育成温度の高温化によりフラックスの過飽和度が低下したためであると考えられ、育成温度と過飽和度の関係性については、本章第 5 節 1 項(3.5.1)で詳細に述べる。

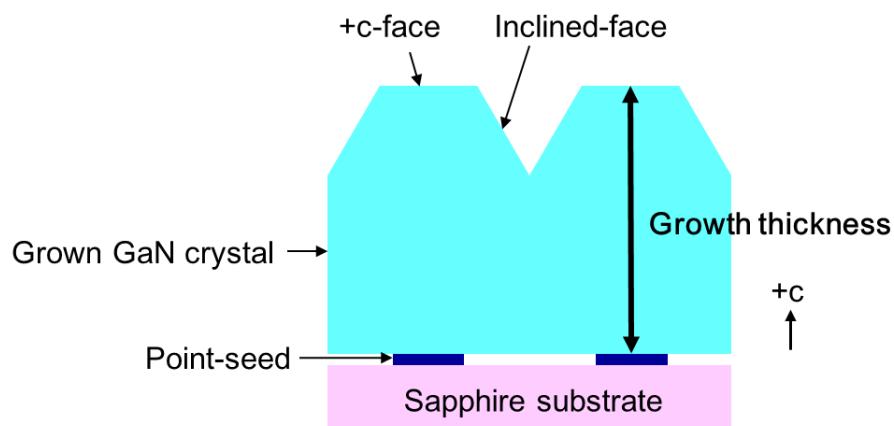


図 3.7 成長膜厚の模式図

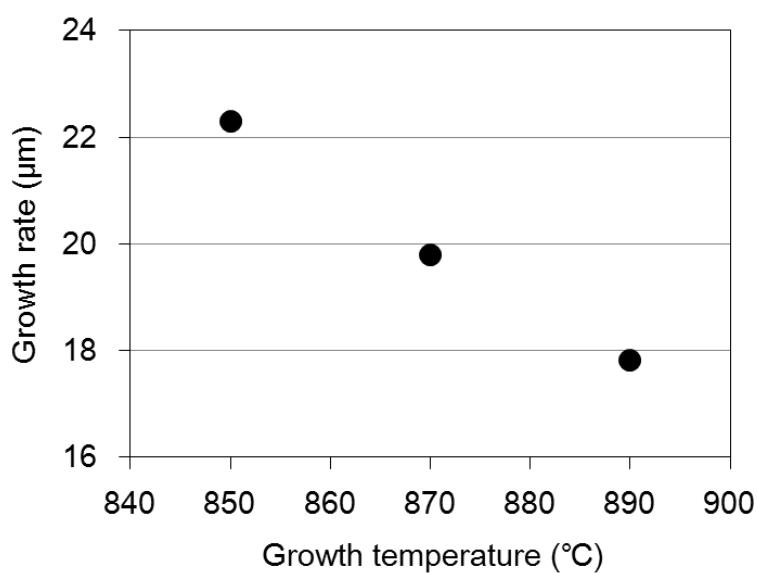


図 3.8 各育成条件における成長速度

3.3.2 成長ハビット評価およびグレイン中心領域における転位評価

850~890 °C の条件で育成した結晶に対し、成長ハビット変化およびグレイン中心領域における転位密度を評価した。図 3.9 に示すとおり、上述した評価を行うにあたり、育成結晶の+c 面および a 面に対し研磨加工を施した。加工の最終工程で CMP(Chemical Mechanical Polishing)処理を施し、研磨加工時に生じた表面変質層は除去した。また、a 面加工はポイントシードの中心を通るように調整した。

成長ハビット変化は a 面のカソードルミネッセンス(CL)より推定した。CL 像測定は、Imaging CL DF-100（株式会社堀場製作所）を用いて室温で行い、加速電圧が 5 kV の条件で電子線を照射した際ににおける、200 ~ 650 nm の発光を検出した。また、転位密度は NaOH-KOH 混合融液を用いたエッチング処理により転位箇所に生じたエッチピットを観察することで導出した。

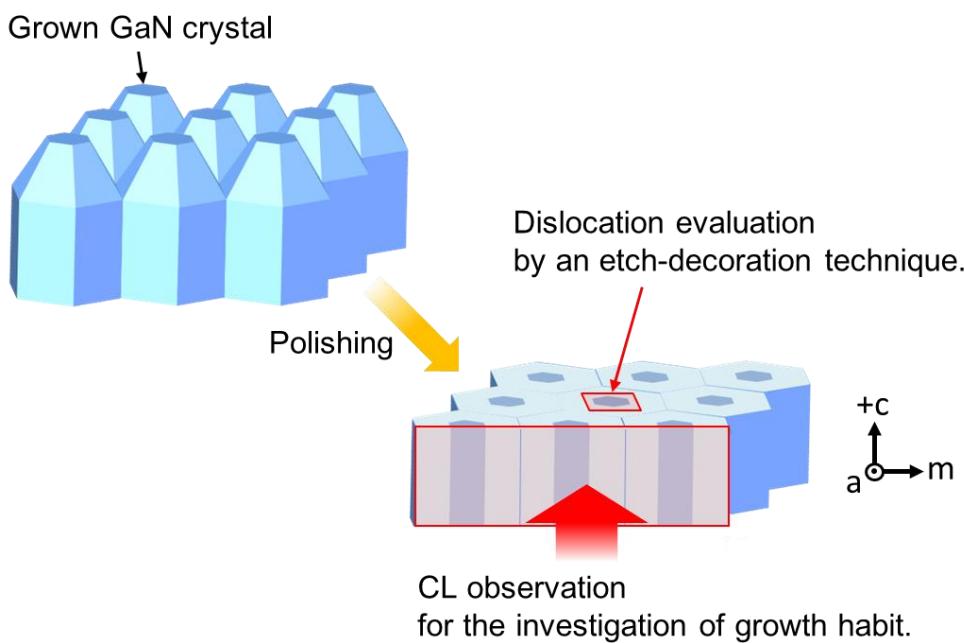


図 3.9 成長ハビット変化および転位密度の評価方法

850~890 °C の条件で育成した結晶の a 面の CL 像を図 3.10 にそれぞれ示す。これまでに、HVPE 法により作製した GaN 結晶における CL 評価において、+c 面成長領域より {10-11} 面などの斜め面で成長した領域の方が CL 発光強度が強いことが報告されている[2]。これは、+c 面より斜め面の方が成長過程で O 原子などの不純物原子を取り込みやすく、電子密度が高くなるためであると考えられている。Na フラックス法により作製した GaN 結晶においても、+c 面成長領域より {10-11} 面成長領域の方が酸素濃度が高いことが確認されていることから[3]、CL 発光強度においては HVPE 法と同様の傾向があると考えられる。図 3.10 に示した CL 像から推定される、各育成条件における成長ハビット変化の模式図を図 3.11 にそれぞれ示す。

基板上に配置されたポイントシードの形状は、+c 軸方向の高さが約 30 μm であるのに対し直径は 250 μm と平板状であるため、いずれの育成条件においても、成長初期の段階では各ポイントシード上に+c 面が大きく発達した六角平板状の GaN 結晶グレインが成長したと考えられる。850 °C で育成した結晶では、ポイントシード直上の+c 面成長領域の幅にほとんど変化が見られない（図 3.10(a)）。つまり、この条件では初期にポイントシード上に形成された六角錐台形グレインの+c 面の大きさがほとんど変化することなく、六角錐台形の成長ハビットを保ちながら成長したと考えられる。

一方、870 °C 以上で育成した結晶では、成長するに従い+c 面成長領域の幅が徐々に狭くなっている様子が分かる（図 3.10(b), (c)）。これは、成長過程においてポイントシード上に形成された六角錐台形グレインが少しずつ六角錐形に変化したことを表している。また、890 °C と 870 °C を比較した場合、890 °C の方がこのハビット変化がより顕著であり、890 °C で育成した結晶では成長膜厚 1 mm までに一度+c 面成長領域が消滅し、再び出現している様子が見られた。これは、890 °C の育成では成長膜厚が 1 mm に達するまでに成長ハビットが六角錐形になり、再び+c 面が出現し、成長ハビットが六角錐台形に戻ったと考えられる。これらの結果は、育成温度が高温であるほど六角錐台形から六角錐形へのハビット変化が起こりやすいことを示している。図 3.6 に示したとおり、育成結晶の As-grown 表面ではいずれの育成条件においても六角錐台形のグレインが観察された。しかし、850 °C の条件では成長初期から六角錐台形のハビットを保って成長したのに対し、870 °C 以上の条件では、一度六角錐形に変化したのち、再び六角錐台形に変化したという違いがあると分かった。

この成長ハビット変化の違いは、育成温度変化によるフラックス過飽和度の変化に起因しており、育成温度の高温化により過飽和度が低下した結果、成長ハビットの錐状化が促進したと考えられる。育成温度と成長ハビット変化の詳細な考察については、本章第 5 節 1 項(3.5.1)で述べる。

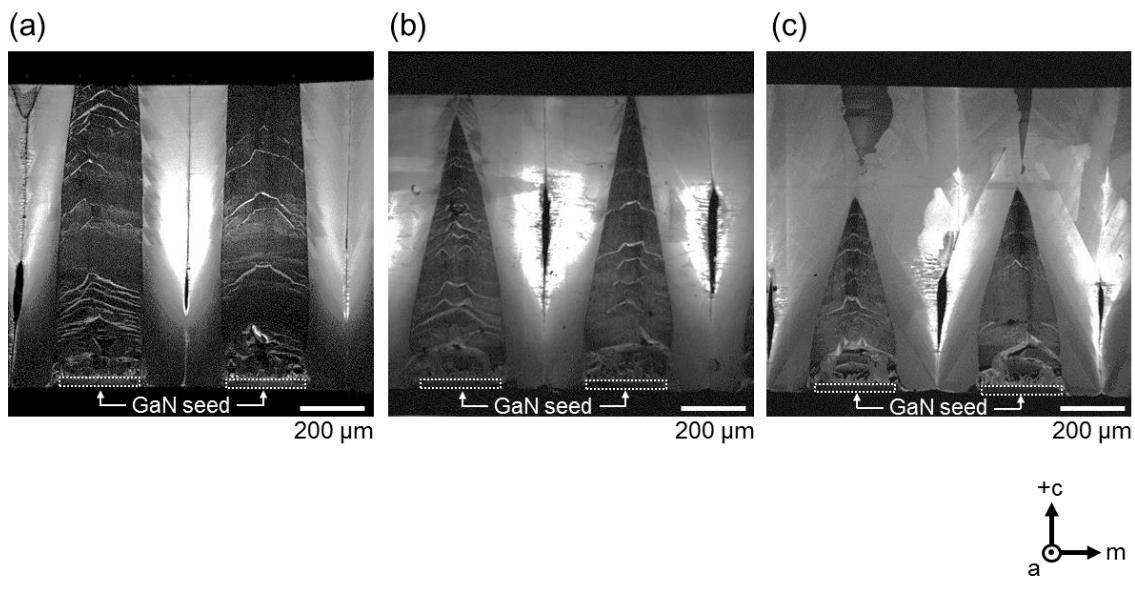


図 3.10 (a)850, (b)870, (c)890 °C の条件で育成した結晶の a 面の CL 像

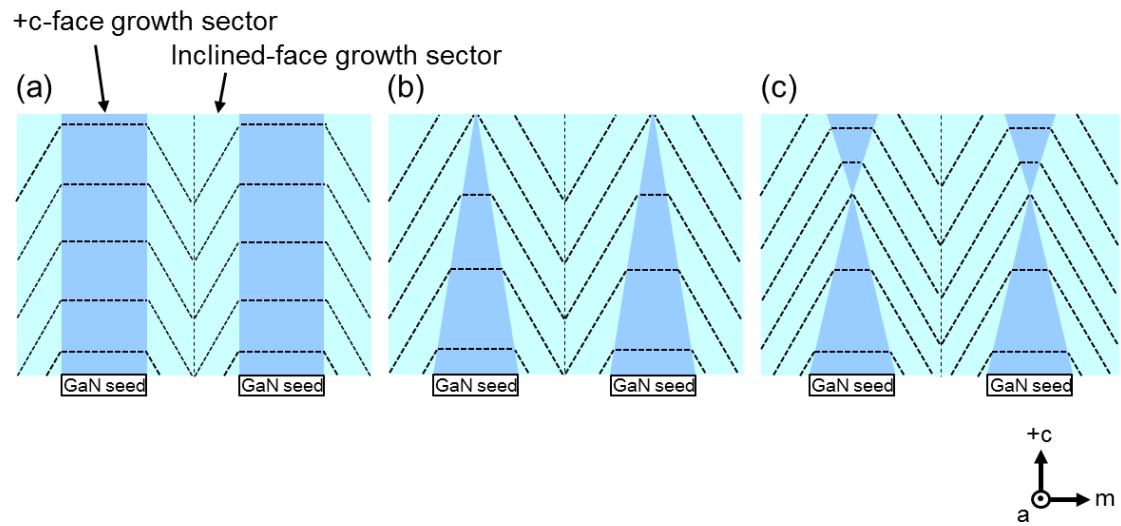


図 3.11 (a)850, (b)870, (c)890 °C の条件における成長ハビット変化の模式図

次に、各条件で育成した結晶におけるグレイン中心領域の転位密度評価について述べる。Zhang らにより、転位欠陥を含むGaN 結晶を 420~470 °C の NaOH-KOH 混合融液と接触させることで、転位領域に六角錐形のピットが形成されることが報告されている[4]。本研究では転位評価を行うにあたり、表 3.2 に示す条件で NaOH-KOH 混合融液に GaN 結晶を浸漬し、研磨加工した+c 面に形成されたエッチピットを SEM で観察した。

表 3.2 エッティング条件

エッchanト比 (NaOH : KOH)	温度 (°C)	浸漬時間 (min.)	坩堝
1:1	420	30~60	ニッケル

各条件で育成した結晶に対し、成長膜厚 1 mm の+c 面において、無作為に選んだ 26 個のグレインで転位密度を評価した。評価は+c 面成長領域の中央で行い、評価領域の大きさは 80 μm 角とした。+c 面成長領域の大きさが評価領域より小さい場合は、+c 面成長領域の中心が評価領域の中央となる位置で行った。各結晶における転位密度を比較するため、得られた転位密度を 10^4 cm^{-2} 台、 10^5 cm^{-2} 台前半、 10^5 cm^{-2} 台後半、 10^6 cm^{-2} 以上の四つの区分に分類し、それぞれの区分に該当するグレインの数を集計した。その結果を図 3.12 に示す。また、各条件で育成した結晶において得られた代表的な表面 SEM 像を図 3.13 に示す。

850 °C の条件で育成した結晶では、全ての測定箇所において図 3.13(a)のような転位密度が 10^6 cm^{-2} 以上の領域が観察された。一方、870 °C 以上の条件で育成した結晶では、転位密度が 10^6 cm^{-2} 未満の領域が観察され、+c 面成長領域に存在する転位がただ一つしかない領域も観察された(図 3.13(b), (e)に示す)。また、転位密度が 10^4 cm^{-2} 台や 10^5 cm^{-2} 台前半の低転位密度領域の数は、育成温度が高温であるほど増加する傾向が得られた。図 3.10 に示した CL 像の観察結果と合わせると、育成温度が高温であるほど六角錐形への成長ハビット変化が加速し、グレイン中心領域における転位低減が促進することが示された。

890 °C の条件で育成した結晶においても、成長膜厚 1 mm の評価領域までに六角錐形へのハビット変化が起こったにも関わらず、図 3.13(g)のように転位密度が 10^6 cm^{-2} 以上の領域が観察された。この原因として、六角錐形に変化した際に、ボイドにより終端されなかつた転位が、再び出現した+c 面成長領域に伝播した可能性が考えられる。この点については、本章第 5 節 2 項(3.5.2)で詳細に述べる。

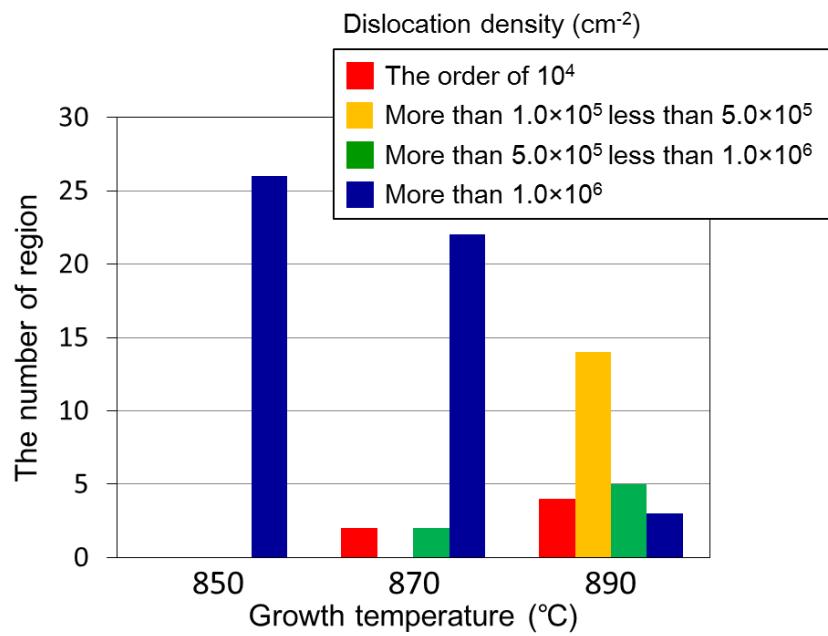


図 3.12 グレイン中心領域の転位密度分布

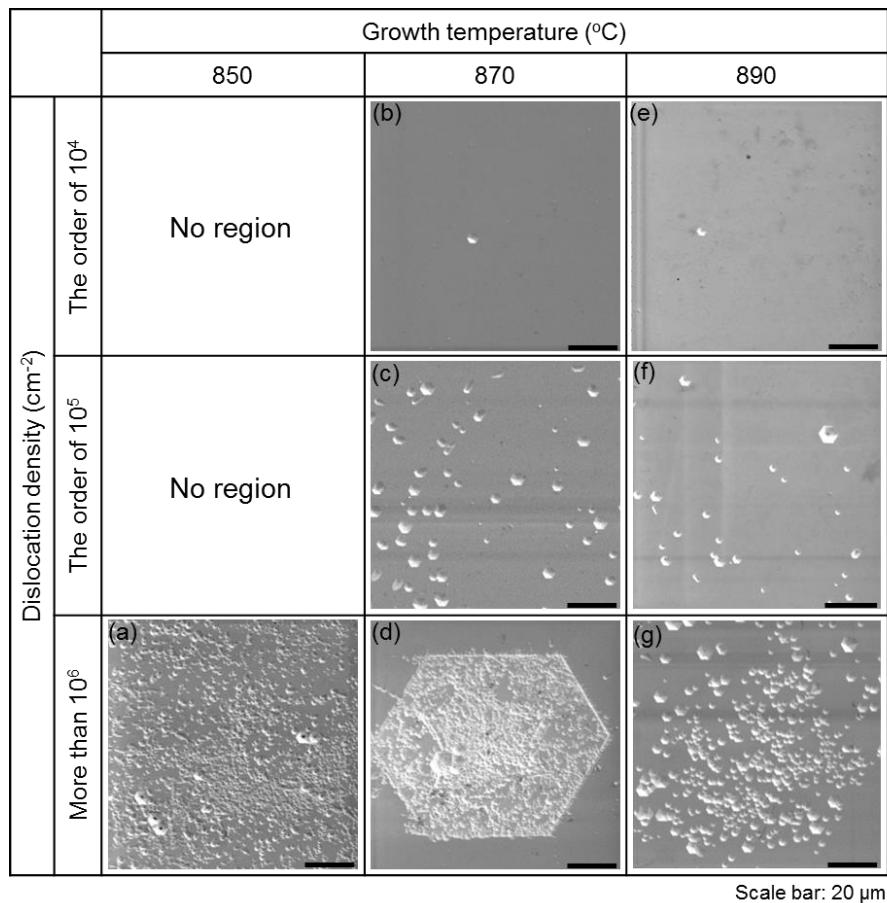


図 3.13 エッティング後の+c面の表面 SEM 像

3.4 成長ハビット変化の窒素圧力依存性

フラックスへの印加窒素圧力と成長ハビット変化の関係性について述べる。図 3.2 に示した実験装置を用いて、図 3.4 に示した基板パターンのポイントシード基板上に 870 °C の温度条件で窒素圧力を 2.8~3.6 MPa として育成した。育成条件の詳細を表 3.3 に示す。

表 3.3 窒素圧力依存性評価における育成条件

育成温度 (°C)	窒素圧力 (MPa)	育成時間 (h)	フラックス比 (Ga:Na)	炭素添加量 (mol%)	坩堝
870	2.8				
	3.2	96	27:73	0.5	アルミナ
	3.6				

図 3.14 に窒素圧力と成長速度の関係を示す。成長速度の導出は、前節 3.3.1 に示した通りである。窒素圧力が 4.0 MPa の値は、図 3.7 に示したものと同値である。窒素圧力が高いほど、成長速度が速い傾向が得られた。これは、窒素圧力が高くなるに従い、フラックスの過飽和度が増加するためであると考えられる。

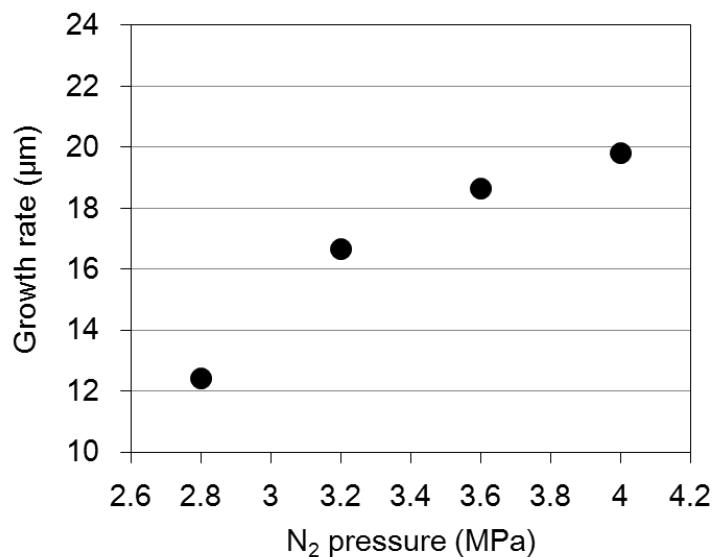


図 3.14 フラックスへの印加窒素圧力と成長速度の関係

次に、前節で述べた方法により窒素圧力が 2.8 MPa および 3.2 MPa の条件で育成した結晶に対し、成長ハビット変化を評価した。図 3.15 に各条件で育成した結晶の a 面の CL 像を示す。窒素圧力 3.2 MPa の条件で育成した結晶に関しては、+c 面表面を平坦化した後に観察した。

図 3.15 では、いずれの結晶も成長膜厚が 1 mm に到達するまでにポイントシード直上に位置する+c 面が消失し、再び出現した様子が観察された。これは、窒素圧力が 3.2 MPa 以下の条件で育成した結晶では、成長膜厚が 1 mm に到達するまでに成長ハビットが六角錐台形から六角錐形に変化したことを示している。図 3.10(b)に示した窒素圧力 4.0 MPa の育成では、成長膜厚が 1 mm までに六角錐形に変化しなかったグレインが観察されたことから、窒素圧力が低い条件の方が六角錐形への成長ハビット変化は顕著であると言える。この成長ハビット変化の違いは、窒素圧力変化によるフラックス過飽和度の変化に起因しており、低窒素圧力下における低過飽和条件により成長ハビットの錐状化が促進されたと考えられる。この点についての詳細な考察は、次節第 1 項(3.5.1)で述べる。

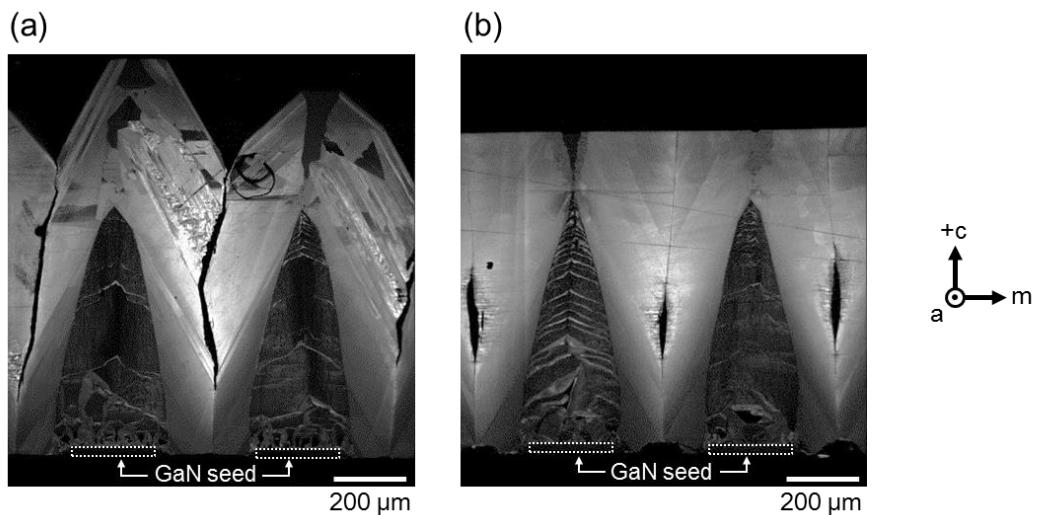


図 3.15 (a)2.8 MPa および(b)3.2 MPa の条件で育成した結晶の a 面の CL 像

3.5 成長ハビット変化および転位低減における考察

3.5.1 成長ハビット変化の本質的要因

本章第2節および第3節より、ポイントシード上成長では、等しい窒素圧力条件下では育成温度が高いほど、また等しい温度条件下では窒素圧力が低いほど、六角錐形への成長ハビット変化は加速することが示された。ここでは、成長ハビット変化の本質的な要因について考察する。

GaN結晶成長における成長ハビット変化については、MOVPE法やHVPE法におけるELO成長において報告事例があり、MOVPE法では環境のV/III比（Ga原料とN原料の割合）により、HVPE法ではH₂流量により変化することが報告されている[2,9]。

Naフラックス法における成長ハビット変化を考察するにあたり、まず、本章第3節で示した成長ハビット変化の窒素圧力依存性に着目する。フラックスへの印加窒素圧力を低下させた場合、フラックスへの窒素溶解量は同様に低下すると考えられる。従って、窒素圧力の低下が成長ハビット変化に与えた影響として、以下の二つの仮説が考えられる。

- (1) フラックスの過飽和度が低下したことにより、六角錐形へのハビット変化が加速
- (2) フラックス中のV/III比がGaリッチに変化したことにより、六角錐形へのハビット変化が加速

仮に、仮説(1)が正しいと仮定し、育成温度と過飽和度の関係について考察する。フラックスの過飽和度については、Morishitaにより調査されており[5]、実験的に得られた、様々な温度条件におけるGaN溶解度および窒素溶解度が報告されている（図3.16）。GaN溶解度は、GaN結晶のフラックスへの溶解量より導出されたものである。また、窒素溶解度は、育成実験において成長の可否から飽和曲線（実線）が求められ、また溶解度曲線がシーベルト則に従うと仮定し、予想曲線（点線）が推定されている。

