



Title	Naフラックス法における基板溶解技術を用いた低歪みGa _N 結晶の作製
Author(s)	山田, 拓海
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76561
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

Na フラックス法における基板溶解技術を用いた
低歪み GaN 結晶の作製

山田 拓海

2020 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 ワイドギャップ半導体の動向	1
1.3 GaN 結晶における課題と現状	2
1.4 本研究の目的	6
1.5 本論の構成	8
第 2 章 Na フラックス法による GaN 結晶成長	13
2.1 はじめに	13
2.2 GaN 結晶量産化技術	13
2.2.1 GaN 結晶成長法	13
2.2.2 Na フラックス法と他の GaN 結晶成長法の比較	16
2.3 Na フラックス法における GaN 結晶成長のメカニズム	17
2.3.1 GaN 結晶成長駆動力	17
2.3.2 GaN 溶解度と窒素溶解度の近似	18
2.4 Na フラックス法を用いた GaN 結晶の低転位化及び低反り化	19
2.4.1 Na フラックス法の実験装置	19
2.4.2 Na フラックス法による液相エピタキシャル成長	19
2.4.3 Na フラックスポイントシード結合成長法	21
2.5 Na フラックスサファイア溶解法による自立 GaN 結晶作製の展望	22
2.6 まとめ	23
第 3 章 Li 添加融液における GaN 及びサファイアの溶解	27
3.1 はじめに	27
3.2 Ga-Na-Li 融液に対するサファイア溶解	28
3.2.1 サファイア溶解量と溶解時間の関係	28
3.2.2 サファイア溶解量と Li 添加量及び C 添加量の関係	29
3.2.3 サファイア溶解量と溶解温度の関係	31
3.2.4 サファイア溶解により生成する物質の分析	32
3.2.5 サファイア溶解速度に関する考察	35
3.3 Ga-Na-Li 融液に対する GaN の溶解	36
3.4 まとめ	41

第4章 Na フラックスサファイア溶解法を用いた自立 GaN 結晶の

作製	43
4.1 はじめに	43
4.2 Li 添加による自立 GaN 結晶の作製	44
4.3 Ga-Li 添加により自立 GaN 結晶の作製	45
4.3.1 自立 GaN 結晶	45
4.3.2 サファイア溶解結晶の結晶性の評価	47
4.3.3 サファイア溶解結晶の反り評価	48
4.3.4 サファイア溶解結晶の転位密度の評価	51
4.3.5 サファイア溶解結晶の反りに関する考察	56
4.3.6 サファイア溶解結晶内の不純物調査	58
4.4 大口径自立 GaN 結晶の作製	64
4.5 まとめ	65

第5章 Na フラックスサファイア溶解法を用いた自立 GaN 結晶の

低歪み化	69
5.1 はじめに	69
5.2 再成長を用いた GaN 結晶中 Li 濃度の低減	70
5.2.1 Na フラックス法を用いた Li 含有 GaN 基板上への GaN 結晶成長	70
5.2.2 HVPE 法を用いた Li 含有 GaN 基板上への GaN 結晶成長	73
5.2.3 Li 含有 GaN 基板上 GaN 結晶成長における Li 不純物の拡散について	74
5.3 c 面 GaN テンプレート上の結晶反り	77
5.3.1 テンプレートサファイア厚と結晶反りの関係	77
5.3.2 温度と種結晶反りの関係	79
5.3.3 考察	81
5.4 マルチポイントシード基板上の結晶反り	82
5.4.1 GaN/sapphire 接触面積と結晶反りの関係	82
5.4.2 テンプレート及びマルチポイントシード基板で発生する応力	90
5.5 まとめ	91

第 6 章 結論	95
6.1 はじめに	95
6.2 本研究で得られた成果	95
6.3 将来の展望	100
謝辞	103
研究業績リスト	107

第1章 序論

1.1 研究背景

近年、地球温暖化により異常高温の発生、勢力の強い台風やゲリラ豪雨などの異常気象、海面の上昇、生物の生息・育成状況の変化など様々な問題が報告されている。地球温暖化は温室効果ガスである CO_2 の大量排出が原因とされており、世界の CO_2 排出量 5 位の我が国でも排出量の低減が求められている¹⁾。 CO_2 排出量の大部分は、エネルギーを起源としているため、省エネルギー化が求められており、そのためには、我々の生活では欠かせなくなっている電気エネルギーをいかに効率よく使用するかが重要なポイントの一つとなっている。中でも電力変換技術の高効率化は、産業用途から家庭用途まで様々な分野での活躍が約束されており、その発展には、化合物半導体が重要な役割を担っている。化合物半導体には、現在半導体材料として主流に用いられているシリコン (Si) よりも大きなバンドギャップを有する窒化ガリウム (GaN) や炭化ケイ素 (SiC)、酸化ガリウム (Ga_2O_3) などがあり、これらはそのワイドバンドギャップである性質より高絶縁破壊電界であることに加え、高飽和電子速度、高熱伝導率などの優れた物性を有しているため、現状の Si より高効率な電力変換が実現できる。3 種類の化合物半導体材料の物性及び Si の物性比較表を Table 1.1 に示す。しかしながら、化合物半導体は、その高品質な基板作製の難しさから、Si に比べ開発が遅れているため、開発の促進が急務である。

Table 1.1 Comparison of physical properties of semiconductor materials

Physical properties	GaN	4H-SiC	β -Ga ₂ O ₃	Si
Bandgap Energy [eV]	3.4	3.3	4.5-4.9	1.1
Breakdown Field [MV/cm]	~3.5	2.8	~8 (Estimation)	0.3
Electron Mobility [cm ² /Vs]	~1000	1000	300	1350
Thermal Conductivity [W/mK]	2	4.9	0.1-0.3	1.5
Saturated Electron Velocity [cm/s]	2.7×10^7	2.2×10^7	$1.8 \sim 2 \times 10^7$	1.0×10^7
Baliga Figure of Merit	~900	500	~3000	1

1.2 ワイドギャップ半導体の動向

現在、省エネ実現に向けたワイドギャップ半導体の研究開発は、GaN、SiC 及び Ga_2O_3 の 3 つを中心に精力的に行われている。最も研究が進んでいるのが、SiC であり、6 インチ口径の基板が出来ていることに加え、すでに自動車や鉄道車両への実装が始まっている^{2,3)}。しかしながら、基板自体のコストの高さや基板品質の悪さ (Si と比較)、結晶多形が存在することに起因していると考えられている高電流時のデバイス特性変化などに課題が残されている。一方、GaN は GaN on sapphire 基板を用いた発光デバイスの分野で青色発光ダイオード (LED) として実用化されており、その省エネ効果からノーベル物理学賞受賞に至って

いる。より一層 GaN 系半導体への注目が集まっており、縦型電子デバイスへの応用が期待されている。しかしながら、高品質な GaN 基板が存在しないことから、デバイス開発が遅れていることが問題であり、現状は高品質な GaN 結晶の作製が必要である。また、近年、SiC 及び GaN を追いかけて研究開発されているのが Ga_2O_3 である。比較的高品質な基板を安価で作製できることから、デバイス開発が加速しているが、熱伝導率が悪くデバイス内部の排熱に懸念があり、物性も不明な点があるといった研究段階であるので、今後の発展が期待される。これらのように、研究状況や物性といった観点から様々な問題があるが、中でも GaN は基板が存在しないという問題はあるものの物性的な問題はないため、あらゆるアプリケーションに対応可能な低消費電力デバイスを実現できると考えられる。

1.3 GaN 結晶における課題と現状

現在、半導体材料として実用化している Si は融液からの引き上げ法により結晶成長を行っており、無転位基板の作製に成功している⁴。一方で、GaN 結晶は、常圧下において 800°C 程度から窒素の脱離が始まるため、融液成長が困難であり、現在は有機金属気相成長 (MOVPE) 法やハイドライド気相成長 (HVPE) 法といった気相成長法が主流な結晶成長技術として用いられている。これらの気相成長法は、良質な GaN 基板が世の中に存在しないために、主にサファイア、Si 及び SiC などの異種基板上に結晶を作製するヘテロエピタキシャル成長を行っている。そのため、現在、GaN デバイスとして一般的に使用されている基板は c 面 GaN テンプレート (GaN on sapphire or Si) である。サファイア上へのヘテロエピタキシャル成長の場合、GaN とサファイア基板の間の格子不整合 (Table 1.2) が存在するので、成長させた際に格子緩和が起こり、GaN 結晶中に多数のミスフィット転位が発生する。また、熱膨張係数も異なるため、成長後の冷却過程に発生する応力を受けて結晶反りやクラックが発生することが問題となっている⁵。結晶中の反り・クラックは、デバイス作製歩留まりを低下させるため低減が必要である。転位に関しては、上述のように多数のミスフィット転位が発生するため、貫通転位密度が $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ と高転位密度であったが、LED では問題とならなかった。一般的に、貫通転位はキャリアのライフタイムを減少させるが、GaN の場合、高い転位密度にも関わらずキャリアの拡散長が短いなどの理由から、高い発光効率を示すことが報告されている⁶。しかしながら、レーザーダイオード (LD) やさらなる高効率 LED などのデバイスにおいては、転位はデバイス性能の低下につながるため低減が必須となる。また、縦型電子デバイスでは、電流リーク源となる転位 (キラー欠陥) の存在が明らかになってきており、キラー欠陥の低減が求められている⁷。以上のように、サファイアなどの異種基板上に GaN を結晶成長させていることから、①クラック、②転位、③反りが GaN 結晶の問題である。結晶を厚膜化することで、転位密度が減少することが報告されているが、厚膜化すると GaN/sapphire 間で発生する熱応力が大きくなるため、反りやクラックが発生するといったように、トレードオフになってしまう。

Table 1.2 Lattice parameters and thermal expansion coefficients of GaN and sapphire

	Lattice constant [Å]	Lattice mismatch [%]	Thermal expansion coefficient [$\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$]
GaN	5.188 (c axis)	16	5.45
	3.188 (a axis)		
sapphire	13.003 (c axis)		7.50
	4.763 (a axis)		
	2.7538 (m axis)		

よって、これらの問題を回避するためには、サファイアなどの異種基板上の GaN を用いたデバイスではなく、GaN 基板上へ GaN デバイスを作製する、すなわち GaN on GaN デバイスが必要である。そこで、異種基板フリーの GaN 基板を作製するために、様々な GaN 基板作製技術が開発された。現在主流の GaN 基板作製技術である HVPE 法では、異種基板上に作製した GaN 結晶から異種基板を剥離し、自立化させる手法を用いる。自立化には、大きく分けて2種類の手法がある。Table 1.3 に剥離技術一覧を示す。1 つは、結晶成長後の冷却中に熱応力を利用して、異種基板を自然剥離させる手法である⁸⁻¹⁶。本手法は、自立化させる GaN と異種基板の間に剥離層を作製するのが主流である。Williams らはサファイア上に 600°C の低温で 100 μm ほど、バッファ層を作製した後に、通常の成長を行うことで、低温バッファ層を剥離層として利用し、自立化に成功している⁸。Geng らはサファイア上に TiC 層を、Lipski らは SiN 層を、Hennig らは WSiN 層を作製し、その上に作製した GaN 結晶を自立化させることにそれぞれ成功している⁹⁻¹¹。Nikolaev らは MOCVD 製のナノコラム構造を有したテンプレート上に成長させることで、自立化に成功している¹²。Oshima らは c 面 GaN テンプレート上に TiN 層を作製し、テンプレートと GaN 結晶の界面にボイドを作製することで、GaN 結晶の自立化に成功している (void assisted separation: VAS 法)¹³。Fujikura らは本手法を用いて、3 インチ～6 インチ GaN 結晶の作製に成功している¹⁴。Amilusik らはテンプレート上に Ti マスクを用いることで、2 インチ GaN の自立化に成功している¹⁵。また、Li らは、2 インチ口径において、剥離層を導入することなく、自立化することに成功している¹⁶。この手法は、GaN とサファイアにかかる応力を見積り、発生する応力をコントロールすることで、結晶の外周部 (エッジ) から結晶の中心へ c 面に平行に劈開した部分を伝播させ、自立化している。この手法では発生する応力を GaN 成長膜厚で制御しており、400-600 μm 付近で剥離する。2 つ目の自立化手法は、結晶を取り出した後に、レーザー (laser-lift-off: LLO)¹⁷⁻¹⁹、化学反応 (chemical lift-off)²⁰、研磨 (mechanical polishing)²¹ などを用いて異種基板を剥離させる手法である。Kelly らは、サファイア上に GaN を成長させ、成長後の結晶をホットプレートで熱しながら (>600°C)、サファイア側よりレーザー光を照射し、GaN/サファイア界面の GaN をアブレーションすることで、自立化させている¹⁷。Motoki らは、GaAs 基板上に GaN を成長させ、王水で GaAs をエッチングすることで除去している^{20,22}。Kim らはサファイア上に GaN を成長させた後に、研磨によりサファイアを除去することで自立化に成功している²¹。

