



Title	Naフラックス法を用いた窒化ガリウム結晶成長における微量添加物効果の活用
Author(s)	今林, 弘毅
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61780
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 フラックス法を用いた
窒化ガリウム結晶成長における
微量添加物効果の活用

今林 弘毅

2017 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科

内容梗概

本論文は、著者が大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻において実施した研究成果をまとめたものである。高輝度 LED 及び GaN パワーデバイスの作製に向けた高品質・低コスト GaN 作製プロセスの実現を目指し、Na フラックス法により種々の GaN 結晶を作製した。論文は以下の 6 章で構成される。

第 1 章は序論であり、本論に関連する研究分野の社会的必要性を述べ、現在の GaN デバイス作製方法が抱えている課題について論じた。また、その課題に対する本論を通したアプローチ、および目的について説明した。

第 2 章では、GaN 結晶成長に用いる Na フラックス法について、他の手法との比較を交えながら説明した。先行研究である、バルク GaN 結晶成長やフラックスへの微量元素添加を活用した結晶成長の研究成果についてまとめ、本論の研究においてキーポイントとなるバルク状 GaN 結晶成長や核発生制御、添加物効果のメカニズムについて説明した。

第 3 章では、高品質な柱状バルク GaN 単結晶の作製を目的とし、微量元素添加を活用した単結晶の形状制御に取り組んだ。種々の微量元素が成長する結晶の形状へ与える影響を調査した結果、Ba を添加したフラックスにおいて、多結晶の発生を抑制しつつ、GaN の結晶構造における六角柱を構成する{10-10}面が大きく発達した GaN 単結晶が成長することがわかった。この効果を活用し、サイズが cm 近く、{10-10}面の発達した柱状バルク GaN 単結晶の成長を実現した。この単結晶は 10^3 cm^{-2} 以下の非常に低い転位密度を有し、また X 線を用いた結晶性評価の結果も良好であった。この結果から、Ba 添加 Na フラックスを活用することで、非常に高品質なバルク柱状 GaN 単結晶が作製出来ることを示した。

第 4 章では、スパッタリングターゲットとしての活用に向けた高密度 GaN 材料の作製を目的とし、微量元素添加を活用した GaN 多結晶の生成促進と高密度凝集化を行った。種々の添加物がフラックス中に生成する多結晶へ与える影響を調査した結果、Al と Ca を添加したフラックスにおいて、多結晶の発生量が飛躍的に増加することがわかった。この効果を活用して多結晶を大量に生成させたところ、Al 添加 Na フラックスを用いることで、一体化した多結晶体の作製に成功した。得られた多結晶中に Al の混入は見られず、また相対密度は見かけ密度で 97.7%、かさ密度で 63.7%に達することがわかった。このことから、Al 添加 Na フラックスを活用することで、GaN ターゲット材として有用な高密度多結晶体が作製出来ることを示した。

第 5 章では、第 4 章で作製された多結晶体の更なる高密度化を目的とし、攪拌機構を活用した多結晶の移送を試みた。その結果、プロペラ攪拌および FFC (Flux Film Coat) 技術を活用することで、フラックスを入れている坩堝の底に多結晶を充填できることがわかった。プロペラ攪拌により得られた多結晶体の相対密度は 92.1%と、非常に高い値を示していた。このことから、添加物効果と攪拌機構を活用することで、更なる高密度な多結晶体を作製出来る可能性があることを示した。

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

博士論文 目次

第 1 章 序章	1
1.1 背景	1
1.2 GaN 結晶作製方法とその課題.....	3
1.3 研究目的	4
1.4 本論文の構成	5
第 2 章 Na フラックス法における GaN 結晶成長	8
2.1 はじめに	8
2.2 Na フラックス法と他のバルク GaN 結晶成長方法との違い.....	8
2.3 Na フラックス法の成長メカニズム.....	12
2.3.1 液相成長の基本メカニズム	12
2.3.2 Ga-Na 溶液に対する GaN の過飽和度	14
2.3.3 高圧溶液成長と Na フラックス法の違い	15
2.4 Na フラックス法を用いた GaN 単結晶成長.....	17
2.4.1 Na フラックス法を用いた c 面 GaN 単結晶の LPE 成長	17
2.4.2 微小種結晶を用いた高品質 GaN 単結晶成長.....	18
2.4.3 Na フラックス法を用いた GaN 結合成長.....	20
2.4.4 フラックス中における単結晶成長と多結晶生成	21
2.4.5 炭素添加による多結晶生成の抑制効果	24
2.5 まとめ.....	25

第 3 章 バルク GaN 単結晶成長における微量添加物の効果.....	30
3.1 はじめに	30
3.2 微量元素添加が GaN 単結晶成長に及ぼす効果.....	31
3.3 Ba 添加によるフラックス中の環境変化	35
3.3.1 Na フラックスへの Ba 添加量と結晶の形状および収率の変化	35
3.3.2 Ba 添加による GaN 溶解度の変化.....	37
3.4 Ba 添加による形状変化メカニズムの考察	38
3.4.1 成長結晶の形状に影響を及ぼすパラメーターについて	38
3.4.2 Ba 添加による形状変化メカニズムについて	41
3.5 Ba 添加 Na フラックスを用いたバルク GaN 単結晶成長	44
3.5.1 Ba 添加 Na フラックスによるポイントシード成長における成長時間依存性	44
3.5.2 Ba 添加 Na フラックスを用いた柱状バルク GaN 単結晶の作製.....	47
3.6 Ba 添加 Na フラックスにて作製したバルク柱状 GaN 結晶の構造的・光学的質評価	50
3.6.1 バルク柱状 GaN 結晶の断面 CL 測定.....	50
3.6.2 バルク柱状結晶の X 線ロッキングカーブ測定.....	52
3.6.3 バルク柱状結晶のフォトルミネッセンス測定	54
3.7 まとめ.....	55
第 4 章 GaN 多結晶成長における微量金属添加物の効果.....	58
4.1 はじめに	58

4.2 Na フラックス法を用いて作製した GaN 多結晶体の活用方法と課題	58
4.3 元素添加を行わない Na フラックスを用いた GaN 多結晶の成長	60
4.3.1 無添加系における GaN 多結晶成長の成長時温度・圧力依存性評価	60
4.3.2 結晶成長時の温度と成長した GaN 多結晶の関係	61
4.3.3 結晶成長時の圧力と成長する GaN 多結晶の関係	65
4.3.4 まとめ	68
4.4 添加物効果を活用した GaN 多結晶体の作製	69
4.4.1 GaN 多結晶生成を促進させる効果のある添加物の探索	69
4.4.2 金属元素を添加した Na フラックスを用いた多結晶体の作製	70
4.4.3 GaN 多結晶生成量の Al 添加量依存性評価	73
4.4.4 Al 添加系における温度・圧力と LPE 成長・多結晶成長の関係	74
4.4.5 多結晶を一体化させる効果	76
4.5 Al 添加 Na フラックスにて作製した多結晶体の品質評価	77
4.5.1 GaN 多結晶体の SIMS 測定による不純物評価	77
4.5.2 GaN 多結晶体の室温 PL 測定	77
4.6 GaN 多結晶体の密度測定	78
4.6.1 物体の密度指標について	78
4.6.2 Al 添加系にて作製した GaN 多結晶体の密度測定	79
4.7 Al 添加による核発生の促進効果について	79
4.8. まとめ	81

第 5 章 多結晶体の厚膜・高密度化に向けた多結晶体析出位置制御	84
5.1 はじめに	84
5.2 プロペラを用いた液体流による GaN 多結晶体の生成位置制御.....	84
5.2.1 フラックスの対流が結晶成長へ与える影響	84
5.2.2 プロペラ攪拌による多結晶体の作製.....	85
5.3 機械的動作による多結晶体の析出点制御	91
5.3.1 FFC 技術の概要と結晶析出位置の制御	91
5.3.2 FFC による多結晶体析出位置制御実験	93
5.4 GaN 多結晶体の密度評価.....	96
5.5 まとめ.....	97
第 6 章 結論	98
6.1 はじめに	98
6.2 本研究で得られた成果.....	98
6.3 将来の展望.....	100
付録	102
謝辞	113
研究業績	116

第1章 序章

1.1 背景

これまで人類は、化石燃料などエネルギー源の大量消費による膨大なエネルギーを用いることで産業を発達させ、暮らしを豊かにしてきた歴史がある。現代では、照明・移動手段や情報処理端末など、莫大なエネルギーを用いることで人々の暮らしが支えられている。また図 1.1 に示す通り、近年は経済発展の著しいアジアを中心に、全世界におけるエネルギー消費量は増加し続けており、今後も新興国を中心に消費量は増加すると予想されている。しかし、自動車の排気ガスによる環境汚染や、火力発電に用いる化石燃料の枯渇問題、二酸化炭素を始めとした温室効果ガスの排出、また原子力発電における重大リスクの顕在化など、多量のエネルギーを消費することによる弊害やリスクが増大している。このことから、電力や化石燃料といったエネルギーの使用量を減少させた、省エネルギー社会の実現が望まれている。

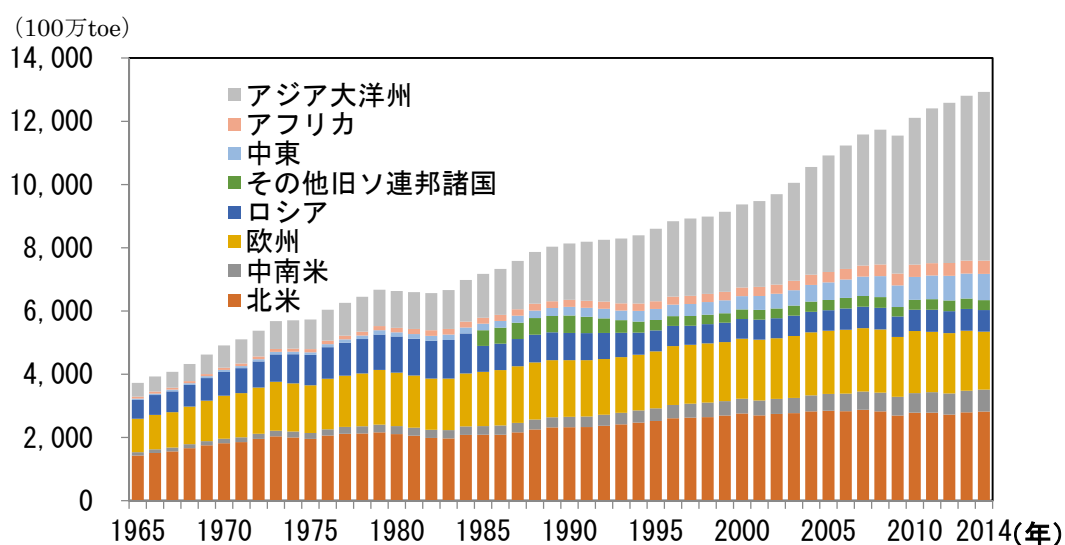


図 1.1 世界のエネルギー消費量の推移（地域別、一次エネルギー）[1]

近年、照明やディスプレイ、情報通信の光源として、理論上エネルギーロスの小さい LED (Light Emitting Diode) や LD (Laser Diode) といった、電子デバイスの活用が進められている。これら発光電子デバイスは、これまで III-V 族化合物半導体である GaAs や GaP、InGaAs などの材料が用いられてきたが、青色発光を実現するためには、よりバンドギャップの広い材料による発光デバイスの開発が必要になる。また、直接的な二酸化炭素の排出が無い電気自動車や、移動距離・移動人員当たりのエネルギー使用量が非常に少ない高

速鉄道が、省エネ性に優れた移動手段として世界的に注目を集め、研究・開発や導入が進められている。これら車両を駆動させるための大きな電力を制御するため、信頼性の高い電流のオン・オフ制御が可能なパワーデバイスの開発が不可欠となっている。現在、自動車や鉄道で用いられているパワーデバイスには、Si をベースとした絶縁ゲートバイポーラトランジスタ（Insulated Gate Bipolar Transistor; IGBT）などが用いられている。Si をベースとしたデバイスは、図 1.2 に示すような動作電力・周波数領域までをカバーすることが出来ているが、更なる高電圧・大電流の制御や、動作周波数の高周波化による電力損失の低減、およびキャパシタやインダクタといった受動部品の小型化によるシステムの小型化が望まれている。しかし、絶縁破壊電界や電子移動度といった物性的な限界から、エレクトロニクスの進展に対し、大容量化・高速化など今後求められる仕様を満たすことが難しくなっている。

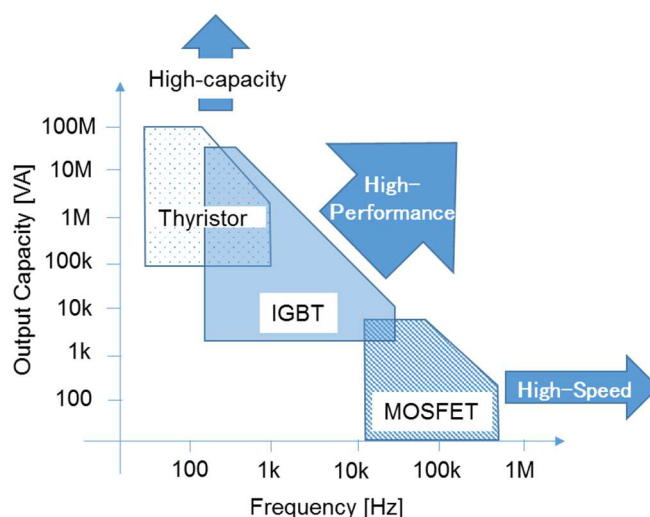


図 1.2 Si 系パワーデバイスの適用範囲と今後向上が期待される性能[2]

これらの社会的需要に応えられる材料として、物性的に有利なワイドギャップ半導体材料・デバイスの開発が期待されている。ワイドギャップ半導体は、周期律表第 2 周期の C や N・O 等の元素を含む半導体で、極めて強い共有結合を有し、物理的・化学的にも非常に安定な材料である。この中でも、窒化ガリウム (GaN) は大きなバンドギャップ、高い絶縁破壊電圧などの特性を有していることから、現在、LED や LD・パワーデバイスといった各種デバイスの基材として注目されている。表 1.1 に、従来使用されていた材料およびワイドバンドギャップ半導体材料の物性値の一覧を示す。この中で、窒化ガリウムは 3.39 eV と広いバンドギャップ、高い絶縁破壊電界と飽和電子速度を有しており、今後高輝度 LED やハイパワーデバイスへの活用が期待できる材料である。

表 1.1 各種半導体材料の物性値[2]

Materials	Si	GaAs	4H-SiC	GaN
Bandgap (eV)	1.1	1.4	3.26	3.39
Electron mobility (cm ² /Vs)	1350	8500	720	900
Breakdown field (MV/cm)	0.3	0.4	2.8	3.3
Saturation drift velocity (10 ⁷ cm/s)	1.0	2.0	2.0	2.5
Thermal conductivity (W/cm・K)	1.5	0.5	4.5	1.3
Transition	Indirect	Direct	Indirect	Direct

1.2 GaN 結晶作製方法とその課題

これまでに、GaN をベースにしたデバイスは様々に開発されている。1980 年代の Amano らによる高品質 GaN 単結晶成長法確立をブレイクスルーとし[3,4]、LED に関しては、低温バッファ層技術の開発[5]や GaN の p 型化手法の開発[6,7]による pn 接合型青色 LED の実現、高品質な InGaN 混晶作製の実現[8-10]を経て、実用化レベルの LED の開発[11]が行われ、現在では LED 照明の市販化にまで至っている。また、GaN 系の高電子移動度トランジスタ (High Electron Mobility Transistor; HEMT) では、既に Si 材料の理論限界を超える高絶縁破壊電圧と低オン抵抗が実現している[12]。

発光デバイス・パワーデバイスの作製方法の概要を、図 1.3 に示す。ハイドライド気相成長 (Hydride Vapor Phase Epitaxy; HVPE) 法によりサファイア等の基板上に GaN 単結晶を析出させ、GaN 薄膜 (以後、サファイア基板上 GaN 薄膜を「GaN テンプレート」と称する) もしくはバルク GaN 基板を作製する。この作製した GaN 基板上に、有機金属化学気相成長 (Metal-Organic Chemical Vapor Phase Epitaxy; MOCVD) 法で AlGaIn や InGaIn などの GaN 系薄膜を堆積させ、デバイス構造を作製する。しかし、図 1.3 に示す手法は、現状で以下の課題を抱えており、高輝度 LED やハイパワーデバイスといった GaN 系デバイスの、高性能化・信頼性向上や実用化・普及に向けた大きな足かせとなっている。

●HVPE 法によるウェハ作製

- ・サファイア上へ GaN を作製するため、欠陥密度の低減に限界がある
- ・サファイアと GaN の熱膨張係数の違いにより、結晶が反る。また結晶へクラックが発生しやすい

●MOCVD による GaN 系エピタキシャル成長膜の作製

- ・有毒ガスを使用するため、除害設備を要する
- ・原料が非常に高価
- ・主に上記 2 点が原因で、製造コストが高くなる

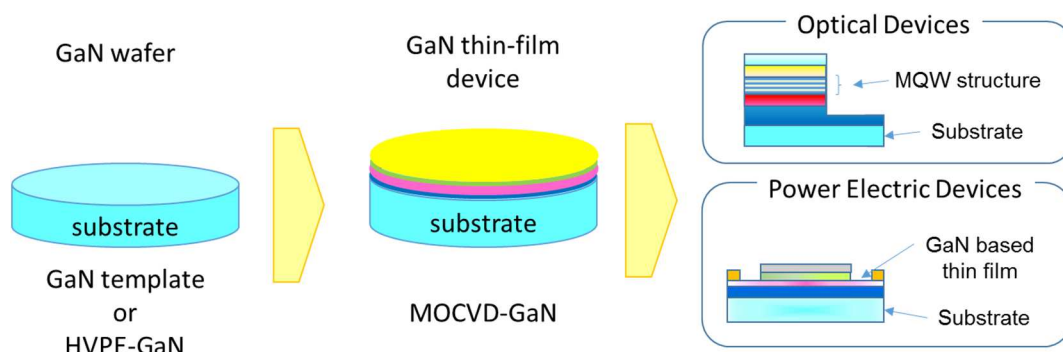


図 1.3 発光デバイス・パワーデバイス作製方法の概略図

1.3 研究目的

高輝度 LED 及びパワーデバイスの実現、デバイス研究の普及に向けたこれらの課題を解決するため、本論では以下のアプローチを提唱する。

●単結晶 GaN ウェハの作製

Na フラックス法によりバルク柱状 GaN 単結晶を作製

⇒結晶をスライスし、低欠陥かつ低反りな単結晶 GaN ウェハを作製

●GaN エピタキシャル成長膜の作製

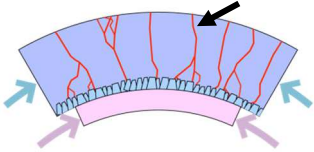
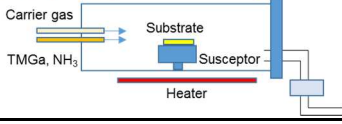
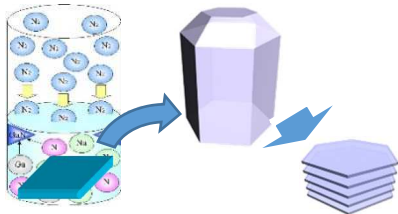
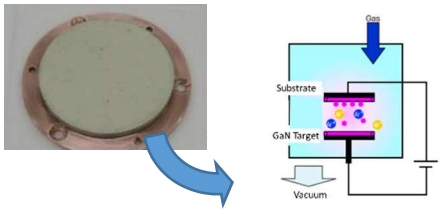
スパッタリング法により GaN 系薄膜を作製

⇒スパッタリングターゲットとして、Na フラックス法で作製した高品質 GaN 結晶を活用

上記アプローチの実現に向け、「バルク柱状 GaN 単結晶」および「スパッタリングターゲット用高品質 GaN 結晶」の作製技術の確立が期待されている。しかし、詳細は各章にて詳述するが、現状ではそれぞれ「結晶の柱状化」および「GaN 結晶の高密度充填化」が課題となっており、実際に本コンセプトによるデバイスの作製には至っていない。

本研究で著者は、Na フラックス法を用いたバルク状単結晶作製法の開発と、GaN ターゲットを Na フラックス法によって作製することを試み、窒化ガリウム系デバイス作製の課題解決技術を見出したので報告する。

表 1.2 GaN 自立基板・GaN 系薄膜作製方法の現状と課題および各課題解決のアプローチ

プロセス	GaN ウェハ作製	GaN 系薄膜作製
現行手法	HVPE 法 サファイア上成長 	MOCVD 法 有機金属など使用 (トリメチルガリウム、 アンモニアガス等) 
課題	・ ウェハ中転位の低減 ・ ウェハの反り	・ 製造コストが高い
解決の アプローチ	Na フラックス法によるバルク 柱状結晶作製→スライス	スパッタリング法による成膜 →原料に Na フラックス法結晶を使用
模式図		

1.4 本論文の構成

本論文は、図 1.4 のように構成される。

第 2 章では、Na フラックス法を用いた GaN 結晶成長メカニズム、およびこれまでに先行研究で得られている研究成果について述べ、Na フラックス法を用いた結晶成長法におけるポイントを整理する。

第 3 章では、バルク柱状単結晶の作製という課題に対し、微量添加物の効果の活用に着目し、調査を行ったので、その結果を述べる。また、最も適した微量添加物である Ba を用い、バルク柱状結晶の作製とその評価を実施した。

第 4 章では、Na フラックス法を用いた GaN 多結晶の高密度化という課題に対し、第 3 章と同様に微量添加物を用いた効果を活用し、微小 GaN 結晶の大量生成を促進して高密度化を試みた。そこで、最も適した微量添加物である Al を用いて高密度な GaN 結晶塊を作成し、密度評価を中心とした評価を実施した。

第 5 章では、第 4 章で GaN 結晶生成時に確認された結晶の成長阻害を是正し、添加物の効果を最大限に発揮させるための手法として、Na フラックス法におけるフラックスの攪拌効果の活用を試みた。また、実際にプロペラ攪拌により作製した GaN 結晶塊について、密度の評価を実施したので、その結果を述べる。

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。

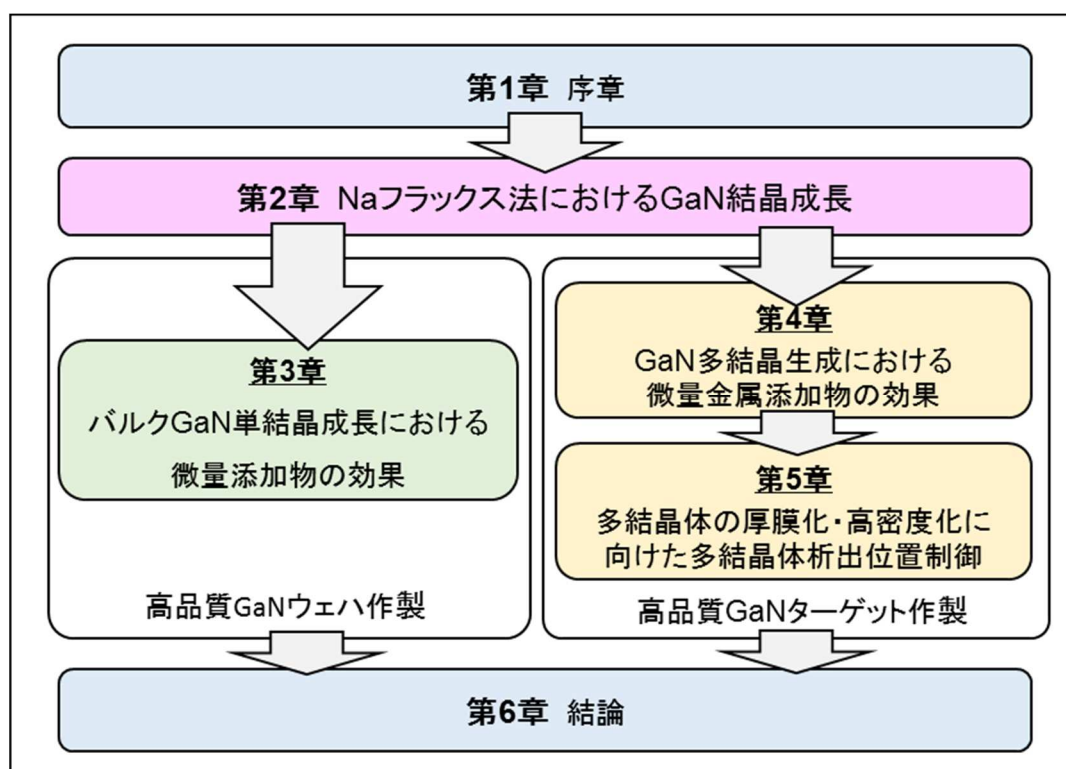


図 1.4 本論文の構成と各章の繋がり

参考文献

- [1] 経済産業省 資源エネルギー庁：平成 27 年度エネルギーに関する年次報告
- [2] 山本秀和：“ワイドギャップ半導体パワーデバイス”，コロナ社（2015）
- [3] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett., **48** (1986) 353.
- [4] 吉川明彦 監修、赤崎勇、松波弘之 編著：“ワイドギャップ半導体 あけぼのから最前線へ” 培風館（2013）
- [5] S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991) L1705.
- [6] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) L2112.
- [7] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, N. Iwasa, Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992) L139.
- [8] S. Yamasaki, S. Asami, N. Shibata, M. Koike, K. Manabe, T. Tanaka, H. Amano, I. Akasaki, Appl. Phys. Lett., **66** (1995) 1112.
- [9] T. Matsuoka, H. Tanaka, T. Sasaki, K. Katsui, Inst. Phys. Conf. Ser., 106 (1990) 141.
- [10] N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki and A. Katsui, Appl. Phys. Lett., 59 (1991) 2251.
- [11] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993) L8.
- [12] M. Kuzuhara, H. Tokuda, IEEE Trans. Electron Devices, **62** (2015) 405.

第2章 Na フラックス法における GaN 結晶成長

2.1 はじめに

デバイス応用まで可能な高品質な GaN 結晶の成長法は、Amano らによる MOCVD 法を用いたサファイア基板上 GaN 結晶成長[1]から急速に発展し、これまでに様々な結晶成長法が編み出され、研究が為されてきた。現在、mm オーダー以上のバルク GaN 単結晶成長法としては、HVPE 法[2-8]、Ammonothermal 法[9-17]、高圧溶液成長法[18-25]、Na フラックス法[26-35]などが認知されている。この中で HVPE 法が最も実用化に進んでいる手法とされているが、各手法にはそれぞれ特徴や課題があり、現在でも各手法において課題解決のための研究が為されている。

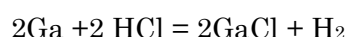
本章では、Na フラックス法の特徴や成長メカニズム、成長環境と結晶との関係性、およびこれまでに開発されてきた結晶成長技術について述べる。

2.2 Na フラックス法と他のバルク GaN 結晶成長方法との違い

本節では、GaN 単結晶の成長方法として主に研究されている HVPE 法、Ammonothermal 法、高圧溶液成長法、Na フラックス法の 4 手法について、成長条件および成長結晶について整理した上で、Na フラックス法による GaN 結晶成長の特徴を述べる。

●HVPE 法 [2-8]

HVPE 法は、Ⅲ族成分の供給源として塩化ガリウムを用いた気相成長法である。図 2.1 に HVPE 法の装置概略図を示す。金属 Ga と HCl ガスの反応により GaCl を生成させる。



この生成した GaCl を H₂ や N₂ といったキャリアガスによって輸送し、アンモニアと反応させることで下地結晶上に窒化ガリウムを析出させる。

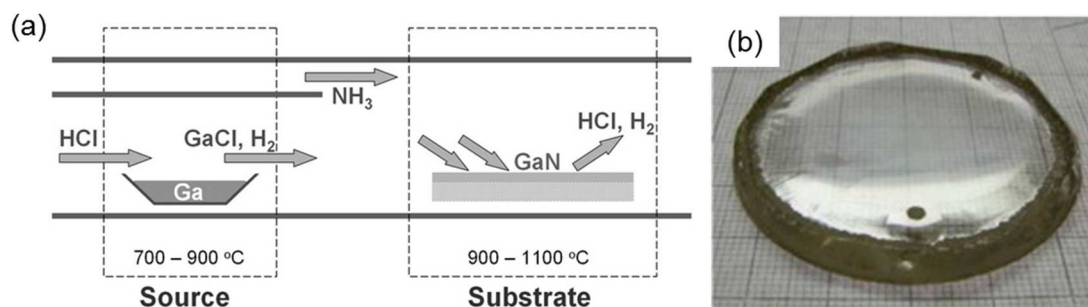
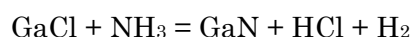


図 2.1 HVPE 法による GaN 成長装置の概略図と、得られる結晶[6]

この析出反応は、一般的に 900~1100°C 付近にて行われる。HVPE 法では下地基板としてサファイアや GaAs といった異種基板を用い、現在では 6 インチサイズのウェハが作製されるに至っている。成長速度は通常数百 $\mu\text{m/h}$ 程度であるが、1 mm/h 以上の報告もなされている[4]。

HVPE 法では、結晶の欠陥低減方法について積極的に研究が為されており、Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO) [2] や Dislocation Elimination by the Epitaxial-growth with inverse-pyramidal Pits (DEEP) [3,5] といった転位低減技術も開発され、現在では転位密度が 10^3 cm^{-2} 台まで低減された結晶が報告されている。

HVPE 法では、副反応として装置内で以下の反応が起こる。生成する塩化アンモニウムは固体であることから、ガスのフロー系統を詰まらせてしまうため、長時間連続成長させることが困難である。



また、HVPE 法にてサファイア基板上に作製したバルク基板には、GaN とサファイアの格子不整合に起因する転位が非常に多いこと、また GaN とサファイアの熱膨張係数に差があるため、冷却時にウェハ全体が湾曲してクラックが発生することから、大判化が困難という課題がある (図 2.2)。

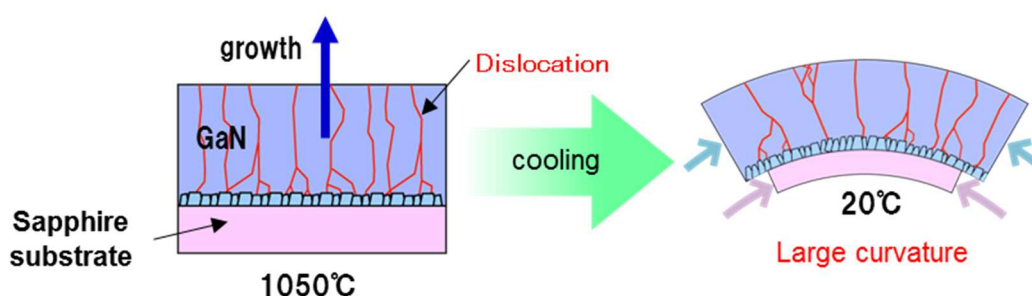


図 2.2 HVPE 法作製 GaN ウェハの転位伝搬と反り発生の模式図

●Ammonothermal 法 [9-17]

図 2.3 に、Ammonothermal 法による GaN 結晶成長装置の概略図を示す。超臨界状態の NH_3 中に原料である GaN を溶解させ、バッフルによって隔てた箇所に種結晶を設置する。このセパレーターを隔てて超臨界 NH_3 へ温度勾配をつけるように加熱し、種結晶上へ再結晶化させることでバルク GaN 結晶を作製する手法である。反応温度は 400~600°C で、反応槽内は 150~400 MPa 程度の高圧環境となっている。Ammonothermal 法では、超臨界 NH_3 中への GaN の溶解を促進させるために鉍化剤を添加する。酸性鉍化剤[12,13]の場合は高温になるにつれて GaN の溶解度が増加し、逆に塩基性[9,16]の鉍化剤を用いると高温下では GaN の溶解度が減少するという特徴がある。このため、鉍化剤に応じた温度設定を

行う必要がある[10]。

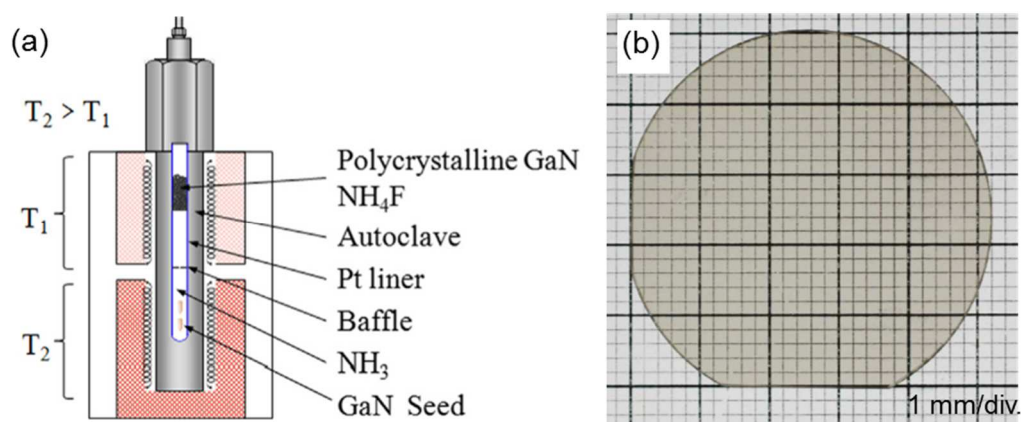


図 2.3 Ammonothermal 法による結晶成長装置の概略図[17]と、作製されたウェハ[16]

この手法は、元々人口水晶を作製するために用いられたソルボサーマル法と呼ばれる手法を応用したもので、機構などの面では実績のある手法である。Ammonothermal 法を用い、Ammono 社は、転位密度 10^3 cm^{-2} 、曲率半径 1000 m の非常に高品質な 1 インチ GaN ウェハの作製に成功している[15,16]。

一方で Ammonothermal 法による結晶成長は、成長速度が通常で数 $\mu\text{m/h}$ 、最大の報告値で 20 $\mu\text{m/h}$ 程度と、他の手法より遅い。また、結晶中への酸素濃度が現状で 10^{19} cm^{-3} 程度と、結晶中へ取り込まれる酸素の量が多いことが課題となっている。

●高圧溶液成長法[18-25]

高圧溶液成長 (High Pressure Solution Growth: HPSG) 法は、坩堝の中に入れた高温の液体 Ga に圧力を印加して窒素を溶解させ、GaN 結晶を析出させる手法である。坩堝底にて優先的に結晶を成長させるために、図 2.4(a)に示すように、温度勾配をつけることで N を移送させている。成長した結晶の転位密度は 10^3 cm^{-2} と、低転位な結晶が得られることが報告されている。また成長環境中には、設備由来以外には不純物元素が存在しないことから、高純度な結晶が作製出来ることが期待される。

しかし、低温・低圧下では Ga 融液に窒素がほとんど溶解しないため、成長には 1500°C 、10000 気圧以上の過酷な環境が必要になる。また結晶の成長速度が数 $\mu\text{m/h}$ と非常に遅く、報告されている結晶のサイズが最大でも 300 mm^2 程度であり、実用化に求められる 2 インチ以上のサイズの結晶は得られていない。

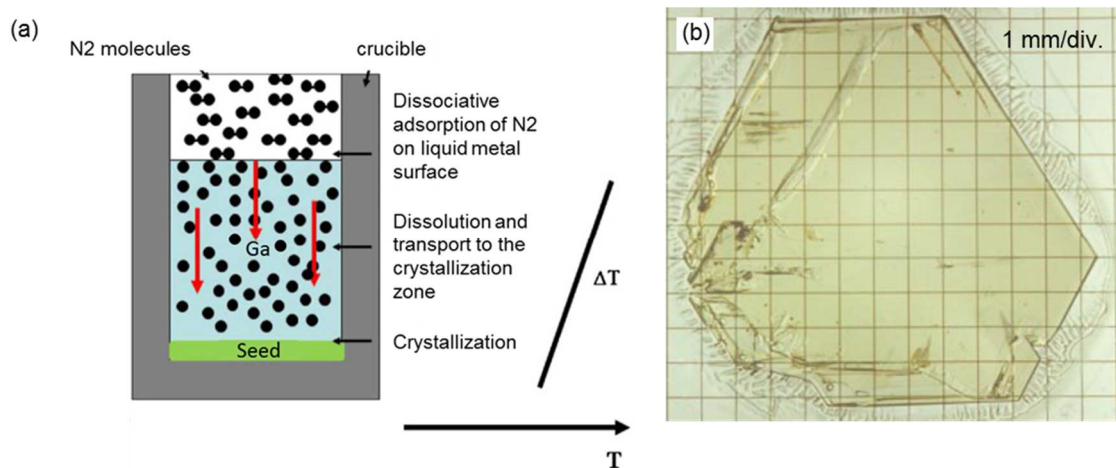


図 2.4 (a)高圧溶液成長法による GaN 結晶成長の成長過程の概略図[24]と、(b)作製された結晶[25]

●Na フラックス法 [26-35]

高圧溶液成長法は高品質な GaN 結晶の成長に成功しているが、先述の通り成長速度が遅いことや成長環境が過酷であることから、大型化や量産化が非常に困難である。この成長環境を大幅に緩和出来る手法として、東北大学の山根らにより Na フラックス法が見出された[26]。Na フラックス法では、Ga と Na の混合フラックスを用いることで、900°C 未満・100 気圧未満での GaN 結晶成長を実現している。

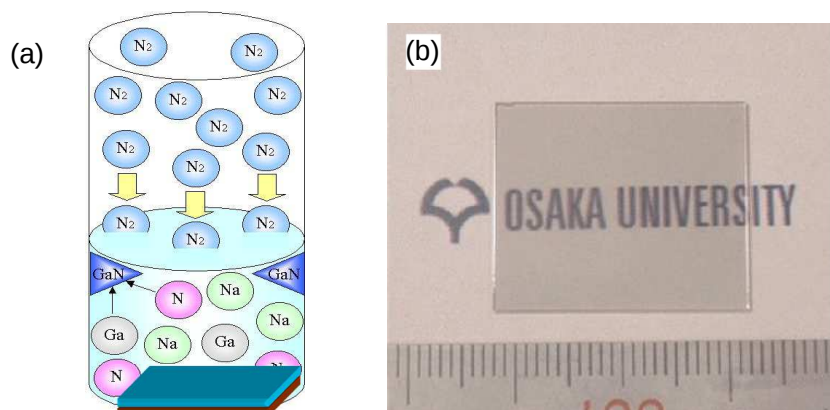


図 2.5 Na フラックス法による GaN 結晶成長の成長過程の概略図と、(b)作製されたウェハ[30]

技術面の詳細は後述するが、結晶中の酸素濃度が 10^{16} cm^{-3} 程度と非常に低いこと[32]、Na フラックス法を用いて 6 インチの c 面 GaN 結晶や、高品質バルク GaN 結晶[33,34]、

大口径化に有利となる、異なる種結晶から成長させた複数の結晶を結合させる成長技術[35]など、様々な結果が報告されている。現状、文献で報告されている成長速度は<0001>方向に 30 $\mu\text{m/h}$ 程度[33]と HVPE 法に比べ遅いため、更なる成長速度の向上や、1 回のプロセスでウェハを多数枚作製できる手法の開発が課題として挙げられる。

表 2.1 に、上記 4 つの成長方法の主な成長条件および得られる結晶の特徴を示す。表 2.1 より、本研究で扱う Na フラックス法の利点としては、「他の液相成長法より、成長時の環境を低温・低圧に出来る」、「結晶に含まれる欠陥密度が非常に少ない」、「結晶に含まれる酸素濃度が低く、高純度な結晶が作製できる」という点が挙げられる。

表 2.1 各バルク GaN 結晶成長法による成長結晶の特徴

	HVPE	Ammonothermal	HPSG	Na flux
Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	~1100	~500	~1500	~900
Pressure [MPa]	1	1500~4000	~10000	10~60
Growth rate [$\mu\text{m/h}$]	100~2100	1~20	1~3	20~30
Mass Production	○	◎	△	○
Dislocation density [cm^{-2}]	$10^3\sim10^6$	$10^3\sim10^7$	$\sim10^3$	$10^2\sim10^5$
Impurity [cm^{-3}] *Oxygen and Metal	$10^{15}\sim10^{17}$	$10^{17}\sim10^{19}$	—	$10^{15}\sim10^{17}$
Wafer size [inch]	6	2	3	6

2.3 Na フラックス法の成長メカニズム

2.3.1 液相成長の基本メカニズム[36]

液相成長には大きく分けて、析出させる物質の融液から結晶を生成させる「融液成長法」と、溶媒に析出させる物質を溶かした溶液から結晶を生成させる「溶液成長法」の 2 種類が存在する。GaN の場合、理論上の融点が常圧下で 2200°C 以上と非常に高いことに加え、実際には常圧下で 800°C 以上に加熱すると分解が始まってしまう。高压の窒素雰囲気にし、GaN の分解を抑制しながら昇温すれば GaN を融液に出来るが、 $2200^{\circ}\text{C} \cdot 50,000$ 気圧の極めて高温高压な条件が必要になる。このため、高压溶液成長法や Na フラックス法による GaN 成長環境では、安定な GaN 融液を作り出すことが出来ない。よって、高压溶液成長や Na フラックス法は、「融液成長法」ではなく、それぞれ Ga 融液および Ga-Na 融液を溶媒とした「溶液成長法」と言える。