第2章において述べた方法により得られる、40気圧の印加窒素圧力下における850°Cのフラックスの過飽和度 σ_1 および900°Cのフラックスの過飽和度 σ_2 をそれぞれ図3.16中に示す。 $\sigma_1 > \sigma_2$ であることから、850~900°Cの温度領域では、同じ窒素圧力条件下では高温であるほどフラックスの過飽和度は低下するといえる。従って、育成温度の高温化によりフラックスの過飽和度が低下した結果、六角錐形への成長ハビット変化が加速しており、(1)は実験結果として正しい。

次に、仮説(2)が成長ハビット変化の主要因であると過程し、育成温度と窒素溶解度の関係に着目する。フラックスの窒素溶解度は、図3.16(b)から分かるとおり、600~900°Cの温度領域では育成温度が高いほど増加する傾向がある。従って、850°Cと890°Cの育成を比較した場合、890°Cの方がNリッチな環境下で成長したと考えられる。ところが、実験結果では890°Cの方が六角錐形への成長ハビット変化は顕著であり、これは仮説(2)と矛盾す

る。

以上の考察より、Na フラックス法では、フラックスの過飽和度が成長ハビット変化を引き起こす主要因であり、過飽和度が高い環境下では、+c 面が発達しやすく、六角錐形へのハビット変化が起こりにくいのに対し、フラックスの過飽和度が低い環境下では、+c 面が発達しにくく、六角錐形へのハビット変化が促進すると結論付けた。これは、Yamane らにより報告されている自然核発生により得られた GaN 結晶の成長ハビット変化とも整合する。

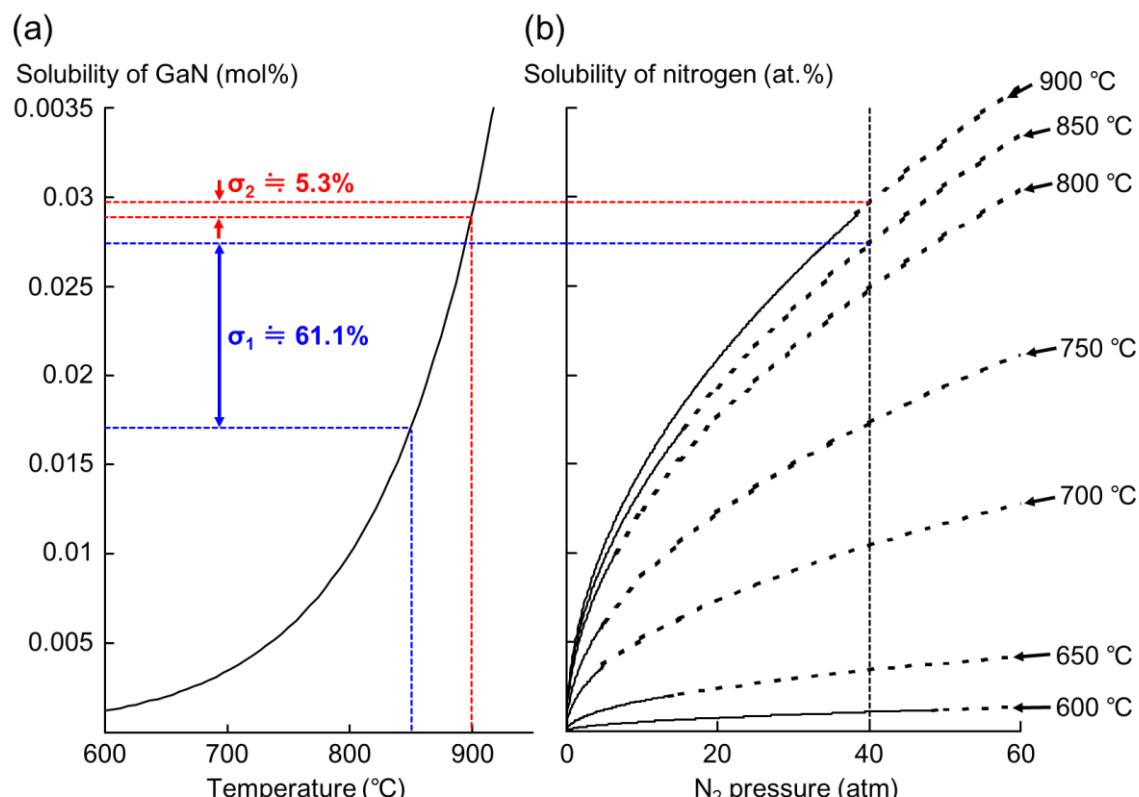


図 3.16 (a)GaN 溶解度のフラックス温度依存性および
(b)窒素溶解度の窒素圧力依存性

3.5.2 転位低減のばらつきについて

図 3.13 に示したとおり、890 °C の条件で育成した結晶では、成長ハビット変化の過程で +c 面成長領域に存在する転位欠陥が一つまで低減したグレインが存在していた一方で、+c 面成長領域に複数の転位欠陥が観察されたグレインも存在した。成長ハビット変化における転位低減のばらつきについて考察する。

+c 面成長領域に複数の転位欠陥が観察されたグレインにおいて、成長ハビット変化時の転位伝播挙動を調査するため、六角錐形に結晶が変化した際の頂点領域付近において、a 面の CL 評価を行った。得られた CL 像を図 3.17 に示す。図 3.17(a)において、六角錐形へ変化するまでは、CL コントラストおよびストリエーションの角度より、成長面として主に +c 面および {10-11} 面が出現していたと考えられる。一方、六角錐形に変化した後の領域では、コントラストの異なる領域が三種類ある。ポイントシード上に成長した結晶では、図 3.18(a) に示すように、+c 面および {10-11} 面でファセットされた結晶と、図 3.18(b) に示すように、+c 面および {10-11} 面に加えて、{10-12} 面でファセットされた結晶が観察されている。図 3.17(a) における三種類のコントラスト領域は、コントラストの位置を考慮すると、濃い順に +c 面成長領域、{10-12} 面成長領域、{10-11} 面成長領域と推定される。これらを元に推定された図 3.18(a) に示した領域の成長ハビット変化の模式図を図 3.18(b) に示す。

図 3.18(a) に示した CL 像において、六角錐形グレインの頂点付近を拡大した CL 像を図 3.18(c) に示す。図中の矢印で示すとおり、{10-12} 面成長領域や {10-11} 面成長領域に黒点 (dark spot) や黒線 (dark line) が見られた。GaN 結晶中の転位欠陥は、電子のバンド間遷移において非発光中心となることから、CL 像において黒点や黒線として観察される[6]。従って、観察された黒点や黒線は、{10-12} 面成長領域や {10-11} 面成長領域に転位欠陥が存在していることを示している。{10-12} 面成長領域の黒点は +c 面と並行に並んでいるものが見られるが、これは単にそのように転位が伝播した結果であり、CL コントラストの連続性から、一時的に +c 面が出現したというわけではないと考えられる。また、{10-11} 面に見られた黒線に着目すると、+c 面が消失した地点から伸びていることが分かる。これより、+c 面を伝播していた転位欠陥が、+c 面が消失する過程で {10-11} 面や {10-12} 面を成長面とする領域に移動した可能性が考えられる。

成長ハビット変化における転位低減メカニズムについては Imanishi により考察されており、+c 面の外周部において発生したバンチングステップが +c 面の中心に向かって進む過程で転位欠陥の集束が起こること、そして集束した転位欠陥が、+c 面の消失過程で形成されたボイドによって終端するという二段階の転位低減モデルが提案されている。図 3.18 に示したグレインでは、+c 面の中心領域に集束した転位欠陥の全てがボイドで終端されず、一部が残存した可能性が考えられる。そして、それらの転位欠陥の一部が再び出現した +c 面および {10-12} 面成長領域伝播した可能性が考えられる。成長ハビット変化における更なる転位伝播挙動の知見を得るために TEM などによる詳細な調査が必要である。

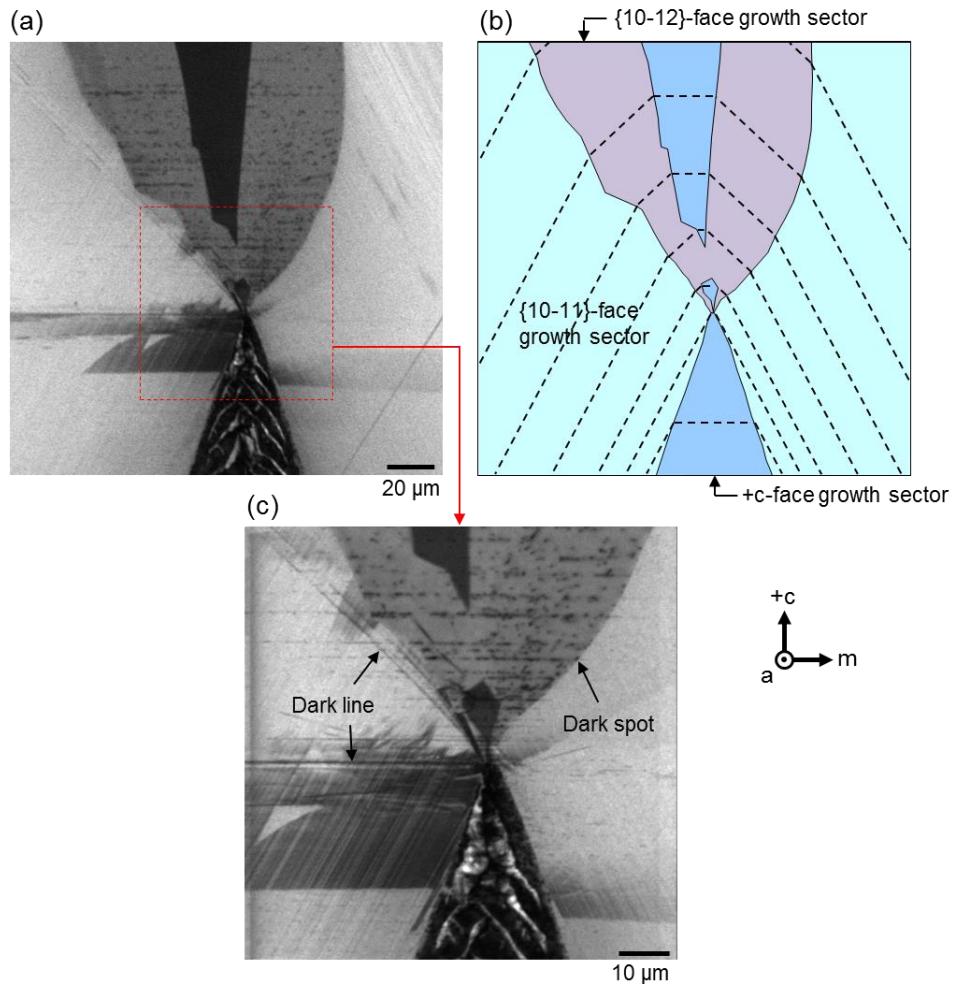


図 3.17 (a)890 °C の条件で育成した結晶における a 面 CL 像、
(b)成長ハビット変化の模式図、(c)拡大 CL 像

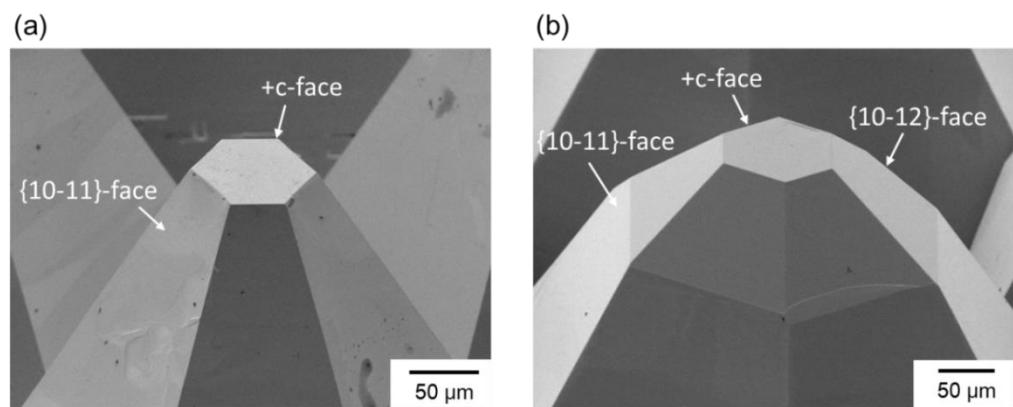


図 3.18 ポイントシート上に成長した錐状 GaN 結晶の頂点付近の表面 SEM 像

3.5.3 成長ハビット変化について

上述したとおり、870 °C 以上の条件で育成した結晶では、成長過程において六角錐台形から六角錐形に変化した後、再び六角錐台形に変化したと考えられる。ここで興味深い事象として、なぜ一度六角錐形に変化したグレインが、再び六角錐台形に戻ったのかという点が挙げられる。ここでは、各成長面における転位密度の観点から考察する。

結晶中のらせん転位は、成長面に原料の取り込み口となる成長ステップを形成するため、結晶成長において重要な役割を果たす。溶液中におけるタンパク質結晶成長において、レーザ照射により結晶表面にらせん転位を形成し、スパイラル成長を誘起することにより、二次元核成長と比較して成長速度の向上を実現したとの報告がある[7]。また、GaN 結晶成長でも、-c 面上の MOVPE 成長において、スパイラル成長の方が二次元核成長より成長速度が速いことが報告されている[8]。このように、結晶表面のらせん転位は成長面の成長速度増加に寄与する。

ポイントシード上に成長した GaN 結晶の{10-11}面を SEM 観察した際、図 3.19(b)に示すようにコントラストの違いにより四つの領域が見られ（図 3.19(b)参照）、その四つの領域の中心は周囲と比較して最も高くなっていた（図 3.19(c)参照）。これは、四つ領域の中心に成長中心となる転位が存在しており、転位箇所に成長丘が形成されたと解釈できる。また、+c 面における LPE 成長において、らせん転位を中心としたスパイラルステップの観察事例が報告されている（図 3.20）[5]。

ポイントシード上成長では、ポイントシード中の転位欠陥は+c 面成長領域および{10-11}面成長領域に伝播すると考えらえる。六角錐形へのハビット変化前における各成長面の転位密度は評価事例があり、研磨+c 面上において、+c 面成長領域が 10^6 cm^{-2} 以上、{10-11}面成長領域が 10^3 cm^{-2} 以下と報告されている[3]。また、上述したとおり、六角錐形への成長ハビット変化により+c 面成長領域の転位密度が低減し、また場合によっては{10-11}面などの斜め面に転位欠陥が伝播する。以上を考慮した結合成長における転位伝播の模式図を図 3.21 に示す。

上述した転位欠陥の成長における役割を踏まえると、六角錐形へのハビット変化前後ににおける各成長面の成長速度の関係は以下のようになると考えられる。六角錐形へのハビット変化前では、+c 面の方が{10-11}面より成長中心となる転位欠陥が多く含まれている可能性が高く、成長中心の数が多いために+c 面の方が{10-11}面より速い成長が期待でき、+c 面は縮小しやすい状況にあるといえる。{10-11}面の転位欠陥は横方向に伝播し、やがてはグレイン接合領域に到達すると考えられるので、成長が進むにつれて{10-11}面内の転位欠陥は減少し、+c 面との成長速度差は更に広がる可能性がある。ところが、六角錐形へのハビット変化後は+c 面内の転位欠陥が大きく減少するため、+c 面の成長中心も大きく減少する。その結果、二次元核形成が起こらない比較的低過飽和な条件においては、+c 面の成長速度は渦巻き成長丘の個数に応じて遅くなるため、+c 面と{10-11}面の成長速度差が縮まり、+c 面や{10-12}面などの面が成長面として出現しやすい状況に変化したと考えられる。

また、高過飽和条件では二次元核成長の寄与が大きくなるため、+c面と{10-11}面の成長速度差が小さくなり、六角錐台形を保ちながら成長したと考えられる。

本研究ではGaN結晶成長はGa原料供給のない密封系で行われているため、フラックス組成比の変化など、時々刻々と成長環境が変化する状況で行われた。従って、転位欠陥以外に成長ハビット変化に寄与した要素は大いに有り得る。しかしながら、各成長面の転位密度変化に着目することで、本実験で観察された成長ハビット変化にある程度の説明が付けられると考え、仮説として本節で執筆した次第である。

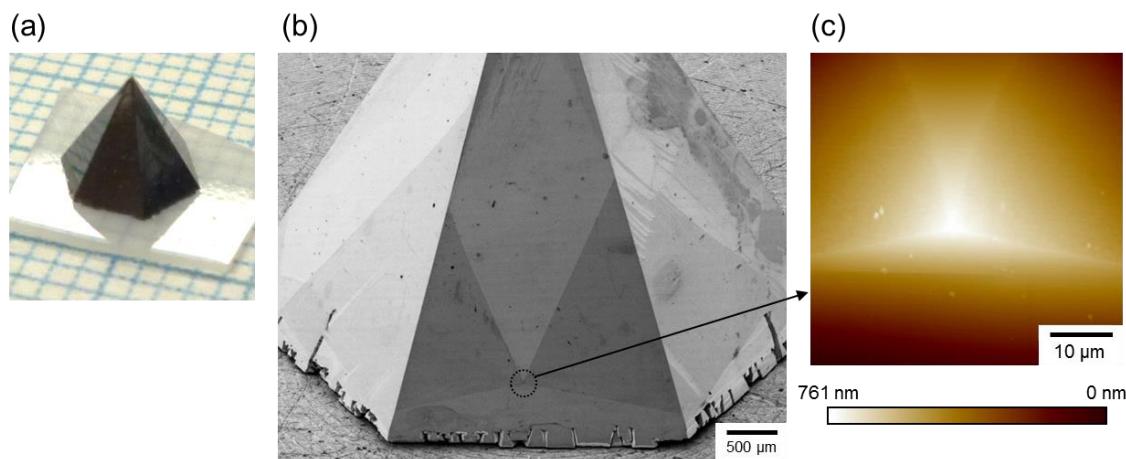


図 3.19 (a) ポイントシード上に成長した GaN 結晶の光学写真、
(b) {10-11}面の As-grown 表面 SEM 像、(c)AFM 像

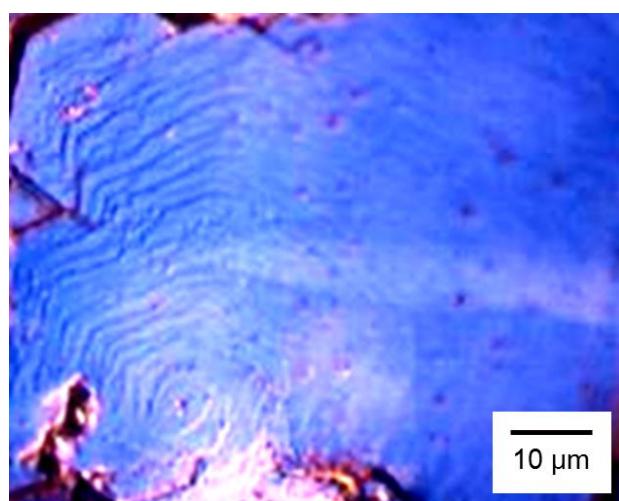


図 3.20 +c 面の LPE 成長表面において観察されたスパイラルステップ

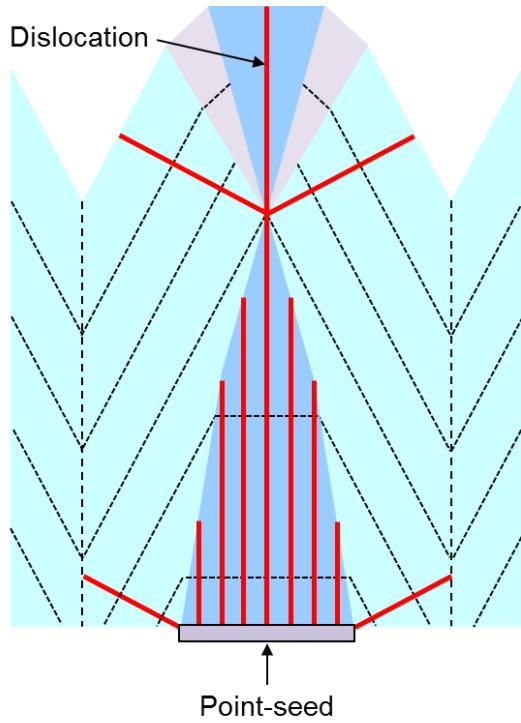


図 3.21 ポイントシード上成長における転位分布

3.6 ポイントシード径が転位低減に及ぼす効果

3.6.1 はじめに

本章第 3 節では、 $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ の条件で育成した結晶において、成長過程で成長ハビットが六角錐形に変化したにも関わらず、グレイン中心領域において多くの転位欠陥が残存する（転位密度： 10^6 cm^{-2} 以上）結晶グレインが観察された。また、本章第 5 節では、六角錐形へのハビット変化の過程で転位欠陥の一部がボイドにより終端されず、ハビット変化後に再び出現した $+c$ 面成長領域に伝播する可能性を示した。

結合成長法における研究では、これまでに様々な基板パターンが検討されており、Imanishi により、ポイントシード径を縮小することで 2inch 結晶の反りが低減したことが報告されている[3]。本節では、六角錐形へのハビット変化における更なる低転位密度化を目的に、シード径が転位低減に及ぼす効果について調査した。

3.6.2 ディッピング法の導入

ポイントシード上成長では、シード径の縮小に従い、シード上における核発生に必要な過飽和度が高くなる傾向が見られた。大型結晶成長装置を用いて等しい育成条件でシード径が 125 μm および 250 μm のポイントシード基板上に育成した場合、シード径 250 μm の基板上でのみ結晶が成長した事例がある（図 3.22）。一方で、上述したとおり、ポイントシード上成長では、フラックスの過飽和度が低い条件で育成することにより六角錐形へのハビット変化が加速し、グレイン中心領域の転位低減が促進する。そこで、シード径の小さな基板上成長において転位密度の低い結晶を得るために、成長初期のみフラックスの過飽和度を高くすることでシード上における核発生を誘起し、核発生後はフラックスの過飽和度を下げ、錐状化を促進させる手法が有用である。上記の育成プログラムを実現するためには、シード上における核発生のタイミングを正確に制御する必要がある。そこで、本研究ではシード径が小さい基板上への育成において、ディッピング法を採用した。

図 3.23 にディッピング法の概略図を示す。本章第 2 節で述べた結晶成長方法において、室温から育成温度に加熱した直後では、フラックス中に十分な窒素が溶解しておらず、フラックスは未飽和な状態であると考えられる。そして、時間経過とともにフラックス中の窒素濃度が増加し、やがて過飽和状態となる。ディッピング法では、フラックスが未飽和状態であるうちはポイントシード基板とフラックスを分離させておき、フラックスが過飽和状態になった後に基板をフラックスに浸漬させる。これにより、シード上の核発生時のタイミングを基板の浸漬直後と考えることができる。また、この方法により、未飽和なフラックスによるポイントシードの溶解・消失を防ぐことができる。

ディッピング法は、高品質な+c 面基板上における LPE 成長への適用事例があり、未飽和状態のフラックスによる結晶基板表面の溶解を防ぎ、結晶表面の平坦性を保った状態で成長を開始することにより、成長初期に生じる転位欠陥を低減したとの報告がある[9]。

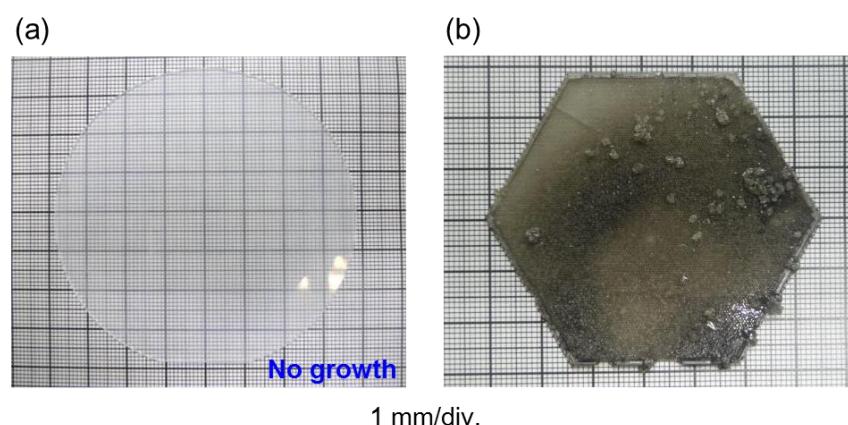


図 3.22 等しい育成条件におけるシード径(a)125 μm 基板および
(b)250 μm 基板上への育成後の基板もしくは育成結晶の光学写真

Keeping at gas phase. **Dipping in flux.**

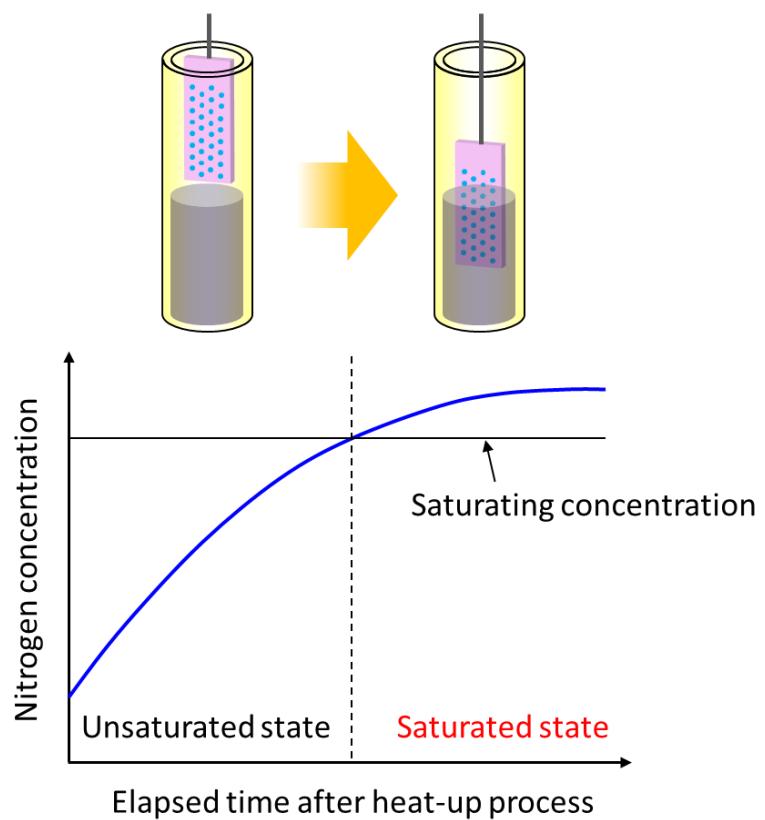


図 3.23 ディッピング法の概略図

3.6.3 育成条件および育成結果

ディッピング法を用いて、シード径が $125\text{ }\mu\text{m}$ および $250\text{ }\mu\text{m}$ のポイントシード基板上に結晶を育成した。図 3.24 および図 3.25 に、シード径 $125\text{ }\mu\text{m}$ 基板および $250\text{ }\mu\text{m}$ 基板の表面 SEM 像および基板パターンをそれぞれ示す。いずれの基板においても隣接するポイントシードの中心間の距離は $550\text{ }\mu\text{m}$ であり、各ポイントシードは成長した結晶グレインが a 軸方向で接合するように配置されている。

