



Title	Naフラックス法における高速成長にむけた核発生制御
Author(s)	村上, 航介
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61774
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

Na フラックス法における高速成長にむけた
核発生制御

村上 航介

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。低転位大口径バルク GaN 結晶の実現を目指し、溶液攪拌およびメタン添加によって、Na フラックス法の課題である高速成長を行った。論文は 6 章で構成される。

第 1 章は序論であり、本論文に関連する社会的な背景を述べ、現在使用されている GaN 結晶の問題点とそれに対する研究について説明した。また低転位大口径バルク GaN 結晶の実現の問題点及び、その解決手段として攪拌とメタン添加を説明した。

第 2 章では、GaN 結晶育成の手法と本研究で用いた Na フラックス法について説明した。また、Na フラックス法での低転位化の先行研究であるポイントシード法、結合成長法の特徴と課題を説明した。

第 3 章では、Na フラックス法におけるポイントシード法での成長速度向上を目的として、揺動攪拌と自転攪拌の 2 種類の攪拌機構を導入し、それら効果と高速成長に有用な条件を明らかにした。また 2 つの攪拌機構で明らかとなった問題を解決する斜め自転攪拌を検討し、cm サイズの低転位バルク結晶育成を行った。

第 4 章では、Na フラックス法の結合成長法において、結晶のボイド低減とモルフォロジー制御を目的として揺動攪拌を導入し、それらが制御可能であることを示した。また、部分的にボイドのない、完全にモルフォロジーが制御された結晶を実現した。

第 5 章では、これまでグラファイト添加で多結晶抑制ができなかった高過飽和条件において、メタンを用いることで多結晶抑制を実現し、Na フラックス法では最高の成長速度を実現した。さらにメタンの炭素がどのように Ga-Na 融液へ取り込まれるか調査し、熱分解したメタンの炭素が Na と窒素と反応して NaCN となり、Ga-Na 中に取り込まれている可能性をしめした。

第 6 章では、本研究で得られた成果を総括し、今後の課題と将来の展望について述べ、本論文の結論とした。

目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究背景と課題	1
1.2 GaN 結晶の現状と課題	2
1.3 本研究の目的	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 単結晶成長	9
2.1 はじめに	9
2.2 高品質 GaN バルク結晶育成を目的とした結晶成長法	9
2.2.1 GaN 結晶成長法	9
2.2.2 Na フラックス法と他の GaN 結晶育成法との比較	10
2.3 Na フラックス法における GaN 結晶成長メカニズム	11
2.3.1 Ga-Na 溶液に対する GaN 及び窒素の溶解度曲線	11
2.3.2 Na の効果	12
2.4 Na フラックス法を用いた GaN 結晶の低転位化とバルク結晶育成の取り組み	13
2.4.1 Na フラックス法の実験装置	13
2.4.2 Na フラックス法での低転位化	15
2.4.3 ポイントシード法	17
2.4.4 結合成長法	19
2.4.5 炭素の効果	20
2.5 高品質・大口径化への展望	21
2.6 まとめ	21

第3章 ポイントシード法における高速成長	25
3.1 はじめに	25
3.2 単点ポイントシードにおける攪拌の効果	25
3.2.1 ポイントシードの構造	25
3.2.2 攪拌機構と育成条件	26
3.2.3 揺動攪拌の効果	27
3.2.4 自転攪拌の効果	29
3.2.5 可視化実験	32
3.2.6 考察	38
3.3 揺動攪拌を用いた大型バルク育成	40
3.3.1 セットアップと育成条件	40
3.3.2 育成結果	41
3.3.3 可視化実験	42
3.3.3 考察	42
3.4 斜め自転攪拌と大型結晶の育成	43
3.4.1 斜め攪拌とその構造	43
3.4.2 斜め自転攪拌の可視化実験	44
3.4.3 斜め回転攪拌を用いた結晶大型化の予備実験	45
3.4.4 長時間成長による大型バルク結晶育成	48
3.4.5 結晶評価	50
3.4.6 考察	52
3.5 今後の展望	53
3.6 まとめ	53

第4章 結合成長における横方向の高速成長 57

4.1 はじめに.....	57
4.2 GaN テンプレートでの攪拌によるモルフォロジー制御.....	57
4.2.1 Ga-Na 組成によるモルフォロジーの変化.....	57
4.2.2 テンプレートを用いた Ga 高組成育成における攪拌の効果.....	57
4.2.3 考察.....	59
4.3 結合成長におけるモルフォロジーの攪拌効果.....	60
4.3.1 マルチポイントシードと揺動攪拌機構.....	60
4.3.2 モルフォロジーに対する揺動速度の効果.....	61
4.3.3 モルフォロジーの育成時間による変化.....	64
4.3.4 結晶評価.....	66
4.3.5 可視化実験.....	69
4.3.6 考察.....	70
4.4 今後の展望.....	72
4.5 まとめ.....	73

第5章 メタンを用いた多結晶抑制効果と高速成長 77

5.1 はじめに.....	77
5.2 メタン添加による多結晶抑制効果と高速成長.....	77
5.2.1 メタン添加の装置構成.....	77
5.2.2 メタン添加の多結晶抑制効果.....	78
5.2.3 メタン添加による高速成長.....	83
5.2.4 考察.....	85
5.3 水素の効果および炭素輸送の調査.....	87
5.3.1 水素添加.....	87

5.3.2	グラファイト分離添加.....	89
5.3.3	グラファイト大量分離添加.....	92
5.4	まとめ.....	94
第 6 章	結論.....	97
6.1	はじめに.....	97
6.2	本研究で得られた成果.....	97
6.3	将来の展望.....	99
	付録.....	101
A	合金の粘性推算式.....	101
	謝辞.....	105
	研究業績リスト.....	107

第 1 章 序論

1.1. 研究背景と課題

気候変動に関する科学的知見を各国の専門家がとりまとめた政府間パネル（IPCC）の第五次評価報告書[1,2]の中で、「地球温暖化については疑う余地がない」とし、このまま温室効果ガスの継続的な排出が続けば、「今世紀末までの世界平均気温の変化は 0.3～4.8℃の範囲に、海面水位の上昇は 0.26～0.82 m の範囲に入る可能性が高い」と警鐘が鳴らされており、CO₂排出量の削減は世界規模の重大な課題となっている。世界の約 80%のエネルギーは化石燃料に依存しており[3]主要な CO₂排出源となっている。この内約 40%は電力として利用されるため、省エネルギー技術の開発は CO₂ 削減に必要である。特に電力消費の半分以上が照明と動力[4]であるため、これらの省エネルギー技術の開発が重要となっている。2014 にノーベル物理学賞受賞で注目されたワイドバンドギャップ半導体である窒化ガリウム（GaN）は、現在発光ダイオード（LED）などの照明分野で広く実用化され、その普及と高効率化で省エネルギー化に大きく貢献できるもの期待されている。また GaN は表 1.1[5]に示すように、半導体材料として広く使用されている Si と比べ優れた物性を有している。このため、すでに述べたように LED などの発光デバイスとして実用化されているほか、高周波デバイス、パワーデバイスの材料としても期待されている。特に省エネルギー技術の観点から、動力の高効率化を実現するパワーデバイスの実用化は重要である。しかしながら、現在市販されている GaN 結晶には転位と呼ばれる欠陥が多いため、本来の性能を活かせていない状況である。したがって高輝度 LED とパワーデバイスの性能向上と実用化を目指すには低転位密度化が不可欠である。このことに加え、GaN 結晶は Si と異なり大型バルク結晶作製が困難という問題がある。このため市販されている GaN 結晶は 1 枚ずつ作製されており、高コストとなっている。GaN 基板を低コスト化し GaN 結晶を用いた電子デバイス普及によって、省エネルギー化を進めるためには、低転位密度かつ大口径バルク GaN 結晶の実現が不可欠である。

表 1.1 GaN と他の半導体材料の物性値

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

1.2. GaN 結晶の現状と課題

工業的に成功している Si などの半導体結晶は、融液からのバルク成長がほとんどである。これに対して GaN は大気圧中ではおよそ 800°C で熱分解[6]してしまい、融液実現させるためには 3720°C、12 GPa の超高温高压条件が必要であると予想されている[7]。このことから GaN の結晶育成では Si の結晶成長技術をそのまま応用したバルク結晶育成はできない。融液成長ができないため、GaN は気相成長法、溶液成長法で結晶成長の研究がなされている。現在では、初めて GaN 結晶育成法が確立された気相成長法が主流となっている。

GaN の気相成長法は、主にサファイア基板上に GaN 結晶を成長させるヘテロエピタキシャル成長であることから、以下の問題がある。

- ・ GaN とサファイアには 16% の格子定数差があるため、格子緩和により GaN 結晶中に 10^8 cm^{-2} 程度のミスフィット転位が発生する[8]。
- ・ GaN とサファイアでは熱膨張係数が異なるため、結晶成長後の冷却過程で反りやクラックが発生する。
- ・ 発生した転位は電流のリークパスとなり、電子デバイスの性能低下をもたらす[9,10]。また発光デバイスでは非発光中心となり発光効率の低下を引き起こす[11]。
- ・ 結晶の反りはドーパントの取り込み量の不均一化の原因となり、デバイス特性にバラツキを生じさせる[12,13]。

さらに現在主流の方法ではこれらの問題に加え、複雑な工程で 1 枚ずつ作製されるため、高コストとなっている。このため先に述べたように、高輝度 LED やパワーデバイス等の実現と普及のためには低転位密度化と大口径バルク化の両立が課題となる。

低転位大口径バルク GaN 結晶育成を実現させるために様々な試みがなされている(詳細は 2 章)。気相成長法の 1 つであるハイドライド気相成長法(HVPE)法では、2 インチ×5 mm 厚のバルク結晶を実現した[14]が、HVPE 法は副生成物の発生で長時間育成が難しいため、これ以上の大型化は難しいと考えられる。また異種基板を用いた育成であるため、 10^5 cm^{-2} を超える低転位密度化は難しいと考えられている。液相成長法であるアモノサーマル法では、転位密度 $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 、曲率半径 1000 m の非常に高品質なバルク結晶を実現した[15]。しかし成長速度が非常に遅く、不純物の取り込みが多いという問題があり、それらの解消が課題となっている[16,17]。

我々はこれまで溶液成長法である Na フラックス法で低転位大口径バルク GaN 結晶育成の研究を行ってきた。Na フラックス法は独自の転位減少メカニズム(詳細は第 2 章)[18,19]があるため、市販の高転位 GaN 結晶を用いても低転位結晶が実現できる。HVPE 法で作製した自立基板上的結晶成長では、クラックなく 4 インチの LPE 成長を実現した[20]。しかし育成した結晶には自立基板の反りが残留しているため、反り改善の課題があった。

反りの問題解決とさらなる低転位結晶育成法として、GaN テンプレート上に微小な開口部を持つサファイアマスクをかぶせることによって、種結晶からの転位の伝播を遮断し、さらに開口部の転位を抑制するポイントシード法(詳細は第 2 章)が開発され、ほぼ無転

位の結晶が実現した[21]。しかし成長速度が 10~20 $\mu\text{m/h}$ と遅いため、インチサイズの結晶を得るためには非常に長い時間が必要となる。そのためこの手法では成長速度の向上が課題となっている。

ポイントシード法の課題である大口径化の解決策として、今出、今西らは結合成長法を開発した（詳細は第 2 章）[22,23]。結合成長法は複数のポイントシードが設置された基板上に成長した GaN 結晶を合体させることで低転位密度かつ低反り結晶を得る手法である。結合成長法の種基板は市販の GaN テンプレートであるため、大口径が容易である。今西らは結合成長法で作製した結晶を種結晶とした、HVPE 法によるバルク結晶の育成を提案している[24]。しかしポイントシードから成長した結晶は{10-11}面で構成された六角錘状結晶で覆われているため、グレイン間にボイドが残される問題がある。加えて、{10-11}面は酸素を取り込みやすく、酸素取り込みによって、格子定数が変化する問題がある。この問題のため、結合成長で育成した結晶上に HVPE 法で結晶成長を行うとクラックが発生することが明らかとなった[24]。このため、結合成長法では各グレインの横方向成長速度を向上させ、{10-11}面主体の成長から、酸素の取り込みが少ない c 面主体の成長へモルフォロジーを制御することが課題である。加えて、結合成長法で育成した結晶を種結晶とした、Na フラックス法を用いた繰り返し成長によるバルク化では、c 方向成長速度の高速化が課題となる。

1.3. 本研究の目的

高品質バルク結晶の育成を実現するためには、先の述べたように、ポイントシード法では成長速度の向上が主な課題である。また結合成長法では横方向成長の高速化と c 方向成長速度の向上が課題であった。本研究ではこれらの課題解決を目指す。

通常、結晶成長で高速成長を行うには過飽和度を高めて育成を行う[25,26]。しかし Na フラックス法では、多結晶の発生がなく種結晶のみが成長できる準安定領域が狭い[27]ため、高過飽和条件では多結晶発生が問題となる。多結晶の発生は原料の浪費や、育成している結晶に付着などして結晶の品質低下を引き起こす。そのため、準安定領域内で高速成長を実現する必要がある。同一過飽和度の条件で成長速度を向上させるには、攪拌が有効である。これは、結晶表面付近にできる境界層と呼ばれる拡散のみで原料輸送が行われる層があり、対流によってこの層が薄くなるためである[28]。

Na フラックス法ではこれまでに熱対流攪拌や、機械的に坩堝を動かす揺動攪拌が行われ、成長速度の向上が報告されている[29,30]。そこで本研究では、まずポイントシード法に攪拌を導入し、結晶全体への原料供給を促進することで、成長速度の向上を試みた（図 1.1）。具体的にはこれまで Na フラックス法で行われてきた揺動攪拌と、溶液成長でよく用いられる Accelerated Crucible Rotation Technique (ACRT)[31,32]を用いて、成長速度への効果を調査した。次いで本研究では結合成長法にも攪拌を導入し、グレイン間の隙間への原料供給を促進することで横方向の成長速度の向上とモルフォロジー制御を試みた（図 1.2）。具体的には、揺動攪拌を用いて、横方向成長速度とモルフォロジーへの効果を調査した。

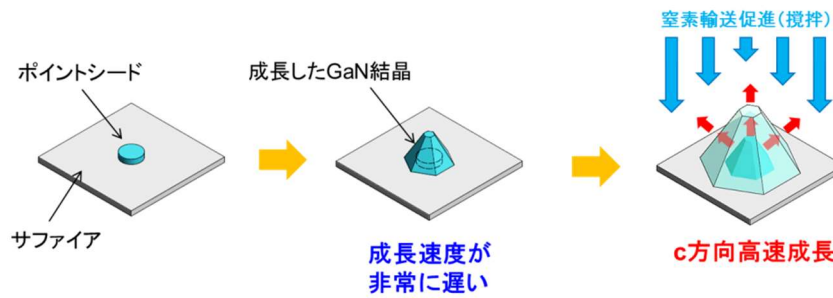


図 1.1 攪拌を用いた高速成長の模式図(ポイントシード法)

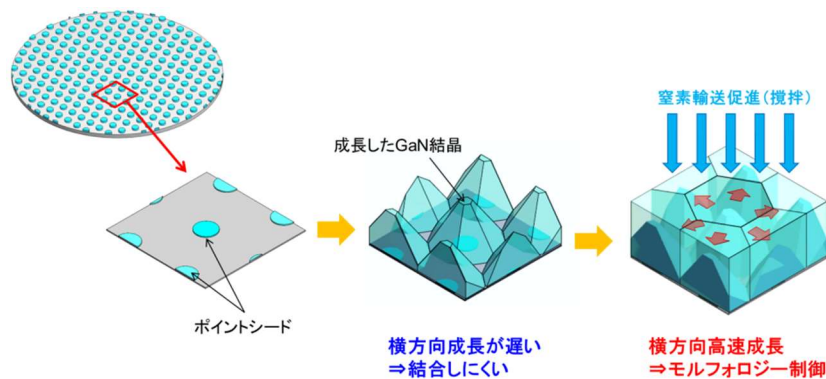


図 1.2 攪拌を用いた横方向高速成長の模式図(結合成長法)

先に述べたように、高速成長には高過飽和となる条件での育成が有効であるが、多結晶発生が問題となる。Na フラックス法では過去、グラファイト添加による多結晶抑制効果を報告した。これは、添加したグラファイトの炭素が窒素と反応することで GaN の核発生を抑制しているためと考えられている[33]。しかし高速成長を目指した高過飽和条件では、再び多結晶が問題となる。これは気液界面で溶解する窒素が反応する炭素よりも過剰となるためと考えられる。そこで本研究では、窒素濃度が高い気液界面の炭素濃度を高くすることを目的にメタンを添加し、高過飽和条件での多結晶抑制効果を調査し、さらに高過飽和条件で高速成長を試みた (図 1.3)。

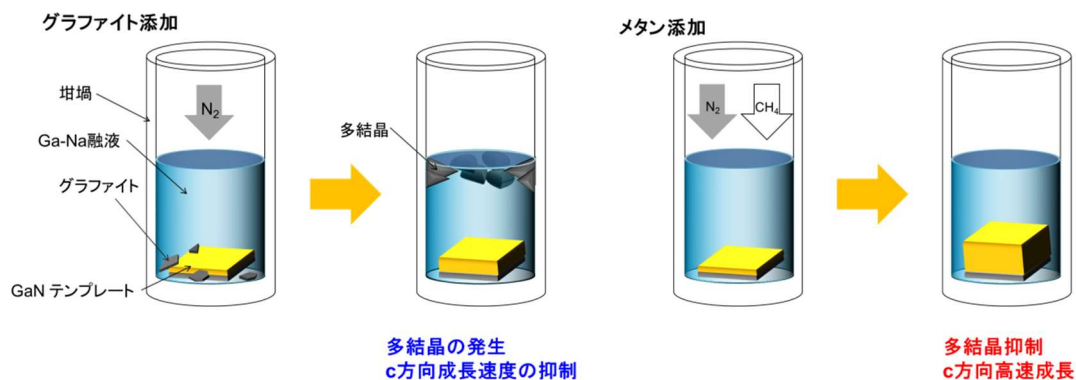


図 1.3 メタン添加による高過飽和条件での高速成長の模式図

1.4. 本論文の構成

本論文は、第 1 章から第 6 章までの本文と付録、謝辞、研究業績リストで構成されている。第 2 章から第 5 章では前節で述べた Na フラックス法を用いた高品質バルク結晶育成における問題点への解決策についてまとめている。第 6 章は結論となっている。本論文の構成と各章のつながりを図式化したものを図 1.4 に示す。

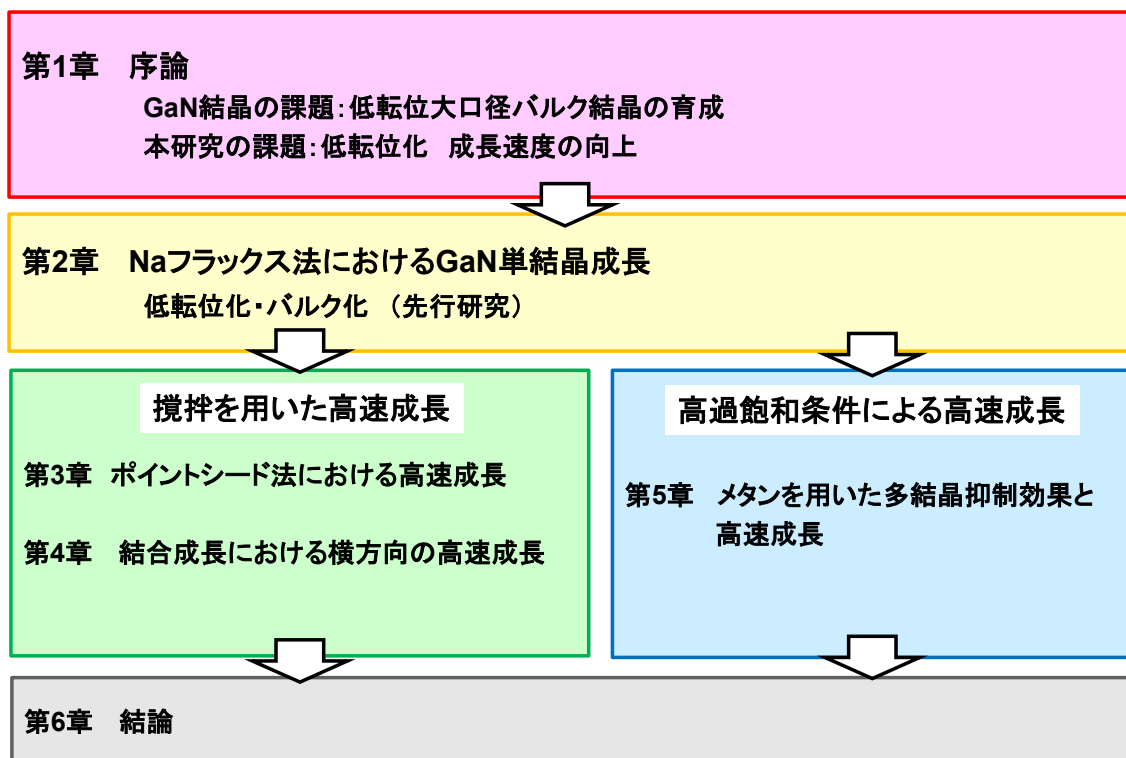


図 1.4 本論文の構成と各章のつながり

第 2 章では、Na フラックス法を用いた GaN 成長メカニズム及び、ポイントシード法、結

合成法による低転位密度化についての先行研究の成果についてまとめる。

第 3 章では、ポイントシード法に攪拌を導入し、成長速度の向上と大型バルク結晶の育成を試みた結果について述べる。

第 4 章では、結合成長法に攪拌を導入し、グレインの横方向成長を促進することでボイドの低減と平坦な c 面成長性成長を試みた結果について述べる。

第 5 章では、高過飽和条件での多結晶抑制と高速成長を試みた結果について述べる。

第 6 章では、本研究で得られた成果を総括し、今後の課題と将来の展望について述べ、本論文の結論とする。

参考文献

- [1] T.F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, and P.M. Midgley, Summary for Policymakers. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, (2015).
- [2] 環境省, Ippc第5次評価報告書の概要-第1作業部会 (自然科学的根拠), (2014).
- [3] IEA, World Energy Outlook 2012, (2012).
- [4] P. Waide, and C.U. Brunner, Energy-Efficiency Policy Opportunities for Electric Motor-Driven Systems, (2011).
- [5] 吉川明彦, 高橋清, 文夫長谷川, ワイドギャップ半導体光・電子デバイス, 森北出版株式会社, (2006).
- [6] H. Morkoç, Handbook of Nitride Semiconductors and Devices Vol. 1: Materials Properties, Physics and Growth, Wiley VCH, (2008).
- [7] S. Porowski, B. Sadovyi, S. Gierlotka, S.J. Rzoska, I. Grzegory, I. Petrusha, V. Turkevich, and D. Stratiichuk, J. Phys. Chem. Solids **85** (2015) 138.
- [8] R.A. Oliver, M.J. Kappers, J. Sumner, R. Datta, and C.J. Humphreys, J. Cryst. Growth **289** (2006) 506.
- [9] B.S. Simpkins, E.T. Yu, P. Waltereit, and J.S. Speck, J. Appl. Phys. **94** (2003) 1448.
- [10] T. Kachi, Jpn. J. Appl. Phys. **53** (2014) 100210.
- [11] S.J. Rosner, E.C. Carr, M.J. Ludowise, G. Girolami, and H.I. Erikson, Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 420.
- [12] P. Perlin, G. Franssen, J. Szeszko, R. Czernecki, G. Targowski, M. Kryśko, S. Grzanka, G. Nowak, E. Litwin-Staszewska, R. Piotrkowski, M. Leszczyński, B. Łucznik, I. Grzegory, R. JakieŁa, M. Albrecht, and T. Suski, Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. **206** (2009) 1130.
- [13] K. Tachibana, H. Nago, and S.Y. Nunoue, Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys. **5** (2008) 2158.
- [14] K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita, and S. Nagao, J. Cryst. Growth **311** (2009) 3011.
- [15] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L.P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, and H. Hayashi, J. Cryst. Growth **311** (2009) 3015.
- [16] S. Sintonen, P. Kivisaari, S. Pimputkar, S. Suihkonen, T. Schulz, J.S. Speck, and S. Nakamura, J. Cryst. Growth (2016).
- [17] 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.

- [18] F. Kawamura, H. Umeda, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, H. Okado, K. Arakawa, and H. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 2528.
- [19] F. Kawamura, M. Tanpo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka, and T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 3019.
- [20] Y. Mori, M. Imade, M. Maruyama, and M. Yoshimura, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2** (2013) N3068.
- [21] 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.
- [22] M. Imanishi, M. Kosuke, I. Hiroki, T. Hideo, T. Yuma, M. Daisuke, M. Mihoko, I. Mamoru, Y. Masashi, and M. Yusuke, *Appl. Phys. Express* **5** (2012) 95501.
- [23] 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) 35503.
- [24] 今西正幸, Naフラックス結合成長法による低転位窒化ガリウム結晶作製技術, 大阪学大学, 博士論文, (2016).
- [25] M. Nakatsuka, K. Fujioka, T. Kanabe, and H. Fujita, *J. Cryst. Growth* **171** (1997) 531.
- [26] 藤岡 加奈, 中塚 正大, 小林 潤也, 高倉 敬志郎, 岸原 弘之, *電気学会論文誌. E* **120** (2000) 306.
- [27] F. Kawamura, M. Morishita, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 4647.
- [28] D. Elwell, and H.J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*, Academic Press Inc, (1975).
- [29] G. Ryohei, K. Fumio, K. Minoru, Y. Masashi, K. Yasuo, M. Yusuke, and S. Takatomo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 7689.
- [30] Y. Mori, Y. Kitaoka, M. Imade, N. Miyoshi, M. Yoshimura, and T. Sasaki, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **8** (2011) 1445.
- [31] H.J. Scheel, and E.O. Schulz-Dubois, *J. Cryst. Growth* **8** (1971) 304.
- [32] E.O. Schulz-Dubois, *J. Cryst. Growth* **12** (1972) 81.
- [33] T. Kawamura, Y. Yamada, H. Imabayashi, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, and Y. Morikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **9** (2010) 08JA04.

第2章 Na フラックス法を用いた GaN 単結晶成長

2.1. はじめに

工業的に低転位大口径バルク結晶の育成に成功している Si など多くの材料は融液から引き上げ法で育成されている。GaN は常圧ではおよそ 800°C で分解する[1]ことが知られており、融液を実現するためには非常に高い圧力と温度が必要であると予想されている[2]。このため、Si のように融液から直接結晶成長を行うことは非常に困難である。融液からの成長が困難であるため、これまで気相成長や溶液成長が研究されてきた。近年、工業的には気相成長が主流であり、そのうち HVPE 法では転位密度 $1.2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 、2 インチ×5.8 mm 厚のバルク結晶が報告されている[3]。しかし異種基板上に成長させているため以上の低転位密度化は困難である。溶液成長法では Ga 溶液を用いた高压合成法、超臨界のアンモニアを用いたアモノサーマル法、Na-Ga 融液を用いた Na フラックス法がある。高压合成法は転位密度 10^2 cm^{-2} の低転位結晶が得られているが、1 GPa、1500°C 程度の過酷な条件で育成を行うため、量産化、大型化が困難である[4]。アモノサーマル法は高压合成法に比べて 400°C~700°C、80~240 MPa と低温低压で育成することができ、1000 m を超える超低反り結晶が得られているが、不純物の取り込みや成長速度の遅さが問題となっている[5-7]。本章で解説する Na フラックス法は 1997 年に東北大学の山根氏により見出された方法で、成長原理は高压合成法と似ているが、Na 添加により育成圧力、温度を大幅に低減することができ、750°C~900°C、数 MPa で高品質な結晶育成が可能である[8]。現在 Na フラックス法では 6 インチの大口径結晶の育成が可能である[9]。また近年では低転位、大口径バルク結晶を目的とした、微小な種結晶から育成を行うポイントシード法及び、複数のポイントシード上に成長した結晶を結合させる結合成長法に取り組んでいる[10,11]。

本章では Na フラックス法の特徴と他の GaN 結晶成長法との比較、成長メカニズム、低転位密度化と大口径バルク育成の取り組みについて述べる。

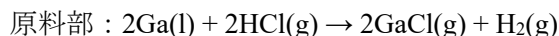
2.2. 高品質 GaN バルク結晶育成を目的とした結晶成長法

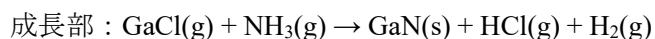
2.2.1. GaN 結晶成長法

本節では、高品質大型 GaN バルク結晶の有力な育成法として研究されている HVPE 法、アモノサーマル法及び Na フラックス法の特徴について簡単に説明し、それらの比較を行う。

HVPE 法

HVPE 法は、次式に示す気体である塩素化ガリウムとアンモニアの反応によって GaN 結晶の育成を行う方法である[12]。





塩化ガリウムとアンモニアの高い反応性によって高速成長が可能であり、最大で 約 1.9 mm/h の成長速度を実現している[13]。また転位密度 $1.2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 、膜厚 5.8 mm の 2 インチバルク結晶の報告もなされている[3]。しかしながら、固体の副生成物が発生するため長時間の成長が困難であることや、サファイアから成長させるため転位密度低減が難しいという問題もある。低転位密度化に関しては、現在アモノサーマル法で作製した結晶上の成長が試みられている[14]。

アモノサーマル法

アモノサーマル法は超臨界状態のアンモニア中で GaN 原料を溶解させ、再結晶化によって GaN 結晶育成を行う方法である。超臨界状態のアンモニアを実現するために 80~240 MPa、400~700°C の高圧条件が必要となる[15]。溶解度を更に向上させるため鉍化剤を用いるが、鉍化剤によって GaN の溶解度の温度特性が変わるため、酸性鉍化剤と塩基性硬化剤で原料と種結晶の設置や加熱の仕方が変わる[16~18]。アモノサーマル法は水晶の結晶育成法である水熱合成法と類似しているため、水晶と同様に複数同時育成ができると期待されている。現在この方法では転位密度が $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 、曲率半径が 1000 m 以上の結晶が得られており、1 インチサイズで 10 mm 近い厚みのバルク結晶も得られている[5,19]。しかし成長速度は非常に遅く（速いもので 10 $\mu\text{m/h}$ 程度）、不純物が多いという問題がある[6,7]。

Na フラックス法

Naフラックス法は東北大学の山根氏らによって発見された方法で、Ga-Naの混合融液に窒素を溶解させることで結晶成長を行う[8]。成長温度と圧力は750~900°C、2~4 MPa となっており、同じフラックス法である高温高圧合成法の1400~1500°C、1 GPa と比べて大幅に低い温度と圧力でGaN 結晶の成長が可能である。後に示すように結晶成長に伴い転位が減少するメカニズムや低転位密度化の技術によって、非常に転位密度の低い結晶が得られている[10,11,20]。しかしc方向の成長速度が10~20 $\mu\text{m/h}$ と量産化には十分ではなく、高速成長が課題である。

2.2.2. Na フラックス法と他の GaN 結晶育成法との比較

表2.1にこれまで述べてきた結晶育成法の特徴を示す。Naフラックス法は不純物の取り込みと転位密度に関して他の手法より優れているが、成長速度がアモノサーマル法にやや優る程度で、HVPE法と比べると大幅に劣っている。Naフラックス法によって低転位大口径バルク結晶を実現するためには高速成長が課題である。

表 2.1 各 GaN 結晶成長方法の特徴

	HVPE 法	アモノサーマル法	Na フラックス法
育成温度 [°C]	1000~1100	400~700	750~900
育成圧力 [MPa]	0.1	80~240	2~4
成長速度 [$\mu\text{m/h}$]	>200	10	10~20
酸素濃度 [cm^{-3}]	$10^{15}\sim 10^{17}$	$10^{17}\sim 10^{19}$	$10^{15}\sim 10^{17}$
転位密度 [cm^{-2}]	$10^5\sim 10^6$	$10^3\sim 10^6$	$10^2\sim 10^5$
曲率半径 [m]	~10	>1000	>100
口径 [inch]	4~6	1~2	2~6

2.3. Na フラックス法における GaN 結晶成長メカニズム

2.3.1. Ga-Na 溶液に対する GaN 及び窒素の溶解度曲線

Na フラックス法における GaN 結晶成長メカニズムは川村、森下らによって報告されている[21,22]。Na フラックス法は、高压合成法と同様の溶液成長と考えることができたため、Ga-Na 融液の窒素溶解度と GaN 溶解度が定量的に求めることで、過飽和度の定量化が可能となる。

図 2.1 に Ga-Na 融液に対する GaN 溶解度曲線及び窒素溶解度の模式図を示す。

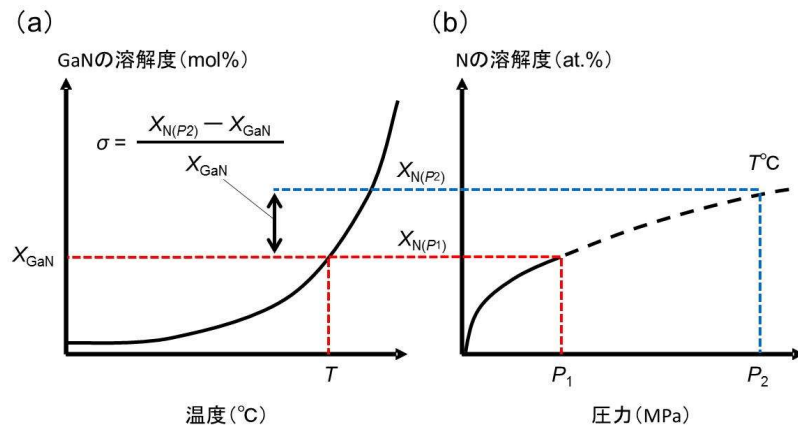


図 2.1 Ga-Na 溶液に対する (a) GaN 溶解度曲線及び
(b) 窒素溶解度と圧力の関係の模式図

図 2.1(a)中の X_{GaN} を温度 T での GaN 溶解度とし、図 2.1(b)中の $X_{\text{N}(P_1)}$ 、 $X_{\text{N}(P_2)}$ をそれぞれ温度 T 、圧力 P_1 、 P_2 での窒素溶解度とする。ここで、Ga-Na 融液に溶ける窒素溶解量が非常に小さいため GaN の溶解度と窒素の溶解度を同じとみなし、 $X_{\text{GaN}}=X_{\text{N}(P_1)}$ とすると、温度 T 、窒素圧力 P_1 で Ga-Na 融液は GaN の飽和溶解度に達する。さらに、 P_1 以上の窒素圧力 P_2 の場合では、Ga-Na 融液は過飽和状態となり GaN 結晶が成長可能となる。このとき、GaN の