Table 1.3 Foreign substrate separation techniques in HVPE

Method	Substrate	Radius of lattice curvature [m]	Growth thickness [mm]	Diameter	When foreign substrate separate	Ref.
Low-temperature GaN or AlN buffer	Sapphire	-	3.8	½ of 2 inch	During cooling	Williams <i>et al.</i> [8]
TiC mask	Sapphire	10 4	1.4 2.2	4 inch	During cooling	Geng <i>et al.</i> [9]
SiN mask	Sapphire	3.6 1.3	1.5 0.75	2 inch	During cooling	Lipski <i>et al.</i> [10]
WSiN mask	Sapphire	0.24-0.71	0.56	2 inch	During cooling	Hennig <i>et al.</i> [11]
Nano-column	Sapphire (template)	-	0.4-0.5	2 inch	During cooling	Nikolaev <i>et al.</i> [12]
Void-assisted separation (VAS) (TiN mask)	Sapphire (template)	-	0.3	2 inch	During cooling	Oshima <i>et al.</i> [13]
Void-assisted separation (VAS) (TiN mask)	Sapphire (template)	3 m	0.6	2-3 inch	During cooling	Yoshida <i>et al.</i> [24]
Void-assisted separation (VAS) (TiN mask)	Sapphire (template)	>14 m ~14 m -	>6 >3 -	2 inch 4 inch 6 inch	During cooling	Fujikura <i>et al.</i> [14]
Ti mask	Sapphire (template)	2.2	-	2 inch	During cooling	Amilusik <i>et al.</i> [15]
Stress-induced self-separation	Sapphire	-	0.4-0.6	2 inch	During cooling	Li <i>et al.</i> [16]
Laser lift-off	Sapphire	-	0.275	2 inch	After cooling	Kelly <i>et al.</i> [17]
Laser lift-off	Sapphire	~6	0.3	2 inch	After cooling	Monemar <i>et al.</i> [18]
Laser lift-off	Sapphire	-	-	2 inch	After cooling	Ueda <i>et al.</i> [19]
Mechanical polishing	Sapphire	0.5	0.3	1 inch (30 × 30 mm ²)	After cooling	Kim <i>et al.</i> [21]
Chemical lift-off	GaAs	-	1.5	2 inch	After cooling	Motoki <i>et al.</i> [20,22]

上述のように様々な手法でサファイアを剥離させることによって、テンプレートと比較して、厚膜な GaN 結晶 (430 μm) の作製が可能となった。しかしながら、単純な厚膜化のみでは、転位密度が 10^7 cm^{-2} 程度までしか減少しない。そこで、様々な低転位化手法が試みられた。

1997 年に Usui らは SiO_2 ストライプマスクを用いて、マスク開口部からのみ GaN を成長させることによって、26 μm の膜厚で 10^7 cm^{-2} まで転位を低減させた^{23,24}。マスク開口部でファセットさせた結晶を横方向成長させることによって、マスク上部覆い、一体ものの GaN を得ることから、facet-initiated epitaxial lateral overgrowth (FIELO) と呼ばれた。(後に、stripe-FIELO: s-FIELO) 2011 年には、マスクを使用せず、成長条件で初期のファセットをコントロールし、基板上でランダムに島状成長させたグレインを結合させることで、 10^6 cm^{-2} 前半まで転位密度を低減することに成功している⁹。Oshima らは VAS 法を用いて、 10^6 cm^{-2} 前半の GaN 結晶を作製しており、FIELO と同様 TiN ナノネット上で島状成長をすることで転位が減少していると説明している¹³。また、Fujikura らは成長条件によって GaN 結晶の強度を向上させることで、6 mm 以上の厚膜化に成功し、 $\sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ まで転位密度の低減に成功

している¹⁴。Motoki らは GaAs 基板上に SiO₂ マスクを使用し、選択的に GaN を成長させそれらが会合する過程でランダムに発生するピットによって転位密度が減少していることを発見した²⁵。(dislocation elimination by the epitaxial-growth with inverse-pyramidal pits: DEEP 法) ピット周辺の転位がピットの中心に集まるため、転位密度が減少するが、ピットの中心 (core) の転位密度が高くなってしまい、ランダムに転位密度が高い領域が存在する。そこで、意図的に core となる部分を制御することによって、高転位密度領域を制御し、全体で $6 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ まで転位密度の低減に成功している²⁶ (Advanced-DEEP 法)。しかしながら、依然 core の領域には $10^6 \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ の転位が存在する。これらのように、転位密度はテンプレートと比較すると、大幅に低減されている (Table 1.4)。

Table 1.4 Growth techniques for threading dislocation density reduction in c-GaN substrate fabricated by HVPE

Method	Thickness [mm]	Threading dislocation density [cm^{-2}]	Ref.
FIELO	0.026	6.0×10^7	Usui <i>et al.</i> [23,24]
(s-FIELO)	2.2	5.0×10^6	Geng <i>et al.</i> [9]
r-FIELO	1.4	1.7×10^6	Geng <i>et al.</i> [9]
VAS	-	5.0×10^6	Oshima <i>et al.</i> [13]
	>3	mid- 10^5	Fujikura <i>et al.</i> [14]
Deep	0.5	Core: 2.0×10^8 Not core: 5.0×10^5	Motoki <i>et al.</i> [25]
A-DEEP	1.5	Core: $>1 \times 10^7$ Not core: - Total: 6×10^3	Motoki <i>et al.</i> [26]

一方、上述のように GaN を自立化させることで、冷却過程に GaN 結晶に発生する応力を低減できるので、結晶反りも改善すると思われるが、サファイアが冷却過程に GaN を引っ張る方向 (c 面を上とした際の convex 方向) と逆方向 (concave 方向) に結晶が大きく反っていることが分かった (Fig. 1.1)。

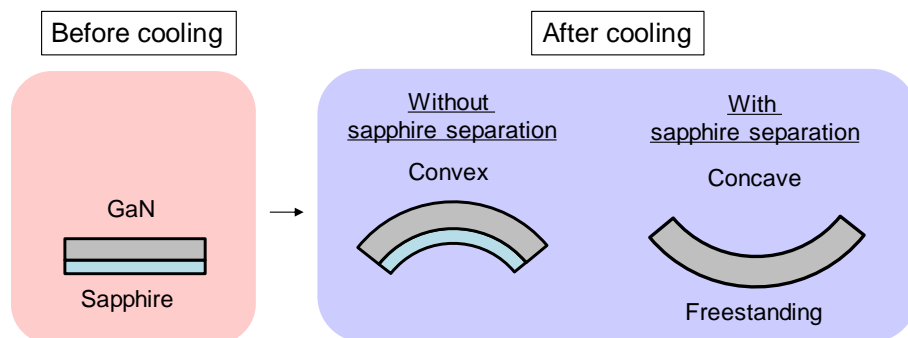


Fig. 1.1 Schematic illustration of wafer bowing.

Table 1.3 に示すように、成長させた GaN 結晶を自立化させるだけでは、曲率半径 $<10\text{ m}$ の大きな concave 状の反りを有する。この原因は、サファイアと GaN の格子不整合や成長初期の島状成長による応力から発生していると考えられているが、サファイア剥離後にも結晶が反っている明確な理由はわかっていない^{27,28}。Fujikura らは、低転位化と同様厚膜成長を行うことで、2 インチで曲率半径 $>14\text{ m}$ 、4 インチで曲率半径 $\sim 14\text{ m}$ の低反り化に成功している¹⁴。しかしながら、口径が拡大した際には、さらなる低反り化が求められている。以上のように、HVPE 法では、①異種基板剥離技術によるクラックの抑制、②転位低減手法による低転位化 (10^5 cm^{-2})、③厚膜化による低反り化 (曲率半径 $>10\text{ m}$) に成功しているが、それぞれ下記のようにさらなる改善が求められている。①クラックは低減されているが、応力を利用して剥離させている限り、口径の拡大と共に剥離するのに必要な応力が大きくなり歩留まりが低下する恐れがあるため応力を発生させない (限りなく小さくする) 異種基板剥離技術の確立する必要がある。②転位密度は電流リーク源となる可能性があり²⁹、実用化している Si が無転位⁴、SiC も 10^3 cm^{-2} であることから、さらなる低転位化が求められている³⁰。③反りはデバイス作製時にオフ角を発生させてしまうため、さらなる低反り化が必要である。

一方で、アモノサーマル法を用いることで、低転位 ($\sim 10^3\text{ cm}^{-2}$) かつ低反り (曲率半径 $>100\text{ m}$) な GaN 結晶が作製可能であることが報告されている³¹が、大口径化に課題がある。口径 1~2 インチ程度が主流であり、4 インチまでは大口径化が可能であるが、4 インチ以上の大口径は、設備的な問題で極めて困難である。(GaN 結晶作製手法に関しては第2章で論じる。) これらのことから、低転位、低反り、かつ大口径な GaN 結晶の作製が課題である。

1.4 本研究の目的

本研究室では、Na フラックス法を用いて、低転位、低反り、かつ大口径な GaN 結晶の作製を目指している。これまで、HVPE 法で作製した c 面テンプレート (GaN on sapphire) を種結晶として Na フラックス法により GaN 結晶を成長させることで、HVPE では得られない低転位な GaN 結晶 (10^{4-5} cm^{-2}) を作製してきた³²。これは、Na フラックス法では、成長過程で徐々に転位が減少する自発的転位減少メカニズムが存在するからである³²。また、最近の研究で、Na フラックス製 GaN 結晶の種結晶-成長層界面に形成されたボイドによってキラ欠陥が終端しているという現象も確認されている³³。しかしながら、本手法は c 面 GaN テンプレート上に GaN 結晶を成長させているため、冷却過程で熱応力が発生し、HVPE と同様にクラック・反りが問題となっていた。そこで、自立 GaN 結晶を種結晶とした成長も試みられたが、ここでも反りが問題となった。これは、種結晶として用いる HVPE 自立 GaN 結晶自体がサファイア上成長で作製したものであり、反りを有していることが原因である。現在、これらの問題を解決するために、本研究室では、微小な種結晶 (ポイントシード: PS) を結合させて 1 枚の大口径な結晶を作製するマルチポイントシード (MPS) 法を行っている。本手法は、Fig. 1.2 に示すように、気相成長法で作製した c 面 GaN テンプレートをエッ

チング加工し、サファイア上にポイントシードをパターンニングした基板を種結晶として成長させる方法である。本手法では、常温で反りを有している c 面 GaN テンプレートを加工することで、大幅に反りを低減させることができ、反りの非常に少ない基板を種結晶にすることができる³⁴。このことから、本手法では結晶の低反り化に成功している。さらに、Na フラックス法ではサファイア上に核発生しない条件で、GaN 結晶を成長させることが可能であり、これを用いることで、本手法で結合させた GaN 結晶はポイントシードの部分でのみサファイアと結合している状態となる。そのため、サファイアと GaN の接触面積を大幅に減少させることができ、その結果、結晶成長後の冷却時に GaN 結晶がサファイアから自然剥離し、自立化する。加えて、種結晶から伝播する転位も PS のみの微小な領域に限られるため、伝播する転位密度を $10^3 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ まで減少させることができる^{35,36}。このように、MPS 法は、低転位かつ低反りな自立 GaN 結晶の作製が可能である。しかしながら、本手法は結晶成長後の冷却中に応力を利用してサファイアを剥離させるので、成長させた GaN 結晶はサファイア剥離までにある一定の応力を受けることとなり、成長膜厚が薄い際には、結晶にクラックが発生してしまうこともある。そこで、我々はサファイアと GaN の熱膨張係数差に由来する応力を発生させない手法として、Na フラックス法を用いて応力が発生する前（冷却前）にサファイアを溶解する試みを考案した。当該手法は、応力を利用するのではなく、応力が発生する前にサファイアを剥離するので、サファイアを剥離する技術として理想的である。本研究では、サファイア溶解法を確立するために、Na フラックス法におけるサファイア溶解条件の調査を行った後に、当該条件を用いて成長後の結晶を自立化させ、最後にマルチポイントシード（MPS）法への応用を試みた。本論文では、サファイアを溶解させる溶剤としてリチウム（Li）に注目し、サファイアの溶解条件探索とサファイア溶解の効果検証を行った。Li はサファイアを溶解するということが報告されており、Na フラックス成長においては過飽和度を上昇させることが報告されているので、サファイアのみを選択的に溶解させることが期待される^{37,38}。

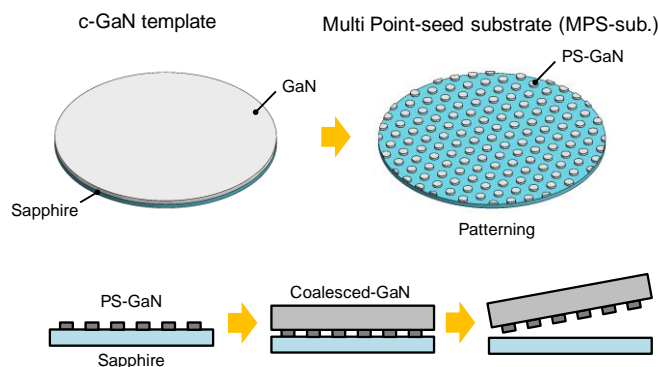


Fig. 1.2 Schematic drawing of preparation and coalescence growth process. A multi-point-seed-GaN substrate (MPS-GaN sub.) is produced by patterning a c-GaN template using etching. High-quality GaN crystals grown on a point seed (PS) coalesce. After that, the coalesced GaN naturally separates from the sapphire substrate during cooling process.