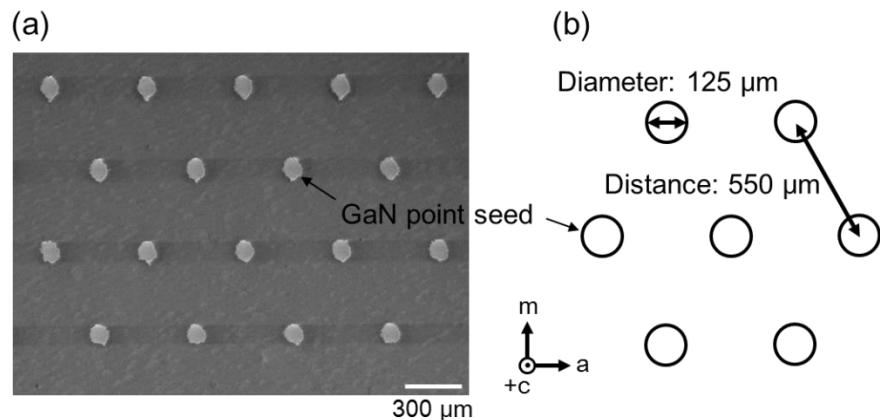


図 3.24 シード径 $125\text{ }\mu\text{m}$ 基板の(a)表面 SEM 像および(b)基板パターンの模式図

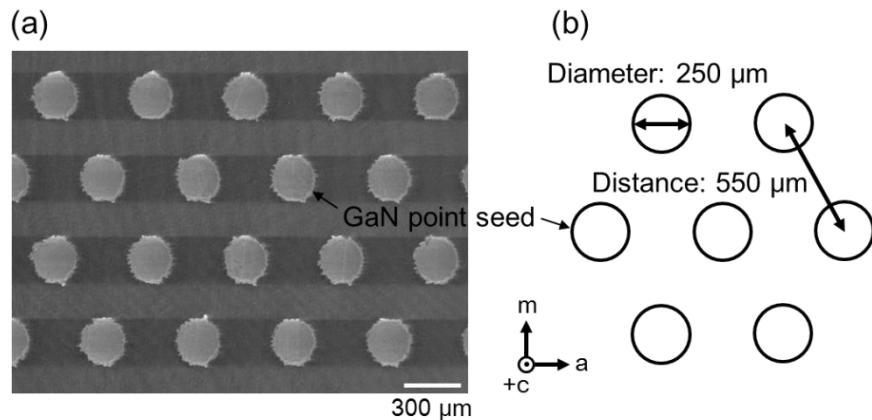


図 3.25 シード径 $250\text{ }\mu\text{m}$ 基板の(a)表面 SEM 像および(b)基板パターンの模式図

本実験に用いた育成温度プログラムを図 3.26 に示す。室温から 1 h で 870 °C まで昇温したのち、24 h この温度で保持した。この間、ポイントシード基板は気相中で保持しており、フラックスとは接触していない。そして、基板をフラックスに浸漬し、その直後から 1 h で 890 °C まで昇温した。その後、この状態で 119 h 保持し、基板上に育成を行った。成長期間終了後、結晶をフラックスから引き上げると同時に冷却を開始した。フラックスへの印加窒素圧力は、870 °C への昇温後から成長期間終了まで 4.0 MPa で一定であった。

育成条件の詳細を表 3.4 に示す。本実験では、核発生直後の 1 時間を除いた大部分の育成期間においてフラックス温度は 890 °C であるため、便宜上、育成温度を 890 °C として表記する。これは、第 4 章で述べるディッピング育成についても同様である。

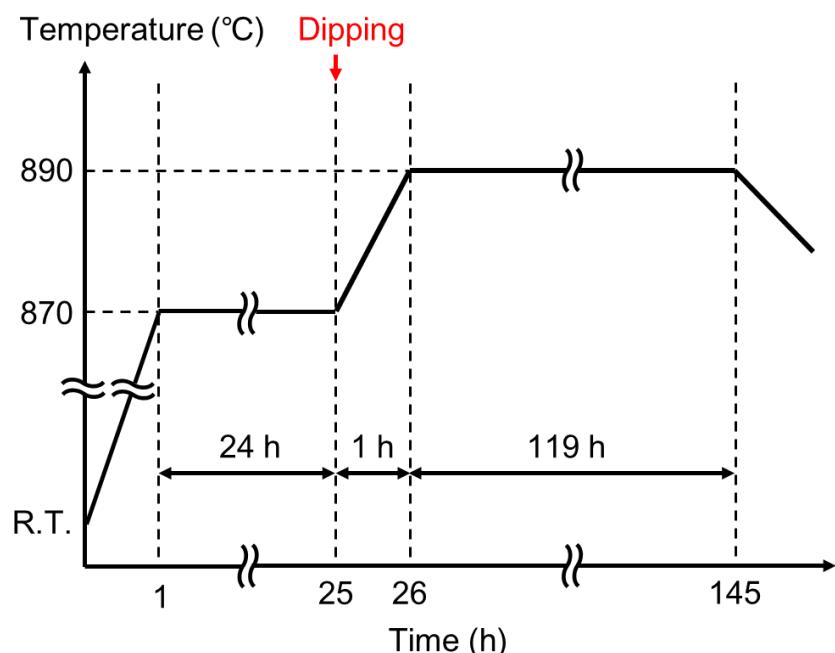


図 3.26 育成温度プログラム

表 3.4 シード径依存性評価における育成条件

育成温度 (°C)	印加窒素圧力 (MPa)	育成時間 (h)	フラックス比 (Ga:Na)	炭素添加量 (mol%)	坩堝材料
890	4.0	120	27:73	0.5	アルミナ

図 3.27(a)に、シード径 0.125 基板上に育成した結晶の光学写真を、また図 3.27(b)に育成結晶およびポイントシード基板の模式図をそれぞれ示す。本実験では、基板を気液界面に対して垂直方向にフラックス中に 13 mm 程度浸漬させており、フラックスに浸漬した領域においてのみ結晶が成長する。つまり、育成中は、坩堝底側と反対側の結晶端の位置に気液界面が位置していたと考えられる。便宜上、ポイントシード基板の中心線上の結晶端位置を気液界面位置と定義する。図 3.28 にそれぞれの基板上に育成した結晶における、+c 面の As-grown 表面 SEM 像を示す。いずれの結晶においても、気液界面からの距離が 0~10 mm の領域（図 3.27(b)中の Area 1）では、観察された結晶グレイン数は領域中に含まれるポイントシードの数と比較して少なかった（図 3.28(a), (b)）。この領域における成長膜厚は、厚い箇所で 2.8 mm に達しており、成長過程で隣接する複数のグレインが合一化したと考えられる。一方で、気液界面からの距離が 10 mm 以上の領域（図 3.27(b)中の Area 2）では、いずれの結晶においてもグレインが合一化していない領域が支配的であった（図 3.28(c), (d)）。この領域の成長膜厚は 1.6 mm 以下であった。基板下部領域において成長膜厚が低い要因としては、窒素原料を気液界面から供給しているため、気液界面に近い領域における成長により窒素原料が消費され、基板下部領域への窒素原料供給が特に少ないためであると考えられる。

育成した結晶内に膜厚分布が見られたため、次節以降に述べる、シード径 125 μm 基板に育成した結晶とシード径 250 μm 基板上に育成した結晶における成長ハビット変化およびグレイン中心領域の転位密度の比較は、気液界面からの距離が 2~7 mm における、ポイントシード基板直上の領域で行った。

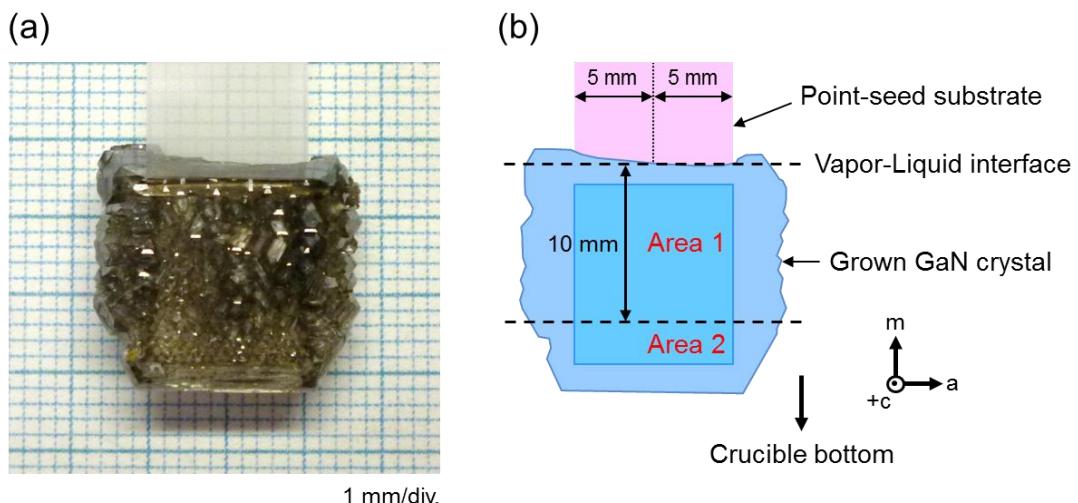


図 3.27 (a)シード径 125 μm 基板上に育成した結晶の光学写真、および
(b)育成結晶の模式図

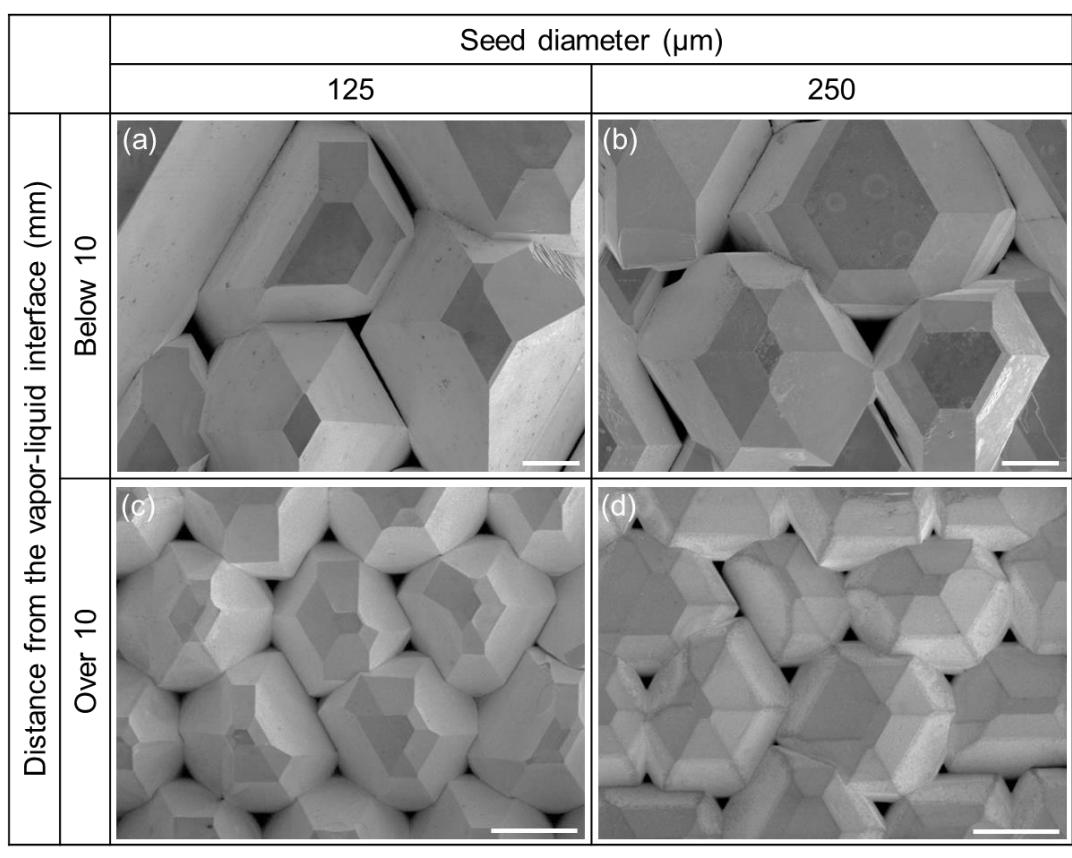


図 3.28 育成結晶における+c面の As-grown 表面 SEM 像

3.6.4 成長ハビット評価およびグレイン中心領域における転位評価

本章第2節で述べた方法により、シード径 $125\text{ }\mu\text{m}$ 基板および $250\text{ }\mu\text{m}$ 基板上に育成した結晶に対し、成長ハビット変化を観察した。図3.29に各結晶におけるa面のCL像を示す。いずれの結晶においても、成長過程で+c面が消失し、成長ハビットが六角錐形に変化した様子が観察された。また、成長ハビットが六角錐形に変化した成長膜厚は、シード径 $125\text{ }\mu\text{m}$ 基板上の育成結晶の方がシード径 $250\text{ }\mu\text{m}$ 基板上の育成結晶と比較して薄く、早い段階で六角錐形になる傾向が見られた。つまり、等しい過飽和度条件で育成した場合、シード径が小さいほど、低転位化までに必要な成長膜厚が薄く済むといえる。

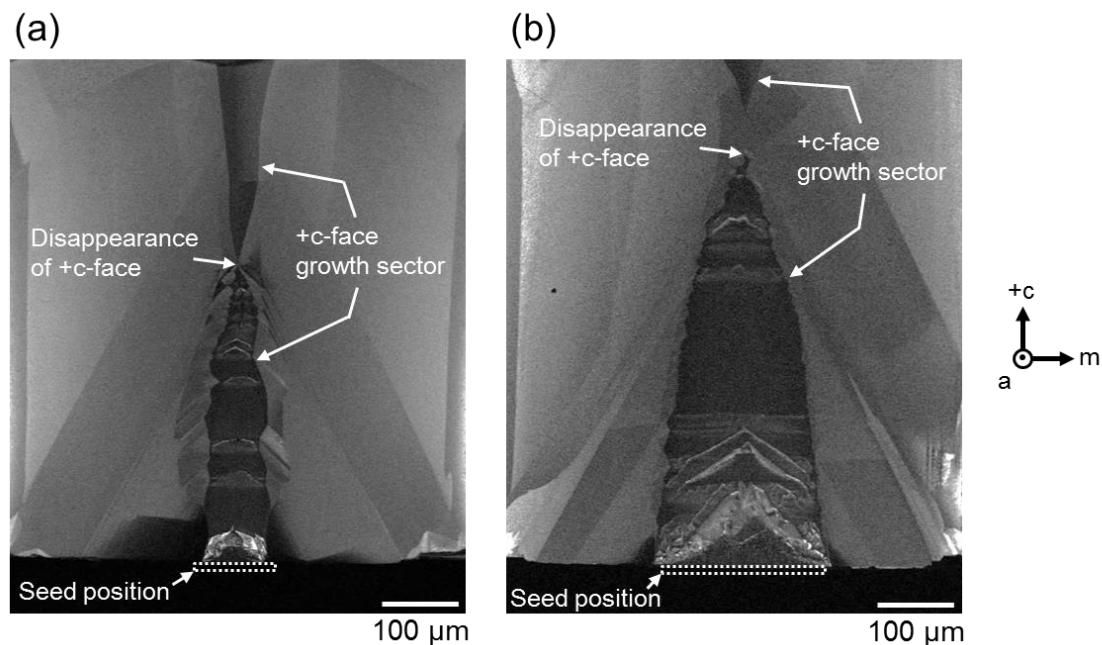


図3.29 シード径(a) $125\text{ }\mu\text{m}$ 基板および(b) $250\text{ }\mu\text{m}$ 基板上に育成した結晶のa面のCL像

次に、シード径 $125\text{ }\mu\text{m}$ 基板および $250\text{ }\mu\text{m}$ 基板上に育成した結晶に対し、+c面におけるグレイン中心領域の転位密度を比較した。転位密度は、本章第2節と同様に、NaOH-KOH混合融液によるエッチング処理により生じたエッチピットを数えることにより導出した。転位評価は、各結晶に対し成長膜厚 1 mm の領域において、無作為に選んだ20個のグレインで行った。本評価では、評価領域の大きさを $120\text{ }\mu\text{m}$ 角とした。この評価面積では、評価領域中に転位欠陥がただ一つ含まれる場合、評価領域の転位密度は 10^3 cm^{-2} 台となる。二つ

の結晶において転位密度を比較するため、得られた転位密度を 10^3 cm^{-2} 台、 10^4 cm^{-2} 台、 10^5 cm^{-2} 台前半、 10^5 cm^{-2} 台後半、 10^6 cm^{-2} 以上の五つの区分に分類し、それぞれの区分に該当するグレインの数を集計した。その結果を図 3.30 に示す。また、各結晶において得られた代表的な表面 SEM 像を図 3.31 に示す。

転位密度が 10^4 cm^{-2} 台以下のグレイン数を比較した場合、 $125 \mu\text{m}$ 基板上結晶と $250 \mu\text{m}$ 基板上結晶において同数であった。しかしながら、転位密度が 10^5 cm^{-2} 台後半や 10^6 cm^{-2} 以上の領域は、シード径 $125 \mu\text{m}$ 基板上に育成した結晶では観察されず、シード径 $250 \mu\text{m}$ 基板上に育成した結晶においてのみ観察された。シード径が小さい基板の方が、六角錐形へのハビット変化後において高転位領域が形成されにくいといえる。ポイントシードは元々同程度の欠陥密度の基板結晶から作成するため、シード径が小さいほど 1 個のポイントシードに含まれる総転位欠陥数が減少する。シード径が小さい方がハビット変化によりグレイン中心領域に集束した転位欠陥数が少ないと考えられ、結果的にこのことがハビット変化後に残存する転位欠陥数に影響を与えていた可能性が考えられる。

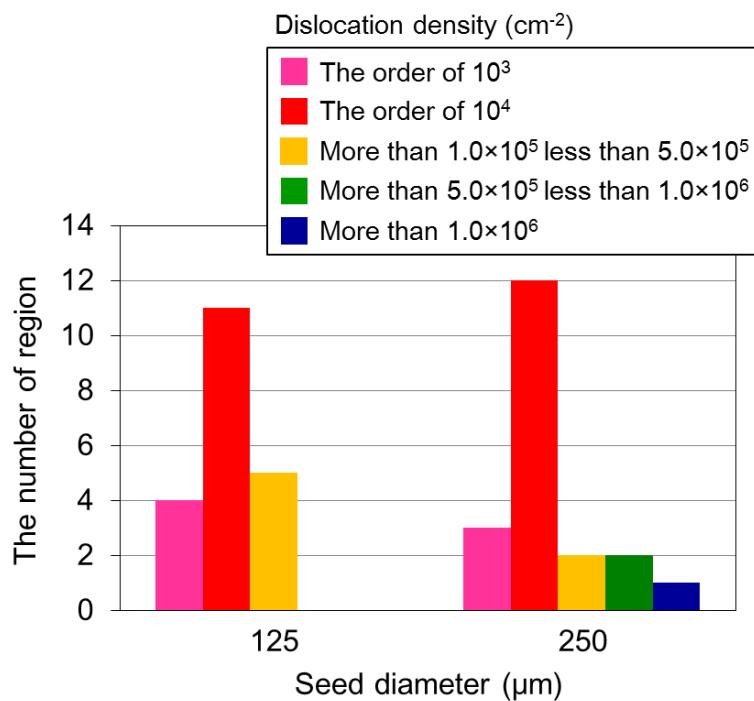


図 3.30 シード径(a) $125 \mu\text{m}$ 基板および(b) $250 \mu\text{m}$ 基板上に育成した結晶の
グレイン中心領域における転位密度分

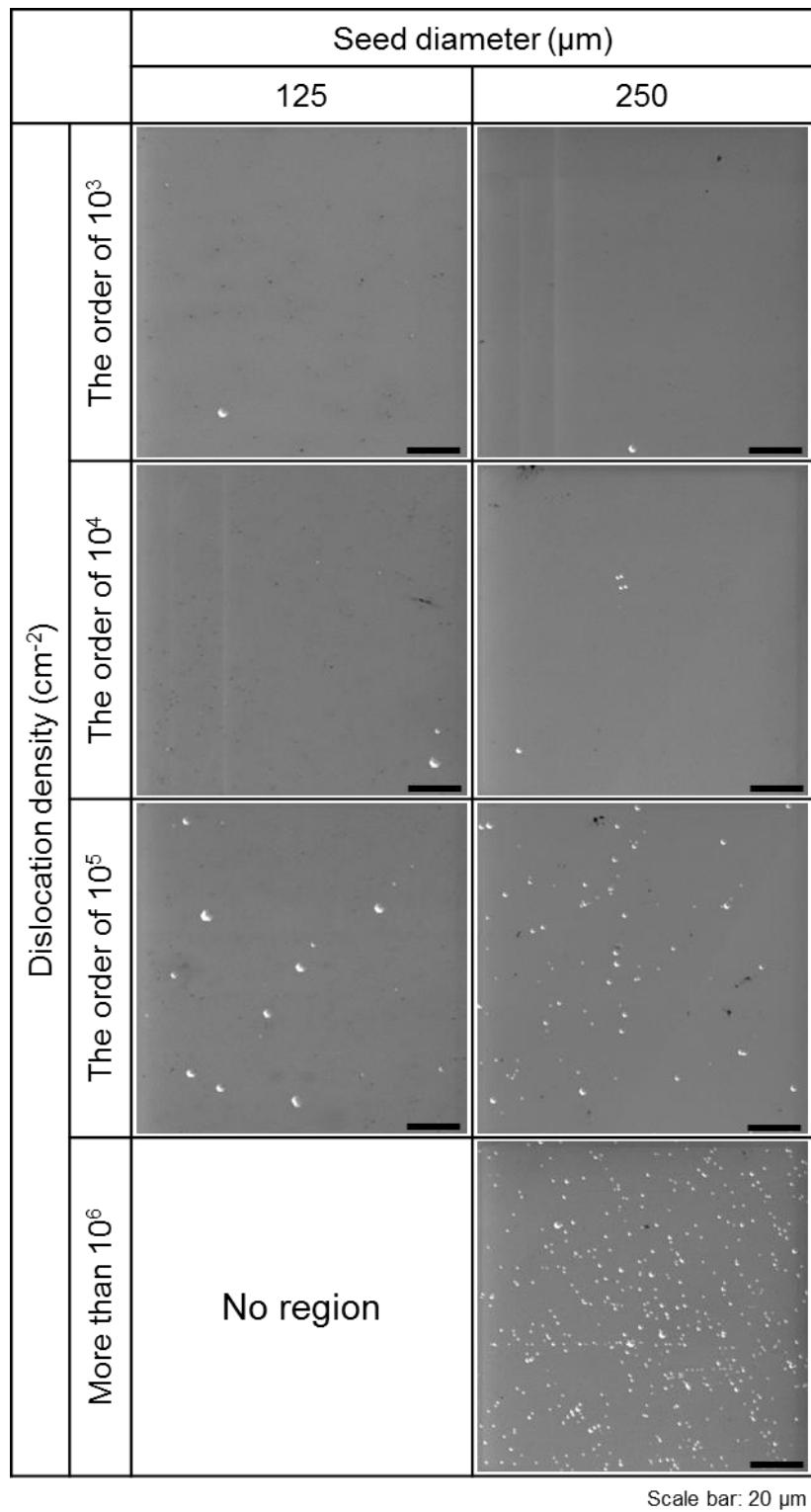


図 3.31 シード径 125 μm 基板および 250 μm 基板上に育成した結晶におけるエッチング後の+c面の表面 SEM 像

3.7 まとめ

本章では、ポイントシード上成長において、グレイン中心領域における低転位密度化に必要な六角錐形への成長ハビット制御を目的に、育成条件と成長ハビット変化の関係性を調査した。育成温度と成長ハビット変化の関係性評価では、育成温度が高温であるほど、グレインの錐状化が顕著であった。フラックスへの印加窒素圧力と成長ハビット変化の関係性評価では、窒素圧力が低圧であるほど、グレインの錐状化が顕著であった。また、上記二つの関係性を合わせて考察することにより、フラックスの過飽和度が低い条件ほど、グレインの錐状化が促進すると結論付けた。

また、ハビット変化時における更なる転位低減を目的に、ポイントシード径が転位低減に与える効果について調査した。シード径の縮小化により、ハビット変化後に残存する転位欠陥数を低減できることが分かった。また、等しい成長条件で育成した場合、シード径の縮小化により低転位密度化までに必要な成長膜厚が薄膜化することを示した。

以上より、ポイントシード法および結合成長法において、低過飽和条件によるシード径の小さな基板上への育成が、転位密度の低い結晶を作製する上で有用であるといえる。

参考文献

- [1] H. Yamane, M. Aoki, T. Yamada, M. Shimada, H. Goto, T. Goto, H. Makino, T. Yao, S. Sarayama, H. Iwata, F. J. Disalvo: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) 3157.
- [2] S. Bohyama, K. Yoshikawa, H. Naoi, H. Miyake, K. Hiramatsu, Y. Iyechika, T. Maeda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 75.
- [3] 今西正幸：大阪大学大学院工学研究科 博士論文 (2016).
- [4] L. Zhang, Y. Shao, Y. Wu, X. Hao, X. Chen, S. Qu, X. Xu: *J. Alloy. Compd.* **504** (2010) 186.
- [5] 森下昌紀：大阪大学大学院工学研究科 博士論文 (2007).
- [6] H. Lu, X. A. Cao, S. F. Leboeuf, H. C. Hong, E. B. Kaminsky, S. D. Arthur: *J. Cryst. Growth* **291** (2006) 82.
- [7] Y. Tominaga, M. Maruyama, M. Yoshimura, H. Koizumi, M. Tachibana, S. Sugiyama, H. Adachi, K. Tsukamoto, H. Matsumura, K. Takano, S. Murakami, T. Inoue, H. Y. Yoshikawa, Y. Mori: *Nat. Photonics* **10** (2016) 723.
- [8] T. Akasaka, Y. Kobayashi, M. Kasu: *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 141902.
- [9] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, T. Maeda: *J. Cryst. Growth* **221** (2000) 316.
- [10] T. Sato, K. Nakamura, M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 105501.