溶液から結晶が析出する現象は、物質の溶液状態から結晶(固体)への相転移と捉えること

が出来る。相転移する際の自由エネルギーの変化量は化学ポテンシャルと呼ばれ、結晶、溶液それぞれの化学ポテンシャルを μ_c 、 μ_s すると、結晶が析出するための駆動力は、

$$\Delta\mu = \mu_s - \mu_c$$

で表される $\Delta\mu$ によってその大きさを表すことが出来る。

溶液の場合、溶液中に存在する溶質の濃度が飽和溶解度よりも低ければ、溶質が晶出することは無い。しかし、溶質の濃度が飽和溶解度よりも高くなると、飽和溶解度を越えた分の溶質は結晶として晶出する。溶液成長法における成長の駆動力 $\Delta\mu$ は、溶液の実際の濃度を C 、溶液の飽和溶解度を C_e とすると、

$$\sigma = \frac{C - C_e}{C_e}$$

で表される過飽和度 σ が高いほど大きくなる。一般的に図 2.6 に示すように、飽和溶解度は温度依存性があるため、例えば、温度 T_1 において溶質が飽和濃度まで溶解している溶液を T_2 まで冷却すると、過飽和度は T_1 および T_2 における飽和溶解度 C_{e1} 、 C_{e2} を使い、

$$\sigma = \frac{C_{e1} - C_{e2}}{C_{e2}}$$

となる。このため、 T_1 と T_2 の差が大きいほど過飽和度が大きくなり、結晶が成長する駆動力が上がることになる。

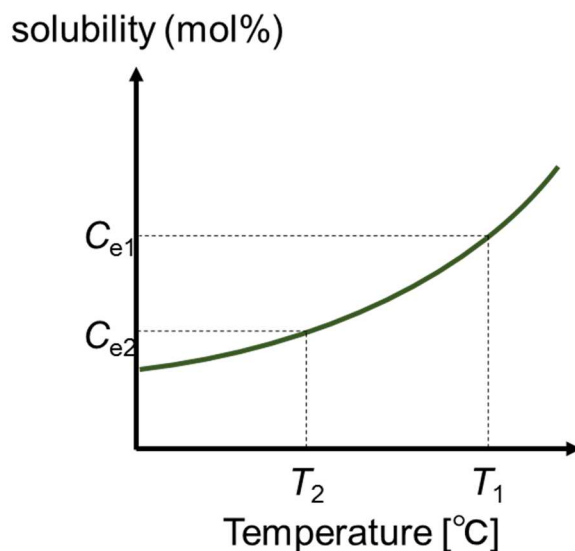


図 2.6 溶液における飽和濃度の温度依存性の模式図

2.3.2 Ga-Na 溶液に対する GaN の過飽和度[37,38]

Na フラックス法では、Ga-Na フラックスへ高压の窒素を印加し、溶け込んだ窒素によりフラックス中の GaN が飽和溶解量を超えることで、GaN が析出・成長することが出来る。図 2.7 に、Ga-Na 融液に対する GaN の溶解度曲線（溶解度の温度依存性）および窒素溶解度の圧力依存性の概略図を示す。なおここでは、窒素溶解度の圧力依存性はシーベルトの法則に従い、熔融金属に対する気体窒素の溶解度が圧力の 1/2 乗に比例するとして考える。図 2.7 より、ある温度 T における GaN の溶解度を C_{GaN} とすると、 $C_{\text{GaN}} = C_{\text{NP1}}$ であるため、温度 T の Ga-Na 融液に対して圧力 P_1 をかけることで、フラックス中の GaN 濃度は飽和溶解度に達する。さらに、 P_1 以上の圧力 P_2 を印加すると、

$$\sigma = \frac{C_{\text{NP2}} - C_{\text{GaN}}}{C_{\text{GaN}}}$$

の過飽和度をもって GaN が成長する。つまり、窒素の印加圧力が高くなればなるほど過飽和度が高くなり、結晶の成長が進行することになる。また、図 2.8 に示す通り、Na フラックスへの窒素溶解度は温度により変わるため、同一の圧力下でも、温度を変更することで過飽和度は変動する。温度による過飽和度の変動は、GaN 溶解度まで変動するため少々複雑であるが、一定圧力下において、700°C 以上までは温度が上昇すると過飽和度は低くなる傾向が確認できる。

なお厳密には、Ga に対する GaN の溶解度と窒素溶解度は異なる値を示す。これは、フラックスへ窒素を溶解させる場合、溶液中の Ga 量は変動しないが、フラックスへ GaN を溶解させると、フラックス中の Ga の量が増加するためである。しかし、フラックス中に存在する Ga の量に対して N の量は非常に少ないので、GaN の溶解度と窒素の溶解度は、近似的に等しいとみなすことが出来る。

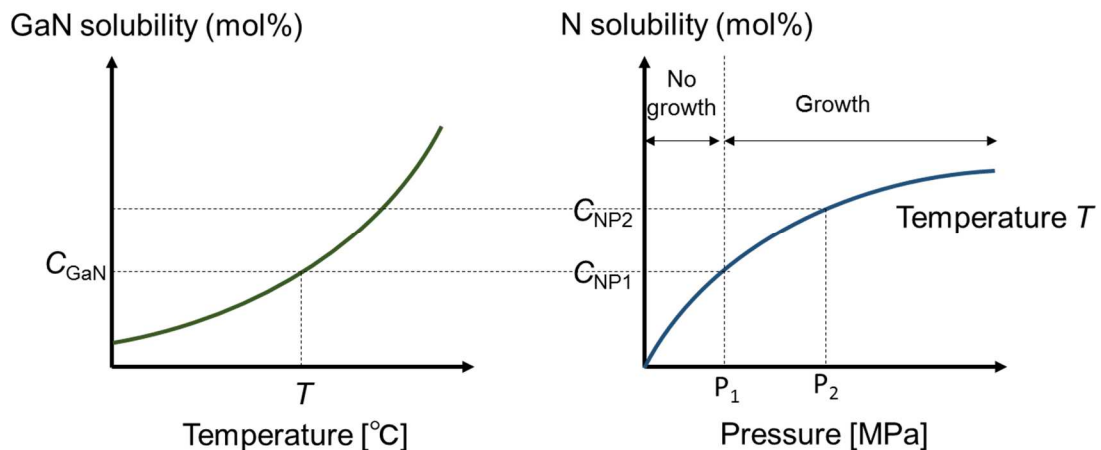


図 2.7 Ga-Na 融液における GaN 結晶の溶解度曲線(左)と Ga-Na 融液に対する窒素溶解度の圧力依存性の模式図

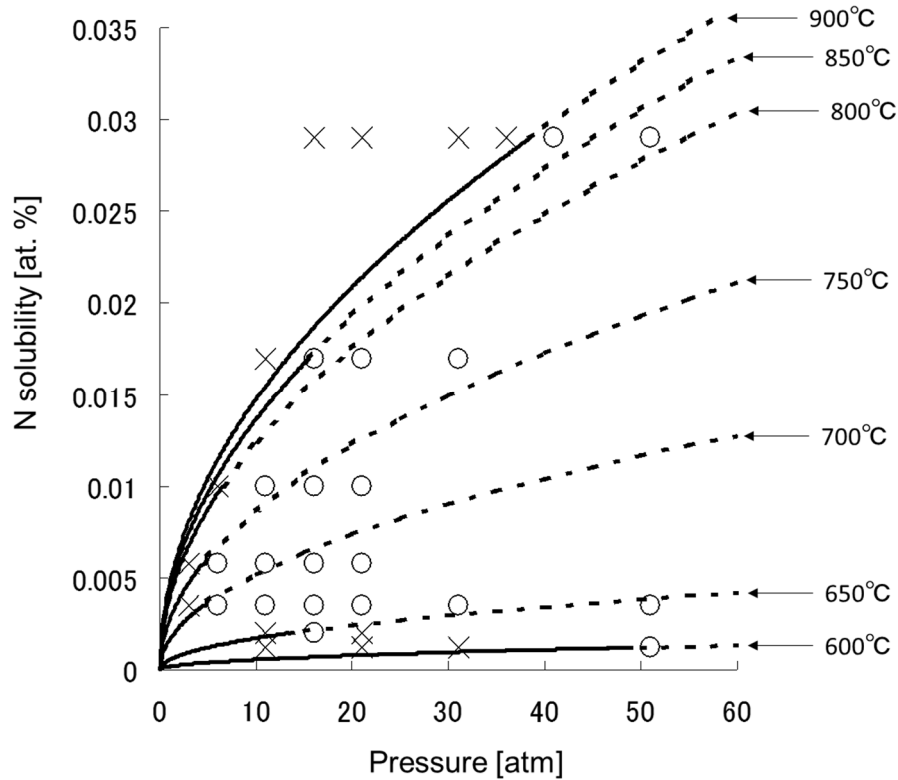
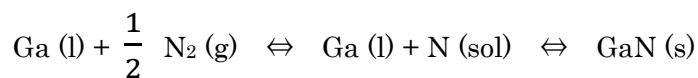


図 2.8 Ga-Na 融液における窒素溶解度の圧力依存性[38]。○の位置において GaN の生成が確認出来た条件、×の箇所では GaN は未生成の条件である。

2.3.3 高圧溶液成長と Na フラックス法の違い

2.3.1 では Na フラックス法の基本メカニズムについて述べたが、結晶が成長する原理は高圧溶液成長法と同じである。しかし、Ga 融液と比較して、Ga-Na 融液への窒素の溶解度は 600°C・90 気圧の条件において 1 万倍以上増加しているという点が、2 つの手法の大きく異なる点である。ちなみに、Na 単体の融液への窒素の溶解量は、Ga 単体に対して数十分の一程度でしかないことが分かっている。このことから、Na 単体が窒素をフラックスへ溶けやすくしているとは考えにくい。以下では、高圧溶液成長法における Ga 融液の代わりに Ga-Na フラックスを用いることによる、フラックス環境の変化について述べる。

フラックスへの成分の溶解を簡単に書くと、以下のような平衡状態が成り立っていることになる。ここで、フラックスへの溶解度が向上するには、フラックス中で N の保持される力が強くなる必要がある。



Kawahara らは、第一原理計算の結果[39,40]に基づき、Ga 融液中に Na を混合することで、窒素溶解度が増加するメカニズムを以下のように説明している。図 2.9 に、Ga 単体、

Na 単体と Ga-Na フラックスにおける、元素の結合状態をシミュレーションした結果の概略図を示す。また図 2.10 に、第一原理計算により得られた窒素溶解度と、実験により導出された溶解度の Ga 組成比依存性を示す[39]。Ga 単体の融液中では、Ga は周囲を同元素で囲まれて安定化されており、N との間には弱い相互作用しか働かない。しかし、Ga-Na 混合状態では、周囲を Na に囲まれて孤立し、不安定化する Ga が発生する。この不安定化した Ga と N が結びつきやすくなるため、フラックス中への N の溶解量が増加すると考えられる。

なお、Kawamura らによる第一原理計算の結果[40]からは、Ga 組成比が 1%と非常に低い値の際に窒素溶解度が最大値となることが示されているが、バルク単結晶成長や多結晶生成において、投入する Ga の量が少ないと結晶の収量が少なくなってしまう。そのため、本論文における実験では、Na に対し Ga を 18~27 mol%の組成比で実験を行った。

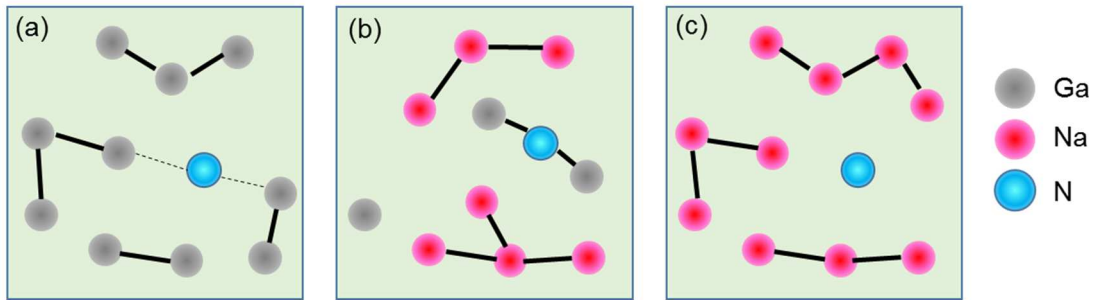


図 2.9 第一原理計算により得られた、(a)Ga 単独、(b)Ga-Na 混合および (c)Na 単独融液中の元素の結合状態の模式図

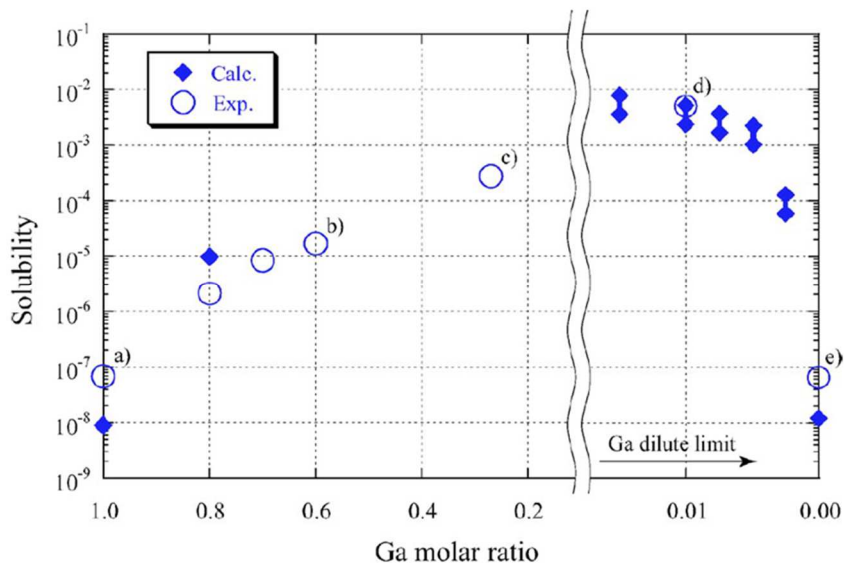


図 2.10 第一原理計算および実験により得られた Ga-Na 融液の窒素溶解度の Ga 組成比依存性[40]

2.4 Na フラックス法を用いた GaN 単結晶成長

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

Na フラックス法において、液相エピタキシャル成長 (Liquid Phase Epitaxy; LPE) 技術を応用し、HVPE 法で作製された GaN 自立基板や、HVPE 法や MOCVD 法で作製されたサファイア基板上 GaN 薄膜 (GaN テンプレート) 上へ、ホモエピタキシャル成長により低転位密度の GaN 結晶の成長が可能になっている。図 2.11 に、LPE 成長の装置概略図と成長 GaN 結晶の一例を示す。坩堝の中に種となる基板および Ga と Na を入れ、耐熱耐圧容器へ封入する。この容器を窒素により加圧し、電気炉にて加熱して保持することで、基板上に単結晶 GaN を成長させることが出来る。なお、Na フラックス法では、2.3.2 節で示したように、印加した圧力により過飽和状態を作り出すことが出来るため、食塩の結晶化のような成長時の冷却工程は不要である。

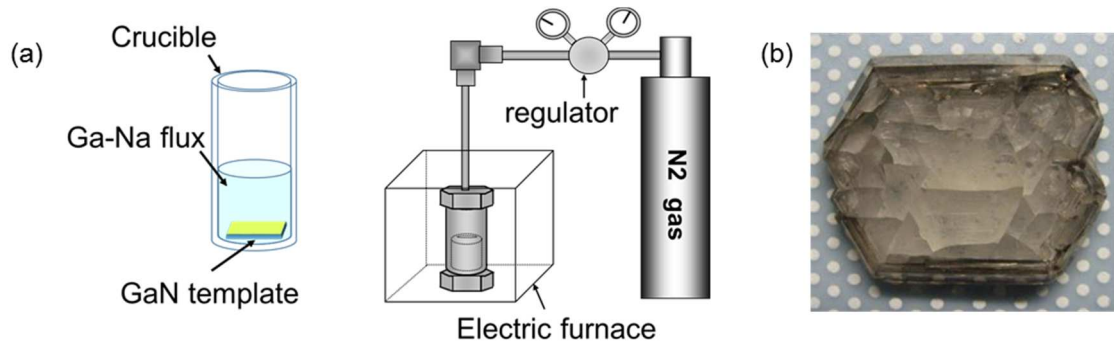


図 2.11 (a)Na フラックス法による GaN 基板上への LPE 成長実験の装置概要図と(b)GaN テンプレート上に LPE 成長させた典型的な GaN 結晶の写真

また Na フラックス法の特徴として、自発的な転位低減の挙動を示すことが報告されている。図 2.12 に、Na フラックス法で成長させた結晶の断面模式図を示す[41]。GaN テンプレートは GaN とサファイアとの格子不整合により、GaN 薄膜中に 10^{8-9} cm^{-2} と非常に多くの転位を有している。そのため、転位低減技術を用いずにテンプレート上へ GaN 結晶を成長させると、転位が伝搬し、成長結晶の転位密度が高くなってしまう。しかし、Na フラックス法による GaN 結晶成長では、成長初期において、図 2.12 に示すように高指数面や $\{10\cdot11\}$ 面のような、(0001)面と平行でない面を安定面として成長し、その成長によって転位が $\langle 0001 \rangle$ 方向から曲がって伝搬すると考えられる。この結果、成長が進行して面が会合した際、転位が 1 か所に集中するため、転位が低減するものと考えられる。また成長後期になると、グレインが会合して広い(0001)面が発達することから、 $\langle 0001 \rangle$ 方向に対し横方向への成長速度が速くなるが、この横方向成長により転位が横方向へ伝搬し、成長初期と同様にグレインの会合時に転位が低減するものと考えられている。

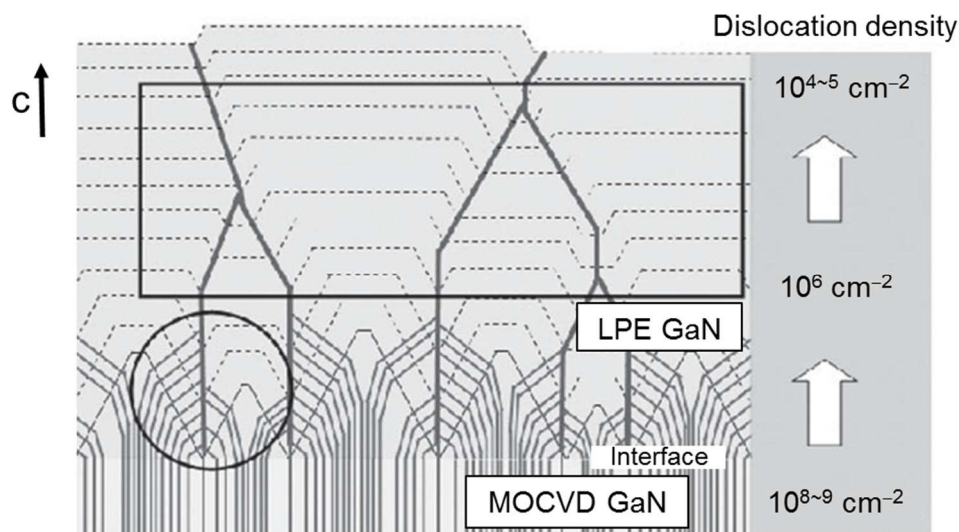


図 2.12 Na フラックス法における GaN 結晶中の成長時転位低減メカニズムのモデル[41]

2.4.2 微小種結晶を用いた高品質 GaN 単結晶成長

Si のバルク単結晶作製では、液相からの成長により、微小な種結晶を用い結晶を成長させる手法が取られている。Na フラックス法を用いた GaN 単結晶作製でも同様に、微小種結晶を用いたバルク結晶成長が報告されている。Imade らは、Na フラックス法で自然核発生により生成した六角錘状の GaN 結晶を種とし、高品質な単結晶 GaN の成長に成功している[33]。

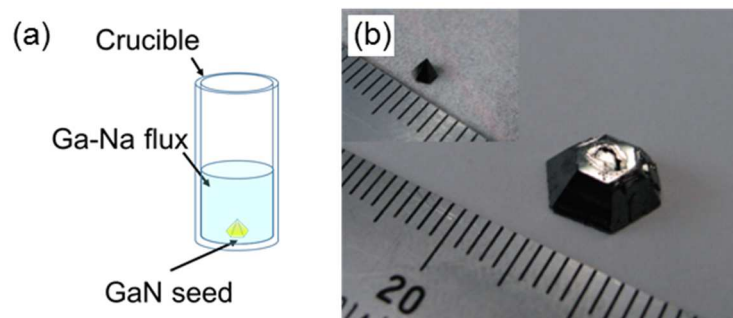


図 2.13 (a)Na フラックス法で作製した微小結晶を種としたバルク結晶成長のセットアップ概略図と(b)成長結晶の写真。(b)の左上の写真は、使用した種結晶の写真[33]

また近年、ポイントシード法による成長結晶の低転位化技術が Imade らによって開発された[34]。ポイントシードの模式図を図 2.14 に示す。サファイア板に微小の穴を開けたマスクを GaN テンプレート基板上に設置させることで、この開口部だけから GaN 結晶を

選択的に成長させることが出来る。

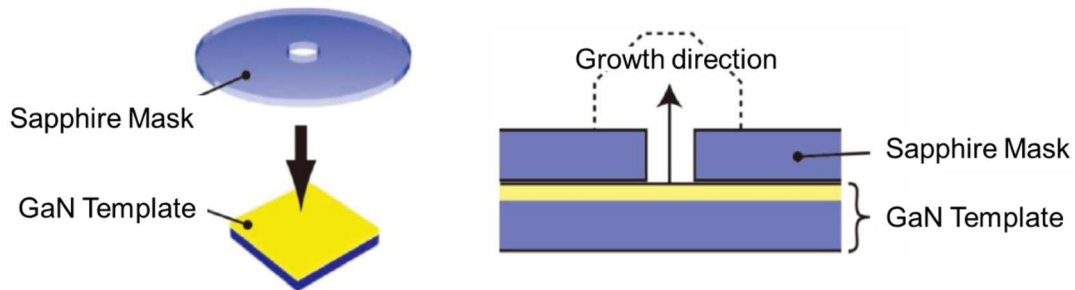


図 2.14 (a)GaN ポイントシード構成の模式図および(b)ポイントシード断面の模式図[34]

ポイントシード法の特徴は、高転位密度の GaN テンプレートが実質的な種結晶であるにもかかわらず、成長結晶の転位を劇的に低減できる点が挙げられる。図 2.15 に、マスク開口部内における結晶成長の様子を示す。ポイントシード法では、開口部において成長した無数のグレインが種基板の転位を引き継いでいるが、それぞれ $\{10\cdot11\}$ 面や高指数面を発達させながら成長するため、転位は横方向へ傾斜して伝搬し、マスクの開口部にて終端すると報告されている。また、相対的に窒素濃度が高くなる開口部中心にあるグレインが優先的に成長することで、他のグレインが有している転位を引き継がないため、開口部から出て来た結晶には転位がほとんど存在しないことになる。この手法により、反りがほとんど無く、また転位がほぼ存在しない結晶の作製に成功している。

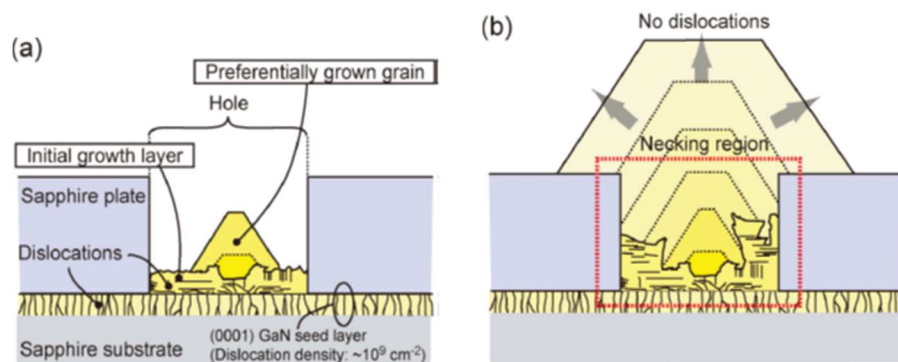


図 2.15 GaN ポイントシードにおける、マスク開口部での(a)核発生最初期と(b)マスク穴から出た頃の成長挙動[34]

2.4.3 Na フラックス法を用いた GaN 結合成長

Na フラックス法を用いた GaN 結晶成長では、例えば c 面 GaN テンプレート基板成長において、 $\langle 0001 \rangle$ 方向だけでなく $\langle 11\cdot 21 \rangle$ 方向や $\langle 10\cdot 10 \rangle$ 方向といった横方向への成長も発生するという特徴がある。このため、異なる種結晶から成長した結晶を結合させることが可能となっている。図 2.16(a),(b) に、c 面テンプレートを用いた GaN ポイントシードを結合成長させた結晶の、成長模式図と実際の結晶の SEM 像を示す[42]。マスク穴の間隔が 0.5 mm 離れたポイントシードから成長した結晶が、互いに $\langle 11\cdot 20 \rangle$ 方向へ成長し、融合していることが示されている。また結合は $\langle 11\cdot 21 \rangle$ 方向だけでなく、図 2.16(c),(d) に示す通り、 $\langle 10\cdot 10 \rangle$ 方向や $\langle 0001 \rangle$ 方向など有意な量を成長する方位に対しては、異なる種から成長した結晶同士が結合することが示されている[42-45]。更に、複数のポイントシードから成長した結晶を結合させ、一体化させることも実現している(図 2.17)。

なお、同様の手法に HVPE 法における ELO 技術などが挙げられるが、横方向への成長量は数 μm 程度であり、バルク状の結晶を結合させることは困難である。それに対し本手法では、0.5 mm 間隔が開いた結晶同士でも結合が出来ている。さらに、界面におけるボイドや欠陥の発生が見られないことが報告されており、多数のポイントシードから成長させた結晶を結合させることで、大判かつ低欠陥・低反りの GaN 単結晶の作製にも成功している。

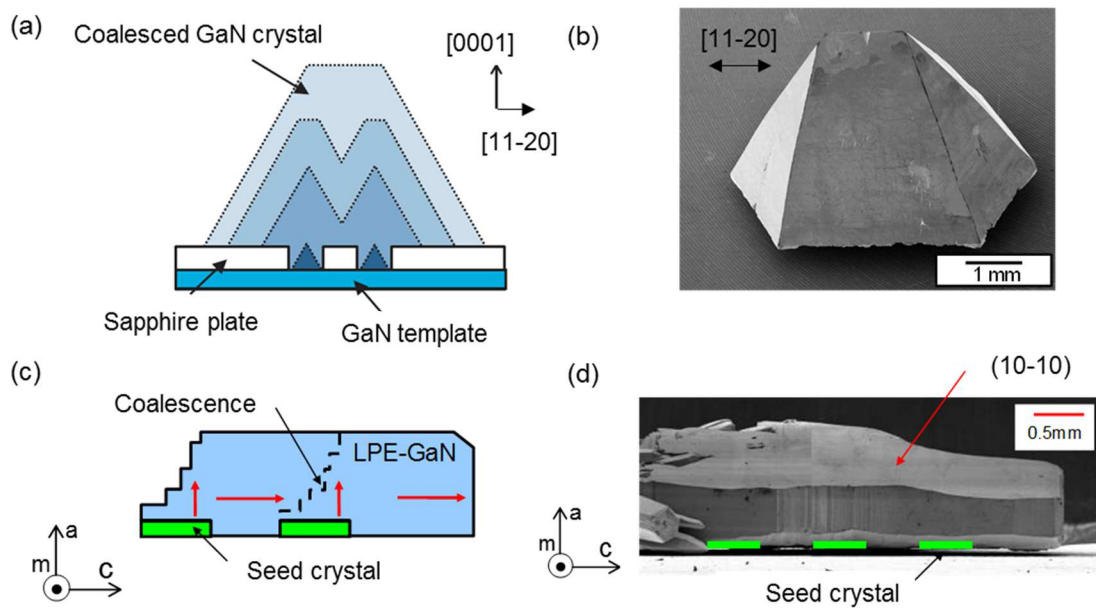


図 2.16 (a),(b)近接した 2 点の c 面ポイントシードから成長した結晶の、 $\langle 11\cdot 20 \rangle$ 方向へ会合する様子の模式図および結合した結晶の SEM 像[42]。(c),(d)近接した 2 点の a 面ポイントシードから成長した結晶の、 $\langle 0001 \rangle$ 方向へ会合する様子の模式図および結合した結晶の SEM 像[45]

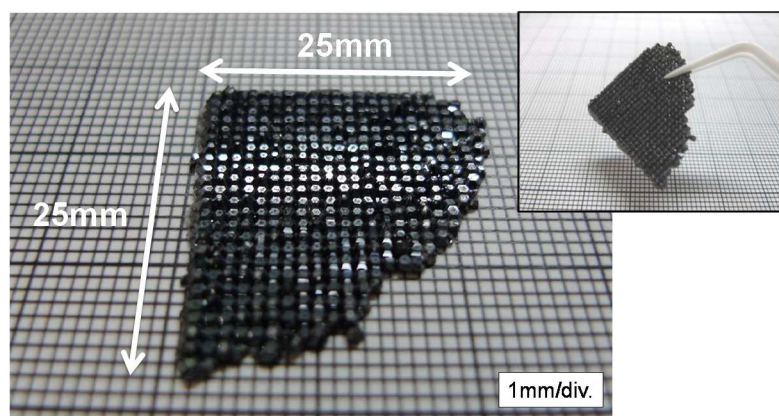


図 2.17 多数の c 面ポイントシードを結合させ、一体化した結晶の外観写真。結晶は崩れることなく、持ち上げられる程度に相互に結合している。

2.4.4 フラックス中における単結晶成長と多結晶生成

本節では、種結晶上の成長結晶と種結晶上以外の結晶（以後、多結晶と称する）成長について整理する。2.3.2 節にて、Na フラックス法における GaN 結晶の成長駆動力が過飽和度であり、温度や圧力によって過飽和度が変動することを説明した。しかし、過飽和度を上げた分だけ、2.4.1 節や 2.4.2 節、2.4.3 節で取り上げた種結晶が早く成長するわけではない。溶液成長法では、成長条件に応じて、種結晶上への析出だけでなく、容器の壁、溶液に混入している粒子や不純物、また溶液の何もない所ででも結晶の核発生が起こり、成長し得る。

単結晶を作製するにあたり、種結晶上以外で GaN が析出することは、単結晶成長における Ga の原料効率（消費された Ga に対する単結晶 GaN 成長に使用された Ga の割合）が低下することに繋がる。他にも多結晶の生成は、単結晶成長において、成長速度の低下や単結晶上への多結晶の堆積といった阻害要因になる。このため、大型の単結晶を成長させるためには、多結晶の生成を抑制する必要がある。

結晶核が生成する過程を描いた模式図を、図 2.18 に示す[36]。溶液中で溶質は、それぞれ一定の制約を受けながら動き回っているが、たまたま 2 個の分子が衝突して 2 分子のクラスターと呼ばれる会合体が出来、そこへまた 1 分子が衝突して 3 分子のクラスターになり、また 1 分子が衝突して・・・という凝縮過程を経て大きくなっていく。しかし一方で、この逆の離脱過程も存在するため、どちらの反応が有利かによって結晶が析出するか否かが分かれることになる。この反応の有利不利を判断するため、溶液状態とクラスター状態における自由エネルギー変化について考える。なお、ここでは簡略化のため、純粋な溶液中におけるクラスターの生成について考えることとし、クラスターは球形であると仮定する。

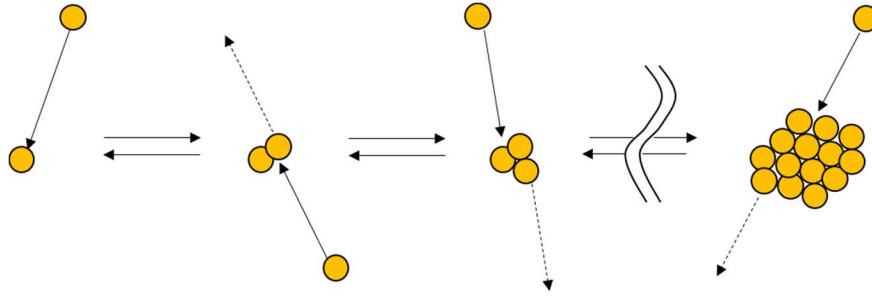


図 2.18 分子の凝縮・脱離によってクラスターが成長していく過程の模式図

溶液相に半径 r のクラスターが出来る際、1 分子当たり $\Delta\mu$ だけ系の自由エネルギーが下がるため、クラスター中の分子 1 個の体積を v とすると、

$$\frac{4\pi r^3 \Delta\mu}{3v}$$

だけ系の自由エネルギーが減少する。一方、クラスターが生成することにより溶液とクラスターの間を生じる表面エネルギー不利の分だけ系の自由エネルギーは増加する。この変化量は、界面エネルギー γ を与えると、 $4\pi r^2 \gamma$ と表すことが出来る。よって、クラスターが発生することによる自由エネルギー変化量 ΔG は、

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3 \Delta\mu}{3v} + 4\pi r^2 \gamma$$

と表すことが出来る。この式をグラフ化したものを図 2.19 に示す。図 2.19 より、ある一定のサイズにまでクラスターが成長することが出来れば、クラスターが大きくなる方が自由エネルギーは小さくなるため、結晶として析出することが出来るようになる。なお、クラスターの大きさが臨界核半径 r^* に達した際、エネルギー変化量 ΔG の変位量はゼロになることから、

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta G}{dr} &= -\frac{4\pi r^{*2} \Delta\mu}{v} + 8\pi r^* \gamma = 0 \\ r^* &= \frac{2v \gamma}{\Delta\mu} \end{aligned}$$

と表すことが出来る。この値を用いて、エネルギー障壁 ΔG^* は以下のように書き換えられる。

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \gamma^3 v^2}{3\Delta\mu^2}$$

自由エネルギー変化量に影響を与えているのが、界面エネルギーや化学ポテンシャルであり、界面エネルギーが低くなるほど、また先述した過飽和度が高くなるほど、結晶核生成のエネルギー障壁 ΔG^* が低くなる。その結果、結晶核が発生しやすくなり、多結晶量が増加

する。この考え方が Na フラックス法においても成立し、温度や圧力を変えることで過飽和度が変わり、LPE 成長が優先か多結晶生成が優先かが分かれる。

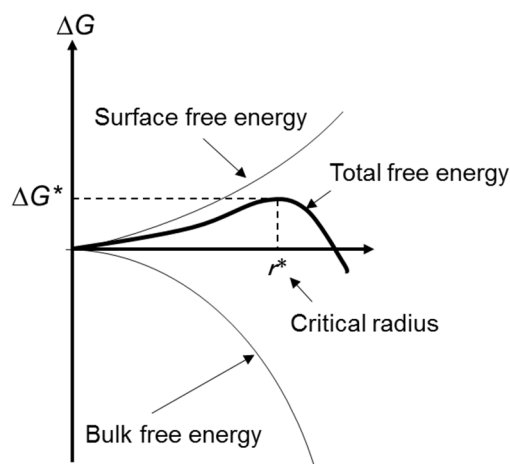


図 2.19 溶液中での核発生における自由エネルギー変化量と臨界核半径

図 2.20 に、850°C における成長結晶の LPE 量、多結晶量の成長圧力依存性を示す[46]。また図 2.21 に、Ga-Na 融液に対する溶解度曲線と、各条件における結晶の析出の様子を記したグラフを示す[47]。なお、図 2.20 および図 2.21 における LPE 膜厚と多結晶量は、2.4.1 節で触れた実験と同様に、GaN テンプレート基板を種結晶としてフラックス中に入れ、成長させて得られた LPE 結晶と多結晶の結果である。図 2.20 より、成長環境を高過飽和度にするすることで、多結晶の生成量が増加することに加え、原料が消費されることから LPE 成長量が減少するという結果がわかる。また、図 2.20 にて見られた、LPE 成長だけが起こる条件を準安定領域と呼ぶ。図 2.21 は、横軸に温度、縦軸に窒素濃度を取ったグラフであり、準安定領域が存在することが示されている（グラフ中に格子状で示された領域）。Na フラックス法で GaN 単結晶を成長させる場合、成長条件をこの準安定領域に維持することが重要となる。

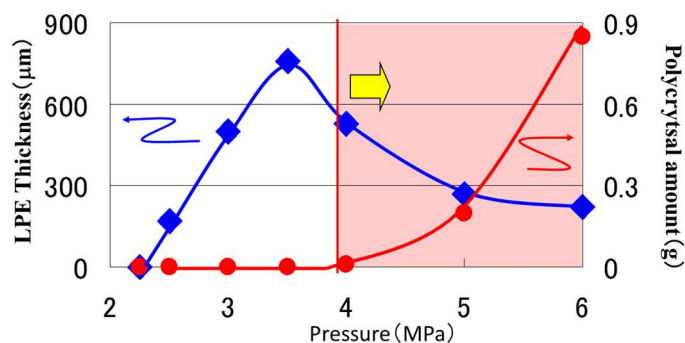


図 2.20 Na フラックス法における GaN 結晶の LPE 膜厚と多結晶成長量の圧力依存性 @850°C [46]

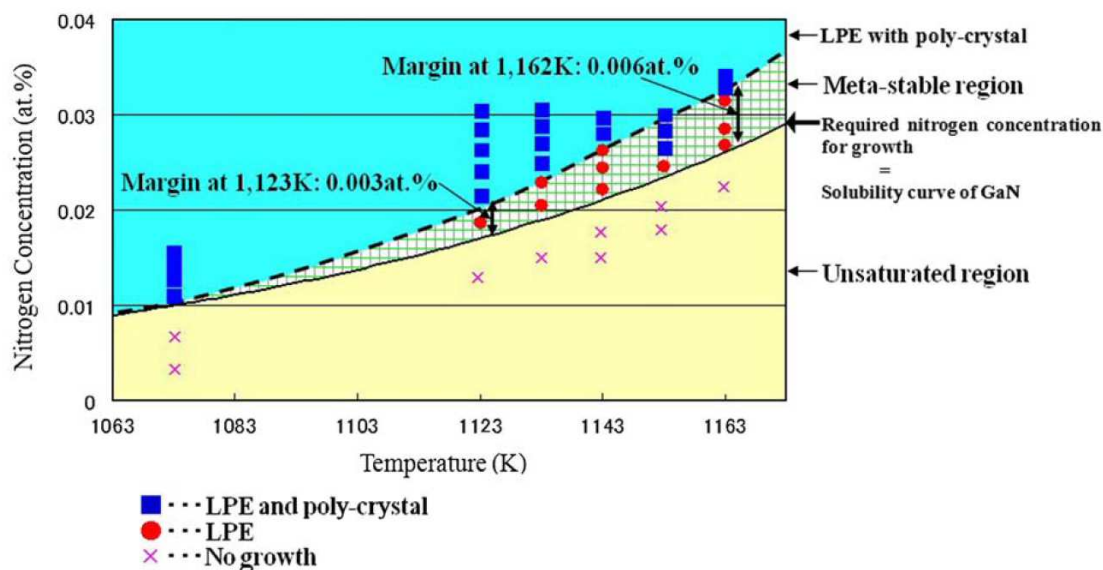


図 2.21 Ga-Na 融液における溶解度曲線と実験結果から得られた準安定領域のグラフ [47]

2.4.5 炭素添加による多結晶生成の抑制効果[33,48]

2.4.4 節で触れた通り、多結晶が生成することは単結晶成長にとって阻害要因となる。この課題に対して Kawamura らは、フラックスへ炭素を添加することで、多結晶の生成を抑制出来ることを見出している[48]。図 2.22 に、800°C・50 気圧の成長条件における、結晶収率と炭素添加量の関係を示す。炭素を添加していないフラックスで結晶を成長させると、得られた GaN に対して多結晶収率が 90%以上を占めており、LPE 成長の割合は非常に少ない。しかし、同じ温度・圧力下で炭素を添加すると、多結晶の収率は 10%未満にまで抑制され、LPE 収率が 90%以上に飛躍的に増加している。このことから、炭素をフラックスへ添加することで、多結晶の生成を抑制できることが分かる。

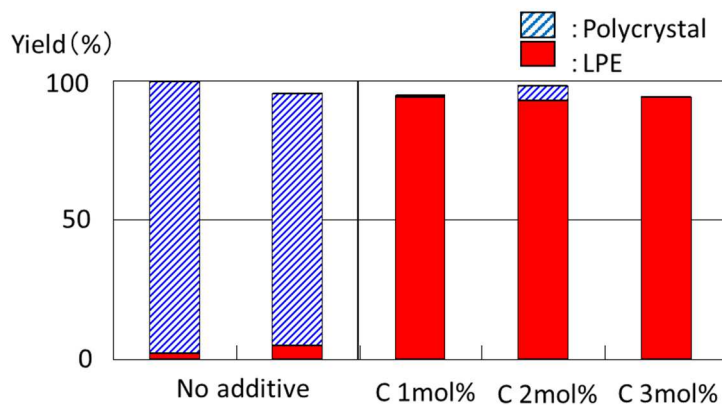


図 2.22 炭素添加による LPE 収率と多結晶収率の変化[48]