成長駆動力である過飽和度 σ は $(X_{N(P2)} - X_{\text{GaN}})/X_{\text{GaN}}$ と表される。

図 2.2 に、川村、森下らによって報告された Ga-Na 融液(Ga:Na=27:73)の GaN 溶解度曲線と窒素溶解度と圧力の関係を示す。

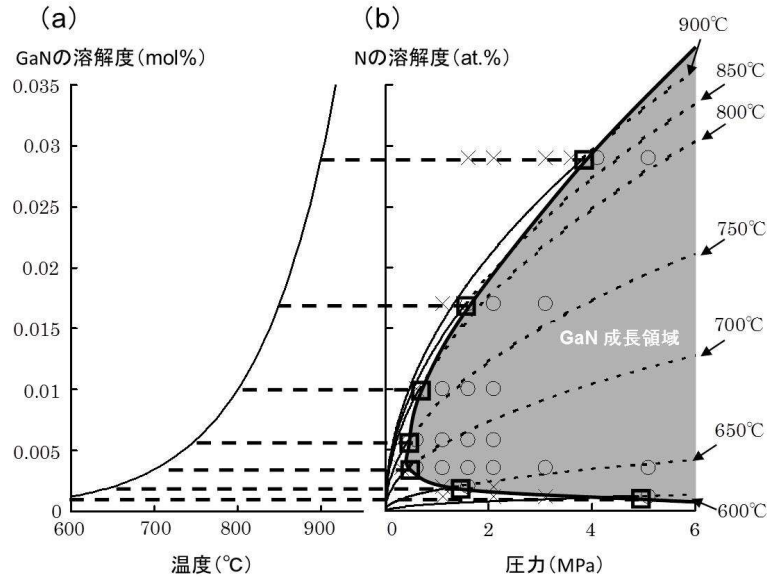


図 2.2 Ga-Na 溶液(Ga:Na=27:73)に対する
(a) GaN 溶解度曲線及び(b) 窒素溶解度と圧力の関係[22]

GaN 溶解度曲線 (図 2.2(a)) は、Ga、Na と GaN 結晶を密閉した耐圧容器を目的の温度で加熱した時の GaN 結晶の重量減少から求めたものである。また窒素溶解度曲線 (図 2.2(b)) は、窒素溶解度がシーベルトの法則に従い、各温度で GaN 結晶が育成する閾値圧力を実験により求めたものである。これら 2 つの図から図 2.1 の様に σ を計算することで過飽和度を定量的に求めることができる。また、図 2.2 において各温度で結晶が育成する閾値圧力を線で結ぶことで、図 2.2(b)に示す GaN 結晶の成長領域を求めることができる。この図から GaN 結晶の閾値圧力は成長温度に対して極小値を持たため、低圧での GaN 結晶育成には、最適な温度範囲を選択する必要があることが分かる。

2.3.2. Na の効果

Ga 単体に窒素を溶解させて GaN 結晶育成を行う高压合成法では、Ga の窒素溶解度が低いため、1 GPa、1500°C程度の過酷な条件が必要となる。また Na 単体も窒素溶解度が低いことが知られている[23]。これに対して Ga-Na 融液はそれぞれの単体のみに比べて大幅に窒素溶解度が増加するため、Na フラックス法では 750~900°C、3~4 MPa と高压合成法に比べて非常に低い温度、圧力で結晶育成が可能となっている。川原らは、Ga-Na 融液で窒素溶解量が増加するメカニズムと窒素溶解度の Ga-Na 組成依存について第一原理計算を用いた調

査を行った[24]。その結果、Gaが多い場合ではGaが凝集し、Ga-Gaの相互作用が強いため、Ga-N結合ができにくい状態であるが、Naの組成を増やし50%以上になると、原子状に孤立したGaができはじめ、この孤立したGaとNのGa-N結合によってN溶解度が生まれることが明らかとなった（図2.3）。またこの第一原理計算からN溶解度とGa-Na組成の関係を求め、図2.4に示すようにN溶解度の実験結果を半定量的に再現している。

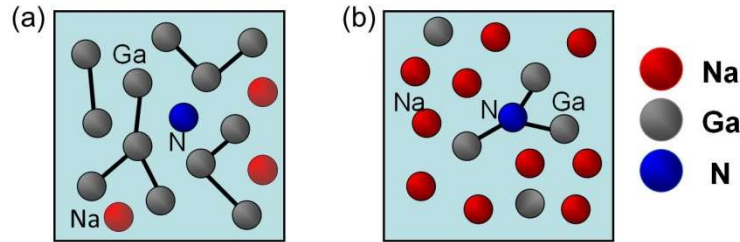


図 2.3 Ga-Na 融液中の Ga, Na, N の結合状態
(a) Ga 高組成 (b) Ga 低組成

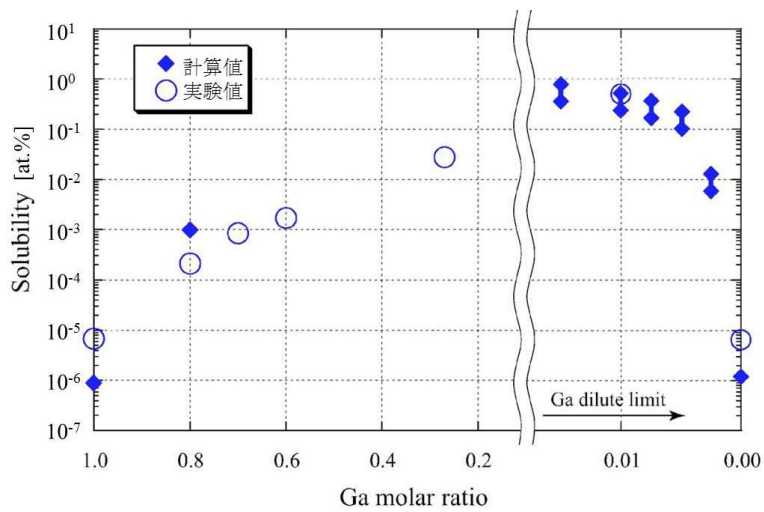


図 2.4 Ga 組成と窒素溶解度[24]

2.4. Na フラックス法を用いた GaN 結晶の低転位密度化とバルク育成

2.4.1. Na フラックス法の実験装置

はじめに本節では本研究で使用した結晶育成装置について述べる。

マッフル装置の構造と特徴

図 2.5 に小型実験装置の模式図を示す。

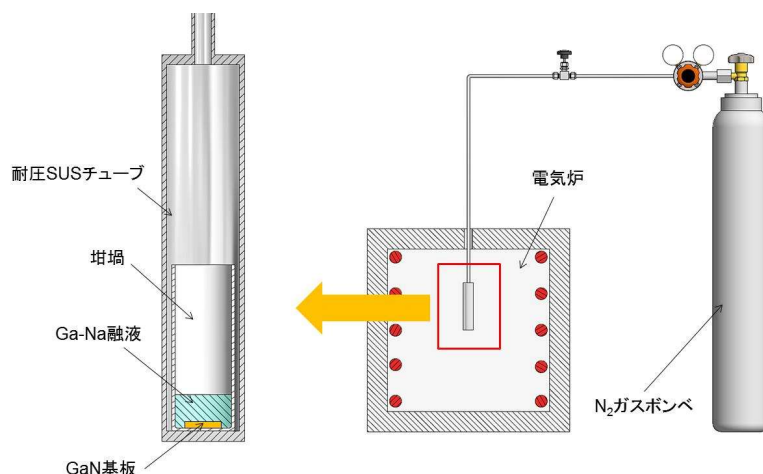


図 2.5 小型実験装置の模式図

小型実験装置では、耐圧 SUS チューブ内に原料（金属 Ga、金属 Na、グラファイト）と GaN 基板を入れた坩堝を封入する構造となっている。原料を封入したチューブは電気炉内に設置し、チューブ内のガスを窒素に置換して一定時間加熱することで結晶育成を行う。本研究では第 4 章、第 5 章の実験で使用した。

大型装置の構造と特徴、攪拌機構

図 2.6 に大型実験装置の模式図（図 2.6(a)）と写真（図 2.6(b)）を示す。小型実験装置と構造が異なり、耐圧チャンバー内にヒーターがあり、その中に坩堝と原料を入れた育成容器を設置する構造となっている。図 2.6(b)の装置は 3 インチまでの大口径結晶の育成が可能であり、外部モーターによってチャンバーを揺らす揺動攪拌が可能である。また別の炉であるが、炉内のターンテーブルによって育成容器を自転攪拌することも可能である。本研究では第 3 章の実験で使用した。

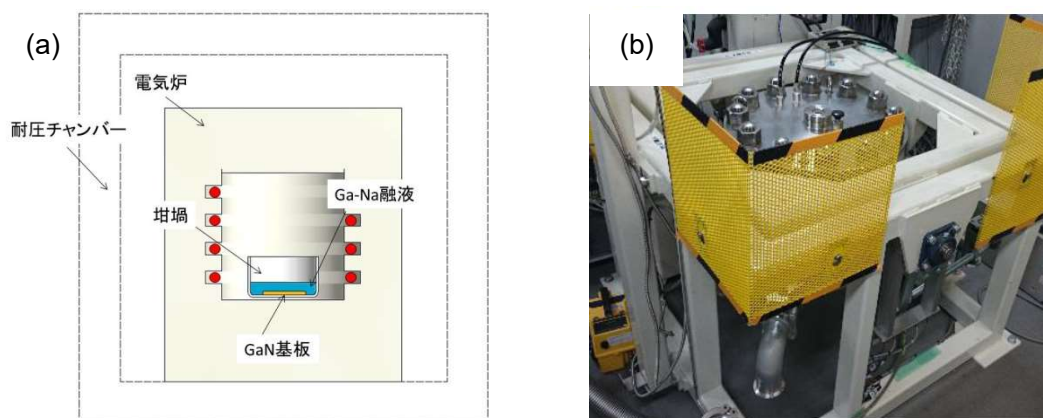


図 2.6 大型実験装置の模式図と写真

(a) 大型装置の模式図 (b) 大型装置の写真

2.4.2. Na フラックス法での低転位密度化

これまで Na フラックス法では、GaN テンプレート基板や GaN 自立基板を用いた低転位結晶の育成に取り組んできた。これは前節で触れた Na フラックス法の特徴である転位減少メカニズムにより、比較的容易に低転位結晶が得られるためである。これまでに 4 インチ自立基板上の LPE 成長によって大口径低転位結晶作製に成功している[25]。ここでは Na フラックス法の特徴である転位減少メカニズムについて説明する。

図 2.7 に Na フラックス法を用いた結晶成長の転位減少メカニズムの模式図を示す[20]。

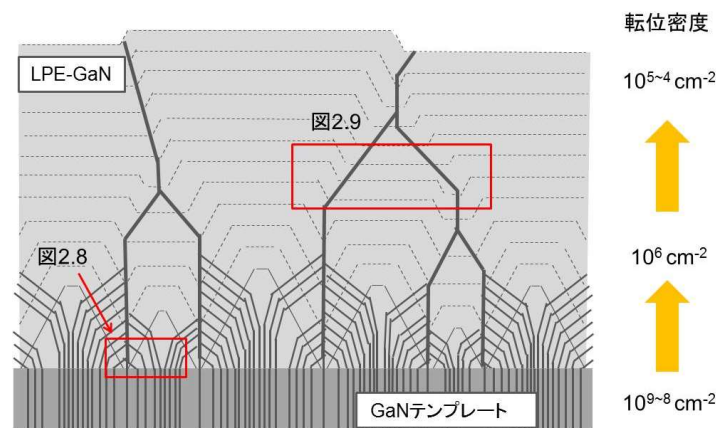


図 2.7 転位減少メカニズムの模式図

また成長初期の表面の電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)像と育成した結晶の基板界面付近の透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)像を図 2.8(a)、(b)にそれぞれ示す[26]。

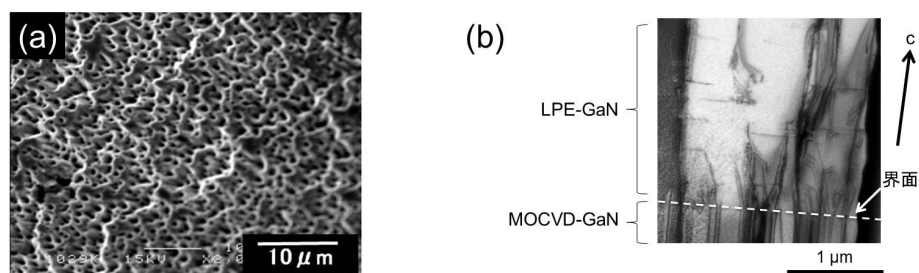


図 2.8 成長初期の結晶の(a)表面 SEM 像と(b)断面 TEM 像[26]

結晶成長初期は溶液が低過飽和であるため図 2.8(a)のように高指数面と{101-1}面が主体の成長となる。種結晶から伝播した転位は、図 2.8(b)のように高指数面や{101-1}面によって曲げられ、さらに成長に伴うファセットの合体で複数の転位が集約されることで転位密度が減少していると考えられる。このときに転位密度は種結晶の 10^{9-8} cm^{-2} から 10^6 cm^{-2} まで減少する。

図 2.9 に育成後期の転位伝播の模式図と結晶表面、および断面のカソードルミネッセンス (Cathodoluminescence : CL) 像を示す。

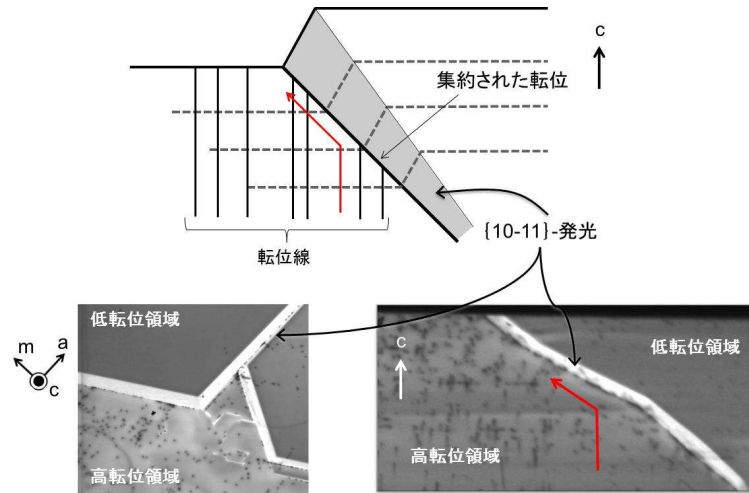


図 2.9 育成後期の転位伝播の模式図と結晶表面、および断面の CL 像

成長後期では過飽和度が高くなり c 面主体の成長となるが、図 2.9 に示すように横方向に広がる $\{10-11\}$ 面の成長によって転位が集約され、さらに $\{10-11\}$ 面の成長方向に曲げられるため、図 2.7、2.9 のように低転位領域が広がることで全体の転位密度が減少すると考えられる。最終的に転位密度は $10^5\text{--}4\text{ cm}^{-2}$ となる。これとは別に、図 2.10 に示すように、 c 面が横方向に広がる際、バンチングによりボイド形成されることが確認されており、転位はこのボイドで終端するというモデルも提案されている[9]。

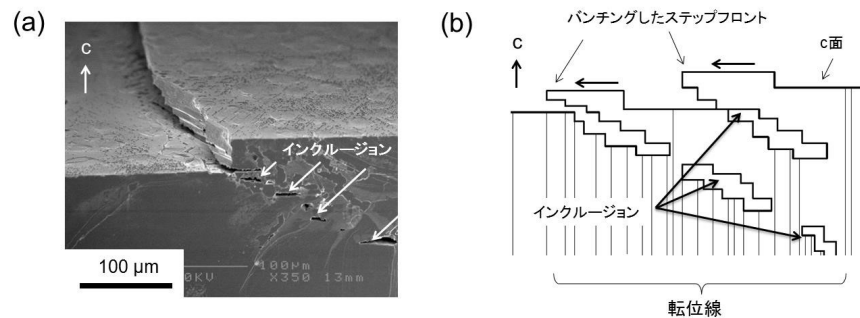


図 2.10 (a)バンチングの SEM 像と(b)ボイドによる転位減少の模式図

以上の転位減少メカニズムで GaN テンプレート上においても低転位結晶が育成可能である。しかしながら冷却時のサファイアとの熱膨張係数差によるクラックが発生する問題がある。クラックの問題を回避するため自立基板を用いた場合には、HVPE 結晶の曲率半径が

大きいため、育成後の結晶の曲率半径が大きくなる問題もある。これらの問題のため高品質バルク結晶を実現するための新しい手法の開発が行われた。

2.4.3. ポイントシード法

GaN テンプレート基板、または HVPE 自立基板を種結晶とした LPE 成長では、クラックの発生、もしくは反りが生じる問題があった。今出らはこれらの問題解決とさらなる低転位密度化を目指し、ポイントシード法を開発した[10]。ポイントシードは、図 2.11 に示すように、微小な円形開口部のあるサファイアマスクをテンプレート基板上に設置したもので、これによりほぼ転位のない非常に高品質なバルク結晶を実現した。

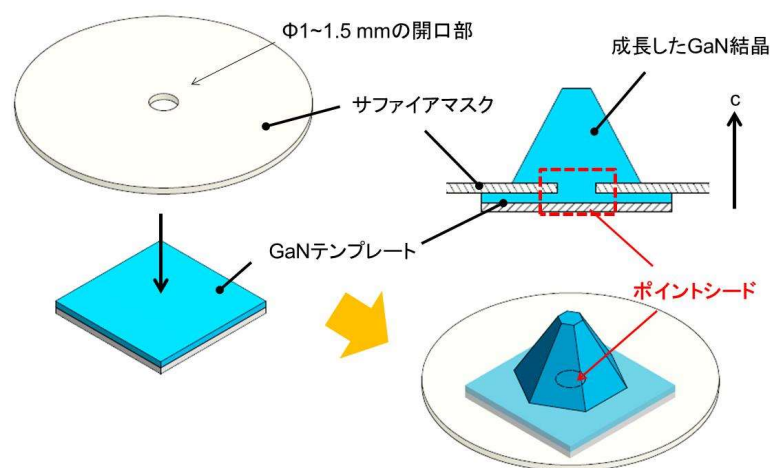


図 2.11 マスク型ポイントシードの模式図

サファイアの開口部内では、図 2.12 に示すように中央に核発生した結晶の成長によって基板からの転位が曲げられ、サファイア側壁でそれらが終端することで低転位密度化が実現すると考えられる。

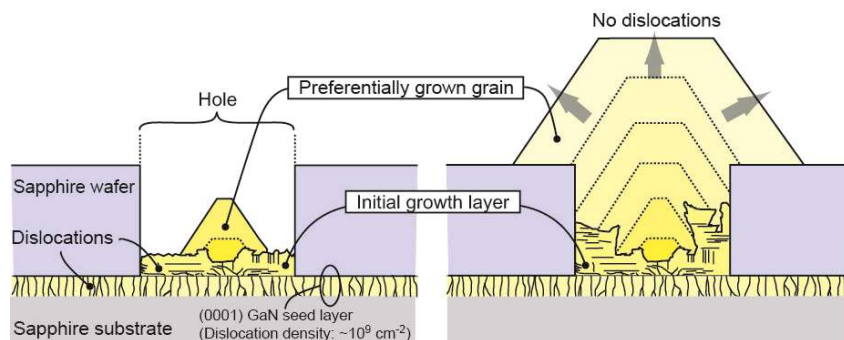


図 2.12 転位減少の模式図[10]

この方法は比較的簡単に高品質な結晶を得られるが、育成歩留まりが低いという問題がある。これは構造的にマスクの開口部への窒素供給が難しいことに起因していると考えられる。

サファイアマスクの問題を解決するため、今西らは図 2.13 に示すように、テンプレート基板をエッチングした円形ドットを用いるメサ型ポイントシード法を開発した[27]。

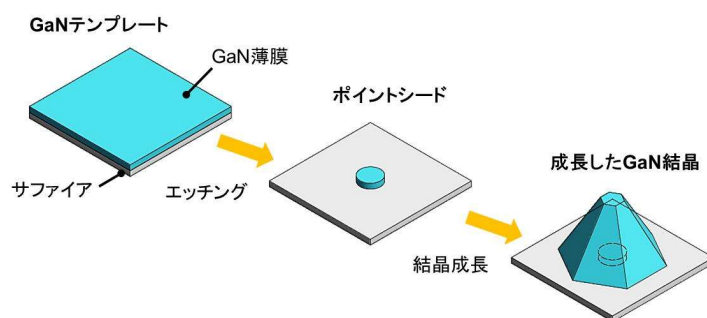


図 2.13 メサ型ポイントシードの模式図

メサ型ポイントシードは構造的にマスクを用いたものに比べて窒素供給が円滑になっている。また種結晶の直径が $250\text{ }\mu\text{m/h}$ 以下の場合、種結晶上の転位は、GaN テンプレート上の LPE 成長と同様に、ポイントシードのエッジ部から成長した $\{10\text{-}11\}$ 面によって集約され、最終的に中心部で 1 つに集約されることが報告されている（図 2.14）。

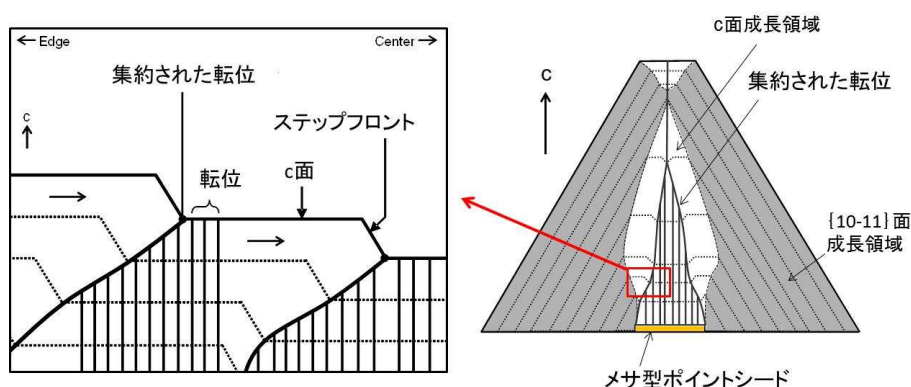


図 2.14 メサ型ポイントシード法における転位減少の模式図[27]

上記の様にポイントシード法によって、高品質なバルク結晶が実現可能であることが示されたが、Na フラックス法では結晶の成長速度が $10\sim 20\text{ }\mu\text{m/h}$ と HVPE 法と比べて非常に遅いため、低転位大口径バルク結晶を実現するためには、成長速度の向上が課題である。

2.4.4. 結合成長法

ポイントシード法では成長速度が遅いため、大口径化が課題であった。今西らは 2 つのポイントシードを a 方向で合体させた場合、結合界面にボイドの発生や転位が発生しないことを報告した[28]。これらの結果をもとに、今出らはテンプレート上に複数のメサ型ポイントシード (multipoint-seed:MPS) 作製し、それらを結合させる結合成長法を開発した (図 2.15(a)) [11]。この方法によって 2 インチの結晶作製に成功した (図 2.15(b))。

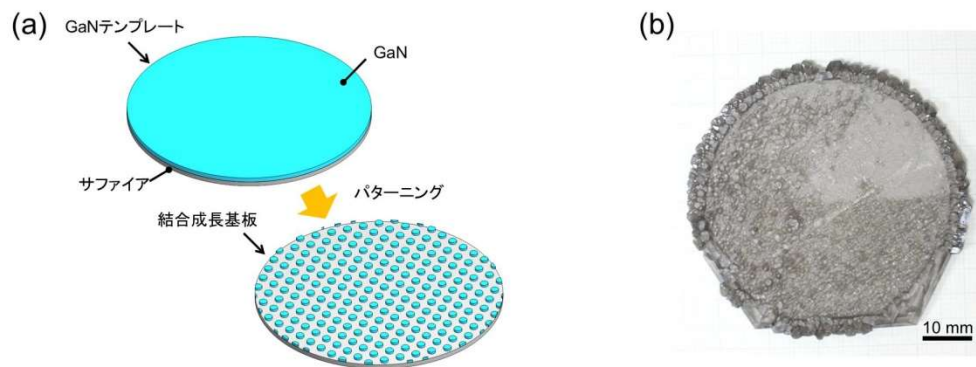


図 2.15 (a)MPS 基板の模式図と(b) MPS 基板上に育成した 2 インチ結晶[11]

作製した結晶はサファイア基板から自立しており、きわめて低反り (曲率半径 >100 m) であり、転位密度は 10^{-2} cm^{-2} と非常に低転位であった。この方法は加工できるテンプレート基板の大きさと同じサイズの結晶育成が可能であるため、現在 6 インチまでの結合成長結晶の育成に成功している[9]。この手法の場合でも、バルク結晶を実現するには c 方向の高速化が課題となる。この課題の解決策として結合成長の基板を種結晶とした HVPE 法によるバルク化が提案されている[9]。しかしながら、結合成長の基板上に HVPE 法で結晶成長を行った場合、結晶にクラックが入ってしまうことが明らかとなった。このクラックの原因は、成長した結合結晶の $\{10\text{-}11\}$ 面が酸素の取り込みによって格子定数が大きくなり、HVPE 法で成長した結晶との格子不整合を引き起こした結果であることが今西らによって明らかにされた[9]。このため結合成長では、 $\{10\text{-}11\}$ 面主体の成長から (0001) 面主体の成長へのモルフォロジー制御が課題となっている。加えて結合成長法では、各ポイントシード間の溝部に原料が届きにくい構造となっているため、グレインの横方向成長が遅くなり、図 2.16 に示すボイドが多く残されるという問題もある。

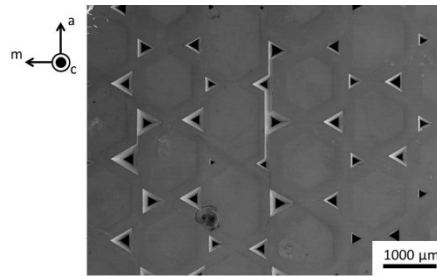


図 2.16 表面研磨した MPS 結晶表面の SEM 像

モルフォロジー制御とボイドの課題を解決するためにはポイントシードの横方向の高速化が必要となる。

2.4.5. 炭素の効果

Na フラックス法では Ga と Na のみで結晶育成を行った場合、気液界面に多結晶が発生し、原料がそちらに奪われてしまうため、成長速度の低下や原料効率が悪くなってしまう問題がある。川村らは、フラックス中にグラファイトを添加することによって、多結晶の発生が大幅に抑制され、LPE 収率が大幅に増加することを報告した[29]。またグラファイト添加したフラックス処理液を調べたところ、シアンが検出されたことも報告しており、シアンが多結晶抑制と LPE 収率増加に何らかの影響を与えていることが示唆されていた。

河村らは第一原理計算によって、Na フラックス法における炭素の効果について調査を行った[30–32]。その結果、Ga-Na 融液中では炭素と窒素の結合エネルギーは Ga と窒素の結合エネルギーより高く、(Ga-N:2.26 eV、Na 中 C-N:6 eV、Ga-Na 中 C-N:3 eV) シアンイオンとして強く結合していることが明らかとなった。さらに GaN 結晶表面、特にキンクにおいて、炭素と窒素の結合が弱くなる (1.03 eV) ことも明らかとなった。これらの結果から、フラックス中に溶け込んだ窒素は炭素と結合してシアンイオンとなり、その過程で Ga と窒素の結合を阻害し、多結晶発生を抑制していると考えられる。これに加え、GaN 結晶表面まで拡散したシアンイオンは結合エネルギーが下がり、窒素と炭素が分離し、結晶に窒素原子が供給されると考えられ、シアンイオンが窒素輸送を担うことで LPE 収率が増加すると考えられている。

上記の様に炭素添加で好ましい結果が得られることが分かったが、高速化を目指した高過飽和条件（高圧）では多結晶の発生を抑制できない問題がある（図 2.16）。低転位大口径バルク結晶の実現には、高過飽和条件での高速成長が有用であると考えられるため、高過飽和条件での多結晶抑制が課題となっている。

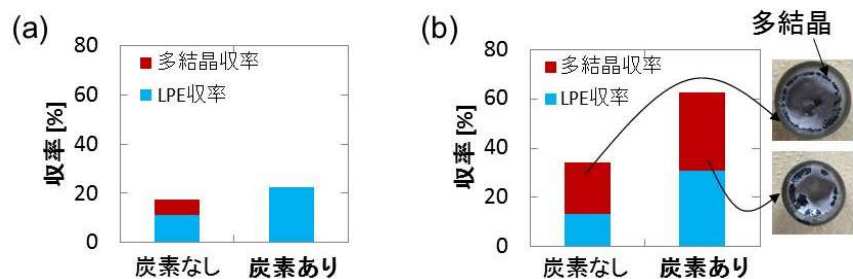


図 2.17 LPE および多結晶収率とグラファイト添加量の関係

(a) 低過飽和条件 (b) 高過飽和条件

2.5. 高品質・大型化への展望

前節までに低転位密度化とバルク化の取り組みについて簡単に紹介した。ポイントシード法によるバルク結晶育成では、成長速度の向上が課題であった。このためバルク結晶の育成を行うために長時間育成が必要となる。長時間育成では、フラックス内の原料分布の不均一による多結晶発生や、モルフォロジーの悪化が予想されるため、それらを抑制することも課題である。結合成長では成長面が $\{10\text{-}11\}$ 面主体であるために、格子不整合やボイドが問題となっており、グレインの横方向成長速度の高速化によるモルフォロジー制御が課題であった。また Na フラックス法でバルク化を行う場合には、ポイントシード法と同様に c 方向成長速度の向上が課題となる。

これらの課題に対して本研究では、第 1 章で述べたように攪拌とメタン添加で解決を目指した。詳細は次章以降で詳しく述べるが、ポイントシード法では cm サイズの低転位バルク結晶を実現し、結合成長法では c 面成長へのモルフォロジー制御が可能であることを示した。また、これまで多結晶発生で実現が難しかった高過飽和条件での高速成長を実現した。本研究で用いた手法を組み合わせることで、低転位大口径バルク結晶が実現できるものと期待できる。

2.6. まとめ

本章では、Na フラックス法の現状とともに Na フラックス法以外の GaN 結晶育成法についても簡単に紹介し、それらとの比較を行った。また、Na フラックス法における GaN 成長メカニズム及び、低転位密度化、バルク化の取り組みについてまとめた。

Na フラックス法の成長メカニズムでは、Na の効果により孤立した不安定な Ga が生成し、溶液中の窒素溶解度が増加することを述べた。また過飽和度の定量化は GaN の溶解度と窒素の溶解度から求めることが可能であることを示した。Na フラックス法における低転位密度化と大口径化の取り組みでは、GaN テンプレート基板上的 LPE 成長でみられる転位密度減少のメカニズムを示し、この方法の問題点を挙げた。次に、問題点の解決とさらなる低転位密度化を実現する手法である、ポイントシード法と結合成長法の紹介を行い、低転位大口径バルク結晶実現への課題と本研究の概要について最後に触れた。

参考文献

- [1] H. Morkoç, Handbook of Nitride Semiconductors and Devices Vol. 1: Materials Properties, Physics and Growth, Wiley VCH, (2008).
- [2] S. Porowski, B. Sadovyi, S. Gierlotka, S.J. Rzoska, I. Grzegory, I. Petrusha, V. Turkevich, and D. Stratiichuk, J. Phys. Chem. Solids **85** (2015) 138.
- [3] K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita, and S. Nagao, J. Cryst. Growth **311** (2009) 3011.
- [4] I. Grzegory, J. Phys. Condens. Matter **13** (2001) 6875.
- [5] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L.P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, and H. Hayashi, J. Cryst. Growth **311** (2009) 3015.
- [6] 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.
- [7] S. Sintonen, P. Kivisaari, S. Pimputkar, S. Suihkonen, T. Schulz, J.S. Speck, and S. Nakamura, J. Cryst. Growth (2016).
- [8] H. Yamane, and M. Shimada, Chem. Mater. **1896** (1997) 413.
- [9] 正幸今西, Naフラックス結合成長法による低転位窒化ガリウム結晶作製技術, 大阪学大学, 博士論文, (2016).
- [10] 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.
- [11] 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) 35503.
- [12] K. Naniwae, S. Itoh, H. Amano, K. Itoh, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, J. Cryst. Growth **99** (1990) 381.
- [13] T. Yoshida, Y. Oshima, K. Watanabe, T. Tsuchiya, and T. Mishima, Phys. Status Solidi **8** (2011) 2110.
- [14] M. Bockowski, M. Iwinska, M. Amilusik, M. Fijalkowski, B. Lucznik, and T. Sochacki, Semicond. Sci. Technol. **31** (2016) 93002.
- [15] P. Rudolph, ed., Handbook of Crystal Growth, 2nd ed., Elsevier, (2014).
- [16] 富田 大輔, 横山 千昭, 日本結晶成長学会誌 **38** (2011) 31.
- [17] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L.P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, and H. Hayashi, J. Cryst. Growth **310** (2008) 3911.
- [18] T. Hashimoto, E. Letts, D. Key, K. Male, M. Michaels, and S. Hoff, Sensors Mater. **26** (2014) 385.
- [19] R. Dwiliski, R. Doradziski, J. Garczyski, L. Sierzputowski, R. Kucharski, M. Zaj cm. Rudziski, R.