第 4 章

結合成長法における フラックス組成比依存性

4.1 はじめに

第 1 章および第 2 章において、Na フラックス結合成長法では、育成結晶内の主にグレイン接合界面において、大きい場合では数百 μm サイズのボイドが形成され得ることを述べた。結晶内のボイドは、結晶強度の低下を招くのみならず、バルク成長の種やデバイス用のウエハとして用いたときに、新たな欠陥導入の起点になる可能性が高い。従って、結合成長法を実用化するためには、ボイド形成を抑制する必要がある。

Na フラックス法では、フラックス組成比 (Ga と Na の割合) により微小 GaN 結晶上への成長において成長ハビットが変化することや、+c 面上の LPE 成長において成長モードが変化することが報告されている[1,2]。また、実験および第一原理計算を用いたシミュレーションにより、フラックス組成比によりフラックスの窒素溶解度が大きく変化することが報告されている[3]。このように、フラックス組成比は GaN 結晶成長に大きな影響を与える要素の一つである。本研究では、結晶内におけるボイド形成の抑制を目的に、結合成長法におけるフラックス組成比依存性を調査した。

本章の前半では、結合成長法により+c 面ポイントシード基板上に成長した結晶内のボイド形成や成長ハビット変化とフラックス組成比の関係性について述べる。また、後半では、第 3 章および本章前半で得られた知見をもとに、低転位密度かつボイドフリーな GaN 結晶成長に向けて有用な成長環境を検討した。

4.2 結合成長法におけるボイド率のフラックス組成比依存性

4.2.1 育成条件および育成結果

第3章2節で述べた結晶成長装置および育成方法を用いて、第3章の図3.4に示した基板パターンを有するポイントシード基板上に結合成長を行なった。フラックス組成比が成長ハビットやボイド形成へ与える影響を調査するため、育成初期のフラックス中Gaの割合が15 mol%、27 mol%、40 mol%の三条件で育成した。表4.1に詳細な育成条件を示す。

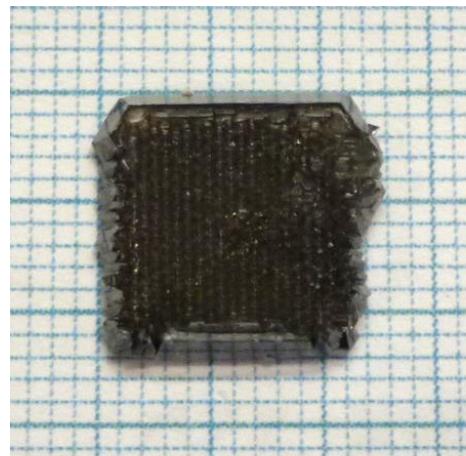
表4.1 フラックス組成比依存性評価における育成条件

育成温度 (°C)	印加窒素圧力 (MPa)	育成時間 (h)	フラックス比 (Ga:Na)	炭素添加量 (mol%)	坩堝材料
870	3.6	72~96	15:85 27:73 40:60	0.5	アルミナ

図4.1に、フラックスのGa比が15 mol%の条件で育成した結晶の写真を示す。また、図4.2にGa比が15, 27, 40 mol%の条件で育成した結晶における+c面のAs-grown表面SEM像をそれぞれ示す。図4.2に示した結晶の成長膜厚はおよそ1.3 mmである。成長膜厚および育成時間から導出した、Ga比15, 27, 40 mol%の条件における平均成長速度は、それぞれ13.4, 17.4, 13.0 μm/hであった。ただし、Ga比15 mol%の条件では育成後にGa原料がほとんど枯渇しており、育成期間の途中で成長が止まった可能性がある。つまり、Ga比15 mol%の条件における実際の成長速度は、13.4 μm/h以上であった可能性がある。

Ga比が15 mol%および27 mol%の条件で育成した結晶では、各ポイントシードから六角錐台形のGaN結晶グレインが成長している様子が観察された(図4.2(a), (b), (d), (e))。Ga比が15 mol%の条件で育成した結晶では、結晶グレインの接合界面にボイドが見られず、それぞれのグレインが密接していたのに対し、Ga比が27 mol%の条件で育成した結晶では、グレインの接合領域にボイドが存在し、それぞれのグレインがほぼ独立して成長している様子が観察された(図4.2(b), (d)中黒矢印)。

一方、Ga比が40 mol%の条件で育成した結晶では、グレインサイズや形状が不均一であった(図4.2(c), (f))。また、この条件で育成した結晶においてのみ、グレインの+c面および{10-11}面表面にボイドが観察されたことに加え、グレインの重なり合い(Overlapping)も観察された。



1 mm/div.

図 4.1 Ga 比 15 mol% の条件で育成した結合結晶の光学写真

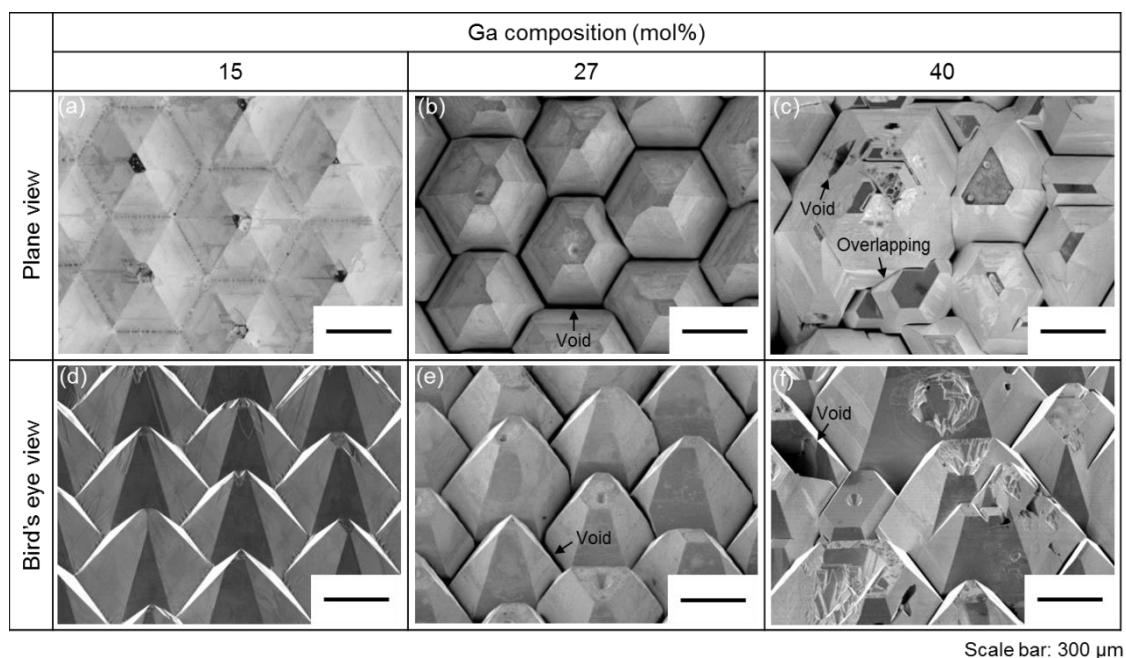


図 4.2 フラックスの Ga 比が(a)(d)15 , (b)(e)27, (c)(f)40 mol% の条件で育成した結晶における
+c 面 As-grown 表面の(a)(b)(c)平面 SEM 像、および(d)(e)(f)鳥瞰 SEM 像

図4.3に、フラックスのGa比が15, 27, 40 mol%の条件で育成した結晶における、-c面の表面SEM像を示す。SEM観察は、ポイントシード基板から剥離した育成結晶の-c面で行っており、-c面成長した領域を観察したわけではない。図4.3中の点線円は、ポイントシード位置を示している。Ga比が15 mol%および27 mol%の条件で育成した結晶では、各ポイントシードから成長した結晶グレインの接合界面において、ボイドはほとんど観察されなかった。これらの条件における育成では、成長初期は隣接する結晶グレインが密接して成長したといえる。一方、Ga比が40 mol%の条件で育成した結晶では、-c面においても多数のボイドが観察された。また、ポイントシード位置においてボイドで分割された複数のグレインが観察された。これは、ポイントシード上の複数の位置で微小グレインが形成されたことを示唆するものである。

この結果から、40 mol%の条件では、成長初期から多数のボイドを含みながら成長が起こったと考えられる。

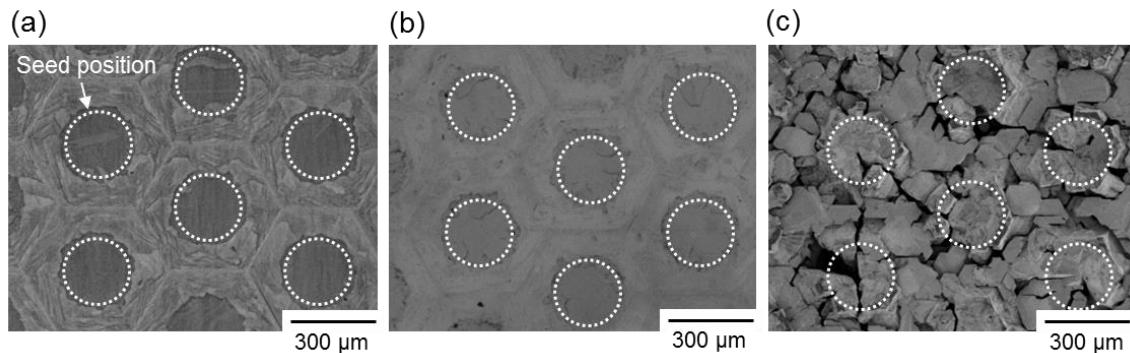


図4.3 フラックスのGa比が(a)15, (b)27, (c)40 mol%の条件で育成した結晶における-c面の表面SEM像

4.2.2 結晶内のボイド形成評価

フラックスの Ga 比が 15, 27, 40 mol% の条件で育成した結晶に対し、結晶中のボイドの様子を明らかにするため、図 4.4 に示すように育成結晶の +c 面および a 面に対して研削・研磨加工を施し、加工面を SEM 観察した。a 面加工は、加工面がポイントシードの中心領域を通るように調整した。図 4.5 に、各条件で育成した結晶の加工後の +c 面および a 面の表面 SEM 像を示す。+c 面における SEM 像は、成長膜厚が 500 μm の領域で評価したものである。また、a 面の SEM 観察は +c 面を平坦化した後に行った (+c 面表面は As-grown ではない)。

Ga 比が 15 mol% の条件で育成した結晶では、+c 面および a 面の両方において結晶グレインの接合界面にはほとんどボイドが観察されなかった（図 4.5(a), (d)）。これは、この条件では隣接するポイントシードから成長したグレインが成長期間中、常に密接した状態で成長したことを示している。

Ga 比が 27 mol% の条件で育成した結晶では、図 4.5(b) に示すように +c 面においてグレインの接合領域にボイドが観察された。また、図 4.5(e) に示した a 面 SEM 像より、グレイン接合領域のボイドは主に成長期間の途中で生じており、成長過程で成長方向に伸展していくことが分かる。図 4.3(b) で示した -c 面の SEM 観察結果と合わせると、Ga 比 27 mol% の条件では、隣接するポイントシードから成長したグレインは、成長初期では密接して成長したが、成長期間の途中でグレイン間にボイドが形成され、その後はそれぞれのグレインがほぼ独立して成長したと考えられる。

Ga 比が 40 mol% の条件で育成した結晶では、+c 面および a 面の両方において、大きさや形状が様々なボイドが多数観察された（図 4.5(c), (f)）。図 4.2(d), (f) よりも図 4.3(f) に示した As-grown 表面観察結果を考慮すると、この条件では、成長初期からボイドを内包したグレインが不規則に重なり合いながら成長した結果、結晶内において大きさや形状が不規則なボイドが形成されたと考えられる。

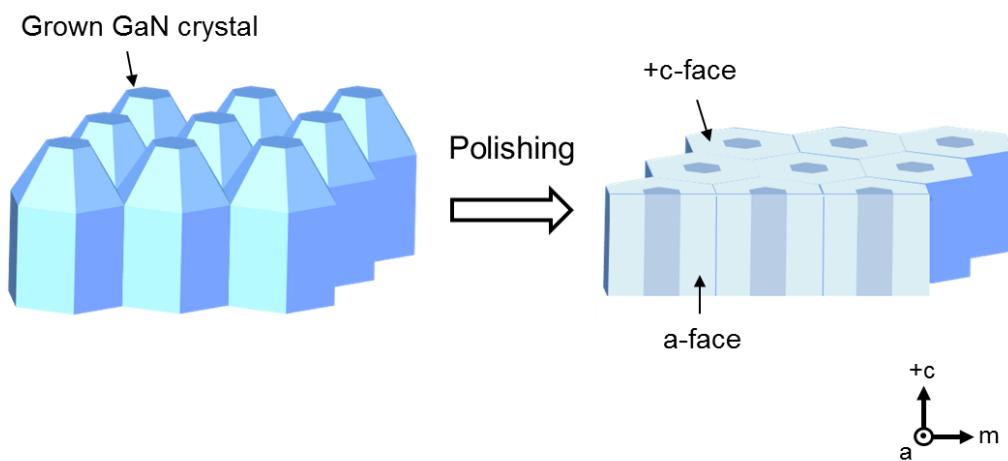


図 4.4 結晶内ボイド形成評価のための結晶加工の模式図

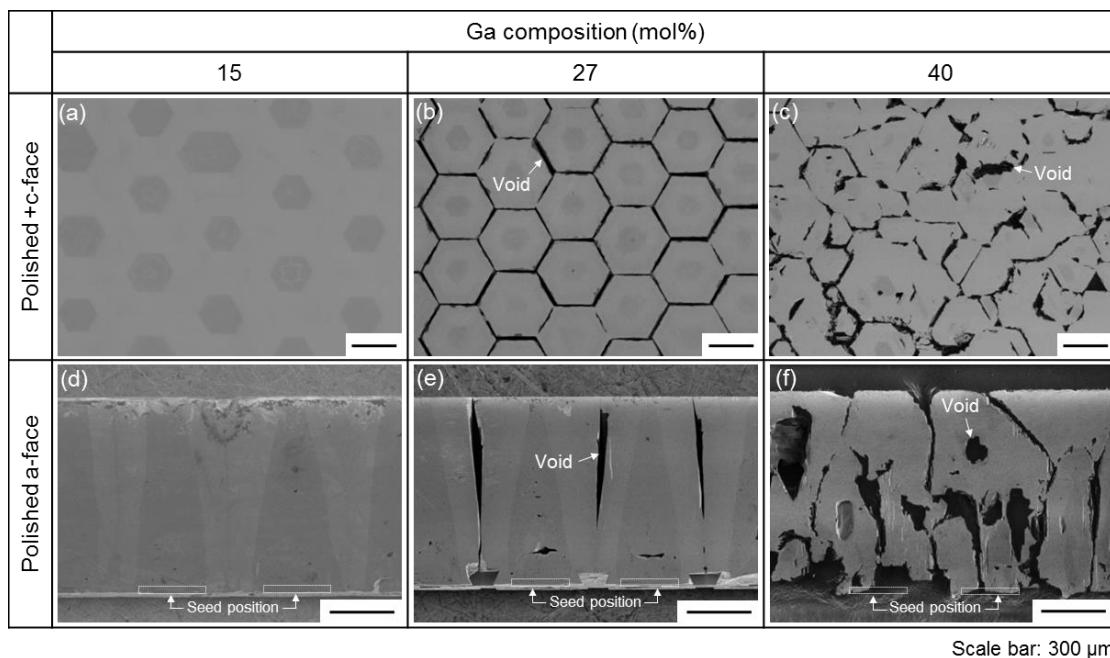


図 4.5 各条件で育成した結晶における研磨加工後の+c面およびa面の表面 SEM 像

次に、各条件で育成した結晶内におけるボイド形成について定量的な評価を行うため、加工した+c面の表面SEM像よりボイド率を導出した。ここでいうボイド率とは、評価領域面積に占めるボイド領域面積の割合を指しており、式(4.1)により得られる値である。

$$R = \frac{A_{void}}{A_{evaluation}} \times 100 \quad (4.1)$$

式(4.1)において、 R はボイド率、 A_{void} はボイド領域の面積、 $A_{evaluation}$ は評価領域の面積をそれぞれ表す。

Ga比15, 27, 40 mol%の条件で育成した結晶の、成長膜厚が500 μmおよび700 μmの領域における+c面のボイド率を図4.6に示す。ボイド率は、いずれの成長膜厚領域においても、フラックスのGa比が高くなるほど増加する傾向が得られた。また、Ga比27 mol%および40 mol%の条件で育成した結晶において成長膜厚500 μmと700 μmを比較した場合、厚さ700 μm領域の方がボイド率は小さい傾向が見られた。この要因については後述する。

以上の評価より、結合成長法における結晶内のボイド形成はフラックス組成比に大きく依存し、フラックスのGa比を下げるこことによりボイド形成を抑制できることが示された。

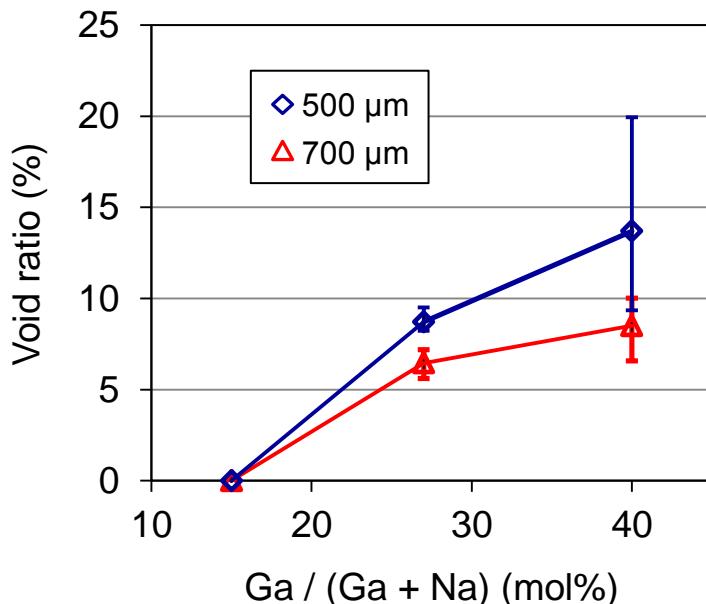


図4.6 各条件で育成した結晶より得られたフラックス組成比とボイド率の関係

4.3 成長ハビット変化のフラックス組成比依存性

ポイントシード上成長における成長ハビット変化のフラックス組成比依存性を調査した。Ga 比 15 mol% および Ga 比 27 mol% の条件で育成した結晶に対し、CL 評価より成長ハビット変化を推定した。図 4.7 に Ga 比 15 mol% および 27 mol% の条件で育成した結晶における a 面の CL 像を示す。第 3 章で述べたように、CL 像において発光強度が弱い領域は +c 面成長領域を、発光強度が強い領域は {10-11} 面などの斜め面成長領域にあたることが判っている。

いずれの条件で育成した結晶においても、成長が進むに従い +c 面の大きさが徐々に小さくなり、成長ハビットが六角錐台形から六角錐形に変化する傾向が観察された。しかしながら、六角錐形へのハビット変化は Ga 比 15 mol% の条件より Ga 比 27 mol% の条件の方が顕著であった。これより、ポイントシード上成長において、等しい温度・印加窒素圧力条件下では、フラックスの Ga 比が高い条件の方が斜め面は発達しやすく、六角錐形へのハビット変化が起こりやすいといえる。Na フラックス法における成長ハビットのフラックス組成比依存性については複数の研究報告があり、いずれにおいてもフラックスの Ga 比が低い条件では +c 面が発達しやすい傾向が報告されている[1,2,4-7]。これは、本実験結果と整合する。

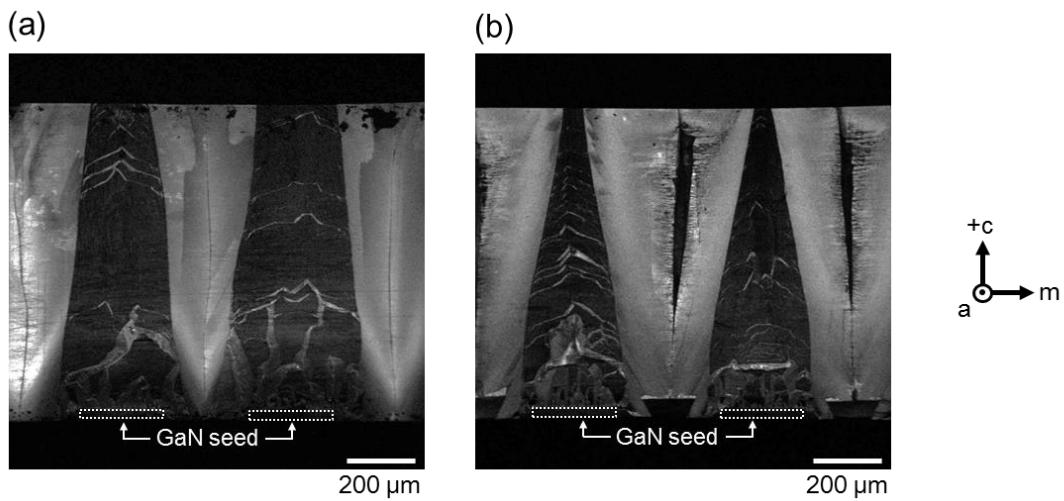


図 4.7 Ga 比(a)15 mol% および(b)27 mol% の条件で育成した結晶における
a 面の CL 像

本章2節および3節で得られた実験結果を以下にまとめる。Ga比15 mol%および27 mol%の条件における成長モードの模式図を図4.8に示す。Ga比15 mol%と27 mol%の条件を比較した場合、グレイン接合領域におけるボイド形成はGa比27 mol%の条件にのみ観察されたが、六角錐形への成長ハビット変化は、Ga比27 mol%の条件の方が顕著であった。

Ga比40 mol%の条件では、他の条件と比較して結晶グレインの均一性が大きく悪化し、結晶内に様々な形状や大きさのボイドが多数形成された。

Ga比27 mol%の育成結果に着目すると、結晶グレインのハビットが平板状である成長初期ではグレイン接合領域にボイドは形成されておらず、成長ハビットが錐状に変化する過程でグレイン接合領域にボイドが生じたことが分かる。これより、平板状グレインの方が錐状グレインよりグレイン接合界面においてボイドが形成されにくくと考えられる。

Ga比15 mol%の条件では、27 mol%の条件と比較して+c面が発達した平板状に近い成長ハビットであった。そのため、Ga比15 mol%の条件の方が、グレイン接合界面におけるボイド形成が起こりにくい成長モードであるといえる。しかしながら、ポイントシード上成長において転位密度の低い結晶を作製するためには、六角錐形への成長ハビット変化が必要である[8]。

そこで、もう一度Ga比15 mol%の条件で育成した結晶に着目すると、+c面のAs-grown表面SEM像において、結晶グレインが六角錐形に近いにも関わらず、グレインが密接している様子が観察されており（図4.2(a), (d)）、Ga比40 mol%の実験結果と合わせると、ボイド形成の起こりやすさ自体がフラックス組成比に依存しており、低Ga組成比条件の方がボイド形成が起こりにくい可能性があるといえる。この点については、次節以降に示す実験結果と合わせて、本章第6節において考察する。

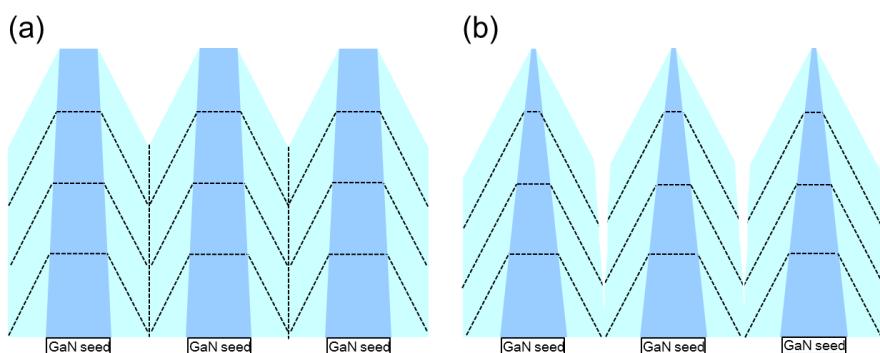


図4.8 Ga比(a)15 mol%および(b)27 mol%の条件における成長モードの模式図

4.4 低 Ga 組成比条件における成長ハビット変化の育成温度依存性

4.4.1 はじめに

本章第2節および第3節において、フラックスのGa組成比を下げることにより、隣接する結晶グレインの接合領域におけるボイド形成を抑制できる一方で、六角錐形への成長ハビット変化は鈍化することを示した。また、低Ga組成比条件においてグレインを錐状化させることができれば、低転位密度化とボイドフリー化を両立できる可能性を述べた。

第3章において、結晶グレインの成長ハビットはフラックスの過飽和度に依存し、過飽和度の低い条件で育成することにより、グレインの錐状化を促進できることを示した。そこで、低転位密度化とボイドフリー化の両立には、低Ga組成比かつ低過飽和度条件が有望であると考えられた。

第3章で述べたとおり、フラックス過飽和度は育成温度や印加窒素圧力に依存する。第5章で詳細に述べるが、結合成長法では、育成温度の高温化により結晶の透明性が向上し、結晶内の酸素不純物濃度が低減することが報告されており[9]、高温であるほど高品質な結晶の成長が期待できる。そこで、本節では、これまでの実験で使用したm軸接合基板上に、低Ga組成比条件においてフラックス過飽和度の低い高温成長を行い、低Ga組成比条件における成長ハビット変化の過飽和度依存性を評価した。

4.4.2 育成条件および育成結果

第3章の図3.4に示した基板パターンを有するポイントシード基板上に、フラックスのGa比が15 mol%の条件において890 °Cの高温成長を行った。比較のため、同じフラックス組成比および印加窒素圧力条件において870 °Cの育成を実施した。育成条件の詳細を表4.2に示す。

それぞれの条件で育成した結晶の光学写真を図4.9に示す。目視による観察では、890 °Cで育成した結晶の方が870 °Cで育成した結晶より着色が少ないといえる。

表4.2 低Ga組成比条件における育成温度依存性評価における育成条件

育成温度 (°C)	印加窒素圧力 (MPa)	育成時間 (h)	フラックス比 (Ga:Na)	炭素添加量 (mol%)	坩堝材料
870	4.0	96~168	15:85	0.5	アルミナ
890					

図 4.10 に、それぞれの条件で育成した結晶の+c 面の As-grown 表面 SEM 像を示す。いずれの結晶においても、錐状に近い結晶グレインが観察され、グレイン接合領域にはほとんどボイドが見られなかった。