フラックスへの炭素の添加効果について、Kawamura らは、第一原理計算を用いて検証している[49]。フラックス中の C の有無による N の安定位置の違いを、分子動力学シミュレーションにより検証した結果を図 2.23 に示す。この結果によると、2.3.3 節でも触れた通り、Ga-Na フラックス中では N は孤立し不安定になっている Ga と結びついており一方で、Ga-Na-C フラックス中では N は C と強く結びついており、Ga との結合形成が阻害される。しかし、結晶界面など近傍に Ga が多く存在する環境下では、N と C の結合が弱まり、Ga と N が結びつきやすくなるとされている[50]。このことが、Ga-Na-C フラックス中で多結晶の生成が抑制され、LPE 成長が優先的に発生する理由と考えられている。

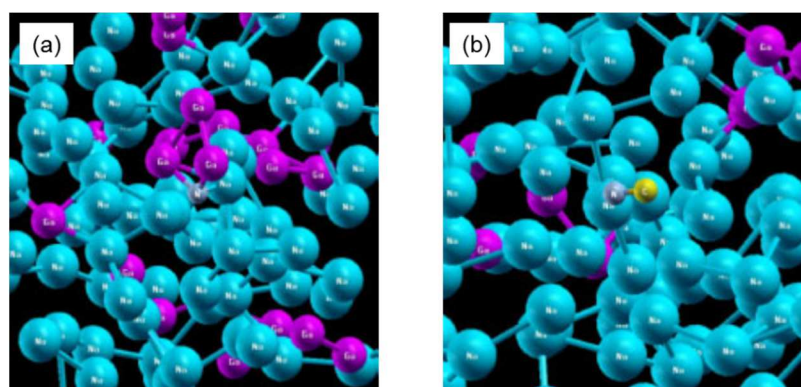


図 2.23 (a)炭素なし時、および(b)炭素あり時における、Na-Ga フラックス中の原子配置シミュレーションのスナップショット。中心にある灰色の原子が N、青緑色の原子が Na、紫色の原子が Ga、黄色の原子が C である。

2.5 まとめ

本章では、他のバルク状 GaN 単結晶成長法と比較した際の Na フラックス法の特徴、Na フラックス法を用いた GaN 成長のメカニズムおよび GaN 単結晶の LPE 成長についてまとめた。種々の GaN 結晶成長法の中で、Na フラックス法は、欠陥密度が低く、酸素不純物の少ない GaN 結晶を成長出来るという特徴を有している。そのメカニズムは、Na の効果によりフラックス中の Ga を孤立させ、溶液中の窒素溶解度が増加することで、高圧溶液成長法と比較して大幅に成長条件が緩和されることに起因している。また、成長過程において転位を低減する効果が期待できること、GaN ポイントシード法や結合成長により欠陥の非常に少ない結晶や反りの非常に小さい結晶が作製出来ることが分かっている。

これら単結晶成長を実現するにあたり、阻害要因になる多結晶生成について、炭素をフラックス中に添加することで抑制出来ることも分かっているが、これはごく微量の炭素がフラックス中に存在するだけで、窒素と C-N 結合を形成することにより、Ga-N 結合の形成が抑止されることに起因することが分かった。以上の内容より、Na フラックス法において、フラックスへ微量の添加物を添加することでフラックス中の成長環境を劇的に変えること

が可能であり、添加物を適切に選択することで、更に多様な GaN 結晶を作製することが可能であると考えられる。

参考文献

- [1] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.*, **48** (1986) 353.
- [2] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, A. A. Yaaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) L899.
- [3] K. Motoki, T. Okahisa, N. Matsumoto, M. Matsushima, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, T. Hirano, M. Nakayama, S. Nakahata, M. Ueno, D. Hara, Y. Kumagai, A. Koukitu, H. Seki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) L140.
- [4] R. P. Vaudo, X. Xu, C. Loria, A. D. Salant, J. S. Flynn, G. R. Brandes, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **194** (2002) 494.
- [5] K. Motoki, T. Okahisa, S. Nakahata, N. Matsumoto, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, M. Ueno, Y. Kumagai, A. Koukitu, H. Seki, *Mat. Sci. Eng. B*, **B93** (2002) 123.
- [6] K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita, S. Nagao, *J. Cryst. Growth*, **311** (2009) 3011.
- [7] A. Usui, H. Sunakawa, N. Sumi, K. Yamamoto, H. Geng, A. A. Yamaguchi, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **54** (2011) 369.
- [8] T. Yoshida, Y. Oshima, K. Watanabe, T. Tsuchiya, T. Mishima, *Phys. Status Solidi C*, **8** (2011) 2110.
- [9] R. Dwillinski, R. Doradzinski, J. Graczyński, L. Sierzputowski, J. M. Baranowski, M. Kaminska, *Mater. Sci. Eng.*, **B50** (1997) 46.
- [10] A. P. Purdy, R. J. Jouet, C. F. George, *Cryst. Growth Des.*, **2** (2002) 141.
- [11] A. Yoshikawa, E. Oshima, T. Fukuda, H. Tsuji, K. Oshima, *J. Cryst. Growth*, **260** (2004) 67.
- [12] Y. Kagamitani, D. Ehrentaut, A. Yoshikawa, H. Hoshino, T. Fukuda, S. Kawabata, K. Inaba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) 4018.
- [13] D. Ehrentaut, H. Hoshino, Y. Kagamitani, A. Yoshikawa, T. Fukuda, H. Itoh, S. Kawabata, *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 886.
- [14] D. Ehrentaut, K. Kagamitani, C. Yokoyama, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **319** (2008) 891.
- [15] R. Dwillinski, R. Dradzinski, J. Graczyński, L. P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, H. Hayashi, *J. Cryst. Growth*, **310** (2008) 3911.
- [16] R. Dwillinski, R. Dradzinski, J. Graczyński, L. P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, H. Hayashi, *J. Cryst. Growth*, **311** (2009) 3015.
- [17] Q. Bao, M. Saito, K. Hazu, Y. Kagamitani, K. Kurimoto, D. Tomida, K. Qiao, T. Ishiguro, C. Yokoyama, S. F. Chichibu, *J. Cryst. Growth*, **404** (2014) 168.
- [18] R. Madar, G. Jacob, J. Hallis, R. Fruchart, *J. Cryst. Growth*, **31** (1975) 197.
- [19] J. Karpinski, S. Porowski, S. Mitkowska, *J. Cryst. Growth*, **56** (1982) 77.

- [20] J. Karpinski, J. Jun, S. Porowski, *J. Cryst. Growth*, **66** (1984) 1.
- [21] S. Porowski, *J. Cryst. Growth*, **166** (1996) 583.
- [22] S. Krukowski, *Cryst. Res. Technol.*, **34** (1999) 785.
- [23] T. Inoue, Y. Seki, O. Oda, S. Kurai, Y. Yamada, T. Taguchi, *Phys. Stat. Sol. B*, **223** (2001) 15.
- [24] M. Bockowski, I. Grzegory, B. Lucznik, T. Sochacki, M. Krysko, P. Strak, I. Dziecielewski, E. Litwin-Staszewska, S. Porowski, *Phys. Stat. Sol. A*, **208** (2011) 1507.
- [25] M. Bockowski, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53** (2014) 100203
- [26] H. Yamane, M. Shimada, S.J. Clarke, F.J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **9** (1997) 413.
- [27] M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, T. Sekiguchi, T. Hanada, T. Yao, S. Sarayama, F. J. DiSalvo, *J. Cryst. Growth*, **218** (2000) 7.
- [28] F. Kawamura, T. Iwahashi, K. Omae, M. Morishita, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) L 4
- [29] F. Kawamura, H. Umeda, M. Morishita, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, Y. Kitaoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) L1136.
- [30] Y. Mori, Y. Kitaoka, M. Imade, F. Kawamura, N. Miyoshi, M. Yoshimura, T. Sasaki, *Phys. Stat. Sol. A*, **207** (2010) 1283.
- [31] Y. Mori, Y. Kitaoka, M. Imade, N. Miyoshi, M. Yoshimura, and T. Sasaki, *Phys. Stat. Sol. C*, **8** (2011) 1445.
- [32] Y. Mori, M. Imade, M. Yoshimura, H. Yamane, F. Kawamura, T. Kawamura, *Handbook of Crystal Growth*. (Elsevier, 2014).
- [33] M. Imade, Y. Hirabayashi, Y. Konishi, H. Ukegawa, N. Miyoshi, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Kitaoka, Y. Mori, *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 075501.
- [34] M. Imade, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori, *Cryst. Growth Des.*, **12** (2012) 3799.
- [35] M. Imade, M. Imanishi, Y. Todoroki, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Murakami, H. Takazawa, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori, *Appl. Phys. Express*, **7** (2014) 035503.
- [36] 黒田登志雄 “結晶は生きている”サイエンス社 (1984)
- [37] F. Kawamura, M. Morishita, K. Omae, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, **16** (2005) 29.
- [38] 森下 昌紀, 大阪大学大学院工学研究科 博士論文 (2007)
- [39] M. Kawahara, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, S. Yanagisawa, Y. Morikawa, *J. Cryst. Growth*, **303** (2007) 34.

- [40] M. Kawahara, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, S. Yanagisawa, Y. Morikawa, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 066106.
- [41] F. Kawamura, M. Tanpo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth*, **311** (2009) 3019.
- [42] M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, *Appl. Phys. Express*, **5** (2012) 095501.
- [43] M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, *Phys. Stat. Sol. C*, **10** (2013) 400.
- [44] 升本 恵子, 大阪大学大学院工学研究科 博士論文 (2012)
- [45] 染野 辰也, 大阪大学大学院工学研究科 修士論文 (2013)
- [46] M. Morishita, F. Kawamura, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth*, **270** (2004) 402.
- [47] F. Kawamura, M. Morishita, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth*, **311** (2009) 4647.
- [48] F. Kawamura, M. Morishita, M. Tanpo, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth*, **310** (2008) 3946.
- [49] T. Kawamura, H. Imabayashi, Y. Yamada, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Morikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 08JA04.
- [50] T. Kawamura, H. Imabayashi, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Morikawa, *Appl. Phys. Express*, **9** (2016) 015601.

第3章 バルク GaN 単結晶成長における微量添加物の効果

3.1 はじめに

Na フラックス法はこれまでの研究により、酸素などの不純物の混入量が少なく[1]、また結晶欠陥が非常に少ない大判の GaN 単結晶が作製可能[2]であることが示されている。このことから、バルク単結晶 GaN 基板作製方法として Na フラックス法が注目されている。これまでの Na フラックス法を用いた GaN 単結晶成長の実績を踏まえ、バルク結晶 GaN 基板の作製方法として、図 3.1 に示すような二つの方法が提唱されている[3]。

- ① c 面、a 面など各種方位面を有した基板を種として用い、その上に Na フラックス法にて GaN 結晶を数 mm 程度成長させる。成長後、種基板を剥離・自立化させて基板を作製。
- ② ポイントシード等の微小結晶を種として用い、Na フラックス法にて長尺化および大径化させる。バルク状単結晶が得られたら、スライスして基板を作製。

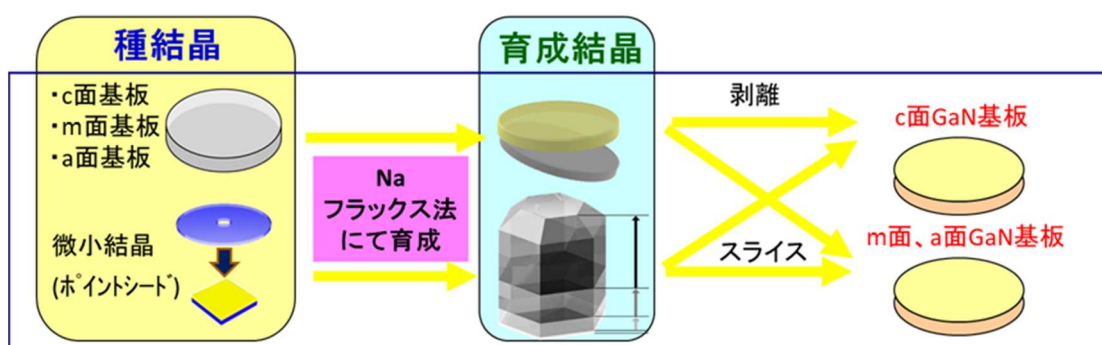


図 3.1 Na フラックス法を用いた単結晶 GaN ウェハ作製方法の模式図

このうち②の手法は、Si の単結晶成長において無転位かつ超高純度な結晶が得られている実績のある手法である。GaN 結晶成長でも同様の手法が実現出来れば、GaN 単結晶基板の量産が大いに期待できる。これまでの Na フラックス法の研究で、GaN ポイントシードから成長させた結晶は、カソードルミネッセンス (Cathodeluminescence, CL) 測定において大部分でダークスポットが確認されず[4]、また X 線ロッキングカーブ半値幅が 2.1 arcsec と非常に狭い[5]ことが確認されている。このことから、ポイントシードから成長させバルク GaN 結晶を作製することで、無転位の大口径 GaN 基板を得られる可能性がある。

Na フラックス法で実現されている成長速度は、 $\langle 0001 \rangle$ 方向に $30 \mu\text{m/h}$ 、 $\langle 11\cdot20 \rangle$ 方向に

33 $\mu\text{m/h}$ という結果が報告されている[6]。この成長速度でインチクラスのバルク結晶を成長させるには、基板上への成長時に比べて長い時間を要するが、Si ウェハ作製と同様に、柱状の GaN 結晶を作製し、一つの結晶から同一口径のウェハを多量に作製することで、作製コストの低減が期待出来る。このコンセプトにて効率よくウェハを切り出すためには、図 3.2(a)に示すように柱状のバルク結晶を成長させることが望ましい。しかし、Ga-Na-C フラックスを用いて微小種結晶上に成長させた GaN 結晶は、図 3.2(b)に示すように錘状の形をしており[7,8]、スライスした際にウェハが小さくなる問題がある。そこで本研究では、柱状結晶の成長を課題として、研究に取り組んだ。

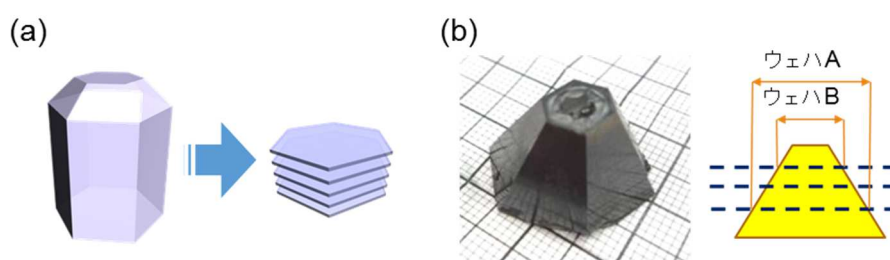


図 3.2 (a)基板作製に理想的な柱状 GaN 結晶の模式図、および(b)現状得られている錘状 GaN 結晶。錘状結晶からウェハを切り出すと、ウェハ B はウェハ A に比べ口径が小さくなるため、大口径基板の量産が出来ない。

本研究では、形状を柱状に制御した結晶を成長させるという課題に対し、フラックスへの微量元素の添加効果の活用に着目した。結晶の形状に大きな影響を及ぼす要素として、古くから結晶成長環境への微量元素の添加効果が知られている[9]。本章では先ず、最も効果的に結晶を柱状化出来る添加元素を探索する。その上で、微量元素を添加した Na フラックスを用い、バルク柱状 GaN 単結晶の作製を試みた。

3.2 微量元素添加が GaN 単結晶成長に及ぼす効果

大型の柱状単結晶を作製するためには、自然核発生を抑制しつつ、育成結晶を柱状化する方法が必要となるが、そのためには結晶の成長環境を大きく変える必要がある。前章で触れた通り、Na フラックス中への炭素添加には多結晶生成の抑制効果があった。また他にも、Morishita らにより、Ga-Na 融液中へ Ca や Li を添加することで、フラックス中の窒素溶解度が増加することが報告されている[10]。この報告によると、Ca や Li は窒素との結合エネルギーが高いため、液中の窒素の活量が低下し、窒素溶解度が増加した結果、GaN 結晶の生成圧力閾値の低下などの変化をもたらすとされている。炭素や Ca、Li を添加した事例のように、フラックスへ添加する添加物を適切に選択することで、フラックス中の環境を

「自然核発生の抑制」および「育成結晶の柱状化」に適した環境に変えられる可能性がある。本節では、柱状結晶育成に効果的な添加物の探索を行った。

なお、これ以降、フラックス中へ意図して添加した物質については「添加物」と称し、各元素を添加したフラックスは○○添加系（例：Ca を添加した場合は Ca 添加系）と称する。また、本章では特筆しない限り、多結晶の生成を抑制するため、C を 0.5mol% 添加した Ga-Na フラックスを用いた。そのため、本章に限り、Ga-Na-C フラックスを無添加系と称する。

表 3.1 に、添加物の種類と各成長条件を記す。本研究では Ca、Ni、Al、Ba の 4 種類の添加物を用いたが、各成長条件において温度、圧力、添加量が異なっている。添加物により、例えば Ca や Li の事例で成長閾値が変わること[10]、また、効果が発現するために必要な添加量が異なることが分かっている[11]。本検討は、種結晶上成長収量が 5～10% 程度の結晶において、形状と多結晶生成比率を比較することを目的としたため、異なる成長条件にて実験を実施している。また、坩堝の種類が異なる点についても考慮が必要になる。元々 Ga-Na 融液は Al₂O₃ 坩堝をわずかに腐食する作用があるが、Ca 添加したフラックスは、Al₂O₃ 坩堝の腐食量が Ca 無しの時に比べて多い。加えて Al 添加フラックスでは、Al₂O₃ が腐食されると Al がフラックス中に混入してしまい、Al の添加効果を純粋に評価することが出来なくなる。そこで、Ca 添加系および Al 添加系では、フラックスによる腐食が極めて少ない Y₂O₃ 坩堝を用いて実験を行った。

表 3.1 微小種結晶育成実験における添加した不純物と成長条件

Additive	undope	Ca	Ni	Al	Ba
Temperature [°C]	860	850	850	870	850
Pressure [MPa]	3.5	2.0	3.5	3.2	4.0
Growth Period [h]	96				
Ga ratio [mol%]	27	18	27	27	18
C ratio [mol%]	0.5				
Additive ratio [mol%]	-	0.05	0.27	0.05	0.01
Seed crystal	GaN polycrystal	GaN polycrystal	Point seed	GaN template	Point seed
Crucible	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃

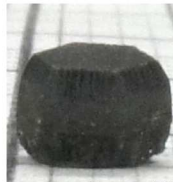
表 3.2 に、無添加系および各種添加物を添加した条件で成長させた結晶と、それぞれの結晶の収率および特徴を示す。なお結晶の収率 R は、原料の Ga の重量を w_{Ga} 、得られた GaN

結晶の重量を w_{GaN} とすると、Ga と GaN の分子量 $M_{\text{Ga}} = 69.723$ 、 $M_{\text{GaN}} = 83.730$ を用いて以下のように定義する。

$$R = \frac{w_{\text{GaN}} / M_{\text{GaN}}}{w_{\text{Ga}} / M_{\text{Ga}}} \times 100 = 83.271 \times \frac{w_{\text{GaN}}}{w_{\text{Ga}}} [\%]$$

各結晶の写真を、結晶の形状に着目しながら比較する。無添加系では、第 2 章でも示した通り台錘状の結晶が成長した。図 3.3 に示す、最安定構造である六方晶 GaN の結晶構造と代表的な面を参考にすると、無添加系の結晶で現れている面は、主に(0001)面と 6 面の{10-11}面である。Ni 添加系では、成長結晶に現れた結晶面は(0001)面および{10-11}面で、無添加系と比べて目立った形状の変化は見られなかった。また Al 添加系では、多結晶の生成量が非常に多くなり、基板にはほとんど結晶が成長しなかった。この 2 つの添加物に比べ、Ca 添加系と Ba 添加系では、成長した結晶の{10-10}面が大きく発達していることが分かる。

表 3.2 不純物添加した Na フラックスにて育成した単結晶の写真・収率および特徴

	cf)無添加	Ca	Ni	Al	Ba
Habit	 5 mm	 1 mm/div.	 1 mm	 1 mm/div.	 1 mm/div.
LPE	59.0%	5.3%	6.32%	1.0%	10.7%
Poly-crystal	0%	63.8%	87.3%	83.8%	8.0%
Features	・(10-11)面が 発達 ・多結晶無	・(10-10)面が 発達 ・多結晶量多	・(10-11)面が 発達 ・多結晶量多	・ほぼ未成長 ・多結晶量多	・(10-10)面が 発達 ・多結晶量少

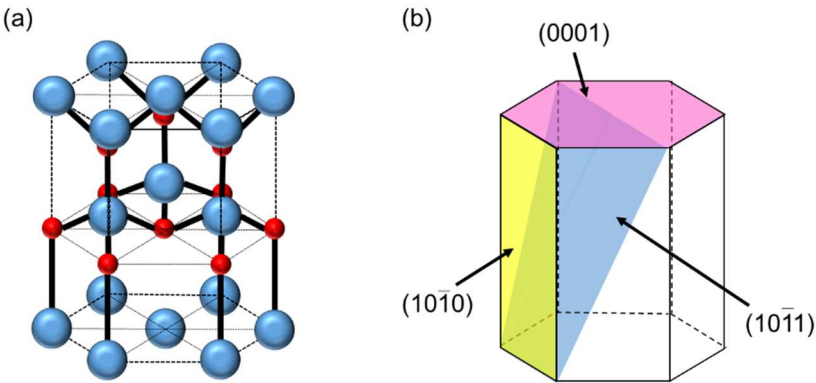


図 3.3 (a)六方晶 GaN の結晶構造と(b)代表的な成長面

表 3.2 より、Ca と Ba 添加による結晶の柱状化が確認された。しかし、Ca 添加系では、LPE 収率に対し多結晶収率が 10 倍以上と非常に多くなっており、2.4.4 節で述べた通り、LPE 成長時の原料効率が悪くなることから、バルク単結晶の成長には不向きである。一方、Ca 添加系に比べ、Ba 添加系では LPE 収率のほうが多結晶収率を上回っており、原料効率が良かった。この結果より、今回調査を行った添加元素の中では、Ba の添加条件が、最もバルク柱状結晶の作製に適していると考えられる。

次に、フラックスへ Ba を添加して成長させた結晶の形状について、詳細に評価を行った。図 3.4(b) に Ba 添加系、図 3.4(c) に無添加系で成長させた結晶の、各方位への成長速度を図式化したものを示す。なお、図式化の方法は図 3.4(a) に示す。種結晶の表面を起点とし、各方位における成長量(平均成長速度)を示すベクトル $\mathbf{R}$ を用い、XY 座標中に記述する。 $\mathbf{R}$ に垂直な破線は、結晶の成長表面を表している。X 軸、Y 軸、破線で囲まれた領域は成長した結晶の晶癖の断面を表す。 $\{10\cdot11\}$ 面と (0001) 面のなす角は 62° であることから、この図式化方法において、 $\langle 10\cdot10 \rangle$ 方向の成長速度に対する $\langle 10\cdot11 \rangle$ 方向の成長速度の比が $\tan 28^\circ = 0.88$ 以上になった場合、 $\{10\cdot10\}$ 面が発達することになる。

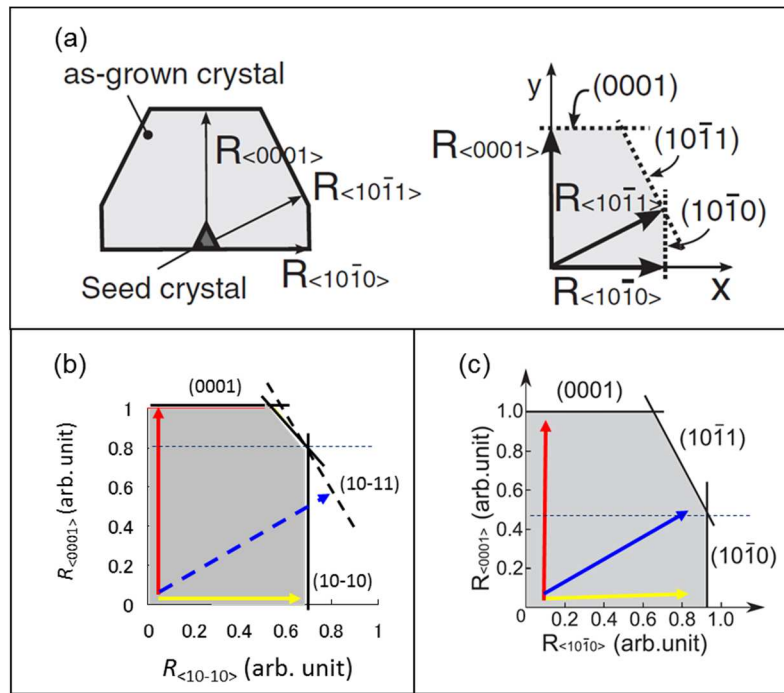


図 3.4 (a)結晶形状の投影方法の概要図。成長した結晶のサイズから、各成長方位の成長速度を求め、成長速度と形状を投影する。(a)Ba 添加時、(b)Ba 無添加時[7]における、育成 GaN 結晶の各方位への成長速度 (c 方向の成長速度にて規格化)

なお、図 3.4(b)において、(0001)面と{10-11}面の間にある面は、(0001)面となす角が 62° より低角であり、{10-11}面より高指数の面が表れているものと考えられる。<10-11>方向の成長速度を示すため、結晶の投影図に接し、{10-11}面に平行な線、および原点を通るこの平行線の垂線を図 3.4(b)に記した。この破線矢印は、想定される<10-11>方向への成長速度の最低値を表す。そのため、実際の<10-11>方向の成長速度は、破線矢印の長さより速い可能性がある。

図 3.4(b)中の点線で示す通り、Ba を添加して育成した結晶では、高さ方向に対して約 80% の領域まで{10-10}面が発達している。これは、無添加で育成した場合（約 50%）と比べても有意に形状が柱状へ変化していることが分かる。また、各方向への成長速度を Ba の添加有無で比較すると、c 方向への成長速度に対し<10-10>方向への成長速度が $0.9 \rightarrow 0.7$ と抑えられている一方で、<10-11>方向への成長速度が $0.96 \rightarrow 0.98$ とほぼ同等であるため、<10-10>方向の成長速度に対する<10-11>方向の成長速度の比は $1.06 \rightarrow 1.40$ と増加している。相対的な<10-11>方向への成長速度が増加したことが、Ba を添加して育成した結晶が柱状化した要因となっていることが分かった。

以上の結果から、Ba 添加系で、{10-10}面が発達した結晶が成長することが分かったが、Ba を添加することで各結晶面の成長速度が変わるメカニズムが明らかになっていない。そのため、3.3 節にて、Ba を添加することによるフラックスの環境および成長結晶の傾向の変化について調査・整理する。その後 3.4 節にて、Na フラックス法における成長結晶の形状に影響を及ぼす成長環境のパラメーターについて述べ、Ba 添加系との共通点を探ること、Ba の添加効果について考察する。

3.3 Ba 添加によるフラックス中の環境変化

3.3.1 Na フラックスへの Ba 添加量と結晶の形状および収率の変化

3.2 節にて、Ba を添加した Na フラックスを用いることで、多結晶発生の誘発を抑えた状態で育成結晶の{10-10}面を発達させ、柱状化する傾向があることを見出した。ここで、Ba の添加効果について議論するため、先ず Ba 添加量と結晶形状の関係について述べる。

Ba 添加 Na フラックスを用い、GaN 結晶を成長させた際の多結晶の写真を図 3.5 に、多結晶のアスペクト比[c/a]の Ba 添加量依存性を図 3.6(a)に示す[12]。なお本検討では、GaN テンプレート基板を種結晶として用いた。また、アスペクト比は図 3.6(b)のように、成長させた結晶の a 軸方向の成長長さに対する c 軸方向の成長長さの比で定義する。

図 3.5 から、Ba 添加量を増やすことで、成長した結晶の形状が錘状から柱状へ変化していることが分かる。Ba 添加量が 0.01mol%時の結晶と 1mol%の時の結晶を比較すると、c 方向の長さが約 1.2mm から約 2.2mm へ伸び、逆に a 方向の長さが約 1mm から約 0.5mm と短くなっている。また図 3.6(a)から、Ba 添加量を増加させることで結晶のアスペクト比が上昇し、1mol%ほど添加するとアスペクト比が飽和する傾向が見られる。この

アスペクト比の増加は、 c 方向の成長速度増加と a 方向の成長速度低下に起因していることが考えられる。

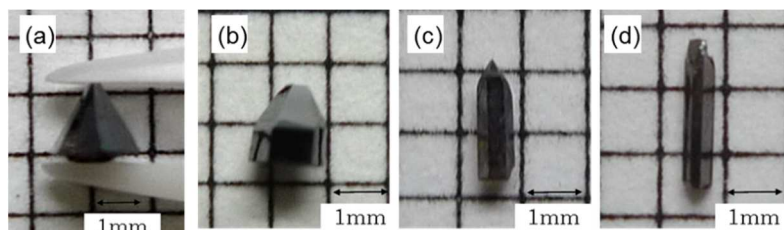


図 3.5 フラックスへ Ba を(a) 0 mol%、(b) 0.01 mol%、(c) 0.1 mol%、(d) 1 mol%添加して成長させた多結晶の写真[12]

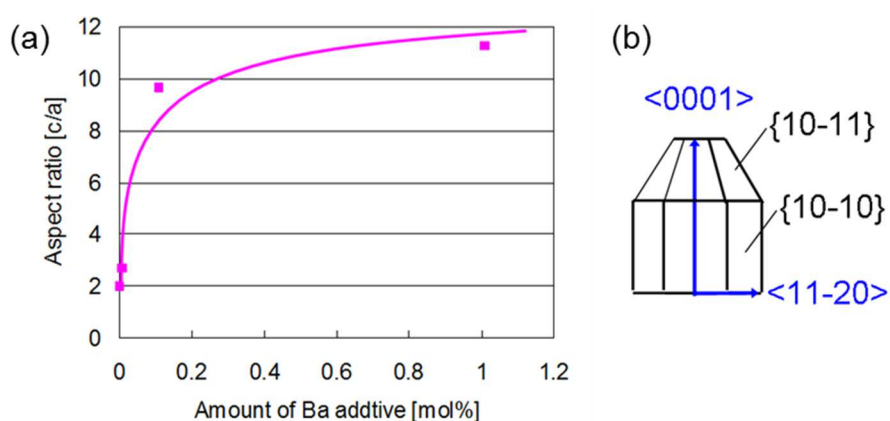


図 3.6 (a)Ba 添加によって得られた結晶のアスペクト比の Ba 添加量依存性、および(b)アスペクト比 $[c/a]$ の定義[12]

次に、得られた LPE 収率と多結晶収率の Ba 添加量依存性を図 3.7 に示す。無添加系や Ba を 0.01 mol%添加したフラックスでは、多結晶がほとんど成長しない。しかし、1 mol%の Ba を添加したフラックスでは、多結晶収率が 23%と増加している。Ba の添加量が増加すると、多結晶が増える傾向にあることが分かる。2.4.4 節で述べた通り、多結晶生成量の増加は、過飽和度の増加に起因する。このことから、Ba を添加することで、同一温度・圧力における過飽和度を増加させる効果があると考えられる。

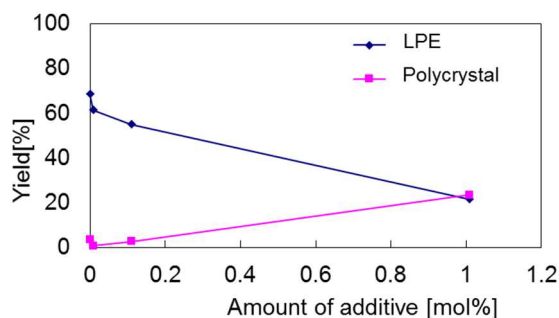
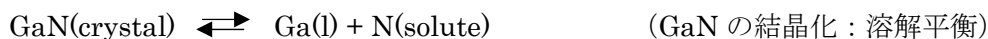


図 3.7 Ba 添加系における GaN 結晶収率の Ba 添加量依存性

3.3.2 Ba 添加による GaN 溶解度の変化

前節において、Ba 添加系ではフラックス中の過飽和度が増加していることが示唆された。そこで、Ba 添加系における GaN 溶解度変化を評価し、Ba 添加によるフラックスへの GaN の溶けやすさの変化を調べた。Ga-Na 融液に対する GaN の溶解度評価は、過去に Kawamura らにより実施された手法を参考にした[13]。実験のセットアップ概略図を図 3.8 に示す。YAG 坩堝中に Ga-Na-C-Ba で構成されたフラックスと HVPE 法で作製された GaN 結晶の破片を入れ、高圧の Ar 雰囲気下で加熱し、GaN 結晶の溶解量を調査した。

なお、本手法では以下の反応により N がフラックスから放出されてしまうため、定量的な溶解度の評価が出来ない[10]。



そのため本実験では、Ga-Na-C のみで構成されたフラックスでも同様の実験を行い、傾向を比較することで Ba の効果を評価することとした。

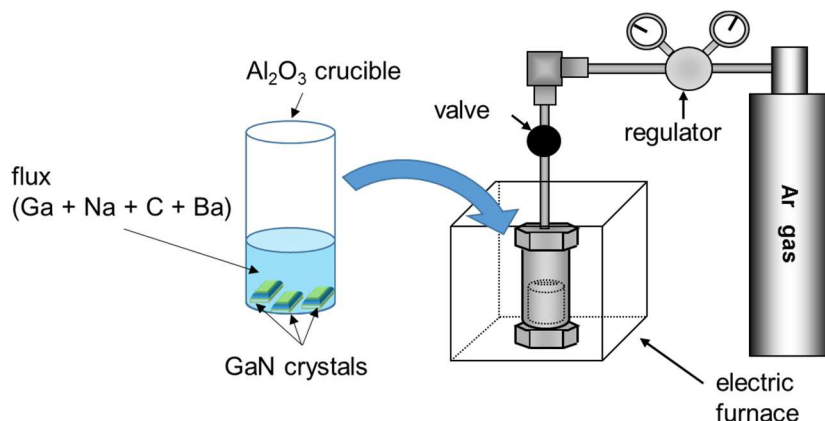


図 3.8 Ba 添加系の GaN 溶解度評価実験の実験セットアップ概略図

溶解度評価実験の条件を表 3.3 に示す。3.2 節で実施した実験と出来るだけ同一環境での評価を実施するため、Ar により加圧すること以外は同じ実験条件にて実験を行った。48 時間後、溶け残った GaN 結晶を回収し、実験前と実験後の結晶の重量差からフラックスへの溶解度を算出した。

表 3.3 Ba 添加系の GaN 溶解度評価実験の条件

Temperature [°C]		850
Pressure [MPa]		4.0
Period [h]		48
Ga ratio [mol%]		27
Additive ratio [mol%]	C	0.5
	Ba	0.01
Crucible		YAG

図 3.9 に、Ba を添加した場合と無添加の場合の、フラックスへの GaN の溶解度をプロットしたグラフを示す。Ba 添加系では、無添加系に比べて溶解度が 3.7 倍増加する結果となった。このことから、Ba はフラックス中への GaN 溶解度を向上させる効果があることが示された。

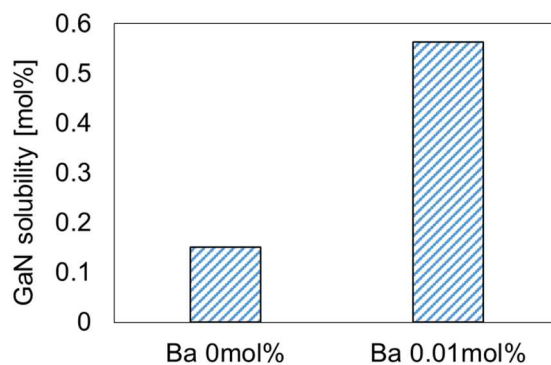


図 3.9 Ba 添加有無による GaN 溶解度の変化の様子

3.4 Ba 添加による形状変化メカニズムの考察

3.4.1 成長結晶の形状に影響を及ぼすパラメーターについて

3.2 節および 3.3.1 節・3.3.2 節にて、フラックスへ Ba を添加した際の、フラックス中の環境や成長結晶の変化に関する実験結果について述べた。次に、過去に報告されている結晶の、形状を変化させる効果が見られた事例について述べる。GaN 結晶の形状は、成長時温

度や窒素圧力によって大きく変化することが Yamane らにより報告されている。図 3.10 に、Yamane らによって報告された、Na フラックス法により作製した自然核発生結晶の温度-圧力変化による形状変化の様子を示す[14]。なお、本事例におけるフラックス中の Ga 組成比は 33 mol%である。図中右下の破線は、自然核が発生し結晶が成長するかどうかの閾値条件を示し、温度を低く、もしくは圧力を高く設定し、図中の破線より左上の成長条件にするほど、過飽和度が高くなる。図 3.10 から、温度-圧力条件が図における左上（低温・高圧）に向かうほど、つまり、過飽和度が高くなると、結晶の形状が錘状から柱状を経て平板状に変化することが分かる。

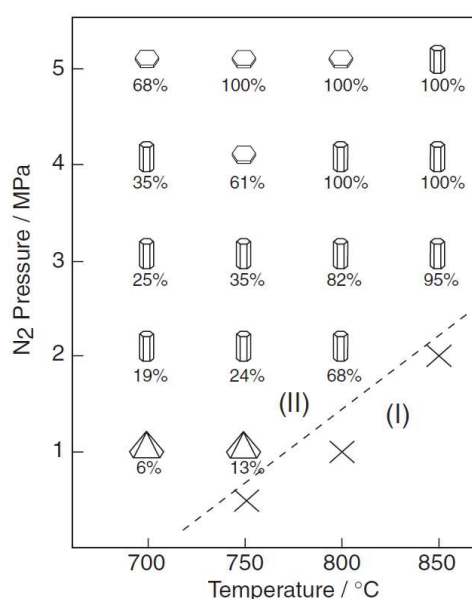


図 3.11 より、出発時 Ga 組成比が 18mol%（低組成）の際には{10-10}面が一部発達した形になっている。一方で、Ga が 40mol%（高組成）の場合は、{10-10}面が全く見られない

台錘状の結晶になっている。つまり、低 Ga 組成比のフラックスで成長させた結晶は、 $\{10\cdot10\}$ 面が発達した柱状になる傾向が見られている。図 3.11(a),(b)を比較すると、相対的な $\langle 10\cdot10 \rangle$ 方向の成長量は $0.8 \rightarrow 0.9$ と微増しているが、それ以上に $\langle 10\cdot11 \rangle$ 方向への成長量が増加している様子が見られ、その結果、結晶の $\{10\cdot10\}$ 面が発達したことが分かる。

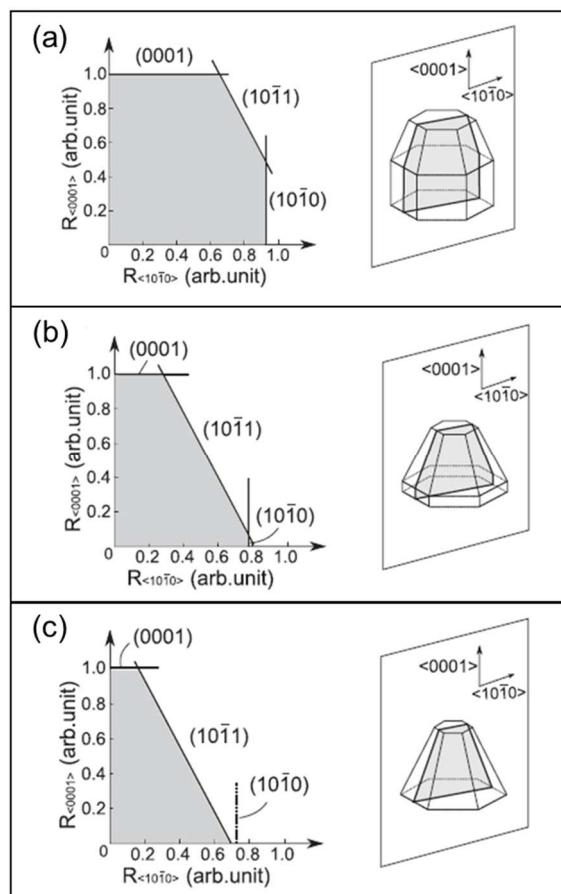


図 3.11 結晶成長開始時の Ga 組成比が(a)18mol%、(b)27mol%、(c)40mol%のフラックスにて成長した結晶の形状[7]