- Kudrawiec, J. Seraficzuk, and W. Strupiski, *J. Cryst. Growth* **312** (2010) 2499.
- [20] F. Kawamura, M. Tanpo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka, and T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 3019.
- [21] F. Kawamura, M. Morishita, K. Omae, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **16** (2005) 29.
- [22] 森下昌紀, Na系フラックスを用いた低転位・大型GaN単結晶の育成と成長メカニズムの解明, 大阪大学, 博士論文, (2007).
- [23] E.L. Reed, and J.J. Droher, *Solubility and Diffusivity of Inert Gases in Liquid Sodium, Potassium, and NaK*, (1970).
- [24] M. Kawahara, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, S. Yanagisawa, and Y. Morikawa, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 66106.
- [25] Y. Mori, M. Imade, M. Maruyama, and M. Yoshimura, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2** (2013) N3068.
- [26] F. Kawamura, H. Umeda, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, H. Okado, K. Arakawa, and H. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 2528.
- [27] M. Imanishi, Y. Todoroki, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, *J. Cryst. Growth* **427** (2015) 87.
- [28] M. Imanishi, M. Kosuke, I. Hiroki, T. Hideo, T. Yuma, M. Daisuke, M. Mihoko, I. Mamoru, Y. Masashi, and M. Yusuke, *Appl. Phys. Express* **5** (2012) 95501.
- [29] F. Kawamura, M. Morishita, M. Tanpo, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 3946.
- [30] T. Kawamura, H. Imabayashi, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, and Y. Morikawa, *Appl. Phys. Express* **9** (2016) 15601.
- [31] T. Kawamura, H. Imabayashi, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, and Y. Morikawa, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **252** (2015) 1084.
- [32] T. Kawamura, Y. Yamada, H. Imabayashi, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, and Y. Morikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **9** (2010) 08JA04.

第3章 ポイントシード法における高速成長

3.1. はじめに

Na フラックス法においてポイントシードを用いた育成によって、広範囲で無転位のバルク単結晶を作製することに成功した。しかしフラックス法で育成した結晶の c 方向成長速度はおよそ $20 \mu\text{m/h}$ と HVPE 法と比較して非常に遅いため、ポイントシード法を用いたバルク GaN 結晶育成では高速成長が課題となる。また大型結晶の実現には長時間育成が必要となり、その場合にはフラックス中の窒素濃度不均一による骸晶化と坩堝壁等に発生する多結晶が問題となる。本章では溶液攪拌を用いたポイントシード上の結晶への窒素輸送の促進と混合による溶液の均一化によって、成長速度の向上と結晶の骸晶化および多結晶発生の抑制を試みた。さらに攪拌を用いた長時間育成によって大型バルク結晶育成も試みた。

3.2. ポイントシード法における攪拌の効果

3.2.1. ポイントシードの構造

本章ではマスク型ポイントシードによる結晶育成を行った。実験で用いたポイントシードの構造を図 3.1 に示す。ポイントシードは HVPE 法で成膜された 2 インチ GaN テンプレート（膜厚約 $30 \mu\text{m}$ ）上に、放射状に穴を開けたサファイアマスクをかぶせた構造になっている（図 3.1(a)）。サファイアマスクの詳細は図 3.1(b)のようになっており、 $\phi 66 \text{ mm}$ 、厚さ 0.6 mm のサファイア板上に $\phi 1 \text{ mm}$ の孔が 17 点開けており、中心に 1 点、 $\phi 20 \text{ mm}$ と $\phi 40 \text{ mm}$ の同心円周上に等間隔でそれぞれ 8 点開けてある。図 3.1(c)は成長後の GaN 結晶の模式図である。

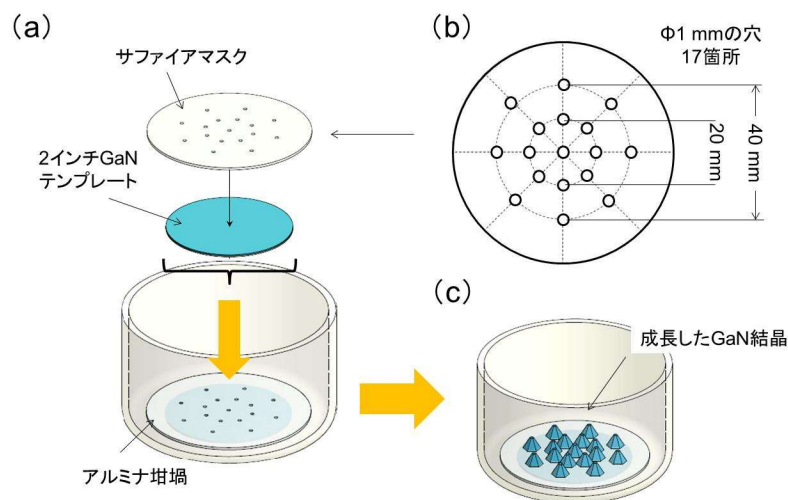


図 3.1 マスク型ポイントシード

(a) ポイントシードの組み立て (b) サファイアマスク (c) 成長後の模式図

3.2.2. 攪拌機構と育成条件

本節では2種類の攪拌機構を用いて成長速度、モルフォロジー、多結晶発生に対する攪拌の効果を調査した。実験では攪拌機構ごとに異なる2つの育成炉を使用した。図3.2(a)、(b)に導入した異なる2つの攪拌機構の模式図を示す。

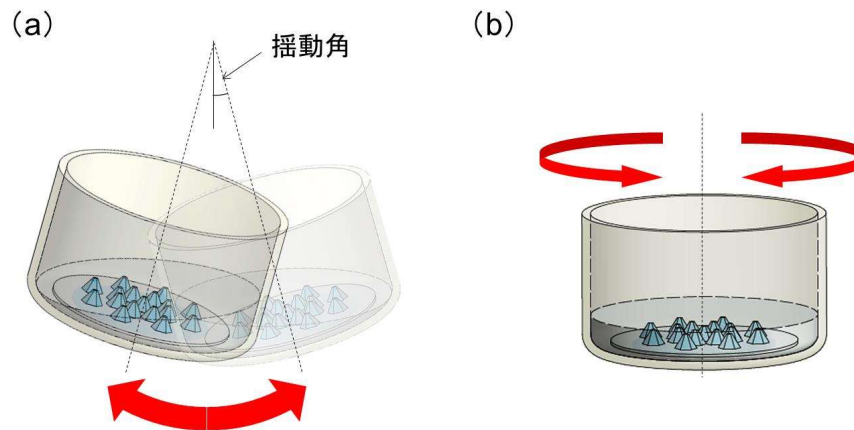


図 3.2 攪拌機構の模式図

(a) 揺動攪拌 (b) 自転攪拌

一つは坩堝をシーソーのように揺らす揺動攪拌（図3.2(a)）である。揺動攪拌は過去本研究室の大型結晶育成で用いられた方法で、Ref. [1]に構造の詳細が記述してある。もう一つは坩堝を自転させ、その加減速で攪拌する自転攪拌（図3.2(b)）で、Accelerated Crucible Rotation Technique（ACRT）として知られており、密閉容器での結晶育成で広く採用されている方法である[2,3]。

育成条件

表 3.1 に育成条件示す。

表 3.1 育成条件

温度 [°C]	870
圧力 [MPa]	3.4
育成時間 [h]	200
Ga:Na	40 : 60
C [mol%]	0.5
液位 [mm]	11

育成に使用した坩堝は内径 $\phi 80$ mm、高さ 47 mm のアルミナ坩堝（純度 4N）で、使用した原料の純度は金属 Ga（純度 6N）、金属 Na（純度 4N）、グラファイト（純度 6N）、窒素（純度 5N）である。

ポイントシードは GaN テンプレートにサファイア板を乗せた構造で特に固定をしていないため、昇温と同時に攪拌を行うとサファイアマスクの位置がズレてしまう。そこで、事前に静置条件で 48 h の短時間育成を行い、攪拌前の成長量の確認を行った。

図 3.3 に 48 h、静置条件で育成した結晶の顕微鏡写真を示す。

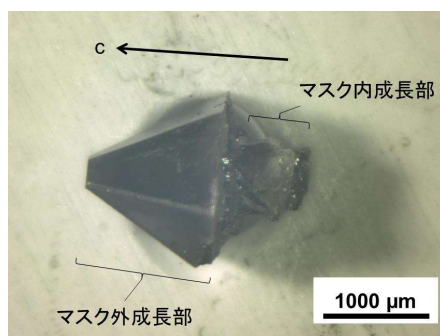


図 3.3 静置条件で 48 h 育成した結晶

図 3.3 より、静置条件で 48 h 育成したポイントシード上の結晶はマスクの厚さに比べて十分な成長をしていることが分かった。マスクから結晶が成長すれば、成長した結晶が結果的にマスクを固定する。次節の実験ではマスク固定のため、すべての条件で育成開始後 48 h は静置条件で育成を行い、その後各種の攪拌を導入した。

3.2.3. 揺動攪拌の効果

はじめに揺動攪拌による成長速度、多結晶発生、骸晶成長への効果を調べた。揺動条件を表 3.2 に示す。揺動攪拌は、図 3.2 で定義した揺動角を 10 度（装置の都合でこの条件のみ角度が異なる）、揺動速度を 1.5 往復/min とした揺動 1.5 往復/min、揺動角を 13 度、揺動速度を 3 往復/min とした揺動 3.0 往復/min、揺動角を 13 度、揺動速度を 7 往復/min とした揺動 7.0 往復/min の揺動速度の異なる 3 条件を行った。

表 3.2 揺動攪拌条件

揺動パターン	揺動角 [°]	揺動速度 [往復/min]
揺動 1.5 往復/min	10	1.5
揺動 3.0 往復/min	13	3
揺動 7.0 往復/min	13	7

実験結果

各揺動条件でポイントシード上に成長した結晶の全体写真 (top view) とその条件で得られた結晶の内、典型的な as-grown の SEM 像を図 3.4、3.5 にそれぞれ示す。黒の矢印は揺動方向である。

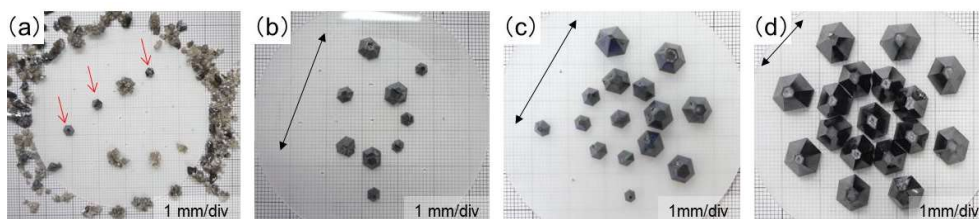


図 3.4 各揺動条件で育成した結晶の全体写真

(a) 静置条件 (b) 揺動 1.5 往復/min (c) 揺動 3.0 往復/min (d) 揺動 7.0 往復/min

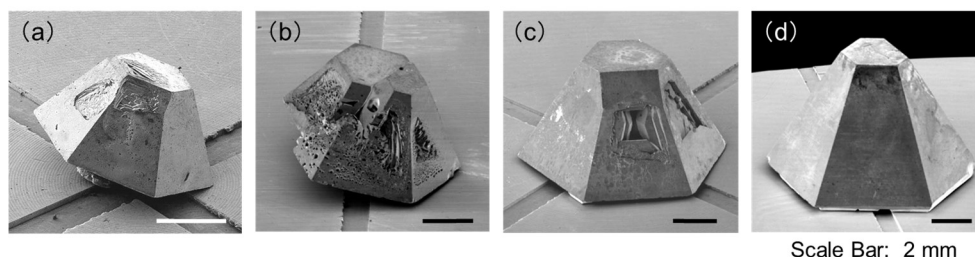


図 3.5 各揺動条件で育成した典型的結晶の SEM 像

(a) 静置条件 (b) 揺動 1.5 往復/min (c) 揺動 3.0 往復/min (d) 揺動 7.0 往復/min

揺動を行わなかった静置条件では、図 3.4(a)に見られるように 3 つのポイントシードのみの成長で、マスク外周 (坩堝壁) やサファイア板上に多数の多結晶が見られた。ポイントシードから成長した結晶の(0001)、{10-11}面はやや骸晶化していた (図 3.5(a))。揺動 1.5 往復/min では静置条件のようなマスク上の多結晶はほぼ見られなくなり、成長したポイントシードの数は 9 つまで増加した (図 3.4(b))。しかし結晶のサイズにバラツキがあり、個々の結晶の{10-11}面と(0001)面が骸晶化しており、多結晶化も見られた (図 3.5(b))。揺動 3.0 往復/min では成長したポイントシードの数はさらに増え 15 個が成長したが、サイズに不規則なバラツキが見られた (図 3.4(c))。図 3.4(c)を見ると分かるように、写真右上に位置する結晶が大きく、左下の位置に近づくほど結晶サイズが小さくなり、左下の位置では全く成長しないポイントシードが複数確認された。個々の結晶表面の骸晶化は 1.5 往復/min より改善され、多結晶化が見られなくなった (図 3.5(c))。揺動 7.0 往復/min では全てのポイントシードから成長が見られた (図 3.4(d))。個々の結晶を観察すると、(0001)面が僅かに骸晶化した結晶が存在するものの、{10-11}面の骸晶化が完全になくなった Well-faceted なピラミッ

ド状結晶となった（図 3.5(d)）。

全体的な傾向をまとめると、揺動速度の増加により結晶成長したポイントシードの数が増え、成長した結晶の骸晶や多結晶化も改善されることが分かった。

図 3.6 に、揺動条件と収率および、ポイントシード上に成長した結晶の平均 c 軸成長速度の関係を表すグラフを示す。なお、収率は原料 Ga に対する GaN のモル比として計算している。

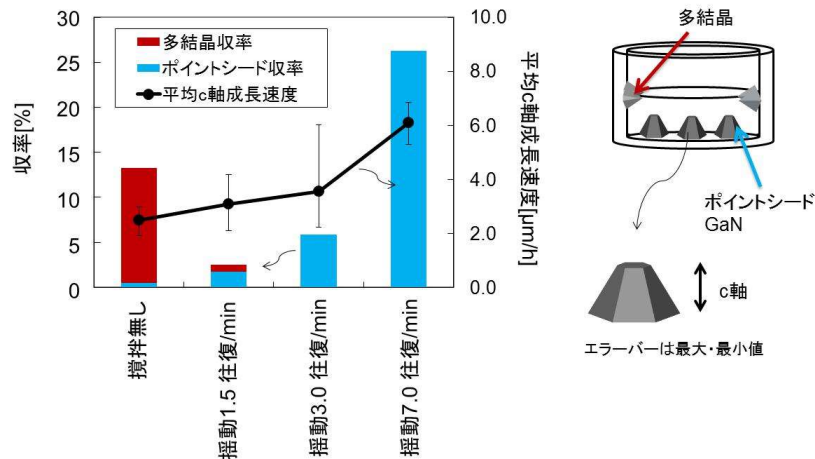


図 3.6 揺動条件と収率および平均 c 軸成長速度の関係

揺動攪拌を行っていない静置条件場合、ポイントシード上に成長した結晶の収率（0.45%）よりも、種結晶外に発生した多結晶の収率（12.8%）のほうが多圧倒的に多く、平均 c 軸成長速度は $13 \mu\text{m/h}$ と、過去報告された Na フラックス法の成長速度と同程度であった。揺動 1.5 往復/min では多結晶が大幅に減少し、c 軸成長速度のバラツキがやや大きくなったものの、平均 c 軸速度は増加していた。揺動 3.0 往復/min で多結晶は完全に抑制されていた。c 軸成長速度はバラツキがさらに大きくなったが、c 軸成長速度は揺動 1.5 往復/min よりも増加していた。揺動 7.0 往復/min では揺動 3.0 往復/min と同様に多結晶は完全に抑制され、ポイントシード上の収率が大幅に増加し、26.3%となった。加えて c 軸成長速度のバラツキが小さくなっており、平均 c 軸成長速度も大幅に増加し $32 \mu\text{m/h}$ と静置条件の倍以上となった。また揺動 7.0 往復/min の最大成長速度は $36 \mu\text{m/h}$ となった。

揺動攪拌の全体的な傾向をまとめると、揺動速度の増加にともない多結晶は大幅に減少し、ポイントシード上の収率と成長速度は増加することが分かった。

3.2.4. 自転攪拌の効果

次に自転攪拌の効果を調べた。自転攪拌条件を図 3.7 に示す。時計回りの回転をプラス、反時計回りの回転をマイナスの符号で記している。

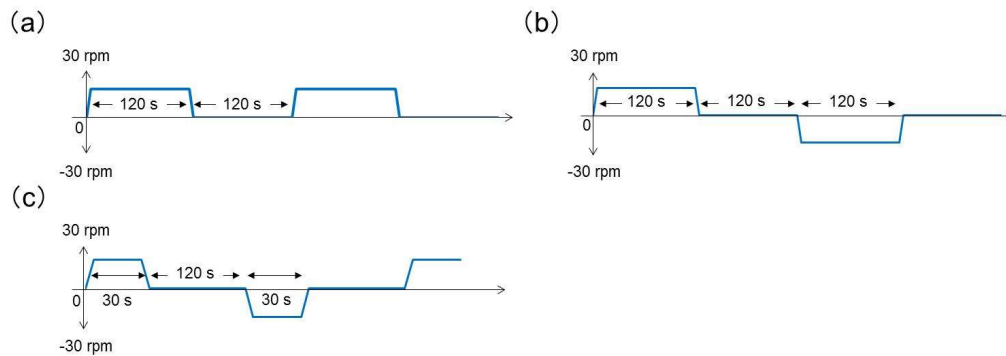


図 3.7 自転攪拌条件

(a) 一方向パターン (b) 低頻度反転パターン (c) 高頻度反転パターン

自転攪拌では、一方向の回転と静置状態を周期的に繰り返す一方向パターン、一方向パターンの回転方向を交互に変える低頻度反転パターン、低頻度反転パターンの回転と静置状態の周期を短くした高頻度反転パターンの反転頻度の異なる 3 条件を行った。加速と減速はどちらも 5 s とした。

実験結果

各自転攪拌条件でポイントシード上に成長した結晶の全体写真とその条件で得られた結晶の内、典型的な as-grown の SEM 像を図 3.8、3.9 にそれぞれ示す。

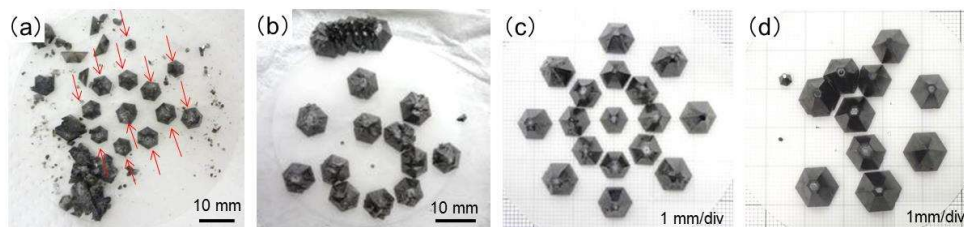


図 3.8 各自転条件で育成した結晶の全体写真

(a) 静置条件 (b) 一方向パターン (c) 低頻度反転パターン (d) 高頻度反転パターン

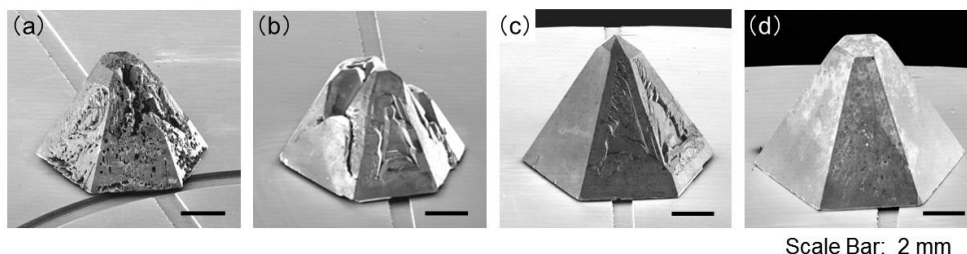


図 3.9 各自転条件で育成した典型的結晶の SEM 像

(a) 静置条件 (b) 一方向パターン (c) 低頻度反転パターン (d) 高頻度反転パターン

静置条件では、揺動攪拌と同様に成長したポイントシードの数が少なく、マスク外周（坩堝壁）やマスク上に多数の多結晶が見られた（図 3.8(a)）。また個々の結晶表面は、骸晶化によって荒れていた（図 3.9(a)）。多結晶の発生や表面モルフォロジーなどは揺動攪拌を行った炉で得られた静置条件の結果とは異なっていた。Na フラックス法では温度分布によって成長の量などが変わることが報告されているため、これらの違いは炉内の僅かな温度の違いによるものと考えられる。これに対して一方向パターンでは、多結晶は大幅に抑制され、ほぼ見られなくなった（図 3.8(b)）。一部のポイントシードは育成途中にマスクのズレが生じたため成長できず、成長した結晶の数は静置条件の場合と同じであった。またマスクの外周部には、はみ出た GaN テンプレートから成長した結晶が見られた（この結晶は収率などの計算には含めなかった）。得られた結晶の表面モルフォロジーは、 $\{10\text{-}11\}$ 面、 (0001) 面が骸晶化しており、多結晶化もしていた（図 3.9(b)）。低頻度反転パターンでは、全てのポイントシードから結晶が成長しており、成長した結晶は多結晶化が完全に抑制され、骸晶化は大幅に改善されていた（図 3.8(c)、図 3.9(c)）。高頻度反転パターンでは低頻度反転パターンと異なり、一部のポイントシードが、成長していないか、成長した結晶が極端に小さいという育成不良があり、成長したポイントシードの数は静置条件と同じであった（図 3.8(d)）。この原因は不明であるが、高頻度反転パターンはフラックスが最も動く攪拌と考えられるため、坩堝やマスクからの酸素の溶けだしによって育成が阻害された可能性がある。幾つかの結晶の c 面に僅かな骸晶化みられるものの、育成した結晶は $\{10\text{-}11\}$ 面の骸晶化が完全になくなった Well-faceted なピラミッド状結晶となった（図 3.9(d)）。また揺動攪拌の結晶と比較して、c 面が小さい傾向が見られた。

自転攪拌の全体的な傾向をまとめると、反転頻度の増加により結晶成長したポイントシードの数が増え、成長した結晶の骸晶や多結晶化も改善されることが分かった。しかし、攪拌条件をより強くしていくと、育成不良などのネガティブな効果も発生することが分かった。

図 3.8 に自転条件と収率および、ポイントシード上に成長した結晶の平均 c 軸成長速度の関係を表すグラフを示す。

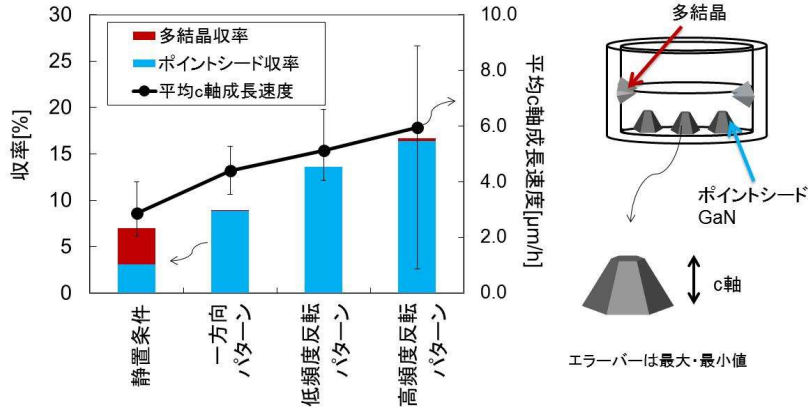


図 3.10 自転条件と収率および平均 c 軸成長速度の関係

静置条件はポイントシード収率が 3.1%、多結晶が 3.9%と揺動攪拌の静置条件と異なっていたが、結晶の平均 c 軸成長速度は 15 μm/h と揺動攪拌の静置条件（図 3.5）と同じ程度であった。一方向パターンでは、多結晶が 0.02%とほぼなくなり、ポイントシード上の収率と平均 c 軸成長速度は増加した。低頻度反転パターンで多結晶は完全に抑制され、ポイントシード上の収率と成長速度はさらに増加した。高頻度反転パターンでは僅かに 0.32%の多結晶が発生していた。図 3.7 を反映して、c 軸成長速度のバラツキはかなり大きい、平均 c 軸成長速度は低頻度反転パターンより増加しており 31 μm/h と静置条件の倍の値となった。また最大成長 c 軸成長速度は 46 μm/h と静置条件の 3 倍の値となった。

全体的な傾向をまとめると、反転頻度の増加にともない多結晶は大幅に減少し、ポイントシード上に成長した結晶の収率、平均 c 軸成長速度は増加することが分かった。しかし、反転頻度が多いと多結晶が発生することが明らかとなった。

3.2.5. 可視化実験

流体の運動は以下に示すナビエ・ストークス方程式(3.1)と連続の式(3.2)で記述される[4]。

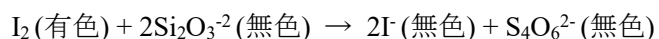
$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{F} \quad (3.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3.2)$$

$\mathbf{u}$ は流体の速度ベクトル、 ρ は流体の密度、 p は圧力、 ν は動粘性係数、 $\mathbf{F}$ は外力でここでは重力である。これらは流体の運動量保存則、質量保存則から導出される。この方程式を解くことで流体の挙動を知ることが可能であるが、特殊な場合を除いて解析的に解くこと

はできない。このため、流体の解析では計算機を使用した数値解析と模型を使った模型実験が行われる。

本節では模型を用いた可視化実験を行い、攪拌の効果を調べた。通常、可視化実験では物理現象に本質的な影響を与える無次元数を合わせる[5]が、装置的な制約があることと、おおよその傾向をつかむことが目的であるので、無次元数を合わせずに行った。骸晶化や多結晶の発生は液中の原料濃度分布が主な原因と考えられるため、ヨードハイポ法[6,7]による脱色反応によって液の均一化を各攪拌機構の条件ごとに相対評価した。ヨードハイポ法は、以下に示すヨウ素とチオ硫酸イオンの酸化還元反応を利用したものである。



ヨウ素溶液とチオ硫酸ナトリウム溶液はどちらも 0.5 mol/l のものを使用した。実験は着色をより顕著にするため 0.25 g/l のでんぷん水溶液を使用し、ヨウ素とチオ硫酸ナトリウムのモル比はおおよそ 1 : 2.8 とした[7]。可視化実験の液位、坩堝模型は実際と同サイズとした。また育成した結晶の影響も調べるため、結晶の模型を導入した（図 3.11）。結晶模型は高さ 2.5 mm、5 mm の 2 種類を使用した。チオ硫酸ナトリウム溶液は攪拌開始直前に坩堝中央から入れた。

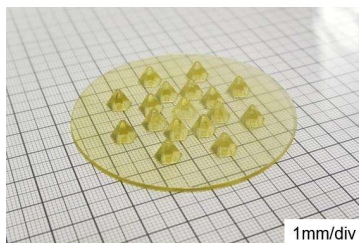


図 3.11 結晶模型の例（c 軸長さ 5 mm）

揺動攪拌

はじめに揺動攪拌の可視化実験を行った。実験装置の制約のため、揺動角は 10 度、揺動速度は 14 往復/min 以上で行った。図 3.12 に 14 往復/min で揺動を行ったときの脱色の様子の時間変化を示す。

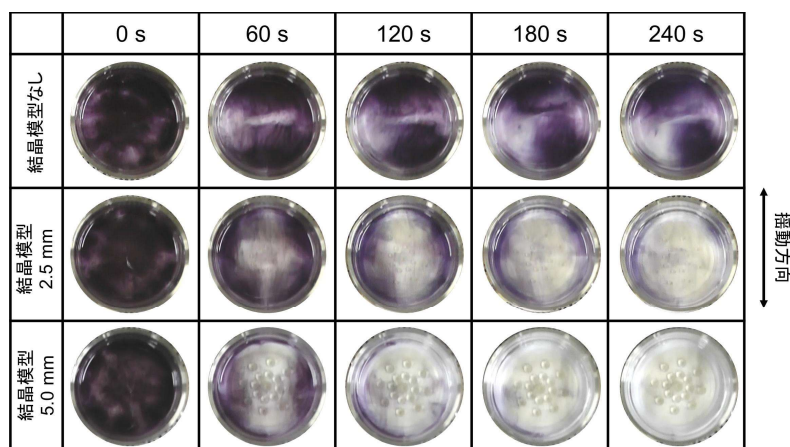


図 3.12 揺動撹拌による脱色

図 3.12 から揺動撹拌は、結晶模型がない場合は傾斜する側の坩堝壁面付近が淀みになりやすいが、結晶模型を入れると傾斜しない側の坩堝壁面付近が淀みやすくなっていた。また結晶模型を入れることで溶液の脱色が早くなり、結晶模型サイズが大きくなることでさらに早くなることが分かった。これは結晶なしの場合の流れはほぼ揺動方向のみであるのに対して、結晶模型がある場合には、流れが結晶に当ることによって様々な方向の流れができるため、溶液が均一化されやすく脱色が早いと考えられる。

図 3.13 に揺動速度と脱色時間の関係を表すグラフを示す。

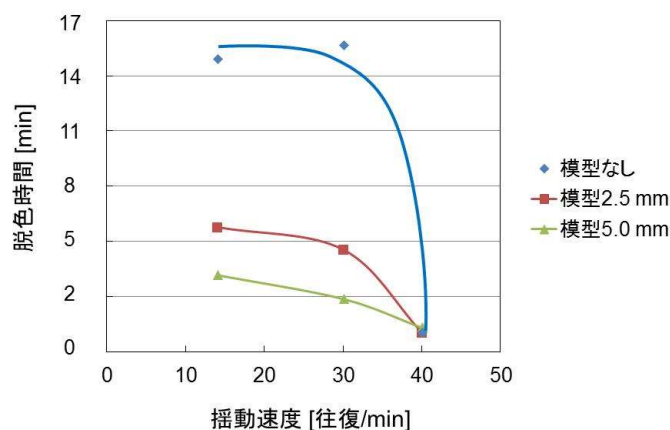


図 3.13 揺動速度と脱色時間の関係

図 3.13 から、揺動撹拌では、揺動速度が増加すると脱色が早くなることが分かる。また、模型の有無によってその変化は一様でなく、結晶模型がない場合には、揺動速度 30~40 往復/min の範囲で急激に溶液の脱色が早くなることが分かった。また模型サイズが大きいほど脱色時間が短い傾向があったが、結晶模型なしの揺動撹拌条件下で、30~40 往

復/min（急激に脱色時間が短くなる揺動速度）では、結晶模型の有無による脱色時間の差はなくなっていた。

揺動攪拌は、スロッシングと呼ばれる容器の揺れで容器内の液体が揺れ動く現象である。水平方向の横揺れによるスロッシング現象では、容器のサイズと液位で決まる固有振動数があり、それに近づくにつれて急速に液面の揺れが激しくなることが知られている[8,9]。揺動攪拌は水平横揺れのスロッシング現象に近いので、固有振動数に近づくことで液の動きが激しくなり脱色時間が急速に変化したと考えられる。揺動攪拌の固有振動数が不明であるため、実際の実験ではどの段階で液が激しく動くは不明であるが、今回の可視化実験により、溶液全体を均一化させるために必要な揺動速度の目安や、結晶の成長によって、溶液の均一化を加速できることが示された。

自転攪拌

次に自転攪拌の可視化実験を行った。図 3.14 に停止状態から回転に移行した場合、図 3.15 に回転から停止状態に移行した場合の時間ごとの様子をそれぞれ示す。

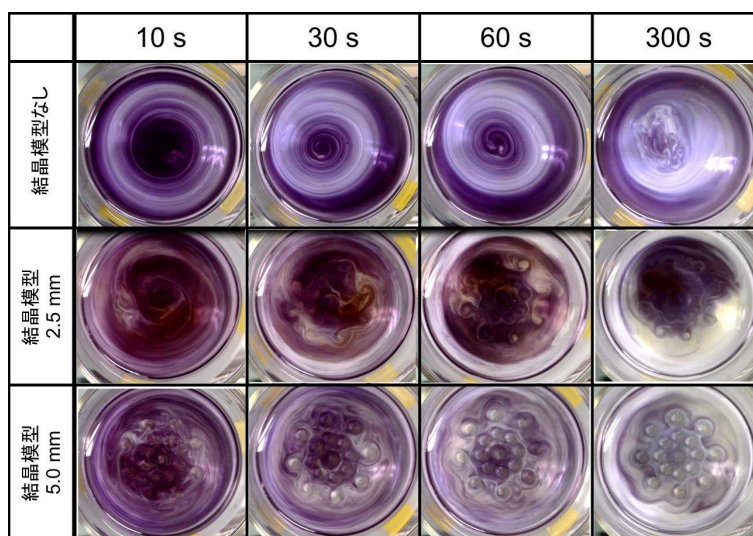


図 3.14 停止状態から回転に移行した時の脱色

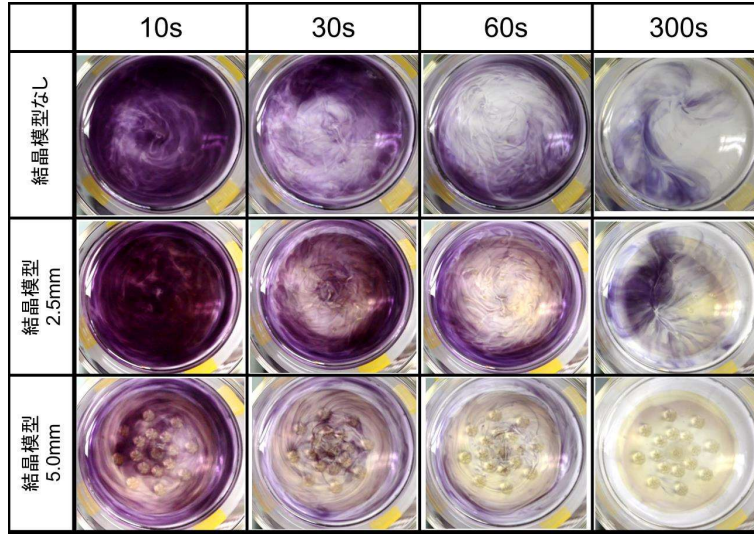


図 3.15 回転から停止状態に移行した時の脱色

図 3.14 から、停止状態から回転を開始する場合、結晶模型がない条件では渦巻状の縞ができ、それが回転中継続した。結晶模型がある条件では、結晶模型サイズによらず、結晶の周りに円形の脱色領域もしくは着色領域ができていた。これらは回転流体でよく知られるテイラー・プラウドマン定理[10]により、回転軸方向の流れが一様となるためと考えられる。特に結晶周りにできた円形領域はテイラー柱と呼ばれる現象である。テイラー・プラウドマン定理が成り立つには以下に示すエクマン数 E とロスビー数 R_o が十分小さいことが必要である[10]。

$$E = \frac{\mu}{\rho \Omega R^2} \quad (3.3)$$

$$R_o = \frac{U}{2\Omega R} \quad (3.4)$$

ここで μ は粘性係数、 Ω は回転数、 R は容器半径などの系を特徴づける長さ、 U は系の代表的な流速である。可視化実験でのエクマン数は、20℃の水と同等考えられるため 1.26×10^{-3} となるのに対し、870℃の Ga-Na 融液のエクマン数は 1.20×10^{-4} と予想（Ga-Na 融液の粘性の推算は付録を参照）され、水より十分小さい。また、実際の実験では可視化実験と同様に回転以外の流れは無く、また均熱条件で行っているため熱対流はほとんどないと考えられる。このためロスビー数は可視化実験と同等と考えられる。以上のことから実際の実験でもテイラー・プラウドマン定理は成り立ち、回転中は結晶の周りにテイラー柱ができていたと予想される。