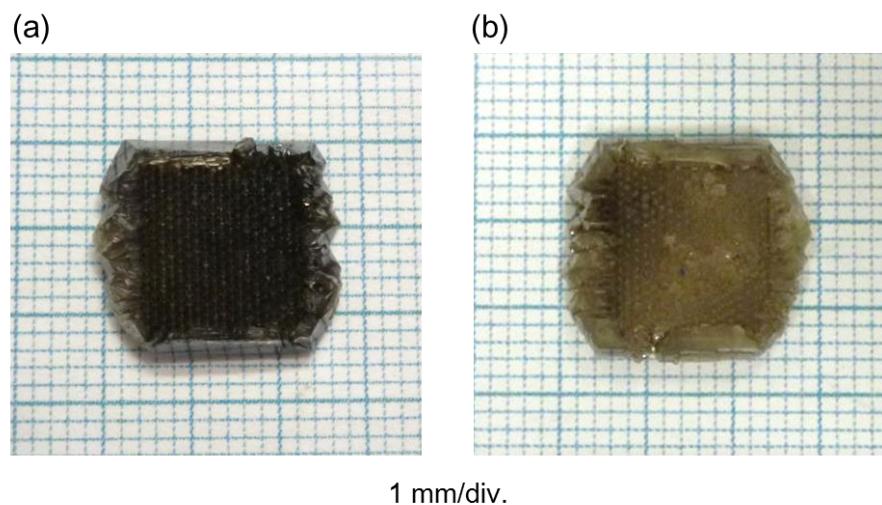


図 4.9 Ga 比 15 mol% の条件において(a)870 °C および(b)890 °C の条件で育成した結晶の光学写真

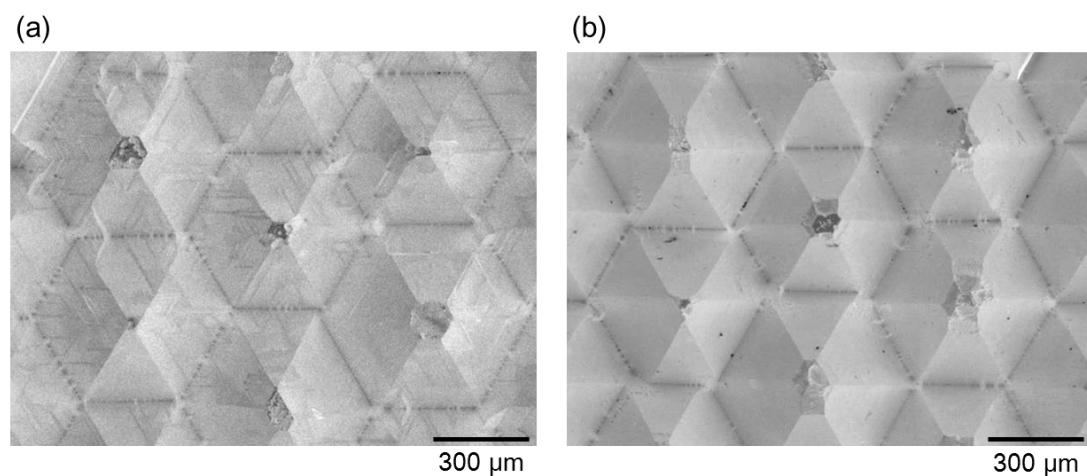


図 4.10 Ga 比 15 mol% の条件において(a)870 および(b)890 °C の条件で育成した結晶の+c 面 As-grown 表面 SEM 像

4.4.3 成長ハビット評価およびグレイン中心領域における転位評価

第3章の図3.9に示した方法により、育成した結晶に対し、成長ハビット変化およびグレイン中心領域の転位密度を評価した。

図4.11に、Ga比15 mol%の条件において870 °Cおよび890 °Cの温度条件で育成した結晶のa面のCL像を示す。CL観察は、+c面表面を研磨加工した結晶に対して行った。870 °Cの条件で育成した結晶では、成長膜厚1 mmの領域までは+c面の大きさが少しだけ小さくなるか、ほとんど変化せずに成長する様子が観察された。一方、890 °Cの条件で育成した結晶では、成長が進むにつれて+c面の大きさが小さくなり、成長膜厚1 mmの領域までに成長ハビットが六角錐形に変化した様子が観察された。これより、フラックスのGa比が15 mol%の条件においても、過飽和度の低い高温条件の方が結晶グレインの錐状化が顕著であるといえる。

870 °Cの条件で育成した結晶では、As-grown表面のSEM評価において錐状に近い結晶グレインが観察された。この条件における育成では、育成後のフラックス内にGa原料がほとんど残っていなかった。このことから、Ga原料の枯渇によりフラックスの過飽和度が下がり、成長後期に錐状化が促進した可能性が考えられる。

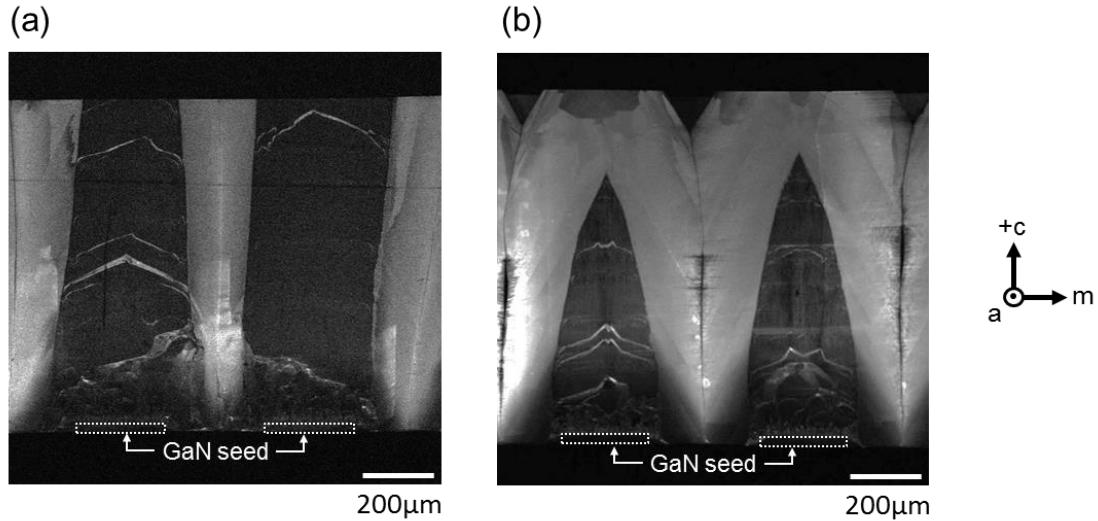


図4.11 Ga比15 mol%の条件において(a)870および(b)890 °Cの条件で育成した結晶のa面のCL像

次に、それぞれの結晶に対し、成長膜厚 1 mm の領域において、グレイン中心領域の転位密度を評価した。転位評価は無作為に選んだ 26 個のグレインで行い、評価領域の大きさは 80 μm 角とした。そして、得られた転位密度を $1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 台、 $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 台前半、 $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 台後半、 $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以上の四つの区分に分類し、それぞれの区分に該当するグレインの数を集計した。その結果を図 4.12 に示す。また、各条件で育成した結晶において得られた代表的な表面 SEM 像を図 4.13 に示す。

870 °C の条件で育成した結晶では、全ての評価箇所において転位密度が 10^6 cm^{-2} 以上の高転位領域が観察された。一方、890 °C の条件で育成した結晶では +c 面成長領域において転位欠陥がただ一つしか存在しない領域（図 4.13(b)）を含め、転位密度が 10^4 cm^{-2} 台から 10^5 cm^{-2} 台前半の領域が観察された。

図 4.11 に示した CL 評価結果と合わせると、フラックスの Ga 比が 15 mol% の条件においても、過飽和度の低い高温条件で育成することにより六角錐形へのハビット変化が加速し、グレイン中心領域における転位低減が促進することが示された。

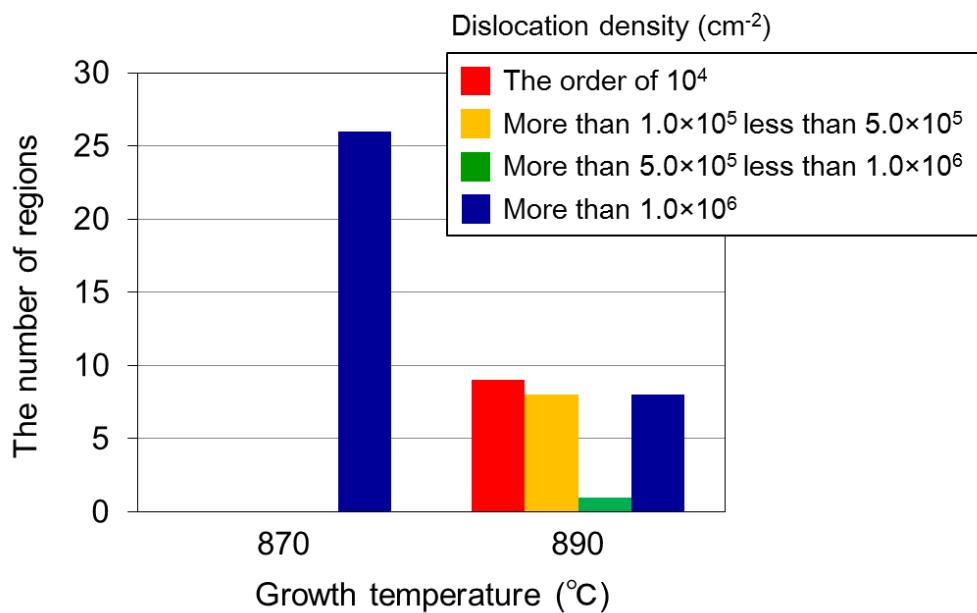


図 4.12 グレイン中心領域における転位密度分布

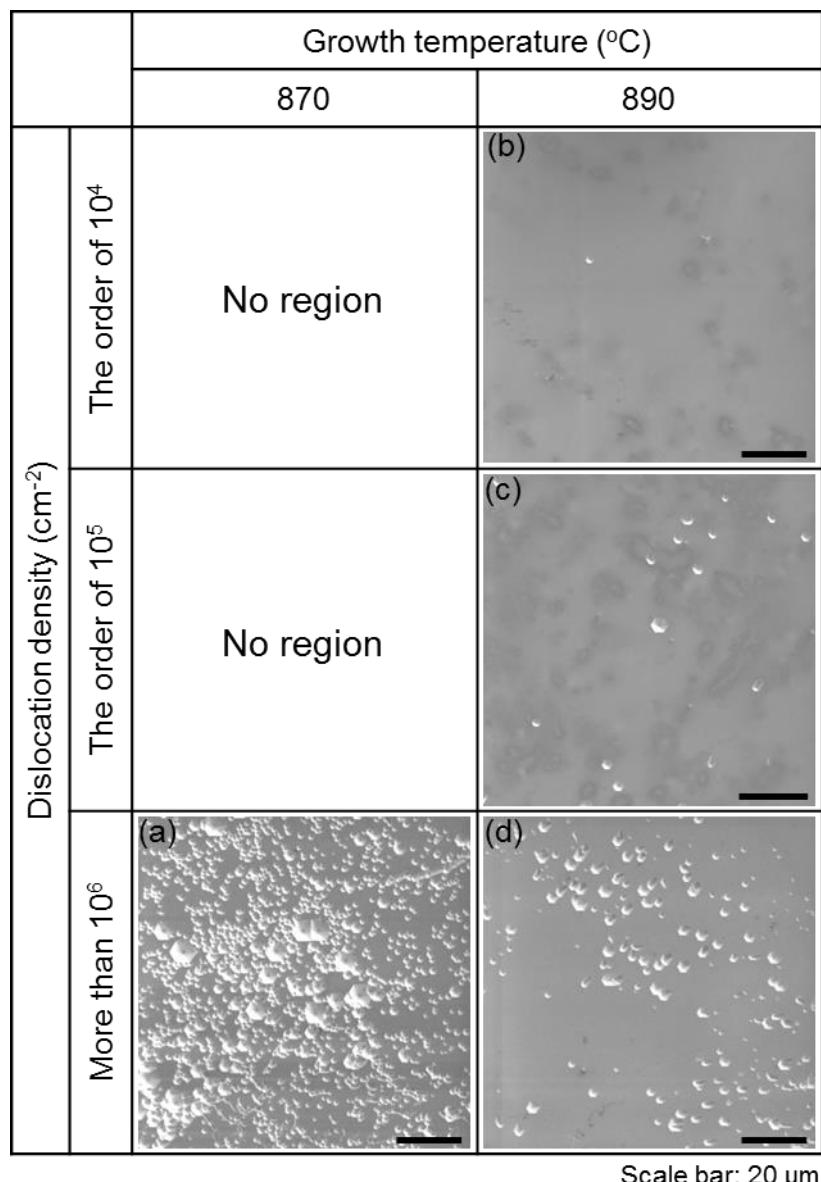


図 4.13 Ga 比 15 mol% の条件で育成した結晶における
エッティング後の+c 面の表面 SEM 像

4.4.4 結晶内のボイド形成評価

本章第2節で述べた方法により、Ga比15 mol%の条件で育成した結晶内におけるボイドを評価した。870 °Cおよび890 °Cの温度条件で育成した結晶において、+c面およびa面に對し研削・研磨加工を行い、加工面をSEM観察した。図4.14に、870 °Cおよび890 °Cの条件で育成した結晶における、研磨加工後の+c面およびa面の表面SEM像をそれぞれ示す。+c面の表面SEM像は成長膜厚600 μmの領域において評価したものである。

870 °Cの条件で育成した結晶では、+c面およびa面の両方において、隣接するポイントシードから成長した結晶グレインの接合領域においてボイドは観察されなかった(図4.14(a), (c))。一方、890 °Cの条件で育成した結晶では、多くのグレインは密接して成長していたが、一部のグレイン接合領域においてボイドが観察された(図4.14(b), (d))。これより、Ga比15 mol%の条件では、育成温度が高いほどグレイン接合領域においてボイドが形成されやすいといえる。この点については、本章第6節で考察する。

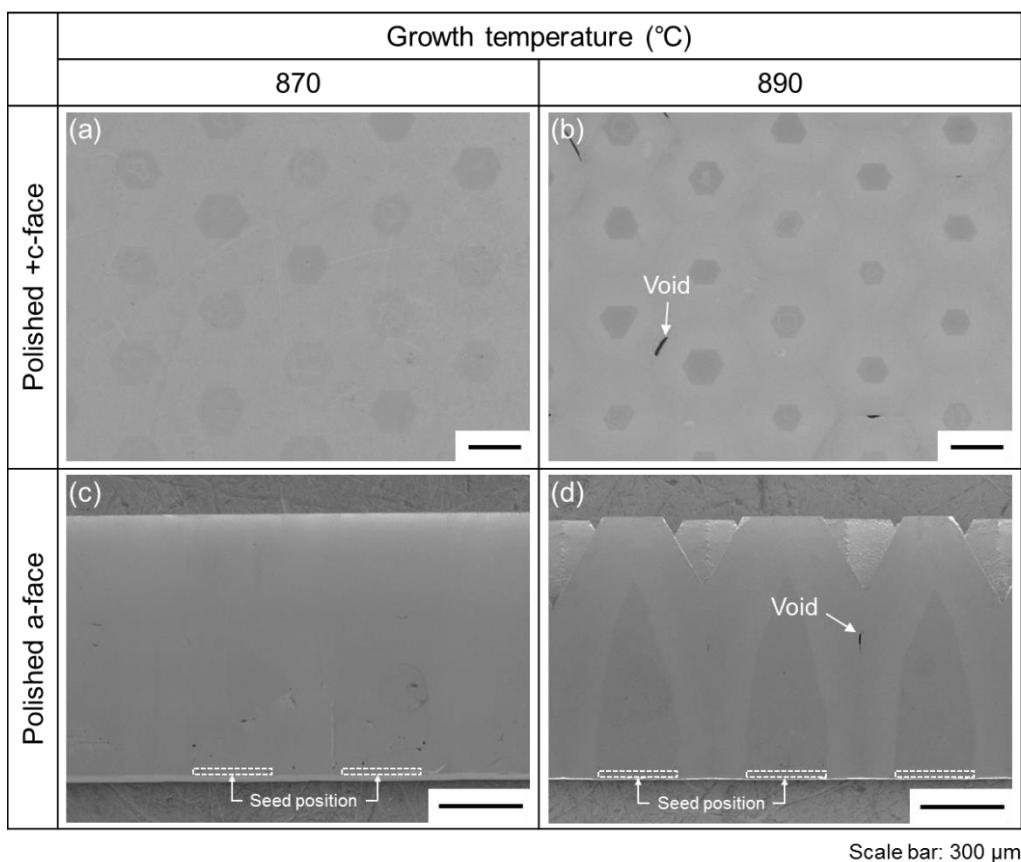


図4.14 Ga比15 mol%の条件で育成した結晶における、研磨加工後の+c面およびa面の表面SEM像

4.5 a 軸接合基板上における低 Ga 組成比・高温成長

4.5.1 はじめに

前節において、低 Ga 組成条件においても、フラックスの過飽和度が低い条件で育成することにより、結晶グレインの錐状化が促進することを示した。

第 2 章で述べたとおり、隣接する結晶グレインの接合領域における転位密度は、a 軸接合成長では $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 台であるのに対し m 軸接合成長では $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 台であり、a 軸接合成長の方が一桁程度低い。従って、結合成長法では a 軸接合成長の方が転位密度の低い結晶の作製が期待できる。また、第 3 章で述べたとおり、ポイントシード径の縮小化はグレイン中心領域の低転位密度化において有用であり、また転位低減までに必要な成長膜厚を短縮できる。

本実験では、シード径が $125 \mu\text{m}$ と小さい a 軸接合基板上に低 Ga 組成比・高温条件で育成を行い、低転位密度かつボイドフリーな GaN 結晶の作製を目指した。また、同じ育成温度・印加窒素圧力条件において、Ga 組成比 27 mol% の条件で育成した結晶と、成長ハビット変化、グレイン中心領域における転位密度および結晶内のボイド形成について比較した。

また、Imanishi らにより、a 軸接合成長の方が m 軸接合成長と比較してグレイン接合領域における転位密度が低い要因として、グレイン接合界面における転位伝播挙動が異なるためであるという考察がなされている[9]。本研究では、同一箇所において異なる成長膜厚領域を評価することにより、a 軸接合成長におけるグレイン接合界面の転位伝播挙動を調査したので報告する。

4.5.2 育成条件および育成結果

第 3 章 6 節で述べたディッピング法を用いて、図 3.24 に示した基板パターンを有する a 軸接合基板上に、Ga 組成比が 15 mol% の条件で 890°C の高温成長を行った。育成条件の詳細を表 4.3 に示す。尚、育成期間中におけるフラックスの温度変化およびフラックスへの基板浸漬のタイミングは、図 3.26 に示した育成温度プログラムと同様である。

表 4.3 a 軸接合基板上成長における育成条件

育成温度 (°C)	印加窒素圧力 (MPa)	育成時間 (h)	フラックス比 (Ga:Na)	炭素添加量 (mol%)	坩堝材料
890	4.0	120	15:85	0.5	アルミナ

図 4.15 に育成した結晶の光学写真を、また図 4.16 に+c 面の As-grown 表面 SEM 像をそれぞれ示す。第 3 章で述べたディッピング育成結果と同様に、気液界面からの距離が 0~10 mm の領域では、成長膜厚は 1.6~2.0 mm 程度と厚く、隣接する複数のグレインが合一化した様子が観察された（図 4.16(a)）。一方で、気液界面からの距離が 10 mm 以上の領域では、成長膜厚は 1.2~1.5 mm 程度であり、図 4.16(b)に示すように隣接するグレインと合一化せず、一つのポイントシード上に一つの六角錐台形グレインが見られる領域が支配的であった。これは、第 3 章において述べたように、気液界面から遠い領域は気液界面から近い領域と比較して窒素原料が供給されにくいためであると考えられる。以下に示す、成長ハビット変化、グレイン中心領域の転位密度、および結晶内のボイド形成における、Ga 比 27 mol% の条件で育成した結晶との比較は、気液界面からの距離が 2~7 mm の、ポイントシード直上の領域で行った。



図 4.15 育成した結晶の光学写真

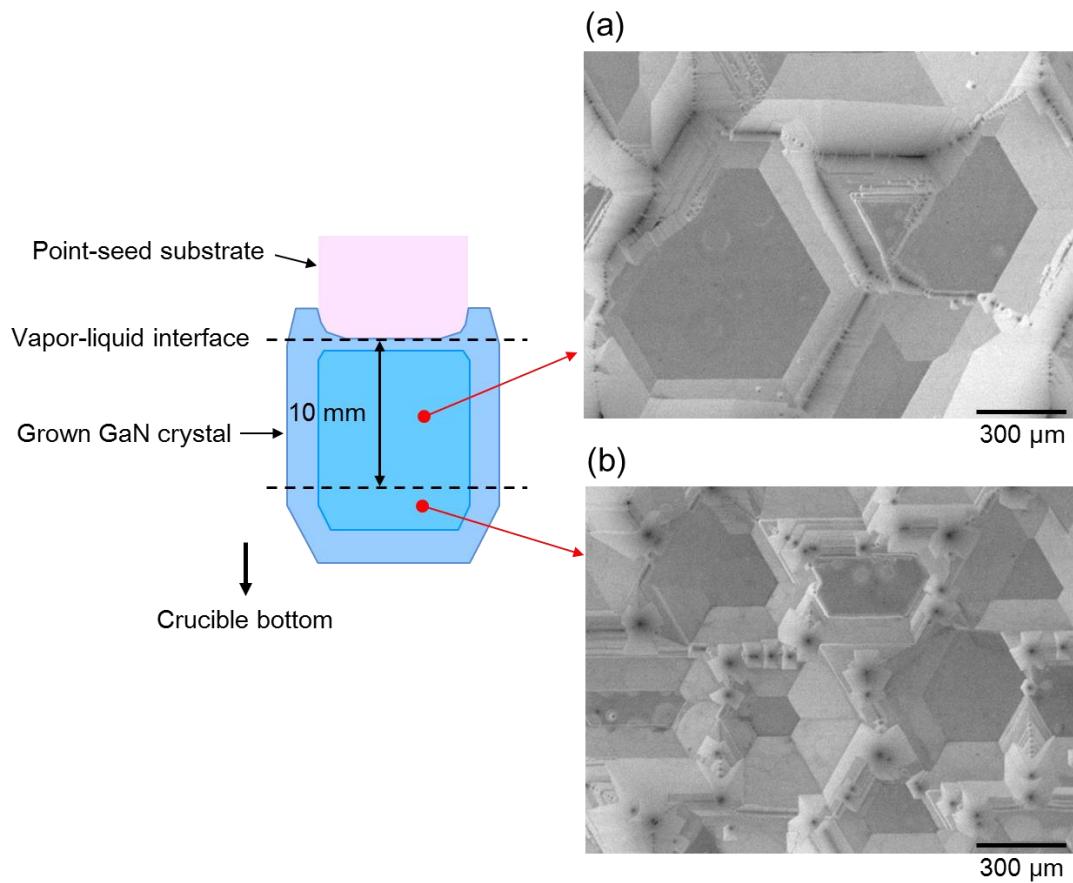


図 4.16 気液界面からの距離が(a)0~10 mm の領域および(b)10 mm 以上の領域における育成結晶の+c面 As-grown 表面 SEM 像

4.5.3 成長ハビット評価およびグレイン中心領域における転位評価

Ga 比 15 mol% および 27 mol% の条件でディッピング法により a 軸接合基板上に育成した結晶に対し、結晶断面(m 面)の CL 観察を行い、成長ハビット変化を推定した。観察は、気液界面側の結晶端からの距離がおよそ 6 mm である m 面で行った。図 4.17(a), (b) に各育成条件で得られた結晶の m 面の CL 像を示す。いずれの結晶においても、図 4.17(c) に示した成長ハビット変化の模式図のように、成長が進むに従い $+c$ 面の大きさが小さくなり、成長膜厚がおよそ 400 μm の領域で成長ハビットが六角錐形に変化した様子が観察された。

次に、成長膜厚 700 μm の領域において、第 3 章で述べた方法によりグレイン中心領域の転位密度を評価した。評価は無作為に選んだ 36 個のグレインで行い、また評価領域の大きさは 120 μm 角とした。Ga 比 15 mol% および 27 mol% の条件で育成した結晶における転位評価結果を図 4.18 に示す。いずれの結晶においても、図 4.19 に示すように $+c$ 面成長領域に転位欠陥がただひとつしかない領域が観察されており、また、多くの評価領域において転位密度は 10^4 cm^{-2} 台以下であった。

以上より、いずれの結晶においても六角錐形への成長ハビット変化による転位低減が確認された。また、Ga 比 15 mol% の条件と 27 mol% の条件を比較した場合、転位低減までに必要な成長膜厚や転位減少後の転位密度に有意な差は認められなかった。