結晶の形状を変えるパラメーターとして、過飽和度とフラックス中の Ga 組成比を取り上げたが、成長開始時の Ga 組成比を低く設定した場合、図 3.12 に示す通り、成長速度が向上することが報告されている[7,15]。なお、成長時間経過とフラックス中の Ga 組成比の推移は図 3.12(b)に示す通りであり、初期 Ga 組成比 40 mol%の結晶は、他の条件より常に高 Ga 組成比のフラックス中で成長した結晶である。同様に、初期 Ga 組成比 18 mol%の結晶は、他の条件より常に低 Ga 組成比のフラックス中で成長した結晶である。そのため図 3.12(a)のデータは、純粋に Ga 組成比と成長速度という基準で議論できるものと考えられる。

図 3.12 より、フラックスの Ga 組成比が低い方が、成長速度が速くなることが分かる。成長速度が速くなるためには、「フラックス中の過飽和度の増加」、「結晶界面への物質供給が速くなる」、「結晶析出時の潜熱の排除が容易になる」といった要因が考えられるが、これらは結果として、結晶界面における過飽和度を増加・維持させることに繋がる。このことから、結晶の{10-10}面が発達する効果は、過飽和度の増加が直接的な原因の一つであると考えられる。

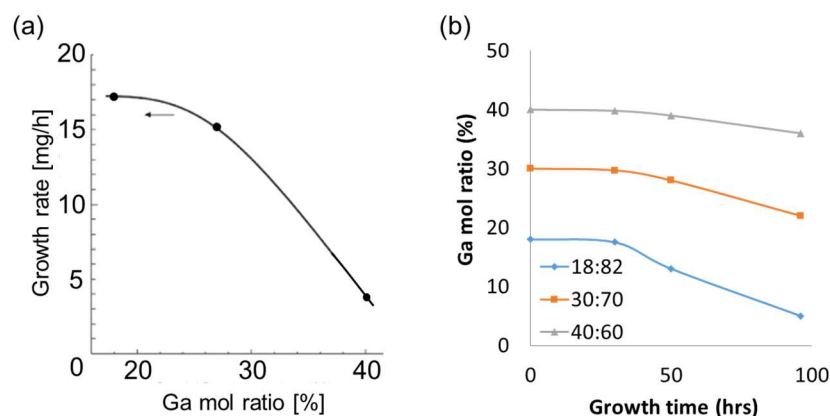


図 3.12 (a)結晶の平均成長速度と成長開始時 Ga 組成比の関係性[15]、および成長経過時間における成長時 Ga 組成の変遷

3.4.2 Ba 添加による形状変化メカニズムについて

ここまでの検証により、フラックスへ Ba を添加することで<0001>方向および<10-11>方向の成長速度が増加し、<10-10>方向の成長速度が低下すること、Ba を添加することで GaN の溶解度が増加することが示された。また、過去の研究により、過飽和度の増加によって結晶の形状が錘状から柱状、平板状へと変化することや、フラックス中の Ga/Na 組成比を小さくすることで、相対的な<10-11>方向の成長速度が増加することが明らかになっている。上記の現象から、Ba を添加する効果として、過飽和度の増加による<10-11>方向への成長速度向上が一因であると考えられる。

過去の研究により、3.2 節にて Ba と同様に結晶を柱状化させる効果のあった Ca 添加系において、GaN 結晶成長における印加 N_2 の閾値圧力を低下させる効果が明らかにされている[10]。この効果は、Ca を添加することにより、同一温度・圧力における過飽和度が高くなっていることを示唆している。また、Ca 添加はフラックス中の GaN 溶解度、つまり窒素溶解度を向上する効果があることも分かっている[10]。これは、Ca 添加によりフラックス中に窒素が溶解するためのエネルギー障壁が下がり、過剰な窒素圧力を必要としなくなった可能性が考えられる。この Ca 添加効果から考えると、フラックス中への GaN 溶解度を向上させる添加物は、過飽和度を向上させ、その結果として成長結晶を柱状化させる効

果が発現している可能性がある。

高過飽和度環境で $\langle 10\cdot 11 \rangle$ 面の成長速度が向上するメカニズムの報告はなされていないが、フラックス中の過飽和状態にある窒素濃度の観点から、以下のようなメカニズムを提案する。図 3.13 に、フラックスが低過飽和度の場合と高過飽和度の場合における、 $\{10\cdot 11\}$ 面成長の様子の様子の模式図を示す。GaN 結晶において、最表面を構成する原子は(0001)面は Ga である一方、 $\{10\cdot 11\}$ 面は N 原子とされている。フラックス中において、結晶の周囲には Ga 原子が数多く存在しており、またフラックス中で N は不安定化された Ga と結びつきやすいとされていることから、結晶表面でも N は Na によって孤立した Ga によって安定化されている可能性が高い。しかし、 $\{10\cdot 11\}$ 面の最表面に Ga が現れないことから、 $\{10\cdot 11\}$ 面の最表面にある N と結びついた Ga は非常に不安定であると考えられる。N が十分に供給されていれば、不安定な Ga は N と結びついて安定化できるが、過飽和度が低いと、結晶表面の Ga と結びつくことが出来る N の量が非常に少ない。このため、Ga の脱離反応が早くなり、 $\langle 10\cdot 11 \rangle$ 方向への成長速度が遅くなってしまう。一方、過飽和度が高い状態では、 $\{10\cdot 11\}$ 面に吸着した Ga と結合できる N の量が増加するため、 $\langle 10\cdot 11 \rangle$ 方向への成長が進行しやすくなる。このようなメカニズムで $\langle 10\cdot 11 \rangle$ 方向への成長速度が向上したと考えれば、実験事実との矛盾なく現象を説明することが出来る。しかし、図 3.9 より、フラックス中への N の溶解度は 0.1mol%程度のオーダーであり、供給される窒素量がわずかに変動するだけで成長方位が変わり得るかどうか、今後検証が必要になる。

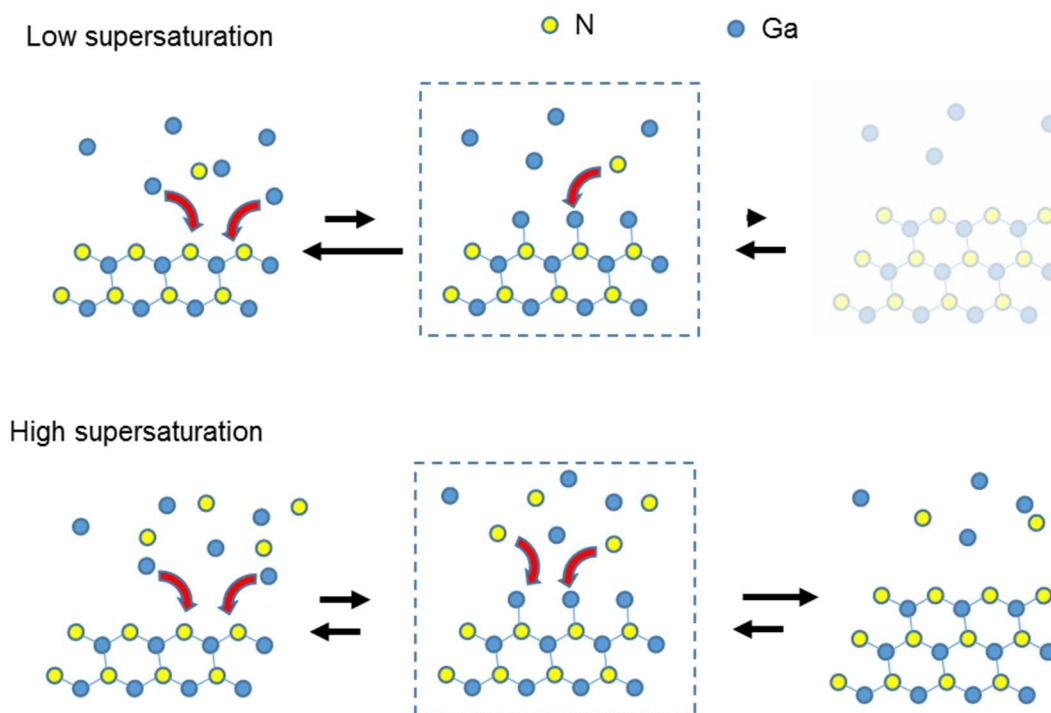


図 3.13 フラックスが低過飽和度の場合と高過飽和度の場合における、 $\{10\cdot 11\}$ 面成長の様子の様子の模式図

また、 $\{10\cdot10\}$ 面は Ga 原子と N 原子が同じ数だけ混在して構成されているため、上記の現象だけでは $\langle 10\cdot10 \rangle$ 方向の成長速度が抑制されるメカニズムが説明出来ない。この効果については、ピンング効果[16]やキンクブロッキング効果[17]といった、特定の結晶面表面への元素吸着により、面成長が抑制されたことによるものと考えられる。

ピンング効果とは、成長環境中に存在する不純物原子または分子が、結晶表面に吸着し、結晶のステップ成長を阻止する効果である。ピンング効果が発現する様子の模式図を図 3.14 に示す。結晶表面に不純物が吸着すると、不純物がステップの成長を阻害し、ステップがある曲率半径 r をもって波打った形状を取る。その半径が臨界角半径以上であれば、ステップは不純物の影響を受けずに前進するが、臨界角半径未満であれば、ステップの前進が完全に停止させられる。

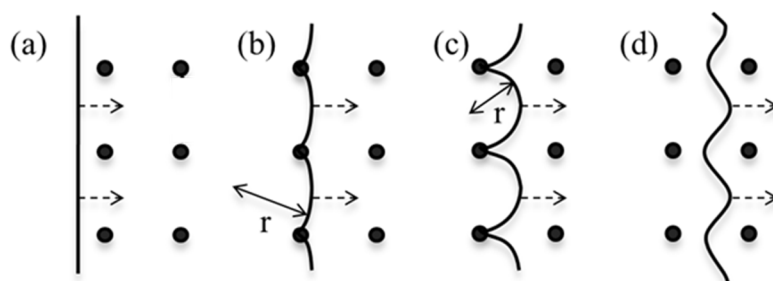


図 3.14 ピンング効果の模式図[16]。(a)結晶のステップが破線矢印の方向へ成長するとき、ステップ上に不純物原子もしくは分子が存在すると、(b)ステップが不純物をすり抜ける際に波打つ。(c) r の値が臨界核半径未満であれば、ステップの成長は停止するが、(d) r の値が臨界核半径以上になった際は、不純物を飲み込んでステップが成長する。

上記メカニズムを取るため、ピンング効果は通常、不純物が結晶中に取り込まれるとされている。しかし、Ba 添加によって得られた結晶中の Ba 濃度は、SIMS 測定によると検出限界以下と報告されている[12]。このことから、Ba 添加による $\langle 10\cdot10 \rangle$ 面の成長速度の抑制効果がピンング効果によるものであるなら、成長条件がステップの前進を止められてしまう程度の低過飽和条件であり、 $\{10\cdot10\}$ 面に特異的に吸着した Ba によってステップの成長が完全に停止したか、ステップの成長に飲み込まれる前に Ba が $\{10\cdot10\}$ 面から離脱したと考えることで現象を説明することが出来る。

もう一つの可能性であるキンクブロッキング効果とは、ステップ上に存在するキンクサイトに不純物が吸着し、成長ユニットの取り込み口の絶対的な個数を少なくする効果である。このモデルでは不純物濃度が大きい条件では成長速度が抑制され、ついにはステップの前進が完全に止まる。つまり、Ba 添加量が大きければ過飽和度によらず GaN 結晶の $\{10\cdot10\}$ 面が広く現れると考えられる。

高過飽和条件による結晶の形状変化に関しては、フラックス中の環境変化に関する実測値や、Ga₂N の結晶面の安定性や反応速度といった裏付けが求められる。また、Ba 添加系でピニング効果やキンクブロッキング効果が働いたという直接的な評価結果は得られておらず、現段階で<10-10>方向成長が抑制された理由を明確に示すことは出来ない。これらの現象解明には、成長させた結晶の更なる評価が求められる。

今後、Ba 添加系における窒素溶解度の挙動や過飽和度を大幅に変更した際の結晶形状を評価することで、詳細なメカニズムを解明することが可能であると考えられる。また{10-10}面の成長抑制がピニング効果であると決定するには、ステップがピニング効果によって波打った形状になる様子を観察する必要がある。キンクブロッキング効果を確認するには、育成圧力を増加させても、柱状結晶が得られることを確認することで可能であると考えられる。

3.5 Ba 添加 Na フラックスを用いたバルク GaN 単結晶成長

3.5.1 Ba 添加 Na フラックスによるポイントシード成長における成長時間依存性

3.5 節では、前節までに見出した Ba 添加効果を活用した、柱状バルク GaN 単結晶の作製について述べる。結晶をバルク化するにあたり、どの程度の成長時間で成長が開始し、成長が頭打ちになるかを踏まえておくため、同一条件にて成長時間を変え、ポイントシード法による GaN 結晶の成長を行った。なお、坩堝材については Al₂O₃ の腐食傾向を考慮し、熱間等方圧加圧(Hot Isostatic Pressing, HIP) 法により高密度化した YAG 坩堝を用いて実験を行った。また、今回の実験にて用いたポイントシードについて、用いたマスクの概略図を図 3.15 に記す。内径約 17 mm の坩堝を用いていることから、本実験では外径 16mm、厚み 0.43mm のサファイアの中心に約 1.2 mm の穴をあけたマスクを用いて実験を行った。

表 3.4 Ba 添加 Na フラックスを用いたポイントシード結晶成長における成長時間依存性評価時の結晶成長条件

Growth Temperature [°C]	850
Pressure [MPa]	4.0
Growth Period [h]	48~150
Amount of Ga [g]	1.0
Ga ratio [mol%]	18
C ratio [mol%]	0.5
Ba ratio [mol%]	0.01
Seed crystal	Point seed
Crucible	YAG (HIP treatment)

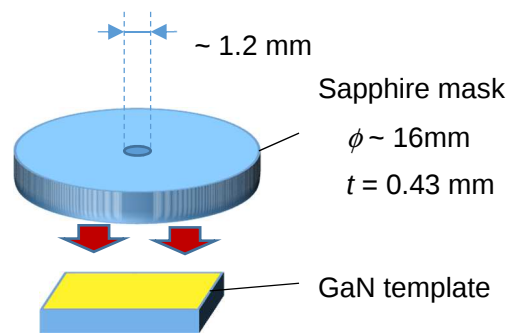


図 3.15 ポイントシード作製時に用いたマスクの概略図

表 3.5 に、各成長時間でポイントシード上に成長した結晶と結晶サイズ、成長速度と収率を纏めたものを示す。また結晶成長速度の経時変化を確認するため、ポイントシード上に成長した結晶の、成長時間と成長収量をプロットしたグラフを図 3.16 に示す。なお、Na フラックス法では、成長中の結晶は金属融液に浸っていること、成長環境が高温・高圧であることから、成長の様子を *in situ* で観測することが困難である。また、結晶表面に低品質層が出来る可能性があることや、回収時にフラックスへ酸素が混入し、成長が阻害されることから、一旦成長を止めて反応容器を冷却し、観察後に再度成長をさせることは非常に困難である。そのため、本実験で得られた結晶は、異なる実験ロットにおいて成長時間を変更して成長させたものである。

図 3.16 より、温度保持時間開始後 48 時間以降に成長が開始する現象、及び 96 時間以降に成長速度が急激に増加している現象が見られる。この現象は、フラックス中における窒素の拡散速度から考察することが出来る。

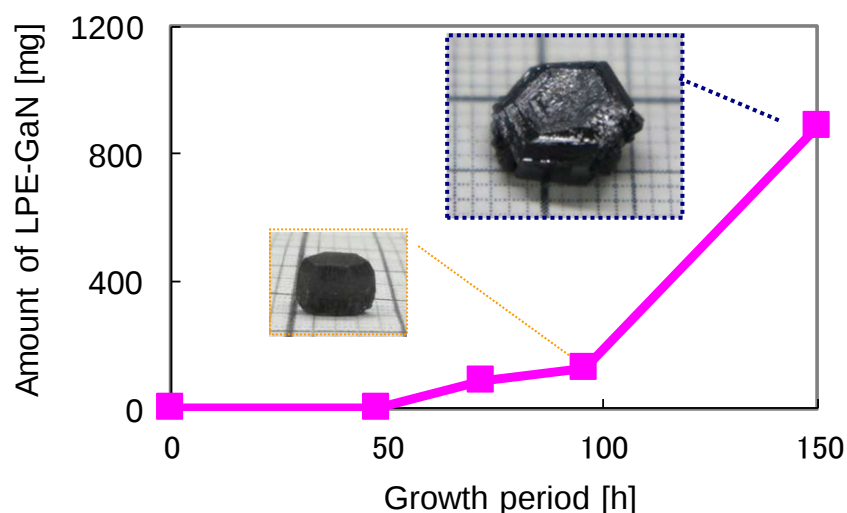
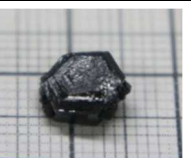


図 3.16 Ba 添加 Na フラックス中にてポイントシード上に成長した結晶の収量-成長時間の関係。挿入写真はそれぞれ 96 時間、150 時間、成長させた結晶の写真。

表 3.5 Ba 添加 Na フラックスを用いたポイントシード結晶を成長させた際の各成長時間と育成した結晶のサイズ、収量、成長速度および収率

Growth Period [h]	48	72	96	150
Image	No crystal growth	 1 mm/div.	 1 mm/div.	 1 mm/div.
Size(c / 2a) [mm]	-	2.0 / 3.5	2.5 / 4.0	5.0 / 7.5
Weight [g]	0	0.09	0.13	0.89
Growth rate of length (c/a) [$\mu\text{m}/\text{h}$]	-	27.8 / 24.3	26.0 / 20.8	33.3 / 25.0
Growth rate of Weight [mg/h]	-	1.21	1.31	5.91
Yield [%]	0.00	6.55	10.72	68.00

関連する実験結果として、図 3.17 に、Na フラックス法による GaN テンプレート基板成長における、基板の浸漬時間と結晶収率のグラフを示す[18]。Na フラックス法では、窒素は気中から供給されるため、気液界面において窒素濃度が高い。しかし、坩堝底付近においては、窒素が拡散により供給されるまで結晶が成長出来るだけの十分な過飽和度が得られない。図 3.17 より、Na フラックス中において結晶が成長出来るだけの十分な窒素が供給されるまで、およそ 12 時間程度の時間を要しており、これがポイントシード成長における成長開始時間遅延の理由の一つであると考えられる。なお、ポイントシードを用いた本研究においては、成長開始が昇温完了から 48 時間であり、成長開始まで追加で更に 36 時間を要することが明らかとなった。これは、ポイントシードにおける種結晶 GaN の存在箇所が、坩堝の底にある $\phi 1.2 \text{ mm} \times$ 深さ 0.43 mm の微小な穴の底であることから、種結晶まで結晶が成長出来るだけの Ga、Na および N が拡散してくるまでに更に時間を要していることが考えられる。

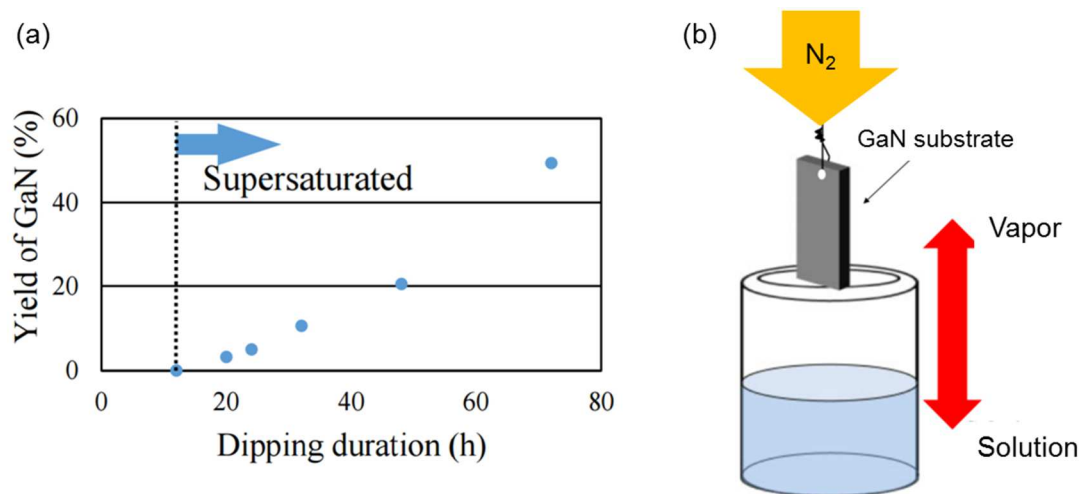


図 3.17 (a)Na フラックス法による GaN テンプレート基板成長における、結晶収率と液中への浸漬時間の関係、および(b)浸漬実験の構成概要図[18]。基板は、所定の時間まで保持し、所定時間後にフラックスへ浸漬させている。

3.5.2 Ba 添加 Na フラックスを用いた柱状バルク GaN 単結晶の作製

ここまでの条件検討を踏まえ、Ba 添加 Na フラックスを用いたポイントシード上バルク柱状 GaN 単結晶の作製を行った。まずは、成長時間依存性調査の際と同様の条件で、ポイントシード上へ結晶を 300 時間成長させた。具体的な結晶の成長条件は表 3.6 に記す。なお、基本的な条件は 3.5.1 節の実験と同じとしているが、投入する Ga の量を 1g から 1.6 g へ増量し、Ga/Na 組成比を合わせるため、Ga の量に合わせて Na の量を増加させた。また、坩堝の口径が同じなので、坩堝底から液面までの高さが、成長時間依存性評価実験の時に比べ 1.6 倍深くなっている。

表 3.6 Ba 添加 Na フラックスを用いたバルク柱状 GaN 単結晶成長の成長条件

Growth Temperature [°C]	850
Pressure [MPa]	4.0
Growth Period [h]	300
Amount of Ga [g]	1.61
Ga ratio [mol%]	18
C ratio [mol%]	0.5
Ba ratio [mol%]	0.01
Seed crystal	Point seed
Crucible	YAG (HIP treatment)

図 3.18 に、300 時間の成長時間でポイントシード上に成長した結晶の写真を示す。Ba 添加 Na フラックスを用いた GaN 単結晶成長により c 方向に 6.0 mm、a 方向に 7.0 mm の柱状バルク GaN 単結晶を育成することに成功した。なお、本育成時における結晶の収量は 1.82 g、収率に換算すると 94.62%であり、原料の Ga はほぼ枯渇していたものと考えられる。

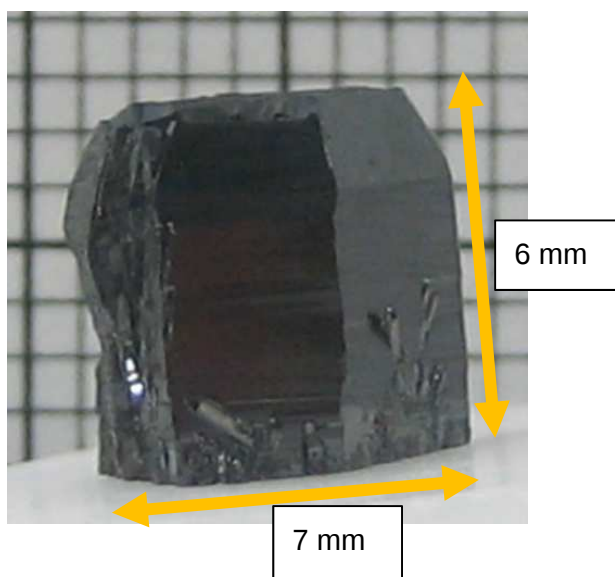


図 3.18 Ba 添加 Na フラックスにてポイントシードを 300 時間成長させて作製した柱状 GaN 単結晶の写真

図 3.19 に、図 3.16 のグラフに 300 時間成長させた結晶のデータを書いたものを示す。このグラフによると、300 時間成長させた結晶は成長後半で成長速度が低下しているが、この現象は、Ga 原料の枯渇したことにより成長が終了した可能性が考えられる。成長開始後 96 時間～150 時間の間の成長速度を外挿し、今回投入した分の Ga がほぼ枯渇すると予想される時間を確認したところ、約 200 時間であった。そのため、200 時間の成長時間でのバルク柱状単結晶成長を行った。

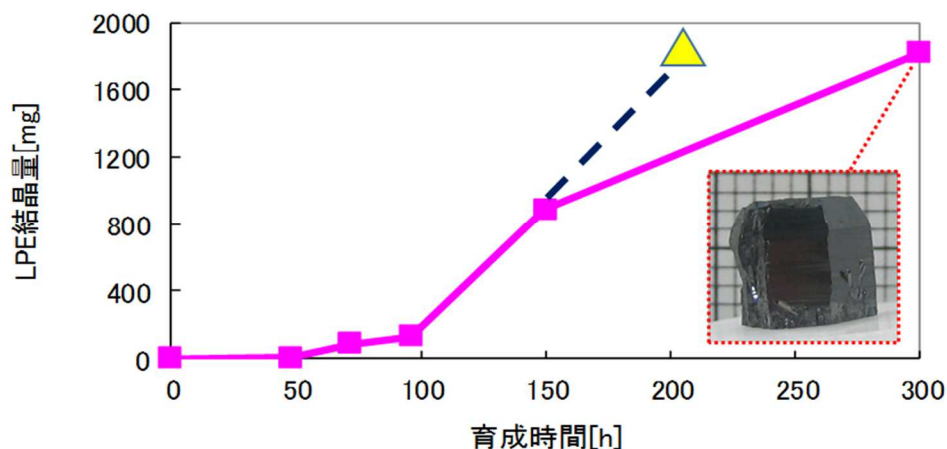


図 3.19 LPE 結晶量の時間依存性グラフに、図 3.18 の結晶のデータを追加したグラフ。破線は、育成時間 96 時間から 150 時間における成長量の 2 点を結んだ線を外挿したもの、△印は外挿した直線において結晶成長量が 1.8 g に達した時の点を示す。

表 3.7 に、200 時間の結晶成長条件を記す。なおここでは最終的な結晶の柱状化を確認するため、Ga 組成比を 27mol% として結晶の成長を行った。

表 3.7 Ba 添加 Na フラックスを用いた 200 時間結晶成長実験の成長条件

Growth Temperature [°C]	850
Pressure [MPa]	4.0
Growth Period [h]	200
Amount of Ga [g]	1.7
Ga ratio [mol%]	27
C ratio [mol%]	0.5
Ba ratio [mol%]	0.01
Seed crystal	Point seed
crucible	YAG (HIP treatment)

図 3.20 に、Ba 添加 Na フラックスを用いてポイントシード上へ 200 時間成長させたバルク柱状結晶の写真を示す。今回の実験により、c 方向 7.5 mm、a 方向 9 mm、平均成長速度 c 軸方向に 37.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ 、a 方向に 22.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ の大型の柱状単結晶作製に成功した。本実験の収率は 93.9% とほぼ原料が枯渇していることから、結晶の平均成長速度は上記の値より速いことが期待され、結晶を高速成長させることが出来ることも示された。この結晶の形状

を評価するため、図 3.4(a)の方法で結晶の各方位への成長速度を図式化したものを図 3.20(b)に示す。図 3.11(c)と比較すると、結晶の $\{10\cdot10\}$ 面が発達していることから、Ba 添加 Na フラックスはバルク柱状単結晶の作製に非常に有用であることが示された。

なお、本研究で得られた結晶は全体的に黒く着色している。この着色は、窒素欠陥によるものと言われている[19]一方で、Na フラックス法で成長した黒色結晶は、酸素濃度が 10^{20} cm^{-3} と高濃度であったと報告されている[20]。成長温度をより高温にすることで、結晶中の酸素濃度が低減できる[21]ことから、本研究における成長温度より高温である、 $890 \sim 900^\circ\text{C}$ で結晶を成長させることで、更なる高品質化が期待できる。

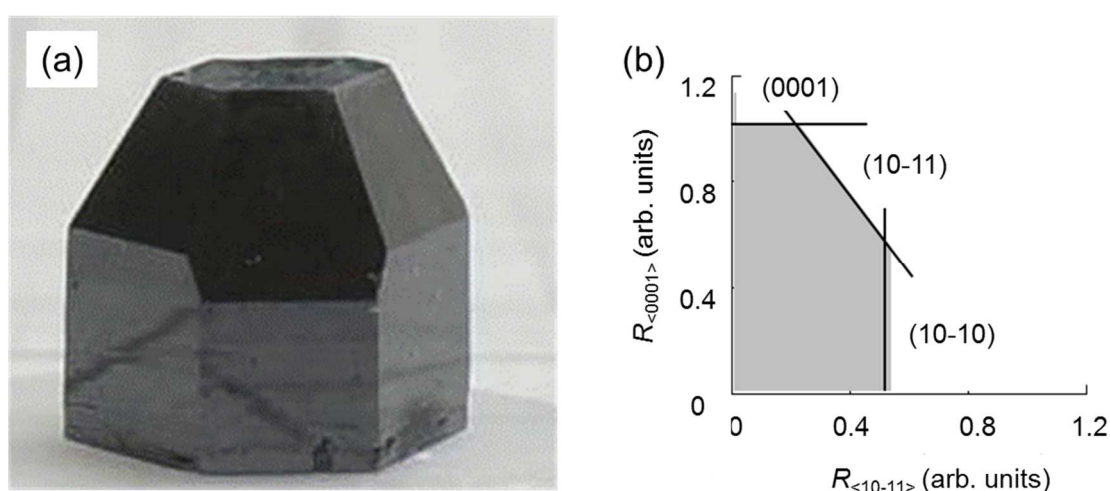


図 3.20 (a)Ba 添加 Na フラックスを用いて育成したバルク柱状結晶の写真、および (b)結晶の各方位への成長速度(c 方向の成長速度で規格化)

3.6 Ba 添加 Na フラックスにて作製したバルク柱状 GaN 結晶の構造的・光学的質評価

3.6.1 バルク柱状 GaN 結晶の断面 CL 測定

今回得られた結晶を、成長起点近傍の断面が確認出来るような形で $\{10\cdot10\}$ 面に平行な面で切断し、断面を化学機械研磨 (Chemical Mechanical Polish, CMP) した後、カソードルミネッセンス (Cathodeluminescence, CL) 測定によりマッピング像を作製し、結晶の成長履歴の確認と転位密度の評価を行った。図 3.20(a)の結晶をスライスした断面のパンクロマチック CL マッピング像を図 3.21(a)に、CL 像から確認される成長領域の模式図を図 3.21(b)に示す。図 3.21(a)より、結晶断面には 3 種類の、 $\langle 0001 \rangle$ 、 $\{10\cdot11\}$ 、 $\{10\cdot10\}$ 面に平行な成長縞が確認される。これらはそれぞれ、 $\langle 0001 \rangle$ 、 $\langle 10\cdot11 \rangle$ 、 $\langle 10\cdot10 \rangle$ 方向に結晶が成長した領域を示している。

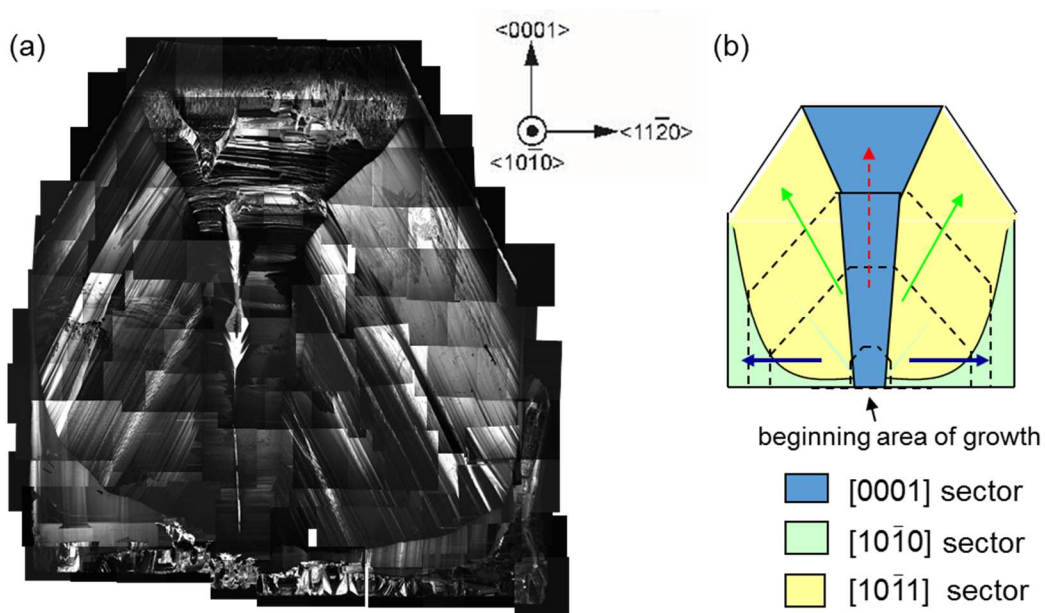


図 3.21 Ba 添加 Na フラックスを用いて育成したバルク柱状結晶を、 $\{10\cdot10\}$ に平行に切断した断面全体の(a)パנקロマチック CL マッピング像と、(b)CL マッピング像から確認される各成長領域の模式図。

比較のため、Ba を添加していない Na フラックスを用いて成長させた結晶の、断面パנקロマチック CL 像を図 3.22 に示す[4]。Ba を添加していない結晶の断面においても、Ba を添加した場合と同様に成長縞が確認されるが、Ba を添加した結晶において、図 3.21(b)に緑色で示したように、成長の初期にわずかに $\langle 10\cdot10 \rangle$ 方向への成長領域がみられる。この緑色で示した領域が成長後期に差し掛かるにつれて、次第に広がっていることが分かる。このことから、結晶の柱状化は環境全体によるものに加え、成長中期から後期の成長環境に起因することが予想される。

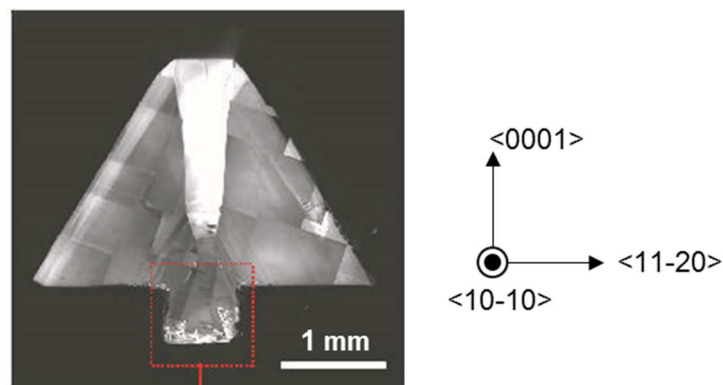


図 3.22 Ba を添加していない Na フラックスを用いて成長させた結晶断面全体のパנקロマチック CL マッピング像[4]

次に、各成長方向に成長した領域ごとに拡大した CL 像を撮像して転位の評価を行い、結晶品質について確認した。図 3.23 に、各成長領域のパンクロマチック CL 像を示す。 $\langle 0001 \rangle$ 成長領域の CL 像は $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 、 $\langle 10\cdot 11 \rangle$ および $\langle 10\cdot 10 \rangle$ 成長領域は $0.17\text{ mm} \times 0.17\text{ mm}$ の範囲で撮像した。なお、各方向への成長領域に見られる濃淡の線は、成長方位に対し垂直に走っており、特に $\langle 10\cdot 11 \rangle$ および $\langle 10\cdot 10 \rangle$ 成長領域において線がほとんど乱れることなく並んでいる。このことから、図 3.23 に見られる濃淡の線は、転位由来のダークラインではなく、結晶の成長履歴を反映した成長縞であると考えられる。図 3.23(a) より、 $\langle 0001 \rangle$ 方向への成長領域では成長縞が (0001) 面に平行にならず歪んでいる領域があることが確認される。これらは、成長中の (0001) 面がフラックス中で安定でなく、層状の成長をせずに 3 次元的に成長した結果、ベルグ効果と呼ばれる、結晶表面における過飽和度の不均一が発生し、特に $\langle 0001 \rangle$ 成長領域において端部近くにおける異常成長や、骸晶化のような結晶積層の乱れが発生しているものと考えられる。一方で、図 3.23(b) および (c) より、 $\langle 10\cdot 11 \rangle$ 方向及び $\langle 10\cdot 10 \rangle$ 方向に成長した領域では、CL 像からは結晶の転位に起因するダークスポットやダークラインが全く確認されなかった。このダークスポットは少なくとも $0.34\text{ mm} \times 0.34\text{ mm}$ の範囲内で確認されなかったことから、転位密度に換算すると、最大でも $8.65 \times 10^2 / \text{cm}^3$ と、非常に転位密度の低い結晶であることが言える。この結果より、Ba を添加した Na フラックスを用いた場合、フラックス中で $\{10\cdot 10\}$ 面が相対的に安定になり、さらに Ba を添加することによる転位など欠陥を誘発するような現象を発生させないことが分かった。また、更なる結晶の高品質化のためには、 $\langle 0001 \rangle$ 方向への成長領域に見られる 3 次元的成長を極力減らす必要がある事も示された。

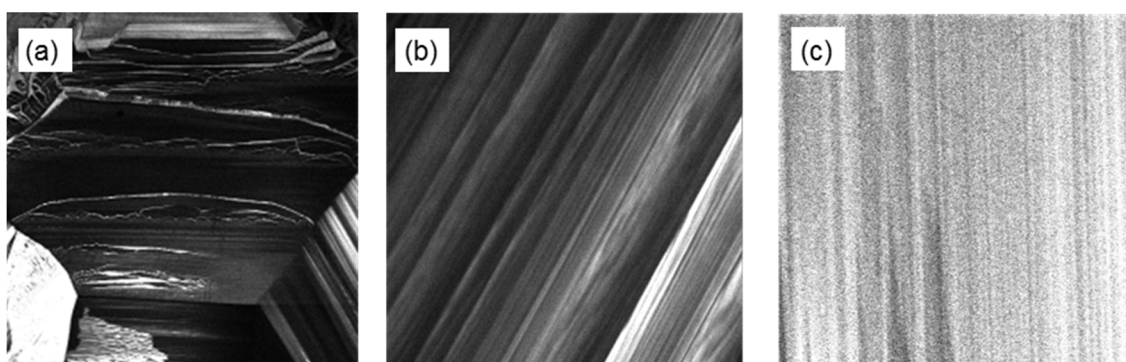


図 3.23 Ba 添加 Na フラックスにて成長した結晶の、(a) $\langle 0001 \rangle$ 方向、(b) $\langle 10\cdot 11 \rangle$ 方向、(c) $\langle 10\cdot 10 \rangle$ 方向成長領域のパンクロマチック CL 像

3.6.2 バルク柱状結晶の X 線ロッキングカーブ測定

前節で、結晶の成長履歴の確認と転位評価を行った。次に、柱状単結晶の X 線ロッキングカーブ (X-ray rocking curve, XRC) の半値幅 (full width at half maximum, FWHM) の結

晶内分布調査を行った。成長初期および成長後期における $\{10\cdot10\}$ 面の XRC プロファイルを、それぞれ図 3.24(a),(b)に示す。なお、具体的な測定箇所は、図 3.24(c)に示す。 c 軸に垂直な方向からの入射（以後、 $c\perp$ と記す）において、ピークの低角側に肩やピークが確認されるが、成長後期にはほぼシングルピークになっている。また FWHM は、 $c\perp$ の場合、成長初期および成長後期それぞれにおいて 65 arcsec と 61 arcsec、 c 軸に平行な方向からの入射（以後、 $c//$ と記す）の場合ではそれぞれ 53 arcsec と 32 arcsec であり、非常に狭いピークを有している。この結果は、得られた柱状単結晶はほぼ全領域で結晶性が良好であることを示している。また、 $c\perp$ および $c//$ の XRC プロファイルについて、中心からの距離と XRC-FWHM をプロットしたグラフを図 3.25 に示す。結晶中の XRC-FWHM は、全測定点にて 50~80 arcsec 程度であった。また、FWHM の値が成長中心から離れるに従って小さくなる傾向や、FWHM の値は $c\perp > c//$ となっている様子が見られたしかし、概して結晶内部は全面的に良好な結晶品質を有していることがわかる。