1.5 本論の構成

本論文は第1章を含めて本文6章、謝辞及び研究業績リストで構成されている。第2章から第5章では前節で述べたNaフラックス法における現状の課題と課題に対するアプローチとしてサファイア溶解法を用いた結果についてまとめており、最後に第6章で結論となっている。第2章では、他のGa₂N結晶作製手法を紹介するとともにNaフラックス法の位置づけを論じた上で、Naフラックス法を用いたGa₂N成長メカニズム及び現在のNaフラックス法に関する先行研究の成果をまとめている。第3章では、Naフラックス法の環境下で、サファイアを溶解させるために必要なLi量、溶解温度、溶解時間を検討し、選択的にサファイアを溶解させる条件を探索した。第4章では、第3章で明らかにした条件を用いて、結晶を成長させた後にサファイア溶解を試みた結果について述べる。第5章では、第4章で新たに見つかったLi不純物の低減、結晶の低反り化という2つの課題に取り組み、サファイア溶解法の有用性を示すとともに、MPS法への応用も行った。最後に、第6章において本研究で得られた成果を総括し、今後の課題と将来の展望について述べ、本論文の結論とする。

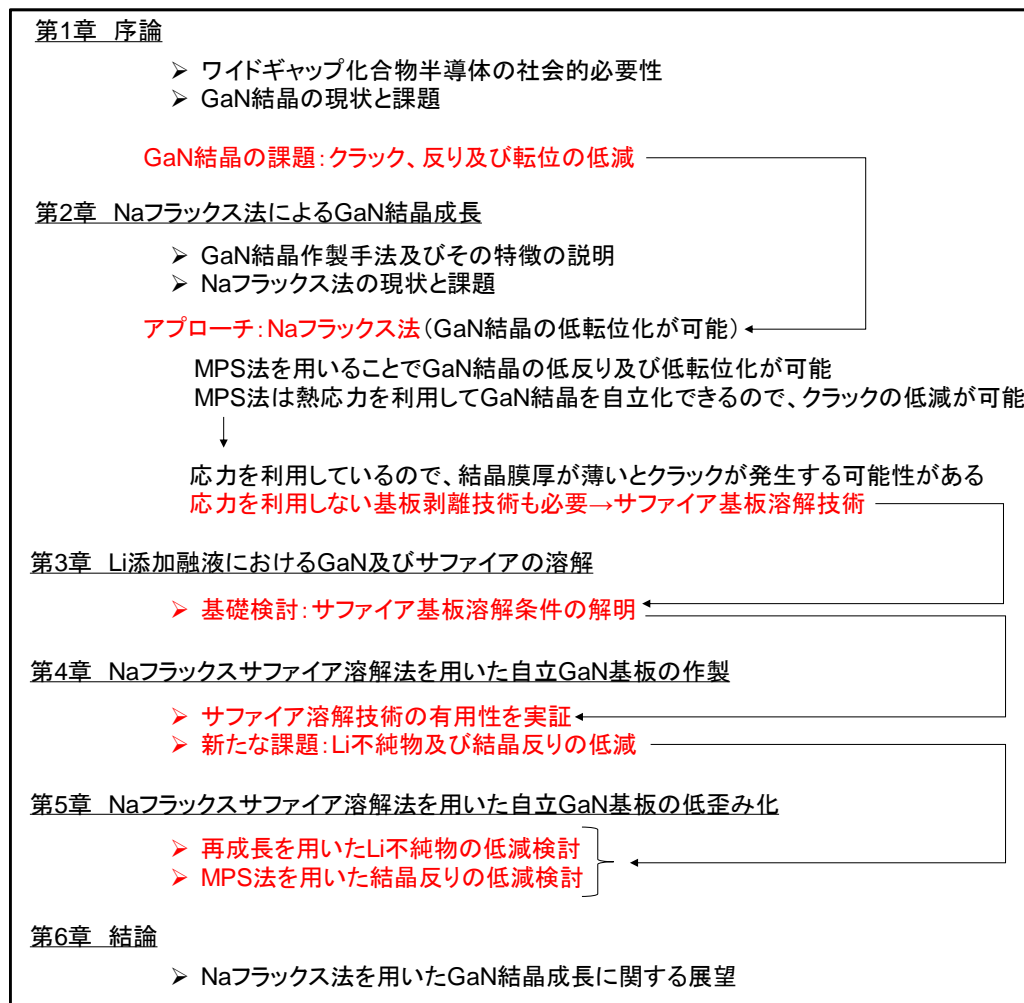


Fig. 1.3 Composition of this paper.

参考文献

1. EDMC/エネルギー・経済統計要覧 2019年版.
2. Kimoto, T. & Yonezawa, Y. Current status and perspectives of ultrahigh-voltage SiC power devices. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **78**, 43–56 (2018).
3. Kondo, H. *et al.* Development of RAF Quality 150mm 4H-SiC Wafer. *Mater. Sci. Forum* **778–780**, 17–21 (2014).
4. Dash, W. C. Growth of Silicon Crystals Free from Dislocations. *J. Appl. Phys.* **30**, 459–474 (1959).
5. Paskova, T. & Evans, K. R. GaN Substrates: Progress, Status, and Prospects. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **15**, 1041–1052 (2009).
6. Chichibu, S. F. *et al.* Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al,In,Ga)N alloy semiconductors. *Nat. Mater.* **5**, 810–816 (2006).
7. Hsu, J. W. P., Manfra, M. J., Molnar, R. J., Heying, B. & Speck, J. S. Direct imaging of reverse-bias leakage through pure screw dislocations in GaN films grown by molecular beam epitaxy on GaN templates. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 79–81 (2002).
8. Williams, A. D. & Moustakas, T. D. Formation of large-area freestanding gallium nitride substrates by natural stress-induced separation of GaN and sapphire. *J. Cryst. Growth* **300**, 37–41 (2007).
9. Geng, H. *et al.* Growth and strain characterization of high quality GaN crystal by HVPE. *J. Cryst. Growth* **350**, 44–49 (2012).
10. Lipski, F., Wunderer, T., Schwaiger, S. & Scholz, F. Fabrication of freestanding 2"-GaN wafers by hydride vapour phase epitaxy and self-separation during cooldown. *Phys. status solidi* **207**, 1287–1291 (2010).
11. Hennig, C., Richter, E., Weyers, M. & Tränkle, G. Self-separation of thick two inch GaN layers grown by HVPE on sapphire using epitaxial lateral overgrowth with masks containing tungsten. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **4**, 2638–2641 (2007).
12. Nikolaev, V. *et al.* Effect of nano-column properties on self-separation of thick GaN layers grown by HVPE. *Phys. status solidi* **11**, 502–504 (2014).
13. Oshima, Y. *et al.* Preparation of Freestanding GaN Wafers by Hydride Vapor Phase Epitaxy with Void-Assisted Separation. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1–L3 (2003).
14. Fujikura, H. *et al.* Macrodefect-free, large, and thick GaN bulk crystals for high-quality 2–6 in. GaN substrates by hydride vapor phase epitaxy with hardness control. *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 065502 (2018).
15. Amilusik, M. *et al.* Analysis of self-lift-off process during HVPE growth of GaN on MOCVD-GaN/sapphire substrates with photolithographically patterned Ti mask. *J. Cryst. Growth* **380**, 99–105 (2013).

16. Li, M. *et al.* Critical thickness of GaN film in controllable stress-induced self-separation for preparing native GaN substrates. *Mater. Des.* **180**, 107985 (2019).
17. Kelly, M. K. *et al.* Large Free-Standing GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy and Laser-Induced Liftoff. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L217–L219 (1999).
18. Monemar, B., Larsson, H., Hemmingsson, C., Ivanov, I. G. & Gogova, D. Growth of thick GaN layers with hydride vapour phase epitaxy. *J. Cryst. Growth* **281**, 17–31 (2005).
19. Ueda, T., Ishida, M. & Yuri, M. Separation of Thin GaN from Sapphire by Laser Lift-Off Technique. *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 041001 (2011).
20. Motoki, K. M., Kahisa, T. O., Atsumoto, N. M., Atsushima, M. M. & Imura, H. K. Preparation of Large Freestanding GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy Using GaAs as a Starting Substrate Preparation of Large Freestanding GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy Using GaAs as a Starting Substrate. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L140–L143 (2001).
21. Kim, H. M., Oh, J. E. & Kang, T. W. Preparation of large area free-standing GaN substrates by HVPE using mechanical polishing liftoff method. *Mater. Lett.* **47**, 276–280 (2001).
22. Motoki, K. Development of gallium nitride substrates. *SEI Tech. Rev.* 28–35 (2010).
23. Usui, A., Sunakawa, H., Sakai, A. & Atsushi, A. Y. Thick GaN Epitaxial Growth with Low Dislocation Density by Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L899–L902 (1997).
24. Sakai, A., Sunakawa, H. & Usui, A. Defect structure in selectively grown GaN films with low threading dislocation density. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2259–2261 (1997).
25. Motoki, K. *et al.* Growth and characterization of freestanding GaN substrates. **239**, 1–10 (2002).
26. Motoki, K. *et al.* Dislocation reduction in GaN crystal by advanced-DEEP. *J. Cryst. Growth* **305**, 377–383 (2007).
27. Semmelroth, K. *et al.* Optical in-situ monitoring system for simultaneous measurement of thickness and curvature of thick layer stacks during hydride vapor phase epitaxy growth of GaN. *J. Cryst. Growth* **427**, 99–103 (2015).
28. Nix, W. D. & Clemens, B. M. Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films. *J. Mater. Res.* **14**, 3467–3473 (1999).
29. Usami, S. *et al.* Correlation between dislocations and leakage current of p-n diodes on a free-standing GaN substrate. *Appl. Phys. Lett.* **112**, (2018).
30. Urakami, Y. *et al.* TSD Reduction by RAF (Repeated <i>i>Face) Growth Method. *Mater. Sci. Forum* **717–720**, 9–12 (2012).
31. Dwiliński, R. *et al.* Bulk ammonothermal GaN. *J. Cryst. Growth* **311**, 3015–3018 (2009).
32. Kawamura, F. *et al.* Growth of GaN single crystals with extremely low dislocation density by two-step dislocation reduction. *J. Cryst. Growth* **311**, 3019–3024 (2009).
33. Takeuchi, S. *et al.* Dislocation confinement in the growth of Na flux GaN on metalorganic chemical vapor deposition-GaN. *J. Appl. Phys.* **118**, (2015).

34. Imade, M. *et al.* Fabrication of low-curvature 2 in. GaN wafers by Na-flux coalescence growth technique. *Appl. Phys. Express* **7**, 035503 (2014).
35. Imanishi, M. *et al.* Dramatic reduction of dislocations on a GaN point seed crystal by coalescence of bunched steps during Na-flux growth. *J. Cryst. Growth* **427**, 87–93 (2015).
36. Imanishi, M. *et al.* Promotion of lateral growth of GaN crystals on point seeds by extraction of substrates from melt in the Na-flux method. *Appl. Phys. Express* **12**, 045508 (2019).
37. Konys, J. & Borgstedt, H. U. The product of the reaction of alumina with lithium metal. *J. Nucl. Mater.* **131**, 158–161 (1985).
38. Honjo, M. *et al.* High-temperature growth of GaN single crystals using Li-added Na-flux method. *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 1–4 (2012).