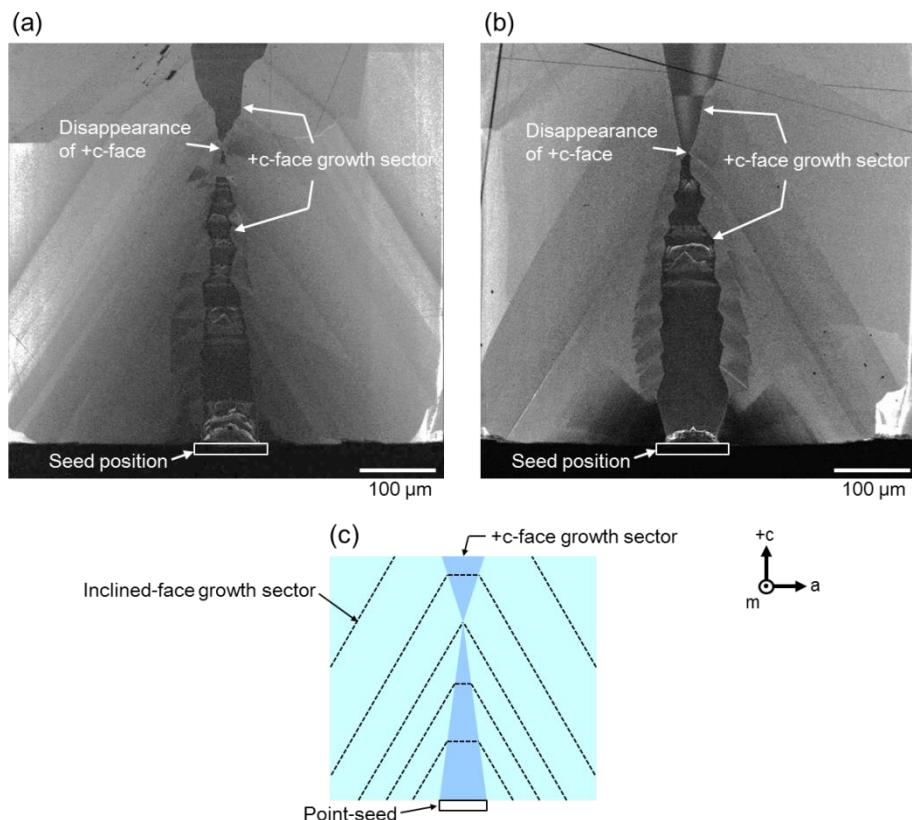


図 4.17 Ga 比(a)15 mol% および(b)27 mol% の条件で育成した結晶の m 面 CL 像
および(c)成長ハビット変化の模式図

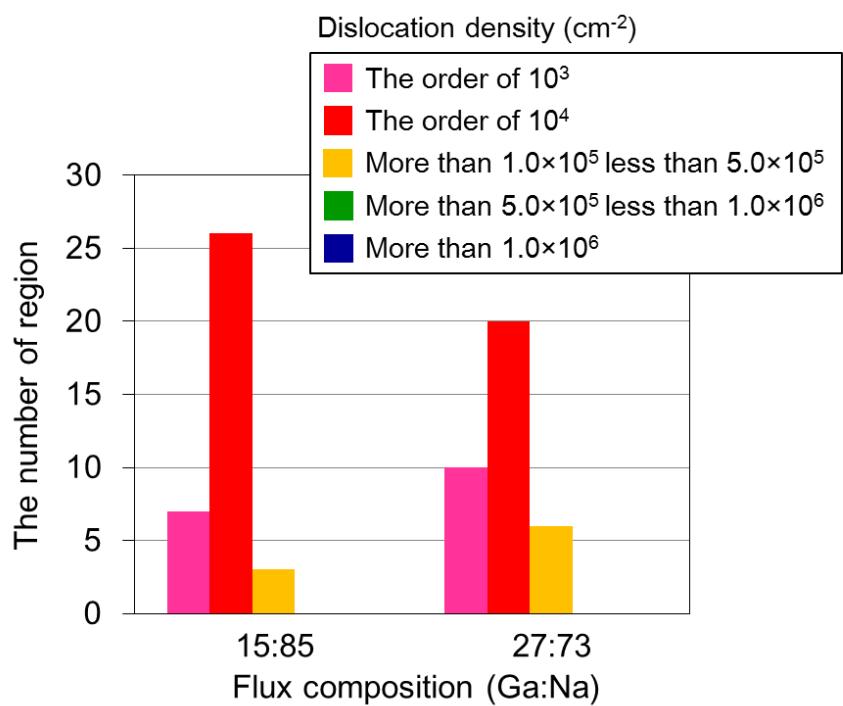


図 4.18 グレイン中心領域における転位密度分布

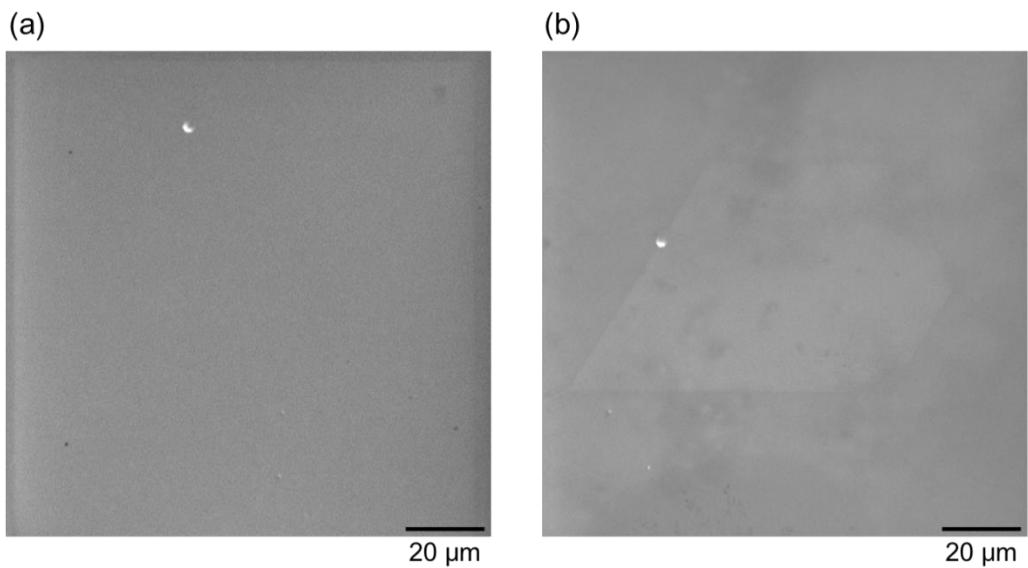


図 4.19 Ga 比(a)15 mol%および(b)27 mol%の条件で育成した結晶における、エッティング後の+c面の表面 SEM 像

4.5.4 グレイン接合領域における転位評価

上述した通り、隣接するポイントシードから成長した結晶グレインの接合領域における転位密度は、 a 軸接合成長では $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 台であるのに対し、 m 軸接合成長では $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 台と一桁程度高い。この点については Imanishi らにより考察されており、 m 軸接合成長ではグレイン接合界面が c 軸に対して垂直に形成されるため、接合界面の転位欠陥は成長方向と平行に伝播するのに対し（図 4.20(a)）、 a 軸接合成長ではグレイン接合界面が c 軸に対して非平行となるため、接合界面の転位欠陥は成長方向に対して斜め方向に伝播し（図 4.20(b)）、やがては三つのグレインの接合中心に集束するという転位伝播モデルが提案されている。 a 軸接合成長における接合界面の転位伝播挙動はエッチピットの形状より予想されたものであるが、実験的に確認されてはいない。そこで、Ga 比 15 mol% の条件で育成した結晶において、同一力所のグレイン接合領域における転位分布を異なる成長膜厚領域で評価することにより、接合界面における転位伝播挙動を調査した。

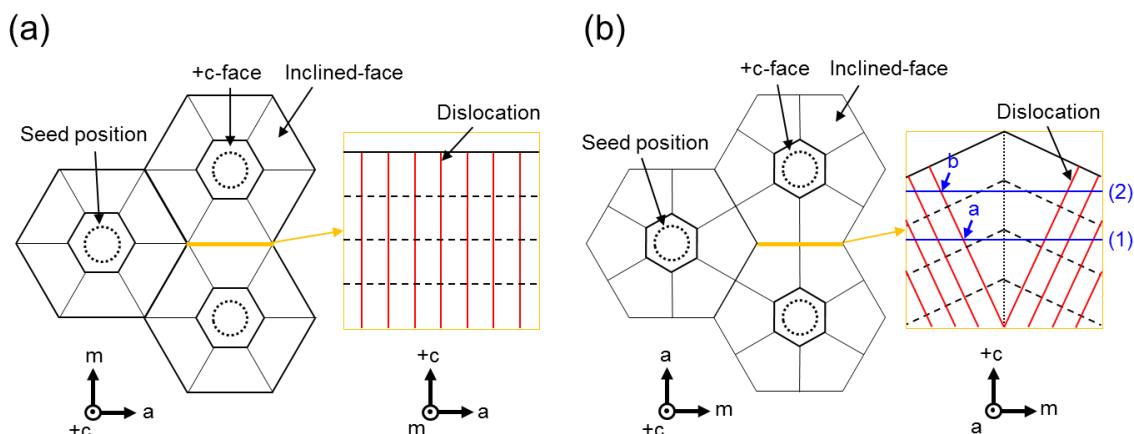


図 4.20 (a)m 軸接合成長および(b)a 軸接合成長におけるグレイン接合領域の転位伝播モデル

第 3 章の表 3.2 に示した条件によりエッチング処理を行った $+c$ 面において、図 4.21(a)に示した領域を SEM 観察した。観察は $700, 900, 1000 \mu\text{m}$ の成長膜厚領域において行った。得られた SEM 像を図 4.21(b), (c), (d) にそれぞれ示す。いずれの観察領域においても、三つのグレインの接合中心にエッチピット群が観察された。成長膜厚 $700 \mu\text{m}$ の領域で観察されたエッチピット群を図 4.22(a)に示す。黄点線で示した二つのグレインの接合界面に着目すると、成長膜厚 $700 \mu\text{m}$ の領域では観察領域において 7 つのエッチピットが観察されたのに対

し、成長膜厚 900 μm 以上の領域では 2 つに減少していた。成長膜厚 900 μm の領域と 1000 μm を比較した場合、900 μm の領域で観察された転位 B' および C' は、新たな転位欠陥の発生や消滅がないと仮定すると、1000 μm の領域においてはそれぞれ転位 B'' および転位 C'' の位置に移動したと推測される。この場合、転位 B' および転位 C' は 100 μm の成長過程でそれぞれ約 35 μm および約 20 μm 三つのグレインの接合中心に向かって移動したことになる。また同じ割合で移動したと仮定すると、200 μm 遅った成長膜厚 700 μm の領域では、それぞれ転位 B および転位 C の位置に相当する。つまり、これら二つの転位欠陥は成長膜厚 700 μm から 1000 μm の領域において三つのグレインの接合中心に向かって伝播したと推測される。この転位伝播挙動は、図 4.20(b)において、青線(1)で示した成長膜厚において青矢印 a に位置していた転位が、青線(2)で示した成長膜厚において青矢印 b の位置に移動したことに相当する。

また、成長膜厚 700 μm 領域では、グレイン接合界面において、転位 B、C に加えて転位 A や、図 4.21(b)の下部に見られる 4 つの転位が観察されたが、成長膜厚 900 μm 以上の領域ではこれらのエッチピットが観察されなかった。転位 B、C の伝播挙動より、転位 A は評価領域上部に位置する三つのグレインの接合中心に、図 4.21(b)の下部に観察された 4 つの転位は評価領域の下方に位置する三つのグレインの接合中心に向かってそれぞれ移動したことが考えられる。

以上の SEM 観察結果より、a 軸接合成長において隣接するグレインの接合界面に存在する転位欠陥は、成長過程で三つのグレインの接合中心に向かって伝播し、その領域に集束することが実験的に示唆された。これは、Imanishi らにより提案された転位伝播モデルと一致している。

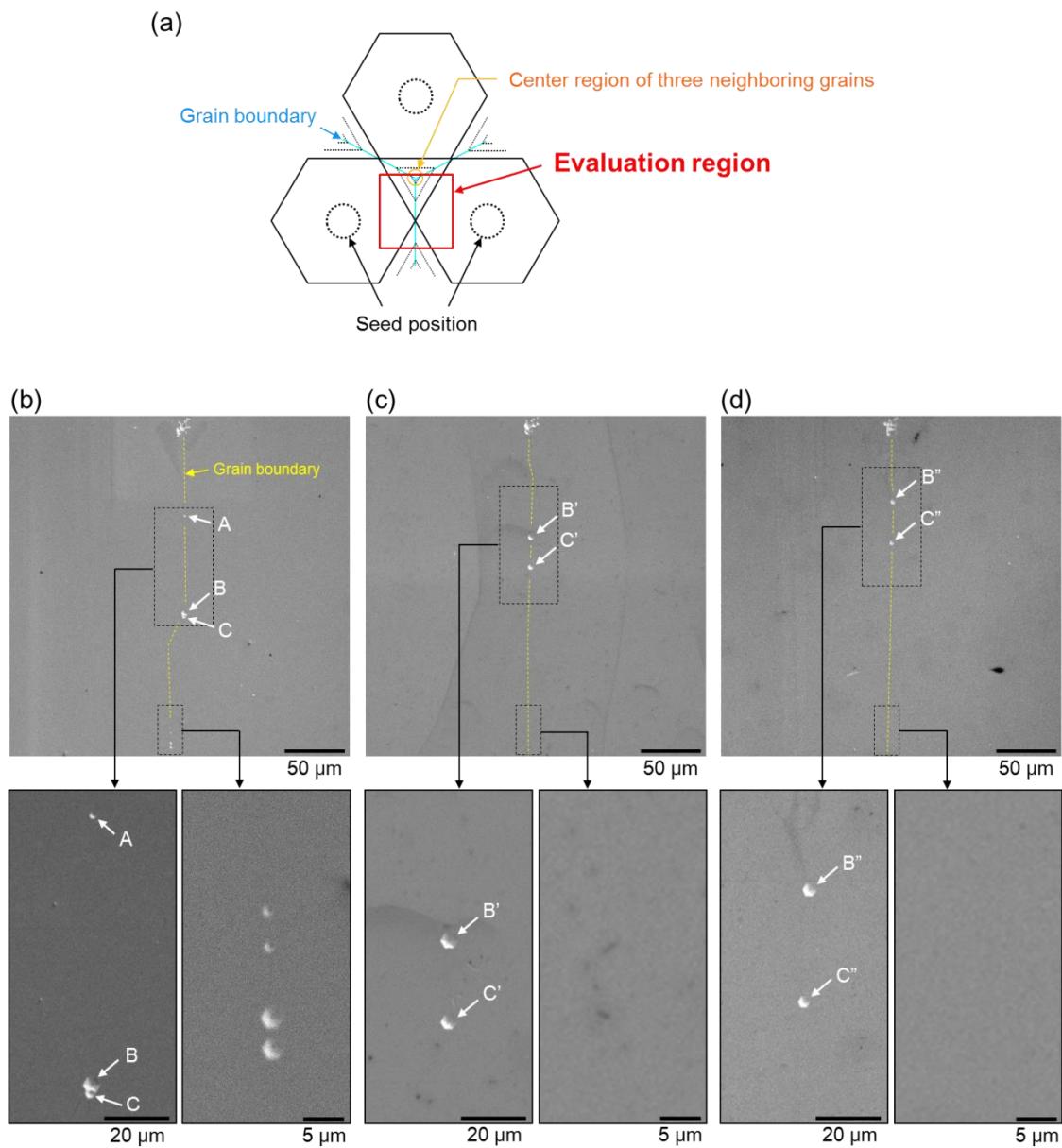


図 4.21 (a)評価位置の模式図、および成長膜厚(b)700, (c)900, (d)1000 μm 領域におけるエッチング後の+c面の表面 SEM 像

上述したとおり、三つのグレインの接合中心領域には、成長過程において転位欠陥が集束するため、高転位密度領域になりやすい。しかしながら、Ga 比 15 mol% の条件で育成した結晶では、図 4.22(b)に示すように $120 \mu\text{m}$ 角の評価において 10^4 cm^{-2} 台の領域が観察された。これは、条件次第では三つのグレインの接合領域においても 10^4 cm^{-2} 台以下とすることが可能であることを示している。

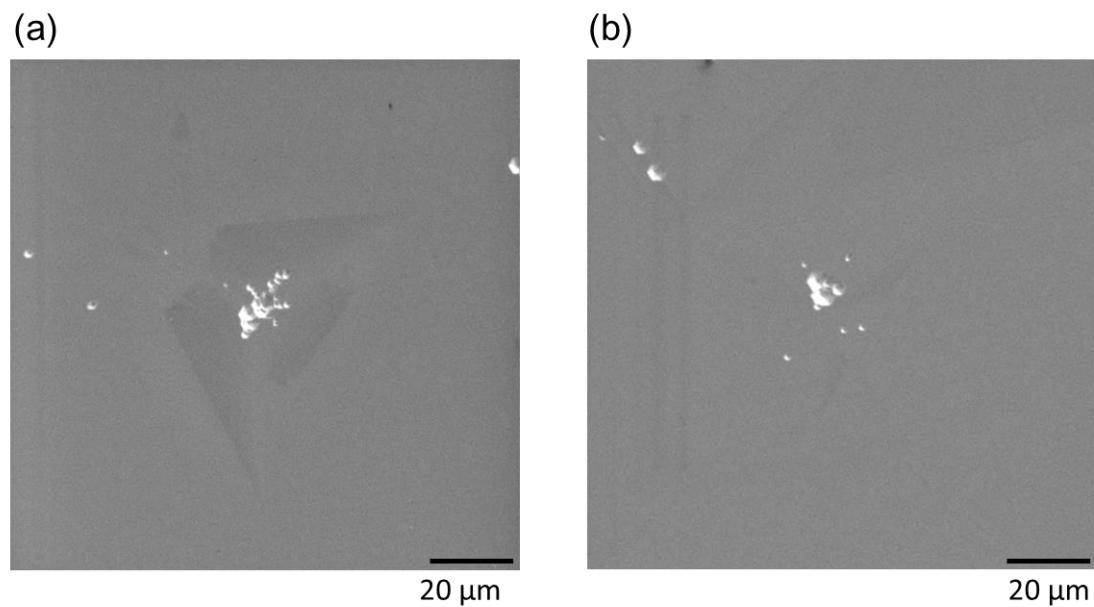


図 4.22 三つのグレインの接合中心領域におけるエッチング後の+c面の表面 SEM 像

4.5.5 結晶内のボイド形成評価

シード径 $125\text{ }\mu\text{m}$ の a 軸接合基板上に Ga 比 15 mol\% および 27 mol\% の条件で育成した結晶に対し、研磨加工を施した $+c$ 面および a 面、および基板から剥離した育成結晶の $-c$ 面を SEM 観察することにより、結晶内のボイド形成を比較した。 $+c$ 面については、成長膜厚 $700\text{ }\mu\text{m}$ の領域で評価した。 a 面については、図 4.23 に示す位置で評価した。

図 4.24 に各結晶で得られた表面 SEM 像をそれぞれ示す。Ga 比 15 mol\% の条件で育成した結晶では、 $+c$ 面および $-c$ 面においてほとんどボイドは観察されなかった。また、 a 面では、一部のグレイン接合領域においてボイドが観察されたが、ボイドのないグレイン接合領域も確認された。

一方、Ga 比 27 mol\% の条件で育成した結晶では、全ての評価面においてボイドが観察された。 $-c$ 面における評価では、ほとんどの三つのグレインの接合中心領域においてボイドが観察され、 a 面における評価では、それらのボイドが $+c$ 軸方向に伸展している様子が観察された。これより、 $+c$ 面において観察されたボイドは、成長初期において三つのグレインの接合中心領域に形成されたボイドのうち、成長過程において消滅せずにグレイン接合領域を伝播したものであると考えられる。

Ga 比 15 mol\% の条件で育成した結晶と 27 mol\% の条件で育成した結晶を比較した場合、明らかに Ga 比 15 mol\% の方が結晶内のボイドが少ない。これは、錐状のグレインが成長しやすい高温条件においても、フラックスの Ga 比が低い条件では、結晶内のボイド形成が抑制されることを示している。

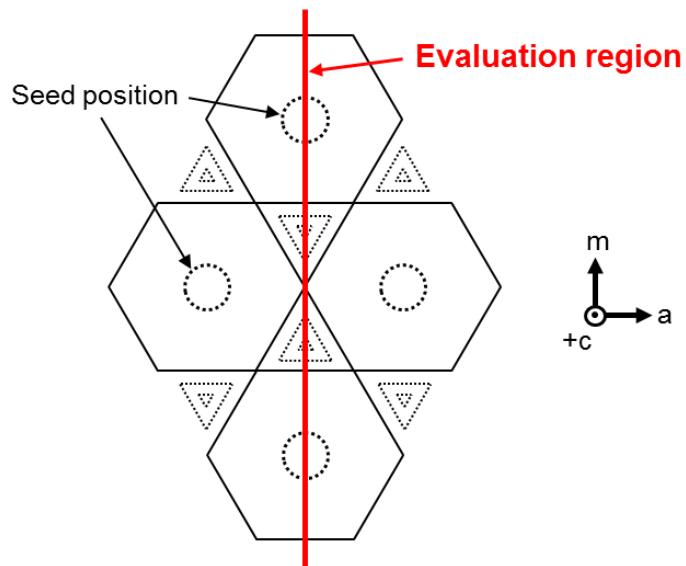


図 4.23 SEM 観察における a 面の評価位置

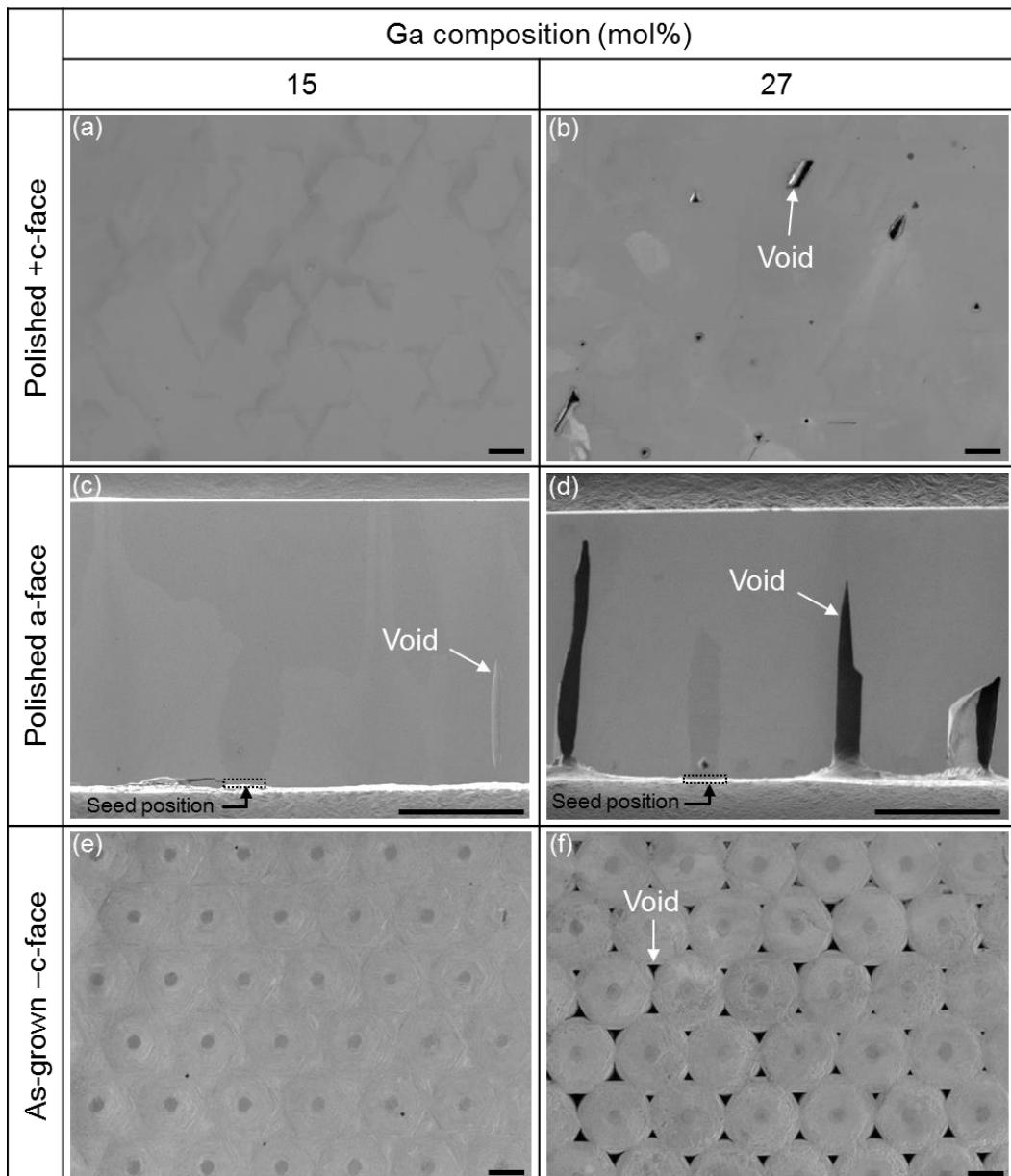


図 4.24 Ga 比(a)(c)(e)15 mol% および(b)(d)(f)27 mol% の条件で育成した結晶における
(a)(b)+c 面 (研磨面)、(c)(d)a 面 (研磨面) および(e)(f)基板から剥離後の-c 面
の表面 SEM 像

4.6 結合成長のフラックス組成比依存性における考察

本章第3節および第5節により、フラックスのGa比が低い条件ほどグレイン接合領域にポイドが形成されにくいことを示した。本節ではこの現象について、フラックス中の窒素濃度と窒素原料の拡散速度、グレイン接合領域への窒素原料供給の観点から考察する。

フラックス組成比と窒素溶解度の関係性については、Kawahara らにより実験値および第一原理計算により得られた理論値が報告されており、それを図4.25に示す[3]。図4.25では、フラックスの窒素溶解度はフラックスのGa比が低くなるに従い、指数関数的に増加している。フラックスのGaN溶解度と窒素溶解度を近似的に等しいとした場合、等しい過飽和条件では、フラックスの窒素溶解度が高いほど、フラックス中の窒素濃度は高くなる。また、図4.25より、Ga比15~40 mol%の条件におけるフラックス中のN原子数は、Ga原子数と比較しておおよそ1000分の1から10000分の1程度と極めて少ないことが分かる。GaN結晶組成はGa:Nが1:1であることから、Naフラックス法では、フラックス中のN原子の拡散および結晶への供給が、成長において重要な要素であるといえる。

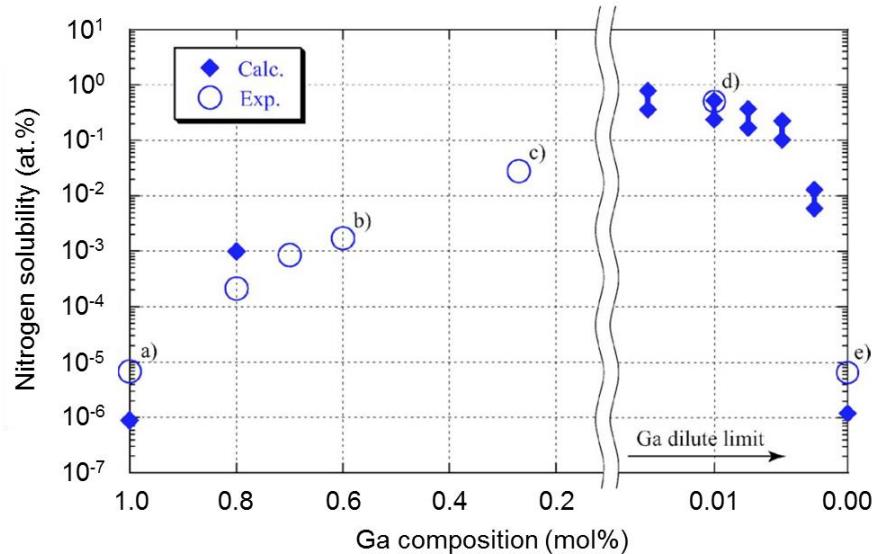


図4.25 フラックス組成比と窒素溶解度の関係

図4.26に、結合成長法における成長表面近傍のN原子の拡散および供給モデルを示す。結合成長法において、ポイントシード上に成長した結晶グレインは主に+c面と{10-11}面でファセットされるため、結晶表面には隣接する結晶グレインの{10-11}面で構成された溝(以

下、V溝と表記する)が形成される。フラックスのGa比が27 mol%の条件において、グレイン接合領域にボイドが形成されたことから、成長中はV溝の最深部付近が最もN原子濃度が低い状態になっていると考えられる。低Ga組成比条件では、フラックス中の窒素濃度が高いことから、V溝最深部においても成長に必要なN原料が供給されやすい環境となり、ボイド形成が抑制された可能性が考えられる。反対に、高Ga組成比条件は、フラックス中の窒素濃度が低いため、グレイン接合領域および結晶グレイン表面に成長に必要なN原子が供給されにくく、ボイドが形成されやすい環境であると考えられる。

図4.6に示したように、Ga比27 mol%および40 mol%の条件において、成長膜厚が厚い領域の方が、+c面におけるボイド率が少ない傾向が得られたのは、成長によりGa原料が消費され、フラックスのGa比が低下したことにより、ボイドが形成されにくい環境に変化したためであると考えられる。

また、図4.5に示したGa比27 mol%の条件における育成結果より、上述したとおり、平板状の結晶グレインの方が錐状の結晶グレインよりボイドが形成されにくいといえる。これは、平板状グレインの方が錐状グレインと比較して形成されるV溝の深さが浅く、V溝最深部へのN原料供給が容易であるためであると考えられる。本章第4節で述べた、Ga比15 mol%の条件におけるm軸接合基板上成長において、890 °Cの条件で育成した結晶のみグレイン接合領域にボイドが形成されたのは、890 °Cの条件の方が870 °Cの条件よりグレインの錐状化が顕著であったためであると考えられる。