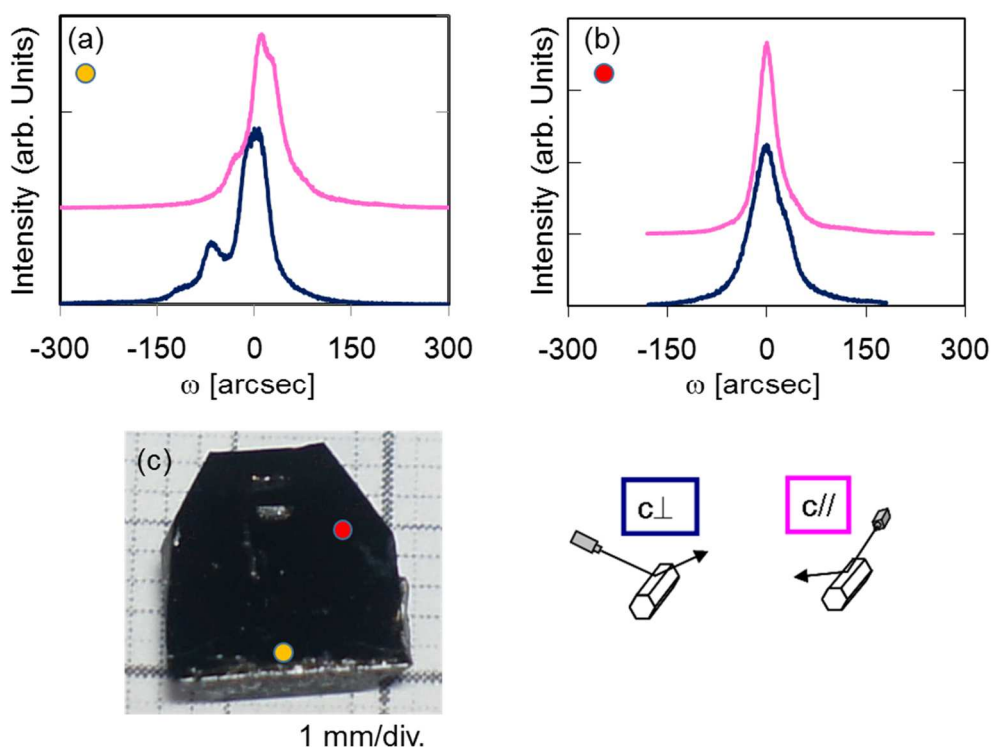


図 3.24 (a)成長初期および(b)成長後期における結晶成長領域の XRC プロファイル。ロッキングカーブ測定は、X 線の入射方向を $c\perp$ および $c//$ の 2つのパターンで実施した。(c)バルク柱状結晶の断面写真。XRC プロファイル測定点も合わせて記す。

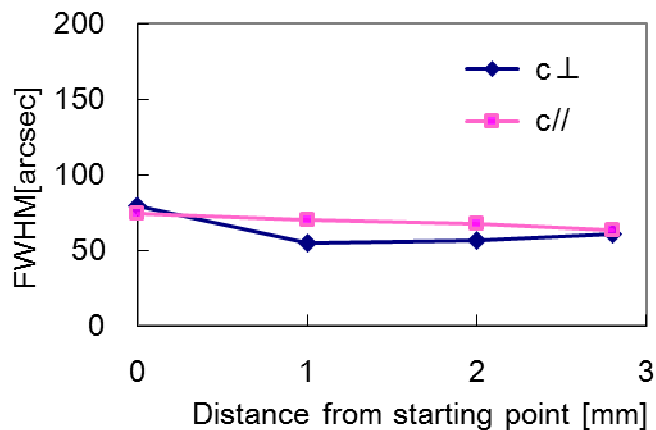


図 3.25 バルク柱状結晶の XRC-FWHM の位置依存性

3.6.3 バルク柱状結晶のフォトルミネッセンス測定

図3.20(a)の結晶の断面における、 $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ 方向への成長領域の室温PLスペクトル、およびHVPE法にて成長させたGa₂N結晶の室温PLスペクトルを図3.26に示す。HVPE法によって成長させたGa₂N結晶に比べ、Ba添加系バルクGa₂N単結晶は、強いバンド端発光（ピーク位置359 nm）、非常に弱い緑色（530 nm付近）および黄色（570 nm付近）発光という特徴が見られる。特に、Ga₂N結晶における緑色や黄色発光は、Ga空孔[22]やLi[21]といった不純物の混入、更には酸素混入と窒素欠陥の複合欠陥[23]によるものと言われている。これら発光が検出されないということは、今回得られた結晶は不純物濃度が非常に低いことが期待される。但し、Naフラックス法で作製した結晶では、黒色領域と高酸素濃度領域が対応するという報告がある[20]ことから、本研究で得られた結晶の酸素濃度に関しては、今後さらなる評価を要する。

なお、バンド端の発光強度が強くなっている理由として、結晶中のキャリア濃度が増加、つまり不純物が高濃度で混入している可能性と、結晶性の向上による転位などの非発光中心が減少した可能性が挙げられる。Ga₂Nにおいて結晶中の貫通転位は非発光中心として働くことが報告されているが[24,25]、CLマッピング測定により転位がほぼ確認されないことから、Naフラックス法バルク単結晶では、HVPE法成長結晶に比べ、結晶中のらせん転位などの結晶欠陥が低減し、非発光中心が非常に少なくなっていることが期待される。

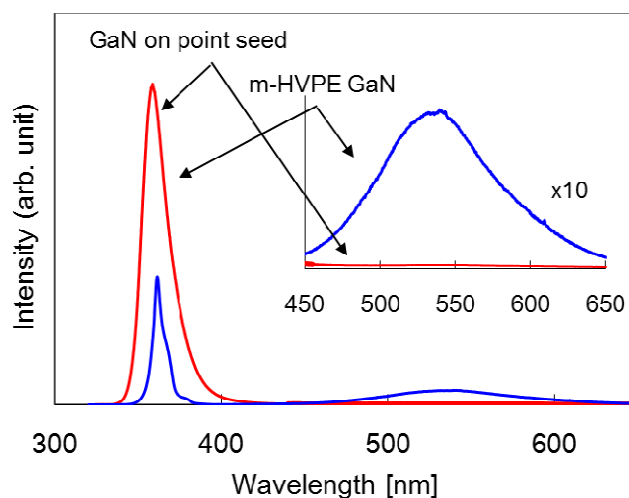


図 3.26 Ba 添加 Na フラックスを用いて成長させたバルク GaN 単結晶の室温 PL スペクトル

3.7 まとめ

本章では、Na フラックス法により成長した結晶は $\{10\cdot11\}$ 面の発達した錘状もしくは台錘状の結晶になりやすいという課題に対し、微量元素の添加効果を活用することで柱状のバルク GaN 単結晶成長を目指し、結晶成長条件の探索を行った。この取り組みの中で、Ga-Na フラックスへ 0.01 mol% の微量 Ba を添加することで、成長結晶の $\{10\cdot10\}$ 面が大きく発達することを見出した。また、Ba を添加したフラックスにより GaN ポイントシードを成長させることで、a 軸方向へ 7 ～ 9 mm、c 軸方向へ 6 ～ 7 mm の $\{10\cdot10\}$ 面が発達したバルク GaN 単結晶の成長に成功した。成長した結晶の CL 像からは、欠陥由来とされるダークスポットが確認されず、また XRC-FWHM の値や不純物発光帯の確認されない室温 PL スペクトルからは、得られた結晶が非常に高品質であることが示唆される。以上のことから、Ba を添加した Na フラックスは、バルク柱状単結晶の成長に適していると言える。

参考文献

- [1] Y. Mori, M. Imade, M. Yoshimura, H. Yamane, F. Kawamura, T. Kawamura, Handbook of Crystal Growth, Elsevier, 2014.
- [2] F. Kawamura, M. Tanpo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka, T. Sasaki, J. Cryst. Growth, **311** (2009) 3019.
- [3] Y. Mori, Y. Kitaoka, M. Imade, F. Kawamura, N. Miyoshi, M. Yoshimura, T. Sasaki, Phys. Stat. Sol. (a) **207** (2010) 1283.
- [4] M. Imade, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori, Cryst. Growth Des., **12** (2012), 3799–3805.
- [5] M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori, Jpn. J. Appl. Phys., **53** (2014) 05FA06.
- [6] Y. Mori, Y. Kitaoka, M. Imade, N. Miyoshi, M. Yoshimura, T. Sasaki, Phys. Status Solidi C, **8** (2011) 1445.
- [7] M. Imade, Y. Hirabayashi, Y. Konishi, H. Ukegawa, N. Miyoshi, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Kitaoka, Y. Mori, Appl. Phys. Express, **3** (2010), 075501.
- [8] Y. Mori, M. Imade, K. Murakami, H. Takazawa, H. Imabayashi, Y. Todoroki, K. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki, J. Cryst. Growth, **350** (2012) 72.
- [9] I. Sunagawa, Crystals: Growth, Morphology, & Perfection, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [10] M. Morishita, F. Kawamura, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, J. Cryst. Growth, **284** (2005) 91.
- [11] 森下昌紀 大阪大学大学院工学研究科 博士論文(2007)
- [12] 請川 紘嗣：大阪大学大学院工学研究科 修士論文 (2010)
- [13] F. Kawamura, M. Morishita, K. Omae, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, J. Mater. Sci. Mater. Electron., **16** (2005) 29.
- [14] H. Yamane, M. Aoki, T. Yamada, M. Shimada, H. Goto, T. Goto, H. Makino, T. Yao, S. Sarayama, H. Iwata, F. J. Disalvo, Jpn. J. Appl. Phys., **44** (2005) 3157.
- [15] M. Imade, Y. Hirabayashi, N. Miyoshi, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki, Y. Mori, Cryst. Growth Des., **11** (2011) 2346.
- [16] N. Cabrera, D.A. Vermileya, Growth and Perfection of Crystals, edited by R. H. Doremus, B. W. Roberts & D. Turnbull, Wiley, 1958.
- [17] A.A. Chernov, Sov. Phys. Uspekhi, **4** (1961) 116.
- [18] T. Sato, K. Nakamura, M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori, Jpn. J. Appl.

- Phys., **54** (2015), 105501.
- [19] M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, T. Sekiguchi, T. Hanada, T. Yao, S. Sarayama, F.J. DiSalvo, J. Cryst. Growth, **218** (2000) 7.
 - [20] P.V. Dollen, S. Pimputkar, M.A. Alreesh, H. Albrithen, S. Suihkonen, S. Nakamura, J.S. Speck, J. Cryst. Growth, **456** (2016) 58.
 - [21] M. Honjo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, K. Murakami, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Mori, Jpn. J. Appl. Phys., **51** (2012) 121002.
 - [22] J. Neugebauer, C. G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett., **69** (4), 503.
 - [23] M. A. Reshchikov, H. Morkoc, J. Appl. Phys., **97** (2005) 61301.
 - [24] T. Miyajima, T. Hino, S. Tomiya, K. Yanashima, H. Nakajima, T. Araki, Y. Nanishi, A. Satake, Y. Masumoto and K. Akimoto, Phys. Stat. Sol. (b), **228** (2001) 395.
 - [25] H. Amano and I. Akasaki, J. Phys. Condens. Matter, **13** (2001) 6935.

第4章 GaN 多結晶成長における微量金属添加物の効果

4.1 はじめに

Na フラックス法はバルク GaN 単結晶の成長法として有望であることから、これまでに、GaN 基板上への結晶成長技術[1-3]やポイントシード法[4,5]、結合成長法[6,7]など、様々な成長技術が開発され、大口径・低転位な結晶の成長を実現してきた。しかし、単結晶だけでなく、Na フラックス法により種結晶外に生成・成長する GaN 多結晶についても、活用先が見出されている。本章ではまず、Na フラックス法によって作製された GaN 多結晶体の、活用先の提案と課題を提起する。その上で課題の解決を図るため、添加物を添加した Na フラックスを用いて多結晶を作製し、多結晶成長に有効なフラックスを選定した。さらに、作製した多結晶体の評価を行ったので、その結果を述べる。

4.2 Na フラックス法を用いて作製した GaN 多結晶体の活用方法と課題

Na フラックス法でバルク GaN 結晶を作製する際、種結晶以外に生成する多結晶は、原料効率の悪化や成長速度低下、結晶品質の悪化を招く[3]ため、生成を抑制する必要がある。多結晶抑制の課題に対し、Kawamura らは、フラックス中に炭素を微量に添加することで多結晶を抑制出来ることを見出した[8,9]。その結果、Na フラックス法を用いた数々の高品質バルク GaN 結晶の作製に成功してきた[3,4,10-13]。一方で近年、核発生を促進することで得られる多結晶にも、活用先が見出されている。

現在研究されている GaN、InGaN、AlGaN といった GaN 系結晶や GaN 系薄膜の作製方法のうち、スパッタリング法では、別の手法で作製された GaN を原材料の一つとして用い、GaN 系結晶を成長させる研究が為されている。現在、スパッタリング法で原料として用いられる GaN ターゲット材の作製手順を図 4.1 に示す。スパッタリング用 GaN ターゲットサンプルは市販されており、HVPE 法で作製された GaN 結晶や、Ga₂O₃ と NH₃ を反応させて成長させた GaN 粉末をそのまま、もしくは焼結や熔融後に徐冷して緻密化したものを原料として使用している。しかしこれらの手法では、以下のような課題がある。

- 酸素など不純物が多く含まれる（特に Ga₂O₃ から作製した GaN 粉末において）
- 気相反応による作製のため、多結晶の量産が難しく、ターゲットの作製コストが嵩む
- 1000°C 未満の低温で焼結していることから、ターゲットの密度が低い（相対密度 48%[14]）
 - スパッタリング中に異常放電、サンプル破損が発生するため、成膜温度の高温化や高出力化が困難
 - ⇒スパッタレートの上昇による GaN 膜の高品質化、高速成長が困難

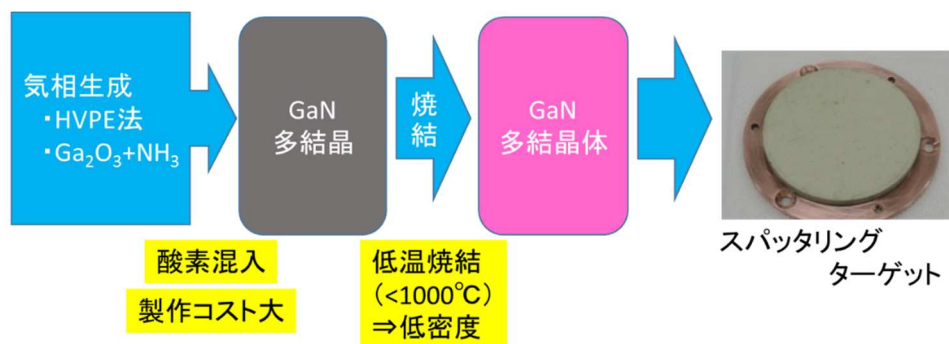


図 4.1 既存のスパッタリング法向け GaN ターゲットサンプルの作製方法とその課題

Na フラックス法を用いた多結晶の作製プロセスを図 4.2 に示す。図 4.1 に示した従来法の課題に対し、Na フラックス法で得られる結晶は、以下のような特徴を有する。

- 酸素濃度が 10^{16} cm^{-1} 程度と非常に少ない[15]
- 液相反応による多量生産で低コストに製作できる

このため、Na フラックス法を用いて作製された GaN 結晶は、スパッタリング法におけるターゲット材料の作製法として期待されている。

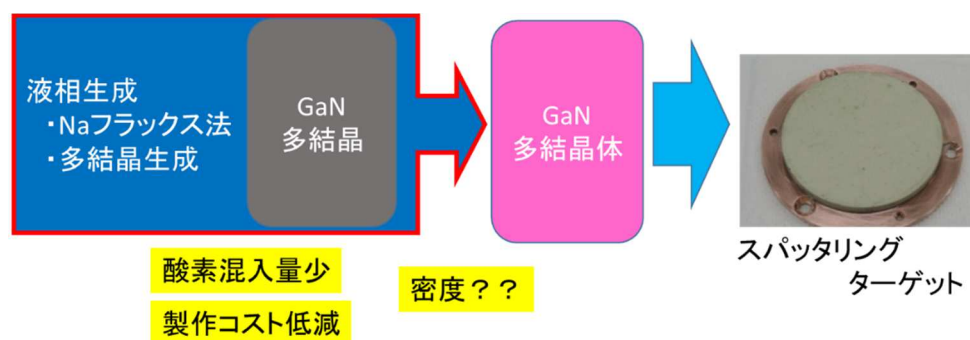


図 4.2 本研究にて提案する、Na フラックス法を用いたスパッタリング法向け GaN ターゲットサンプルの作製方法

Na フラックス法を用いて多結晶の凝集体（以下、単に多結晶体と呼ぶ）を作製するにあたり、GaN 結晶の高密度化が課題として残されている。しかし、これまでに多結晶体の作製実績および密度に関するデータの報告はなされていない。そこで本研究では、スパッタリングターゲットとして活用出来る、高密度な GaN 多結晶体の作製を目標とし、Na フラックス法を用いた多結晶体の生成促進および高密度化について研究を行った。

本章の流れを以下に示す。4.3 節にて、Ga-Na のみのフラックスを用いた GaN 多結晶成長の様子について述べる。その後 4.4 節にて、種々の不純物を添加した Na フラックスを用いて多結晶を作製し、多結晶作製に適した不純物の選定を行った。その上で、選定した Al 添加 Na フラックスを用いた多結晶の作製と Al の添加効果の検証実験を行った。また、作製した多結晶の不純物評価を 4.5 節、密度評価を 4.6 節にて報告する。最後に、それぞれの結果に対する考察を 4.7 節にて述べることとする。

4.3 元素添加を行わない Na フラックスを用いた GaN 多結晶の成長

4.3.1 無添加系における GaN 多結晶成長の成長時温度・圧力依存性評価

本研究では、スパッタリングターゲットとして用いることが可能な、高密度な多結晶体を安価に製作することを目的としていることから、理想的な多結晶の成長条件として以下のような条件が挙げられる。

- 多結晶 1 粒のサイズが小さい（充填時に密に詰まり易く、空間が出来にくい）
- 結晶の形状が、柱状や平板のような 1 次元・2 次元構造ではない
- 時間当たりの生成量が多い（原料製造コストを低減できる）

これまで、Na フラックス法を用いた GaN 結晶成長に関する研究は、そのほとんどが単結晶成長に着眼していた。そのため、多結晶の作製に関する知見があまり多くない。形状に関しては、Yamane らにより温度・圧力と収率・結晶形状について纏めた報告が為されている[16]。しかし、本研究で用いた実験装置の構成や部材の材質が、Yamane らが用いたものと異なる点が多く、実験結果が再現されるかが不確かであった。そのため、先ず Ga-Na のみで構成されたフラックスを用い、Na フラックス法における基本的な環境制御パラメータである温度および圧力を変更した際の、結晶成長の傾向変化について調査した。

表 4.1 に、Ga-Na フラックスを用いた多結晶成長調査実験の条件を記す。アルミナ坩堝の中に Ga と Na のみを入れ、この坩堝を 700 ~ 850°C の温度、3.0 ~ 4.0 MPa の窒素圧力下で 72 時間保持し、成長した結晶を回収して評価を行った。

表 4.1 Ga-Na フラックス中の多結晶成長調査実験の条件

Growth Temperature [°C]	700, 750, 800, 850
Pressure [MPa]	3.0, 3.5, 4.0
Growth Period [h]	72
Amount of Ga [g]	1.0
Ga ratio [mol%]	27
Crucible	Al ₂ O ₃

合計 12 条件分の多結晶の概観、SEM 像、収率、形状を纏めたものを表 4.2 に示す。今回の実験では、750~850°C、2.0 MPa 下で多結晶の生成が見られなかったが、他の温度・圧力条件では多結晶が成長した。4.3.2 節及び 4.3.3 節にて、成長温度・圧力と成長する GaN 結晶の概観の関係について、温度と圧力それぞれの傾向を切り分けて確認した。

4.3.2 結晶成長時の温度と成長した GaN 多結晶の関係

表 4.2 のデータを基に、先ず成長温度条件に対する GaN 多結晶の挙動を確認する。なお、成長温度との関係性を議論するにあたり、圧力 2.0 Pa 時のデータは結晶が成長した条件が 1 条件しかいないため、議論時のデータからは外し、圧力 3.0 MPa 時と 4.0 MPa 時のデータを用いて議論する。

●成長温度条件・結晶形状の関係

表 4.2 の SEM 像から、4.0 MPa の圧力下、700°C で成長させた結晶と 850°C で成長させた結晶の SEM 像を拡大したものと、各温度で得られた結晶の形状模式図を図 4.3 に示す。700°C で成長させた結晶は、(0001)面が広く発達した平板の結晶が成長するが、850°C にて成長させた結晶は、主に{10-11}面の発達した錘状の結晶が成長した。平板結晶では c 軸方向への成長量が少なく、このような結晶を充填する場合、隙間が多くなり密度が低下する懸念がある。このため、目的である高密度化のためには、高温での結晶成長が望ましい。

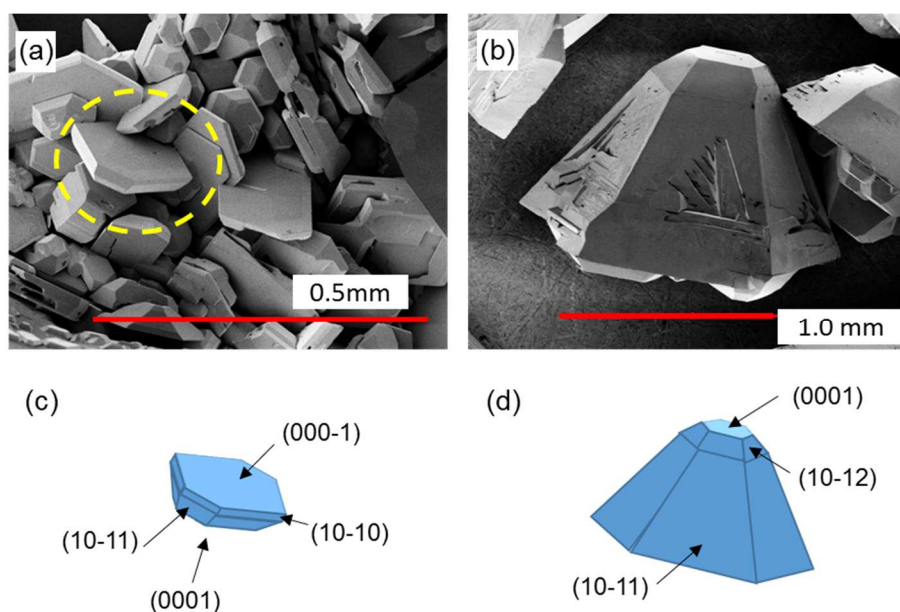
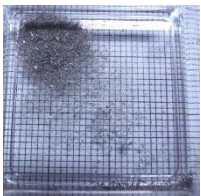
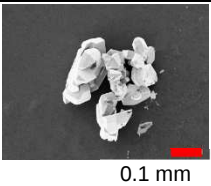
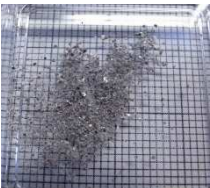
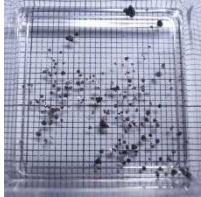
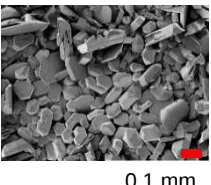
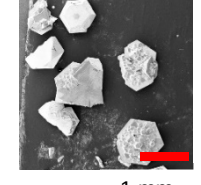
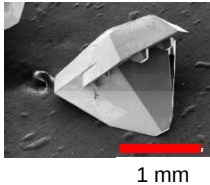
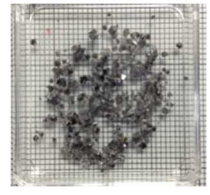
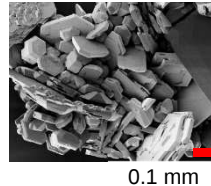
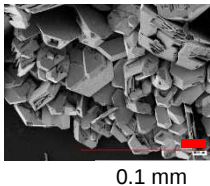
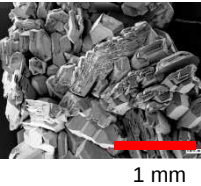
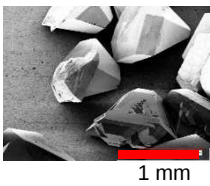


図 4.3 (a)700°C、(b)850°C で成長させた結晶の鳥瞰 SEM 像と、(c)700°C、(d)850°C 成長結晶の形状の模式図

表 4.2 各成長条件における Ga-Na フラックス中に生成した多結晶の写真および SEM 像、収率、形状

Temperature Pressure		700°C	750°C	800°C	850°C
2.0MPa	Figure		No crystals	No crystals	No crystals
	SEM image	 0.1 mm	No crystals	No crystals	No crystals
	Yield	4.73%	0%	0%	0%
	Habit	Plate	—	—	—
3.0MPa	Figure				
	SEM image	 0.1 mm	 0.1 mm	 1 mm	 1 mm
	Yield	9.78%	4.79%	3.49%	12.79%
	Habit	Plate	Plate	Plate(Frustum)	Frustum(Pyramid)
4.0MPa	Figure				
	SEM image	 0.1 mm	 0.1 mm	 1 mm	 1 mm
	Yield	14.47%	19.53%	59.56%	27.26%
	Habit	Plate	Plate	Plate	Frustum(Pyramid)

- 成長温度条件-収率の関係

図 4.4 に、GaN 結晶の成長温度と結晶収率の関係性をグラフにプロットしたものを示す。圧力条件 3.0 MPa のデータにおいて、700°C～850°C の温度範囲では、温度が高くなるほど結晶収率が低下していく傾向が見られる。これは、過飽和度の低下によるものと考えられる。しかし、850°C では結晶の収率が増加している。また、4.0 MPa の圧力下では、収率が 3.0 MPa 時とは異なり、700°C から 800°C まで温度を上げた際に収率が増加したが、800°C から 850°C へ温度を上げると、収率が下がっていた。

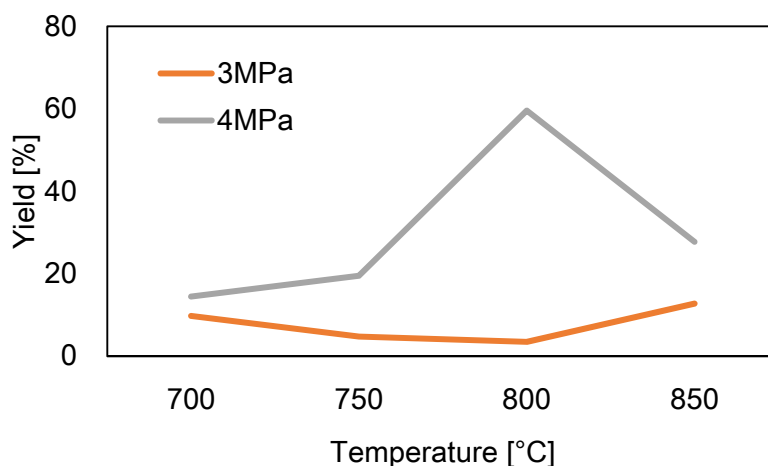


図 4.4 成長温度と GaN 多結晶収率の関係性

- 成長温度条件-結晶サイズの関係

表 4.2 に示した、700°C で成長させた結晶の SEM 像で見られるように、多くの結晶が互いに繋がっていることから、結晶サイズの厳密な評価が困難であった。そのため、成長した結晶のサイズは、評価対象の結晶の SEM 像へ結晶の外接円を描き、その外接円の直径の値を結晶サイズとして用いた（図 4.5 参照）。

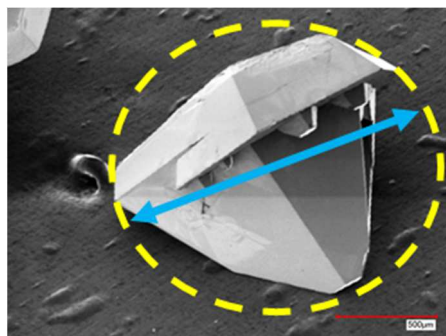


図 4.5 結晶サイズ評価方法の概要図。結晶の外接円を描き、外接円の直径を測定する。

図 4.6 に、成長温度と結晶サイズの関係性をグラフにプロットしたものを示す。結晶サイズはそれぞれ 5~15 個の結晶を測定し、値の平均値と標準偏差をグラフにプロットした。図 4.6 より、結晶サイズは、成長温度を増加させることで大型化する傾向が見られる。温度が上昇するとフラックス中の過飽和度が低下し、結晶核発生が起きにくくなる。低過飽和条件では、ごくわずかの結晶核が発生した後、核発生は起こらないが結晶成長が起こる準安定領域へ移行する。その結果、過飽和分の GaN の析出先が、発生した少数の結晶核へ集中し、結晶サイズが大型化していくものと考えられる。

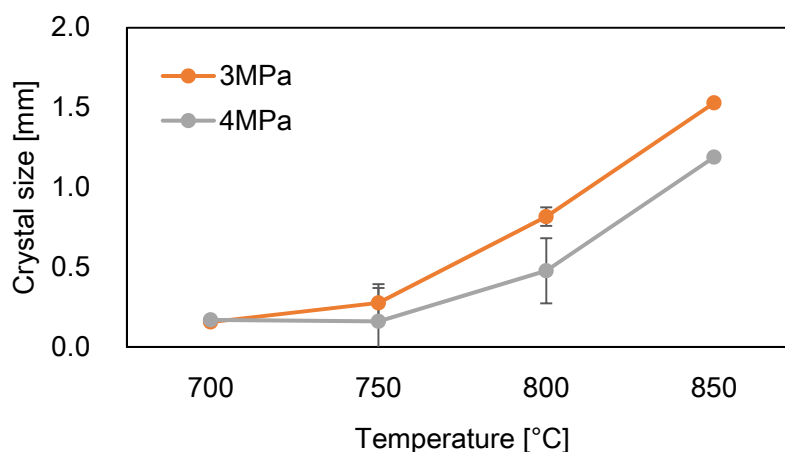


図 4.6 成長温度と成長した GaN 多結晶のサイズの関係性

●成長温度条件・結晶数の関係

本実験にて作製した結晶は、互いに繋がっているものが多く、結晶サイズと同様に計数が困難である。このため、結晶数については、「結晶量=結晶収率÷結晶サイズ」の値を用いた傾向から判断する。なお結晶サイズは、前項で導出した値を用いて算出した。図 4.7 に、成長温度と結晶量の関係性のグラフを示す。図 4.7 より、結晶量は温度の増加により減少する傾向が見られる。これは、結晶サイズの増加が示している通り、析出する GaN の成分が結晶核生成ではなく、結晶粒の成長に使われていることをから、結晶数が減少している傾向を示しているものと考えられる。

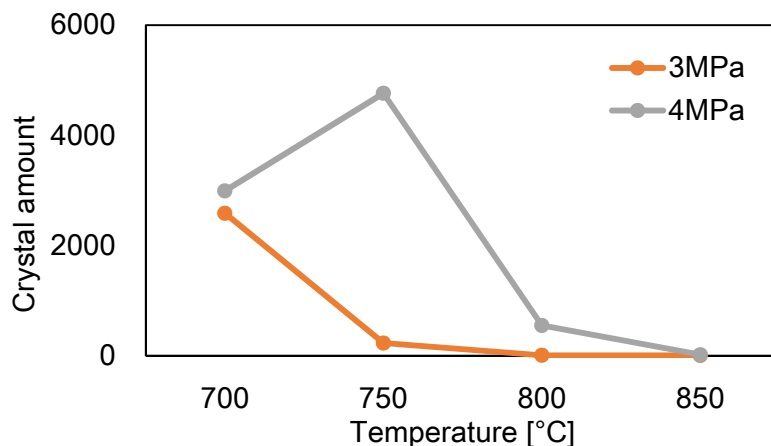


図 4.7 成長温度と成長した GaN 多結晶の結晶量の関係性

温度条件に対する成長結晶の傾向を以下に整理する。多結晶体を作製する目的に対し、望ましい結晶の成長条件は以下のようになる。

- 結晶形状の観点からは、高温での成長が有利
- 結晶収率の観点では、条件によりバラつきが存在するため一概には言えない
(但し、4.0 MPa の挙動からすると高温が有利か)
- 結晶サイズの観点からは低温での成長が有利
- 結晶量（結晶数）の観点からは低温での成長が有利

結晶形状、結晶収率、結晶サイズ、結晶量の 4 項目を両立できる温度条件を見出すことが出来なかった。また、700°C~850°C の温度条件下で、72 時間での結晶収率が高くても 60% 未満であり、さらなる核発生の促進および収率向上が求められる。このことから、核発生や収率の向上は、4.4 節以降にて示すように、添加物効果の活用で解決することとする。その結果、結晶形状が平板でなく錘状になることから、成長温度は 850°C 以上の高温での成長を採用する。

4.3.3 結晶成長時の圧力と成長する GaN 多結晶の関係

次に、成長時圧力と成長 GaN 多結晶の挙動について確認する。Na フラックス法において圧力増加は、基本的にフラックス中の窒素溶解量の増加、つまり過飽和度の増加につながると考えて良い。

●成長時圧力・結晶形状の関係

800°C の成長温度において、圧力 3.0 MPa 下で成長させた結晶と 4.0 MPa 下で成長させた結晶の SEM 像を図 4.8 に示す。3.0 MPa で成長させた結晶は、例えば図 4.8(a)中の①の結晶は台錘状であるが、②のように{10-11}面の発達した結晶も混在している。4.0 MPa で成長させた結晶は、③のように c 軸方向長さの短い平板状の結晶が多くみられるが、中には④のように、骸晶化しているものの{10-11}が大きく発達した台錘状結晶も存在する。このことから、成長時圧力が成長時形状へ与える影響は軽微であると考えられる。

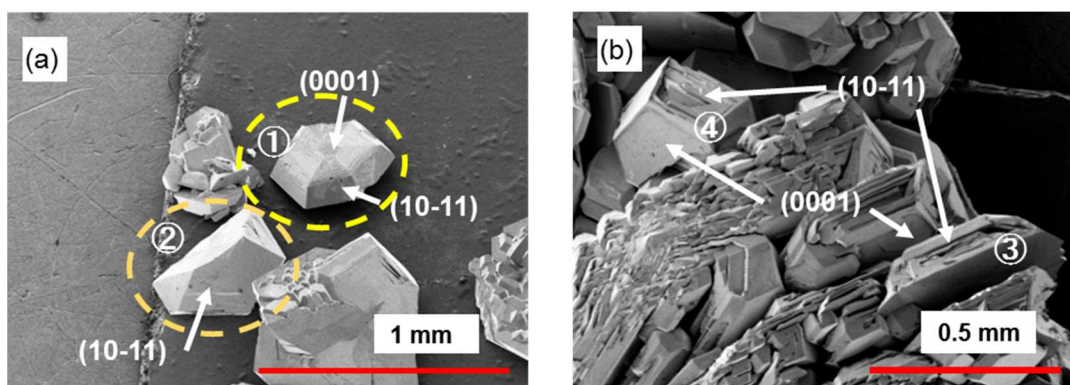


図 4.8 800°C の成長時温度で、(a)3.0MPa および(b)4.0MPa の成長時圧力で成長させた多結晶の鳥瞰 SEM 像

●成長時圧力・結晶収率の関係

図 4.9 に、成長時圧力と結晶収率の関係性のグラフを示す。どの成長温度においても、結晶の収率が増加する傾向が確認できる。これは、成長時圧力を高圧にすることで、フラックス中の過飽和度が高くなり、成長の駆動力が増大したことによるものと考えられる。

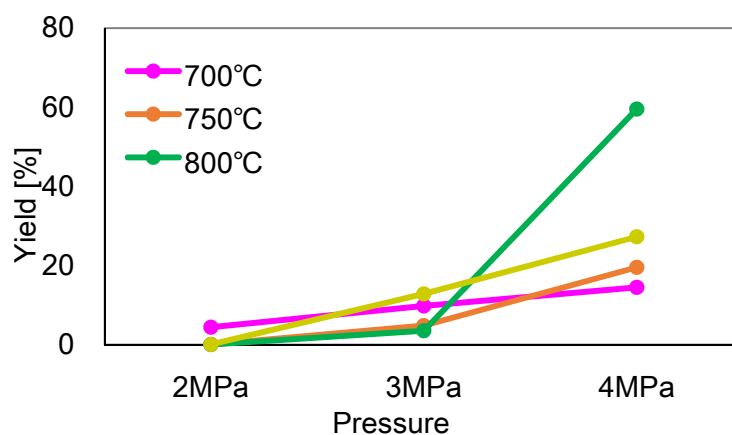


図 4.9 成長時圧力と成長した多結晶の収率の関係

●成長圧力条件・結晶サイズの関係

図 4.10 に、成長時圧力と結晶サイズの関係性のグラフを示す。図 4.10 より、結晶サイズは成長圧力が 3.0 MPa 時に大型になるが、4.0 MPa 時には少し小型になる傾向が見られる。図 2.20 (2.4.4 節) に示される通り、圧力が低い条件では核発生頻度が低く、少数の GaN 結晶核が発生するが、圧力が上昇すると核発生頻度が高くなり、相対的に結晶核発生数が多くなる。その結果、結晶一つあたりの成長に使われる GaN の量が減少し、結果として個々の結晶サイズも小さくなる。この傾向から、成長圧力が 3.0 MPa から 4.0 MPa へ変化させることで、結晶サイズが小さくなると考えられる。

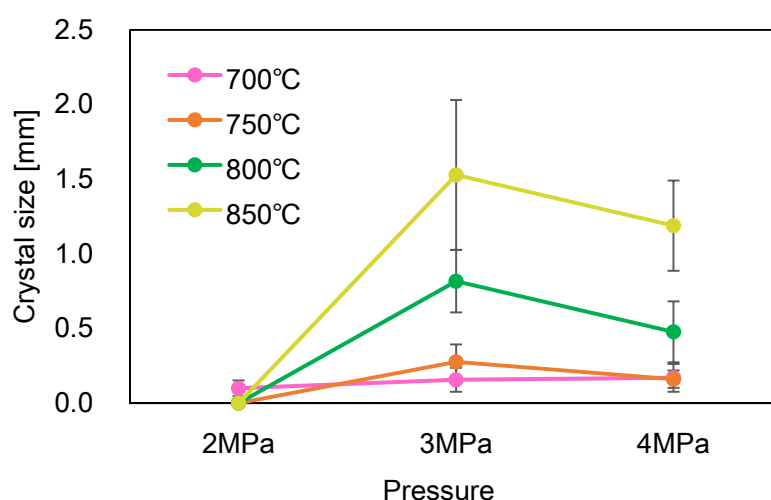


図 4.10 結晶成長時の圧力と成長した多結晶のサイズの関係

●成長温度条件・結晶数の関係

図 4.11 に、成長温度と結晶数の関係性のグラフを示す。750°C 以上において、基本的には成長時圧力を 3.0 MPa から 4.0 MPa にすることで結晶量が増加している。また、700°C では、2.0 MPa から 3.0 MPa にすることで結晶量が減少しているが、低温で成長させる際は窒素溶解度が小さく、過飽和度のゆらぎによる誤差が起こる可能性が他の条件に比べて高い。このため、750°C 以上で見られた傾向から、結晶数を増やすには高压が有利であると判断した。

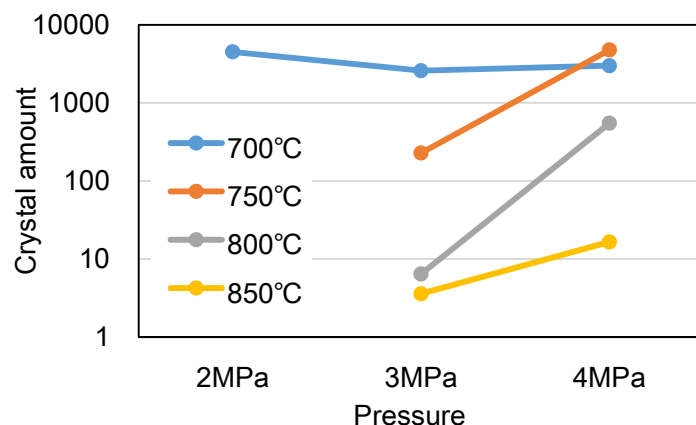


図 4.11 結晶成長時の圧力と成長した多結晶の結晶量の関係

以下に、圧力条件に対する成長結晶の傾向を整理する。

- 結晶形状の観点からは、低圧での成長が有利（但し、顕著な差は見られない）
- 結晶収率の観点からは、高圧での成長が有利
- 結晶サイズの成長時圧力依存性には極大値が存在。極大値より高圧もしくは低圧での成長が有利。
- 結晶数の観点からは、高圧での成長が有利

以上より、今回実験を行った 2.0 MPa～4.0 MPa の圧力範囲では、高圧での成長が多結晶体の作製に適していると言える。

4.3.4 まとめ

本節で得られた知見についてまとめたものを表 4.3 に示す。成長時圧力は、高圧時に不利になると考えられる結晶形状の面で影響が軽微であることから、本研究では 3.0 MPa 以上の高圧条件が望ましいと判断した。また温度に関しては、目指すべき結晶の特徴を全て満たす温度条件が見出されなかった。しかし本研究では、次節以降で述べる微量元素添加により結晶数や結晶収率を増加させることとし、成長時温度は高温条件を採用した。

表 4.3 多結晶体制製に適した結晶の結晶数・収率・サイズ・形状に対する、効果的な温度・圧力の傾向

	結晶数	結晶収率	サイズ	結晶形状
理想条件	多い	多い	小さい	平板・柱状は不適
温度	低温	高温 (バラつき有)	低温	高温
圧力	高圧	高圧	(極大あり)	低圧 (影響少)