回転から停止状態に移行する場合では、停止状態から回転を開始する場合に見られた脱色のパターンは見られず、脱色の進行は回転中に比べて速かった。これはスピンドウンの効果で、坩堝の底に外周から中心に向かう流れができ、中央部に上昇流ができ坩堝内を循環する流れができるためと考えられる[11]。また図 3.15 では坩堝の中央部の脱色が比較的進んでいるが、スピンドウン効果でチオ硫酸ナトリウム溶液が中央に集まるためと考えられる。

図 3.16 に実験で行った攪拌パターンと完全脱色時間の関係を示す。ここで、可視化実験と実際の実験では液の粘性と比重が異なるため、回転時間と停止時間を変える必要があると考えられる。停止状態から回転を開始した場合、液が剛体回転するまでの時間は E. O. SCHULZ-DuBOIS[12]によると、以下の式で表される。

$$t = R \left(\frac{\rho}{\mu \Omega} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

また回転から停止状態になったときに、液中央の回転速度が半分になるまで時間は

$$t = 0.1 \frac{\rho \Omega}{\mu} \quad (3.6)$$

と見積もられている。Ga-Na 融液の場合それらはそれぞれ 73 s、 1.7×10^3 s となる。これに対して 20°C の水の場合は 23 s、 1.6×10^2 s と短い。実際の実験の回転、停止時間はそれぞれ 120 s (or 60 s)、120 s であるが、これらは先ほどの Ga-Na 融液の予想される時間の 1.65 倍 (0.82 倍)、0.07 倍の時間である。そこで、模型実験でも回転時間と停止時間を(3.5)式と(3.6)式から予測される値の 1.65 倍 (0.82 倍) と 0.07 倍で行った。図 3.16 に結晶模型 (2.5 mm) がある場合とない場合の攪拌条件と脱色時間の関係を表すグラフを示す。

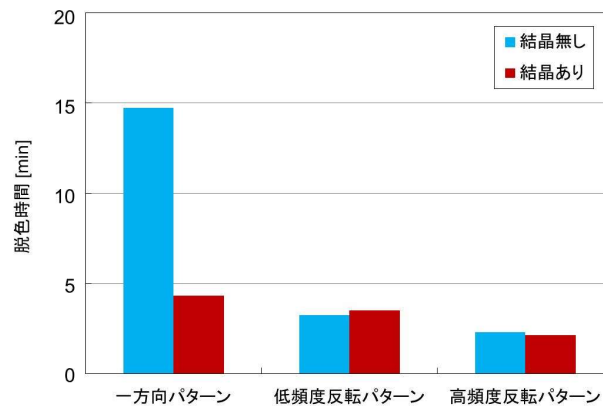


図 3.16 攪拌条件と脱色時間の関係

図 3.16 から、静置条件を除くと一方向パターンが最も脱色が遅く、高頻度攪拌パターンが最も早かった。一方向パターンでは停止時に液の回転が止まらず、同一方向の回転が始まるため、他の条件よりもテイラー柱などの淀みができやすくなり脱色が遅くなった。これに対して反転を行った場合には、停止時に壊れた淀み領域が、反転時にさらに壊れるため、このような淀みができにくくなる。高頻度反転パターンでは、淀みができやすい回転状態の時間が低頻度反転パターンより短く、液が動いている非定常状態が他の条件よりも長いいため、脱色が低頻度反転パターンよりも早いと考えられる。

3.2.6. 考察

本節では、異なる 2 つの攪拌を導入し、成長速度の向上効果と結晶の骸晶化および多結晶発生抑制効果を調査した。その結果、大まかに、育成不良の減少、収率の増加、成長速度の増加、多結晶発生抑制の減少、表面モルフォロジーの改善に効果があり、各攪拌機構において均一化が速い攪拌条件ほどこの傾向があることが分かった。

Na フラックス法では窒素が Ga-Na 融液の気液界面から溶け込むため、窒素濃度は気液界面付近で高く坩堝底で低くなる。その結果、攪拌を行わない静置条件では坩堝壁や液中に多結晶が発生しやすく、種結晶が成長しにくい状態になったと考えられる。また、静置条件で育成した結晶は骸晶化が見られたことから、ポイントシード結晶の周囲の原料濃度が不均一であり、それに伴い過飽和度も不均一となっていると考えられる。これは過飽和度が不均一な環境では結晶面の端の過飽和度が中央より高くなるベルグ効果によって、結晶面の端の優先成長により、骸晶化や多結晶化が起こるためである。

一方攪拌を行った場合では、可視化実験からも明らかなように溶液内の濃度分布が大幅に緩和される。このため Ga-Na 融液の気液界面付近にできた高濃度窒素領域が緩和されて多結晶が大幅に減少したと考えられる。また、可視化実験で各攪拌機構の均一化が速い攪拌条件ほど多結晶が少なくなる傾向が見られたことも、濃度分布が多結晶発生の主な原因であることを示している。しかし、自転攪拌の可視化実験で最も均一化が速い高反転頻パターンでは、多結晶が僅かに発生していた。シミュレーション[13–15]や高分子の実験[16,17]から、せん断流によって核発生が促進されることが報告されており、Na フラックス法においてもせん断作用のあるプロペラ攪拌で多結晶が大量に発生することが報告されている[18]。詳しい原因は不明であるが、自転攪拌の回転からの停止、停止からの回転にはせん断作用があるため、プロペラ攪拌と同様な理由で反転頻度の高い自転攪拌で多結晶が発生したと考えられる。

先に述べたように、骸晶化はベルグ効果によるものであり、結晶の周囲にできた濃度分布が原因である。可視化実験の結果から各攪拌機構で均一化の速い攪拌条件ほど骸晶化、多結晶化の抑制が顕著であったことは、骸晶化の発生原因からして当然であるといえる。揺動攪拌の場合には、揺動速度の増加で均一化が促進され、結晶の成長によっても均一化が促進される傾向が可視化実験から示された。しかしその変化の仕方は一様ではないことが示唆さ

れている。このため揺動 7.0 往復/min では、急激に液の均一化が改善され骸晶化がなくなった可能性が考えられる。自転攪拌では、高頻度反転パターンで均一化が最も速く、骸晶化も完全に抑制されていた。これは可視化実験の結果から、高頻度反転パターンは、濃度分布が形成される回転の時間が短く、濃度分布が壊れる回転から停止状態の過程が多いためであると考えられる。一方向パターンと低頻度反転パターンは回転、停止時間は同じであるが、均一化は一方向パターンの方が遅く、骸晶化も酷かった。これは一方向パターンの場合には、液が動いているところに同じ方向への回転操作が入るため、低頻度反転パターンよりも液が早く定常状態に収束し濃度分布が形成されるためと考えられる。

攪拌を行った場合のポイントシードの収率と成長速度も、各攪拌機構で均一化が速い条件程良い結果となっていた。結晶成長では、一般的に成長速度は以下の様に過飽和度の増加に伴い増加する[11]。

$$v = \frac{C\sigma^2}{\sigma_1} \tanh \frac{\sigma}{\sigma_1} \quad (3.6)$$

ここで σ は過飽和度、 C 、 σ_1 は表面自由エネルギー、分子の表面拡散係数および界面における温度などの因子に依存するパラメーターである。攪拌によって収率と成長速度が向上した理由の一つは、攪拌による効果で窒素が Ga-Na 融液中に溶け込む速度が増加し、過飽和度が上昇したためと考えられる。水や熔融塩ではプロペラによる攪拌でガス吸収速度が上昇し、プロペラの回転速度が速い（均一化が速い）ほど吸収速度が速くなることが報告されている[19,20]。特に、窒素は溶解度が低いことが知られており、気液界面において高濃度状態になるとそれ以上の溶解が進まない。効率的な攪拌条件において、気液界面に溶解してとどまっている窒素をフラックス全体に均一化させ、気液界面の窒素濃度を低下させたことが窒素の更なる溶解促進につながったと考えられる。揺動攪拌と自転攪拌ではどちらが窒素の溶け込みを促進するかは不明であるが、揺動攪拌では液面が動き液面面積が大きくなることから、自転攪拌よりも窒素の取り込みでは有利な可能性が高い。

収率と成長速度が向上した理由のもう 1 つは結晶に対する流速が挙げられる。通常結晶表面付近には、境界層と呼ばれる拡散のみで原料輸送が行われる層があると考えられ、対流によってこの層が薄くなり成長速度が増加するとされている。硫酸銅五水和物などの結晶では、結晶の成長面と平行な流れがある場合に成長速度は流速のおおよそ 1/2 乗に比例して増加することが報告され、理論的な関係式も求められている[11,21,22]。本節の実験でも自転攪拌で育成した結晶のサイズは、同一攪拌条件では坩堝の中心部よりも外周部のほうが大きい傾向があり、流速は外周ほど速いことから、フラックス中の GaN 結晶周辺にもある程度の境界層があると考えられる。自転攪拌では、同じ流速でも反転頻度に依存して成長速度が異なっており、反転頻度が高いほど成長速度が加速された。これは可視化実験の結果から、回転中は液がほぼ定常状態となり、結晶の周囲にはほとんど流れがない状態となるため、回

転状態よりも停止時間が長い高頻度反転パターンの方が、結晶周囲に流れが効率よく生じるので成長速度が最大となったと考えられる。また回転時間が同じであっても、一方向パターンのほうが低頻度反転パターンよりも早い段階で定常状態へ移行するため、結晶成長速度は低頻度反転パターンと比べて一方向パターンの方が小さくなったと考えられる。揺動攪拌では 7 往復/min で急激に成長速度が向上していた。揺動速度の増加で液にできる流速は速くなるが、可視化実験の結果から揺動速度に依存した流速の変化は一樣ではなく、揺動 7.0 往復/min で急激な流れの加速が見られた。このような急激な加速の原因はまだ明らかではないが、実際のフラックス中でも同様に 7 往復/min 程度から流れが効率よく発生してフラックス中の均一化を促進していたと考えている。また揺動攪拌では傾斜時に結晶が気液界面に近づくため、結晶表面が定期的に高過飽和条件にさらされる。このことも成長速度向上を促進したと考えられる。

以上本節の結果から Na フラックス法において、多結晶抑制、骸晶化抑制、成長速度の向上には、攪拌の導入が有用であると結論付けられる。また Na フラックス法の攪拌においては、液内をより早く均一化すること、定常状態（相対的に結晶近辺に流れが無い状態）とならないこと、結晶周辺の流速が速いこと、せん断流れが少ないことが重要であることが分かった。

3.3. 揺動攪拌を用いた大型バルク育成

前節において、ポイントシードの歩留まり、骸晶化、成長速度、多結晶発生の観点から揺動 7.0 往復/min の育成で良好な結果が得られた。そこで液位を増やし、揺動 7.0 往復/min 条件下で長時間育成を行うことで大型バルク結晶の育成を試みた。

3.3.1. セットアップと育成条件

育成条件を表 3.3 に示す。

表 3.3 育成条件

温度 [°C]	870
圧力 [MPa]	3.4
育成時間 [h]	384
Ga:Na	40 : 60
C [mol%]	0.5
液位 [mm]	20
攪拌	揺動 7.0 往復/min

図 3.17 に種結晶の設置状態の写真を示す。ここでは大型バルク結晶を育成するため、前節の揺動 7.0 往復/min の育成で得られた結晶を種結晶とした。種結晶は図 3.17 のように 3

インチサファイア基板上に2つ固定した。

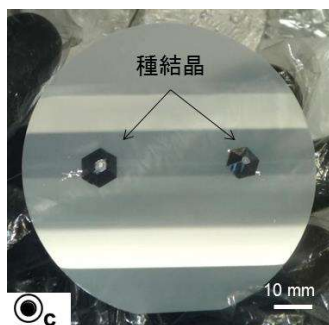


図 3.17 種結晶の設置状態

3.3.2. 育成結果

得られた結晶を図 3.18 に示す。また単結晶状に成長した結晶の全体写真を図 3.19 に示す。

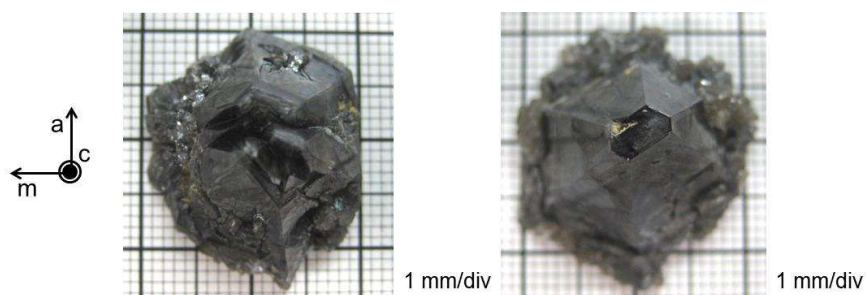


図 3.18 育成した結晶の写真



図 3.19 単結晶状に成長した結晶の写真

育成した結晶の1つは、多結晶化して複数の頂点を持つ六角錘形状になっており、結晶下部は多結晶が付着したような成長をしていた。もう一つは単結晶状に成長していたが、結晶下部は前記の結晶と同様に多結晶化していた。図 3.19 から単結晶状に成長した結晶は cm サイズであったが、c 軸成長速度は 28 $\mu\text{m/h}$ と前節の揺動 7.0 往復/min よりやや小さい値となった。多結晶は気液界面や坩堝壁に大量に発生していた。種結晶上の収率と多結晶収率はそれぞれ 23%と 44%であり、原料の大部分を多結晶が浪費していた。

3.3.3. 可視化実験

前節の揺動攪拌では多結晶の発生やモルフォロジーの悪化は見られなかったが、本節の実験では多結晶の発生が大幅に増加しており、多結晶のサイズも 1 つのグレインが数ミリ程度のかかなり大きいものが見られた。このことは育成の初期段階から多結晶が発生していた可能性を示している。そこで可視化実験を行い、前節の場合との違いを調査した。

脱色反应用の着色溶液は前節と同様の条件で作製した。またチオ硫酸ナトリウム溶液も同様の割合で添加した。図 3.20 に脱色時間と揺動速度、および液位（低液位 11 mm、高液位 20 mm）の関係を表すグラフを示す。

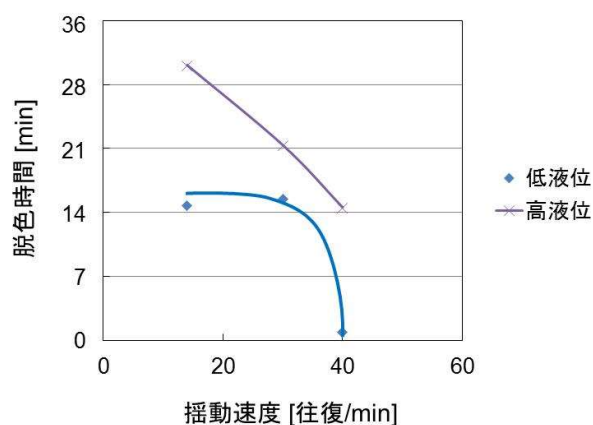


図 3.20 脱色時間と揺動速度、および液位の関係

図 3.20 から液位が高くなると脱色時間が大幅に長くなることが分かった。さらに液位が少ない場合に見られた急激な脱色時間の減少が見られなくなっていた。

3.3.4. 考察

本節では揺動攪拌を用いた長時間成長によって大型バルク結晶育成を行った。育成した結晶は一部が多結晶化しており、それ以外にも坩堝内に大量の多結晶が発生していた。また成長速度は前節で得られた成長速度よりも低くなっていた。可視化実験の結果から揺動攪拌では液位が高くなると均一化の時間が大幅に長くなることが分かっている。このため、本節の育成では過飽和度の不均一が解消されず、濃度が高い領域で多結晶が大量に発

生し、育成した結晶が多結晶化したものと考えられる。また液位が高く均一化が遅いことから、育成している結晶への窒素供給も前節の揺動撹拌と比べて少ないと予想され、多結晶による窒素の浪費と合わせて成長速度の低下につながったものと考えられる。以上のことから揺動撹拌でバルク結晶を育成するためには液位に応じて揺動速度を上げる必要があると考えられる。

本節の実験で使用した大型装置では、7 往復/min 以上の速度を出すことができないため、揺動撹拌で大型バルク結晶を育成するためにこれ以上液位を増やすことは適切ではない。また、揺動撹拌は大型の耐圧チャンバーを機械的に揺らすため、大型化に伴い機械的な負荷が大きくなり現実的でなくなる。そのため、別の新たな撹拌方法が必要となる。

3.4. 斜め自転撹拌

3.4.1. 斜め撹拌とその構造

前節 3.1、3.2 の結果から撹拌を行うことで多結晶発生が大幅に抑えられ、成長速度が向上し、さらに骸晶化が抑制されることが明らかとなった。これらは結晶の周りの流速が速くなることで、溶液の均一化が促進するためである。前節 3.3 では大型バルク結晶育成を行うために液量を増やし、長時間育成を行った結果、再び多結晶発生や骸晶化、多結晶化が問題となった。この原因は、液位増加による均一化効率の低下であると考えられる。そこで本節では新に斜め自転撹拌を導入して大型バルク結晶の育成を行った。

図 3.21 に導入した斜め自転撹拌の模式図（図 3.21(b)）を示す。

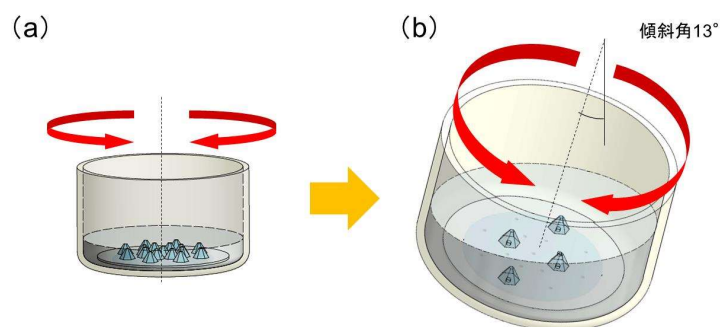


図 3.21 斜め自転撹拌の模式図

(a) 自転撹拌 (b) 斜め自転撹拌

斜め自転撹拌は坩堝と液が常に相対運動をしているため、通常の自転撹拌よりも液の均一化が効率よく進むと考えられる。また傾斜により液位が揺動撹拌のように周期的に浅くなり、液面面積も増えるため、結晶への窒素供給効率も良いと期待できる。

3.4.2. 斜め自転撹拌の可視化実験

攪拌による溶液の均一化を比較するためヨードハイポ法による可視化実験を行った。脱色反応の条件は前節と同じとし、回転数を 30 rpm で回転中の淀みの確認を行った。斜め自転攪拌では長時間育成を想定しているため、液位を 20 mm で行った。

図 3.22 に停止状態から回転の場合の脱色反応の様子を示す。

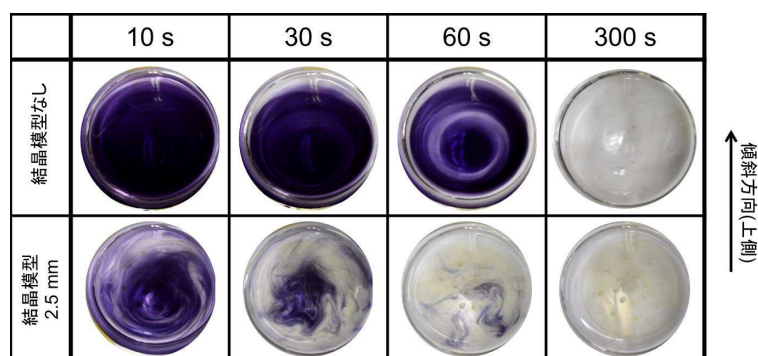


図 3.22 停止状態から回転に移行した時の脱色

斜め自転攪拌では回転中に自転攪拌で見られた結晶周囲のテイラー柱が見られず、回転中も脱色が進むことが明らかとなった。また液位が深い傾斜下側によどみができるが、回転中に脱色が進むため回転中に残り難いことも分かった。

高頻度反転パターンで自転攪拌と斜め攪拌の脱色時間の比較を行った。図 3.23 に自転攪拌と斜め自転攪拌の脱色時間を比較するグラフを示す。

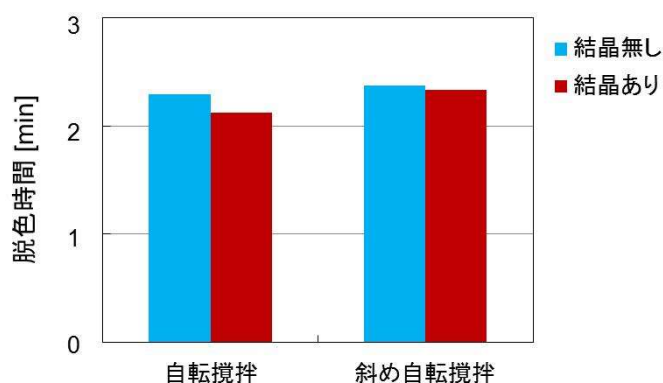


図 3.23 自転攪拌（液位 11 mm）と斜め自転攪拌（液位 20 mm）の脱色時間

図 3.23 から斜め攪拌は液位が 20 mm であるにもかかわらず、液位 11 mm の自転攪拌の脱色時間と同程度であった。また結晶模型（c 軸長さ 2.5 mm）の有無で若干脱色が速くなったが、大きくは変わらなかった。

以上より斜め自転攪拌では、自転攪拌でみられる淀みができず、常に結晶周囲の液が動いているため、高液位でも低液位の自転攪拌と同程度の時間でフラックスの均一化を行うことが可能であると考えられる。

3.4.3. 斜め回転攪拌を用いた結晶大型化の予備実験

自転攪拌では反転頻度の増加によって、成長速度の増加と骸晶化の抑制が見られた。しかし高頻度反転パターンでは多結晶の発生がわずかに起こっていた。前節で触れたように、高分子の育成ではせん断流で核発生が促進されることが報告され、Na フラックス法においてもプロペラを用いた非常に強い攪拌で大量の多結晶発生が報告されている。このため攪拌条件によっては大量の多結晶の発生の可能性がある。本節では前節の自転攪拌よりも液の均一化を促進するために、反転頻度を増やしたため、多結晶発生が懸念される。ここでは長時間育成の前に短時間育成を行い攪拌条件の最適化を行った。

実験条件

本節では図 3.24 に示すサファイア製の治具を用い、マスクを基板に固定することで昇温直後からの攪拌を可能とした。

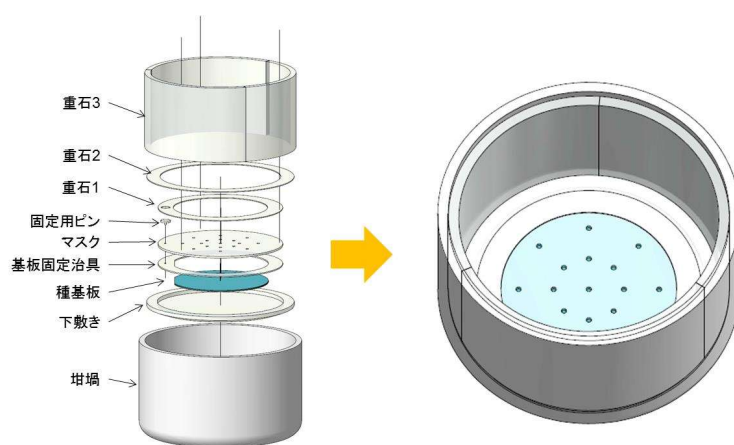


図 3.24 斜め自転攪拌用基板固定治具の構造

育成条件を表 3.4 に示す。

表 3.4 育成条件

温度[°C]	870
圧力[MPa]	3.4
育成時間[h]	96
Ga:Na	40 : 60
C[mol%]	0.5
液位[mm]	20
攪拌	斜め自転攪拌

斜め自転は、回転速度を 10 rpm、20 rpm、30 rpm の 3 条件で図 3.23 の攪拌パターンを実施した。図 3.23 のプラス、マイナスは自転攪拌と同様に回転方向である。

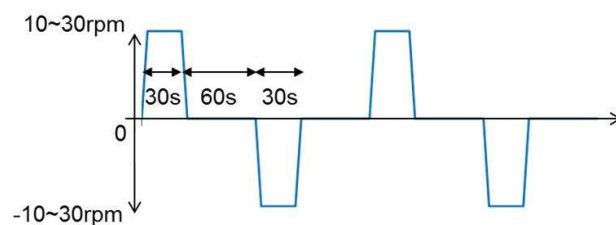


図 3.25 斜め自転攪拌の攪拌パターン

実験結果

各回転速度で得られた典型的な結晶 1 つの SEM 像と、回転速度と収率の関係表すグラフを図 3.26 と図 3.27 にそれぞれ示す。

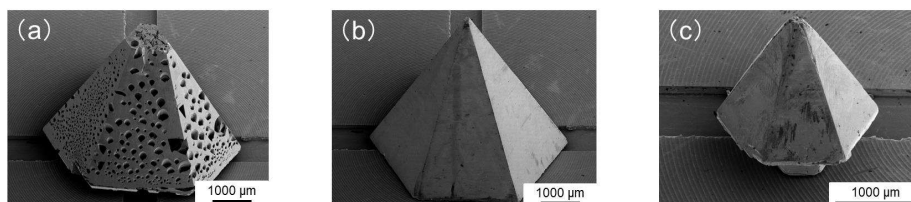


図 3.26 各回転速度で育成した典型的結晶の SEM 像

(a) 10 rpm で育成した結晶 (b) 20 rpm で育成した結晶 (c) 30 rpm で育成した結晶

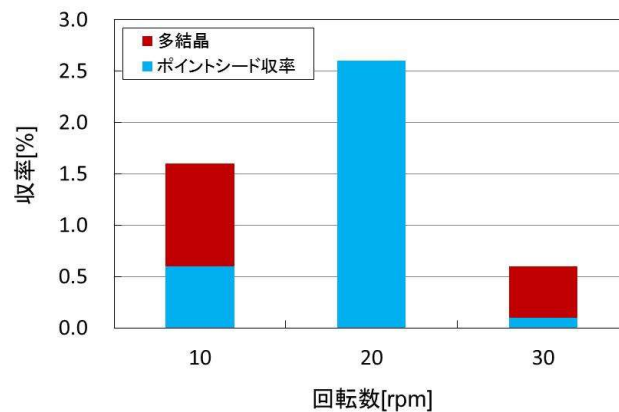


図 3.27 回転速度と収率の関係

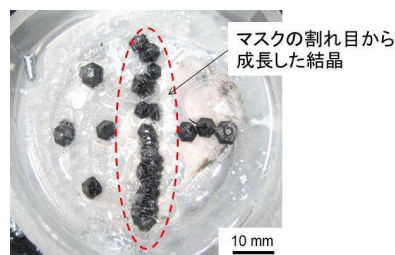


図 3.28 マスクが割れた隙間から成長した結晶の例（20 rpm 育成）

今回の実験では 20 rpm と 30 rpm の実験でマスクが割れてしまい、図 3.28 に示すように割れた隙間から成長した結晶と一部のポイントシード結晶が合体していたため、ポイントシード結晶の収率はそれらを含む値とした。10 rpm の攪拌ではポイントシードから成長した結晶の数は 7/17 で多結晶は収率で 1%発生していた。また育成した図 3.26(a)から分かるように、結晶表面には無数の穴が開いており、骸晶化が見られた。20 rpm ではマスクが割れポイントシードが 5 つ破壊されたため、その分を差し引くと成長した結晶の数は 7/12 であった。また 20 rpm では多結晶の発生は見られなかった。育成した結晶の表面には 10 rpm で見られた骸晶化は見られず表面が滑らかな結晶が得られた（図 3.26(b)）。30 rpm ではマスクが割れたが、ポイントシードの破壊はなかったため、成長した結晶の数は 11/17 であった。これは成長した結晶の割合では最も多い。多結晶は 0.6%とわずかに発生していた。育成した結晶は 20 rpm と同様に滑らかな結晶が得られたが、サイズは 20 rpm より小さかった（図 3.26(c)）。

以上の結果から、ポイントシードから成長する割合を高め、表面モルフォロジーの悪化を抑えるためには回転速度を高くすることが有効であることが分かった。しかし多結晶収率は回転速度に対して極小値を持ち、回転速度が速いと多結晶発生の問題が現れること明らかとなった。

3.4.4. 長時間成長による大型バルク結晶育成

先の結果から、同一条件ではポイントシードの成長歩留まりと多結晶抑制および成長速度を全て同時に満たすことは難しいことが明らかとなった。そこで長時間育成では多結晶が成長後期に発生したと仮定して、成長初期のみ 30 rpm で攪拌を行い、ポイントシードから結晶が成長したと思われるタイミングで攪拌速度を 20 rpm に変更することにした。これによって歩留まりと成長速度の向上の両立が可能であると考えた。また、育成した結晶同士がぶつからないようにするため、Ga₂O₃ テンプレートの一部を削り、成長するポイントシードの数をすくなくした (図 3.29)。

育成条件

育成条件を表 3.5 に示す。

表 3.5 育成条件

温度 [°C]	870
圧力 [MPa]	3.4
育成時間 [h]	400
Ga:Na	40 : 60
C [mol%]	0.5
液位 [mm]	20
攪拌	斜め自転攪拌

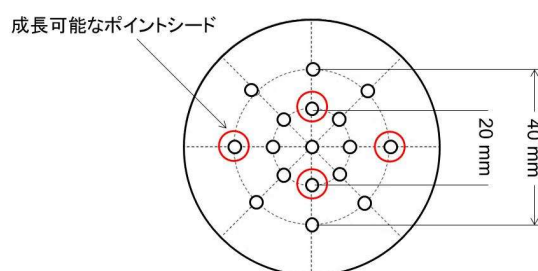


図 3.29 マスク上で成長可能なポイントシード

攪拌条件は育成開始から 48 h は 30 rpm 育成を行いそれ以降は 20 rpm 攪拌を行った。

実験結果

育成した結晶の全体写真を図 3.30 に示す。

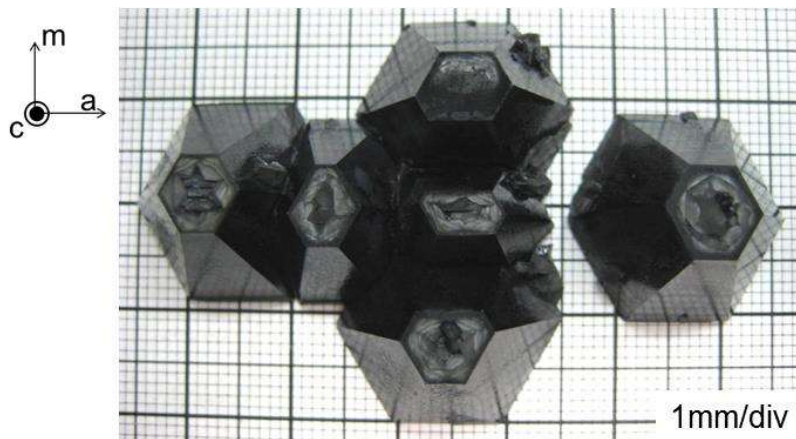


図 3.30 長時間育成した結晶の全体写真

育成した結晶は種結晶の除去が不完全であったため、一部のマスク穴から結晶成長が見られ、結晶同士がぶつかって成長していた。意図しない成長も含めたポイントシード上の収率は 31% で多結晶の発生は全く見られなかった。ポイントシード上の結晶は c 面にやや骸晶化が見られたが $\{10\cdot11\}$ には骸晶化は見られなかった。しかし、結晶同士がぶつかった境界には多結晶化した部分が見られた。