また、溶液中における溶質の拡散速度Jは、式(4.2)に示したFickの第一法則で与えられることが知られている。

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (4.2)$$

式(4.2)において、Dは拡散係数、Cは溶質濃度をそれぞれ表す。また、溶質分子が球形の場合、拡散係数Dは、式(4.3)に示したストークス・AINシュタインの式により与えられる[10]。

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu r} \quad (4.3)$$

式(4.3)において、kはボルツマン定数、Tは温度、μは溶液の粘性係数、rは溶質分子のクラスター径をそれぞれ表す。フラックス中のN原子の結合状態は不明であるが、一部のN原子が、複数のGa原子およびN原子の集合体であるGaNクラスターとして存在しており、このGaNクラスターの拡散速度が式(4.3)に従うと仮定した場合、式(4.2)および式(4.3)より、GaNクラスターの拡散速度はフラックスの粘性係数と反比例する。混合融液の粘性係数に

については、Iida らに近似値を与える計算式が報告されており[11]、近似値は二つの融液の粘性係数の間の値をとり、片方の融液の割合が増加するに従い、混合融液の粘性はその融液の値に近づく。また、900 °Cにおける Ga 融液の粘性係数は Na 融液の 4 倍程度大きいことから[12]、フラックスの Na が高いほど、フラックスの粘性係数は小さくなると考えられる。フラックスの Ga 比が低くなるに従い、フラックスの窒素濃度が増加することに加えて、N 原料の拡散速度も増加し、そのことがボイド形成の抑制に寄与している可能性が考えられる。

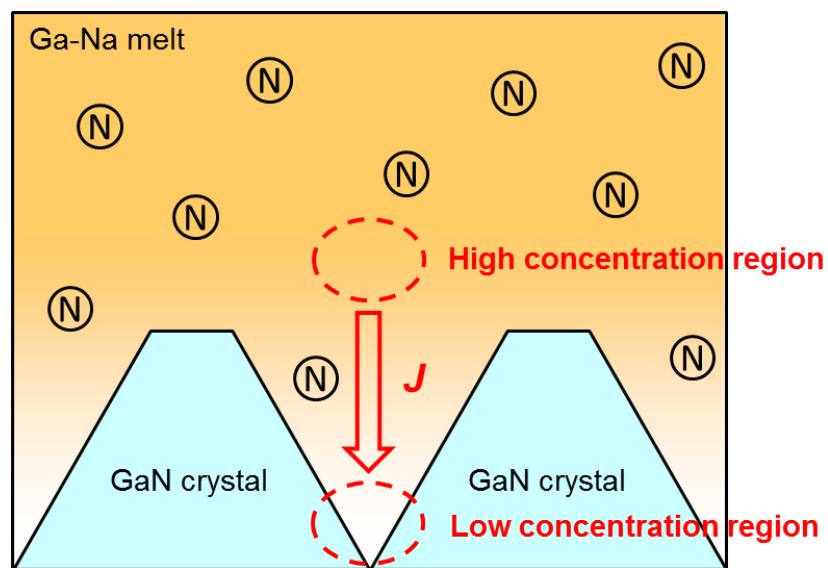


図 4.26 成長表面近傍における N 原子の拡散および供給モデル

4.7 まとめ

本章では、結合成長法における、結晶内のボイド形成および成長ハビット変化のフラックス組成比依存性について評価した。また、グレイン中心領域の低転位密度化とボイドフリー化を両立する上で有望な成長環境について検討した。

結晶内ボイド形成および成長ハビット変化については、フラックスの Ga 比が低いほど、グレイン接合領域においてボイドが形成されにくい反面、+c 面が発達しやすく、グレインの錐状化が起こりにくいことを示した。また、低 Ga 組成条件においても、フラックスの過飽和度が低い高温成長を行うことによりグレインの錐状化を促進でき、低 Ga 組成比かつ高温条件は、グレイン中心領域における低転位密度化とボイドフリー化の両立において適した成長環境であることを示した。

また、a 軸接合成長により得られた結晶に対し、同一箇所での異なる成長膜厚領域における評価より、グレイン接合界面に位置する転位欠陥は三つのグレインの接合中心に向かって移動することが示唆された。

本研究では、低 Ga 組成比・高温条件で得られた結晶において、一部のグレイン接合領域にボイドが観察された。結合成長法におけるボイド形成については、成長装置を高速に揺動させフラックスを攪拌することにより抑制されることが報告されている[13]。最適な過飽和度およびフラックス組成比条件に加えて攪拌を導入することにより、低転位密度化とボイドフリー化の両立が期待される。

参考文献

- [1] M. Imade, Y. Hirabayashi, Y. Konishi, H. Ukegawa, N. Miyoshi, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Kitaoka, Y. Mori: Appl. Phys. Express **3** (2010) 075501.
- [2] M. Imade, Y. Hirabayashi, N. Miyoshi, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki, and Y. Mori: Cryst. Growth Des. **11** (2011) 2346.
- [3] M. Kawahara, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, S. Yanagisawa, Y. Morikawa: J. Appl. Phys. **101** (2007) 066106.
- [4] H. Yamane, M. Shimada, T. Sekiguchi and F. J. DiSalvo: J. Cryst. Growth **186** (1998) 8.
- [5] M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, S. Sarayama and F. J. DiSalvo: Cryst. Growth Design **1** (2001) 119.
- [6] 岩橋友也：大阪大学大学院工学研究科 博士論文 (2007).
- [7] 皿山正二、岩田浩和: Ricoh Technical Report No.**30** (2004) 9.
- [8] M. Imanishi, Y. Todoroki, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori: J. Cryst. Growth **427** (2015) 87.
- [9] 今西正幸：大阪大学大学院工学研究科 博士論文 (2016).
- [10] 高橋幹二、日本エアロゾル学会編：“エアロゾル学の基礎”、森北出版 (2003).
- [11] I. Budai, M. Z. Benko, G. Kaptay: Mater. Sci. Forum **537-538** (2007) 489.
- [12] A. V. Grosse: J. Inorg. Nucl. Chem. **23** (1961) 333.
- [13] K. Murakami, M. Imade, M. Imanishi, M. Honjo, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Nakamura, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori: Jpn. J. Appl. Phys. **56** (2017) 01AD05.

第 5 章

Na-Li 混合フラックスを用いた高温成長

5.1 はじめに

第 3 章および第 4 章において、育成温度の高温化によりポイントシード上成長における結晶グレインの錐状化が加速し、グレイン中心領域における転位低減が促進することを示した。また、過去研究において、育成温度の高温化により、結晶内の酸素不純物濃度の低減や結晶の透明性の向上が報告されている[1]。一方で、育成温度が高いほど、フラックスの GaN 溶解度が増加し、育成に必要な窒素圧力は増加する。また、育成に使用する結晶成長装置の耐性の問題で、育成条件の低圧化が望まれる。本章では、高品質結晶の成長が期待できる更なる高温成長に対応するため、必要窒素圧力の低圧化を目的に、フラックスに Li 原子を微量添加した Na-Li 混合フラックスを検討した。

本章の前半では、更なる高温成長の必要性について、後半では、Na-Li 混合フラックスを用いた自立 GaN 結晶基板上への LPE 成長についてそれぞれ述べる。

5.2 高温成長の優位性と課題

5.2.1 高温成長の優位性

上述したとおり、結合成長法では育成温度の高温化により結晶グレインの錐状化が加速し、低転位密度化が促進される。

また、高品質 GaN 結晶の量産化については、第 2 章で述べたとおり、高速成長が可能な HVPE 法が適している。そのため、高品質 GaN 結晶の量産方法として、Na フラックス法により作製した低転位密度かつ低反りな GaN 結晶上に HVPE 法により長尺成長させ、バルク化した GaN 結晶から複数枚の GaN 基板を切り出す手法が考えられる。しかしながら、Imanishi により、上記の成長プロセスを実現するためには、種結晶とその上の長尺結晶との間で格子整合させる必要があることが以下のように指摘されている[1]。結合成長法により作製した転位密度の低い Na フラックス GaN 上に HVPE-GaN を成長させた場合、界面において新たに転位欠陥が発生することなく、転位密度の低い結晶のまま成長することが分かっている。しかしながら、HVPE 法で成長させた後、結晶全体に大きな反りが見られ、HVPE-GaN と Na フラックス GaN の双方にクラックが発生することが問題となつた。一方で、同じ Na フラックス GaN でも、+c 面の LPE 成長により得られた結晶上に HVPE 法で成長させた場合には、反りの増加が見られなかつた。

Imanishi は、この結果について Na フラックス GaN 中の酸素不純物濃度に着目し、反りの発生原因として酸素濃度の増加による格子定数の増大を挙げている。Na フラックス法における成長面と結晶内酸素濃度の関係は調査されており、+c 面や{10-12}面を成長面とする領域は{10-11}面を成長面とする領域と比較して酸素濃度が低い（図 5.1）[1]。図 5.1 に示した理論曲線では、GaN 結晶の格子定数は酸素濃度が 10^{18} atoms/cm³ 台前半から増大し始め、 10^{19} atoms/cm³ 台になると急激に増大している。表 5.1 に、870 °C および 900 °C の条件で結合成長法により作製した GaN 結晶の{10-11}面成長領域における酸素濃度を示す[1]。900 °C の育成結晶では 870 °C の育成結晶と比較して一桁程度酸素濃度が低減しているが、900 °C の育成結晶においても酸素濃度は 10^{19} atoms/cm³ 台である。HVPE 法による長尺成長において反りが生じないためには、{10-11}面成長領域における格子定数を+c 面成長領域と同程度にする必要があると考えられ、多くとも 10^{18} atoms/cm³ 台前半まで酸素濃度を低下させる必要があると考えられる。

また、LED デバイス応用を考慮した場合、結晶基板の着色は光取り出し効率の低下につながるため、透過率の高い結晶が望ましい。Pimputkar により GaN 結晶内の酸素濃度と 450 nm 光の吸収係数の相関が報告されており、酸素濃度が高いほど吸収係数が大きくなり透明性が悪化する傾向が示されている[2]。結晶の透明性という観点からも、結晶内の酸素濃度は低い方が望ましい。

以上に述べたとおり、Na フラックス結合成長法において、{10-11}面成長領域における酸素濃度の更なる低減が求められている。そして、それは更なる育成温度の高温化により実現する可能性が高い。

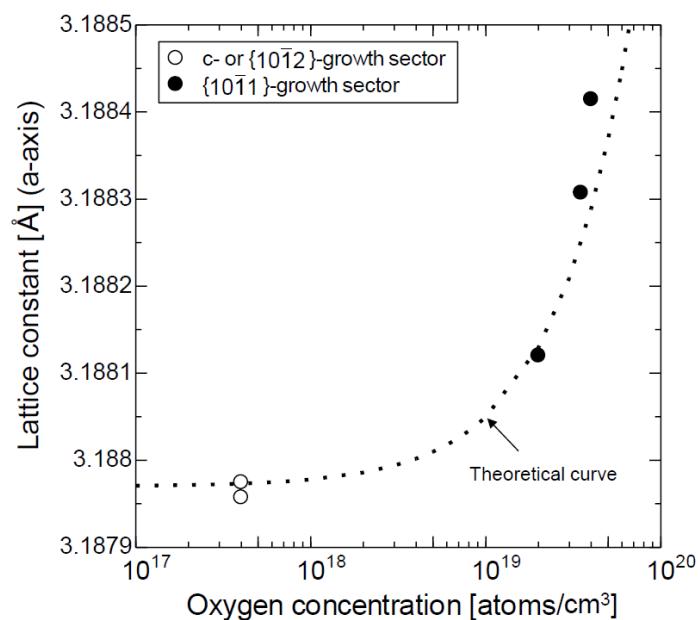


図 5.1 酸素濃度と格子定数の関係[1]

表 5.1 各育成条件における{10-11}面成長領域の酸素濃度[1]

育成温度 (°C)	酸素濃度 (atoms/cm ³)
870	1.5×10^{20}
900	2.6×10^{19}

5.2.2 高温成長における課題とその対策

第 3 章において、等しい窒素圧力条件では、フラックス温度が高温であるほどフラックスの過飽和度が低下することを述べたが、フラックスの GaN 溶解度および窒素溶解度の温度依存性について、更に詳細な議論を行う。第 3 章の図 3.16(a)に示した「GaN 溶解度のフラックス温度依存性」に着目すると、GaN 結晶の溶解度はフラックス温度の高温化に伴い増加し、またその増加率は高温化に伴い大きくなっている。一方で、図 3.16(b)に示した「窒素溶解度の印加窒素圧力依存性」に着目すると、高温であるほどフラックスの窒素溶解度は増加するものの、750 °C 以上の領域ではその増加率が高温であるほど低下していることが分かる。このことから、育成温度の高温化により育成に必要な窒素圧力が増加することに加え、その増加率は高温になるほど益々大きくなると予測される。

一方で、結晶成長装置に印加できる窒素圧力には限界がある。図 3.2 に示したステンレス配管および電気炉を用いた成長装置では、900 °Cにおいて 5.0 MPa 以上の窒素圧力を印加するとステンレス配管の膨張が見られるようになる。また、大型成長装置においても、耐圧容器の肉厚より印加可能な窒素圧力が制限されている。従って、900 °C 以上の高温領域では、育成に必要な窒素圧力が装置限界を上回り、結晶成長が行えない状況が起こり得る。

このような状況において、育成に必要な窒素圧力を低減できれば、結晶成長が可能となる。ここで過去研究を参照すると、フラックスに Li や Ca といった金属元素を添加することにより、フラックスの窒素溶解度が大きく向上することが示されている[3]。これらの元素は GaN と比較して標準生成エネルギーの低い窒化物 (Li_3N , Ca_2N_3) を形成しやすい[4]。つまり、フラックス中に Li や Ca が存在することより、フラックス中の窒素原子の活量が低下するため、窒素溶解度が増加すると考察されている[3]。

本研究では、高温条件において、Li を添加することでフラックス中への窒素溶解度を増加させ、GaN 結晶の高温成長が可能か検証した。まずは、基礎実験として、Na-Li 混合フラックスを用いた自立 GaN 結晶基板上の LPE 成長を行った。

5.3 Na-Li 混合フラックスを用いた LPE 成長

5.3.1 育成条件および育成結果

第3章2節で示した方法と同様の実験装置を用いて、育成温度870~900 °C、フラックス中Li添加量が0, 0.1, 0.3 mol%の条件で、HVPE法により作製された自立GaN結晶基板上にLPE成長を行った。育成条件の詳細を表5.2に示す。本実験では、Liに対する耐性がアルミニナと比較して強いイットリア製の坩堝を使用した。

900 °Cの温度条件およびLi添加量0.3 mol%の条件で育成した結晶の光学写真を図5.2に示す。図5.2の写真は、冷却時の再成長層および下地GaN基板を除去したのち、CMP処理を施した後の結晶である。方眼紙が透けて見えることから、着色が少なく透明性の高い結晶が成長したことが分かる。

表5.2 自立GaN結晶基板上成長における育成条件

育成温度 (°C)	窒素圧力 (MPa)	育成時間 (h)	フラックス 比(Ga:Na)	Li 添加量 (mol%)	C 添加量 (mol%)	坩堝材料
870~900	4.0	96	27:73	0.1	0.5	イットリア
				0.3		

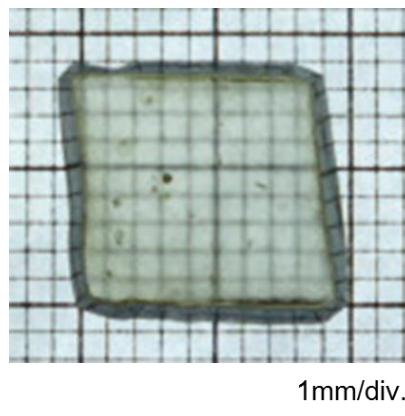


図5.2 0.3 mol%のLi添加条件で900 °Cにて育成した結晶の光学写真(CMP処理後)

5.3.2 Li 添加と収率の関係

図 5.3 に Li 添加量が 0, 0.1, 0.3 mol% の条件における育成温度と収率の関係を示す。ここでいう収率とは、坩堝内に封入した Ga 原料のうち、自立 GaN 結晶基板上の成長により消費された割合のことを表す。フラックスに Li を添加していない条件では、育成温度が高くなるに従い収率が低下し、本実験では 890 °C の温度条件において LPE 成長が起こらなかつた。一方、フラックスに Li を添加した場合は、900 °C の育成温度においても LPE 成長が起つた。また、同じ温度条件では、Li 添加量が多いほど収率が高くなる傾向が見られた。これらの結果は、フラックスに Li を添加することにより過飽和度が上昇し、また Li 添加量が多いほどその効果が増加することを示している。

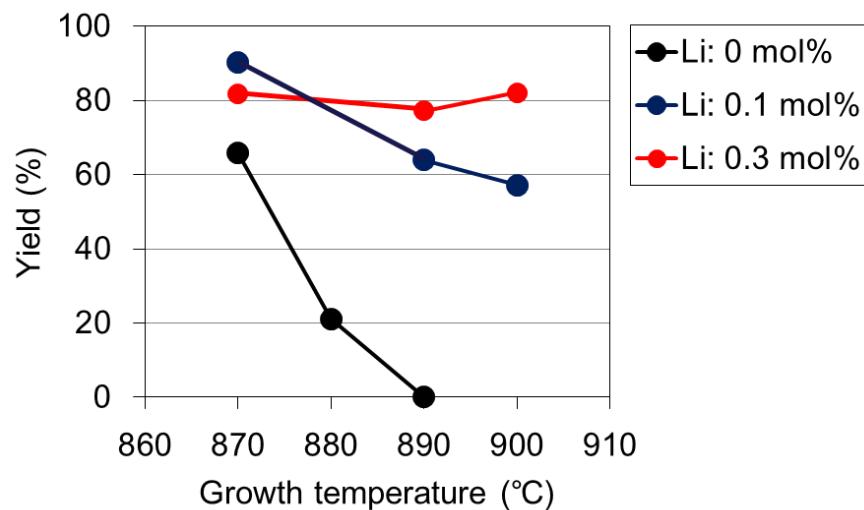


図 5.3 各 Li 添加条件における、育成温度と収率の関係

5.3.3 X線ロッキングカーブによる結晶性評価

次に、Na-Li 混合フラックスを用いて育成した結晶に対し、X 線ロッキングカーブ(XRC)を測定することにより、結晶性を評価した。結晶性評価は、成長膜厚が 800 μm の領域で行った。図 5.4(a)に、各条件において育成した結晶より得られた XRC の半値幅(Full width at half maximum: FWHM)を示す。また、図 5.4(b)に、900 °C および Li 添加量 0.3 mol% の条件で育成した結晶、および自立 GaN 結晶基板の X 線ロッキングカーブをそれぞれ示す。いずれの条件で育成した結晶においても、XRC 半値幅は下地基板と比較して小さく、成長過程において結晶性の向上が認められた。これは、第 2 章で述べたように、Na フラックス法における LPE 成長では自発的な転位低減が起こるため、結晶性が向上したと考えられる。また、いずれの Li 添加条件においても、育成温度が高温であるほど XRC 半値幅が小さくなり、結晶性が向上する傾向が見られた。これは、育成温度の高温化により結晶中の Li 濃度が低下したためである可能性があり、この点についての考察は次節第 2 項(5.4.2)で述べる。

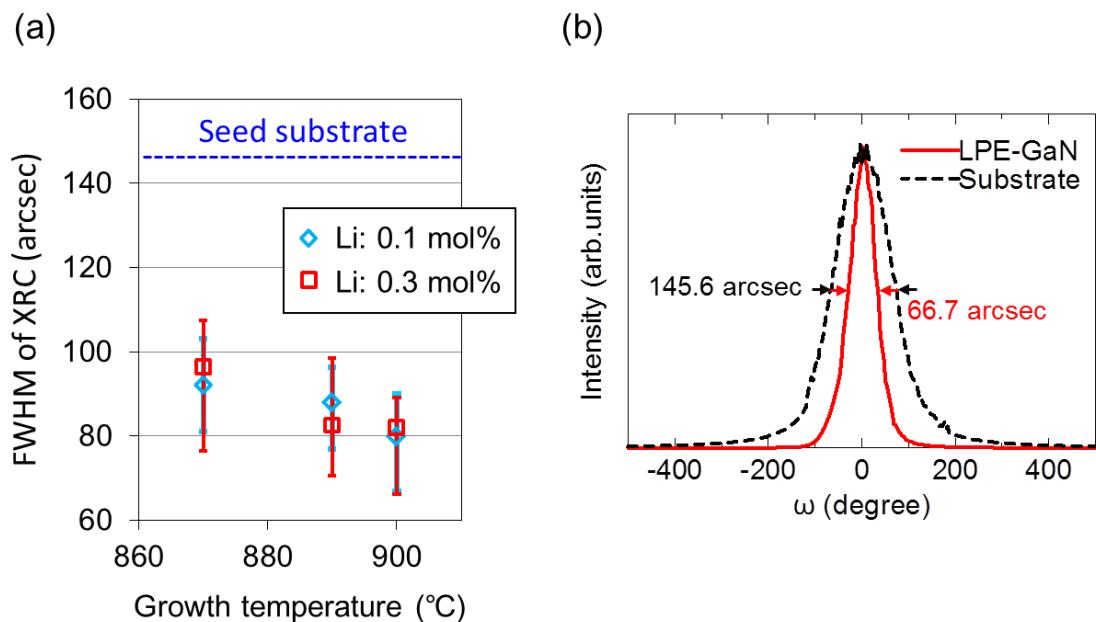


図 5.4 (a)各条件で育成した結晶より得られた XRC の半値幅、および
(b)900 °C、Li 添加量 0.3 mol% の条件で育成した結晶、および
自立 GaN 結晶基板の X 線ロッキングカーブ

5.4 結晶内の Li 含有評価

5.4.1 はじめに

GaN 結晶中における Li の振る舞いについては、いくつかの研究事例が報告されている。Li が Ga サイトに置換する形で取り込まれることにより、アクセプターとしての役割を果たすことが報告されている[5,6]。また、第一原理計算により、Li は Ga、N サイトのみならず、結晶格子間に取り込まれることが報告されていることに加え[6,7]、Li は GaN 結晶内において拡散しやすいことが報告されている[8,9]。Si デバイスにおいては、例えば Na がデバイス内に取り込まれると、Na イオンが拡散してデバイス特性が変化することが報告されている[10]。GaN 結晶中の Li においても同様に、悪影響を与える可能性があり、GaN 結晶中への Li の取り込みはない方が望ましい。

本節では、Na-Li 混合フラックスを用いて 870 °C および 900 °C の条件で育成した結晶に対し、二次イオン質量分析(SIMS)による Li 濃度評価およびフォトルミネッセンス(PL)評価を行い、結晶中への Li の取り込みと育成温度の関係性について調査した。

5.4.2 二次イオン質量分析法による Li 濃度評価

870 °C および 900 °C の温度において Li 添加量 0.3 mol% の条件で育成した結晶に対し、結晶中の Li 濃度を SIMS 測定により評価した。SIMS 評価は、図 5.5 に示すように、結晶断面において、LPE 結晶と下地基板との界面付近の領域(Area 1)、および界面からおおよそ 200~300 μm 成長した領域(Area 2)を行った。図 5.6 に、それぞれの結晶における評価領域の Li 濃度分布像を示す。

870 °C の条件で育成した結晶では、いずれの測定領域においても、Li 濃度は多くの領域で 10^{17} atoms/cc 以上であり、Li 濃度が 10^{18} atoms/cc 以上の高濃度領域が存在した。一方、900 °C の条件で育成した結晶では、Li 濃度は成長初期領域を除いた多くの領域で 10^{17} atoms/cc 以下であり、Li 濃度が 10^{18} atoms/cc 以上の高濃度領域は観察されなかった。これは、育成温度の高温化により、結晶内への Li の取り込みが抑制されたことを示している。

また、いずれの結晶においても、LPE 結晶と下地結晶基板の界面付近では Li 濃度が他の領域と比較して高濃度であった。Na フラックス法における LPE 成長では、第 2 章で述べたとおり、成長初期に基板上に微小なグレインが形成され、成長とともにこれらのグレインが会合する[3]。成長初期は微小グレインの会合が活発であり、結晶粒界に Li の取り込みが集中した可能性が考えられる。

前節において、育成温度が高いほど、LPE 結晶の結晶性が向上する傾向が見られた。870 °C および 900 °C の温度で Li 添加量 0.3 mol% の条件において育成した結晶に対し、+c 面の転位評価を行ったところ、いずれの結晶においても転位密度は 10^5 cm^{-2} 台前半であり、有意な差は認められなかった。また、J. A. Freitas Jr. らにより、HVPE 法を用いた GaN 結晶成長に

において、結晶中の酸素不純物濃度が多い領域と少ない領域を比較した場合、少ない領域の方が結晶性は良好であったことが報告されている[11]。育成温度の高温化により結晶性が向上した要因として、結晶中の Li 濃度が減少したことにより、Li による結晶格子の歪みが低減した可能性が考えられる。