4.4 添加物効果を活用した GaN 多結晶体の作製

4.4.1 GaN 多結晶生成を促進させる効果のある添加物の探索

本節では、柱状単結晶成長時と同様、Ca、Ni、Al、Ba の 4 種類の添加物を用いて多結晶の成長を行った。なおここでは不純物の添加効果を、収率と粒径を評価指標として議論する。表 4.4 に、多結晶を添加した成長実験の条件を示す。圧力条件が不揃いではあるが、前節の結果から、圧力の差による形状の差は大きくないことと、圧力の差による収率の差は 15% 程度のため、これ以上の差を添加物による効果として扱うこととする。

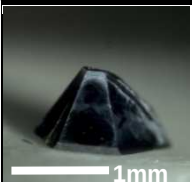
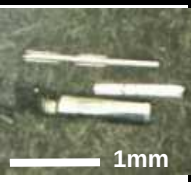
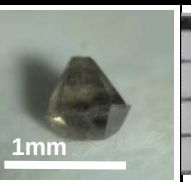
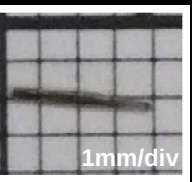
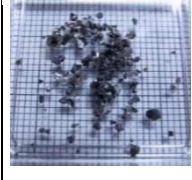
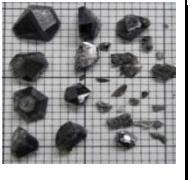
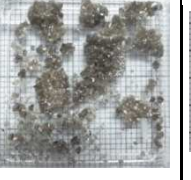
表 4.4 Na フラックス中への不純物添加による、多結晶成長への影響調査実験の条件

Additive	Undope	Ca	Ni	Al	Ba
Growth Temperature [°C]	850				
Pressure [MPa]	3.0	3.0	3.5	3.2	4.0
Growth Period [h]	72		96		
Ga composition ratio [mol%]	27				
Additive ratio [mol%]	0	0.05	0.27	0.05	0.1
crucible	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃

成長させた多結晶の概観、形状、収率を纏めたものを表 4.5 に示す。参考のため提示している無添加の Na-Ga フラックスから成長した結晶では、析出量が 12.8%と少量である。無添加系に比べ、全ての不純物を添加した場合において結晶の収率は増加している。しかし、Ba は収率の増加量が 10%程度と微量であり、圧力を増加させていることを考慮すると、GaN 成長の促進効果はあまり大きくないと考えられる。また Ni を添加した場合は、収率こそ 73.6%と増加しているが、その原因は結晶数の増加でなく、無添加時には 1 mm 強で

あった結晶のサイズが、大きいもので 7 mm 程度と大型化していることに起因しており、結晶数を増やす効果は見られなかった。このことから、Ba および Ni に関しては、多結晶体の作製には不向きであると考えられる。一方、Ca は柱状の結晶が収率 91.4%、Al は錘状の結晶が 87.2%の収率で析出しており、この 2 つの金属は核発生の促進効果が見られ、多結晶体の作製への活用が期待される。

表 4.5 微量元素を添加した Na フラックスにて成長させた多結晶の外観および収率

	Cf) undope	Ca	Ni	Al	Ba
Habit					
Over-view					
Yield	12.8%	91.4%	73.6%	87.2%	22.6%
Features	・錘状 ・結晶黒色化 ・析出量少	・柱(針)状化 ・結晶透明化 ・析出量、数多	・錘状 ・結晶黒色化 ・大型化	・錘状、小型化 ・結晶透明化 ・析出量、数多	・柱(針)状化 ・結晶透明化 ・析出量、数中

4.4.2 金属元素を添加した Na フラックスを用いた多結晶体の作製

前節にて、Ca と Al の多結晶成長量増加効果について確認した。本節では、Ca と Al の量を増やし、より多結晶を大量に成長させることで多結晶の凝集体作製を試みた。多結晶体の作製条件を表 4.6 に示す。

表 4.6 Na フラックス中への不純物添加による多結晶成長への影響調査実験の条件

Additive	Ca	Al
Growth Temperature [°C]	850	850
Pressure [MPa]	3.0	3.2
Growth Period [h]	96	
Ga ratio [mol%]	27	
Additive ratio [mol%]	1.0	0.5
Crucible	Y ₂ O ₃	

図 4.12(a)に Ca 添加系、図 4.12(b)に Al 添加系で、96 時間多結晶を成長させ、取り出した坩堝の内側の様子を示す。Ca 添加系および Al 添加系とも、気液界面での核発生が促進された結果、図 4.13(c)の模式図に示すように、多結晶がフラックスの気液界面に蓋をするように成長した。2.2 節でも述べた通り、Na フラックス法では、原料の一つである窒素が気液界面から供給される。このため、気液界面で過飽和度が高くなりやすく、多結晶は気液界面で優先的に成長する。Ca 添加系や Al 添加系で添加量を増やすことで、気液界面での結晶核発生を更に促進された結果、気液界面を塞ぐほどの多結晶が生成したものと考えられる。

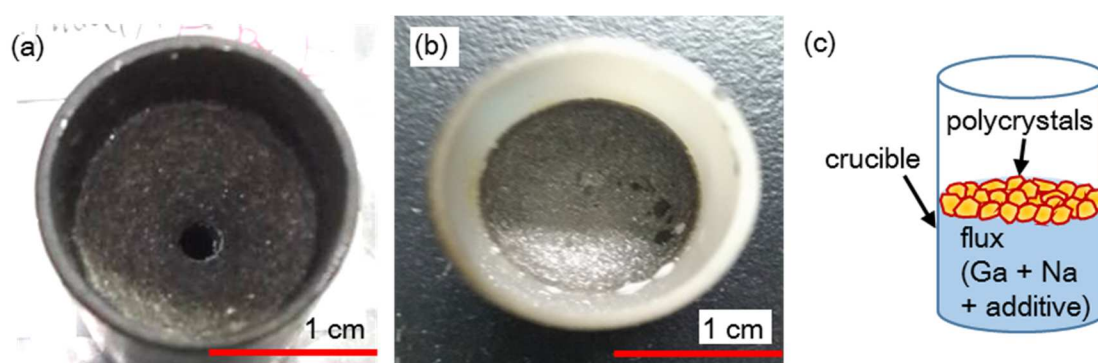


図 4.12 結晶成長過程を終え、回収した直後の(a) Ca1.0mol%、(b) Al0.5mol%添加系の坩堝内の様子、および(c) 坩堝内における多結晶生成位置の模式図

坩堝内から回収した多結晶の写真を図 4.13 に示す。Ca 添加系で作製した多結晶は、成長直後は気液界面に凝集していたが、処理中に崩れてしまい、図 4.13(a)に示すようにバラバラになった。しかし、Al 添加系で作製した多結晶は、4.13(b)に示すように、多結晶を 1 つの塊として回収することに成功した。なお、特に Al 添加系では気液界面が GaN 多結晶で覆われてしまうことから、気中からの窒素の供給が阻害され、更なる多結晶の成長を阻害する要因となることが懸念される。

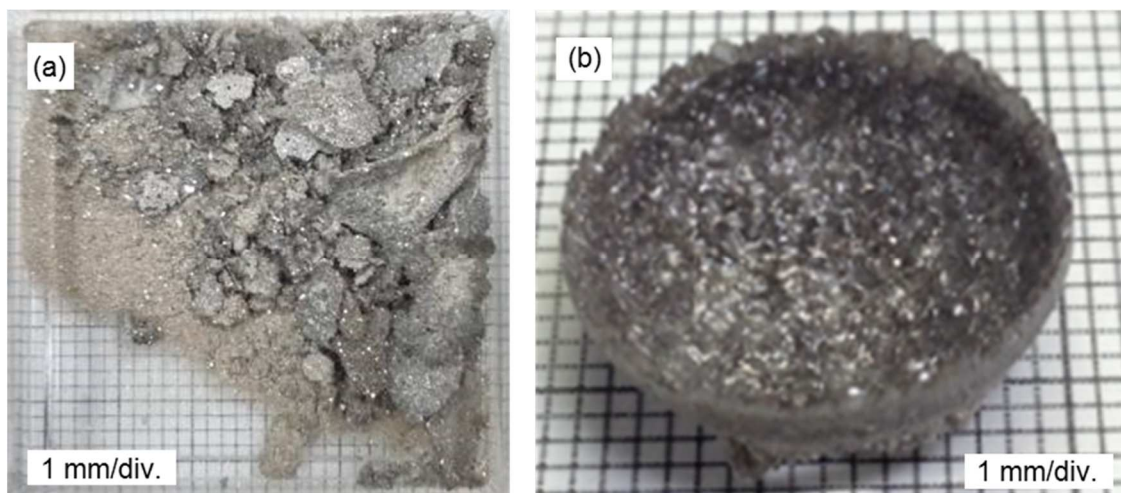


図 4.13 (a) Ca 1.0mol%添加および、(b) Al 0.5mol%添加して成長させた GaN 多結晶体の概観写真

多結晶同士が結合している様子を観察するため、双方の多結晶体表面を SEM で観察した。図 4.14 に、Ca、Al を添加して成長させた多結晶体の表面 SEM 像を示す。Ca 添加系では、結晶粒が全体的に六角柱状の形状をしており、結晶粒の間にも隙間が多くみられる。一方、Al 添加系では、結晶同士の隙間が埋められたように結合しており、全体的に隙間が少なくなっている。多結晶の大量成長に加え、この隙間を埋める作用が働いたことが、Al 添加して成長させた多結晶体を Ca 添加系に比べて相対的に崩れにくくしたと思われる。このことから、今回検討した添加物のうち、多結晶体の作製には Al 添加が最も効果的であると考えられる。

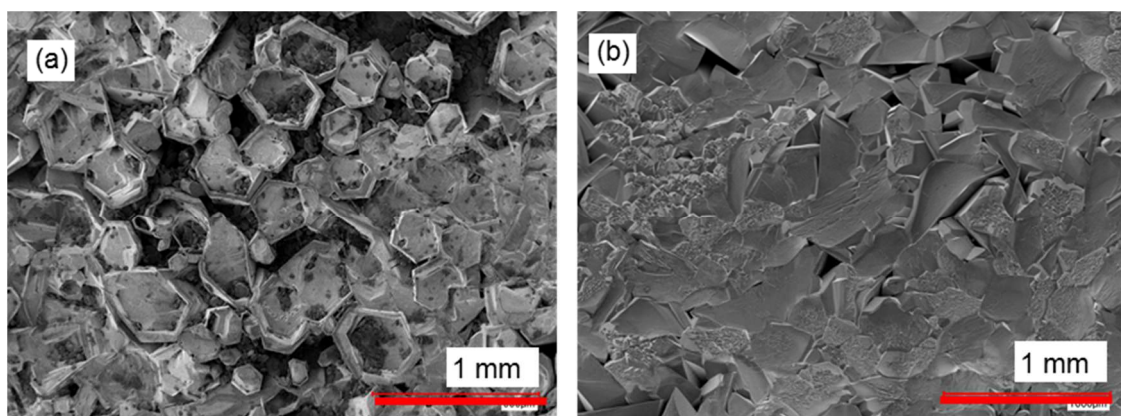


図 4.14 (a) Ca 添加して成長させた多結晶、(b) Al を添加して成長させた多結晶の表面の SEM 像

4.4.3 GaN 多結晶生成量の Al 添加量依存性評価

4.4.1 節および 4.4.2 節にて、Al 添加による核発生促進効果が確認された。その効果を詳細に検証するため、Al 添加量と結晶収率の関係について調査した。実験条件を表 4.7 に示す。本実験では LPE 成長量も評価するため、GaN テンプレートを経結晶としてフラックス中に設置し、また炭素を添加して行った。また、C による影響を確認するため、C を添加しない条件でも実験を合わせて実施した。

表 4.7 GaN 結晶成長における Al 添加量依存性調査実験の条件

	Without C	C addition
Growth Temperature [°C]	870	
Pressure [MPa]	3.2	
Growth Period [h]	96	
Ga ratio [mol%]	27	
C ratio [mol%]	0	0.5
Al ratio [mol%]	0.05	0 ~ 0.1
Seed	GaN template	
Crucible	Y ₂ O ₃	

図 4.15 に、Al 添加系における LPE、多結晶収率の C 添加有無依存性を示す。今回の実験で用いた温度・圧力条件下では、C の添加有無にかかわらず、多結晶収率が 60%以上と高い値を示した。今回の実験では C 無添加のほうが LPE 収率は増加しているが、少なくとも C を 0.5 mol%添加することで、Al の核発生促進効果は打ち消されないと考えられる。

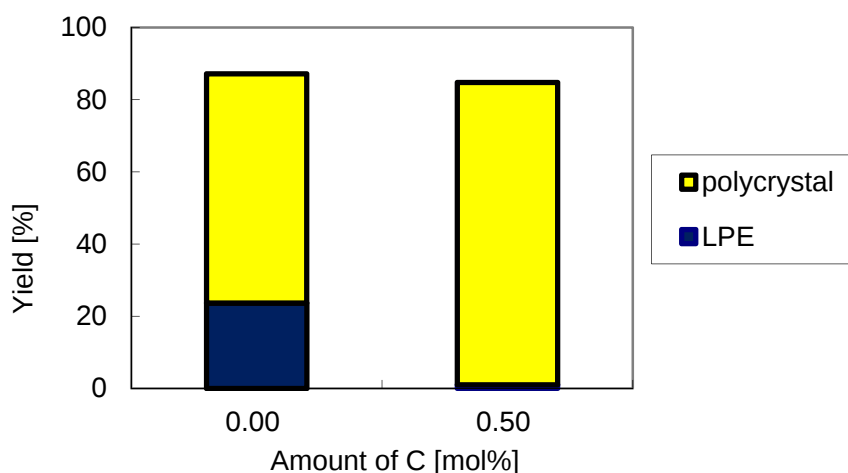


図 4.15 Al 添加系における LPE、多結晶収率の C 添加有無依存性

次に、得られた結果に対し、結晶収率と Al 添加量をプロットしたグラフを図 4.16 に示す。Al を添加しない状態では LPE 結晶も多結晶も成長しないが、Al を 0.02 mol%と微量添加するだけで、ほぼ 100%の収率で GaN 結晶が得られている。さらに、すべての添加量において、総収率のうち多結晶が占める割合が 7 割以上となっている。このことから、Al 添加系では、結晶成長の閾値が下がっており、また、Al の濃度にあまり依存することなく、核発生が誘起されていることがわかる。

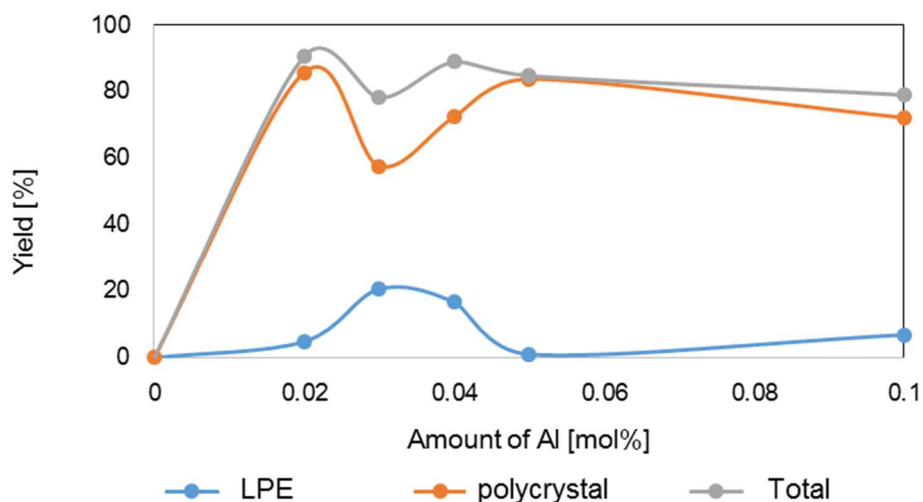


図 4.16 Al 添加系における結晶収率と Al 添加量の関係

4.4.4 Al 添加系における温度・圧力と LPE 成長・多結晶成長の関係

4.4.3 節にて、0.1 mol%までの Al 濃度範囲において、Al の濃度に依らず核発生を促進していることが分かった。そこで次に、Al 添加系の温度-圧力と LPE 収率・多結晶収率の関係の調査を行った。成長条件を表 4.8 に示す。温度・圧力のみ変えた条件にて結晶成長を行い、各成長条件における結果が「未成長」、「LPE 結晶のみ成長」「LPE+多結晶の両方が成長」の何れになるか確認した。

表 4.8 Na フラックス中への Al 添加による多結晶成長への影響調査実験の条件

Growth Temperature [°C]	850 ~ 890
Pressure [MPa]	2.0 ~ 3.2
Growth Period [h]	96
Ga ratio [mol%]	27
Amount of Al [mol%]	0.05
crucible	Y ₂ O ₃

成長温度・圧力と結晶の成長有無を示したグラフを図 4.17 に示す。なお、破線は結晶の成長有無の境界線、点線は多結晶の生成有無の境界線を示しており、それぞれ実験により得られたデータポイントを参考に描画している。Kawamura らにより、Ga-Na フラックスにおいて同様の実験を行った結果が報告されているが、その結果によると、870°C において 25~35 atm（およそ 2.5 MPa~3.5 MPa）の圧力範囲で、LPE 成長のみ発生する準安定領域が存在するとされている[2]。しかし、今回の実験で得られた結果の中には、LPE 成長だけが起る条件が存在しなかった。このことから、Al 添加系では準安定領域が非常に狭く、フラックス中が過飽和状態になると、ほぼ即時に結晶核が形成され、多結晶が析出してしまいうものと考えられる。

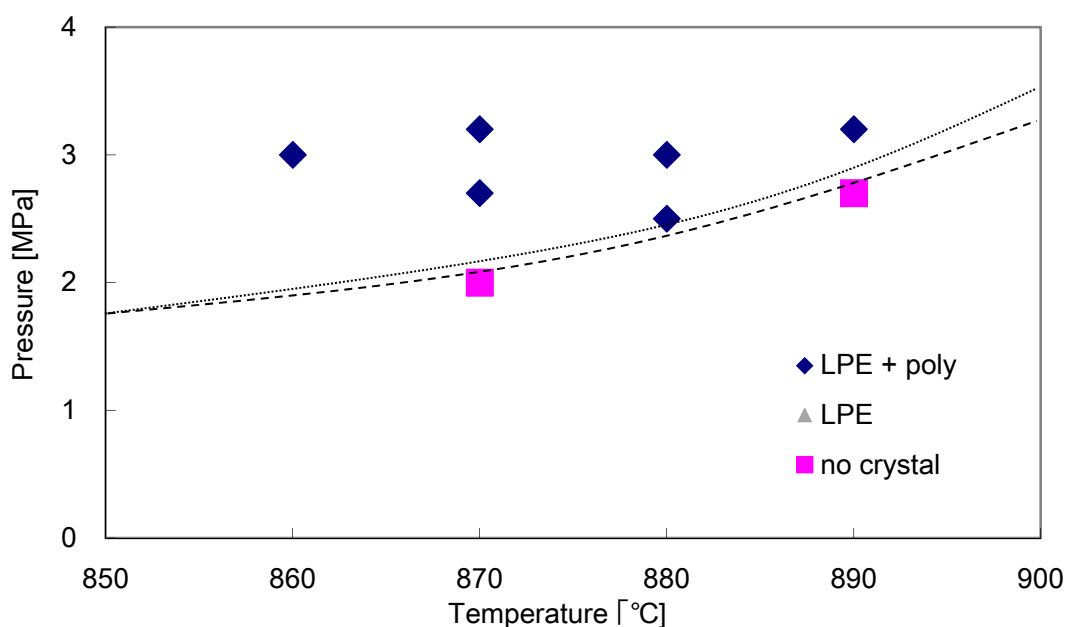


図 4.17 成長時温度・圧力と結晶成長有無の関係

4.4.5 多結晶を一体化させる効果

今回、Na フラックス法で作製した多結晶が一体化したこと、また Ca 添加系と Al 添加系で多結晶体の脆さに差が生じたことについて考察する。一般的に金属やセラミックスは焼結によって緻密化させる。GaN では 900°C 以上で分解が進行することから、高温・高圧環境で緻密化させている[14]が、 1000°C 未満の焼結では高密度化が実現できていないことから、Na フラックス法の成長温度・圧力に晒されるだけでは、緻密化の効果は期待出来ない。多結晶が一体化した効果は、Na フラックス法における結合成長の効果が発現したものと考えられる。2.4.3 節にて紹介した通り、Na フラックス法では、結晶が成長する際に隣接する結晶と結合することが確認されている[17-20]。この現象は、 $\langle 0001 \rangle$ 方向、 $\langle 11\cdot 20 \rangle$ 方向、 $\langle 10\cdot 10 \rangle$ 方向といった、結晶成長が進行する方位にて発生し得る。この効果が発現したことにより、図 4.18(a)に示すように、結晶が $\langle 0001 \rangle$ 方向と $\langle 11\cdot 20 \rangle \cdot \langle 10\cdot 10 \rangle$ 方向とも成長している Al 添加系では、多結晶同士が結合し、一体化したものと考えられる。

なお、Ca 添加系については、4.4.1 節の結果より結晶が柱状化する傾向がある。Ca 添加系で成長させた結晶中の Ca 濃度は、 $\langle 0001 \rangle$ 方向へ成長した領域に比べ、 $\langle 11\cdot 20 \rangle$ や $\langle 10\cdot 11 \rangle$ といった方向へ成長した領域に多く取り込まれることが分かっている[12]。このことから、Ca がピンング効果などにより $\langle 10\cdot 10 \rangle$ の成長を特異的に抑制し、その結果、 $\langle 11\cdot 20 \rangle$ 方向・ $\langle 10\cdot 10 \rangle$ 方向といった六角柱の横方向への成長量が減少し、結晶が柱状化すると考えられている。このことから、Ca 添加系では図 4.18(b)に示すように、a 軸方向や m 軸方向の成長量が減少した結果、横方向の結合が起こらず、一体化および緻密化が出来なかったものと考えられる。

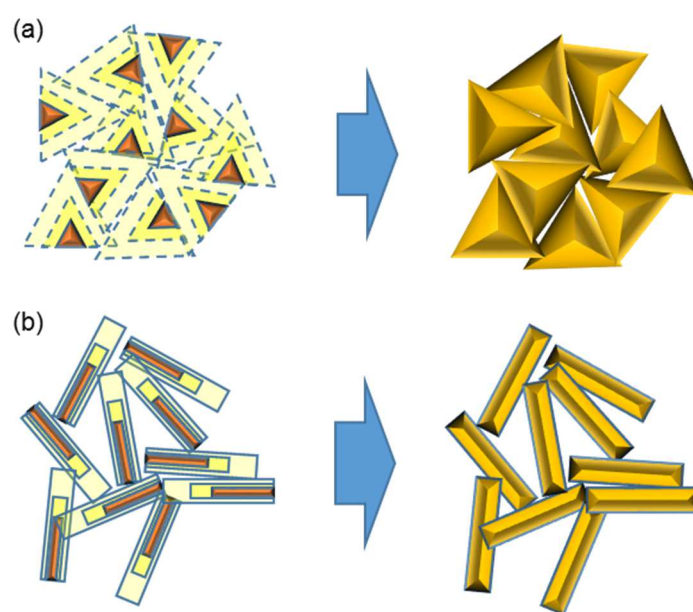


図 4.18 (a)錘状多結晶が結合成長を行う様子の模式図、および(b)横方向への成長量が抑制された柱状結晶が結合成長を行う様子の模式図。

4.5 Al 添加 Na フラックスにて作製した多結晶体の品質評価

4.5.1 GaN 多結晶体の SIMS 測定による不純物評価

本研究では、フラックス中へ Al を添加して結晶の成長を行ったが、Na フラックス法において、フラックス中に存在する Al が結晶中に混入するか否かに関して報告例がない。ここでは、Al を 0.5 mol% 添加して得られた多結晶体が、核発生促進のために添加した Al の結晶への取り込み量を評価するため、SIMS 測定を行った。なお、表面汚染を考慮し、測定前に表面をスパッタクリーニングにより数十 μm 除去し、その上で一つの結晶粒を対象として測定を行った。

図 4.19 に、Al 系多結晶体 SIMS デプスプロファイルを示す。なお、本測定時の検出限界は $3 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ であった。SIMS により測定された多結晶体中の Al 濃度は検出限界以下となっており、Na フラックス中に添加した Al は結晶中に取り込まれにくいことが示唆される。

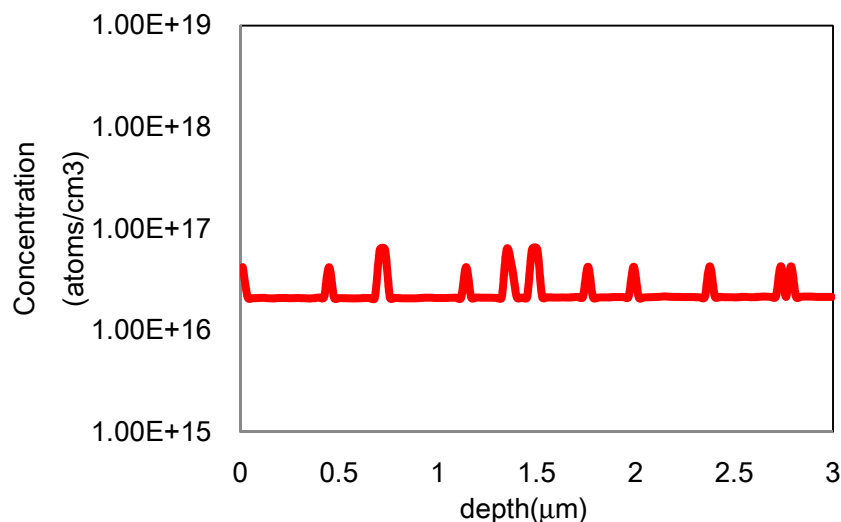


図 4.19 Al を 0.5mol% 添加して成長させた結晶の SIMS デプスプロファイル

4.5.2 GaN 多結晶体の室温 PL 測定

図 4.20 に、GaN 多結晶体の室温 PL スペクトルを示す。本測定は、波長 325 nm の He-Cd レーザーを励起光源とし、結晶から放出された光は分光器を通して CCD にて検出した。室温における GaN のバンド端発光ピーク波長は 364 nm とされているが、本サンプルではバンド端発光のみが検出されており、不純物や Ga 空孔などが由来[21-23]とされている 400 nm より長波長の発光ピークは検出されなかった。より詳細な議論は低温 PL などのデータを合わせて議論する必要があるが、今回得られた結晶は非常に不純物が少ないことが期待される。

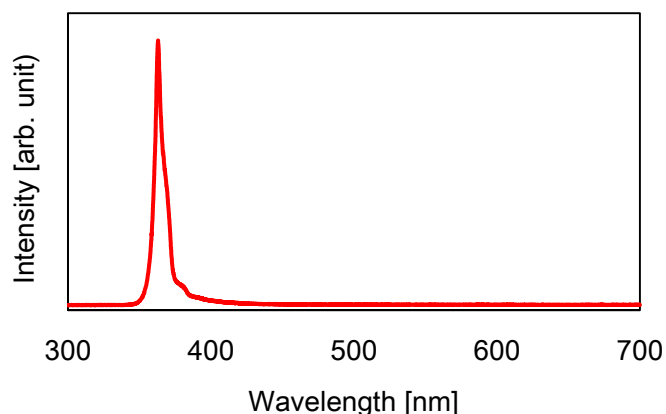


図 4.20 Al を 0.5mol%添加して成長させた結晶の室温 PL スペクトル

4.6 GaN 多結晶体の密度測定

4.6.1 物体の密度指標について

本研究にて作製した多結晶体の密度測定を行うにあたり、物体の密度については幾つかの定義が存在し、それぞれ異なる意味を持っているため、まずは密度の定義について整理する。密度の定義を図式化したものを図 4.21 に示す。密度は質量の値に対し体積値を除することで導出できるが、密度の定義の差は体積の定義の方法によって区分される。



図 4.21 真密度、見かけ密度およびかさ密度の定義

●結晶密度（真密度）

物体に存在する細孔（空間的に外部と繋がっている隙間）や空隙（空間的に外部と繋がっていない隙間）を含まない領域を体積として導出される密度。物体を構成する物質そのものの密度値を表す。

- 見かけ密度

物体中の細孔は体積として含まないが、空隙を物体の一部とみなして体積を求め、導出される密度。空隙の体積を物体の体積として含める分、見かけ密度の値は結晶密度の値と同等以下になる。

- かさ密度

物体中の細孔、空隙ともに物体の一部と見なして体積を求め、導出される密度。空隙と細孔の体積をとともに物体の体積として含める分、かさ密度の値は見かけ密度と同等以下になる。

4.6.2 Al 添加系にて作製した GaN 多結晶体の密度測定

スパッタリング法のターゲット材として用いる多結晶体は、高電圧を印加した際に隙間にて生じる異常放電を抑止する必要があることから、細孔・空隙ともに減少させる必要がある。また、見かけ密度とかさ密度の両方の密度測定を行うことで、体積に占める細孔や空隙の占める割合を導出できることから、細孔・空隙の発生傾向を調査する目的も合わせ、見かけ密度およびかさ密度の両方の測定を行った。なお、見かけ密度の測定には、マイクロメリティックス社製 Accupyc II 1340 ピクノメーターを、かさ密度の測定には、マイクロメリティックス社製 GeoPyc 1360 ピクノメーターを用いた。

測定した見かけ密度、かさ密度の値を表 4.9 に示す。本サンプルにおいては、細孔を体積に含まない「見かけ密度」で相対密度 97.7%、空隙や細孔を体積に含む「かさ密度」で相対密度 63.7%と、いずれの指標においても焼結体 GaN の相対密度である 48%[14]より高密度であった。また、特に見かけ密度の値から、多結晶体中の空隙については 2.3%しか存在しないことが示された。しかし、かさ密度の値は見かけ密度の値より非常に小さくなっていた。この結果は、多結晶体の体積に占める細孔の割合が 34%にも達することを示しており、更なる高密度化の余地が残されていると言える。

表 4.9 Al を添加 Na フラックスにより作製した GaN 多結晶体の密度測定結果

	見かけ密度	かさ密度
密度[g/cm ³]	6.01	3.92
相対密度[%]	97.7	63.7

4.7 Al 添加による核発生の促進効果について

本研究では、Al を添加した Na フラックスを用いることで核発生が促進されることを見出した。この効果について考察する。4.4.4 節で示した通り、Al 添加系では飽和溶解度をわずかに超えるだけでフラックス中に結晶核が形成されると考えられる。これは、フラックス

へ Al を添加することで、結晶の核発生そのものをしやすくする効果があると考えるのが妥当である。核発生を促進するためには、以下の作用が考えられる。

- ① 結晶核の形成に必要なエネルギー障壁を下げ、核発生しやすくする
- ② フラックス中へ AlN など Al を含んだ結晶核が形成され、その結晶核を起点とした不均一核生成を起こす

まず、①について述べる。2.4.4 節で述べた結晶の核発生論に立ち戻ると、結晶核の形成に必要なエネルギー障壁 ΔG^* は以下の式で与えられる[24]。

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3\Delta\mu^2}$$

このうち、過飽和度の変化は分母の $\Delta\mu$ の変化に該当する。 v は原子体積であるが、4.5.1 で示された通り Al は結晶中へ取り込まれにくいと考えられるため、 v が変化していることは考えにくい。そのため、界面エネルギー γ の値が変化することが示唆される。 γ は、フラックス中で新しい界面（結晶-フラックス界面）を作るのに必要なエネルギーである。別の物質においても、添加物の効果により γ の値が変わることで、結晶成長速度が加速される、核発生がしやすくなるなどの報告がある。 γ の実測は実験的に困難であるが、今回得られた現象は、Al 添加によってフラックスの状態が変わり、GaN 結晶-Al 添加フラックスの γ が、GaN 結晶-Al 無添加フラックスの γ に比べて小さくなったと考えると、無理なく説明が可能である。

次に、②について述べる。結晶を構成する成分（本研究では GaN）とは異なる物質で構成された粒子（クラスターやゴミなど）や構造物（容器など）の表面で結晶が成長することは、不均一核発生と呼ばれている[24]。一般的に結晶の構成成分との親和性が高い粒子や構造物上への不均一核生成は、エネルギー障壁が均一核生成より低いとされている。AlN は GaN 単結晶の成長時に異種基板とのバッファ層として扱われる[25]ほど GaN との親和性が高く、フラックス中に AlN の結晶核が存在することで、その核を起点として多結晶が生成することが考えられる。その結果、結晶核となるクラスターを大量に形成させ、GaN の結晶を大量に成長させた可能性が考えられる。

しかし、現段階で AlN が結晶核になる可能性については、SIMS 測定で結晶中から Al が検出されておらず、Na フラックス法の成長環境では GaN 結晶と Al や AlN といった成分との親和性が悪いことが示唆される。このことから、Al を添加することの効果は、エネルギー障壁を下げる①の効果である可能性が高い。但し、①の効果についても状況証拠に乏しいことから、この効果をより詳細に検証するため、Al 添加 Na フラックスへの窒素溶解度や GaN 溶解度の詳細調査が求められる。

4.8. まとめ

本章では、スパッタリングターゲット用の高密度 GaN 多結晶を作製することを目的とし、添加物効果の活用による多結晶の生成促進を試み、以下の事項を明らかにした。多結晶作製において、Al や Ca には添加することでフラックス中の GaN 多結晶成長を促進する効果があることがわかった。また、Al を添加して気液界面に作製した多結晶は、1 プロセスで一体となった塊で回収出来た。これは、Ca は<11-20>方向や<10-10>方向といった方向への成長が抑制されている一方、Al 添加系では特定の方位の成長を抑制することが無く、あらゆる方位へ結合成長が可能であることに起因することが考えられる。フラックス中へ Al を添加して GaN 結晶を成長させても、結晶中へ取り込まれる Al の量は非常に少なかった。このことから、本研究で得られた多結晶は、スパッタリングターゲットとして活用可能な、高純度な GaN 多結晶である事が期待できる。得られた多結晶は、見かけ密度が 97.7%、かさ密度が 63.7%と、焼結体より高密度であった。特に、多結晶中の空隙が 2.3%と非常に少なかった。しかし、細孔が 34%あり、更なる高密度化の余地がある。多結晶発生促進効果は、結晶中のエネルギー障壁を下げる作用によるものである可能性が挙げられる。

参考文献

- [1] F. Kawamura, T. Iwahashi, K. Omae, M. Morishita, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) L4.
- [2] F. Kawamura, M. Morishita, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 4647.
- [3] Y. Mori, Y. Kitaoka, M. Imade, F. Kawamura, N. Miyoshi, M. Yoshimura, T. Sasaki, *Phys. Status Solidi A* **207** (2010) 1283.
- [4] M. Imade, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 3799.
- [5] M. Imanishi, Y. Todoroki, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, *J. Cryst. Growth* **427** (2015) 87.
- [6] M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, *Appl. Phys. Express* **5** (2012) 095501.
- [7] M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, *Phys. Status Solidi C* **10** (2013) 400.
- [8] F. Kawamura, M. Morishita, M. Tanpo, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 3946.
- [9] M. Imade, Y. Hirabayashi, Y. Konishi, H. Ukegawa, N. Miyoshi, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Kitaoka, Y. Mori, *Appl. Phys. Express*, **3** (2010) 075501.
- [10] K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 08JA03.
- [11] Y. Mori, Y. Kitaoka, M. Imade, N. Miyoshi, M. Yoshimura, T. Sasaki, *Phys. Status Solidi C* **8** (2011) 1445.
- [12] Y. Konishi, K. Masumoto, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Mori, *Applied Physics Express* **5** (2012) 025503.
- [13] M. Imade, M. Imanishi, Y. Todoroki, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Murakami, H. Takazawa, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori, *Appl. Phys. Express* **7** (2014) 035503.
- [14] A. Yamamoto, S. Yamaguchi, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **29** (2004) 2781.
- [15] Y. Mori, M. Imade, M. Yoshimura, H. Yamane, F. Kawamura, T. Kawamura,

- Handbook of Crystal Growth. (Elsevier, 2014).
- [16] H. Yamane, M. Aoki, T. Yamada, M. Shimada, H. Goto, T. Goto, H. Makino, T. Yao, S. Sarayama, H. Iwata, F. J. Disalvo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (2005) 3157.
 - [17] M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, *Appl. Phys. Express*, **5** (2012) 095501.
 - [18] M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, *Phys. Stat. Sol. C*, **10** (2013) 400.
 - [19] 升本 恵子, 大阪大学大学院工学研究科 博士論文 (2012)
 - [20] 染野 辰也, 大阪大学大学院工学研究科 修士論文 (2013)
 - [21] J. Neugebauer, C. G. Van de Walle, *Applied Physics Letters* **69** (1996) 503.
 - [22] M. Honjo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, K. Murakami, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 121002.
 - [23] M. A. Reshchikov, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) 61301.
 - [24] 黒田登志雄 “結晶は生きている”サイエンス社 (1984)
 - [25] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.*, **48** (1986) 353.