第2章 Na フラックス法による GaN 結晶成長

2.1 はじめに

現在、シリコン (Si) が半導体材料として不動の地位を獲得しているのは、結晶成長に融液からの引き上げ法を適用でき、無転位でありながら大口径な結晶を作製できたからである¹。Si の物性をはるかに凌駕する GaN 結晶を Si の結晶成長にならって作製したいが、GaN の融点よりも GaN の分解温度の方が低いため、GaN 融液を作製することが非常に困難であり、融液成長により GaN を作製することは期待できない。しかしながら、6000 MPa、2200°C といった過酷な条件をクリアして GaN 融液成長を行うことも可能であるが、成長環境制御の難しさや装置の問題などで実用化には至っていない。融液成長ではなく液相成長という手法もあるが、GaN は窒化物であることから、液相成長する際に水溶液や酸化物のフラックスの使用ができないという難しさがある。また、Ga をフラックスとする高压合成法という手法もあるが、Ga 融液に窒素が非常に溶解しにくく溶解させるためには 1000 MPa、1500°C という環境が必要で、液相成長においても、高温高压といった過酷な条件に悩まされてきた。しかし、これらの過酷な育成条件を大幅に緩和する Na フラックス法が 1997 年に東北大学の山根氏らによって開発された²。この方法は、溶液成長であるが、Ga 溶液に Na を加えることによって、数 MPa、約 800°C での GaN 結晶育成を可能にした。現在では研究が進展し、Na フラックス法を用いて 6 インチの GaN 結晶の作製に成功している³。また近年では、GaN 結晶の主要な問題の一つである熱応力を解決するために、結晶成長後にサファイアを溶解させる技術の開発に取り組んでいる⁴。

本章では、GaN 結晶作製手法、その中における Na フラックス法の位置づけ、成長メカニズム、及び低転位かつ低反りの大口径 GaN 結晶作製を目指したこれまでの取り組みと今後の展望について述べる。

2.2 GaN 結晶量産化技術

2.2.1 GaN 結晶成長法

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

高压合成法⁵⁻⁷

高压合成法とは、約 1500°C の金属 Ga 融液を 1 万気圧という窒素の環境内に保持することで、液中に GaN の結晶を成長させる手法である。本手法は約 1 万気圧以上の高压の窒素雰囲気下で育成が行われるが、融液成長ではなく、Ga をフラックスとする溶液成長である。

前述のように、1 万気圧程度では、GaN は融液状態で存在せず、Ga と液体の窒素に分解された状態で存在すると報告されている⁵。そのため、Ga 融液に窒素を溶解させ GaN 結晶を成長させる。融液を作製するわけではないにも関わらず、1 万気圧もの窒素圧力が必要となっているのは、Ga に対する窒素の溶解度が極めて低いからである⁷。後述する Na フラックス法と成長原理的には同じであるが、極めて高い窒素圧力が必要となるので、装置的な制約が大きくなることや高圧で加圧するために液面付近が高過飽和となってしまう、過飽和度の不均一から、多核発生してしまうといった問題がある。

HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法⁸⁻¹²

HVPE 法は、気体である塩化ガリウム (GaCl) とアンモニア (NH_3) の反応により GaN 結晶を成長させる気相成長法である。本手法では、塩素ガリウムとアンモニアの高い反応性を生かし、c 軸方向に高速成長することが可能であり、量産化に適していることから現在 GaN 結晶成長で主流な技術である。しかし、結晶成長時に副生成物として固体の塩化アンモニウムが発生し排気系を詰まらせてしまうことや、サファイアを種結晶としていることから転位密度が 10^5 cm^{-2} 以下に低減できないこと、厚膜成長時に結晶が割れてしまうことが問題となっている。近年では、サファイアを種結晶とした際でも、成長させる GaN 結晶の強度を向上させることで、厚膜化を実現している。また、アモノサーマル法や Na フラックス法など高品質な GaN 基板を種結晶として成長させることで、高品質な GaN 結晶のバルク化にも成功している。本手法の高速成長というメリットを生かし、高品質な種結晶を長尺化し高品質な基板の量産を目指し技術開発がなされているが、長尺化するとともに口径が小さくなっていくことが問題である。

OVPE (Oxide Vapor Phase Epitaxy) 法¹³⁻¹⁹

OVPE 法は、HVPE 法と同様気相成長法である。酸化ガリウム (Ga_2O) とアンモニア (NH_3) を反応させて成長させる手法で、HVPE と異なり、副生成物は気体 (H_2O 、 H_2) のみであるため、排気系を詰まらせてしまうことがないため、より長時間成長による長尺化に向けた成長法である。本手法では、反応物の酸化ガリウム (Ga_2O) を発生させるために、 Ga_2O_3 を炭素¹³⁻¹⁵ や水素^{16,17} で還元する手法や Ga を H_2O で酸化させる手法¹⁸ がある。HVPE 法の後発技術であるため、研究段階であるが、近年 2 インチの GaN 結晶作製に成功している¹⁹。酸化物原料を用いているため、GaN 結晶のドナーとして $\sim 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上の酸素濃度を容易にドーピングでき、かつ HVPE 法と同程度の結晶性を示していることから、低抵抗基板としての実用化が期待される。

第2章 Na フラックス法による GaN 結晶成長

アモノサーマル法²⁰⁻²⁶

アモノサーマル (Ammonothermal) 法は、アンモニアを介して、GaN 結晶を成長させる手法で、液体アンモニアに GaN 原料を溶解させ種結晶に結晶成長させるイメージである。実際には、液体アンモニアでは、反応性が乏しいので、反応性を向上するために温度を上昇させ、超臨界状態のアンモニア中に GaN 原料を溶解させることになる。アンモニアは室温中において、数気圧で液化するが、300~500°Cで超臨界状態を保つためには、1000 気圧以上の高圧環境が必要である。よって、本手法でも高圧条件が必要となるが、窒素を溶解するために圧力が必要な高圧合成法と異なり、反応性を高めたアンモニアを超臨界状態に保つために必要となる。本手法は、超臨界アンモニアに溶解する GaN の溶解度を上昇させるために、鉱化剤として塩化アンモニウム (NH_4Cl) やハロゲン化アンモニウム (NH_4F , NH_4I) を用い、前者を塩基性アモノサーマル法²⁰⁻²³、後者を酸性アモノサーマル法²⁴⁻²⁶と呼ぶ。アモノサーマル法では、極めて低反り (曲率半径 >1000 m) かつ低転位 (転位密度: $\sim 10^3 \text{ cm}^{-2}$) な GaN 結晶の作製が可能である²¹。しかしながら、結晶中に不純物が多く、低減が困難であること及び 4 インチ以上の大口径化が困難であることが欠点である。不純物は超臨界状態を作り出すために必要な高圧を実現するため、容器構造として真空引きなどの経路を狭くせざるを得ないため、低減が難しい。また、大口径化に関しても、育成容器 (オートクレーブ) を反応性の高い物質に腐食されにくく、かつ高耐圧にする必要があり、4 インチ以上の大口径化が困難である。

Na フラックス法^{2,3,27,28}

Na フラックス法は、本論文で用いている手法であるが、1997 年に東北大学の山根氏らにより考案された手法である²。基本的な結晶成長原理は、上述した高圧合成法と同じで、金属 Ga に窒素を溶解させ、GaN 結晶を成長させる。しかしながら、本手法では、金属 Na を添加することで、Ga-Na 融液に窒素を溶解するために必要な圧力を数十気圧にすることが可能である。育成条件を大幅に緩和できることから、大口径な装置の作製も比較的容易であり大口径 GaN 結晶を作製する手法として有用である。また、c 軸と垂直な方向への成長レートが速いので、成長中に種結晶より口径を拡大することも可能である。近年用いられているポイントシード法は、この径方向への成長レートの高さを生かした手法で、低転位 (転位密度: $\sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$) かつ低反り (曲率半径 >100 m) かつ大口径 (>6 インチ) な GaN 結晶の作製が可能である^{27,28}。近年の取り組みに関する詳細は後述する。

2.2.2 Na フラックス法と他の GaN 結晶成長法の比較

本節では、前述した GaN 結晶成長法の中で現在も主に研究されている HVPE 法、アモノサーマル (Ammonothermal) 法及び Na フラックス (Na flux) 法の比較を行い、GaN 基板実用化への課題を明らかにする。各製法の特徴及び各製法で作製した GaN 結晶について Table 2.1 にまとめる。OVPE 法に関しては、HVPE 法と近い特徴を有しているので、本節の議論では、省いている。

Table 2.1 Growth methods of bulk GaN

Growth method	HVPE	Ammonothermal	Na flux
Temperature [°C]	1000-1100	400-700	800-900
Pressure [MPa]	0.1	80-150	2-4
Growth rate [$\mu\text{m/h}$]	>200	10	10-40
Dislocation density [cm^{-2}]	10^5 - 10^6	10^2 - 10^6	10^2 - 10^5
Impurity density [atoms/ cm^3]	10^{15} - 10^{17}	10^{17} - 10^{19}	10^{15} - 10^{17}
Wafer size [inch]	~6	~4	~6
Radius of lattice curvature [m]	~10	1000	100

結晶の品質面（転位密度及び結晶反り）では、HVPE 法より Na フラックス法及びアモノサーマル法で作製した GaN 結晶の方が高品質である。特に、結晶反りに関しては、微小な種結晶より成長させている Na フラックス法及びアモノサーマル法では低反りの結晶が得られているが、HVPE 法では改善が難しい。一方で、HVPE 法は、Na フラックス法及びアモノサーマル法より格段に c 軸方向への成長レートが速く、量産化に最も近い手法である。以上のように、Na フラックス法及びアモノサーマル法では高品質な GaN 結晶の作製が可能であるが、量産化は難しく、HVPE 法では、量産化は可能であるが、GaN 結晶の高品質化（特に低反り化）が難しい。そこで、現在はこれらの手法の組み合わせで、GaN 基板の実用化を目指す動きが強まっている。Tomasz らは、アモノサーマル法で作製した GaN 結晶上に HVPE 法を用いて低転位かつ低反りな GaN 結晶の作製に成功している。また、Imanishi らは、Na フラックス法を用いて作製した GaN 結晶上に HVPE 法を用いて低転位かつ低反りな GaN 結晶の作製に成功している。このように、アモノサーマル法や Na フラックス法は高品質な種結晶を、HVPE 法は高品質な種結晶の量産化を担当するといった技術を組み合わせることで欠点を補いあい高品質な GaN 基板の量産化が可能になると考えられる。しかしながら、HVPE 法は c 軸方向へ厚膜化した際に、成長と共に口径が小さくなってしまうので、種結晶は口径の大きい基板が求められる。以上を考慮すると、現状では Na フラックス法で作製した高品質種結晶上に HVPE 法を用いて長尺化する手法が GaN 基板の量産化に最も近い手法であると考えられる。ただし、種結晶の口径をどれだけ大きくしても、厚膜化時の口径縮小に伴うロスは問題であるので、結晶の厚膜化技術として課題が残っている。

2.3 Na フラックス法における GaN 結晶成長のメカニズム

2.3.1 GaN 結晶成長駆動力

液相成長には、溶液成長及び融液成長がある。融液成長は加熱することで直接目的の結晶の融液を作製し、冷却するなどして結晶化する成長法である。Si はこの手法で成功しているが、GaN では、およそ 800°C で分解が始まってしまうため、分解を抑えるために窒素圧力が必要である。実際、GaN の融液を作製するためには、温度 2200°C、圧力 6000 MPa といった過酷な高温高压環境が必要であり、現実的ではない。一方、溶液成長は、高温の溶媒を用いて高温溶液を作り、冷却や蒸発などによって過飽和状態をつくり、これにより結晶化する成長法である。Na フラックス法は、この溶液成長にあたり、窒素圧力は溶液中に窒素を溶解させ過飽和状態を作り出すために必要である。つまり、Na フラックス法では、高温の Ga-Na 溶液に窒素を加圧することで溶解させ、固体の GaN の溶解度を超えることで GaN 結晶が成長する。