結晶同士がぶつかっていない結晶の写真を図 3.31 に示す。

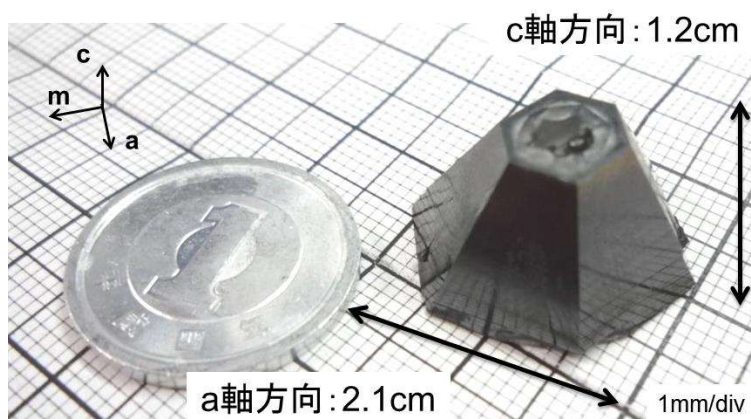


図 3.31 長時間成長で得られたバルク結晶

結晶の a 軸長さは 2.1 cm、 c 軸長さは 1.2 cm と cm サイズの大型結晶が得られた。成長速度は $30\ \mu\text{m/h}$ で、前節の揺動攪拌よりやや速い成長速度が得られた。

3.4.5. 結晶評価

図 3.31 の結晶について転位密度と結晶性の評価を行った。

図 3.32 にバルク結晶の c 面スライス基板の写真を示す。スライス基板はカソードルミネッセンス(CL)像で観察を行うため、表面を化学機械研磨 (CMP) 加工した。

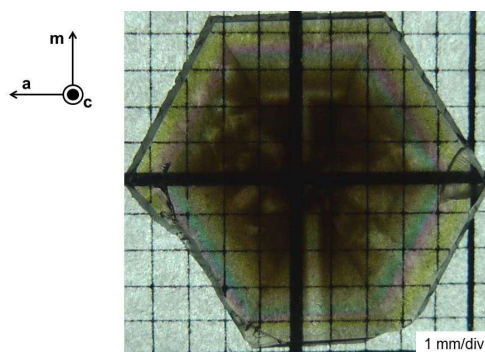


図 3.32 c 面スライスしたバルク結晶の写真

結晶の断面は黒く着色していた。これは $\{10\cdot11\}$ で成長したためである。 $\{10\cdot11\}$ 面成長における着色に関しては、Ref. [23]を参照。

表 3.6 と図 3.33 に CL 装置 (堀場製作所、DF-100-OU) の測定条件とスライス基板の CL 像を示す。

表 3.6 CL 装置の測定条件

加速電圧 [kV]	5
測定温度	室温
検出波長 [nm]	200 - 650

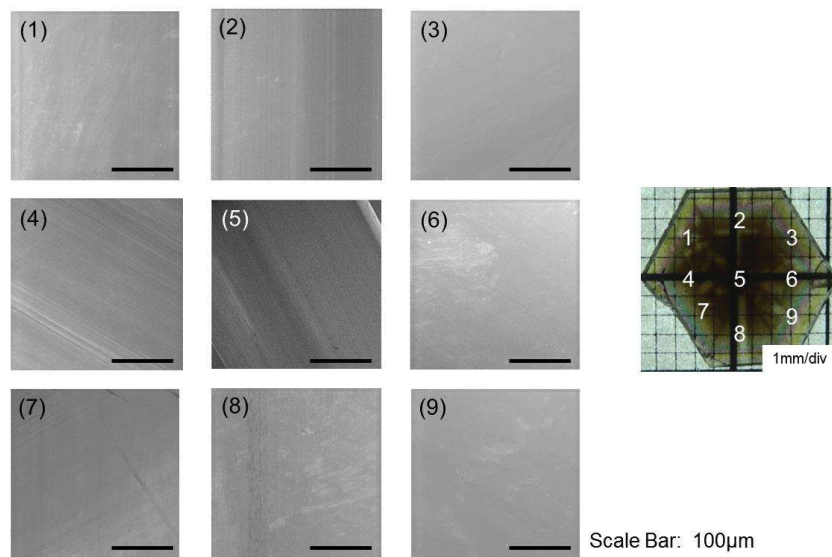


図 3.33 c 面スライス結晶の各領域での CL 像

CL 像は各成長セクターをランダムに撮影したものである（図 3.33 の番号はおおよその測定位置）。撮影したすべての領域で転位を示す暗点は見られなかった。これは Ref. [24] と同じ結果であり、広い範囲で無転位であることを示している。

次にスライス基板の X 線ロッキングカーブ（XRC）の測定を行った。XRC は兵庫県立大学の協力のもと SPring-8（Super Photon ring-8 GeV）にて測定を行った[25]。測定は図 3.34 に示す装置構成と条件で行った。

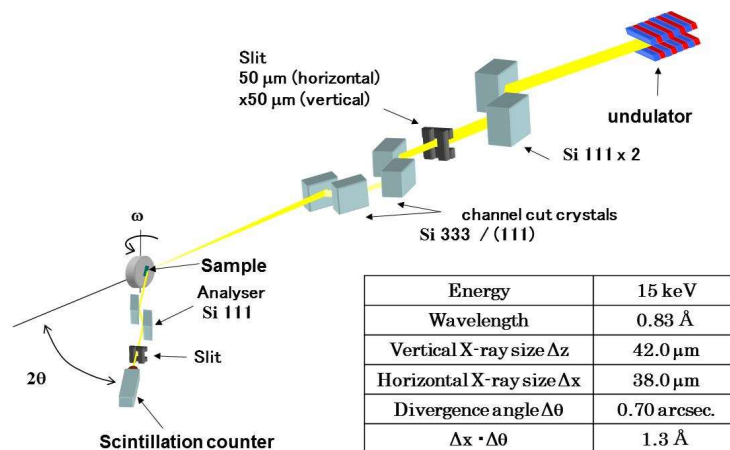


図 3.34 Spring-8 の装置構成と測定条件[25]

図 3.35 に測定した XRC（図 3.35(a)）と測定箇所（図 3.35(b)）を示す。

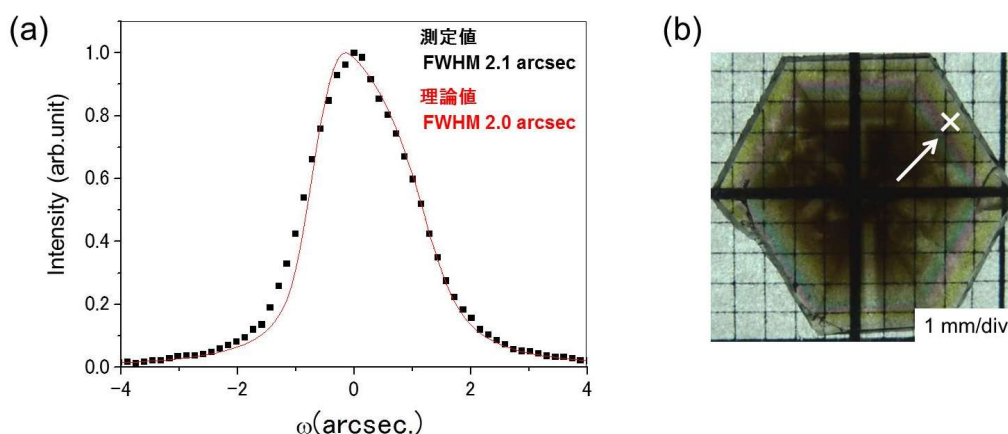


図 3.35 Spring-8 で測定した c 面スライス基板の XRC

(a) c 面スライス基板の XRC と XRC の理論値[25] (b) c 面スライス基板の測定箇所

図 3.35(a)の赤のラインは完全結晶を測定した場合の理論値で、黒のドットが結晶を測定した結果である。X 線ロッギングカーブの半値幅 (FWHM) は 2.1 arcsec とほぼ理論値と同じ値であり、非常に高い結晶性を有していることが明らかとなった。

3.4.6. 考察

本節では斜め自転攪拌を用いた長時間育成によって、広い範囲で無転位かつ結晶性が非常に高い cm サイズの大型バルク結晶育成を実現した。

斜め自転攪拌は可視化実験で明らかとなったように、自転攪拌で見られた回転中の淀み無く、自転攪拌よりも均一化が速かった。また液位が高い場合であっても揺動攪拌で見られたように大幅に脱色時間が増加することなかった。このため 20 mm の液位であっても原料濃度に不均一化が起こらず、長時間育成した結晶には骸晶化や多結晶化が起こらなかったと考えられる。しかしながら短時間育成の結果から、30 rpm の回転速度では多結晶発生が起こることが明らかとなった。詳しい原因は不明であるが、自転攪拌と同様にせん断流と関係があると予想される。このため斜め自転攪拌では多結晶抑制のために回転速度を育成の後半で 20 rpm に落とすことが望ましいと分かった。しかし長時間育成では成長速度が 30 $\mu\text{m}/\text{h}$ と自転攪拌の平均値と同程度の成長速度を実現した。先に述べたように斜め攪拌は液に対して結晶が相対運動となるため、回転中も結晶の周囲に流れができ、淀みができる時間も短いため、20 rpm であっても自転攪拌の平均値と同等の成長速度が得られたと考えられる。

長時間育成した結晶は広い範囲で無転位であり、非常に高い結晶性を有していた。これは今出らが報告したメカニズムによって転位が減少し、攪拌の効果で骸晶化や多結晶化が起こらなかったため、ほぼ無転位かつ高い結晶性が実現したと考えられる。

以上の結果から、斜め自転攪拌は高品質大口径バルク結晶育成に有用な攪拌であるといえる。

3.5. 今後の展望

本章の結果から、ポイントシード法と攪拌によって大型高品質結晶を実現した。しかしマスクを用いたポイントシード法では2章で述べたように窒素が届きにくく、マスクから溶け出す不純物の影響を受けやすい問題があった。また本章では攪拌によるマスクのズレを防ぐために初期静置育成や複雑な治具を用意する必要があった。これらの問題は2章で述べたメサ型ポイントシードを使用することで解消することができる。本章の実験はメサ型ポイントシードの開発前に行ったため、これらを利用できなかったが、今後はメサ型ポイントシードを用いることで、効率よく高品質バルク結晶の育成が可能であると考えられる。

3.6. まとめ

本章ではポイントシードを用いた Na フラックス系において攪拌の効果を調べ、成長速度の向上と結晶の骸晶化および多結晶発生の抑制を試みた。さらに攪拌を用いた長時間育成によって大型バルク結晶育成も試みた。その結果以下のことが明らかとなった。

1、自転攪拌では反転頻度の増加、揺動攪拌では揺動速度の増加が、収率の増加、成長速度の増加、多結晶発生の減少や結晶表面の改善に効果がある。このことは、攪拌により溶液内が均一化され、さらに結晶付近の過飽和度が増加したためと考えられる。ただし自転攪拌では反転頻度を増やすと多結晶発生の可能性がある。

2、液量を増やし、揺動攪拌で長時間バルク結晶育成を行った。その結果多結晶が大量に発生していた。これは液位で揺動速度に対する液の均一化の速さが変化し、高液位条件では均一化が遅くなるためである。このため揺動攪拌でバルク育成を行うためには、揺動速度を高くする必要がある。

3、自転攪拌、揺動攪拌の問題を解決するために斜め自転攪拌を導入し、長時間バルク育成を行った。その結果、多結晶の発生や骸晶化がなく cm サイズのバルク結晶が得られた。得られた結晶はほぼ無転位で、非常に高い結晶性を有していた。この結果から、斜め自転攪拌は高品質大口径バルク結晶育成に有用な攪拌であるといえる。

参考文献

- [1] F. Kawamura, H. Umeda, M. Morishita, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, and Y. Kikuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 1136.
- [2] H.J. Scheel, *J. Cryst. Growth* **13–14** (1972) 560.
- [3] P. Capper, J.E. Harris, E. O’Keefe, C.L. Jones, C.K. Ard, P. Mackett, and D. Dutton, *Mater. Sci. Eng.* **B16** (1993) 29.
- [4] エリ・ランダウ, イェ・リフシッツ, 竹内均, 流体力学 1, 東京図書, (1970).
- [5] 江守一郎, 斉藤孝三, 関本孝三, 模型実験の理論と応用, 第3版, 技報堂出版, (2003).
- [6] 山本一夫, 西野宏, 攪拌技術, 佐竹化学機械工業株式会社, (1992).
- [7] 化学工学会, 最新ミキシング技術の基礎と応用, 三恵社, (2008).
- [8] 池田 駿介, 秋山 成興, 中村 広昭, 白井 伸一, 土木学会論文報告集 **290** (1979) 53.
- [9] Raouf A. Ibrahim, *Liquid Sloshing Dynamics: Theory and Applications*, Cambridge University Press, (2005).
- [10] T. von Larcher, and P.D. Williams, *Modeling Atmospheric and Oceanic Flows: Insights from Laboratory Experiments and Numerical Simulations*, American Geophysical Union, (2014).
- [11] D. Elwell, and H.J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*, Academic Press Inc, (1975).
- [12] E.O. Schulz-Dubois, *J. Cryst. Growth* **12** (1972) 81.
- [13] A. V. Mokshin, B.N. Galimzyanov, and J.L. Barrat, *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **87** (2013) 62307.
- [14] R.J. Allen, C. Valeriani, S. Tanase-Nicola, P.R. Ten Wolde, and D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **129** (2008) 134704.
- [15] F. Mura, and A. Zacccone, *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **93** (2016) 42803.
- [16] J. Liu, and Å.C. Rasmuson, *Cryst. Growth Des.* **13** (2013) 4385.
- [17] D. Yuya, T. Kikuchi, T. Inoue, Y. Iwai, and A. Kawaguchi, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **45** (2006) 85.
- [18] 今林弘毅, 村上航介, 松尾大輔, 本城正智, 今西正幸, 丸山美帆子, 今出完, 吉村政志, and 森勇介, 日本結晶成長学会誌 **in press**.
- [19] H. Hikita, and H. Ishikawa, *Bull. Univ. Osaka Prefect. Ser. A, Eng. Nat. Sci.* **18** (1969) 427.
- [20] E. Sada, S. Katoh, H. Yoshii, and K. Yasuda, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **21** (1982) 43.
- [21] A.W. Hixson, and K.L. Knox, *Ind. Eng. Chem.* **43** (1951) 2144.
- [22] R. Cartier, D. Pindzola, and P.F. Bruins, *Ind. Eng. Chem.* **51** (1959) 1409.
- [23] 今西正幸, Naフラックス結合成長法による低転位窒化ガリウム結晶作製技術, 大阪学大学, 博士論文, (2016).

- [24] 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.
- [25] 下田麻由, GaN基板の結晶性評価, 兵庫県立大学, 修士論文, (2012).

第 4 章 結合成長における横方向の高速成長

4.1. はじめに

ポイントシード法の課題である大口径化の解決策として、複数のポイントシードを合体させる結合成長法が研究されている[1,2]。これまでに低転位かつ低反りの結晶が実現できているが、育成した結晶の{10-11}面からなる六角錘状結晶に覆われ、グレイン間にボイドができるという問題が起こる[1,3]。また{10-11}面は酸素の取り込みが多いため、格子定数の増大や着色という問題も引き起こされる[3]。結合成長法で育成した結晶が{10-11}面主体の成長になる原因として、ポイントシードの成長に伴い各グレイン間の隙間に物質が届きに難しくなり、グレイン先端部との物質濃度差が大きくなることが考えられる。そこで本章では攪拌によって物質の届きにくいグレイン間の隙間への物質輸送を強化することで、横方向成長を促進しボイドの低減と成長表面平坦化（c 面化）を試みた。

4.2. GaN テンプレートを用いた攪拌によるモルフォロジー制御

4.2.1. Ga-Na 組成によるモルフォロジーの変化

Na フラックス法では図 4.1 に示すように Ga-Na 組成によりモルフォロジーが変化し、高 Ga 組成の条件で 3 次元成長しやすいことが今出らによって報告されている[4]。これは高 Ga 組成では窒素溶解度が低いため[5]成長初期に低過飽和状態となり、相対的に横方向の成長速度が遅くなることで 3 次元成長し、それがそのまま成長後期まで引き継がれるためと考えられる。また 3 次元成長が進むとグレイン間の隙間に窒素が拡散しにくく、それによっても 3 次元成長が促進されると考えられる。そこで 3 次元成長しやすい条件を選択し、GaN テンプレート上 LPE 成長において表面モルフォロジーに対する攪拌の効果を調べた。

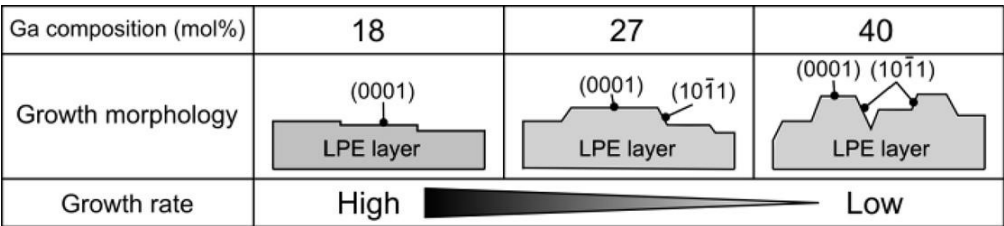


図 4.1 Ga 組成と成長モルフォロジー[4]

4.2.2. GaN テンプレートを用いた Ga 高組成育成における攪拌の効果

育成条件と攪拌方法

表 4.1 に実験条件を示す。攪拌方法として図 4.2 に示す揺動攪拌を導入した。

表 4.1 育成条件

温度 [°C]	870
圧力 [MPa]	3.4
育成時間 [h]	108
Ga:Na	40 : 60
C [mol%]	0.5
攪拌	揺動攪拌 (7 往復/min)

使用した坩堝はφ80 mm 高さ 47mm のアルミナ坩堝（純度 4N）で、原料の純度は金属 Ga（純度 6N）、金属 Na（純度 4N）、グラファイト（純度 6N）である。Ga と Na の組成比を 40 : 60 とし、グラファイト添加量を 0.5 mol%とした。育成は、育成温度を 870°C、圧力を 3.4 MPa、育成時間を 108 h で行った。攪拌は揺動 7 往復/min で、昇温直後に開始し、育成終了まで行った。

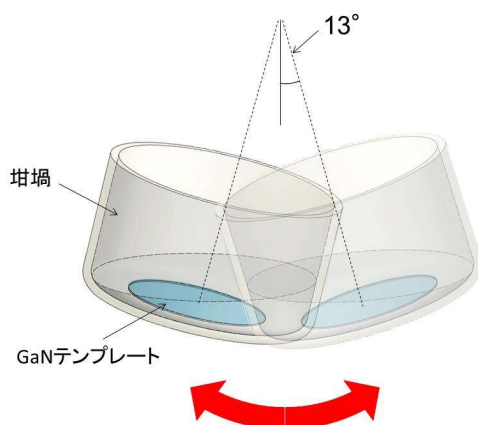


図 4.2 揺動攪拌の模式図

育成結果

図 4.3 に育成した結晶の全体写真を示す。また図 4.4 に表面 SEM 像を示す。

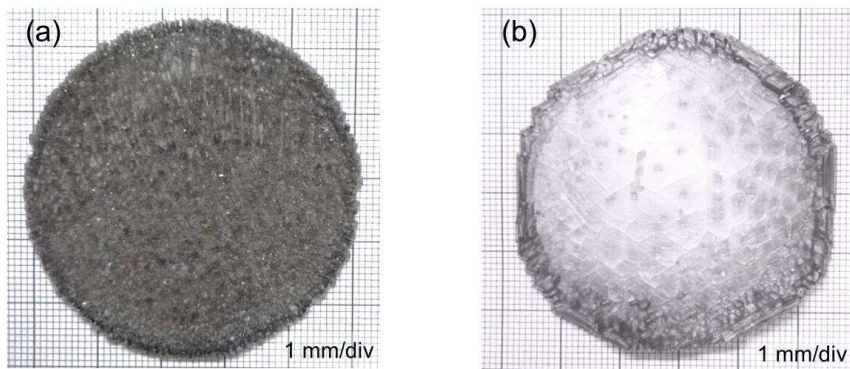


図 4.3 (a) 攪拌を行わない条件で育成した結晶、及び(b) 攪拌を行った条件で育成した結晶の光学写真

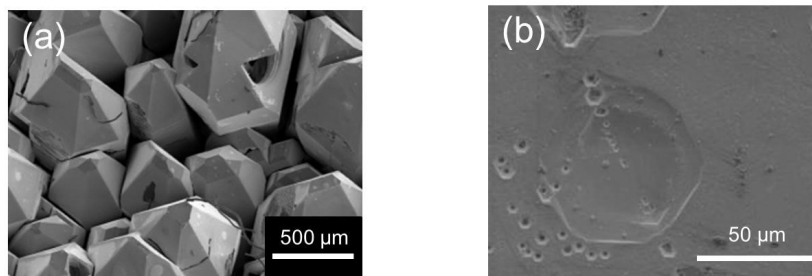


図 4.4 (a) 攪拌を行わない条件で育成した結晶 (b) 攪拌を行った条件で育成した結晶の表面 SEM 像

攪拌を行わなかった場合、育成した結晶は全体が着色しており、図 4.3(a)、4.4(a) に示すように全体が $\{10\cdot11\}$ 面主体の六角錘状結晶に覆われていた。これに対して揺動攪拌を行った条件では、育成した結晶は図 4.3(b)、4.4(b)に示すように全面が透明で c 面で成長していた。

4.2.3. 考察

実験の結果から、揺動攪拌によって表面モルフォロジーが変化することが明らかとなった。前章の結果と合わせて考えると、攪拌によって基板付近への原料供給量が増え、過飽和度が高くなったと予想される。高過飽和環境では横方向成長速度が速くなることが報告されており[6]本実験においても横方向成長速度が増加し c 面が現れたと考えられる。また成長初期に $\{10\cdot11\}$ 面主体の六角錘状のモルフォロジーが現れたとしても、揺動攪拌によってグレイン間の隙間へ原料が絶えず供給されることにより、横方向成長が起こりやすく、c 面主体の表面モルフォロジーになった可能性が考えられる。

以上のことから、主に $\{10\cdot11\}$ 面で構成される表面モルフォロジーから主に c 面で構成さ

れるモルフォロジーへの制御には、攪拌が有用であると考えられる。

4.3. 結合成長におけるモルフォロジーへの攪拌効果

前節の結果から揺動攪拌が結晶の表面モルフォロジーを制御するのに有効な方法であることが示された。そこで本節では結合成長法に揺動攪拌を導入し、各グレインの横方向成長速度とグレイン間のボイドへの攪拌の効果を調査した。

4.3.1. マルチポイントシードと揺動攪拌機構

マルチポイントシード

図 4.5 に育成に使用したマルチポイントシード (multipoint-seed: MPS) の SEM 像とそのパターンの模式図を示す。

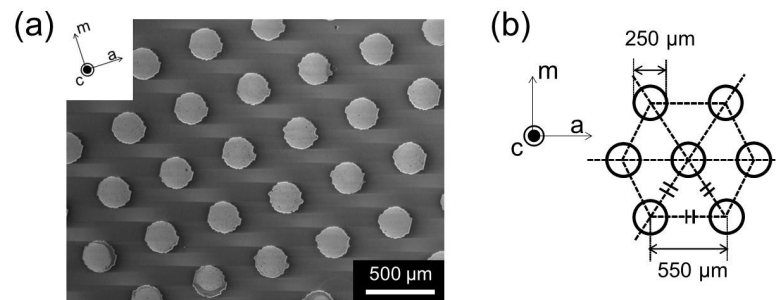


図 4.5 MPS 基板の SEM 像とパターンの模式図

(a) MPS 基板の SEM 像 (b) MPS 基板パターンの模式図

本節で使用した MPS 基板はサファイア基板上に MOCVD 法で作製した c 面 GaN 薄膜をパターンニングすることで作製した。MPS 基板は図 4.5(b)に示すように、各グレインが a 方向で結合するように 3 角格子状に配置したものを使用した。また各ポイントシードの直径と間隔は、それぞれ $\phi 250\ \mu\text{m}$ 、 $550\ \mu\text{m}$ とした。

攪拌機構

図 4.6 に基板の設置状態と本節で導入した揺動攪拌機構の模式図を示す。基板は耐圧チューブ内に吊り下げて設置している。揺動角は 1.5° 、揺動方向を MPS 基板の c 軸と平行とし、揺動速度は 0 (静置条件)、5、80 往復/min の 3 条件とした。

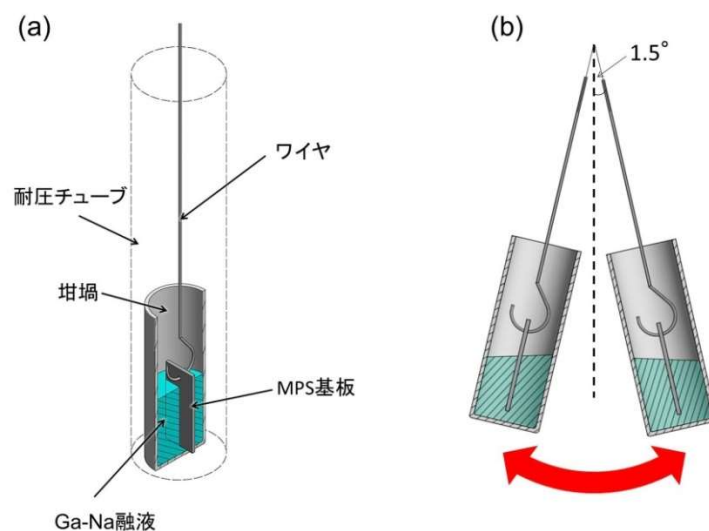


図 4.6 基板の設置状態と揺動攪拌機構の模式図

(a) 基板の設置状態の模式図 (b) 揺動攪拌機構の模式図

4.3.2. モルフォロジーに対する揺動速度の効果

育成条件

初めに揺動速度の効果について調査した。表 4.2 に育成条件を示す。

表 4.2 実験条件

温度 [°C]	860
圧力 [MPa]	3.8
育成時間 [h]	24
Ga:Na	27 : 73
C [mol%]	0.5
攪拌	揺動攪拌

育成には MPS 基板を 25×10 mm 角に切り出したものを使用した。実験で使用した坩堝は、内径φ17 mm、高さ 50 mm のアルミナ坩堝（純度 4N）である。Ga と Na の組成比を 27 : 73 とし、グラファイト添加量を 0.5 mol%とした。育成は、育成温度を 860℃、圧力を 3.8 MPa、育成時間を 24 hで行った。未飽和フラックスによるポイントシードの溶解を抑えるため、ディッピングを行った。ディッピングは昇温終了した 24 h 後に行った（ディッピングの詳細は Ref. [7]を参照）。攪拌はディッピング直後から育成終了まで行った。

実験結果

図 4.7 に各揺動速度で 24 h 育成した結晶の鳥瞰 SEM 像を示す。

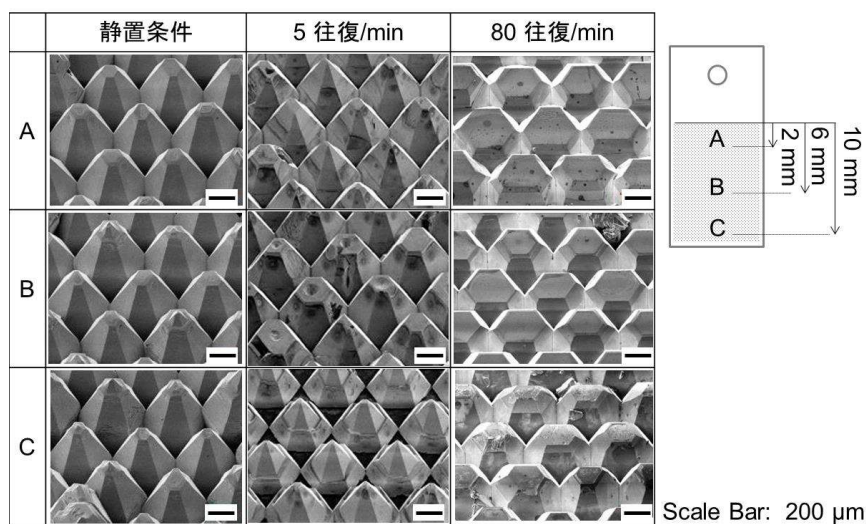


図 4.7 24 h 育成した結晶の鳥瞰 SEM 像

図 4.7 の A, B, C は、育成した結晶の気液界面から 2、6、10 mm の位置における表面 SEM 像である。静置条件で成長した結晶は、全ての測定位置でほぼ同じモルフォロジーを呈しており、僅かな c 面と {10-11} 面で構成された六角錐台形で覆われていた。揺動 5 往復/min で成長した結晶は、静置条件で成長した結晶と比較してやや c 面が大きくなっており、B で c 面面積が特に大きくなっていった。揺動 80 往復/min で成長した結晶は、静置条件、および 5 往復/min で成長した結晶と比較して、すべての領域で c 面が大きくなっていった。c 面のサイズは気液界面に近い領域ほど大きい傾向が見られた。

図 4.8 に c 面の平均横方向成長速度と揺動速度の関係を表すグラフを示す。

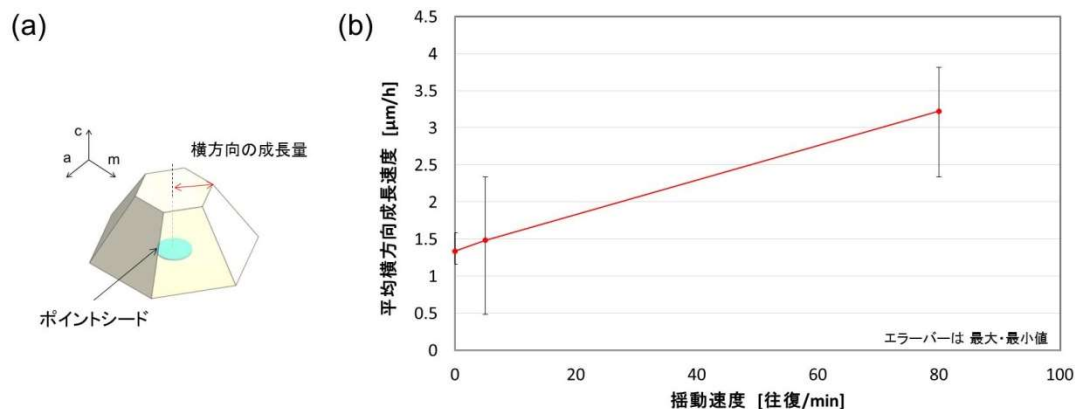


図 4.8 (a)結晶測定の様式図、及び(b)c 面の平均横方向成長速度と揺動速度の関係

平均横方向成長速度は図 4.8(a)に示すように、一つのグレインの c 面の面積から算出した。プロット点は A, B, C から 7 点ずつ測定した計 21 点の値の平均値である。エラーバーは最大最・小値である。図 4.8(b)から平均横方向成長速度は揺動速度と共に増加し、揺動 80 往復/min で最大 $3.2 \mu\text{m/h}$ であった。また最大の横方向成長速度は、A で $3.8 \mu\text{m/h}$ となった。

次にグレイン間のボイドの評価を行った。グレイン間のボイドはボイド率として、図 4.9(a)に示す赤色で表した c 面の間にできた隙間領域の面積比率で定義した。

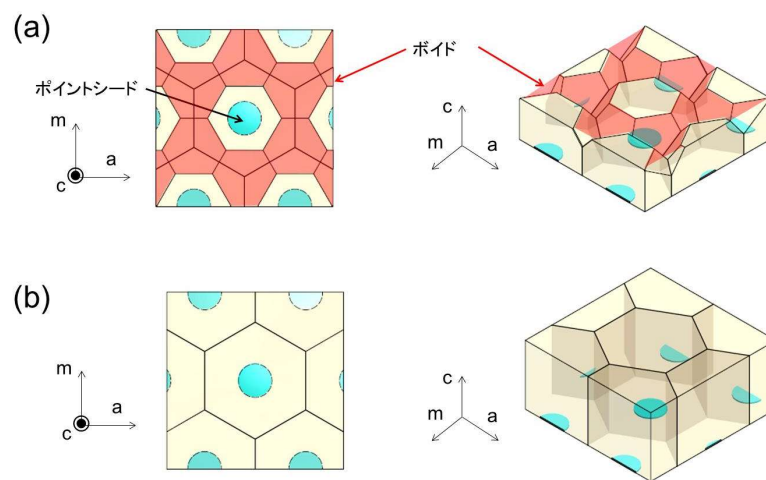


図 4.9 ボイド率の定義

(a) ボイドがある場合(ボイド率 $>0\%$) (b) ボイドが完全消失した場合(ボイド率 $=0\%$)

図 4.10 にボイド率と揺動速度の関係を表すグラフを示す。

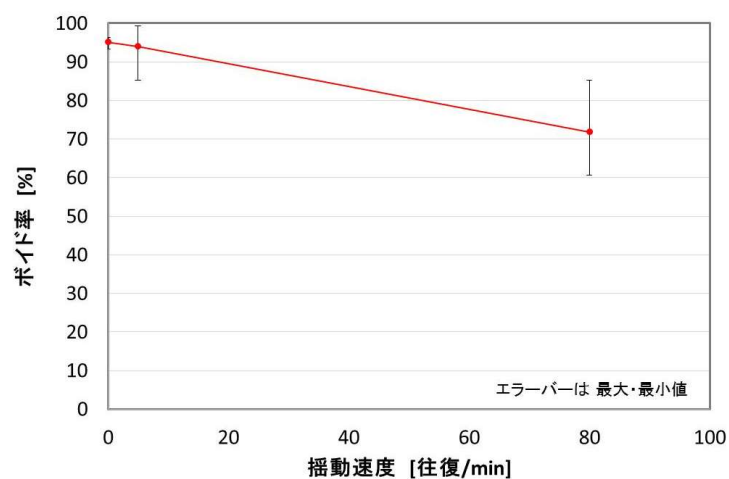


図 4.10 ボイド率と揺動速度の関係

図 4.10 から揺動速度の増加とともにボイド率は減少し、揺動 80 往復/min でボイド率は 72%

となった。

以上のことから揺動速度の増加により c 面の横方向成長速度が増加し、ボイドが低下することが明らかとなった。

4.3.3. モルフォロジーの育成時間による変化

先ほどの結果から、24 h の育成では、揺動 80 往復/min でボイドが最も減少することが分かった。ここでは育成時間によって結晶の表面モルフォロジーとボイドがどのように変化するかを調べ、長時間成長による平坦化を行った。