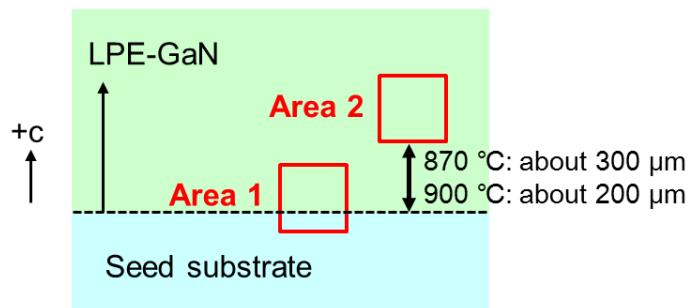


図 5.5 SIMS 測定による Li 濃度評価領域の模式図

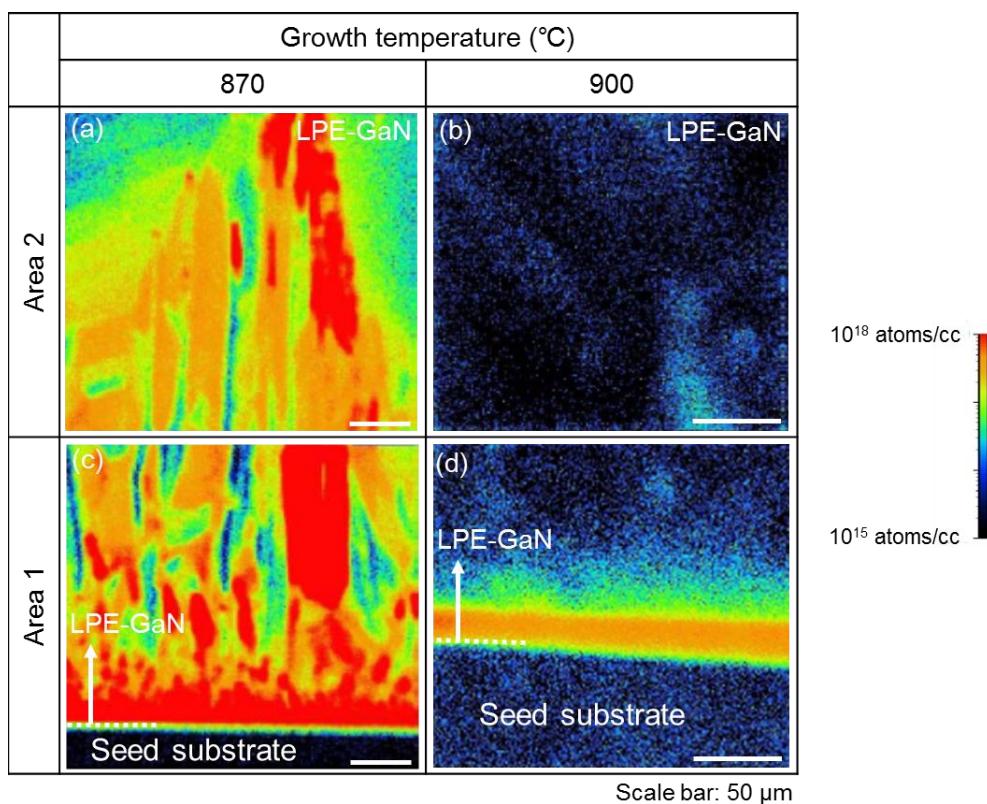


図 5.6 Li 添加量 0.3 mol% の条件で育成した結晶における Li 濃度分布像

5.4.3 PL スペクトル測定

870 °C および 900 °C の温度で Li 添加量 0.3 mol% の条件において育成した結晶に対し、PL 評価を行った。図 5.7 にそれぞれの結晶より得られた室温の PL スペクトルを示す。いずれの結晶においても、362 nm 付近にピークを持つ GaN 結晶のバンド端発光が観察された。870 °C の条件で育成した結晶では、バンド端発光に加え、400 nm から 600 nm にかけてブロードな発光が観察されたのに対し、900 °C の条件で育成した結晶では、これらの発光がほとんど観察されなかった。また、バンド端発光強度は、900 °C の条件で育成した結晶の方が 870 °C の条件で育成した結晶と比較して二倍程度強い結果が得られた。

以下に、GaN 結晶中への Li の取り込みが、GaN 結晶の光学的特性に及ぼす影響について考察する。上述したとおり、Li は、GaN 結晶内の Ga サイト、N サイトの加えて、結晶格子間に入り得ることが報告されている。Ga サイトに取り込まれた Li は、価電子帯とのエネルギー差が 0.75 eV のアクセプター準位を形成することが報告されている[5,6]。また、N サイトや格子間に取り込まれた Li は、第一原理計算により、価電子帯とのエネルギー差が 2.0 eV 以上の禁制帶中に、連続的な準位を形成することが示されている[6]。870 °C の条件で育成した結晶において得られた 400 nm から 600 nm のブロードな発光は、伝導体および価電子帯と結晶中の Li により形成された準位との間の遷移過程、もしくは Li により形成された準位間の遷移過程により生じたものであると考えられる。また、870 °C の条件で育成した結晶の方がバンド端発光強度が弱い要因として、Li により形成されたエネルギー準位によりバンド間の遷移確率が減少したことが考えられる。

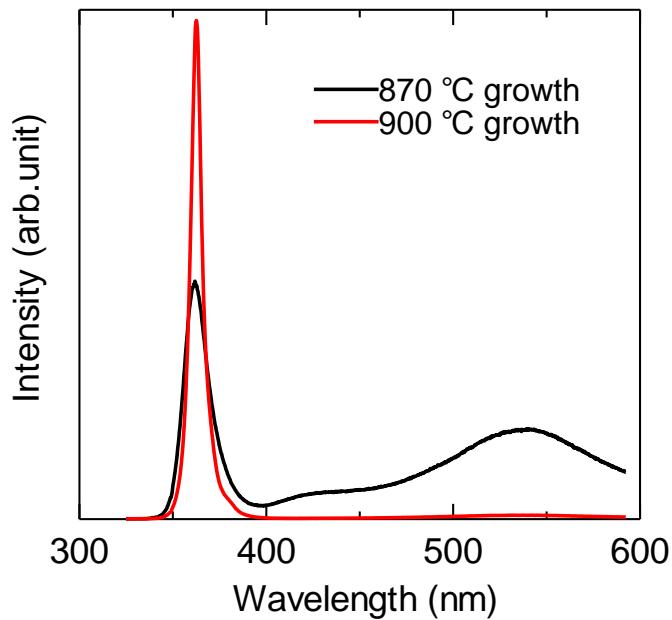


図 5.7 Li 添加量 0.3 mol% の条件で育成した結晶より得られた PL スペクトル

5.5 まとめ

本章では、更なる高温成長に対応するため、育成に必要な窒素圧力の低下を目的に、フラックスへの Li 微量添加を検討した。Na-Li 混合フラックスを用いた自立 GaN 結晶基板上への LPE 成長では、本実験では 890 °C 以上の育成において Li を添加した場合のみ成長が起った。このことから、フラックスへの Li 微量添加により、自立 GaN 基板上への高温成長において必要窒素圧力が低下することが示された。

また、Na-Li 混合フラックスを用いて育成した結晶において、結晶内の Li 濃度を評価したところ、育成温度が高温化により、Li の結晶への取り込みは低減することが示された。これは、フラックスへの Li 添加を高温成長と組み合わせることにより、育成に必要な窒素圧力の低圧化という Li 添加の長所のみ発現する可能性を示している。

参考文献

- [1] 今西正幸：大阪大学大学院工学研究科 博士論文 (2016).
- [2] S. Pimputkar, S. Suihkonen, M. Imade, Y. Mori, J. S. Speck, S. Nakamura: *J. Cryst. Growth* **432** (2015) 49.
- [3] 森下昌紀：大阪大学大学院工学研究科 博士論文 (2007).
- [4] 日本鉄鋼協会編：鉄鋼便覧第3版 I 基礎 (1981).
- [5] E. Ejder and H. G. Grimmeiss: *Appl. Phys.* **5** (1974) 275.
- [6] J. Nisar, X. Peng, T. W. Kang and R. Ahuja: *EPL* **93** (2011) 57006.
- [7] M. Dalmer, M. Restle, M. Sebastian, U. Vetter, H. Hofmann, M. D. Bremser, C. Ronning, R. F. Davis, U. Wahl, K. Bharuth-Ram, ISOLDE Collaboration: *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 3085.
- [8] F. Bernardini and V. Fiorentini: *Phys. Rev. B* **61** (1999) 12598.
- [9] F. Salman, L. Chow, B. Chai, F. A. Stevie: *Mater. Sci. Semicond. Process.* **9** (2006) 375.
- [10] S. M. ジィー：“半導体デバイス 基礎理論とプロセス技術”、産業図書株式会社 (1987).
- [11] J. A. Freitas Jr., J. C. Culbertson, N. A. Mahadik, E. R. Glaser, T. Sochacki, M. Bockowski, S. K. Lee, K. B. Shim: *J. Cryst. Growth* **456** (2016) 101.

第6章 結論

6.1 はじめに

本論文では、高輝度 LED や大出力電子デバイスなどの高性能 GaN デバイスの実現、および普及を目的に、大口径かつ低反りな GaN 結晶の作製において有望である Na フラックス結合成長法に着目し、その成長方法における課題解決を試みた。

結合成長法において、ポイントシード直上の+c 面成長領域に高転位密度領域が形成され得るという課題に対しては、成長環境による成長ハビット制御を検討した。また、結晶内にボイドが形成され得るという課題に対しては、フラックスの組成比とボイド形成の関係性を調査し、ボイド形成の抑制に有利な成長環境を検討した。

また、本研究および過去研究より、高温成長は転位欠陥および酸素不純物濃度の低減において優位であることが分かったが、成長温度の高温化により育成に必要な窒素圧力が増加する課題があった。この課題に対しては、フラックスへ Li を微量添加した Na-Li 混合フラックスを用いた育成を検討した。

以下に、本研究で得られた成果を総括し、将来の展望の述べ、本論文の結論とする。

6.2 本研究で得られた成果

本論文は、第1章において、環境保全や持続的社会の構築という観点から、GaN デバイスの有用性について述べた。また、GaN 結晶成長およびデバイス応用における課題を示した。第2章では、Na フラックス法を用いた GaN 結晶成長について説明し、他の成長方法との比較により、Na フラックス法が高品質な GaN 結晶の作製において有望であることを示した。第3章では、ポイントシード上成長における+c 面成長領域の低転位密度化について述べた。第4章では、結合成長法におけるフラックス組成比依存性について述べた。第5章では、Na-Li 混合フラックスを用いた高温成長について述べた。第3章、第4章および第5章で述べた、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、成長温度および窒素圧力と成長ハビット変化の関係性を評価し、成長ハビット変化の本質的な要因について考察した。また、ポイントシード径が転位密度低減に与える効果について調査した。

- 等しい窒素圧力条件では、成長温度が高温であるほど、結晶グレインの錐状化が促進することが分かった。また、等しい温度条件では、窒素圧力が低いほど、結晶グレイ

ンの錐状化が促進することが分かった。

- 成長温度の高温化により、フラックスの過飽和度が低下する一方で、フラックスの窒素濃度は増加する。また、窒素圧力の低圧化により、フラックスの過飽和度およびフラックスの窒素濃度が低下する。この関係性より、本質的に結晶グレインの成長ハビットに影響する成長パラメータはフラックスの過飽和度であり、低過飽和条件により $+c$ 面成長領域の転位密度低減を促進するグレインの錐状化が加速すると考察した。
- ポイントシード径の縮小化により、六角錐形に変化後のグレイン中心領域における転位密度が低減することが分かった。また、六角錐形への成長ハビット変化までに必要な成長膜厚が減少することを示した。
- ポイントシード上成長において低転位なGaN結晶を作製するためには、ポイントシード径が小さい基板上における低過飽和条件での成長が有望であるといえる。ただし、ポイントシード径の縮小化より、ポイントシード上の核発生に必要な過飽和度が増加する傾向が、成長初期のみ高過飽和条件にするなどの工夫が必要である。本研究では、ディッピング法の導入により初期核発生制御を行った。

第4章では、結合成長法におけるフラックス組成比とボイド形成の関係性を調査した。また、 $+c$ 面成長領域の低転位密度化とボイド形成の抑制を両立する成長環境について検討した。

- フラックスのGa組成比が低い条件ほど結晶内におけるボイド形成が減少し、870°Cのm軸接合成長において、Ga比が15 mol%の条件で育成することにより、グレイン接合領域にほとんどボイドが存在しない結晶が成長した。
- フラックスのGa比が高い(40 mol%)条件では、結晶グレインの均一性が大きく悪化し、またグレイン接合領域のみならず、グレイン内においてもボイドが形成された。このことから、高Ga組成比条件は、良質なGaN結晶成長において不適当であるといえる。
- フラックスのGa組成比が15 mol%の低Ga組成比条件においても、成長温度の高温化により結晶グレインの錐状化が加速し、グレイン中央領域における転位密度が低減することが分かった。
- 高温条件においても、フラックス組成比を低Ga組成比条件とすることにより、結晶

内のボイド形成を抑制できることが分かった。また、Ga 比 15 mol% の低 Ga 組成比および 890 °C の高温条件における a 軸接合基板上の成長により、グレイン中心領域の低転位密度化（評価領域の約 8 割で $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 台）とボイド形成の抑制（成長膜厚 700 μm の +c 面観察領域においてほぼボイドフリー）を両立できることが示された。

- a 軸接合成長において、同一箇所を異なる成長膜厚領域において転位分布を評価することにより、グレイン接合領域における転位伝播挙動を調査した。その結果、グレイン接合界面に転位欠陥は、成長が進むに従い三つのグレインの接合中心領域に向かって伝播することが示唆された。

第 5 章では、高温成長における必要窒素圧力の低圧化を目的に、フラックスに Li を微量添加した Na-Li 混合フラックスを用いた高温成長を検討した。

- フラックスに Li を微量添加することにより、GaN 結晶基板上における高温成長において、育成に必要な窒素圧力が低圧化することを示した。
- 育成温度の高温化により、GaN 結晶内に取り込まれる Li が一桁以上低減することができた。また、育成温度の高温化により、結晶性や PL 評価におけるバンド端発光強度が向上した。

6.3 将来の展望

Na フラックス結合成長法は、高性能 GaN デバイスの作製および普及において必要な、大口径、低反りかつ転位密度の低い GaN 結晶の作製方法として有望である。本研究では、Na フラックス結合成長法の実用化を念頭に、結合成長法における高転位密度領域の存在および結晶内のボイド形成という二つの課題について取り組んだ。そして、低 Ga 組成比かつ低過飽和な高温条件が、上述した二つの課題解決において有用な成長環境となることを示した。また、結晶の高品質化が期待できる更なる高温成長に対応するため、フラックスへの Li 微量添加を検討した結果、Na-Li 混合フラックスを用いた高温成長では、育成に必要な窒素圧力の低圧化という Li 添加の長所のみが発現する可能性を示した。将来的には、Na-Li 混合フラックスを用いた高温結合成長により、大口径・低反り・低転位密度に加えて、HVPE 法による長尺成長において反りが生じない程度に酸素不純物濃度が少ない GaN 結晶の作製が期待される。

本研究は基礎実験として、小型の結晶成長装置を用いて育成を行ったが、大型成長装置を用いた育成では、これまでに最大 6 inch の GaN 結晶が試作されている。本研究では、成

長温度や窒素圧力、またフラックスへの Li 添加に着目したが、これらは大型成長装置においても導入が容易であり、成長装置の大きさに関係なく適用できると考えられる。

著者はこれからも、社会の省エネルギー化および環境保全に貢献できるよう、結晶成長や電子デバイス分野において研究開発を続けていく所存である。本研究および今後の研究成果により、実用に足る大口径・高品質 GaN 結晶成長が実現し、高性能 GaN デバイスが広く普及することを願い、本論文の結びとしたい。

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・電子工学部門・創製エレクトロニクス材料講座・機能性材料創製領域において行われたものであります。本研究の遂行に際し、多大なご指導およ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厚く御礼申し上げます。

本論文の執筆に加え、大学在籍中において研究指導など多大なご指導およびご鞭撻を賜りました吉村政志教授、今出完准教授、丸山美帆子特任助教に心より感謝申し上げます。

本論文の執筆にあたり、親身なご指導、ご助言を賜りました片山竜二教授に心より感謝申し上げます。

大学在学中にご指導およびご高配を賜りました伊藤利道教授、片山光浩教授、尾崎雅則教授、近藤正彦教授、森伸也教授、八木哲也教授、大岩顕教授、斗内政吉教授、宮永憲明教授、西村博明教授、谷口研二名誉教授、大森裕名誉教授、栖原敏明名誉教授、森田清三名誉教授、朝日一名誉教授、久保等助教ほか諸先生方に御礼申し上げます。

大学在学中に多大なご指導およびご鞭撻を賜りました故杉野隆教授、故青木秀充准教授に心より感謝致しますとともに、哀悼の意を表します。

本研究の遂行、および大学在籍中において、終始多大なご指導およびご鞭撻を賜りました今西正幸助教に心より感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、終始多大なご指導、ご協力を頂きました、村上航介氏、今林弘毅氏、轟夕摩氏（現愛媛県地域団体）、松尾大輔氏（現日新電機株式会社）、北本啓氏、高澤秀生氏、山田祐嗣氏、中村幸介氏、垣之内啓介氏、北村智子氏、針宮健太氏、阪口太一氏、林晃平氏、尾関龍夫招聘教授に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、結晶加工における技術指導など多大なご助力を賜りました沢井瑛昌氏（合同会社フロンティア・アライアンス）に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行およびGaN結晶成長に関する共同研究におきまして多大なご指導、ご協力を頂きました、信岡政樹氏（パナソニック株式会社）、岡山芳央氏（パナソニック株式会社）、小松真介氏（パナソニック株式会社）、吉野道朗氏（パナソニック株式会社）、多田昌浩氏

(パナソニック株式会社)、岡本貴敏氏(パナソニック株式会社)に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、窒化物結晶グループとして多大なご協力を頂きました、隅智亮氏(現パナソニック株式会社)、ト淵氏(現日立中央研究所)、升本恵子氏(現産業技術総合研究所)、請川紘嗣氏(現トヨタ自動車株式会社)、重田真実氏(現京セラ株式会社)、小西悠介氏(現株式会社神戸製鋼所)、藤森拓氏(現豊田合成株式会社)、原田陽司氏(現東日本電信電話株式会社)、染野辰也氏(現三菱日立パワーシステムズ株式会社)、伊賀仁志氏(現豊田合成株式会社)、中村亘志氏(現パナソニック株式会社)、瀧沢友啓氏(現大日本印刷株式会社)、小川翔悟氏(現ローム株式会社)、佐藤太郎氏(現株式会社三井住友銀行)、高津啓彰氏(現アーサー・D・リトル(ジャパン)株式会社)、山田拓海氏、谷山雄紀氏、林正俊氏、金度勲氏、藏本流星氏、矢野雄大氏、山口陽平氏、澤田友貴氏、武田直樹氏、群司祥和氏に感謝致します。

本研究を遂行するにあたり、御助力を頂きました根岸和政氏(株式会社創晶應心)、安達宏昭氏(株式会社創晶)、高橋義典氏、松本和久招聘教授、日野桂子氏、森陽一朗氏、呂志明氏、曲晨氏(現ギガフォトン株式会社)、世吉良太氏、大芝啓嘉氏、坂本有輝氏に感謝申し上げます。

本研究の遂行に際し、ご協力頂きました秘書の久保由美氏、大月怜子氏、岡本幸子氏、片岡さおり氏、石井由利江氏に感謝申し上げます。

本研究は、上記以外の多くの方々からのご協力、ご指導、ご助言のもとで遂行されたものであります。心より御礼申し上げます。

最後に、学生として、また特任研究員として過ごした12年間の大坂大学における生活を認め支えて下さいました、父、母、妹、親戚一同に心より感謝申し上げます。

2017年2月

本城 正智

研究業績

学術論文

- 1) M. Honjo, N. Komatsu, T. Masuzumi, H. Aoki, D. Watanabe, C. Kimura, and T. Sugino: "Properties of LaAlO Film after Waterless Process Using Organic Solvent Containing Anhydrous Hydrofluoric Acid," *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010) 04DA13.
- 2) M. Honjo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, K. Murakami, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, T. Sasaki, and Y. Mori: "High-Temperature Growth of GaN Single Crystals Using Li-Added Na-Flux Method," *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 121002.
- 3) M. Honjo, M. Imanishi, H. Imabayashi, K. Nakamura, K. Murakami, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori: "Habit control during growth on GaN point seed crystals by Na-flux method," *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 01AD01.
- 4) M. Honjo, M. Imanishi, H. Imabayashi, K. Nakamura, K. Murakami, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori: "Effect of flux composition ratio on the coalescence growth of GaN crystals by the Na-flux method," *Opt. Mater. (in press.)*
- 5) N. Komatsu, H. Tanaka, H. Aoki, K. Masumoto, M. Honjo, C. Kimura, Y. Okumura, T. Sugino: "Effect of nitrogen doping on the properties of AlSiO film for wide bandgap semiconductors," *Appl. Surf. Sci.* **257** (2010) 1437.
- 6) H. Aoki, N. Komatsu, M. Honjo, K. Masumoto, C. Kimura and T. Sugino: "Characterization of Lanthanoid and Aluminum based oxide film for wide bandgap semiconductors," *Mater. Sci. Forum* **638-642** (2010) 3943.
- 7) N. Komatsu, T. Satoh, M. Honjo, T. Futatuki, K. Masumoto, C. Kimura, H. Aoki: "Influence of inserting AlN between AlSiON and 4H-SiC interface for the MIS structure," *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 8307.

- 8) T. Fujimori, M. Maruyama, M. Honjo, H. Takazawa, K. Murakami, H. Imabayashi, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori: “The effects of surface treatments of the substrates on high-quality GaN crystal growth,” *J. Cryst. Growth* **372** (2013) 73.
- 9) T. Yamada, M. Imanishi, K. Nakamura, K. Murakami, H. Imabayashi, D. Matsuo, M. Honjo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori: “Crack-free GaN substrates grown by the Na-flux method with a sapphire dissolution technique,” *Appl. Phys. Express* **9** (2016) 071002.

国際会議発表（著者登壇分）

- 1) M. Honjo, N. Komatsu, T. Masuzumi, H. Aoki, T. Futatuki, D. Watanabe, C. Kimura, T. Sugino: “Properties of LaAlO Film after Waterless Process using Organic Solvent containing Anhydrous HF,” 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials, P-1-14, Sendai, Japan (October 2009).
- 2) M. Honjo, N. Komatsu, T. Masuzumi, C. Kimura and H. Aoki: “The influence of N doping on the properties of LaAlO films,” 2010 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai (IMFEDK), PA-8, Takatsuki, Japan (May 2010).
- 3) M. Honjo, N. Komatsu, C. Kimura, H. Aoki: ”Influence of Nitrogen Doping on the LaAlO Film Properties,” 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials, H-1-4, Tokyo, Japan (September 2010).
- 4) M. Honjo, K. Masumoto, H. Ukegawa, H. Imabayashi, A. Kitamoto, H. Takazawa, K. Murakami, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki, Y. Mori: “Growth of GaN single crystals by a Li-added Na flux method,” 5th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors, Mo-P57, Toba, Japan (May 2011).
- 5) M. Honjo, K. Masumoto, H. Imabayashi, A. Kitamoto, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, K. Murakami, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki, Y. Mori: “Growth of GaN single crystals by a Li-added Na flux method,” International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society (ECO-MATES 2011), PT3-46, Suita, Japan (November 2011).

- 6) M. Honjo, T. Fuzimori, K. Masumoto, H. Takazawa, Y. Todoroki, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Murakami, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori: “The effect of surface state of the seed substrate on the growth of GaN single crystal by Na flux method,” 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Mo-5p, Russia (July 2012).
- 7) M. Honjo, T. Fuzimori, H. Takazawa, Y. Todoroki, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Murakami, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori: “The effect of surface treatment with pyrophosphoric acid on the Na-flux growth of GaN crystals,” International Workshop on Nitride Semiconductors 2012, ThP-GR-19, Sapporo, Japan (October 2012).
- 8) M. Honjo, T. Fujimori, H. Takazawa, Y. Todoroki, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Murakami, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura and Y. Mori: “Surface treatments of the seed substrate for GaN growth by the Na flux method,” Conference on LED and Its Industrial Application ’13, LEDp3-13, Yokohama, Japan (April 2013).
- 9) M. Honjo, H. Takazawa, Y. Todoroki, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Murakami, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura and Y. Mori: “Epitaxial growth on high-quality GaN substrates by the Na-flux method,” 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 16p-PM1-4, Kyoto, Japan (September 2013).
- 10) M. Honjo, M. Imanishi, H. Imabayashi, K. Nakamura, K. Hayashi, K. Murakami, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura and Y. Mori: “Effects of flux composition ratio on the coalescence growth of gallium nitride crystals by the Na-flux method,” 7th International Symposium on Optical Materials, P5-058, France (March 2016).
- 11) M. Honjo, M. Imanishi, H. Imabayashi, K. Nakamura, K. Hayashi, K. Murakami, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori: “Control of growth behavior in the coalescence growth of GaN crystals by the Na-flux method,” 8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, 10P44, Nagoya, Japan (March 2016).

- 12) M. Honjo, M. Imanishi, H. Imabayashi, K. Nakamura, K. Murakami, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori: “Dependence of Flux Composition on Void Formation in the Coalescence Growth of GaN Crystals by the Na-flux Method,” The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, TuP-T09-16, Nagoya, Japan (August 2016).

国内会議発表（著者登壇分）

- 1) 本城正智、小松直佳、木村千春、青木秀充、杉野隆：「LaAlO 膜の水分レス溶液処理による膜質への影響」、第 56 回応用物理学関係連合講演会、31a-X-3、2009 年 3 月、茨城
- 2) 本城正智、小松直佳、升本恵子、木村千春、青木秀充、杉野隆：「LaAlO 膜および LaAlON 膜の耐水性に関する評価」、第 70 回応用物理学会学術講演会、9p-P4-10、2009 年 9 月、富山
- 3) 本城正智、小松直佳、升本恵子、木村千春、青木秀充、杉野隆：「LaAlO 膜および LaAlON 膜の光学的・電気的特性」、平成 21 年電気関係学会関西支部連合大会、G6-8、2009 年 11 月、大阪
- 4) 本城正智、小松直佳、木村千春、青木秀充、杉野隆：「窒素添加による LaAlO 薄膜の光学的特性への影響」、第 57 回応用物理学関係連合講演会、20a-TJ-6、2010 年 3 月、神奈川
- 5) 本城正智、升本恵子、請川紘嗣、今林弘毅、北本啓、高澤秀生、村上航介、三好直哉、今出完、吉村政志、北岡康夫、佐々木孝友、森勇介：「Na フラックス法による GaN 結晶成長における Li 添加効果」、第 58 回応用物理学関係連合講演会、27p-BZ-5、2011 年 3 月、神奈川
- 6) 本城正智、升本恵子、今林弘毅、北本啓、高澤秀生、村上航介、轟夕摩、今出完、吉村政志、北岡康夫、佐々木孝友、森勇介：「Li 添加系 Na フラックス法を用いた GaN 単結晶成長」、第 30 回電子材料シンポジウム、We1-3、2011 年 6 月、滋賀

- 7) 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：「Li 添加系 Na フラックス法を用いた GaN 結晶の高温成長」、第 72 回応用物理学会学術講演会、30a-ZF-4、2011 年 8 月、山形
- 8) 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：「Li 添加系 Na フラックス法を用いた GaN 単結晶の高温成長」、第 41 回結晶成長国内会議、04PS29、2011 年 11 月、茨城
- 9) 本城正智、藤森拓、今林弘毅、高澤秀生、轟夕摩、村上航介、松尾大輔、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介：「基板の表面状態に起因する転位伝搬機構の変化」、第 4 回窒化物半導体結晶成長講演会、FR-9、2012 年 4 月、東京
- 10) 本城正智、藤森拓、今林弘毅、高澤秀生、轟夕摩、村上航介、松尾大輔、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックス法による GaN 結晶成長における基板の表面状態に起因する成長機構の変化」、第 31 回電子材料シンポジウム、Th4-4、2012 年 7 月、静岡
- 11) 本城正智、高澤秀生、今林弘毅、轟夕摩、松尾大輔、村上航介、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックス法における高品質 GaN 結晶上へのエピタキシー成長」、第 5 回窒化物半導体結晶成長講演会、FR02、2013 年 6 月、大阪
- 12) 本城正智、高澤秀生、轟夕摩、今林弘毅、松尾大輔、村上航介、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックス法を用いた高品質 GaN 結晶上へのエピタキシャル成長」、第 32 回電子材料シンポジウム、Th3-12、2013 年 7 月、滋賀