Fig. 2.1 に Ga-Na 溶液に対する (a) GaN 溶解度の温度依存性及び (b) 窒素溶解度の圧力依存性を示す。GaN の溶解度は GaN 分子として溶解している溶解度を示しているので mol%、窒素溶解度は窒素原子としての溶解度を示しているので at. % と記載している。窒素溶解度の圧力依存性は金属融液に対する気体窒素の溶解量が圧力の 1/2 乗に比例するというシーベルトの法則に従うとしている。(Fig. 2.1 (b)) Na フラックス法においては、固体 GaN の溶解度と窒素溶解量はほぼ同じであると近似して良いので、Fig. 2.1 (a) 及び (b) の縦軸の値は等しいと考えてよい。(固体 GaN の溶解度) = (窒素溶解度) という近似が成り立つ理由は次節で説明する。Fig. 2.1 において、温度 T_2 、窒素圧力 P_1 の時、Ga-Na 融液に対する GaN の溶解度は S_1 であり、Ga-Na 融液に対する窒素の溶解度も S_1 である。この時は、GaN 結晶は成長も溶解もしない状態である。温度 T_2 の状態で、窒素圧力を上昇させ P_2 にする。すると、窒素圧力の増加に伴い Ga-Na 融液中の窒素溶解度が上昇し、 S_2 となる。この時、Ga-Na 融液に対する GaN の溶解度 < Ga-Na 融液中の窒素溶解度となるので、 $S_2 - S_1$ の分だけ過飽和になり、これを駆動力として GaN 結晶が成長する。すなわち、Na フラックス法では、Ga-Na 融液中の GaN の溶解度と窒素溶解度のバランスで結晶が成長するか、溶解するかが決まり、Ga-Na 融液に対する GaN の溶解度 < Ga-Na 融液中の窒素溶解度では結晶が成長し、Ga-Na 融液に対する GaN の溶解度 < Ga-Na 融液中の窒素溶解度では結晶が溶解し、Ga-Na 融液に対する GaN の溶解度 = Ga-Na 融液中の窒素溶解度では結晶が溶解も成長もしない状態となる。しかしながら、この考え方は、窒素溶解度 = 窒素溶解量、すなわち窒素を加圧して飽和するまで十分待ったときであり、実際の実験系では、窒素圧力の設定値に加えて時間軸が入ってくる。従来も窒素溶解に時間がかかることは、感覚的に認識されていたが、最近の in-situ モニタリング技術により Ga-Na 融液中の窒素溶解量が、加圧時間に依存することが明らかになっている²⁹。実際に、本論第3章において、圧力ではなく窒素加圧時間で Ga-Na 融液中の窒素溶解量を制御し、利用している。

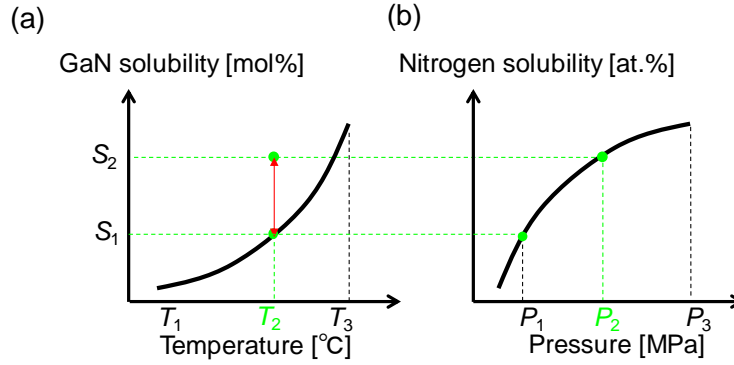


Fig. 2.1 (a) GaN solubility in Ga-Na flux as a function of temperature and (b) nitrogen solubility in Ga-Na flux as a function of nitrogen pressure.

2.3.2 GaN 溶解度と窒素溶解度の近似

2.3.1 節で（固体 GaN の溶解度）＝（窒素溶解度）という近似が成り立つとした理由について説明する。Ga-Na 溶液に対して固体 GaN を溶解した場合と気体窒素を溶解した場合について考える。固体 GaN を溶解した際は、液中に存在する Ga の全量は溶解させた GaN の分だけ増加する。一方、窒素を溶解した場合は、Ga の全量は変化せず、窒素の量のみ変化する。よって、厳密には、窒素溶解度と GaN の溶解度は別物であるが、Ga-Na 融液に対する GaN の溶解度が非常に小さければ、近似しても差し支えないと考えられる。Fig. 2.2 に Ga-Na に窒素を溶解した場合及び GaN を溶解した場合の模式図を示す。わかりやすさのため、模式図内では Na を省いている。Ga-Na に対する GaN の溶解度が非常に小さいので、GaN の溶解は、Fig. 2.2 (b) に示すように、大量の Ga 内に窒素 1 原子と Ga 原子が溶解するような状態である。この場合、確かに GaN を溶解させると窒素原子とともに、Ga の全量も増えているが、Ga 全量が多すぎて、その微小な増加は無視できる。一方、窒素は単純に窒素のみが増加するので、結果的にどちらも Ga 全量がほぼ変化せず窒素 1 原子だけ増加したと考えることができる。以上のことから、Na フラックス法では、固体 GaN の溶解度）＝（窒素溶解度）という近似が成り立つ。

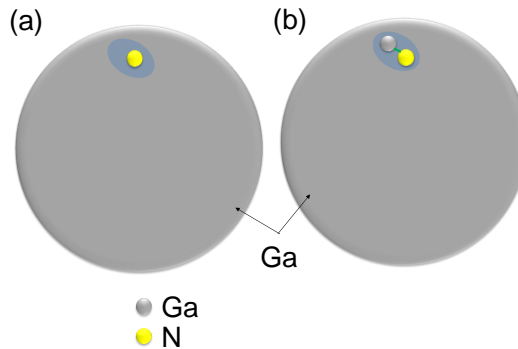


Fig. 2.2 Schematic drawing of (a) GaN and (b) nitrogen dissolved in Ga-Na flux.

2.4 Na フラックス法を用いた GaN 結晶の低転位化及び低反り化

2.4.1 Na フラックス法の実験装置

本節では、本論文で用いた結晶成長手法である Na フラックス法の結晶成長装置について述べる。Fig. 2.3 (a) に実験装置の断面模式図を示す。Ar または N₂ 雰囲気グローブボックス内で、種結晶、金属 Ga 及び Na をセラミック坩堝に充填し、その後 SUS 製の耐圧容器内に封入する。耐圧容器内を真空引きした後に、容器に窒素を導入する。目的圧力まで、昇圧した後に、成長温度まで抵抗加熱ヒーターを用いて加熱し、育成を行う。本研究には、Fig. 2.3 (b) に示すような結晶育成装置を用いて実験を行った。

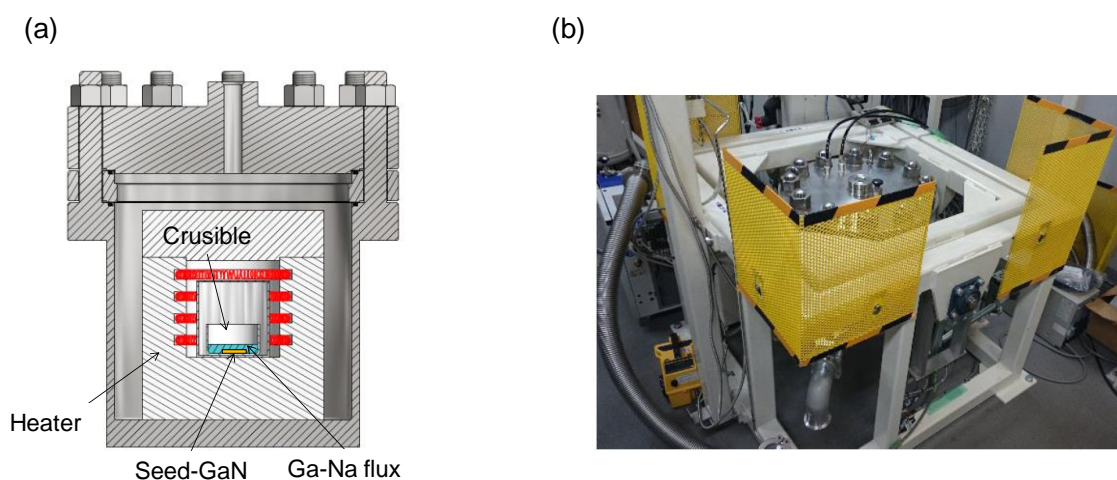


Fig. 2.3 (a) Schematic cross-sectional drawing of the growth chamber. (b) Photograph of the growth chamber.

2.4.2 Na フラックス法による液相エピタキシャル成長

Na フラックス法に液相エピタキシャル (liquid phase epitaxy: LPE) 成長技術を応用し、気相成長法で作製された c 面 GaN テンプレート上にホモエピタキシャル成長させることによって、低転位な GaN 結晶の育成が可能となった。Na フラックス法では、成長と共に自発的に転位が減少する様子が確認されている。この Na フラックス法を用いた際に起こる自発的転位減少メカニズムの模式図を Fig. 2.4 に示す³⁰。模式図に示すように、Na フラックス法では、種結晶から伝播する転位が曲げられ、集約することで転位が減少する。転位を曲げる要因は、成長中に発生するバンチングステップという高さ数百 μm に及ぶステップの進行によるもので、バンチングステップのフロントで転位が曲げられることが観察されている。通常結晶成長では、単原子ステップが重なったステップをバンチングステップと呼ぶが、Na フラックス法で観察されているバンチングステップは、そのステップよりかなりステップ高さが高い。種結晶には、有機金属気相成長 (metal organic chemical vapor deposition:

MOCVD)法またはHVPE法を用いて作製したc面GaNテンプレートを使用しているため、その転位密度は $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 程度存在するが、Naフラックス法で成長を行うと、 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 程度まで減少する。従来、成長初期の領域で、透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope: TEM) により当該メカニズムが観察されていたが、近年、多光子励起フォトルミネッセンス (multi-photon excitation photoluminescence: MPPL) を用いた転位観察により、成長初期に限らず、バンチングステップにより転位が減少する現象の観察が可能となった。これは、TEMと異なり、MPPLの観測領域が広域であるからである。加えて、MPPLは、空間分解能が高いため、転位の挙動を3D観察することも可能である³¹。

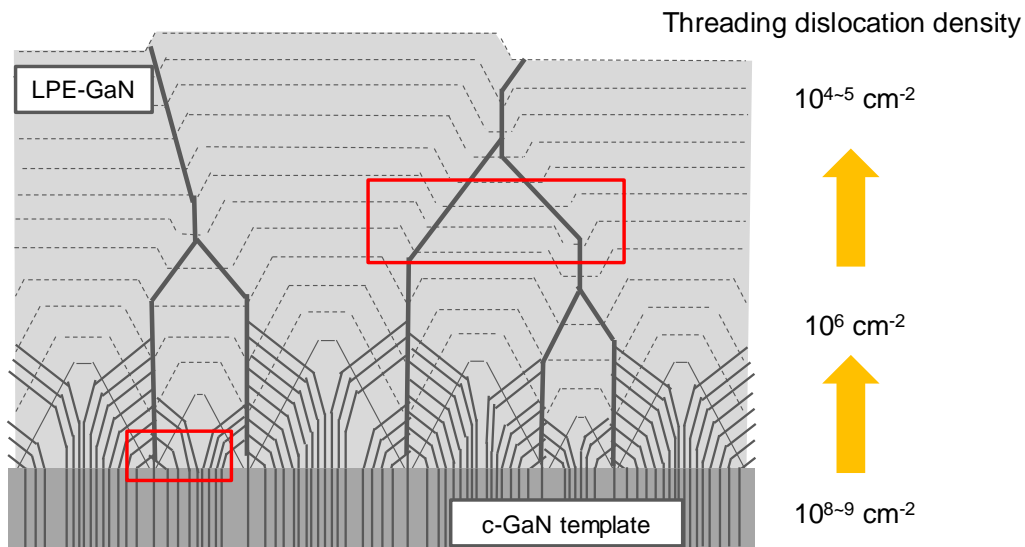


Fig. 2.4 Schematic illustration of the Na-flux dislocation reduction.

以上のように、Naフラックス法におけるLPE成長では、自発的転位減少メカニズムによって、低転位化が可能である。しかしながら、種結晶として、c面GaNテンプレートを用いているので、成長後の冷却過程で、低転位化した結晶にサファイアとGaNの熱膨張係数差により応力が発生し、結晶にクラックが生じてしまう。(Fig. 2.5) また、冷却条件を工夫して、結晶にクラックを発生させずに冷却したとしても、結晶が大きく反ってしまう。そこで、サファイア基板のついていないHVPE自立GaN基板を種結晶としたLPE成長も行ったが、第1章及び第2章で述べたように、HVPE-GaN自体が大きな反り(曲率半径 $< 10 \text{ m}$)を有しているの、成長させたLPE結晶も下地の反りを引継ぎ、反りの大きな結晶になってしまう⁹。よって、単純なLPE成長だけでは、低反りかつ低転位なGaN結晶の作製は困難であり、新たなアプローチが必要である。

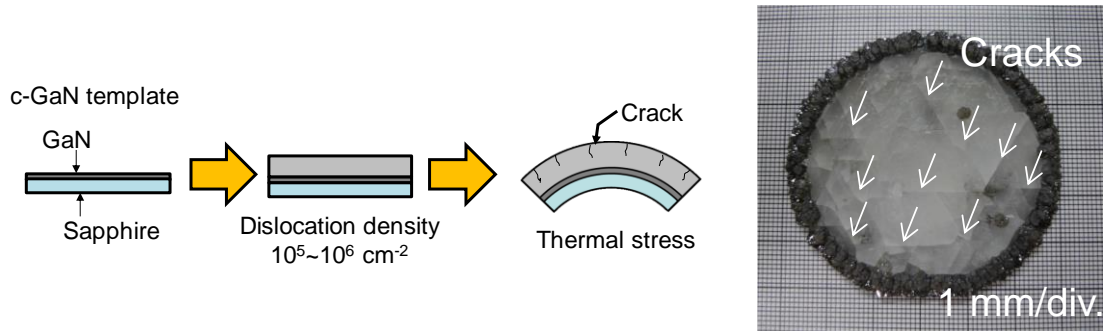


Fig. 2.5 The problem of LPE growth on a c-GaN template.