育成条件

育成条件を表 4.3 に示す。

表 4.3 育成条件

温度 [°C]	860
圧力 [MPa]	3.8
育成時間 [h]	5, 24, 48
Ga:Na	27 : 73
C [mol%]	0.5
攪拌	静置条件 揺動攪拌 80 往復/min

実験結果

図 4.11 に静置条件、および揺動 80 往復/min の各育成時間で成長した結晶の鳥瞰 SEM 像を示す。

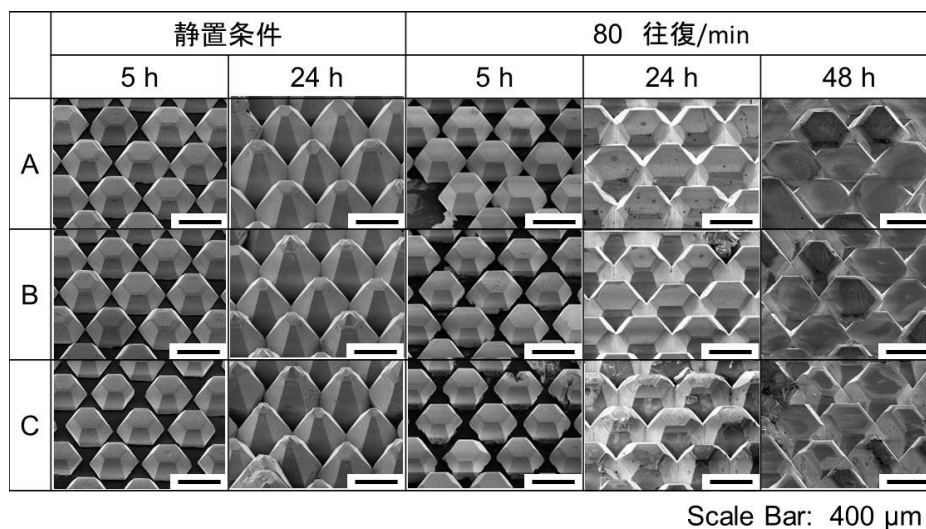


図 4.11 静置条件、および揺動 80 往復/min で成長した結晶の育成時間ごとの SEM 像

図 4.11 より、5 h の育成では静置条件と揺動 80 往復/min ではほとんど同じモルフォロジーで、c 面がやや広い六角錘台状結晶となった。しかし静置条件で成長した結晶は、育成が進行するとともに c 面の面積が小さい六角錘台状結晶となった。一方で、揺動 80 往復/min の攪拌条件で成長した結晶は、育成とともに c 面が拡大し、平坦化する傾向が見られ、48 h 育成では A の領域において c 面同士がつながり始めていた。c 面の面積には位置依存性が見られ、高液位領域ほど c 面が広く現れていた。

図 4.12 にボイド率と育成時間の関係を表すグラフを示す。プロット点は図と同様に A,B,C から 7 点ずつ測定した計 21 点の平均値で、エラーバーは A,B,C の平均値の最大・最小値である。

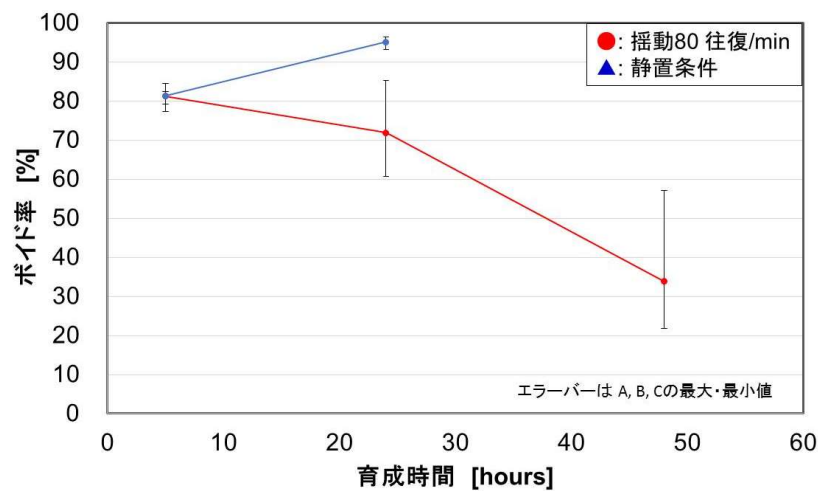


図 4.12 静置条件と揺動 80 往復/min のボイド率と育成時間の関係

図 4.11 で示したように 5 h で成長した結晶はほとんど同じ形状であったので、攪拌の有無にかかわらずボイド率はほぼ同じ値であった (82%)。静置条件で成長した結晶は、育成時間とともにボイド率が大きくなる傾向が見られ、24 h で育成した結晶のボイド率は 95%となった。これに対して揺動 80 往復/min で成長した結晶は、育成時間とともにボイド率が大幅に減少し、48 h で育成した結晶のボイド率は 34%となった。また A の領域では最小 21%のボイド率となった。しかしボイド率には位置依存性が見られ、高液位側でボイド率が低い傾向があり、高液位側と低液位側の差は育成時間とともに大きくなっていった。

上記の結果とは別に、揺動 80 往復/min、48 h で成長した結晶の A の領域よりもさらに気液界面に近い領域では、図 4.13 に示すように c 面同士が完全に結合してボイドがほぼ消失している領域が存在した。

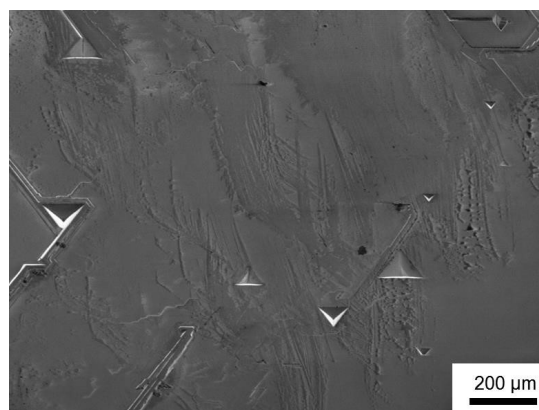


図 4.13 ボイドがほぼ消失した領域の SEM 像

以上の結果から、静置条件では育成に伴いボイドが大きくなるのに対し、揺動 80 往復/min では育成に伴いボイドが減少し、c 面が広くなることが明らかとなった。また揺動 80 往復/min、48 h 育成で、ほぼボイドが消失した平坦な c 面が現れていた。このことは結合成長法で、{10-11}面主体の成長から平坦な c 面主体の成長へモルフォロジー制御が可能であることを示している。

4.3.4. 結晶評価

平坦化の最も進んだ揺動 80 往復/min、48 h で成長した結晶の評価を行った。はじめに XRC を用いた結晶性の評価を行った。ボイドが多い領域とボイドがほぼ消失した領域で、(0002)面の XRC をそれぞれ 1 点ずつ測定した。

表 4.4 に X 線回折装置（Rigaku、Smart lab）による XRC の測定条件を示す。

表 4.4 XRC の測定条件

X 線源	Cu K α
加速電圧 [kV]	30
加速電流 [mA]	40
モノクロメーター	Ge(220) $\times$ 2
スポットサイズ [mm $\times$ mm]	1.3 $\times$ 1.6

図 4.14 に結晶のボイドが多い領域とボイドがほぼ消失した領域の XRC と XRC の半値幅 (FWHM) を示す。

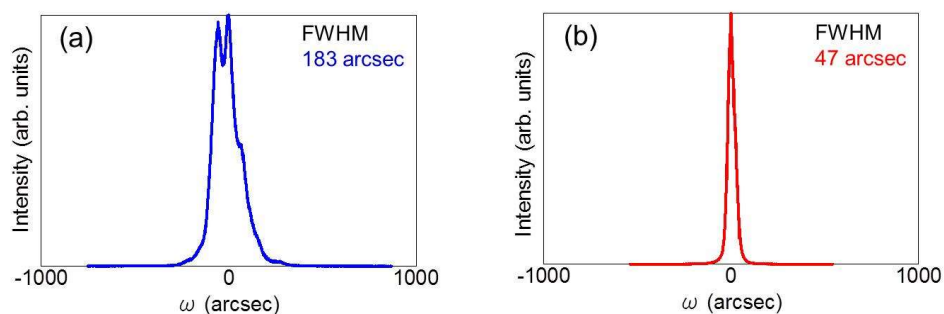


図 4.14 揺動 80 往復/min、48 h 育成した結晶の(0002)面の XRC と XRC-FWHM

(a) ボイドが多い領域の XRC (b) ボイドのほぼ消失した領域の XRC

図 4.14 から、ボイドが多い領域の XRC-FWHM は 183 arcsec と大きく、ピークもスプリットしていた。一方、ボイドのほぼ消失した領域の XRC はシングルピークであり、XRC-FWHM は 47 arcsec とボイドの多い領域と比較して高い結晶性を示していた。c 面平坦化により結晶性が改善した要因の一つとして、c 面成長時にオーバーグロースが繰り返されることで、グレイン間の配向のずれが消失したと考えられる。このことは今西らの結果[2]と一致している。

次に、転位密度を評価するためにアルカリエッチング[8]を行った。転位はエッチングによってピットとして現れるため、ピットを数えることで転位密度を調べることができる。エッチングは表 4.5 に示した条件で行った。

表 4.5 エッチング条件

エッチャント	KOH-NaOH 融液
温度 [°C]	450
エッチング時間 [min]	10
坩堝	Ni

図 4.15 にエッチングした結晶表面の SEM 像を示す。

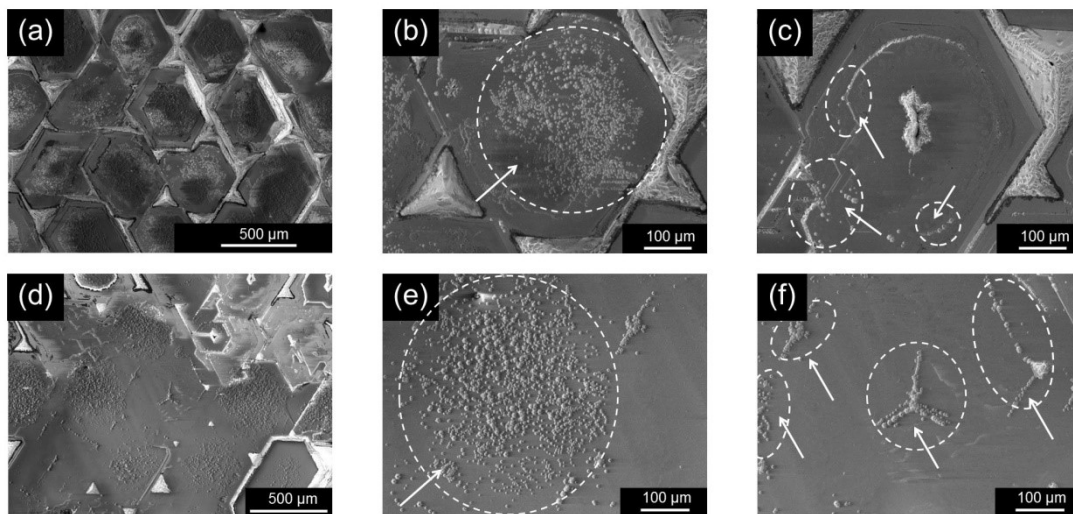


図 4.15 エッチングした結晶表面の SEM 像

- (a) ボイドが多い領域の低倍率像 (b), (c) ボイドが多い領域の高倍率像
(d) ボイドが少ない領域の低倍率像 (e), (f) ボイドが少ない領域の高倍率像

エッチングしたボイドが多い領域（図 4.15(a)-(c)）では、ほとんどのグレインの c 面(ポイントシードの直上)に無数のピットが見られた（図 4.15 中白矢印の領域）。一部の c 面は図 4.15(c)に示すように比較的ピットが少なかったが、c 面中央にボイドが見られた。高転位領域の転位密度は $\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ と非常に多く、低転位領域ではおよそ $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ と比較的少ないが、今出らが報告した結合結晶の転位密度 (10^2 cm^{-2}) [1]より多かった。ボイドがほぼ消失した領域においても、図 4.15(e)のように無数のピットが見られる領域と、図 4.15(f)のようにピットが比較的少ない領域が存在したが、高転位領域のほうが面内には多く存在した。高転位領域の転位密度はおよそ $\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 、転位の少ない領域で $5 \times 10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。

ボイドが少ない領域の転位の伝播と c 面の変化を調べるために断面の CL 評価を行った。図 4.16 に断面 CL 像（測定条件：表 3.6）を示す。

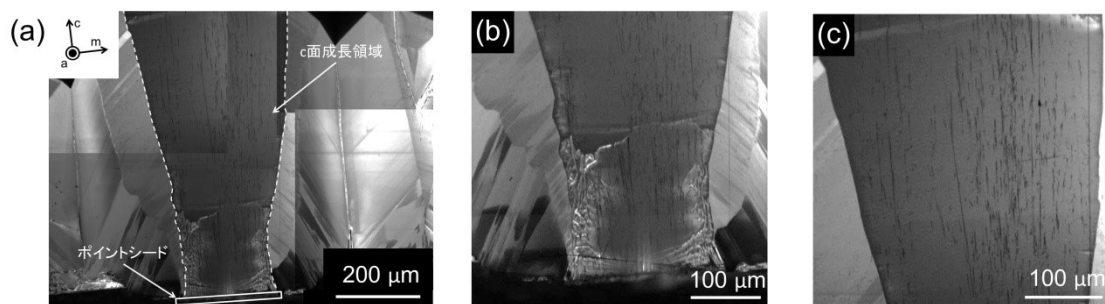


図 4.16 成長初期の結晶断面 CL 像

- (a) 低倍率像 (b) 種結晶付近の高倍率像 (c) 種結晶から 400μm 付近の高倍率像

図 4.16(a)に示すように、各ポイントシードから成長した c 面は、成長初期には成長に伴いほぼ一定の成長速度で広がっていることが分かった。また転位（暗線）は図 4.16(b)、(c)に示すように種結晶からそのまま $+c$ 方向に伝播していることが確認できた。

図 4.17 にボイドが消失した領域の表面付近での断面 CL 像（測定条件：表 3.6）を示す。

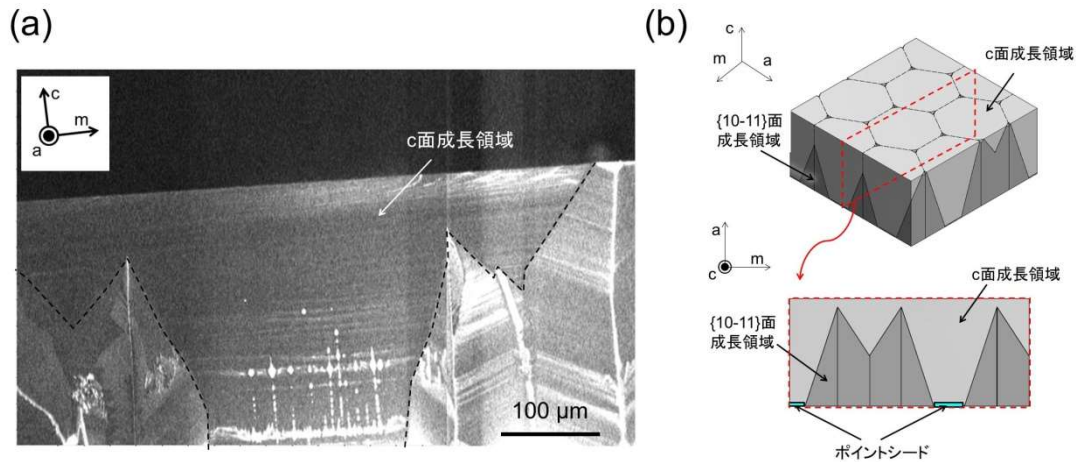


図 4.17 (a)ボイドが消失した領域の表面付近の断面 CL 像と(b)断面全体の模式図

図 4.17(a)から c 面領域は育成後期に大きく拡大して、 c 面同士で合体していることが分かった。これはボイドが浅くなったことで、原料の窒素が攪拌によってより届きやすくなったためと考えられる。図 4.17(a)の c 面の転位密度は $\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ と多かった。これは図 4.16 と同様に種結晶から転位がそのまま伝播した結果であると考えられる。

4.3.5. 可視化実験

本章の揺動攪拌によって、 c 面を広くするモルフォロジー制御が可能であることが示された。各グレインの横方向成長速度が増加していることから、グレイン間の隙間への窒素供給が促進されたためと考えられる。ここでは可視化実験によって、揺動攪拌によるフラックス組成均一化の効果を調べた。可視化実験は前章と同様に実寸大の模型とヨードハイポ法を用いて、静置条件、揺動 5 往復/min、揺動 80 往復/min について実施した。

図 4.18 に各揺動条件での脱色の時間変化を示す。

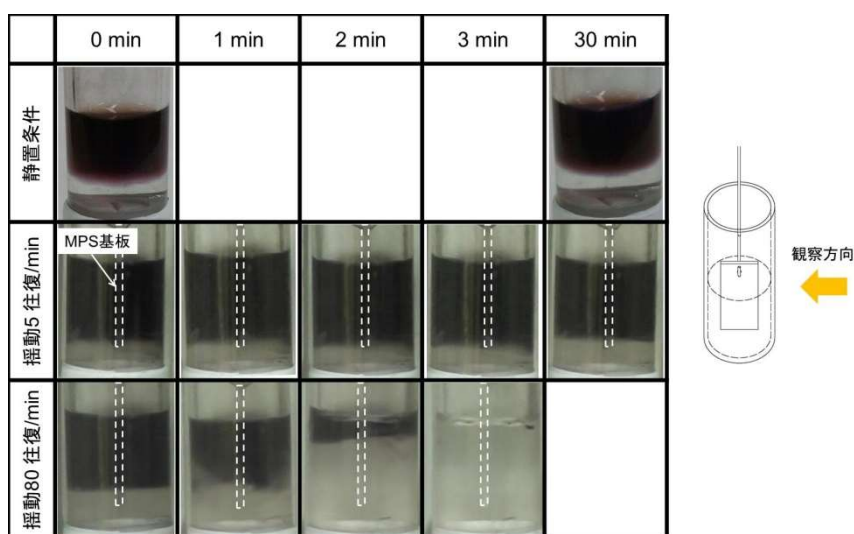


図 4.18 各揺動条件での脱色の様子

静置条件では、チオ硫酸ナトリウム溶液と反応して脱色した領域と、着色したままの領域が分離した状態で変化がなかった。揺動 5 往復/min は静置条件と同様に液が分離したまま変化が見られなかった。これらに対して揺動 80 往復/min では脱色が圧倒的に速く進むことが明らかとなった。

揺動 80 往復/min の場合の基板周辺を詳しく観察したところ、図 4.19 に示すように揺動によって基板が揺れ、基板の表面付近に気液界面から坩堝底へ向かう流れができており、様子が確認された。

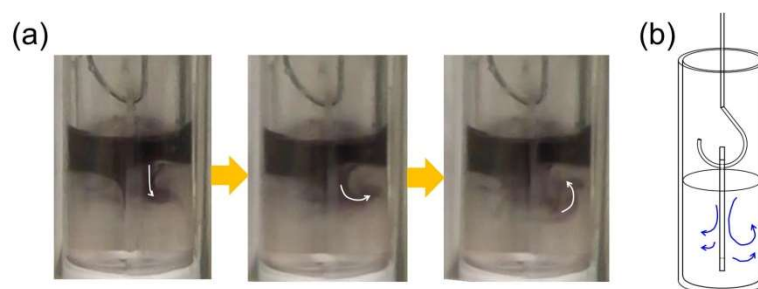


図 4.19 揺動 80 往復/min で出来る流れの様子と模式図

(a) 揺動で出来る流れ (b) 揺動で出来る流れの模式図

このことから、実際の揺動においても同様な流れができており、可能性が考えられる。

4.3.6. 考察

本節で用いた揺動攪拌は、MPS 上に成長する結晶の各グレインの横方向成長を促進することで、{10-11}面主体の表面モルフォロジーから c 面主体の表面モルフォロジーへ変化さ

せ、ボイドが低減することが分かった。

通常の静置条件での MPS 基板の育成では、基板表面は{10-11}面で構成された六角錘台状のグレインで覆われる。これは構造的に六角錘台状のグレインの間にできるボイドが淀みになりやすく、原料が供給されにくくなること、そしてグレインの頂点がベルグ効果で相対的に c 方向成長速度が速くなるためと考えられる (図 4.20(a))。

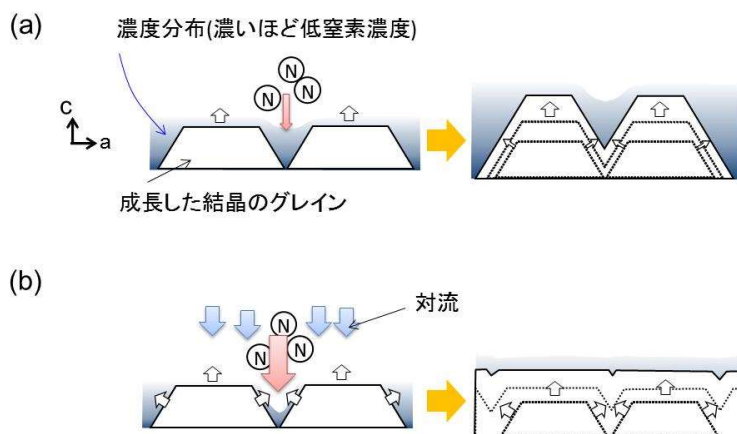


図 4.20 MPS 基板付近の窒素濃度分布と成長の模式図

(a) 攪拌を行わない場合 (b) 攪拌を行った場合

一方攪拌を行った場合、揺動速度の増加に伴い横方向性成長速度が増加し、ボイド率が減少していた。本節の可視化実験では揺動 5 往復/min の攪拌と静置条件の差は見られなかったが、揺動 80 往復/min では大幅に均一化の時間が短くなっていた。前章の結果と合わせて考えると、揺動攪拌によって Ga-Na 融液内の窒素濃度は均一化の方向に進み、揺動速度の増加で促進され则认为られる。溶液内の均一化が進むことで MPS 基板付近の窒素濃度が上昇し、過飽和度が上昇する则认为られる。さらに攪拌を行った場合は対流が生じているため、図 4.20(b)に示すように対流によってボイドへの窒素の輸送が増加して、ボイド領域の過飽和度は高くなっていると认为られる。Na フラックス法では過飽和が高くなると横方向の成長が優先的になることが報告[6]されていることから、各グレインの横方向成長が促進され横方向成長速度が増加する则认为られる (図 4.20(b))。これらの理由により、攪拌を行った場合、揺動速度とともにグレインの横方向成長速度が増加してボイド率が減少したと认为られる。

揺動 80 往復/min で長時間育成を行った場合、ボイド率は育成が進むに従って減少していく傾向があった。一方、基板の位置に依存したボイド率のバラツキが拡大傾向にあった。ボイド率の減少幅の増加は、ボイドが浅くなるにつれて窒素供給量が増えたためと认为られる。育成に伴うボイド率のバラツキの理由として、2つの要因が认为られる。1つは原料の窒素が気液界面から溶解込むことによってできる供給量の深さ方向の分布である。もう 1

つは基板付近の流れの方向と流速の分布である。可視化実験の結果から、基板表面で気液界面から坩堝底へ向かう流れができていて、気液界面付近で原料供給が多く流速も速いため、より効率よくボイド部分に原料が行き渡ると考えられる。これらの理由のため、気液界面側でより平坦化が進みボイドが減少していたと考えられる。またこれらの分布は、本章の攪拌機構の構造に起因するため、位置のバラツキは育成時間が長くなることで拡大されてしまったと考えられる。

揺動 80 往復/min でボイドが大幅に減少した結晶には多くの転位が見られた。これは断面 CL の評価結果から、ポイントシードの転位が結晶表面まで伝播しているためである。今西らの結果から、メサ型ポイントシードの転位を減少させるためには、成長中にグレインの c 面を 1 度消失させる必要がある[9]。ボイドが減少して平坦化した結晶では、各グレインの c 面は消失せずに広がっていたため、種結晶の転位がそのまま残り、先に示したように平坦部の転位密度は $10^4 \sim 10^7 \text{ cm}^2$ と、今出らの報告[1]よりも高い値になったと考えられる。低転位化と c 面による平坦化を両立させるためには、今西らが提案[3]したように、成長初期に c 面の消失させる制御（図 4.21(a)）と後期に c 面を広げる制御（図 4.21(b)）の 2 つの制御を順に行う必要がある。

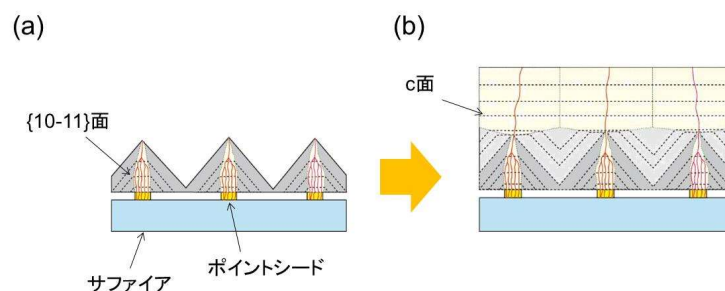


図 4.21 低転位化と平坦化の 2 つのモルフォロジー制御
(a) c 面の消失させる制御 (b) c 面を広げる制御

4.4. 今後の展望

本章の結果から、結合成長法では成長した各グレイン間への原料供給を促進し、横方向成長速度を向上させることでモルフォロジー制御が可能であり、平坦な結合結晶が作製できる可能性が示された。しかし攪拌機構の問題や、モルフォロジー制御の方法の問題でボイド率の分布や、高転位密度などの問題が新たに分かった。

最近我々は、本章の結果をもとに成長したグレイン間への原料供給をさらに向上させ、面内の分布ができにくいた新たな手法によって、c 面を消失させる制御と c 面を広げる制御の 2 つ制御を行い、図 4.22 に示す全面ボイドのない高品質結晶（転位密度 $10^3 \sim 10^5 \text{ cm}^2$ 、曲率半径 80 m）を実現した[10]。

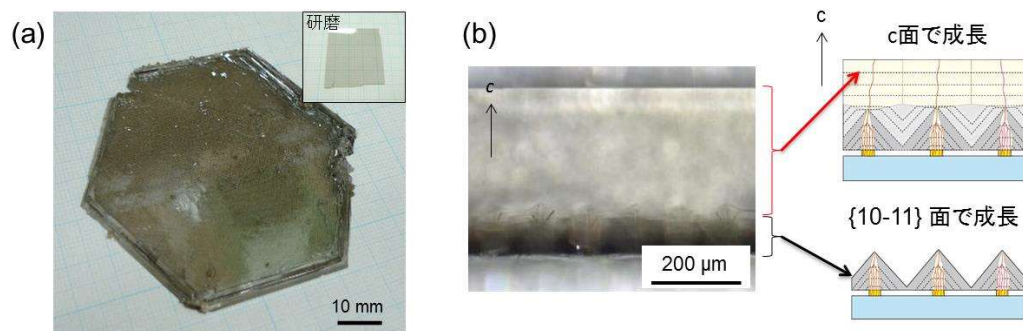


図 4.22 新手法で育成したボイドのない結晶写真
(a) 結晶写真と加工後の写真 (b) 断面顕微鏡写真と成長の模式図

全面ボイドのない平坦な c 面成長を実現しているため、HVPE 法や Na フラックス法のバルク育成用の種結晶として期待されている。

4.5. まとめ

本章では揺動攪拌によって、結晶で原料の届きにくいグレイン間の隙間への原料輸送を強化することで、横方向成長を促進しボイドの低減と平坦化（c 面化）を試みた。その結果以下のことが明らかとなった。

1、GaN テンプレートの育成で 3 次元成長する条件において、揺動攪拌によって、表面モルフォロジーを変化させ平坦化させることが可能であることが明らかとなった。

2、攪拌速度の増加で MPS 基板上的各グレインの横方向成長速度が速くなり、c 面が広く現れてボイドが減少することが明らかとなった。

3、静置条件で育成した結晶は育成とともに c 面が小さくなり、結合界面のボイドが拡大していたのに対して、揺動攪拌を用いた育成（揺動 80 往復/min、48 h 育成）では、育成とともに c 面が大きくなり結合界面のボイドが減少することが明らかとなった。さらに揺動を行った結晶の一部にはボイドがほぼ消失した領域が存在していた。しかしボイドの減少程度には基板上で不均一があった。

4、可視化実験の結果から、揺動 80 往復/min の攪拌は他の条件より圧倒的に速く液の均一化を促進することが分かった。しかし基板付近で気液界面から坩堝底へ向かう流れができており、この流れがボイドのバラツキの原因であると予想される。

5、揺動 80 往復/min、48 h 育成した結晶のボイドがほぼ消失した領域を評価したところ、転位密度が $\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ と高転位密度であった。断面 CL の評価結果から、c 面が拡大しながら成長しており、種結晶から転位が伝播していることが明らかになった。そのため、転位収束過程とボイドを低減し平坦化する過程 2 つの工程が必要であることが分かった。

6、本章の結果をもとに成長したグレイン間への原料供給をさらに向上させ、面内の分布ができにくいた新たな手法によって、c面を消失させる制御とc面を広げる制御の2つ制御が可能となった。これによって、全面ボイドのない高品質結晶（転位密度 $10^3 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 、曲率半径 80 m）を実現した。

参考文献

- [1] 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) 35503.
- [2] M. Imanishi, M. Kosuke, I. Hiroki, T. Hideo, T. Yuma, M. Daisuke, M. Mihoko, I. Mamoru, Y. Masashi, and M. Yusuke, *Appl. Phys. Express* **5** (2012) 95501.
- [3] 今西正幸, Naフラックス結合成長法による低転位窒化ガリウム結晶作製技術, 大阪学大学, 博士論文, (2016).
- [4] M. Imade, Y. Hirabayashi, N. Miyoshi, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki, and Y. Mori, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 2346.
- [5] M. Kawahara, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, S. Yanagisawa, and Y. Morikawa, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 66106.
- [6] H. Yamane, M. Aoki, T. Yamada, M. Shimada, H. Goto, T. Goto, H. Makino, T. Yao, S. Sarayama, H. Iwata, and F.J. DiSalvo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) 3157.
- [7] T. Sato, K. Nakamura, M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 105501.
- [8] J.L. Weyher, S. Lazar, L. Macht, Z. Liliental-Weber, R.J. Molnar, S. Müller, V.G.M. Sivel, G. Nowak, and I. Grzegory, *J. Cryst. Growth* **305** (2007) 384.
- [9] M. Imanishi, Y. Todoroki, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori, *J. Cryst. Growth* **427** (2015) 87.
- [10] M. Imanishi, T. Yoshida, T. Kitamura, M. Shibata, K. Murakami, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Tsusaka, J. Matsui, and Y. Mori, *Cryst. Growth Des.* **submitted**.