第5章 多結晶体の厚膜・高密度化に向けた多結晶体析出位置制御

5.1 はじめに

第4章で、Na フラックス法において微量の Al を添加することで、結晶の核発生を劇的に促進し、かつ等方的な成長を阻害しないことから、塊状の多結晶体を作製することに成功した。また、得られた多結晶体への Al の混入が見られなかったことから、この多結晶体は高純度であることが期待される。しかし、Al 添加による多結晶体作製では、気液界面にて結晶の蓋が形成され、成長が阻害されるという問題が見られた。これは、フラックス中への窒素供給が滞り、結果として多結晶体の厚膜化、高密度化が出来ない事に繋がる。このため、厚膜化と高密度化を実現するためには、「気液界面以外のどこかへ窒素や結晶核を移送」させる必要がある。この課題に対し本研究では、容器の傾斜や、プロペラによりフラックスを動かすことで、気液界面に発生した結晶核や気液界面から供給された窒素を坩堝底へ輸送し、多結晶体を坩堝底にて析出させることを試みた。

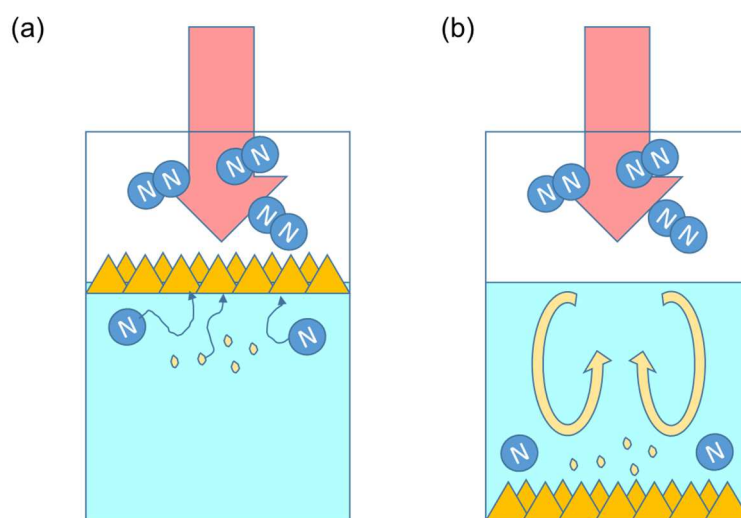


図 5.1 (a)Al 添加系における多結晶体成長の模式図および課題と、(b)攪拌による多結晶移送の模式図。

5.2 プロペラを用いた液体流による GaN 多結晶体の生成位置制御

5.2.1 フラックスの対流が結晶成長へ与える影響

気液界面における多結晶体の凝集を回避するためには、フラックス中で対流を発生させ、気液界面の窒素や結晶核を液中へ拡散させる方法が考えられる。Gejo らにより、坩堝の高さ方向に対して下部の温度が高くなるように温度勾配を設け、フラックス中に熱対流を発生させることで、気液界面に高濃度に存在する窒素をフラックスの底部へ拡散出来ること

が報告されている[1]。この報告によると、熱対流の存在下で成長させた結晶は、気液界面付近よりも坩堝底近傍のほうが、成長量が多いとされている。つまり、Gejo らの熱対流攪拌技術のように、窒素を効率よく坩堝の下部へ移送させることで、坩堝底で結晶を優先的に成長させることが出来ると考えられる。なお、本研究の目的を達成するためには、溶質である窒素だけでなく、固体として析出した結晶核も坩堝底へ移送させるため、より強い攪拌を用いた方が効果的と考えられる。

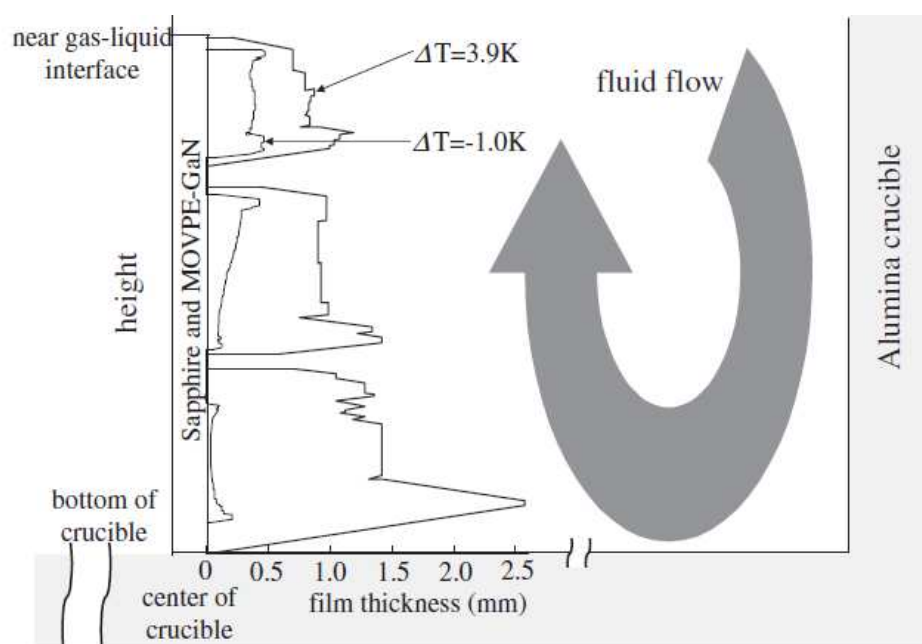


図 5.2 フラックス中の流れと LPE 成長量の分布[1]

本節では、フラックスの攪拌方法として、プロペラを用いた攪拌に着眼した。プロペラを用いて気液界面から坩堝底へ向けてフラックスを強制的に攪拌することで、坩堝底での多結晶体の作製を試みたので、その内容と結果を次節にて述べる。

5.2.2 プロペラ攪拌による多結晶体の作製

実験条件を表5.1に示す。また、プロペラ攪拌実験の坩堝やプロペラといった部材の構成を図5.3に示す。本実験ではプロペラなどの機構を導入するため、これまでの実験で用いていた小型の坩堝ではなく、内径90 mm、高さ90 mmの大型アルミナ坩堝を用いた。また、プロペラを浸漬させ、液中で対流を起こすために、坩堝内の液高さを高くする必要がある。このため、液位を40 mmと設定し、出発原料の金属ガリウムを180 g、金属ナトリウムを160 g 使用した。なお、プロペラは固体状態のGaおよびNaの隙間に設置しており、

図5.3に示すように、GaとNaが融解するとフラックス中にプロペラが浸漬するようになっている。

表5.1 プロペラ攪拌による多結晶析出点制御実験の成長条件

Temperature [°C]	870
Pressure [MPa]	3.4
Growth time [h]	96
Ga ratio [mol%]	27
C mol ratio [mol%]	0.5
Liquid level [mm]	40
Crucible	Al ₂ O ₃

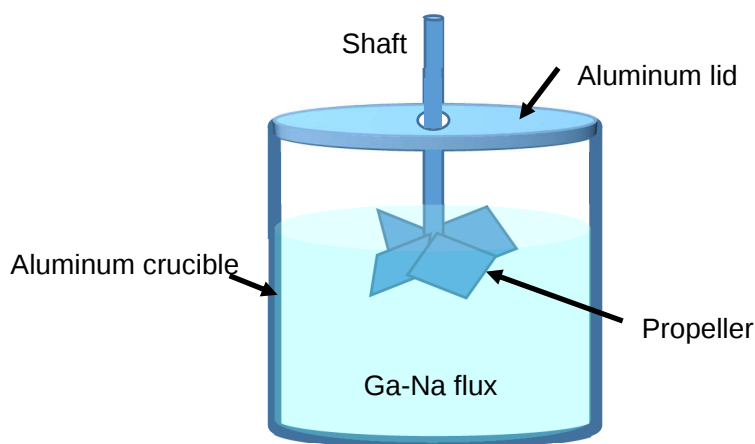


図 5.3 プロペラ攪拌実験の坩堝・プロペラのセットアップ概略図

次に、大型坩堝を用いた結晶成長に使用する、大型炉の模式図を図 5.4(a)に示す。これまでの小型坩堝を用いたセットアップでは、坩堝を耐圧容器に封入し、その容器ごと加熱するような炉の構造であったが、大型化するにあたり、図 5.3 のようなヒーターを内蔵した耐圧チャンバーを用いた。大型装置へ坩堝を設置する際にチャンバー内を大気開放する必要があるが、図 5.3 のように組み上げた坩堝を、容器などに入れず直接チャンバーへ搬入すると、坩堝内の Na が酸化してしまう懸念がある。Na フラックス法では、成長環境に O が存在すると結晶成長が阻害されることが分かっている[2]ため、グローブボックス内で Ga や Na を坩堝内へ充填した後、図 5.4(b)に示すように 2 重のステンレス容器に入れ、実験を行った。なお、2 重容器は密閉される構造ではないため、容器内への窒素の供給が阻害されることは無い。

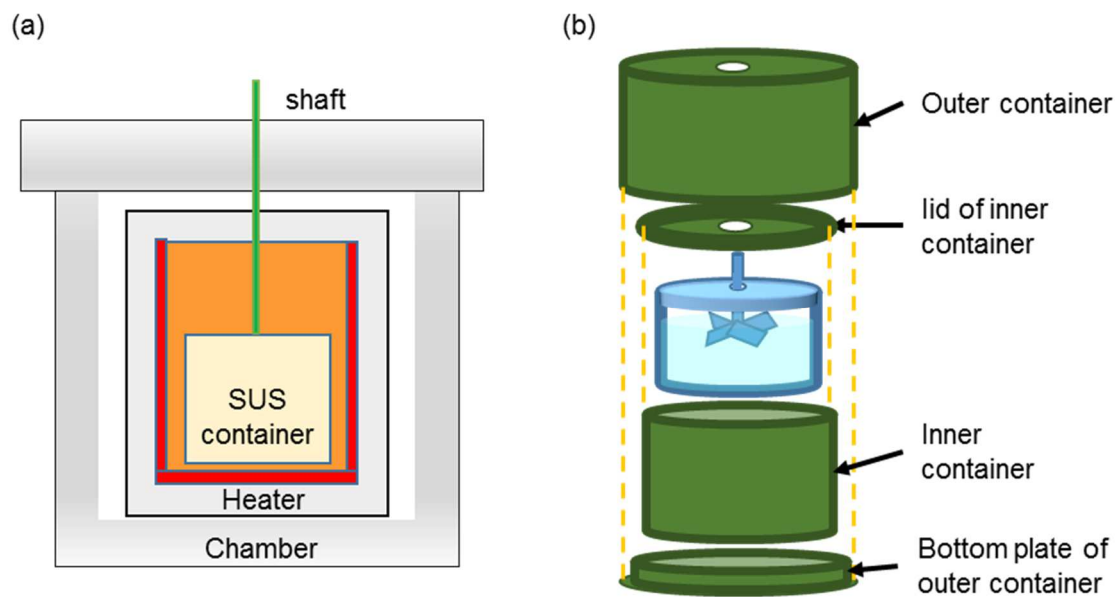


図 5.4 (a)プロペラ攪拌実験を行う大型装置の構成の模式図および、(b)坩堝を入れるステンレス容器の構成の模式図

結晶成長時の坩堝内部様子の模式図を図 5.5 に示す。チャンバー内のヒーターにて育成容器内を 870°C に昇温し、チューブ内を 3.4 MPa の窒素ガスで満たした状態で、96 時間保持した。プロペラは、温度が 870°C に達した段階で 100 rpm の速度で回転を開始し、温度保持中は常時攪拌を続けた。なお、攪拌による液の流れは、水を用いた攪拌の可視化実験により、Ga-Na フラックス中でも図のような流れが発生していると考えられる。

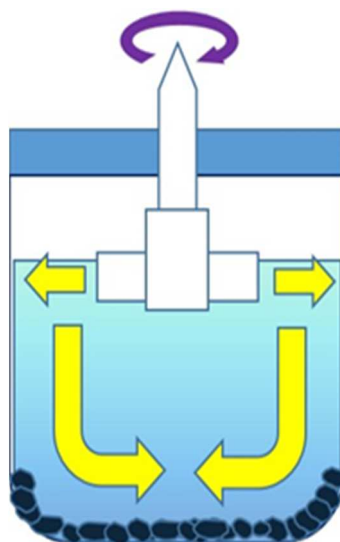


図 5.5 プロペラ攪拌実験におけるフラックス中の流れと結晶の析出する様子の模式図

96 時間の成長時間経過後、チャンバー内を室温まで徐冷した上で、チャンバー内から坩堝を取り出した。成長した結晶は、取り出した後の坩堝内に残っているナトリウムおよびガリウムを除去した後に回収した。

金属ナトリウムやガリウムを除去した後の坩堝内の様子を図 5.6(a)に示す。また参考として、Ca を 0.5mol% 添加し、核発生を促進させて結晶成長させた後の、成長後の坩堝内壁写真を図 5.6(b)に示す。なお、各条件の液高さは図 5.6(a),(b)それぞれ 40 mm および 6 mm である。通常の Na フラックス法では、多結晶は図 5.6(b)のように気液界面で優先的に析出する。そのため、液高さ 6 mm と坩堝底から気液界面の距離が近い環境でも、攪拌をしていない場合は坩堝底に多結晶が生成しない。一方、プロペラで攪拌した坩堝内では、坩堝径が異なるが、液高さが 40 mm と比較的深いにも関わらず、坩堝底面を覆い隠すほどに多結晶が坩堝底に成長した。このことから、プロペラによる攪拌は、気液界面に多結晶が留まることを抑制し、坩堝底へ堆積させる効果があると分かった。このプロペラ攪拌により、フラックス中への窒素の供給が滞ることを防止し、原料の Ga が枯渇するまで多結晶を連続成長出来ることが期待される。

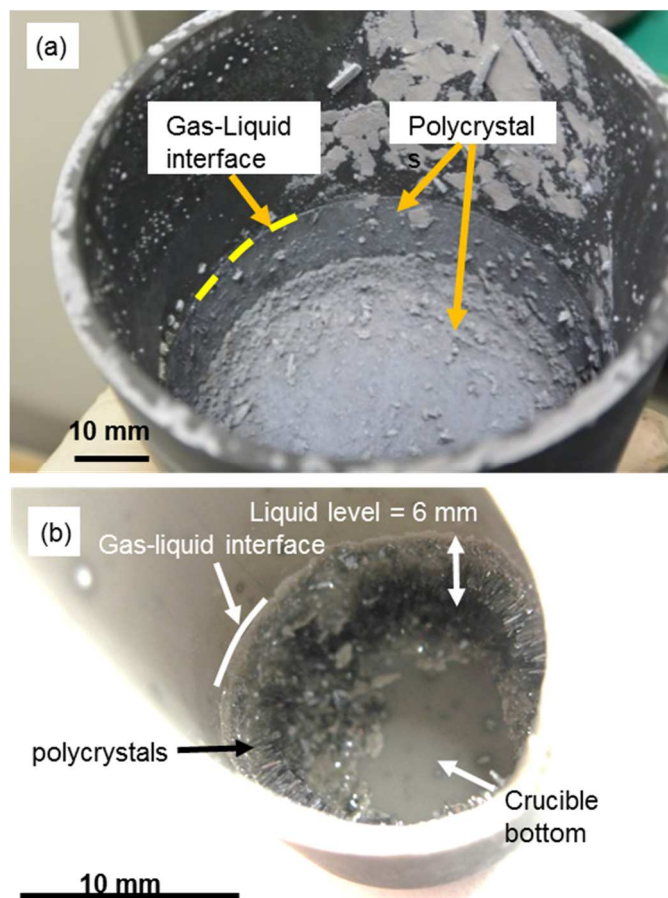


図 5.6 (a)プロペラ攪拌および(b)攪拌無しで多結晶を成長させた後の坩堝内の様子（フラックス除去後）

図 5.7 に、プロペラ攪拌により坩堝底に作製された多結晶体の外観を示す。プロペラ攪拌を導入して坩堝底への液の流れをつくることで坩堝底への結晶の凝集に成功し、図 5.7 のような大判の窒化ガリウム多結晶体の作製に成功した。また、今回得られた多結晶の粒径を調査するため、多結晶体の表面を観察した。



図 5.7 プロペラ攪拌により作製された多結晶体の外観写真

図 5.8(a)に、多結晶塊の表面 SEM 像を示す。表面 SEM 像より、多結晶塊を構成する結晶 1 つ 1 つのサイズは、1 mm を下回っていることがわかる。4.4.3 節における結果より、Ga-Na フラックスで攪拌せずに 850°C で成長させた多結晶は、サイズが 1 mm 超であり、プロペラによる攪拌を導入することで、生成した結晶粒径を細かくすることが可能になった。

また一つ一つの多結晶を確認すると、図 5.8(b)のイメージのように、複数の結晶が融合しているように見える。これは、攪拌により窒素や多結晶が輸送された効果として、堆積した多結晶が、成長した際に互いを取り込んで一体化したか、1 つの結晶表面にて別の結晶が核発生して成長した可能性の両方が考えられる。これらの現象は、結晶間の隙間を減少させることが出来るため、多結晶体の高密度化にとって有利な効果である。

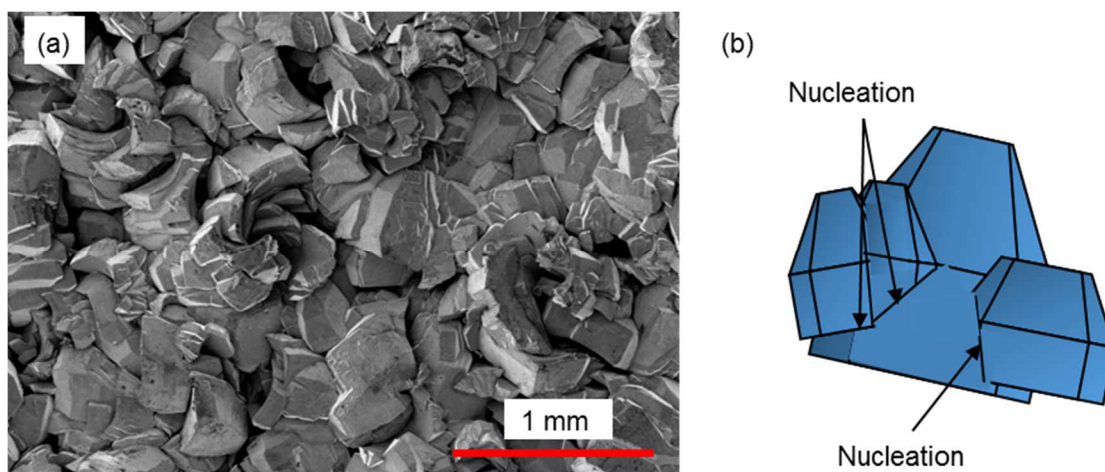


図 5.8 (a)プロペラ攪拌により得られた多結晶体の表面 SEM 像および、(b)多結晶成長の様子の模式図

今回得られた多結晶の配向性を確認するため、リガク社製 Smart Lab.を用いて粉末 X 線回折(XRD)プロファイルの測定を行った。図 5.9 に、得られた多結晶体の $2\theta-\omega$ 測定結果を示す。なお 2 つのプロファイルは、同一サンプルの異なる測定点を測定した結果である。特定の方位を向いた多結晶の集合体であれば、 $2\theta-\omega$ プロファイル中に特定の結晶面からの反射のみ観測されるはずであるが、本研究で得られた多結晶体の $2\theta-\omega$ プロファイルは、粉末 GaN の $2\theta-\omega$ プロファイルと同様のピークが観測された。このことから、得られた多結晶は、単結晶のように特定の方位に配向していないことが示された。

なお、図 5.9 の $2\theta-\omega$ プロファイルは、図 5.10 に示す GaN 結晶粉末の X 線回折パターン[3]と比較すると、回折 X 線の強度比が異なっている。特に、相対的に(002)や(101)の回折強度が弱まっている一方で、(100)や(110)といった面の回折強度が強くなっている。但し、本研究で得られた多結晶体の異なる 2 点で $2\theta-\omega$ プロファイルを測定したところ、①と②のプロファイルで、(002)や(112)といった回折 X 線の強度比が大きく変わっており、同一の多結晶体内で $2\theta-\omega$ プロファイルの再現性が悪い。X 線回折測定に用いる試料の粒径は、石英の場合、粒径を $5\ \mu\text{m}$ 未満にすることで精度良く回折パターンが得られるとされている[4]が、本研究で得られた多結晶体を構成する結晶の粒子は数百 μm オーダーである。このことから、多結晶体と粉末 GaN で回折強度比が異なるのは、結晶が特定の方位に優先的に配向しているわけではなく、多結晶体の粒径が大きいことにより、X 線を照射される結晶の数が少なくなり、X 線の反射する角度に偏りが出たことによる可能性が高いと考えられる。

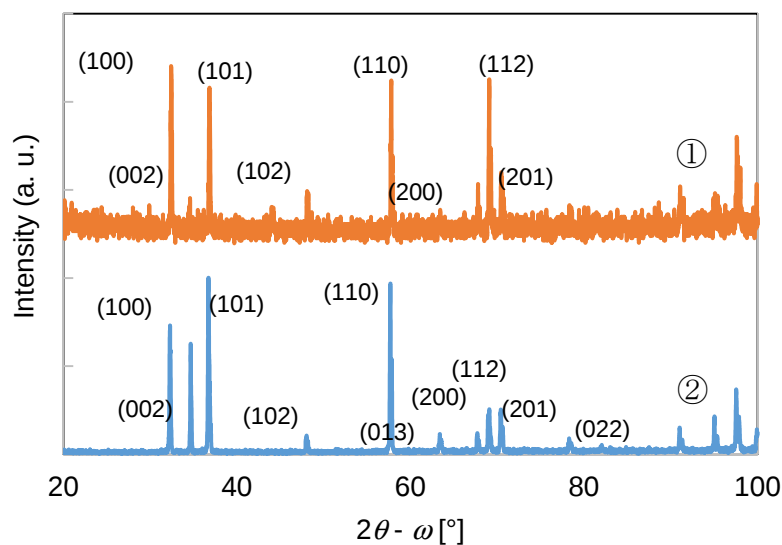


図 5.9 プロペラ攪拌を導入した多結晶体表面の XRD プロファイル。①と②は、同一サンプル内の異なる場所を測定したプロファイルである。

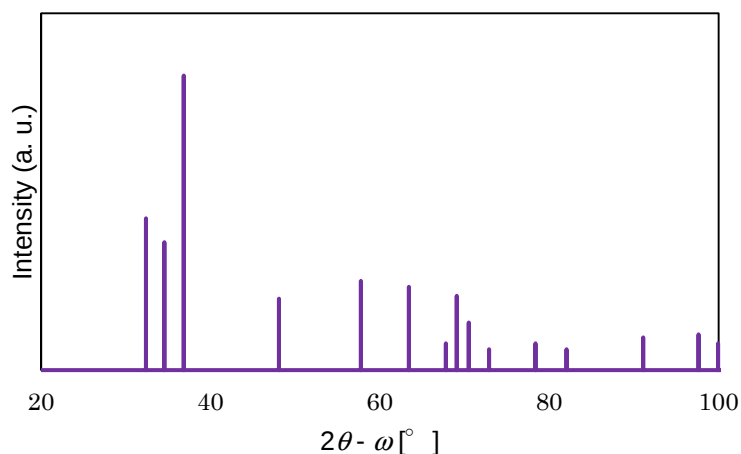


図 5.10 GaN 結晶の粉末 X 線回折パターン[3]

5.3 機械的動作による多結晶体の析出点制御

5.3.1 FFC 技術の概要と結晶析出位置の制御

5.2.1 節で挙げた通り、これまで報告されている Na フラックス法における攪拌効果は、GaN 単結晶成長の阻害要因になる多結晶生成の抑制に貢献してきた。密閉された空間で効率よく攪拌を行うために開発されてきた幾つかの機構は、攪拌という目的以外にも有効活用できる可能性が見出されている。Kawamura らは、攪拌の機構を用い、FFC(Flax Film Coat)と呼ぶ手法によって、坩堝の底における過飽和度を上げ、結晶を成長させる手法を提

案している[5]。この手法の概要を図 5.11 および図 5.12 に示す。この手法では、坩堝の底へ基板と、基板が浸漬しない程度の量の Ga-Na フラックスを配置する。この坩堝を、モーターによる揺動機構が付いたヒーター内臓の耐圧チャンバーへ入れる。容器を高温・高圧下にて連続的に揺動させ、基板を液中⇄気中の環境に交互に晒すように動かすことで、報告では 800°C、9.5 atm と、通常の Na フラックス法に比べて非常に低圧な条件において結晶の成長に成功している。この手法におけるキーポイントは、結晶を成長させたい箇所が液相⇄気相と交互に晒され、Ga-Na フラックスによって濡れた状態を作ることにある。濡れた状態というのは、気液界面に非常に近い場所に種基板が存在する事と同じ状態になる。この状態では、窒素の拡散律速となっていた結晶成長の律速過程が短縮されることから、結晶の成長速度は速くなると考えられる。

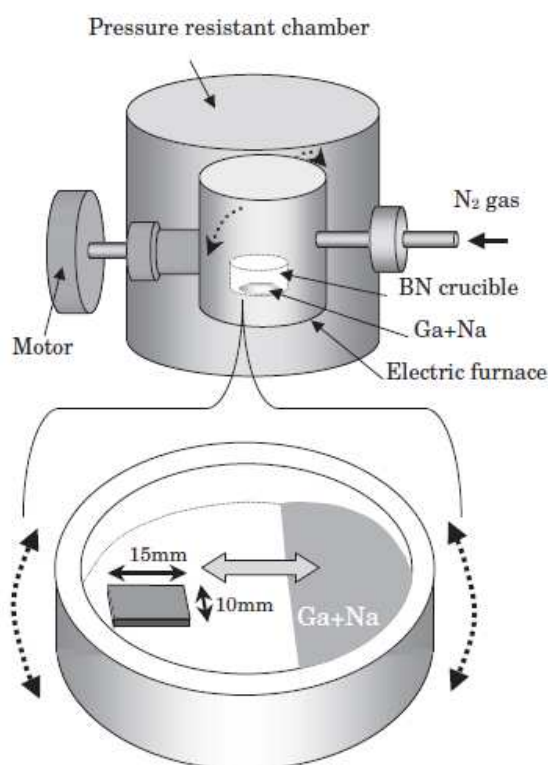


図 5.11 Kawamura らにより報告された FFC 機構の概要図[3]

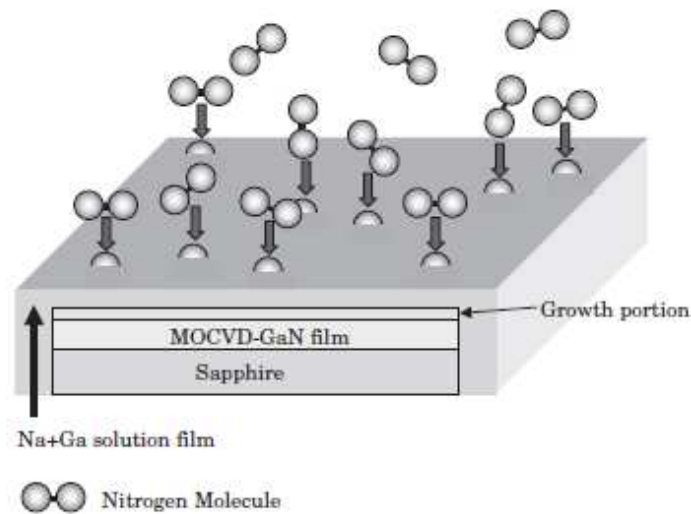


図 5.12 FFC による結晶成長におけるフラックスへの窒素の溶解、および結晶成長の様子の模式図[5]

Kawamura らの報告では、本来であれば Na フラックス法で結晶が成長しないような低圧の環境下でも、LPE 成長が出来る環境を作り出すことに成功している。この考え方を過飽和の観点から述べると、「本来であれば未飽和の状態の場所を過飽和状態にする」ということになる。また第 2 章の内容より、過飽和度を上昇させていくことで、GaN の析出方法が結晶核成長優先から核発生優先にシフトすることがわかっている。このことから、FFC 技術を使い、坩堝底表面で高過飽和度領域を作り出すことで、坩堝底に多結晶を析出させることが出来る可能性がある。以上の予測を実証するため、FFC 技術による坩堝底への多結晶成長を試みた。

5.3.2 FFC による多結晶体析出位置制御実験

FFC による多結晶成長実験の条件を表 5.2 に示す。本実験では、フラックスの濡れによる効果を明確に判断するため、内径が 160 mm の大口径坩堝を用い、液中⇄気中が明確に判別できるようなセットアップとした。また、大口径坩堝を使用するため、5.2.2 節で紹介したものと同様、坩堝をステンレスの 2 重容器に入れ、その容器をヒーター内臓のチャンバーに入れて結晶の成長を行った。

表 5.2 FFC による多結晶析出実験の実験条件

Temperature [°C]	870
Pressure [MPa]	3.2
Growth time [h]	72
Ga ratio [mol%]	27
Al mol ratio [mol%]	0.4
level [mm]	10
Crucible	Al ₂ O ₃

結晶成長時の坩堝の様子を表した模式図を図 5.13 に示す。まず、容器を傾斜させることで、坩堝内のフラックスを片側に寄せる。この際、フラックスの量は傾斜時に坩堝のおよそ半分に到達する程度に調整しておく。次に、この容器を傾斜したまま回転させる。すると、容器が半周した段階で、坩堝底のうち初期位置では気中にあった個所が液中に浸かり、液中にあった個所が気中に出てくる。この気中に出てきた箇所は高過飽和状態になり、多結晶が析出・成長するというコンセプトである。なお、この状態で容器を再度半周回すことで、初期位置に戻る。また、傾斜時に坩堝底の半分までを浸漬出来るようフラックスの量を調節し、容器を一定速度で回し続けることで、坩堝底のほぼ全面を同一の気中・液中暴露時間で成長させることが出来る。本実験では、傾斜角度を 15°とし、回転速度 3 rpm にて容器を回転させた。成長時間を終了して、チャンバー内を冷却した後坩堝を回収した。その後、坩堝内の Na と Ga を除去して結晶を回収した。

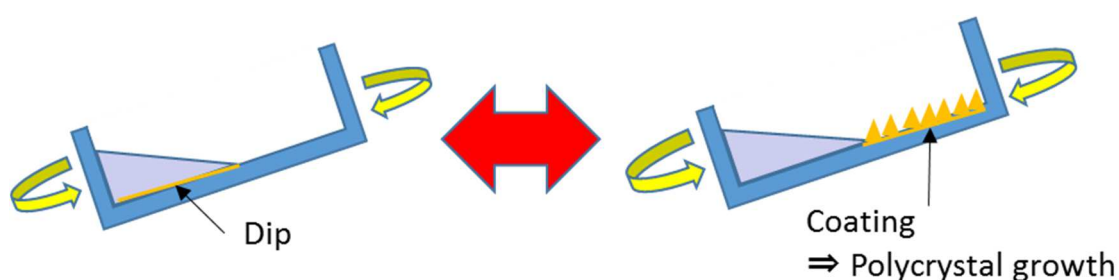


図 5.13 FFC による多結晶析出実験概要の模式図

成長を終了させた後、Na、フラックスの一部を除去した後の坩堝内の様子を図 5.14 に示す。坩堝内の様子から、前節と同様、Al を添加して成長させた結晶のように、気液界面にだけ特異的に多結晶が成長した様子は見られない。成長した多結晶は、坩堝の側壁および底

の、液中と気中への曝露を繰り返した領域に膜を形成するように析出した。

成長した多結晶体の表面 SEM 像を図 5.15 に示す。結晶粒間が密に詰まっている様子が見られる。しかし、結晶粒のサイズと同等の隙間が存在する箇所も多くみられる。隙間の空いている箇所を観察すると、結晶粒の形状が平板状になっていることがわかる。また、この結晶粒が隙間を開けるように充填されている様子が見られる。この隙間を埋めるためには、結晶が c 軸方向へ成長する必要がある。しかし、高過飽和度で結晶を成長させると結晶が平板状になる傾向があることから、坩堝底へ多結晶体を析出させるプロセスと、多結晶体の隙間を埋めるプロセスを分離し、隙間を埋めるプロセスを検討する必要がある。但し、今回の実験において 72 時間成長で原料が枯渇したわけでは無いため、隙間を埋めるプロセスを確立することで、厚膜多結晶体を作製出来る可能性は十分にあると考えられる。

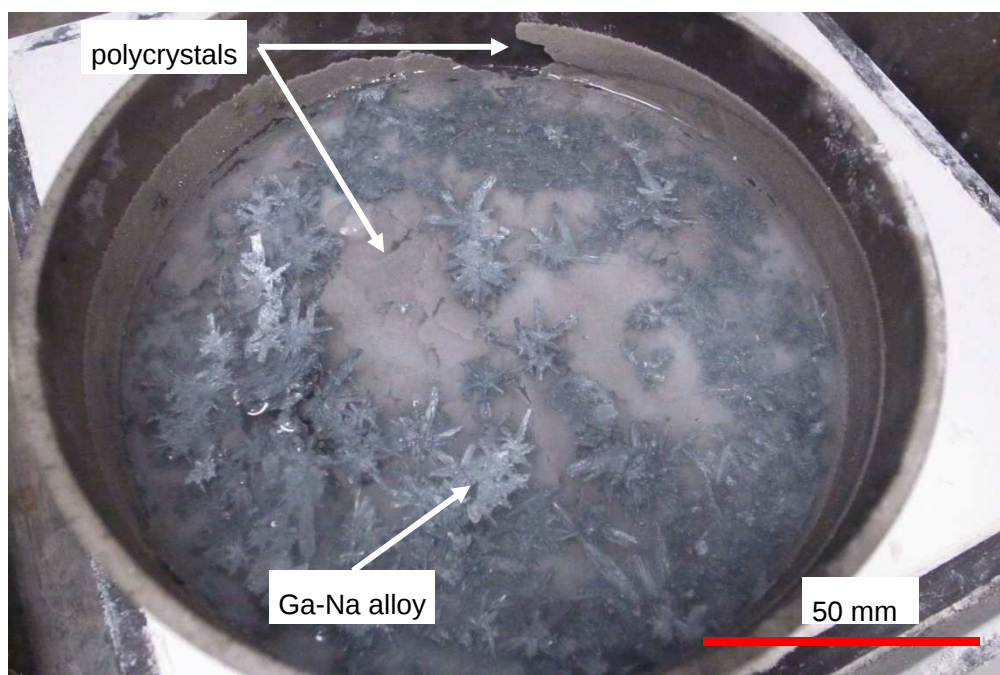


図 5.14 FFC による多結晶体作製実験終了後の坩堝内写真。坩堝の側壁と坩堝下部に多結晶体の膜が存在する。

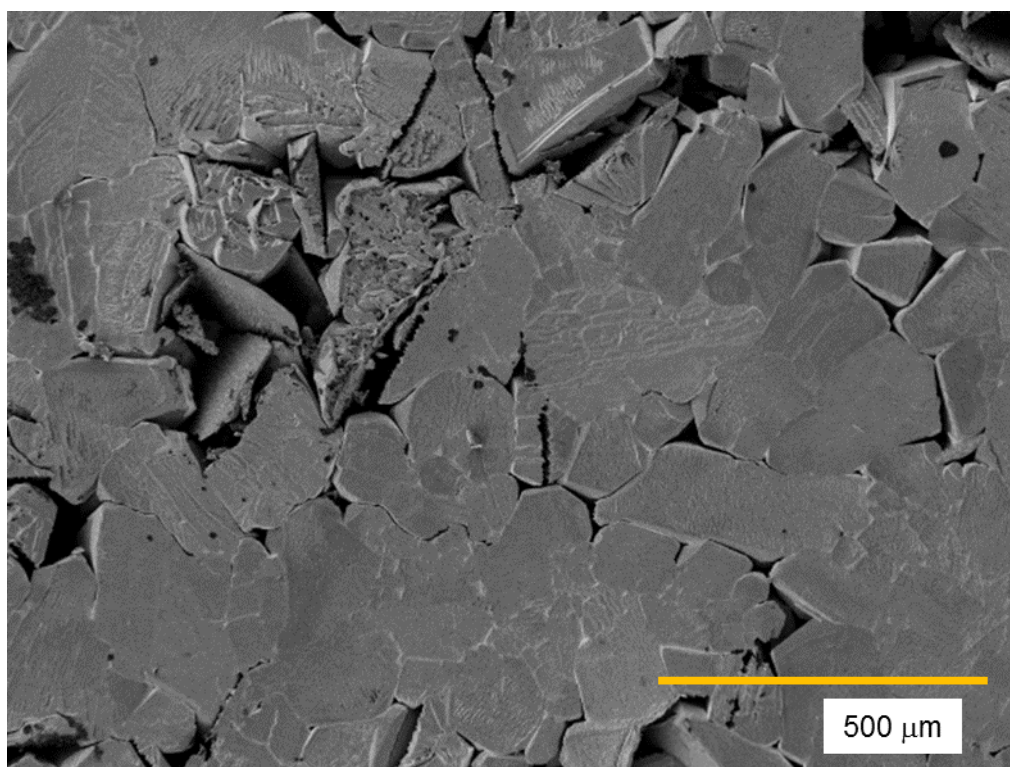


図 5.15 FFC により作製した多結晶体の表面 SEM 像

5.4 GaN 多結晶体の密度評価

最後に、プロペラ攪拌により作製した多結晶体の密度評価を実施した。測定に用いた装置は、第 4 章と同じである。見かけ密度の算出は、マイクロメリティックス社製ガス置換型密度測定装置 AccuPyc II 1340 にて測定して得られた体積値と、天秤で秤量して得られた重量値から算出した。またかさ密度の測定は、マイクロメリティックス社製タップ密度測定装置 GeoPyc 1360 にて測定して得られた体積値と、天秤で秤量して得られた重量値から算出した。

測定結果を表 5.3 に示す。なお、第 4 章で測定した Al 添加系の結晶の結果も合わせて示す。プロペラ攪拌で作製された多結晶の見かけ密度は 6.05 g/cm^3 であり、バルク GaN と比較した際の密度比は 98.6%であった。また、かさ密度の測定結果は 5.66 g/cm^3 であり、相対密度は 92.1%という値が示された。第 4 章で得られた多結晶体の密度と比較して、見かけ密度は同等だが、かさ密度はプロペラ攪拌で作製した多結晶体の方が高い値を示した。見かけ密度が同等である場合、かさ密度は多結晶体を構成する結晶粒同士の隙間が小さくなるほど大きな値を示す。この結果より、プロペラ攪拌により作製した多結晶では結晶粒がより緻密に充填され、従来の金属添加物による多結晶生成促進法より高密度な多結晶体が作製できたことが示された。

表 5.3 プロペラ攪拌および Al 添加系フラックスで作製した多結晶の密度測定結果

	プロペラ		Al 添加		Ref) 焼結体
	かさ密度	見かけ密度	かさ密度	見かけ密度	
密度測定値 [g/cm ³]	5.661	6.050	3.916	6.010	—
相対密度 [%]	92.1	98.6	63.7	97.7	~ 48

5.5 まとめ

本章では、Na フラックス法とそれに付随するプロペラ攪拌技術の導入により、坩堝底へ高密度な GaN 多結晶塊を作製した。SEM 像や $2\theta-\omega$ プロファイルより、多結晶はランダムに配向して凝集している様子が観測された。また相対密度はかさ密度、見かけ密度それぞれで 92.1%、98.4%と、従来のターゲット用 GaN 焼結体に比べて非常に高密度であった。この結果より、Na フラックス法にプロペラ攪拌技術を導入することで、GaN 多結晶核発生を促進させ、高密度な多結晶体の作製に成功した。本研究で得られた結晶は、スパッタ法における高品質な GaN 原材料としての応用が期待される。

参考文献

- [1] R. Gejo, F. Kawamura, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) 7689.
- [2] 森下昌紀, 大阪大学大学院工学研究科 博士論文 (2007)
- [3] C.M. Balkas, C. Basceri, R.F. Davis, Powder Diffr., **10** (1995) 266.
- [4] H. P. Klug and L. E. Alexander: "X-ray Diffraction Procedures" (2nd Edition), John-Wiley & Sons, New York, (1974) p. 366.
- [5] F. Kawamura, M. Morishita, K. Omae, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) L 879.