2.4.3 Na フラックスポイントシード結晶成長法

本節では、近年 Na フラックス法における主流技術であるポイントシード法について述べる。ポイントシードはサファイア上に微小な GaN 結晶を配置したもので、c 面 GaN テンプレートをエッチング加工して作製される。Fig. 2.6 にポイントシード及びその成長過程の模式図を示す。模式図のように、ポイントシード上に六角錐台形の GaN 結晶が成長する。成長中は、結晶の外周部から結晶の中心部にかけて、バンチングステップが発生し、種結晶から伝播する転位を中心部に集めながら成長する。Fig. 2.6 下の模式図に示すように、集められた転位は、c 面上で 1 点に集約することが報告されており、ポイントシード上の転位密度を激減させることができる³²。

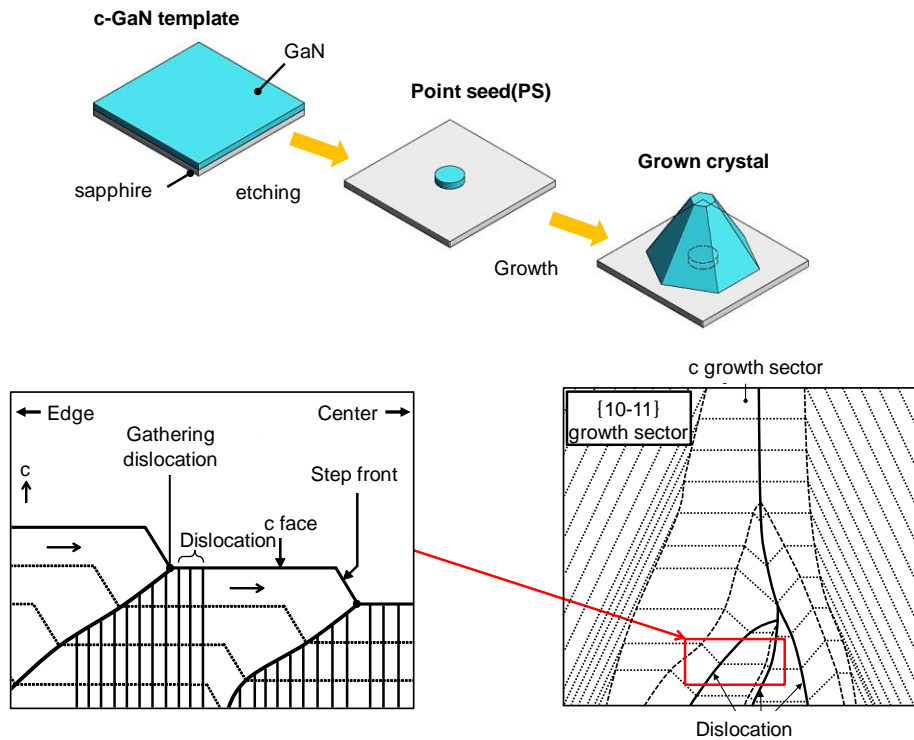


Fig. 2.6 Schematic drawing of point seed (PS) and the mechanism of dislocation reduction on PS.

理想的には、この転位が1点に集約された GaN 結晶を径方向（c 軸に垂直な方向）に成長させ、口径を拡大することで、極めて無転位に近い GaN 結晶を作製したいが、微小な種結晶（ポイントシード径: 数 100 μm ）から 6 インチレベルまでの大口径化を行うことは難しい。（近年、育成する Ga-Na 融液を薄膜化し、径方向の成長速度を高速化することで、前述の課題に取り組んでいる。³³⁾ そこで、Fig. 2.7 の模式図のように、ポイントシードをサファイア基板上に複数配置し、それぞれのポイントシードから成長した極めて低転位な GaN 結晶を結合させて成長させることで、転位密度を大幅に減少させた大口径な結晶の作製を試みた。本手法は、マルチポイントシード法（MPS 法）と呼ばれる。本手法では、成長させた GaN とサファイアの接触面積がポイントシードの面積のみに限定されるため非常に小さくなり、結晶成長後の冷却中に発生する熱応力によって、GaN 結晶がサファイアから自然剥離する。結果として、クラックフリーかつ低転位、低反りな自立 GaN 結晶を作製することに成功している²⁸⁾。しかしながら、本手法は第1章で述べた他の異種基板剥離技術と同様、あくまで熱応力を利用した基板剥離技術であるので、GaN 結晶に一定の応力が発生し、成長膜厚が薄い際には結晶が割れてしまうこともある。

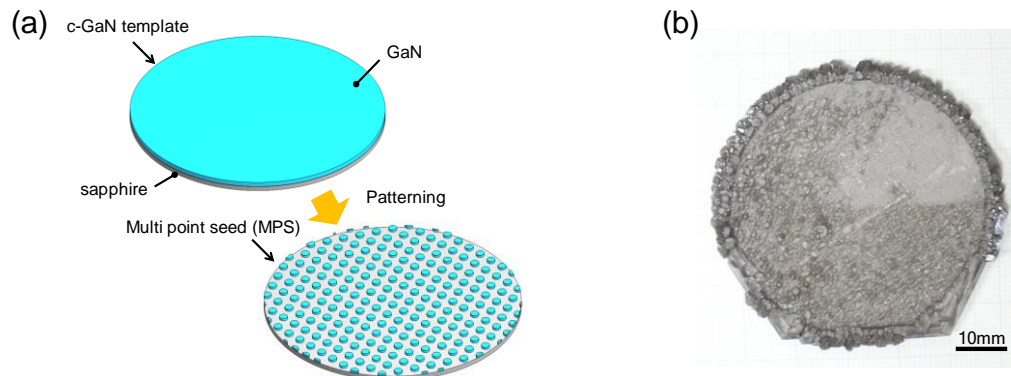


Fig. 2.7 (a) Schematic drawing of c-GaN template and multi point seed (MPS) and (b) the optical image of crystal grown on MPS-substrate.²⁸⁾

2.5 Na フラックスサファイア溶解法による自立 GaN 結晶作製の展望

前節では、マルチポイントシード法を用いることで、低転位かつ低反りの大口径 GaN 結晶の作製が可能であることを述べた。しかしながら、上述のように、本手法は冷却時の熱応力を利用して自然剥離させているため、少なからず成長させた GaN 結晶に熱応力がかかってしまう。そこで、本論文では、サファイアと GaN の熱膨張係数差に由来する応力を完全に抑制し、成長させた GaN 結晶に熱応力を与えない手法として、サファイア溶解法を提案した。Na フラックスポイントシード法を含め、これまで自立 GaN 結晶を作製するために、様々な異種基板剥離技術が研究されてきており、自立 GaN 結晶の作製に成功している^{12,34-}

³⁶が、熱応力を完全に抑制する手法は存在しない。それは、これまでの手法では、高温で結晶成長を行った後に、冷却過程でサファイアを剥離させる、又は冷却後にサファイアを除去するといった手法であり、冷却時に発生する GaN とサファイアの熱膨張係数差に由来する応力を完全に抑制することは不可能であるからである。そこで、本論では冷却時及び、冷却後にサファイアを除去するのではなく、冷却前にサファイアを除去するサファイア溶解法を用いて自立 GaN 結晶の作製を目指す。本手法は、成長後の Ga-Na 融液に Li を添加しサファイア基板を溶解させるという非常に簡便な手法なので、マルチポイントシード法を含むこれまでの Na フラックス法成長技術との両立が期待される。

2.6 まとめ

本章では、GaN 結晶作製手法、その中における Na フラックス法の位置づけを述べたのちに、Na フラックス法における成長メカニズムについてまとめた。それらを踏まえて、Na フラックス LPE 法から現在主流のマルチポイントシード法に至るまでの取り組みを述べ、現状の技術を用いることで、低転位かつ低反りの大口径 GaN 結晶の作製が可能であることを示した。しかしながら、マルチポイントシード法も熱応力を利用したサファイア剥離技術であるので、成長させた GaN 結晶への熱応力を完全に抑制することは不可能であることから、熱応力を完全に抑制できるサファイア溶解法を提案した。本技術は、熱応力を発生させない唯一の方法であると同時に、簡便な方法でサファイアを剥離できるので、マルチポイントシード法などの技術との併用が期待される。

参考文献

1. Dash, W. C. Growth of Silicon Crystals Free from Dislocations. *J. Appl. Phys.* **30**, 459–474 (1959).
2. Yamane, H., Shimada, M., Clarke, S. J. & DiSalvo, F. J. Preparation of GaN Single Crystals Using a Na Flux. *Chem. Mater.* **9**, 413–416 (1997).
3. Mori, Y., Imanishi, M., Murakami, K. & Yoshimura, M. Recent progress of Na-flux method for GaN crystal growth. *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SC0803 (2019).
4. Yamada, T. *et al.* Crack-free GaN substrates grown by the Na-flux method with a sapphire dissolution technique. *Appl. Phys. Express* **9**, 071002 (2016).
5. Utsumi, W. *et al.* Congruent melting of gallium nitride at 6 GPa and its application to single-crystal growth. *Nat. Mater.* **2**, 735–738 (2003).
6. Boćkowski, M. *et al.* Deposition of bulk GaN from solution in gallium under high N₂ pressure on silicon carbide and sapphire substrates. *J. Cryst. Growth* **270**, 409–419 (2004).
7. Porowski, S. & Grzegory, I. Thermodynamical properties of III–V nitrides and crystal growth of GaN at high N₂ pressure. *J. Cryst. Growth* **178**, 174–188 (1997).
8. Usui, A., Sunakawa, H., Sakai, A. & Atsushi, A. Y. Thick GaN Epitaxial Growth with Low Dislocation Density by Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L899–L902 (1997).
9. Motoki, K. *et al.* Dislocation reduction in GaN crystal by advanced-DEEP. *J. Cryst. Growth* **305**, 377–383 (2007).
10. Fujikura, H. *et al.* Macrodefect-free, large, and thick GaN bulk crystals for high-quality 2–6 in. GaN substrates by hydride vapor phase epitaxy with hardness control. *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 065502 (2018).
11. Fujikura, H., Oshima, Y., Megro, T. & Saito, T. Hardness control for improvement of dislocation reduction in HVPE-grown freestanding GaN substrates. *J. Cryst. Growth* **350**, 38–43 (2012).
12. Yoshida, T. *et al.* Fabrication of 3-in GaN substrates by hydride vapor phase epitaxy using void-assisted separation method. *J. Cryst. Growth* **310**, 5–7 (2008).
13. Miura, A., Shimada, S. & Sekiguchi, T. Growth and characterization of millimeter-sized GaN crystals by carbothermal reduction and nitridation of Ga₂O₃. *J. Cryst. Growth* **299**, 22–27 (2007).
14. Miura, A., Shimada, S., Sekiguchi, T., Yokoyama, M. & Mizobuchi, B. Vapor-phase growth of high-quality GaN single crystals in crucible by carbothermal reduction and nitridation of Ga₂O₃. *J. Cryst. Growth* **310**, 530–535 (2008).
15. Konkapaka, P., Raghothamachar, B., Dudley, M., Makarov, Y. & Spencer, M. G. Crystal growth and characterization of thick GaN layers grown by oxide vapor transport technique. *J. Cryst. Growth* **289**, 140–144 (2006).
16. Imade, M. *et al.* Vapor-phase epitaxy of high-crystallinity GaN films using Ga₂O vapor and NH₃. *J. Cryst. Growth* **312**, 676–679 (2010).