第5章 メタンを用いた多結晶抑制効果と高速成長

5.1. はじめに

前章では攪拌によって成長速度を向上し、ポイントシード法では cm サイズのバルク結晶が実現でき、結合成長法ではボイド低減に成功したが、大口径バルク結晶を育成するためにはさらなる成長速度の向上が必要である。攪拌以外で成長速度を向上させるためには高過飽和条件（高圧窒素環境）で育成することが有利であるが、そのような条件では窒素濃度の高い気液界面で多結晶が発生し、シード上の成長速度が低下する問題がある。この問題に対して我々は、グラファイトを Ga-Na 融液に添加することで多結晶の抑制に成功し、シード上の成長速度が増加することを実証した[1,2]。グラファイトの効果については、河村らがフラックス中で C-N を形成することが多結晶生成抑制に重要であることを第一原理計算を用いて示した[3-5]。しかしながら、さらなる高速成長を目指して窒素圧力を上昇させると気液界面での多結晶生成が再び問題となる。この原因は、従来のグラファイト添加系では、炭素濃度が坩堝底で高く、気液界面で低いと考えられ、気液界面の窒素濃度が高い高圧窒素環境では C-N に比べて窒素が過剰になり、多結晶が発生すると考えられる。

そこで、本章では炭素をメタンガスで供給することで気液界面の炭素濃度、つまり C-N 濃度を上昇させることで多結晶の抑制効果向上と高過飽和条件での高速成長を目指した。

5.2. メタンによる多結晶抑制効果

始めに炭素源に対する多結晶抑制効果とその添加量の依存性を調べた。本節では炭素なし、グラファイト、メタンについて実験を行った。

5.2.1. メタン添加の装置構成

図 5.1、5.2 に実験の装置構成と炭素源ごとの添加方法を表す模式図をそれぞれ示す。

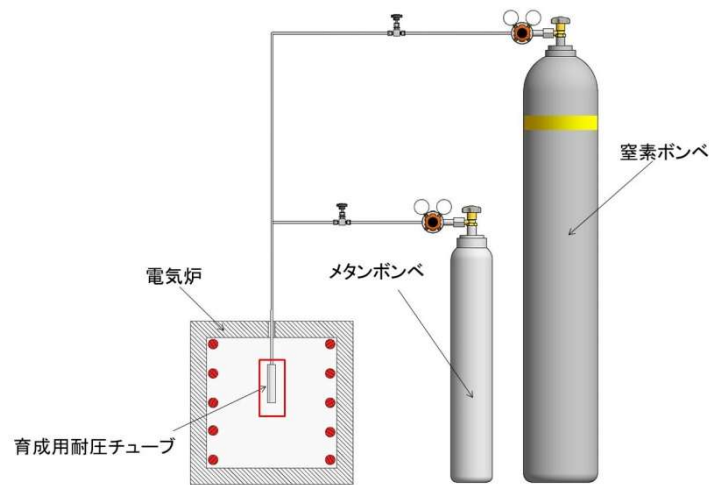


図 5.1 メタン添加系の装置構成の模式図

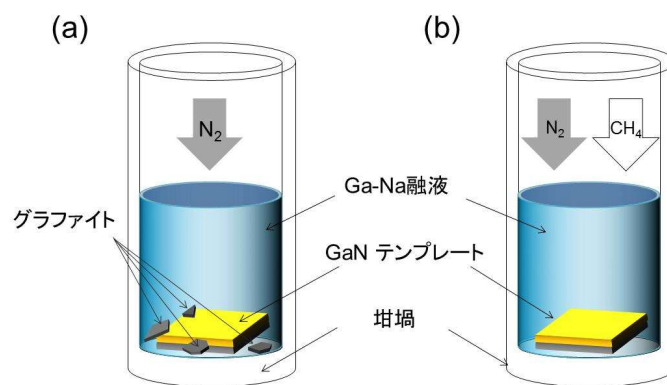


図 5.2 炭素源ごとの添加方法

(a) グラファイト添加系 (b) メタン添加系

種基板はサファイア基板上有機金属気相成長法（MOCVD）で作製した c 面 GaN 薄膜を使用した。また種基板はおよそ 10×10 mm 角に切り出したものを使用した。

5.2.2. メタン添加の多結晶抑制効果

育成条件

表 5.1 に育成条件を示す。本節では多結晶の抑制効果を調べるため、敢えて多結晶が晶出しやすい高過飽和（高圧）条件で育成を行った。

表 5.1 育成条件

炭素源	グラファイト	メタン
温度 [°C]	850	850
圧力 [MPa]	4.5	4.5
育成時間 [h]	48	48
Ga:Na	27 : 73	27 : 73
グラファイト[mol%]	0.5, 1.0	0
メタン分圧 [MPa]	0	0.05 - 0.15

実験で使用した坩堝サイズは $\phi 17$ mm 高さ 25 mm のアルミナ坩堝（純度 4N）である。メタンガスは耐圧チューブを十分に真空引きした後、室温で 0.05～0.15 MPa 充填した。その後、窒素をおよそ 1 MPa 充填し、昇温後にチューブ圧力が設定値の 4.5 MPa になるように窒素ガスを再充填した。

実験結果

図 5.3、5.4 に育成後の気液界面の写真と育成した結晶の SEM 像をそれぞれ示す。

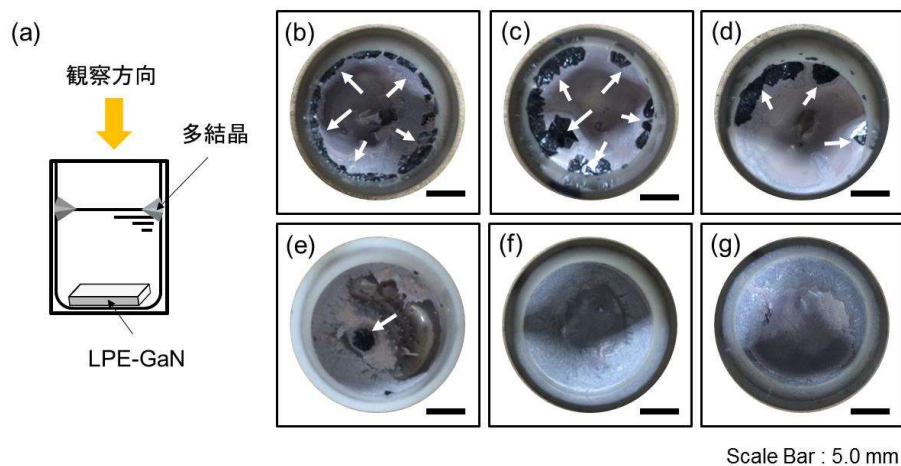


図 5.3 育成後の気液界面写真

- (a) 観察の模式図 (b) 炭素無添加 (c) グラファイト 0.5 mol%
 (d) グラファイト 1.0 mol% (e) メタン分圧 0.05 MPa (f) メタン分圧 0.10 MPa
 (g) メタン分圧 0.15 MPa

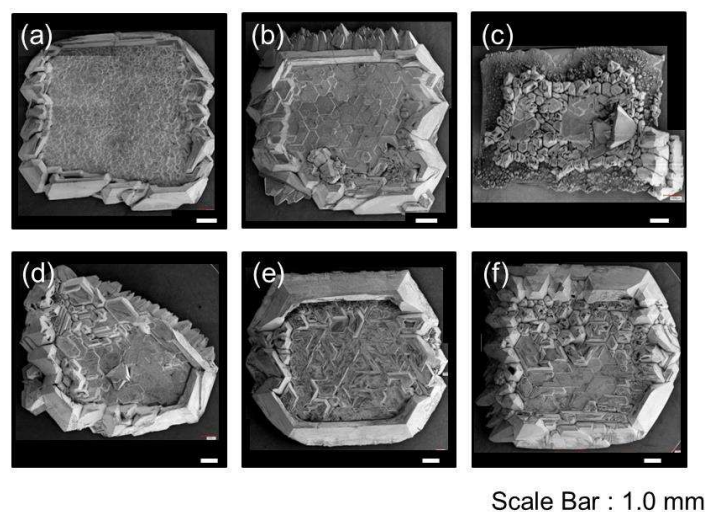


図 5.4 育成した結晶の SEM 像

(a) 炭素無添加 (b) グラファイト 0.5 mol% (c) グラファイト 1.0 mol%
(d) メタン分圧 0.05 MPa (e) メタン分圧 0.10 MPa (f) メタン分圧 0.15 MPa

図 5.3 より炭素無添加ではサイズの小さい多結晶が気液界面の坩堝壁に大量に発生していた。グラファイト添加では、炭素無添加に比べて気液界面に発生した多結晶の数は減っていたが、多結晶のサイズは大きくなっていた。またグラファイト添加量 1.0 mol%と増えた場合でも多結晶が発生していた。一方メタン添加の場合では、メタン分圧 0.05 MPa で気液界面に多結晶が僅かに発生していたが、メタン分圧 0.1 MPa 以上では気液界面に多結晶の発生は見られなくなった。

図 5.4 より育成した結晶の表面モルフォロジーは、グラファイト添加の場合、0.5 mol%で得られた結晶は平坦で、無添加系で得られた結晶と大きな違いは見られなかったが、1.0 mol%では種基板の外周部の成長がほとんどなく、一部種結晶の溶解が見られた。また結晶全体がモザイク状の 3 次元成長となっていた。これに対してメタン添加の場合では、メタン分圧 0.15 MPa で結晶の一部がやや 3 次元成長していたが、メタン分圧による差はほとんど見られず、グラファイト添加 0.5 mol%と同様の平坦な表面モルフォロジーであった。

図 5.5 に LPE 収率と多結晶収率のグラファイト添加量とメタン分圧の関係を表すグラフを示す。

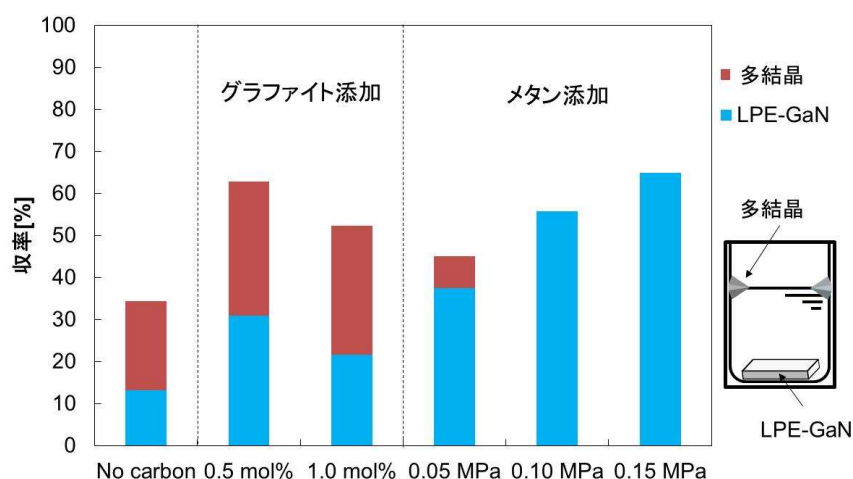


図 5.5 各炭素源の添加量と収率の関係

図 5.5 より、無添加の場合の LPE 収率と多結晶収率はそれぞれ 13%、21%であった。これに対してグラファイト添加の場合、多結晶収率はグラファイト添加量 0.5 mol%、1.0 mol%でそれぞれ 32%、31%と、無添加にくらべて増加しており、添加量による差はほぼ見られなかった。また LPE 収率は 0.5 mol%で 31%、1.0 mol%で 22%となり、いずれも無添加よりも全収率は増加していた。しかしグラファイト添加量が増えることで LPE 収率は減少していた。過去に報告した結晶収率の炭素添加量依存性の結果[1]は低压窒素条件であり、そのような条件ではグラファイト添加により多結晶生成が抑制され、成長速度が増加することが確認された。しかし本節の実験より、高压条件ではグラファイトによる多結晶抑制効果は限定的であることが分かった。一方、図 5.5 のメタン添加の場合に示すように、メタンを添加した場合は、多結晶収率はメタン分圧 0.05 MPa で約 7%、メタン分圧 0.1、0.15 MPa では 0%とグラファイト添加系に比べて多結晶の発生は大幅に抑制された。メタン分圧 0.05 MPa のとき、チューブ内のメタンがすべて炭素として Ga-Na 融液内に添加された場合、炭素濃度はおよそ 0.6 mol%となる。これはグラファイト添加 0.5 mol%と同程度の炭素量であることから、メタンはグラファイトよりも同じ炭素量で高い多結晶抑制効果を有していると考えられる。本節で行った実験のメタン分圧の範囲では、LPE 収率は分圧が増加するにつれ増加し、0.15 MPa では約 65%とグラファイト添加量 0.5 mol%の 2 倍以上の収率を実現した。

育成した結晶の結晶性を評価するために結晶表面の XRC の測定（測定条件：表 4.5）を行った。図 5.6 にグラファイト添加とメタン添加で育成した結晶の as-grown 表面の XRC を示す。

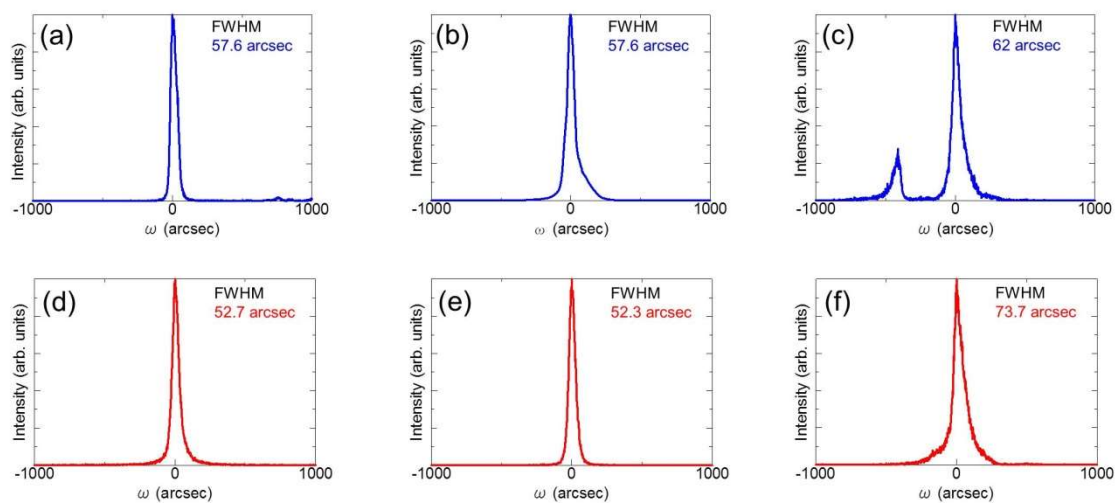


図 5.6 育成した結晶の as-grown 表面の XRC

(a) 炭素無添加 (b) グラファイト 0.5 mol% (c) グラファイト 1.0 mol%
(d) メタン分圧 0.05 MPa (e) メタン分圧 0.1 MPa (f) メタン分圧 0.15 MPa

図 5.6 から、炭素無添加、グラファイト添加量 0.5 mol% はシングルピークであったが、グラファイト添加量 1.0 mol% ではピークのスプリットが見られた。メタン添加で育成した結晶はすべてシングルピークであった。メタン分圧 0.15 MPa でやや XRC-FWHM が大きくなっていたが、炭素無添加、グラファイト添加と同等の結晶性を有していた。

図 5.7 に育成した結晶の XRC-FWHM とグラファイト添加量、メタン分圧との関係を表すグラフを示す。XRC-FWHM の値は各結晶につき無作為に 3、4 点測定した平均である。エラーバーは最大・最小である。

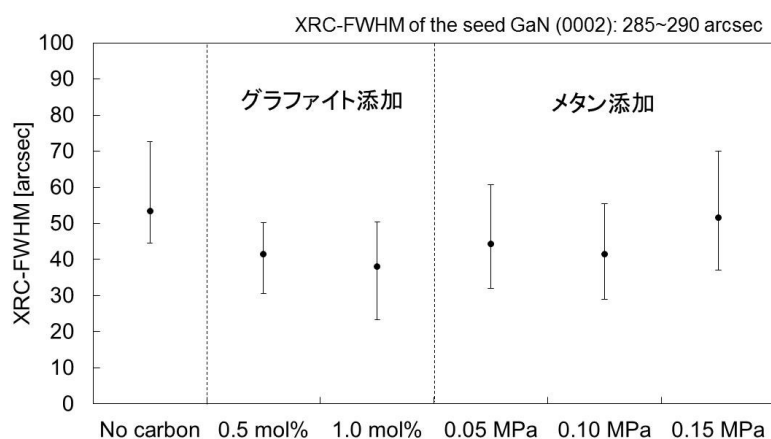


図 5.7 各炭素源の添加量と XRC-FWHM の関係

図 5.7 より育成した結晶の XRC-FWHM は炭素源、添加量によらず 50 arcsec 前後で、メタン添加系で育成した結晶には、メタン添加による結晶性の低下は見られなかった。

グラファイト添加 1.0 mol%とメタン分圧 0.15 MPa で育成した結晶について、結晶中に取り込まれた炭素量を二次イオン質量分析法 (SIMS) で測定した結果を図 5.8 に示す。

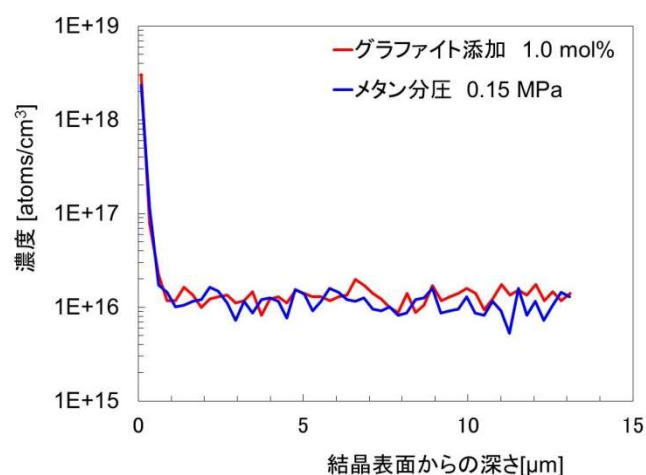


図 5.8 炭素源と育成した結晶中の炭素量の関係

図 5.8 から結晶内部の炭素量は、グラファイト添加とメタン添加の両結晶ともに 1×10^{16} atoms/cm³ 程度であり、また SIMS の炭素の検出限界値は約 1×10^{16} atoms/cm³ であることから、取り込まれた炭素量は炭素源によらず検出限界以下であることが明らかとなった。

5.2.3. メタン添加による高速成長

前節ではメタン添加によって、従来のグラファイト添加では多結晶を抑制できなかった高過飽和（高圧）条件で多結晶抑制が可能であることが示された。ここではさらに高過飽和（高圧）条件で育成を行い、高速成長を試みた。

育成条件

表 5.2 に育成条件を示す。比較のため、グラファイト添加の育成も並行して行った。

表 5.2 育成条件

炭素源	グラファイト	メタン
温度 [°C]	850	850
圧力 [MPa]	3 - 5	4.5 - 6
育成時間 [h]	48	48
Ga:Na	27 : 73	27 : 73
グラファイト [mol%]	0.5	0
メタン分圧 [MPa]	0	0.15

実験結果

図 5.9 に炭素源ごとの、育成圧力と c 方向成長速度および多結晶収率の関係を表すグラフを示す。

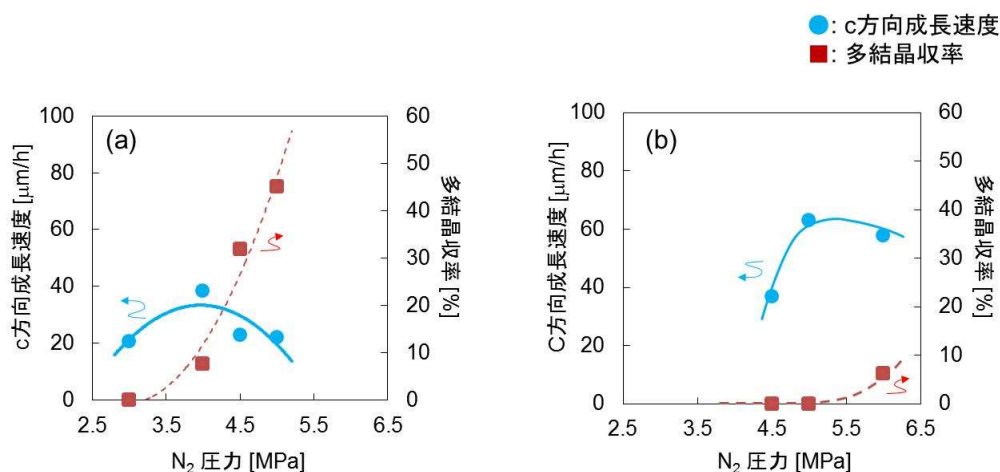


図 5.9 各炭素源の育成圧力と c 方向成長速度および多結晶収率の関係

(a) グラファイト添加系 (b) メタン添加系

グラファイト添加の場合（図 5.9(a)）では、c 方向成長速度は育成圧力に対して極大を持っており、4 MPa で最大値（38 μm/h）となった。しかしこのとき多結晶が約 8%発生していた。多結晶収率は育成圧力が増加するに従い増加しており、4 MPa と 4.5 MPa の間で急激な増加が見られ、5 MPa で 45%となった。川村ら[2]により報告されているように、種結晶上の成長速度の低下は、原料である窒素が多結晶の成長に消費され、種結晶付近の窒素濃度が低下したためであると予測される。一方メタン添加の場合（図 5.9(b)）、c 方向成長速度はグラファイト添加と同様に育成圧力に対して極大を持つが、極大値で多結晶の発生は無く、約 63 μm/h と、グラファイト添加の 2 倍近い成長速度を実現した。この値は c 方向の成長速度としてはこれまでで最も速い値である。6.0 MPa では多結晶の発生が見られたが、6.2%とグラ

ファイト添加の場合と比べて非常に少ない値であった。以上の結果から高過飽和条件でメタン添加を行うことによって、多結晶の発生なく従来の成長速度を上回る高速成長が可能であることが分かった。

図 5.10 にグラファイト添加、メタン添加で育成した結晶の表面 SEM 像を示す。

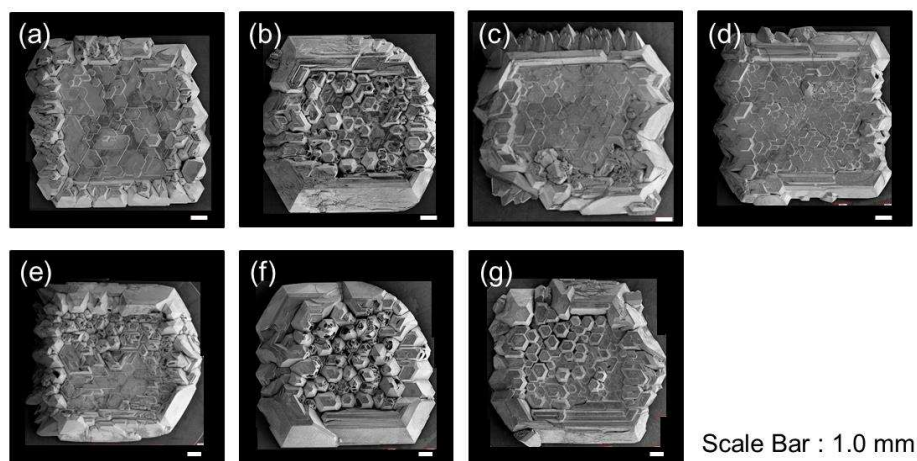


図 5.10 育成した結晶の SEM 像

(a) グラファイト添加 全圧 3.0 MPa (b) グラファイト添加 全圧 4.0 MPa (c) グラファイト添加 全圧 4.5 MPa (d) グラファイト添加 全圧 5.0 MPa (e) メタン添加全圧 4.5 MPa (f) メタン添加 全圧 5.0 MPa (g) メタン添加 全圧 6.0 MPa

図からグラファイト添加系の場合、成長速度が最大となった育成圧力 4.0 MPa の結晶（図 5.10(b)）のみ 3 次元成長となり、それ以外は平坦なモルフォロジーとなった。メタン添加系の場合では、育成圧力 4.5 MPa の結晶（図 5.10(e)）のみが平坦なモルフォロジーで、それ以外は 3 次元成長となっていた。3 次元成長となった育成圧力 5.0 MPa と 6.0 MPa では、成長速度が遅い 6.0 MPa の結晶（図 5.10(g)）の方が平坦性があった。

5.2.4. 考察

本節で行ったメタン添加では、グラファイト添加で多結晶発生を抑制できなかった高過飽和条件での多結晶抑制効果が見られた。また成長速度を増加させることができたことが分かった。

Na フラックス法における炭素の効果は、2 章で述べたように河村ら[3–5]により以下のように報告されている。第一原理計算の結果から、Ga-Na 融液中では C と N の結合が Ga と N の結合よりも安定である。つまり C の存在する Ga-Na 融液中では GaN が形成されにくい。これが炭素を添加したときに多結晶生成が抑制される理由と考えられている。しかしながら結晶表面においては C-N 結合が切れやすくなるため、C-N が N 供給の担い手となり LPE

成長が可能になると考えられている。またこのとき、C 原子が取り込まれるよりも N 原子が取り込まれる場合の方が安定であるため、C はほとんど結晶中に取り込まれないと考えられる。

従来のグラファイト添加ではグラファイトが Ga-Na 融液よりも比重が重いため (Ga-Na 融液の密度 1.37g/cm^3 、グラファイトの密度 2.26g/cm^3) 坩堝底部に沈んでいると考えられる。そのため、Ga-Na 融液中に溶解した炭素の濃度は底ほど高く、気液界面ほど低くなっていると予想される。このような炭素濃度分布が存在する環境では、低窒素圧力 (4 MPa 以下) であれば気液界面の窒素は C と結合ができるが、それよりも高い窒素圧力では、気液界面の窒素濃度が高くなり、C と結合できない余分な N が存在すると考えられる。これらの N が Ga と結びつき、多結晶が発生したと考えられる。

高濃度グラファイト添加した場合では、図 5.4(c)に示したように、各グレインが結合していないモザイク状の構造となっていた。これに加えて基板外周部に種結晶の溶解が見られた。C による GaN 成長阻害のメカニズムは分かっていないが、育成初期の未飽和状態で種結晶から溶けた N と種結晶付近に過剰に存在する C が反応して C-N を形成するため、種結晶の溶解が起こり、育成不良部ができるためと予想される。また高濃度グラファイト添加によって、無極性方向の成長が抑制されることは森下らにより報告[6]されており、モザイク構造はこの効果によるものと考えられる。図 5.6(c)で見られた XRC のピークのスプリットはこのモザイク構造の影響と考えられる。

一方で、メタンガスを用いた本章の実験では、気液界面の炭素濃度が従来のグラファイト添加系よりも高く、高過飽和 (高圧) 条件においても高濃度の N が C と結びついて C-N を形成できるため、多結晶 GaN が生成されなかったと考えられる。その後、気液界面で形成された高濃度の C-N は、消費されることなくシード表面に到達して成長に寄与したため、高い成長速度が実現したと思われる。

高速成長した結晶は炭素源によらず 3 次元成長がみられた (図 5.10)。また 3 次元成長は同一炭素源の場合、成長速度が大きいほど顕著であった。高速成長の条件は高圧条件であり、多結晶の発生がない状態では大きな過飽和度 (窒素濃度) の分布ができると考えられる。このため、過飽和度とその分布が大きかったと考えられる成長速度の大きかった条件では、成長初期の 3 次元成長 (第 2 章の 2.4 節参照) がベルグ効果で増幅されたことで、顕著な 3 次元成長になったと考えられる。この 3 次元成長は結晶付近の過飽和度 (窒素濃度) の分布が原因と予想されるため、第 4 章の 2 節と同様に攪拌によって改善が可能であると考えられる。

これまで述べてきたようにメタン添加では気液界面から炭素が溶け込むため炭素濃度が高いと考えられる。しかしながらメタンは図 5.11 [7]に示すように GaN の育成温度では分解する。さらにメタンは鉄やニッケルが触媒となるため、鉄、ニッケルを多く含む耐圧チューブによっても分解が促進される[7-11]。メタンが分解してできた水素が育成に与える影響は不明であり、これまでの実験では、メタン由来の炭素の効果と水素の効果の切り分けが

できていない。メタン由来の水素が多結晶の抑制効果を有する可能性もあるため、より詳しい調査が必要である。また、分解してできた炭素がどのように Ga-Na 融液中に取り込まれているかも不明であるため、こちらも調査が必要である。

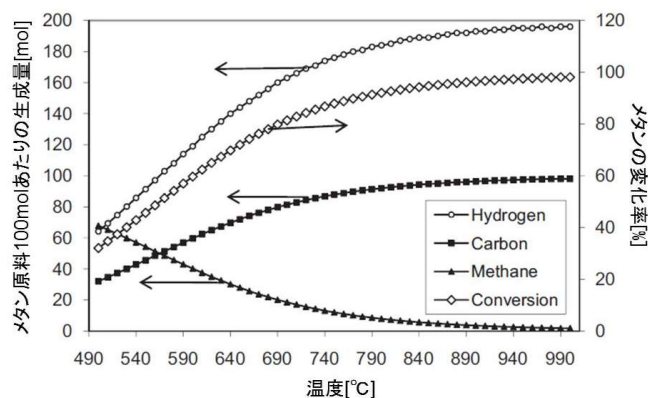


図 5.11 メタンの分解と温度の関係[7]

5.3. 水素の効果および炭素輸送の調査

5.3.1. 水素添加

前節においてメタン添加系では育成中にメタンが分解されている可能性が示された。メタンの分解で水素が発生するが、水素が育成に与える影響は不明である。本節では初めに水素の影響を調査した。

育成条件

図 5.12 に水素添加系の装置構成を示す。

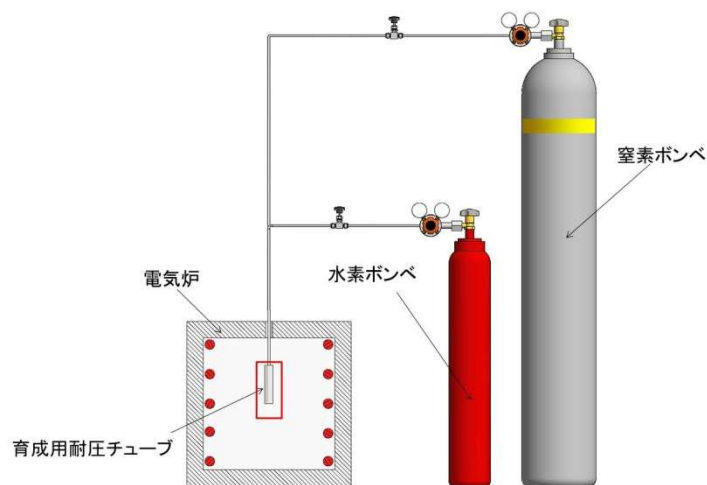


図 5.12 水素添加系の装置構成の模式図

表 5.3 に育成条件を示す。水素による多結晶抑制効果を調査するため、グラファイトおよびメタンの添加は行わなかった。

表 5.3 育成条件

温度 [°C]	850
圧力 [MPa]	3.5
育成時間 [h]	48
Ga:Na	27 : 73
C [mol%]	0
水素 [MPa]	0, 0.2

水素を mol%に変換した場合、2.4 mol%となり、前節のメタン分圧 0.1 MPa が分解してできる水素と同程度の量となる。メタン分圧 0.1 MPa は 4.5 MPa で多結晶が発生していないため、本条件で水素無添加と同程度多結晶が発生していれば、水素に多結晶抑制効果はないと考えられる。

実験結果

図 5.13 に育成した結晶の LPE 収率と多結晶収率のグラフを示す。

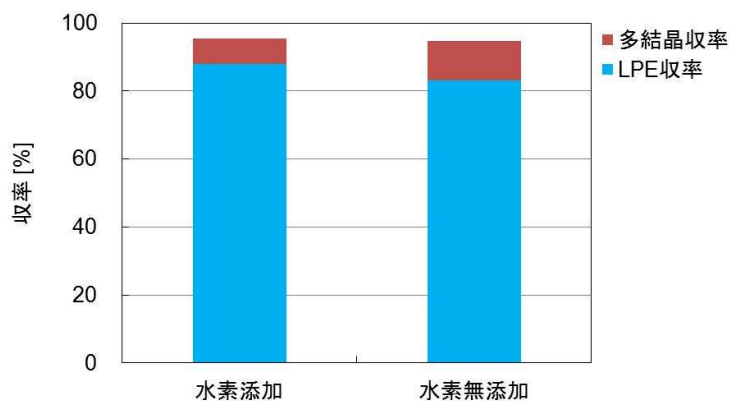


図 5.13 水素添加系の収率

図 5.13 から水素無添加、水素添加ともに多結晶が発生しており、やや水素添加が少ないがほぼ同程度の多結晶収率であった。また LPE 収率も同程度であった。

図 5.14、5.15 に結晶の写真と表面の微分干渉顕微鏡写真をそれぞれ示す。

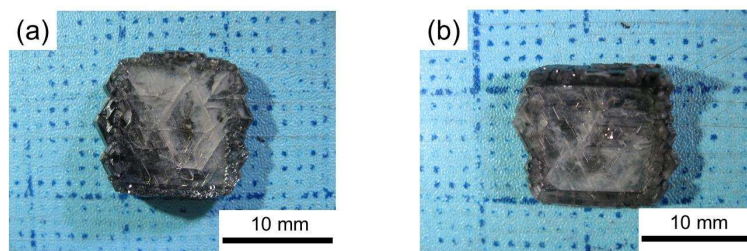


図 5.13 水素添加で育成した結晶の写真

(a) 水素添加 (b) 水素添加無し

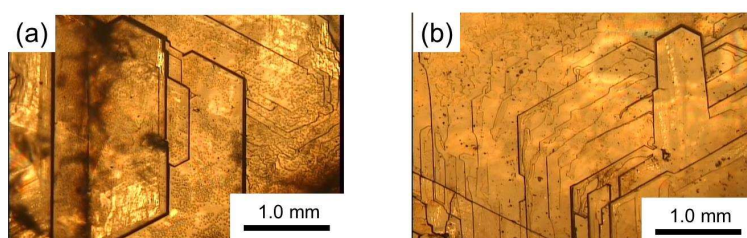


図 5.15 水素添加で育成した結晶の微分干渉顕微鏡写真

(a) 水素添加 (b) 水素添加無し

図 5.14 から水素添加した結晶は水素添加していない結晶と同じく透明であった。また図 5.15 から水素添加した結晶と水素添加していない表面のモルフォロジーに大きな違いは見られずほぼ同じであった。

以上のことから、Na フラックス法において、水素には多結晶抑制効果がないことが示された。さらに水素は LPE 収率やモルフォロジーに対して影響を与えないことも示された。

5.3.2. グラファイト分離実験

前節でメタンが分解すると水素と固形炭素ができることを述べた[7]。先の結果から水素が育成に影響を与えないことが示されたが、固形炭素がどのように Ga-Na 融液中に取り込まれるのかは不明である。鉄やニッケルはメタンの分解を促進する触媒として知られており、それらが含まれている SUS においても触媒効果が報告されている[9]。分解した炭素は金属表面に煤や繊維状炭素として付着することが報告[8,10]されており、直接 Ga-Na 融液中に炭素として添加されていない可能性がある。そこで本節では炭素を Ga-Na 原料と同一の坩堝に入れず、分離した場合に炭素の効果が表れるのかを調査した。

実験条件

図 5.16 にグラファイト分離実験の装置構成を示す。

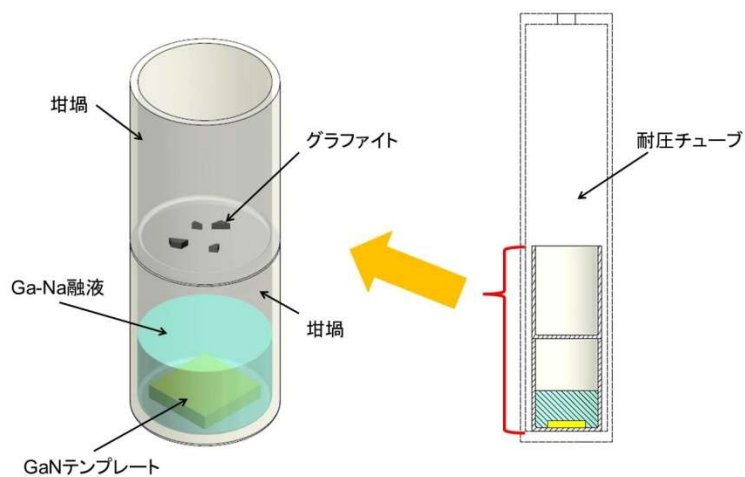


図 5.16 グラファイト分離の模式図

表 5.4 に育成条件を示す。

表 5.4 育成条件

炭素添加方法	炭素分離	従来法
温度 [°C]	870	870
圧力 [MPa]	4	4
育成時間 [h]	48	48
Ga:Na	27 : 73	27 : 73
C [mol%]	1.0	0.5