第 6 章 結論

6.1 はじめに

本論では、高輝度 LED 及びパワーデバイスの実現、デバイス研究の普及を目指し、Na フラックス法を用いた高品質バルク柱状 GaN 単結晶および高密度 GaN 多結晶体の作製を目的として研究を行った。Ba を 0.01mol% 添加した Ga-Na フラックスを用いることで、c 面微小種結晶（ポイントシード）から成長する低転位 GaN 結晶の、横方向（a 方向や m 方向）の成長を大きく阻害せず{10-10}面を発達させることに成功した。また、Al を 0.5mol% 添加した Ga-Na フラックスを用いることで、フラックス中における GaN 結晶の核発生を促進し、高密度な多結晶体を作製することに成功した。さらに、Al 添加による多結晶体作製時に生じる問題解決と更なる高密度化を目指し、攪拌機構を活用することで多結晶体の析出位置制御と更なる高密度化を実現した。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 章において現在社会で強く求められている省エネルギー化について触れ、高輝度 LED やパワーデバイスといった GaN デバイスの必要性を述べるとともに、それらのデバイス実現を阻害している要因について論じた。第 2 章では Na フラックス法を用いた GaN 結晶成長について、他手法の特徴と比較を交えて説明し、Na フラックス法において形状制御や核発生制御、添加物効果など、本論の課題に取り組むにあたりポイントになる点を述べた。第 3 章では、添加物効果を活用した Na フラックスによる、高品質な柱状バルク単結晶の作製について論じた。第 4 章では、添加物効果を活用した Na フラックスによる、高密度な GaN 多結晶体の作製について論じた。第 5 章において、更なる高密度化に向けて攪拌機構を活用した多結晶体の作製について記載した。第 3 章、第 4 章及び第 5 章に記載した、それぞれの研究で得られた成果を以下にまとめる。

第 3 章において、高品質な GaN ウェハを量産する手法としてバルク柱状 GaN 作製にあたり、微量元素添加により{10-10}面の発達した結晶が成長する条件を探索し、元素添加したフラックスを用いてバルク柱状単結晶の作製を試みた。

- ◆ Ba を微量に添加した Na フラックスを用いて結晶を成長させることで、c 面微小種結晶の成長において多結晶発生の抑制および横方向への成長をさせつつ、{10-10}面の発達した GaN 単結晶を成長させることに成功した。
- ◆ 成長する結晶の{10-10}面を発達させるキーパラメーターの一つに過飽和度が挙げられ

る。Ba 添加系ではフラックスへの GaN 溶解度が増加していることが確認されたが、Ca 添加系で結晶が成長する閾値圧力の低下する効果が GaN 溶解度の増加効果を上回り、結果的に同一圧力にて無添加系に比べ過飽和度が上昇することが報告されており、Ba 添加系でも同様にはフラックス中の GaN の過飽和度が上昇した効果、およびピニング効果やキンクブロッキング効果など、 $\langle 10\cdot 11 \rangle$ 方向の成長を促進する効果、および $\langle 10\cdot 10 \rangle$ 方向の成長を抑制する効果が働き、結晶が柱状化したものと考えられる。

- ◆ Ba を 0.01mol% 添加した Na フラックスを用い、原料を増やしてバルク柱状単結晶の成長を試み、a 軸方向に 7 mm、c 軸方向に 6 mm の $\{10\cdot 10\}$ 面が大きく発達した柱状 GaN 結晶および a 軸方向に 9 mm、c 軸方向に 7.5 mm の GaN 単結晶の成長に成功した。
- ◆ 得られた cm クラスの柱状 GaN 単結晶は多くとも 10^2 cm^2 台の転位密度と非常に転位が少なく、また XRC-FWHM は各測定点とも 65 arcsec 以下と高品質であった。また、PL スペクトルより不純物発光は確認されず、Ba を添加することによる品質悪化を引き起こすことなく、柱状 GaN 結晶が作製できることが示された。

第 4 章において、現行法では気相成長 GaN および焼結等の処理で得られている GaN スパッタリングターゲットが抱えている高コスト・低密度という課題に対し、Na フラックス法を用いることで安価かつ高密度な多結晶体の作製を試みた。

- ◆ 添加物を用いない状態で、温度・圧力の制御により多結晶の成長を行ったところ、多結晶体作製には高圧条件が望ましいことが見出されたが、成長温度は収率・結晶サイズ・形状といったパラメーターに対しトレードオフの関係にある。
- ◆ 多結晶の生成促進効果のある添加物の探索を行ったところ、Al と Ca に顕著な多結晶生成促進効果が見られた。しかし、Al 添加系では多結晶が一体化した塊が回収できたが、Ca 添加系では塊になった多結晶が非常に脆く、低密度であった。Ca 添加系では a 軸方向の成長が抑えられた柱状の結晶が成長するため、 $\langle 11\cdot 20 \rangle$ 方向や $\langle 10\cdot 10 \rangle$ 方向への成長による多結晶間の結合成長が起こりにくくなり、多結晶間に隙間が多くなっていった。これに対し、Al 添加系では c 軸方向、a 軸方向とも成長する錘状結晶が得られることから、多方位に対し結合成長が発生し、多結晶が一体化出来たものと考えられる。
- ◆ Al 添加系で作製した多結晶体の PL スペクトルからは、不純物に起因した発光が見られず、また SIMS 測定の結果からは結晶中への Al の混入が見られず、多結晶体は非常に高品質であることが示唆される。
- ◆ Al 添加系では、LPE 成長だけが起こる準安定領域が極めて狭く、フラックス中に Al を 0.02mol% と微量を添加するだけで、多結晶の成長を誘発した。この要因は、GaN 結晶

核・フラックス間の界面エネルギーの低下を通し、核発生時のエネルギー障壁 ΔG^* が下がることによると考えられる。

- ◆ Al 添加系で作製した多結晶体の相対密度は、見かけ密度で 97.7%、かさ密度で 63.7%と、従来法で作製された GaN ターゲット材の密度より高密度であった。しかし、かさ密度に更なる改善の余地が残されている。

第 5 章では、第 4 章で述べた Al 添加系による多結晶体作製において発生した窒素原料供給の不良という課題に対し、攪拌機構の活用により多結晶の移送を行い、坩堝底にて連続的に多結晶が作製できる手法の構築を試みた。

- ◆ プロペラ攪拌を導入することで、坩堝底へフラックス中の N や生成した GaN 結晶を移送し、坩堝底にて一体化した多結晶体を作製することに成功した。
- ◆ FFC 技術を活用することで、Al 添加系にも関わらず生成した多結晶を坩堝底へ析出させることに成功した。多結晶体はまだ崩れやすいことから、結合成長の促進による高密度化検証が必要となる。
- ◆ プロペラ攪拌により作製した多結晶の密度を測定したところ、見かけ密度 98.6%、かさ密度も 92.1%と、細孔も非常に少ない高密度な多結晶体が作製出来ることを示した。

6.3 将来の展望

本節では最後に、3 章、4 章及び 5 章において得られた成果を総括し、本論で作製した GaN 結晶の有用性を述べるとともに、GaN デバイス研究の発展やデバイス実用化に向けた今後の展望について述べる。第 3 章において作製した GaN 結晶は、低転位で結晶性も非常によく、他の HVPE 法やアモノサーマル法といった GaN 結晶成長法で作製した GaN 結晶に比し、優位性があると言える。また、ポイントシード法により作製したバルク GaN 結晶は 1 インチクラスのサイズまで作製出来ており、また原理的には更なる大型化も可能となっていることから、大判化、低コスト化への展望も開けている。第 4 章で作製した GaN 多結晶体は、複数の手順をようすることなく、安価かつ非常にシンプルな手法で作製が可能であること、従来法より高密度なサンプルが作製可能であることから、従来の手法に比して優位であるといえる。また第 5 章において、更なる高密度化を見据えた多結晶体の作製方法を見出すことが出来た。第 4 章・第 5 章で得られた知見を融合することで、更に高密度かつ安定的に多結晶体を作製することが可能となってくる。これらの結果を受けて、本サンプルによる GaN を原料としたスパッタリング法が確立した暁には、フラックス法を軸とした高性能かつ低コストな GaN デバイス作製技術を構築することが可能となり、GaN デバイスの更なる発展に貢献できるものと期待される。以上のことより、微量元素の添加効果を活

用することで、Na フラックス法による GaN 結晶成長技術は、バルク単結晶から多結晶まで、幅広い GaN 結晶への要望へ応えられるようになる」と結論付けた。

しかし、本研究で達成できなかった課題も多く残されている。今後、更なる大型の柱状 GaN 単結晶を実現させる必要があるが、実験系の大型化に際しては、フラックスの均一性や原料の供給など設備面の開発が不可欠になってくる。加えて、得られた柱状単結晶からスライスして作製された GaN ウェハを用いて GaN 系デバイスを作製し、性能を実証する必要がある。また、高密度 GaN 多結晶体に関しては、実際にスパッタリングを実施し、高密度かつフラックス法の特徴である低酸素濃度の GaN をターゲットとした場合の有用性を実証する必要がある。著者は、本研究成果にとどまらず、更に研究を推進することでより大型・低転位かつ低コストな GaN ウェハを実現し、また高密度 GaN 多結晶体作製を通したスパッタリング法の確立を支えることで、GaN デバイス研究を加速できるよう努力していく所存である。最終的に世の中に GaN を用いた高輝度 LED およびパワーデバイスが普及し、社会の低エネルギー化に貢献できることを願い、本論の結びとしたい。

付録

A1 結晶成長法

A1-1 MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor deposition) 法[1,2]

化学気相堆積法(chemical vapor deposition, CVD)法の一つであり、Ⅲ族成分の供給源として有機金属材料を用いた結晶成長法である。気化させて輸送した有機金属材料と、Ⅴ族原料であるアンモニアガスを反応させ、基板上へ窒化物の結晶を成長させるという方法である。結晶の配向性を制御して成長させる場合は、配向成長であることを強調して有機金属気相エピタキシャル成長法 (MOVPE 法: Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) とも呼ばれる。なお GaN 系の結晶成長の場合、Ga 源として主にトリメチルガリウムを用い、GaN であれば以下の反応で生成する。

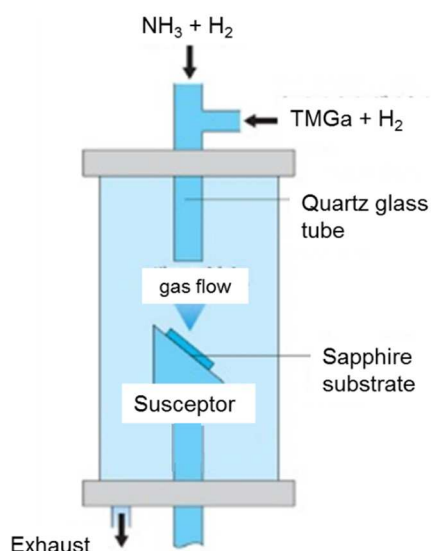
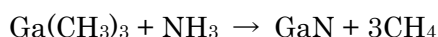


図 A1 MOVPE 法の反応槽内部構成の概要図[1]

MOVPE 法の装置構成概略図を図 A2 に示す。有機金属材料の入った容器へキャリアガスを流し、バブリングにより原料を揮発させて原料を反応炉へ移送する機構になっている。結晶の構成元素を気体で供給でき、成長層の特性をバルブ切り替えや流量調整により制御でき、また成長層の組成や不純物濃度分布を急峻に出来ることから、LED で用いられているダブルヘテロ構造のような、複数の組成を持った膜の積層構造も可能である。N₂ バブリングなどで気化した有機金属材料と、原料であるトリメチルガリウムが高価であることや、アンモニアなど有害ガスを用いるために高価な除害設備を要し、コストが高くなるという課題を抱えている。

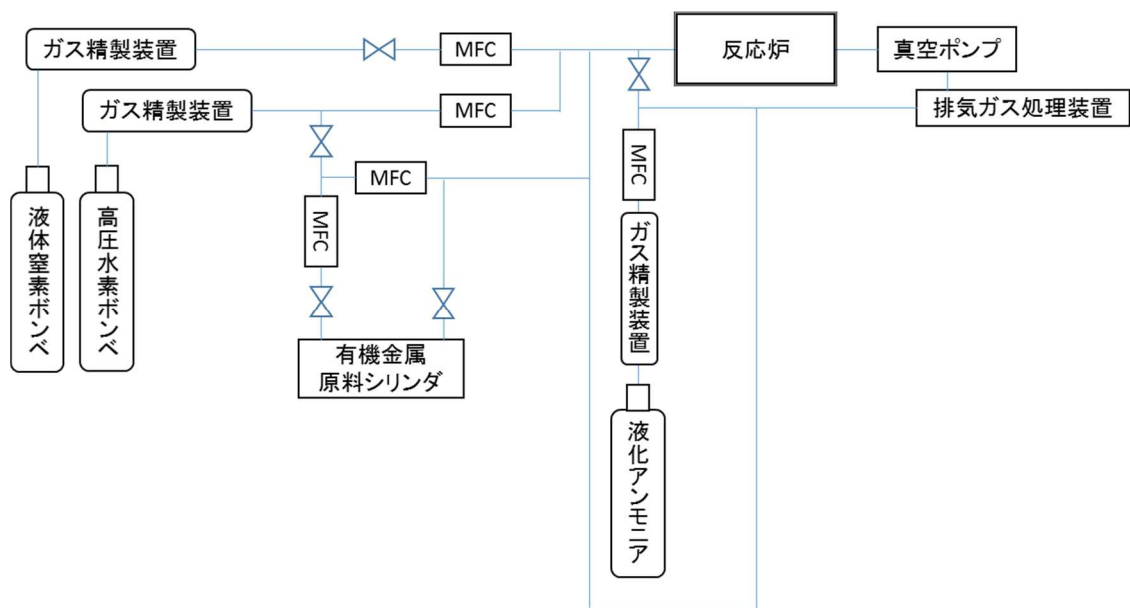


図 A2 MOCVD 法の装置概略図[2]

A1-2 スパッタリング法[3-5]

高真空下のチャンバー内へ微量の不活性ガスを導入し、2つの電極間に電圧を印加すると、グロー放電が発生して不活性ガス原子がイオン化する。ここでアノードにターゲット材料(原料)を設置しておくことで、ガスイオンはターゲットの方へ向かって加速し、高運動エネルギーを持ってターゲットへ衝突する。その際、材料粒子(原子や分子)が激しく弾き出されるので、カソード側に基板(基材)を設置しておくことで、材料粒子を表面に付着・堆積させて薄膜を形成出来る。

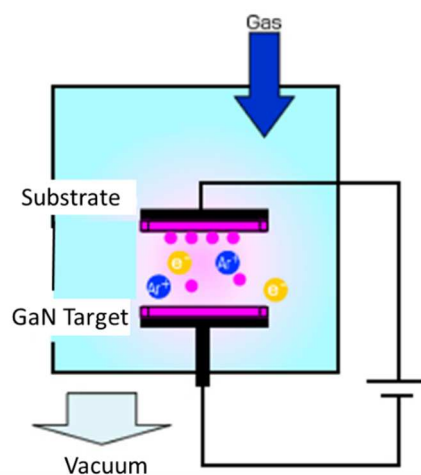


図 A3 スパッタリング法の基本的な構成(2極スパッタリング法)

●カソードの種別

・2 極スパッタリング法

ターゲット材を陰極、基板・基材を陽極とし、この電極間に電圧を印加してグロー放電を発生させ、スパッタリングを起こす方法。グロー放電を起こすためのガス導入量が多く必要であり、そのためチャンバー内圧力が高くなり平均自由行程が短くなることから成膜速度が遅くなる。また、負イオンや二次電子が陽極に照射され、基板や基材が高温となる問題がある。

・マグネトロン(Mg)スパッタリング法

2 極スパッタリング法の陰極(ターゲット材側)の裏面に磁石を設置して磁界を発生させることで、ガスイオンがターゲットに衝突した際に放出される負イオンや二次電子をローレンツ力によりトラップすることが出来る。また捉えた二次電子はサイクロトロン運動をすることで不活性ガスのイオン化を促進し、成膜速度が向上できる。しかし、スパッタリングされるターゲットの領域(エロージョン領域)が磁界の位置を反映することから、一部の領域にてターゲットが集中的に侵食されるため、ターゲットの利用効率が低いという問題がある。

●励起電源の種類

・直流(DC)スパッタリング法

ターゲットに印加する電源として、直流電源を使用する手法。DC2 極スパッタ装置は基本構造が簡単なことから、実験室用から工業生産用に至る各種の装置が古くから用いられてきた。DC 電源を用いた場合、金属以外の絶縁物をターゲットとした場合に放電が起こらないので、基本的に金属以外の非導電性膜の成膜には使えない。

・高周波(RF)スパッタリング法

ターゲットに印加する電源として高周波電源を用いる手法。高周波電源を用いてプラズマを発生させることが可能で、絶縁体ターゲットであってもスパッタリングを維持することが出来る。RF スパッタリングでは、放電している空間において電子が高周波電界により振動するため、電子の衝突電離が効果的に起こる。このことから、低いガス圧下でもスパッタが可能である。

A2 結晶の評価手法

A2-1 走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) [6]

電子銃を用いて電子線を発生・加速させ、試料表面に当てると、電子線と試料との相互作用により電子（他にも X 線や光）が放出される。このうち放出された電子を検出すること

で、試料の情報を反映した像を得ることが出来る。電子の発生源を走査することで、特定の領域における試料表面に関する情報を得ることが可能になる。試料から放出される電子は主に「二次電子」「反射電子」「透過電子」の3種類あるが、SEMでは主に二次電子から得られる情報を用いて像を得る。なお二次電子とは、入射した電子線から受けたエネルギーにより励起され、放出された電子のことである。試料の表面近く（～数 nm）から発生するので、試料の凹凸を反映した情報が得られる

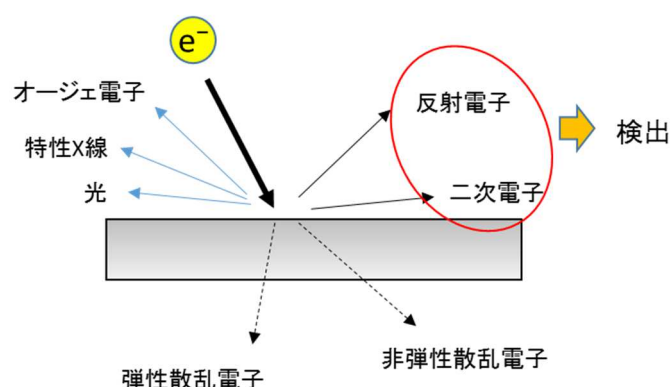


図 A4 電子線照射時に表面から放出される電子や電磁波

電子線がガス分子と衝突して試料への到達を阻害してしまうため、測定時は試料室を真空に保つ必要がある。また電子線の照射により試料が帯電すると、プローブである電子線が試料の電荷を受けて曲げられ、像が歪んでしまう。この現象は特に非導電性材料にて発生する。この現象を回避するためには、試料を金属など導電性材料でコーティングするか、加速電圧を下げて二次電子の放出量を増やし、帯電しにくくする方法が取られている。

A2-2 ルミネッセンス[7]

半導体内で電子-正孔対が生成された、あるいはキャリアがより高いエネルギー順位が励起された際、その高い準位から平衡状態へ移るとき、光が放出される。多くの半導体、特に直接遷移型の化合物半導体はよく光を放出する。この放出特性をルミネッセンスと呼ぶ。このルミネッセンスのうち、フォトンの吸収によって励起されたキャリアが再結合する際に放出される光をフォトルミネッセンス、高エネルギーの電子を物質に衝突させて励起されたキャリアが再結合する際に放出される光をカソードルミネッセンスと呼ぶ。ルミネッセンスには他にも電流注入により励起させるエレクトロルミネッセンスがある。本研究では結晶の評価手法としてフォトルミネッセンス、カソードルミネッセンスの2種類の方法を用いた。

・フォトルミネッセンス (Photoluminescence, PL) [8]

試料中へバンドギャップ以上の十分なエネルギーを有した波長の光を照射すると、試料中の電子が伝導体へ励起される。この励起された電子は、正孔と再結合する際に余剰エネルギーが光として放出される。再結合が不純物や結晶欠陥などに由来する欠陥準位を介さないうで直接発生する場合、バンドギャップに相当する光が放射するが、欠陥準位が存在すると欠陥準位の種類に応じた波長の光として検出できる。この光は結晶欠陥、不純物・キャリア濃度、残留応力等の結晶としての性質を反映するため、光を検出して発光波長分布、強度を解析することで、結晶の性質を調査することが可能になる。

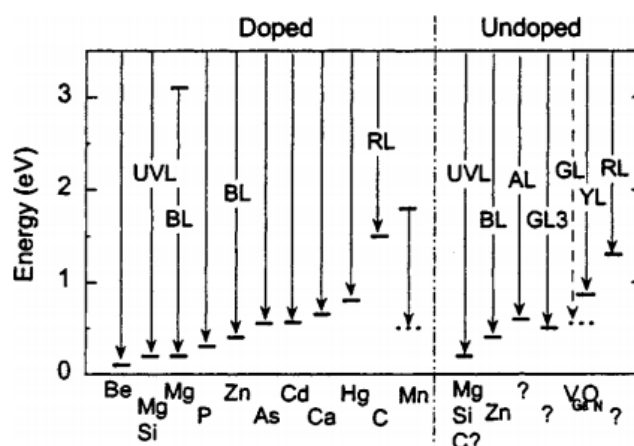


図 A5 GaN 結晶にドーパされた不純物や欠陥に由来した発光の遷移[5]

・カソードルミネッセンス (Cathodoluminescence, CL) [9]

SEM と同様、試料へ電子線を入射させた際、励起エネルギーが不足し試料から放出されずに残留する励起電子が発生する。この電子が失活する際に放出されるもので、SEM 同様に電子線を走査して放出される光を検出することで、像を得ることが出来る。この光は、PL と同様で試料物質のエネルギーバンドにおける伝導体から価電子帯への遷移時に発生するが、発光量や波長は結晶欠陥、不純物・キャリア濃度、残留応力等の結晶としての性質を反映するため、CL 像より、結晶欠陥や構成成分(不純物)の分布といった情報を得ることが可能になる。

A2-3 X 線回折[10]

結晶へ向けて入射された X 線は、結晶中の原子によって反射されて出てくる。1 組の平行な格子面から考えた際、格子面の間隔を d 、格子面に対する X 線の入射角度を θ 、X 線の波長を λ とすると、

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

の式を満たす入射・反射角 θ においてのみ、光が干渉して強められることになる。この式はブラッグの関係式と呼ばれる。

結晶は、単位構造によって表される基本単位と、Bravais 格子によって表される周期の2つによって表される。このうち、Bravais 格子における基本並進ベクトルを $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$ とすると、これに対し

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \cdot \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \cdot \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$$

で表されるような逆格子空間における逆ベクトル $\mathbf{b}_1$ 、 $\mathbf{b}_2$ 、 $\mathbf{b}_3$ を基本並進ベクトルとして考える。このとき、逆格子点の位置は、 v_1 、 v_2 、 v_3 を整数として、

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3$$

で表される。この $\mathbf{G}$ は逆格子ベクトルと呼ばれる。ブラッグの式を逆空間で表すと、

$$\mathbf{k}' \cdot \mathbf{k} = \Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$$

となる。 $\mathbf{k}$ と $\mathbf{k}'$ はそれぞれ、X 線の入射波と散乱波の端数ベクトルである。この $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$ が満たされたとき、ブラッグ散乱が起こる。図 A6 に、逆格子空間における散乱を表した図を示す。この半径 k の球は Ewald 球と呼ばれる。

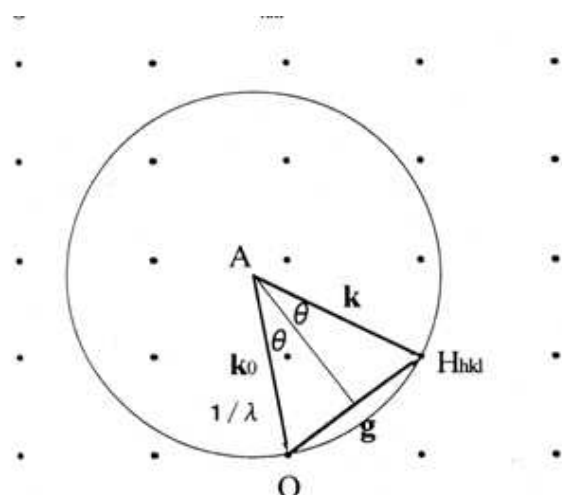


図 A6 Ewald 球

回折 X 線の検出方法はいくつか存在するが、本研究ではシンチレーションカウンタを用いている。この方法では、試料に対する X 線の入射角を ω 、入射 X 線に対する検出器の角度を 2θ とし、 ω と 2θ をスキャンすることにより回折プロファイルを得る。

測定で用いる X 線は、熱電子を高電圧で加速し、金属板にぶつけることで発生させている。発生する X 線は、広い領域の波長を有する連続 X 線と、金属固有の波長を持ち連続 X 線より非常に強い強度を有する特性 X 線(または固有 X 線)に分類される。本研究では銅から放出される特性 X 線のうち、CuK α 線と呼ばれる波長 1.54 Å の X 線を用いて分析を行った。

・粉末 X 線回折測定[2]

粉末 X 線回折法では、粉末や多結晶体を分析対象とし、その物質を構成している化合物における原子の規則的配列を調べることを主な目的としている。粉末試料などにおいては、X 線の進行方向に対して結晶の格子面は様々な方向を向いているので、結晶を動かさなくても Bragg の関係式を満足する結晶粒が存在し、様々な方向へ回折 X 線が出射していく。従って、入射 X 線を含む平面内で X 線の回折角と強度を測定すると、結晶構造に特有の強度分布を反映した情報を得ることができる。この強度分布を、X 線フィルムもしくは検出器により検出してプロファイルとして書き出す。測定対象の結晶を動かして様々な回折 X 線を出射させ、その方向 (Miller 指数と呼ばれる 3 つないし 4 つの指数で指定される) とスペクトルのピーク強度、半値幅(Full Width Half Maximum, FWHM)などから、結晶内の原子配列決定や結晶の種類の同定、結晶品質の評価などを行うことができる。

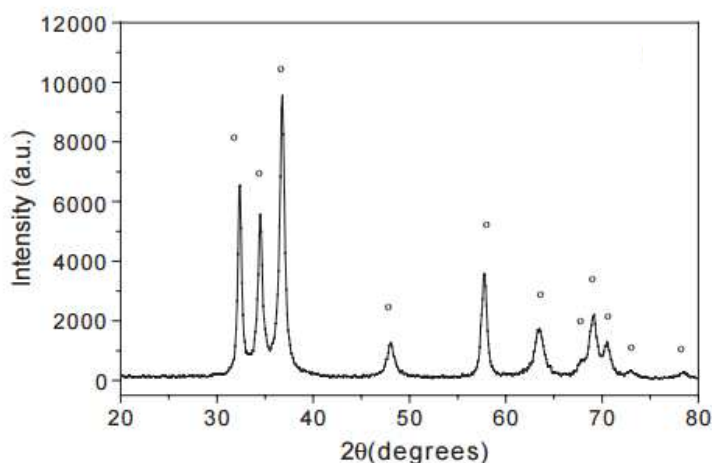


図 A7 GaN 粉末の XRD 測定結果の一例[11]

・X 線ロックングカーブ測定[12]

X 線ロックングカーブ測定では、単結晶を分析対象とし、結晶の方位がどの程度揃っているか、結晶中にどの程度歪み・格子欠陥が存在するかなどの情報が得られる。入射 X 線と結晶表面の間の角を ω 、入射 X 線の方角と検出器の方角のなす角を 2θ とすると、 2θ を固定

した状態で ω を走査してX線の反射強度をスキャンする(ω スキャン)ことで、結晶の方位がどの程度揃っているかを評価することができる。また、プロファイルのFWHMは、結晶品質を表す一つの指標となる。

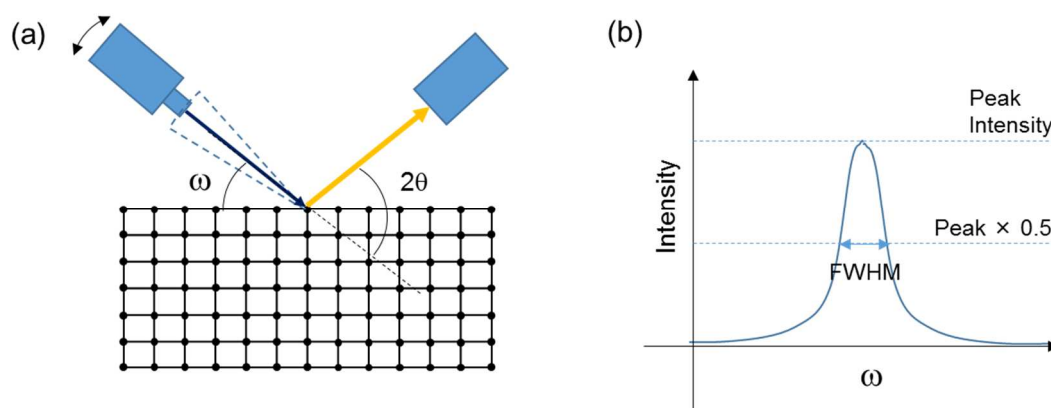


図 A8 (a)X 線ロックングカーブ測定の様式図および(b)X 線ロックングカーブと FWHM

A2-4 二次イオン質量分析測定 (SIMS) [13]

固体表面へイオン銃を用いて正または負電荷のイオン(一次イオン)を照射すると、表面で一次イオンが乱反射するだけでなく、試料表面がスパッタリングされて試料由来のイオン(二次イオン)・中性原子・電子などが放出される。このうち、放出された二次イオンをイオンレンズにて収束した上で質量分析計にて測定し、固体表面の化学種の同定や構成成分の組成に関する情報を得ることができる。

二次イオン質量分析法の特徴は、次のような点がある。

- ① 径が μm 程度の微小領域の分析ができる。
- ② 水素からウランまでのすべての元素が分析できる。
- ③ 微量成分分析が出来る。
- ④ 一次イオンビームによるスパッタリングで次第に深い層が露出するので、表面から深さ方向の濃度分布の測定を行うことができる。
- ⑤ スパッタリングにより表面より飛び出させるイオンの深さは 1nm 程度なので、極めて薄い表面層の分析が出来る。

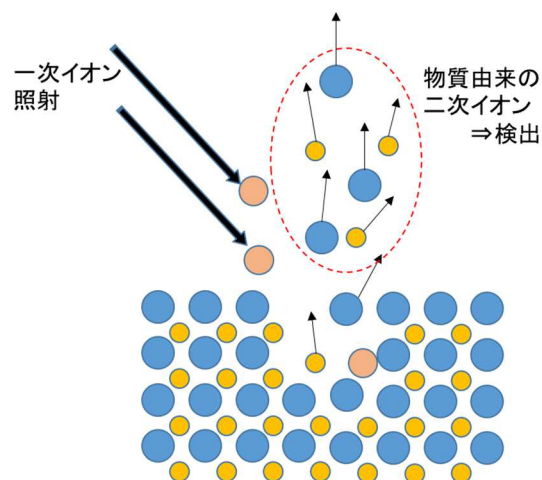


図 A9 SIMS 測定原理の概略図

一次イオンとしては Ar^+ 、 Cs^+ 、 O_2^+ 、 O^- などが用いられ、主に照射する一次イオンの電荷の正負により検出可能な元素が変動する。本研究では、酸素検出の際は O_2^- 、Al の検出の際は Cs^+ を一次イオンとして測定を行った。

A2-5 密度測定[14]

本研究にて用いたマイクロメリティックス社製 AccuPycII 1340 ピクノメーターおよびマイクロメリティックス社製 GeoPyc 1360 ピクノメーターは、ともに定容積膨張法により体積を測定し、別途天秤で測定した重量値を用いて密度を算出する。

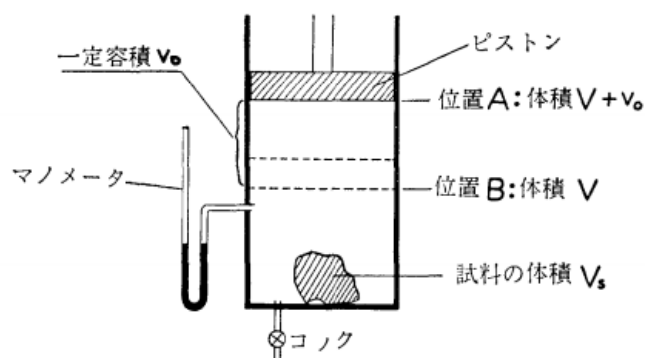


図 A10 定容積膨張法による密度測定装置の概略図[14]

図 A10 のような理想モデルを考え、ピストンの上下によって一定容積 v_0 だけ気体を圧縮または膨張させることができる系を想定する。まず、試料を入れない空の容器で、ピストンを位置 A に置いたとき、容器内の圧力が大気圧 P_a に等しいようにしてからコックを閉じ、ピストンを位置 B まで下げる。

体積変化 $V + v_0 \rightarrow V$

圧力変化 $P_a \rightarrow P_a + \Delta P_1$

よって、

$$P_a (V + v_0) = (P_a + \Delta P_1) V$$

$$V = v_0 \frac{P_a}{\Delta P_1} \quad \dots \textcircled{1}$$

次に、容器内に試料を入れて同様の操作を行なうと

体積変化 $V + v_0 - V_s \rightarrow V - V_s$

圧力変化 $P_a \rightarrow P_a + \Delta P_2$

よって、

$$P_a (V + v_0 - V_s) = (P_a + \Delta P_2) (V - V_s)$$

$$(V - V_s) = v_0 \frac{P_a}{\Delta P_2} \quad \dots \textcircled{2}$$

v_0 が既知ならば V を消去して

$$\textcircled{1}\text{式} - \textcircled{2}\text{式} \quad V_s = v_0 \left(\frac{P_a}{\Delta P_1} - \frac{P_a}{\Delta P_2} \right)$$

V が既知ならば v を消去して

$$\textcircled{1}\text{式} / \textcircled{2}\text{式} \quad V_s = V \left(1 - \frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} \right)$$

となり、試料の体積を導出することが出来る。なお、AccuPyc II 1340 ピクノメーターでは、体積を変動させる方法としてピストンではなく、図 A11 に示すような試料室および膨張室の 2 室および間をつなぐコック付き配管という構成の容器を用いて行われ、最終的には以下の式にて試料の体積を求めることが出来る。

$$V_{s\text{amp}} = V_{\text{cell}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a} - 1}$$

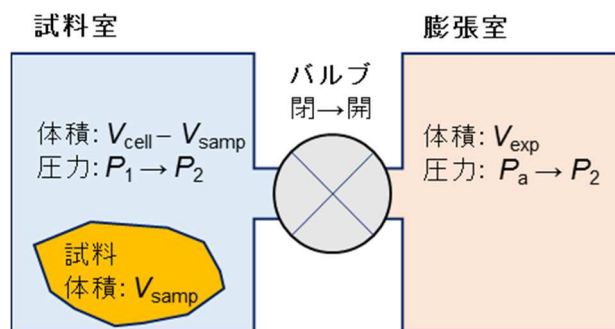


図 A11 AccuPyc II 1340 ピクノメーターの装置概略図

参考文献

- [1] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett., 48 (1986) 353.
- [2] 応用物理学会 結晶工学分科会 「結晶工学スクールテキスト 結晶工学の基礎 第10版」 (2010).
- [3] 平尾孝・吉田哲久・早川茂 共著: “薄膜技術の新潮流”, 工業調査会 (1997) p85~91
- [4] 麻蒔立男 著: “超微細加工の基礎”, 日刊工業新聞社 (2001) p227~236
- [5] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Vacuum, 56 (2000) 159.
- [6] 社団法人 日本化学会 「第5版 実験科学講座 24 表面・界面」 丸善株式会社
- [7] Ben G. Streetman 著、菊池誠・大越正敏・貝田翔二・中下俊夫 訳、『半導体の基礎』
- [8] M. A. Reshchikov and H. Morkoç, J. Appl. Phys. 97 (2005) 061301.
- [9] 山本直紀 日本結晶成長学会誌, 27 (1985) 12.
- [10] Charles Kittel 著、宇野良清・津屋昇・森田章・山下次郎 訳、キッテル固体物理学入門 (上) 第7版
- [11] Hong-Di Xiao, Hong-Lei Ma, Cheng-Shan Xue, Hui-Zhao Zhuang, Jin Ma, Fu-Jian Zong, Wen-Rong Hu, Materials Letters 59 (2005) 4041.
- [12] 社団法人 日本化学会 「第5版 実験科学講座 11 物質の構造Ⅲ 回折」 丸善株式会社
- [13] 黒田六郎・杉田嘉則・渋谷雅美 著、『分析化学』
- [14] 三輪茂雄, 材料, 19 (1970) 481.

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、今出完准教授に感謝致します。特に、今出准教授には、機能性材料創生領域へ配属した当初から、GaN 結晶成長やプロジェクト進行に際して大変お世話になりました。

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

吉村政志教授（現レーザーエネルギー学研究センター）には、ボレート結晶や有機結晶といった、GaN 以外の結晶成長に関する様々な知見をご教授戴きました。ここに感謝の意を表します。

今西正幸助教には、同時期からの研究を開始したという事もあり、実験結果に関する議論を始め、実験の進め方やチームの運営など、様々な面でお世話になりました。ここに感謝の意を表します。

丸山美帆子特任助教（現京都府立大学）には、結晶成長のメカニズムや発生する現象といった基礎的な知識をご指導くださり、また本論文の執筆に際し細かな点から丁寧にご指導戴きました。ここに感謝の意を表します。

天野浩教授（名古屋大学大学院工学研究科）、本田善央准教授（名古屋大学大学院工学研究科）には、多結晶作製を始め、GaN 発光デバイス開発に際し、大変お世話になりました。ここに感謝の意を表します。

川上養一教授（京都大学大学院工学研究科）、船戸充准教授（京都大学大学院工学研究科）、石井良太助教（京都大学大学院工学研究科）には、GaN 結晶の PL 測定および結果に対するご見解、ご助言を戴きました。ここに感謝の意を表します。

岩井真氏（日本ガイシ株式会社）、平尾崇行氏（日本ガイシ株式会社）東原周平氏（日本ガイシ株式会社）には、研究の開始当初に大型装置の操作や実験手法について数多くのことを教わりました。ここに感謝の意を表します。

信岡政樹氏（パナソニック株式会社）、岡山芳央氏（パナソニック株式会社）、吉野道郎氏（パナソニック株式会社）、小松真介氏（パナソニック株式会社）、金谷国道氏（パナソニック株式会社）、岡本貴敏氏（パナソニック株式会社）、多田昌浩氏（パナソニック株式会社）には、ともに Na フラックス法により GaN 結晶成長を行う中で、現象論から設備面、生産面を見据えたお話まで、様々な議論をしていただきました。感謝致します。

保坂重敏氏（東京エレクトロン株式会社）、石川陽一氏（東京エレクトロン株式会社）、成島正樹氏（東京エレクトロン株式会社）、柏木勇作氏（東京エレクトロン株式会社）、波多野達夫氏（東京エレクトロン株式会社）、山西良樹氏（東京エレクトロン株式会社）、飯塚洋二氏（東京エレクトロン株式会社）、高橋伸明氏（東京エレクトロン株式会社）、梅沢好太氏（東京エレクトロン株式会社）、根石浩司氏（東京エレクトロン株式会社）、三浦仁嗣氏（東京エレクトロン株式会社）には、多結晶体制作に際し様々なご意見、ご支援を戴きました。感謝致します。

密度測定に際し、岩井隆佳氏（株式会社島津製作所）、道下晃氏（株式会社島津製作所）、北村孝平氏（株式会社島津製作所）、弘松勇志氏（マイクロメリティックスジャパン合同会社）、木村昌行氏（マイクロメリティックスジャパン合同会社）には、密度の定義から実際の測定に関し、多くの助言やサポートを戴きました。ここに感謝の意を表します。

中野敏光氏（WDB ホールディングス株式会社）、大塚美樹氏（WDB ホールディングス株式会社・WDB エウレカ株式会社）、葛原武典氏（理系の転職株式会社）、栖原佳大氏（WDB 工学株式会社）、谷口晴彦氏（WDB アイシーオー株式会社）、小原万実氏（WDB エウレカ株式会社）、大國美加氏（WDB 株式会社）、富奥あすみ氏、川島憲子氏（WDB 株式会社）、吉田恵美氏、小形真智子氏（WDB エウレカ株式会社）、西山菜摘氏（WDB エウレカ株式会社）には、社会人博士としての進学を許可いただいた上、博士課程を修了するための多くのサポートを戴きました。ここに感謝致します。

本研究の遂行にあたり、多大なるご指導とご協力を頂いた研究員の尾関龍夫氏、高澤秀生氏、村上航介氏、北本啓氏、轟夕摩氏（現愛媛県地域団体）、松尾大輔氏（現日新電機株式会社）、山田祐嗣氏、本城正智氏、垣之内啓介氏、針宮健太氏、世古良太氏、大芝啓嘉氏、坂本勇輝氏、特任技術職員の中村幸介氏、北村智子氏に感謝致します。

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

本研究の遂行にあたり、研究室のワイドギャップグループとして共に研究を行い、様々な面でお世話になりました升本恵子氏（現産業技術総合研究所）、請川紘嗣氏（現トヨタ自動車株式会社）、ト淵氏（現日立中央研究所）、小西悠介氏（現株式会社神戸製鋼所）、藤森拓氏（豊田合成株式会社）、隅智亮氏（現パナソニック株式会社）、原田陽司氏（現東日本電信電話株式会社）、染野辰也氏（現三菱日立パワーシステムズ株式会社）、中村亘志氏（現パナソニック株式会社）、伊賀仁志氏（現豊田合成株式会社）瀧沢友啓氏（現大日本印刷株式会社）、佐藤太郎氏（現株式会社三井住友銀行）、小川翔悟氏（現ローム株式会社）、山田拓海氏、林正俊氏、蔵本流星氏、矢野雄大氏、金度勲氏、澤田友貴氏、武田直樹氏に感謝致します。

本研究を遂行するにあたり、御助力を頂きました松本和久氏、高橋義典氏、谷山雄紀氏、大驛悠一氏、藤原慎氏、山形眞氏、山口陽平氏、上田健太郎氏、仁井滉允氏、四方啓太氏、郡司祥和氏、福原泰史氏、藤本史輝氏に感謝を申し上げます。

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

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

最後に、これまでの研究生活を支えてくれた両親・兄を始め、親戚の皆様に心より感謝し、謝辞の結びとします。

2017 年 1 月

今林 弘毅

研究業績

学術論文（筆頭）3 件

- 1) Hiroki Imabayashi, Kosuke Murakami, Daisuke Matsuo, Yuma Todoroki, Hideo Takazawa, Akira Kitamoto, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi 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*, Volume 25, Issue 3, 2013, Pages 165-176
- 2) Hiroki Imabayashi, Kosuke Murakami, Daisuke Matsuo, Masatomo Honjo, Masayuki Imanishi, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori. “Effects of Al additives on growth of GaN polycrystals by the Na flux method *Optical Materials*” *Optical Materials*, Article in press.
- 3) 今林弘毅、村上航介、松尾大輔、本城正智、今西正幸、丸山美穂子、今出完、吉村政志、森勇介, “プロペラ攪拌技術を導入した Na フラックス法による高密度窒化ガリウム微結晶集合体の作製” *日本結晶成長学会誌*, **43** (2016) 239.

国際会議発表（登壇）3 件

- 1) Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Kosuke Murakami, Akira Kitamoto, Yuma Todoroki, Daisuke Matsuo, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yasuo Kitaoka, Takatomo Sasaki, Yusuke Mori, “Growth of GaN single crystals by Ba-added Na flux method” *International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society ECOMATES*, 2011, 2011, November, Japan.
- 2) Hiroki Imabayashi, Kosuke Murakami, Daisuke Matsuo, Yuma Todoroki, Hideo Takazawa, Akira Kitamoto, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, “High quality prismatic GaN single crystal grown by Ba-added Na flux method” *International Workshop on Nitride Semiconductors 2012*, 2012, October, Japan
- 3) Hiroki Imabayashi, Kosuke Murakami, Hideo Takazawa, Masatomo Honjo, Masayuki Imanishi, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, “Effects of Al additives on GaN polycrystal growth by the Na Flux Method” *18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy*, 2016, August, Japan

国内会議発表（登壇）5件

- 1) 今林弘毅, 請川紘嗣, 北本啓, 高澤秀生, 轟夕摩, 村上航介, 三好直哉, 今出完, 吉村政志, 北岡康夫, 佐々木孝友, 森勇介 “Ba 添加 Na フラックス法を用いた GaN 単結晶育成” 第 58 回春季応用物理学関係連合講演会, 神奈川, 2011 年 3 月
- 2) 今林弘毅, 請川紘嗣, 高澤秀生, 村上航介, 北本啓, 轟夕摩, 今出完, 吉村政志, 北岡康夫, 佐々木孝友, 森勇介 “Ba 添加 Na フラックスによる GaN 単結晶育成” 30th Electronic Materials Symposium, 滋賀, 2011 年 6 月
- 3) 今林弘毅, 高澤秀生, 北本啓, 轟夕摩, 松尾大輔, 村上航介, 丸山美帆子, 今出完, 吉村政志, 北岡康夫, 佐々木孝友, 森勇介 “Ba 添加 Na フラックス法を用いた GaN 単結晶の形態制御” 第 41 回結晶成長国内会議, 茨城, 2011 年 11 月
- 4) 今林弘毅, 村上航介, 高澤秀生, 轟夕摩, 松尾大輔, 北本啓, 丸山美帆子, 今出完, 吉村政志, 森勇介 “Ba 添加 Na フラックスによる GaN バルク単結晶育成とその結晶性評価” 第 59 回春季応用物理学関係連合講演会, 東京, 2012 年 3 月
- 5) 今林弘毅, 村上航介, 高澤秀生, 轟夕摩, 松尾大輔, 北本啓, 丸山美帆子, 今出完, 吉村政志, 森勇介 “Ba 添加 Na フラックスにて育成した結晶の構造および光学的評価” 31st Electronic Materials Symposium, 静岡, 2012 年 6 月