17. Imade, M. *et al.* Vapor-phase epitaxial growth of GaN films using Ga₂O vapor and NH₃. *J. Cryst. Growth* **350**, 56–59 (2012).
18. Sumi, T. *et al.* Growth of GaN layers using Ga₂O vapor obtained from Ga and H₂O vapor. *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, (2015).
19. Takino, J. *et al.* Development of a 2-inch GaN wafer by using the oxide vapor phase epitaxy method. *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SC1043 (2019).
20. Kucharski, R. *et al.* Ammonothermal growth of GaN crystals on HVPE-GaN seeds prepared with the use of ammonothermal substrates. *J. Cryst. Growth* **427**, 1–6 (2015).
21. Dwiliński, R. *et al.* Excellent crystallinity of truly bulk ammonothermal GaN. *J. Cryst. Growth* **310**, 3911–3916 (2008).
22. Pimputkar, S., Kawabata, S., Speck, J. S. & Nakamura, S. Improved growth rates and purity of basic ammonothermal GaN. *J. Cryst. Growth* **403**, 7–17 (2014).
23. Dwiliński, R. *et al.* Bulk ammonothermal GaN. *J. Cryst. Growth* **311**, 3015–3018 (2009).
24. Yoshida, K., Aoki, K. & Fukuda, T. High-temperature acidic ammonothermal method for GaN crystal growth. *J. Cryst. Growth* **393**, (2014).
25. Tomida, D. *et al.* Enhanced growth rate for ammonothermal gallium nitride crystal growth using ammonium iodide mineralizer. *J. Cryst. Growth* **353**, 59–62 (2012).
26. Ehrentraut, D. & Fukuda, T. Ammonothermal crystal growth of gallium nitride A brief discussion of critical issues. *J. Cryst. Growth* **312**, 2514–2518 (2010).
27. Imanishi, M. *et al.* Promotion of lateral growth of GaN crystals on point seeds by extraction of substrates from melt in the Na-flux method. *Appl. Phys. Express* **12**, 045508 (2019).
28. Imade, M. *et al.* Fabrication of low-curvature 2 in. GaN wafers by Na-flux coalescence growth technique. *Appl. Phys. Express* **7**, 035503 (2014).
29. Tandryo, R., Murakami, K., Kitamura, T., Imanishi, M. & Mori, Y. Monitoring of Ga-Na melt electrical resistance and its correlation with crystal growth on the Na Flux method. *Appl. Phys. Express* **12**, 065502 (2019).
30. Kawamura, F. *et al.* Growth of GaN single crystals with extremely low dislocation density by two-step dislocation reduction. *J. Cryst. Growth* **311**, 3019–3024 (2009).
31. Tanikawa, T., Ohnishi, K., Kanoh, M., Mukai, T. & Matsuoka, T. Three-dimensional imaging of threading dislocations in GaN crystals using two-photon excitation photoluminescence. *Appl. Phys. Express* **11**, 031004 (2018).
32. Imanishi, M. *et al.* Dramatic reduction of dislocations on a GaN point seed crystal by coalescence of bunched steps during Na-flux growth. *J. Cryst. Growth* **427**, 87–93 (2015).
33. Hayashi, M. *et al.* Enhancement of lateral growth of the GaN crystal with extremely low dislocation density during the Na-flux growth on a point seed. *J. Cryst. Growth* **468**, 827–830 (2017).

34. Kelly, M. K. *et al.* Large Free-Standing GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy and Laser-Induced Lifting-off. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L217–L219 (1999).
35. Stach, E. A. *et al.* Structural and chemical characterization of free-standing GaN films separated from sapphire substrates by laser lift-off. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1819 (2000).
36. Motoki, K. M., Kahisa, T. O., Atsumoto, N. M., Atsushima, M. M. & Imura, H. K. Preparation of Large Freestanding GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy Using GaAs as a Starting Substrate Preparation of Large Freestanding GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy Using GaAs as a Starting Substrate. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L140–L143 (2001).

第3章 Li 添加融液における GaN 及びサファイアの溶解

3.1 はじめに

本章では、第4章及び第5章で行うサファイア溶解法の基礎検討として、Ga-Na-C-Li 融液に対するサファイア及び GaN の溶解量を決める因子の調査を行う。本研究で行うサファイア溶解法では、Ga-Na 融液にて c 面 GaN テンプレート上に GaN を結晶成長させ、その後、サファイアと反応すると知られている ^7Li を融液内へ添加し、Ga-Na-Li 融液内でサファイアを溶解させる²。そのため、成長させた GaN 結晶もサファイアを溶解する融液と同条件下にさらされる。よって、成長させた GaN 結晶に悪影響が出ない範囲で、サファイアを溶解させることが可能かどうかの見極めが必要である。そこで、本章では、温度、窒素圧力、Li 添加量など、Na フラックス法において GaN 結晶成長を行うことが可能な条件内で、十分なサファイア溶解量が得られるかどうか検討を行った。一方で、Li は融液に対する GaN の溶解度や窒素溶解量を変えるということも報告されており³、サファイアを溶解する環境下において GaN 結晶が溶解しないかどうかの確認も必要である。そこで、本章では、Ga-Na-C-Li 融液に対するサファイア溶解量と共に、GaN の溶解量の調査も行う。本章では、次章以降の検討へ向けて、Ga-Na-C-Li 融液に対するサファイア及び GaN の溶解量の調査を通して、それぞれの溶解量を決める因子を明らかにし、GaN を溶解させることなく選択的にサファイアのみを溶解させることを目指す。

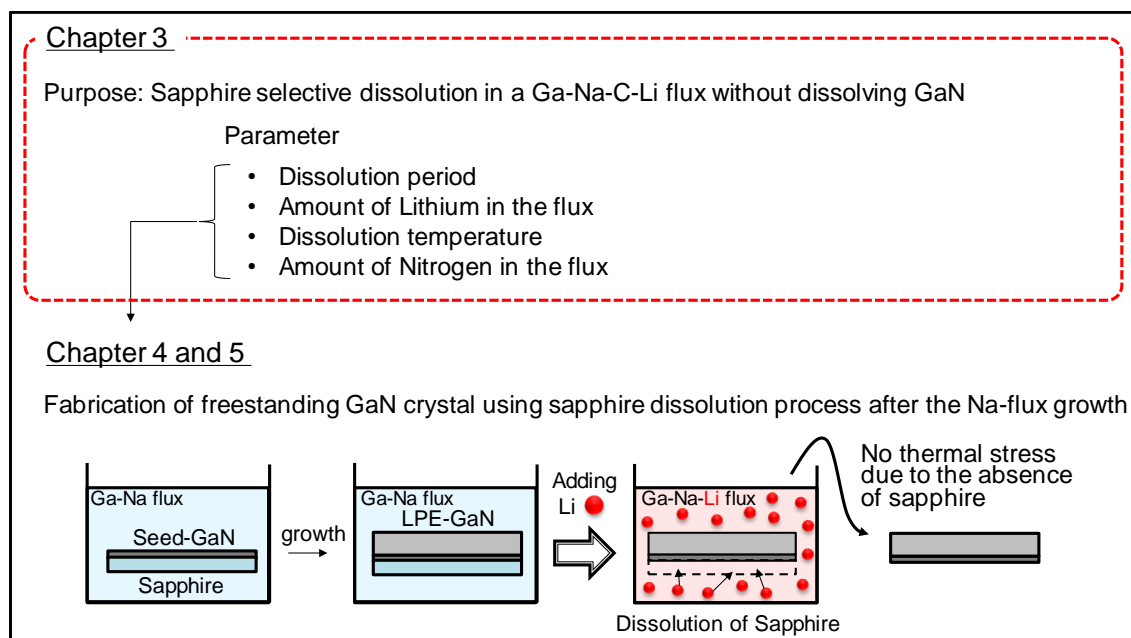


Fig. 3.1 Purpose of this chapter.

3.2 Ga-Na-Li 融液に対するサファイア溶解

3.2.1 サファイア溶解量と溶解時間の関係

サファイア溶解量を決めるパラメータを見つけるために、本節では Ga-Na-Li 融液に対するサファイア溶解量と溶解時間の関係を調査した。実験模式図を Fig. 3.2 に、実験条件を Table 3.1 にそれぞれ示す。本実験では密閉性の高いステンレス容器に、坩堝の底に 1.3 mm 角のサファイアを配置し、Na、Ga 及び Li を充填した。ステンレスチューブごと 900°C で加熱し、冷却後エタノール・NaOH 水溶液で内容物を処理した後に、溶け残ったサファイアを取り出し、実験前後の質量減少量を算出した。実験結果を Fig. 3.3 に示す。Fig. 3.3 は各 Li 組成での溶解時間とサファイア溶解量の関係を示している。Li 組成が 1 mol% の融液では 12 h 以降ほぼ一定の溶解量を示し、5 mol% 及び 10 mol% では、24 h あたりまで線形に増加し、24 h 以降一定の溶解量を示している。このことから、少なくとも Li 組成が 10 mol% 以下では、24 h 以上でサファイアの溶解量が最大になり、それぞれ Li 組成が小さい順に 0.05 g、0.27 g 及び 0.53 g (Li 濃度: 1 mol%、5 mol% 及び 10 mol%) となった。24 h 以上溶解時間を延ばしても溶解量が一定で変化しないことから、900°C の Ga-Na-Li 融液にサファイアが飽和していると考えられ、上述のサファイア溶解量からサファイア溶解度を算出すると、Li 組成が小さい順に溶解度が 2%、10% 及び 20% となる。サファイア溶解度の算出には、以下の式を用いた。

$$\text{サファイア溶解度}[\%] = \frac{\text{サファイア溶解量(実験前後のサファイア質量減少量)}[\text{g}]}{\text{サファイアを溶解させた Na-Ga-Li 融液の質量}[\text{g}]} \times 100$$

Table 3.1 The conditions of dissolving sapphire in the Na-Ga-Li flux

Temperature [°C]	N ₂ pressure [MPa]	Dissolution period [h]	Li content [mol%]	Ga:Na [mol%]	Crucible
900	4.0	12-72	5	18:82	Y ₂ O ₃

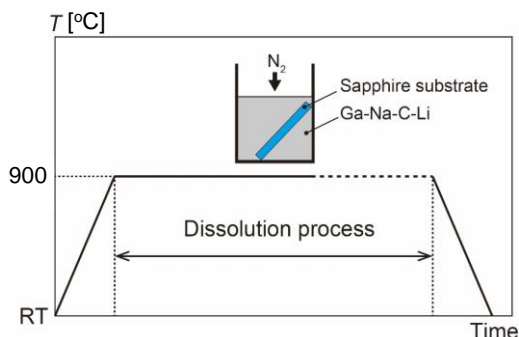


Fig. 3.2 The experimental processes and schematic drawings of the experimental setup for the investigation of the amount of dissolved sapphire in Ga-Na-C-Li flux.

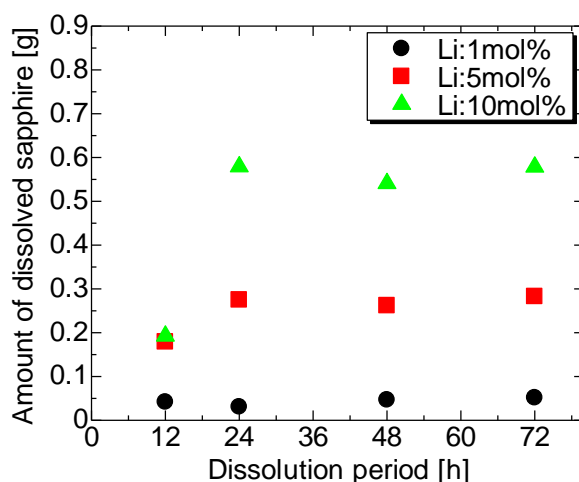


Fig. 3.3 The amount of the sapphire substrate dissolved in the Ga-Na Li-C solution with Li contents of 1 (solid circle), 5 (solid squares) and 10 (solid triangles) mol% as a function of the dissolution period.