実験結果

図 5.17 にグラファイトを分離して設置した坩堝を示す。



図 5.17 育成後のグラファイトを入れた坩堝の写真

育成後、坩堝内のグラファイトは完全に無くなっており、グラファイトが存在していた痕のみが残っていた（図 5.17）。

図 5.18 に育成した結晶の SEM 像を示す。

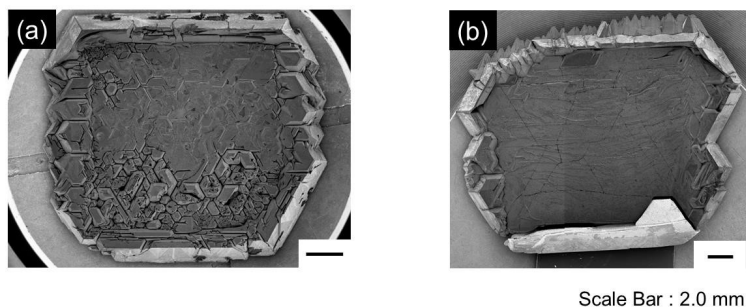


図 5.18 育成した結晶の SEM 像
(a) 炭素分離 1.0 mol% (b) 炭素 0.5 mol%

図 5.18 から炭素 1.0 mol%を分離して設置して育成した結晶は、グラファイト 0.5 mol%添加の結晶に比べて一部が 3 次元成長しているが、図 5.5(c)で見られた育成不良は見られず、比較的平坦な表面モルフォロジーであった。

図 5.19 に炭素分離添加した時の収率のグラフを示す。

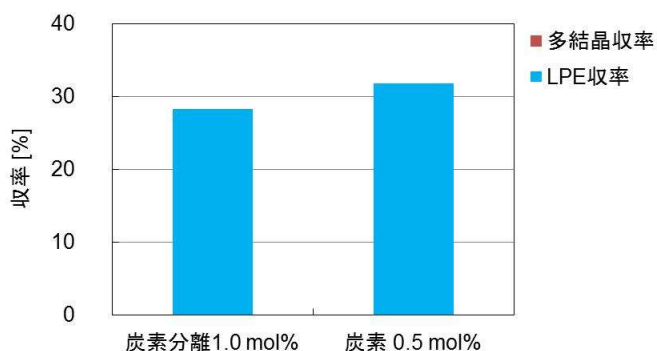


図 5.19 炭素分離添加の収率

図 5.19 に示すように炭素を分離して育成した結晶の収率は、グラファイト 0.5 mol%と同等の収率であり、分離して設置してもグラファイト添加と同様の結果を得ることができた。以上のことから固形炭素が育成坩堝の近くに存在することで炭素添加と同様の効果があることが明らかとなった。またグラファイトを分離した場合には、メタン添加と同様に炭素量が多くても結晶のモルフォロジーへの影響が少ないことも明らかとなった。

5.3.3. 炭素大量分離添加

炭素分離実験では、グラファイトが育成坩堝の近くに存在した場合にグラファイト添加と同様の効果が得られた。グラファイトを設置した坩堝内からグラファイトがなくなっていたことから、何らかの化合物となり Ga-Na 融液中に取り込まれたと考えられる。Na、N、C は高温環境下では NaCN になることが報告[12]されていることから、分離して設置したグラファイトは Na 蒸気と N と反応して NaCN となったと考えられる。今回の実験では微量添加のため、生成物を直接測定することはできなかった。このため大量の炭素を分離して設置し、生成物について調査を行った。

実験条件

図 5.20 に炭素大量添加の設置条件を示す。また表 5.5 に実験条件を示す。

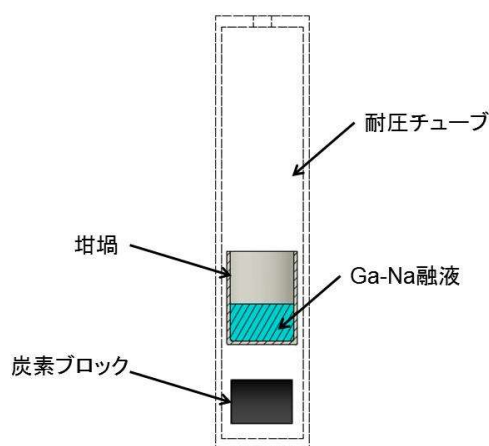


図 5.20 炭素大量添加の模式図

表 5.5 実験条件

温度 [°C]	870
圧力 [MPa]	4
育成時間 [h]	96
Ga:Na	27 : 73

実験結果

実験後、耐圧チューブ内に設置した固形炭素はほとんど消失していた。また図 5.21 に示すように、取り出した坩堝の気液界面全体は白色物質で覆われていた。坩堝内には Na は残されておらず、白色物質以外は Ga のみであった。また耐圧チューブ内に Na の結露あと

も見られなかったことから、Na はすべて炭素と反応したものと考えられる。

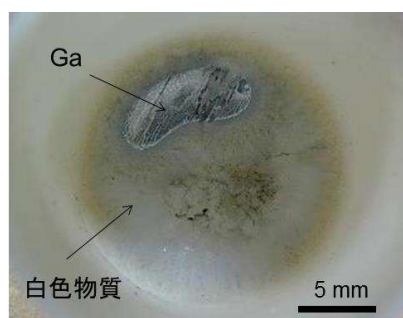


図 5.21 育成後の気液界面写真

坩堝内の白色物質をシアン検知機で測定したところシアンを検知したため、同様の方法で作製した白色物質を粉末 X 線回折法 (XRD) で測定を行った。

図 5.22 に XRD の測定結果を示す。

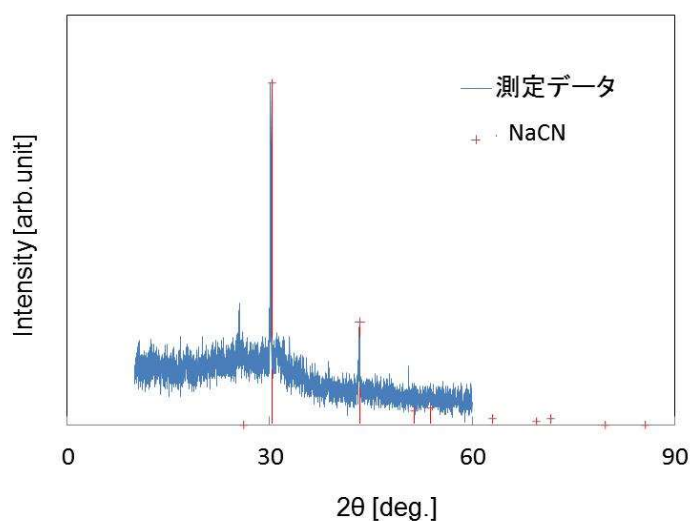


図 5.22 白色物質の XRD の測定結果

図 5.22 から坩堝内に生じていた白色物質の回折パターンは NaCN と一致しており、NaCN が生成されていることが明らかとなった。

以上のことから、育成坩堝の近くに設置したグラファイト炭素は育成中に Na 蒸気と窒素と反応して NaCN となっており、それが Ga-Na 融液内に溶解したと可能性が高いと考えられる。またこのことからメタン添加では、炭素が NaCN と直接シアンの形で Ga-Na 融液に取り込まれるため、多結晶抑制効果が高いと考えられる。

5.4. まとめ

本章では、炭素をメタンガスで供給することで気液界面の炭素濃度を上昇させ、多結晶の抑制効果向上と高過飽和条件での高速成長を目指した。その結果以下のことが明らかとなった。

1、メタン添加によって、従来のグラファイト添加では多結晶を抑制できなかった高過飽和（高圧）条件で多結晶抑制が可能であることが明らかとなった。

2、メタンを用いた高過飽和条件で高速成長を試みたところ、育成圧力 5 MPa で多結晶の発生なく c 方向成長速度 63 $\mu\text{m/h}$ と、Na フラックス法では最も速い成長速度を実現した。

3、メタンは耐圧チューブ内で熱分解しており、生成された炭素が Na 蒸気と窒素と反応して NaCN となり、それが Ga-Na 融液に取り込まれている可能性がある。

参考文献

- [1] M. Imade, Y. Hirabayashi, Y. Konishi, H. Ukegawa, N. Miyoshi, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Kitaoka, and Y. Mori, *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 75501.
- [2] F. Kawamura, M. Morishita, M. Tanpo, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 3946.
- [3] T. Kawamura, H. Imabayashi, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, and Y. Morikawa, *Appl. Phys. Express* **9** (2016) 15601.
- [4] T. Kawamura, H. Imabayashi, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, and Y. Morikawa, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **252** (2015) 1084.
- [5] T. Kawamura, Y. Yamada, H. Imabayashi, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, and Y. Morikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **9** (2010) 08JA04.
- [6] 森下昌紀, Na系フラックスを用いた低転位・大型GaN単結晶の育成と成長メカニズムの解明, 大阪大学, 博士論文, (2007).
- [7] A.M. Amin, E. Croiset, and W. Epling, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 2904.
- [8] 玉井 康勝, 西山 誼行, 高橋 巖之助, *工業化学雑誌* **70** (1967) 889.
- [9] 安藤 繁, 下尾 聡夫, 木村 弘, *金属表面技術* **39** (1988) 75.
- [10] N.Z. Muradov, and T.N. Veziroğlu, *Int. J. Hydrogen Energy* **30** (2005) 225.
- [11] 玉井 康勝, 西山 誼行, 佐藤 亨, 瀬石 高明, *工業化学雑誌* **70** (1967) 1128.
- [12] R.J. Pulham, and P. Hubberstey, *J. Nucl. Mater.* **115** (1983) 239.

第 6 章 結論

6.1 はじめに

本研究では、低転位大口径バルク GaN 結晶実現のため、Na フラックス法の課題である成長速度の向上を目的に研究を行った。まずポイントシード法に溶液攪拌を導入し、その効果を調査した。その結果、攪拌によって多結晶の発生と骸晶化が抑制され、成長速度が大幅に増加することが明らかとなった。さらに長時間成長によって、cm サイズの高品質バルク結晶を実現した。次に結合成長法に攪拌を導入し、グレインの横方向成長速度とモルフォロジーへの効果を調査した。その結果、攪拌によって横方向成長速度は増加し、ボイドのない c 面成長となることが示された。攪拌ではなく高過飽和条件での高速成長も試みた。本研究ではメタン添加によって、これまで多結晶抑制ができなかった高過飽和条件での多結晶抑制を実現し、Na フラックス法では最高の成長速度を実現した。以下に本研究で得られた成果を総括し、将来の展望を述べ、本論文の結論とする。

6.2 本研究で得られた成果

本論文は、第 1 章で Na フラックス法を用いた低転位大口径バルク結晶育成の課題を示し、その解決手法として攪拌とメタン添加を挙げた。第 2 章では Na フラックス法を用いた GaN 結晶成長について説明し、第 3 章及び第 4 章で攪拌を用いた高速成長について記述した。第 5 章では、メタン添加による多結晶抑制効果と高過飽和条件での高速成長について記述した。第 3 章から第 5 章で得られた結果を以下にまとめる。

第 3 章では、Na フラックス法におけるポイントシード法での成長速度向上を目的として、揺動攪拌と自転攪拌の 2 種類の攪拌機構を導入し、それら効果と高速成長に有用な条件を明らかにした。また 2 つの攪拌機構で明らかとなった問題を解決する斜め自転攪拌を検討し、cm サイズの低転位バルク結晶を実現した。

- 揺動攪拌では、揺動速度の増加とともに c 方向の成長速度が増加することが明らかとなり、揺動 7.0 往復/min では $32\ \mu\text{m/h}$ と静置条件のほぼ倍の成長速度が得られた。また、揺動速度の増加によって、育成不良の減少、収率の増加、多結晶発生の減少、骸晶化の改善することも明らかとなった。揺動 7.0 往復/min で多結晶の発生と骸晶化が完全に抑制されることが分かった。可視化実験の結果から、揺動速度の増加は、液の均一化を速くする効果があることが分かった。
- 自転攪拌では、反転頻度の増加とともに c 方向成長速度が増加することが明らかとなった。高頻度反転パターンでは最高 $46\ \mu\text{m/h}$ と静置条件のおよそ 3 倍の成長速度が得られ

た。可視化実験の結果から、反転頻度の増加は液の均一化を速くする効果があることが分かった。成長速度以外では、反転頻度の増加によって、育成不良の減少、収率の増加、多結晶発生の減少、骸晶化の改善する傾向が見られたが、高頻度反転パターンでは、ポイントシードの成長速度に大きなバラツキがあり、多結晶が発生することが明らかとなった。溶液成長では、せん断流によって核発生することがある。このため自転攪拌の反転頻度の増加はせん断流を増加させるため、高頻度反転パターンで多結晶が発生したと考えられる。また成長速度のバラツキは坩堝や治具から溶け出した不純物の可能性が考えられる。

- 液量を増やし、揺動攪拌で長時間バルク結晶育成を行った。その結果、多結晶が大量に発生し、育成した結晶は一部多結晶化、骸晶化していた。可視化実験の結果から、液位が増えることで揺動速度に対する液の均一化の速さが変化し、均一化が遅くなることが明らかとなった。このため揺動攪拌では、液量によって揺動速度を変える必要があることが分かった。
- 自転攪拌、揺動攪拌の問題を解決するために斜め自転攪拌を導入した。可視化実験の結果から、斜め自転攪拌では高液位であっても自転攪拌と同等の均一化ができることが明らかとなった。しかし短時間育成で条件検討を行ったところ、自転速度が速い条件では多結晶が発生することが明らかとなった。これは自転攪拌と同様の原因と考えられる。そのため回転速度を落とす必要があることが分かった。これらの結果をもとに長時間バルク育成を行った結果、多結晶の発生や骸晶化がなく **cm** サイズのバルク結晶が得られた。得られた結晶はほぼ無転位で、非常に高い結晶性を有していた。この結果から、斜め自転攪拌は高品質大口径バルク結晶育成に有用な攪拌であるといえる。

第4章では、Na フラックス法の結合成長法において、multipoint-seed (MPS) 基板上に育成したグレインの横方向成長速度の向上（モルフォロジー制御）を目的として、揺動攪拌を導入し、その効果を調査することで、c 面で構成された平坦な結合結晶が作製可能であることを示した。

- GaN テンプレートの育成で3次元成長する条件において、揺動攪拌によって、表面モルフォロジーを変化させ平坦化させることが可能であることが明らかとなった。
- 攪拌速度の増加で MPS 基板上の各グレインの横方向成長速度が速くなり、c 面が広く現れてボイドが減少することが明らかとなった。
- 静置条件で育成した結晶は、育成とともに c 面が小さくなり、ボイドが拡大していたのに対して、揺動攪拌を用いた育成（揺動 80 往復/min、48 h 育成）では、育成とともに c 面が大きくなりボイドが減少することが明らかとなった。さらに揺動を行った結晶の一部にはボイドがほぼ消失した領域が存在したことから、結合成長の{10-11}面主体の

成長から c 面成長へのモルフォロジー制御が可能であることが示された。しかしボイドの減少には位置のバラツキがあった。

- 可視化実験の結果から、揺動 80 往復/min の攪拌は他の条件より圧倒できに速く液の均一化を促進することが分かった。しかし基板付近で気液界面から坩堝底へ向かう流れができていて、この流れがボイドのバラツキの原因であると予想される。
- 揺動 80 往復/min、48 h 育成した結晶のボイドがほぼ消失した領域を評価したところ、転位密度が $10^4 \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ と過去の結合成長の報告よりも高転位密度であった。断面 CL の評価結果から、c 面が拡大しながら成長しており、種結晶から転位が伝播していることが明らかになった。そのため、転位収束過程とボイドを低減し平坦化する過程 2 つの工程が必要であることが分かった。
- 第 4 章の結果をもとに成長したグレイン間への原料供給をさらに向上させ、面内の分布ができにくいた新たな手法によって、c 面を消失させる制御と c 面を広げる制御の 2 つ制御が可能となった。これによって、全面ボイドのない高品質結晶（転位密度 $10^3 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 、曲率半径 80 m）を実現した。

第 5 章では、これまでグラファイト添加で多結晶抑制ができなかった高過飽和条件において、メタンを用いることで多結晶抑制を実現し、Na フラックス法では最高の成長速度を実現した。

- メタン添加によって、従来のグラファイト添加では多結晶を抑制できなかった高過飽和（高压）条件で多結晶抑制が可能であることが明らかとなった。
- メタンを用いた高過飽和条件で高速成長を試みたところ、育成圧力 5 MPa で多結晶の発生なく c 方向成長速度 $63 \text{ } \mu\text{m/h}$ と、Na フラックス法では最も速い成長速度を実現した。
- メタンは耐圧チューブ内で熱分解しており、生成された炭素が Na 蒸気と窒素と反応して NaCN となり、それが Ga-Na 融液に取り込まれている可能性があることが分かった。

6.3 将来の展望

本節では第 3 章から第 5 章までの総括と残された課題について述べるとともに、今後の展望について述べる。第 3 章では、ポイントシード法に攪拌を導入することによって、成長速度を向上させ、多結晶の発生や骸晶化を抑制することができた。さらに cm サイズの低転位バルク結晶を実現できたことから、攪拌はポイントシード法によって低転位大口径バルク結晶を実現させるための有用な手法であると結論付けられる。第 4 章では結合成長法に攪拌を導入することによって、ボイドを低減し、{10-11}面主体の成長から c 面成長への

モルフォロジー制御が可能であることを示した。本論文では扱わなかったが、本手法を発展させた手法によって、完全なモルフォロジー制御を実現していることから、結合成長における攪拌は、モルフォロジー制御に有用な手法であると結論付けられる。第 5 章では、従来のグラファイト添加で多結晶抑制ができなかった高過飽和条件において、メタンを用いることで多結晶抑制を実現し、Na フラックス法では最高の成長速度を実現した。このことからメタン添加は、Na フラックス法における高過飽和条件を用いた高速成長を実現する有用な手法と結論付けられる。

ここまで有用な結果のみを扱ったが、本研究で達成できなかった課題も多く残されている。まず、インチサイズの低転位バルク結晶の実現に至らなかった。また今回の高速成長では、Na フラックス法においては最高の成長速度を実現したが、HVPE 法と比べると 1 桁以上遅い結果であった。本研究では行うことができなかったが、インチサイズの低転位バルク結晶を実現するためには、図 6.1 に示すように、本研究で得た知見を組み合わせる必要があると考えられる。著者は本研究成果にとどまらず、さらに低転位大口径バルク結晶育成の研究を進めることで、高効率 GaN デバイスの実現と普及に貢献できるよう努力していく所存である。そして、Na フラックス法で低転位大口径バルク結晶を実現できることを信じて、本研究の結びとする。

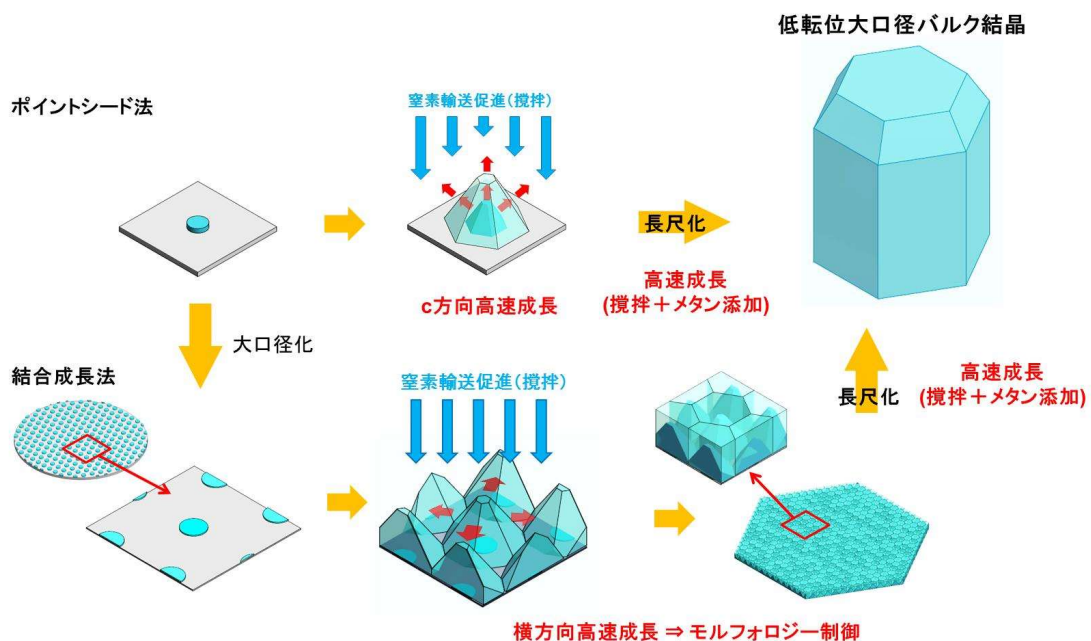


図 6.1 本研究で得られた知見の組み合わせによる低転位バルク結晶育成

付録 A：合金の粘性推算式

A.1 はじめに

Ga-Na 溶融合金については粘性のデータないため、粘性の推定を行う必要がある。溶融合金の粘性については様々な半経験的な推算式が考案されている。ここではその内のいくつかを紹介し、Ga-Na 融液の粘性の評価を行う。

A.2 飯田(I)の式[1]

二元系溶融合金の粘性と純金属粘性のモル比の加重平均の差を過剰粘度 $\Delta\eta$ とし、過剰粘度 $\Delta\eta$ をイオン衝突の効果とそれ以外の効果の和として求めた式である。

$$\Delta\eta = (x_1\eta_1 + x_2\eta_2) \left\{ -\frac{5x_1x_2(\sigma_1 + \sigma_2)^2}{x_1\sigma_1^2 + x_2\sigma_2^2} + 2 \left[\sqrt{1 + \frac{x_1x_2(\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2})^2}{(x_1\sqrt{m_1} - x_2\sqrt{m_2})^2}} - 1 \right] - \frac{0.12x_1x_2\Delta u}{kT} \right\} \quad (\text{A.1})$$

$x_{l,2}$ は純金属の組成比($x_1+x_2=1$)、 $\eta_{l,2}$ は純金属の粘度、 $\sigma_{l,2}$ は Pauling のイオン半径の 2 倍の値、 $m_{l,2}$ は原子量 $M_{l,2}$ を N_A で割った値、 Δu は $\Delta u = \Delta H / (x_1x_2N_A)$ で、 ΔH は混合エンタルピー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度。

A.3 Kozlov-Romanov-Petrov (KRP)の式[2]

この式は、原子振動の振動数を考慮した理論的な方法によって導出されたものである。

$$\ln \eta = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \ln \eta_i - \frac{\Delta H}{3RT} \quad (\text{A.2})$$

ここで R は気体定数である。

A.4 Kaptay (K)の式[3][4]

この式は、合金の結合エネルギーと活性化ギブスエネルギーの間の理論的關係を考慮して求めたものである。

$$\eta = \frac{h \cdot N_A}{\sum_i x_i \cdot V_i + \Delta V} \cdot \exp\left(\frac{\sum_i x_i \cdot \Delta G_i^* - \alpha \cdot \Delta H}{RT}\right) \quad (\text{A.3})$$

ここで、 h はプランク定数、 V_i は純金属のモル体積、 ΔV は過剰体積でここでは影響は小さいとして無視する。 α は定数で 0.155 ± 0.015 。 ΔG^* は純金属の活性化ギブスエネルギーで、純金属の密度を ρ_i 、原子量を M_i とすると、以下の様に表される[4]。

$$\Delta G_i^* = RT \ln\left(\frac{\eta_i M_i}{h N_A \rho_i}\right) \quad (\text{A.4})$$

A.5 平居(H)の式[5]

基本的な粘性の理論式である Andrade の式をもとに、複数の 2 元系合金の粘性データから外挿した半経験な式である。純物質の粘度が不明であっても使用できる特徴がある。

$$\eta = 1.7 \cdot 10^{-7} \frac{\rho^{2/3} T_m^{1/2}}{M^{1/6}} \exp\left(\frac{2.65 \cdot T_m^{1.27}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right) \quad (\text{A.5})$$

ここで ρ は合金の密度、 T_m は合金の融点、 M は平均原子量である。

A.6 各推算式から求めた Ga-Na 融液の粘性

図 A.1 にそれぞれの式から求めた 870°C における Ga-Na の溶融合金粘性の Ga 組成依存のグラフを示す。粘性を求めるための物性値は Ref.[6–10]から引用した。

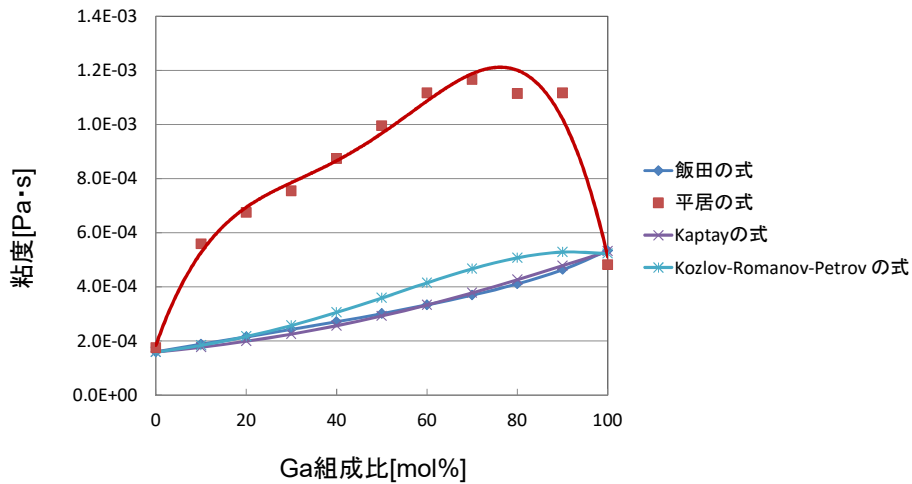


図 A.1 Ga-Na 融液の粘度推算値(870°C)

ここで紹介した粘性の推算式は、合金の元となる金属の組み合わせによって誤差がそれぞれ異なる。Ref.[3]では、上記の推算式を 28 種類の二元系溶融合金の実際の粘度と比較して、総合的な精度を評価している。その結果によると、K 式、KRP 式、I 式、H 式の順で総合的な精度が良かった。ここで計算した結果では K 式、KRP 式、I の式の結果に大きな差は見られず、いずれの組成においても Ga-Na 溶融合金の粘度は $10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 前半であると推定された。そのため、実験では K 式を参考にした。ここでは考慮しなかったが、Hoshino らの実験結果[11]から、Ga-Na 融液の混合体積や混合自由エネルギーは融液にかかる圧力が大きくなると小さくなることが示されており、それらを考慮すると粘度の推算値は図 A.1 の値よりやや大きくなると考えられる。また報告された変化では推算値のオーダーが変わることはないと考えられる。図 A.1 の値は水の粘性と同程度であった。

- [1] 飯田 孝道, 上田 満, 森田 善一郎, 鐵と鋼 日本鐵鋼協會々誌 **62** (1976) 1169.
- [2] L. Kozlov, L. Romanov, and N. Petrov, *Izv. Vyss. Uchebn. Zaved., Chern. Met.* **3** (1983) 7.
- [3] I. Budai, M.Z. Benkő, and G. Kaptay, *Mater. Sci. Forum* **537–538** (2007) 489.
- [4] S. Seetharaman, and D. Sichen, *Metall. Mater. Trans. B* **25** (1994) 589.
- [5] 平居 正純, 鐵と鋼 日本鐵鋼協會々誌 **78** (1992) 399.
- [6] S. Tamaki, and N.E. Cusack, *J. Phys. F Met. Phys.* **9** (1979) 405.
- [7] A.D. Pelton, and S. I. arose, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **11** (1990) 347.
- [8] L.A. Zabdyr, *Monatshefte Fur Chemie Chem. Mon.* **119** (1988) 31.
- [9] M.J. Assael, I.J. Armyra, J. Brillo, S. V. Stankus, J. Wu, and W.A. Wakeham, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **41** (2012).
- [10] V. Sobolev, *Database of Thermophysical Properties of Liquid Metal Coolants for GEN-IV*, (2010).
- [11] H. Hoshino, and H. Endo, *Phys. Chem. Liq.* **11** (1982) 327.

謝辞

本研究は大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻において行われたものであります。ご指導及びご鞭撻を賜りました森勇介教授に心より感謝の意を表するとともに御礼の言葉を申し上げます。

本論文の作成にあたり、直接のご指導、ご助言を賜りました片山竜二教授、今出完准教授、丸山美帆子特任助教に深く感謝致します。

大学在学中にご指導とご高配を賜りました伊藤利道教授、片山光浩教授、八木哲也教授、尾崎雅則教授、栖原敏明教授、近藤正彦教授、森伸也教授、ほか諸先生方に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、多大なるご協力を頂いた、今西正幸助教、小川翔悟氏、今林弘毅氏、本城正智氏、中村幸介氏、北村智子氏、垣之内啓介氏、針宮健太氏、北本啓氏、世古良太、大芝啓嘉氏、坂本有輝氏、高澤秀生氏、轟夕摩氏（現今治市）、松尾大輔氏、山田祐嗣氏、三好直哉氏（現株式会社リコー）に深く感謝致します。

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

本研究の実験を遂行するにあたり、ワイドバンドギャップグループ・Na フラックスチームとしてご助力を頂きました山田拓海氏、蔵本流星氏、林正俊氏、矢野雄大氏、金度勲氏、澤田友貴氏、武田直樹氏に深く感謝致します。

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

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

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

2017 年 2 月

村上 航介

研究業績リスト

学術論文（筆頭）3 件 （第二）5 件

- 1) Kousuke Murakami, Daisuke Matsuo, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Akira Kitamoto, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori “Effects of Solution Stirring on the Growth of Bulk GaN Single Crystals by Na Flux Method” Japanese Journal of Applied Physics **52** (2013) 08JA03.
- 2) Kosuke Murakami, Mamoru Imade, Masayuki Imanishi, Masatomo Honjo, Hiroki, Imabayashi, Daisuke Matsuo, Kosuke Nakamura, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori “Control of GaN crystal habit by solution stirring in the Na-flux method” Japanese Journal of Applied Physics. **56**, (2017) 01AD05.
- 3) Kosuke Murakami, Shogo Ogawa, Masayuki Imanishi, Mamoru Imade, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori “Increase of the growth rate of GaN crystals by using gaseous methane in the Na-flux method” Japanese Journal of Applied Physics (in press)
- 4) Mamoru Imade, Kosuke Murakami, Daisuke Matsuo, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Akira Kitamoto, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori “Centimeter-Sized Bulk GaN Single Crystals Grown by the Na-Flux Method with a Necking Technique” Cryst. Growth Des. **12**, (2012) 3799.
- 5) Masayuki Imanishi, Kousuke Murakami, Hiroki Imabayshi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Daisuke Matsuo, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori “Coalescence Growth of Dislocation-Free GaN Crystals by the Na-Flux Method” Applied Physics Express **5** (2012) 095501-1-3.
- 6) Masayuki Imanishi, Kousuke Murakami, Hiroki Imabayshi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Daisuke Matsuo, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Mmasashi Yoshimura, and Yusuke Mori “Coalescence growth of GaN crystals on point seed crystals using the Na flux method” Physica Status Solidi C **10** (2013) 400.
- 7) Keiko Masumoto, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Daisuke Matsuo, Akira Kitamoto, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yasuo Kitaoka, Takatomo Sasaki, Yusuke Mori, “The Effects of Substrate Surface Treatments on Growth of a-Plane GaN Single Crystals Using Na Flux Method” Japanese Journal of Applied Physics **51**, (2012) 035501.
- 8) Hiroki Imabayashi, Kosuke Murakami, Daisuke Matsuo, Yuma Todoroki, Hideo Takazawa, Akira Kitamoto, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masahi Yoshimura, Yusuke Mori, “Growth and Evaluation of Bulk GaN Crystals Grown on a Point Seed Crystal by Ba-Added Na Flux Method” Sensors and Materials **25**, (2013) 165.

国際会議発表（著者登壇分）4 件

- 1) Kosuke Murakami, Yuma Todoroki, Hiroki Imabayashi, Akira Kitamoto, Hideo Takazawa, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori “Seeded growth of high crystallinity bulk GaN prismatic crystals by Sr-added Na flux method” International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society ECO-MATES 2011, 2011, November, Japan.
- 2) Kosuke Murakami, Daisuke Matsuo, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Akira Kitamoto, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, “Dislocation-free bulk GaN single crystals grown by Na-flux method” International Workshop on Nitride Semiconductors 2012, 2012, October, Japan.
- 3) Kosuke Murakami, Mamoru Imade, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori, “Control of morphology by solution stirring in the Na-flux method” 8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials / 9th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science, 2016, March, Japan.
- 4) Kosuke Murakami, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori “The growth of transparent bulk GaN crystals by the Na-flux point seed technique” 7th International Symposium on Optical Materials, 2016, March, France.

国内会議発表（著者登壇分）3 件

- 1) 村上航介, 高澤秀生, 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ロッド状 GaN 種結晶を用いたバルク成長」第 71 回応用物理学会学術講演会, 2010 年 9 月, 長崎
- 2) 村上航介, 今林弘毅, 轟夕摩, 北本啓, 松尾大輔, 高澤秀生, 丸山美帆子, 今出完, 吉村政志, 佐々木孝友, 森勇介「Sr 添加した Na フラックス法による高品質六角柱状バルク GaN 結晶の種結晶成長」28th Electronic Materials Symposium, 2011 年 7 月, 滋賀
- 3) 村上航介, 今林弘毅, 轟夕摩, 北本啓, 松尾大輔, 高澤秀生, 丸山美帆子, 今出完, 吉村政志, 北岡康夫, 佐々木孝友, 森勇介「Na フラックス法を用いたバルク状 GaN 単結晶育成における溶液攪拌効果」第 72 回応用物理学会学術講演会 2011 年 8 月, 山形