3.2.2 サファイア溶解量と Li 添加量及び C 添加量の関係

次に、サファイア溶解量と Li 添加量の関係について調査を行った。実験条件を Table 3.2 に示す。3.2.1 節で、サファイアの溶解量が飽和する条件である溶解温度 900°C、溶解時間 48 h の条件下で実験を行った。添加した Li 重量は 0.006 g、0.03 g 及び 0.06 g 程度であり、本重量は Ga-Na 融液に対して、それぞれ 1 mol%、5 mol%及び 10 mol%に相当する。実験結果を Fig. 3.4 に示す。添加した Li 重量が 0.006 g、0.03 g 及び 0.06 g のとき、サファイア溶解量は 0.05 g、0.27 g 及び 0.53 g であった。サファイア溶解量は測定結果の平均値を示している。Fig. 3.4 のように、サファイア溶解量は Li 添加量に依存しており、ほぼ線形に増加している。このことから、サファイアの溶解量は、溶液に対してサファイアが飽和するまで十分溶解すると、Li 添加量で決まると考えられ、溶解したいサファイア質量は添加する Li 重量で制御が可能である。Fig. 3.4 の結果から最小二乗法により線形近似を行うと、添加する Li 重量のおよそ 8.4 倍のサファイア重量が溶解可能であることが分かった(溶解温度 900°C、溶解時間 48 h の条件下)。

Table 3.2 Conditions of dissolving sapphire in the Na-Ga-Li flux

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Dissolution period [h]	Li content [g]	Ga:Na	Crusible
900	4.0	48	0.003-0.06	18:82	Y ₂ O ₃

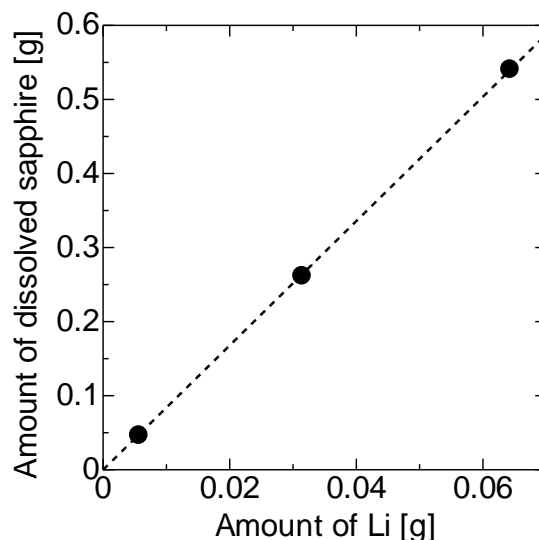


Fig. 3.4 The amount of sapphire dissolved in the Ga-Na-Li flux as a function of Li content. The amount of dissolved sapphire increased linearly with the amount of Li in the Ga-Na flux. The dashed line was fitted to the experimental plot by least square method.

次に、サファイア溶解量に対する炭素 (C) の影響について調査を行った。C は、Na フラックス法において、多結晶抑制及び LPE 成長量の向上効果が報告されており、一般的な育成の添加物として用いられる^{4,5}。第4章及び第5章の結晶育成においても添加物として用いている。Table 3.3 に実験条件を示す。C を 0.5 mol% 添加した Ga-Na-C-Li 融液と C 無添加の Ga-Na-Li 融液にサファイアを溶解させ、溶解量を見積もった。Fig. 3.5 に Ga-Na-C-Li 融液と Ga-Na-Li 融液におけるサファイア溶解量の Li 添加量依存性を示す。Fig. 3.5 のように、Ga-Na-C-Li 融液においても Ga-Na-Li 融液と同様 Li 添加量の増加と共にサファイア溶解量が増加しており、サファイア溶解量の値は C の有無で大きく変わらないことが明らかになった。

Table 3.3 Dissolution condition

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Dissolution period [h]	Li content [g]	C [mol%]	Ga:Na	Crucible
900	4.0	48	0.003-0.06	0 or 0.5	18:82	Y ₂ O ₃

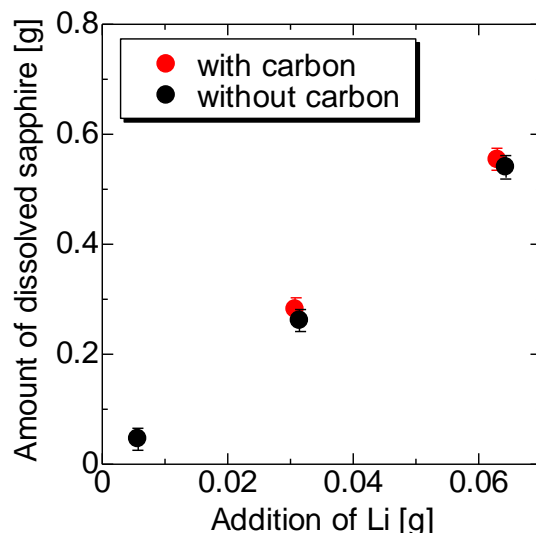


Fig. 3.5 The amount of sapphire dissolved in the Ga-Na-Li flux or the Ga-Na-Li-C flux as a function of Li content. The amount of dissolved sapphire increased linearly with the amount of Li in the flux regardless of C addition.

3.2.3 サファイア溶解量と溶解温度の関係

次に、サファイア溶解量と溶解温度の関係を調査した。実験条件を Table 3.4 に示す。Fig. 3.6 に実験結果を示す。Li 組成 1 mol%におけるサファイア溶解量は、温度に依存せず一定の値を示し、0.05 g であった。一方、Li 組成 5 mol%におけるサファイア溶解量は 840°C、870°C及び900°Cでそれぞれ 0.14 g、0.25 g 及び 0.26 g であり、温度が高いほど増加していた。また、Li 組成 10 mol%におけるサファイア溶解量は 840°C、870°C及び 900°Cでそれぞれ 0.27 g、0.47 g 及び 0.54 g であり、Li 組成 5 mol%と同様に、温度が高いほど増加していた。840°C 及び 870°Cにおいて溶解量が減少しているのは、①温度が低下したことによって、サファイアの溶解速度が低下し、本実験条件（溶解時間 48 h）では反応しきっていない（飽和していない）または、②温度によって Li とサファイアの反応比が変化したためであると考えられる。サファイアの溶解速度の詳細な考察に関しては、3.2.5 節で行う。①飽和していない場合、溶解時間を延ばすことで、840°Cや 870°Cでも 900°C同様の溶解量が得られる可能性はある。しかしながら、実際に GaN 結晶を成長させた後、サファイア溶解を行う際、高温での溶解が GaN 結晶に悪影響を与えないのであれば、溶解させる時間が短い方が望ましいと考えられる。また、高温での溶解が GaN 結晶に与える影響としては、メルトバック（未飽和状態になることによる GaN 結晶の溶解）が考えられるが、GaN の溶解に関する詳細は、3.3 節にて述べる。次に、②溶解時間 48 h で飽和していた場合、サファイアの溶解量は、Li 添加量だけでなく溶解温度にも依存することになる。その場合、溶解温度が変わることによって、Li とサファイアの反応比が変化することになる。温度によって Li とサファイアの反応比が変化することは、他の文献と本研究における反応比の違いから示唆されており、詳細

は 3.2.4 節でサファイアと Li の反応式を明らかにしたのちに議論する。

Table 3.4 Conditions of dissolving sapphire in the Ga-Na-Li flux

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Dissolution period [h]	Li content [mol%]	Ga:Na	Crucible
840-900	4.0	48	1-10	18:82	Y ₂ O ₃

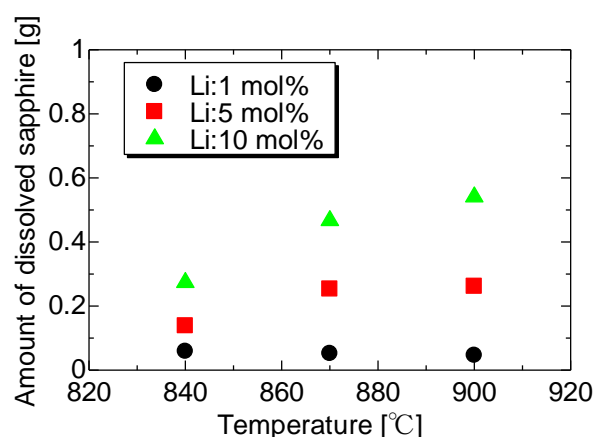


Fig. 3.6 The amount of the sapphire substrate dissolved in the Ga-Na-Li solution with Li contents of 1 (solid circle), 5 (solid squares) and 10 (solid triangles) mol% as a function of the dissolution temperature.

3.2.4 サファイア溶解により生成する物質の分析

サファイアと Li の反応について調査を行うために、サファイアを溶解させた際に、析出する物質の分析を行った。Fig. 3.7 にサファイア溶解実験前後の坩堝及びサファイア基板の様子を示す模式図と実験後に坩堝内に残っていた黑色物の光学写真を示す。Fig. 3.7 に示すように、この黑色物はサファイア溶解実験後のサファイア表面付着していた。この黑色物はもろく、塩酸または水に長時間浸漬させることで、サファイアから容易に剥がれ、薄膜状または碎けて粉末状になる。この黑色物を特定するために、薄膜状の物質を回収した後、乳棒、乳鉢を用いて粉末状に加工し、X 線を用いて、粉末 X 線回折 (powder x-ray diffraction) 測定を行った。X 線測定条件を Table 3.5 に、測定結果を Fig. 3.8 に示す。得られたピークから黑色物は γ -LiAlO₂ と Al のピークと一致していることが分かった。このことから、サファイアは Li と反応して γ -LiAlO₂ と Al を生成していることが分かった。LiAlO₂ には結晶構造の異なる、 α -LiAlO₂、 β -LiAlO₂ 及び γ -LiAlO₂ が存在することが報告されている⁶。また、Li とアルミナ (Al₂O₃) の反応は、J. Konys と H. U. Borgstedt によって、次の反応式が報告されている¹。

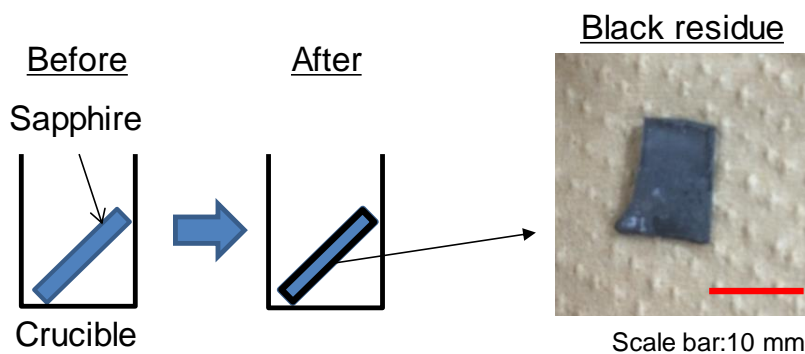
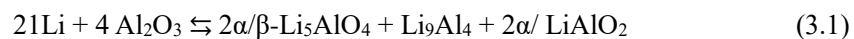


Fig. 3.7 Schematic drawing of sapphire substrate in the crucible before and after the sapphire dissolution experiment and the optical image of a black residue which remained on the surface of sapphire after the sapphire dissolved.

Table 3.5 Measurement conditions

X-ray source	Accelerate voltage [kV]	Accelerate current [mA]
Cu K α	30	40

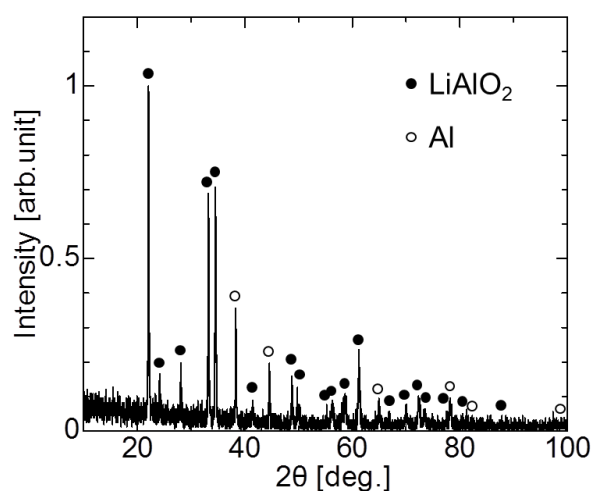


Fig. 3.8 The Powder X-ray diffraction pattern for the black residue which remained in the crucible. Most of the peaks corresponded to γ -LiAlO₂ and some peaks corresponded to Al.

一方、3.2.2 より、反応物であるリチウムとサファイアの反応質量比

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}=8.4 \quad (3.2)$$

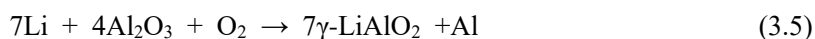
より、モル質量 (Li: 6.94 g/mol、Al: 26.982、O: 15.999) ⁷を用いて計算すると、モル比

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li} = 0.5717 \quad (3.3)$$

となる。この値から Li:Al₂O₃ のモル比を整数で表すと、

$$\text{Li}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 7:4 \text{ mol\%} (\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li} = 0.5714) \quad (3.4)$$

となる。また、Fig. 3.7 の生成物を考慮すると、次の反応式が導ける。



当該反応式は、本研究で起こっている化学反応だと考えられる。しかしながら、先行研究において報告されている反応式 (3.1) と比較すると、反応物の反応比及び生成物が異なっているが、これは 式 (3.1) と式 (3.5) で反応の条件が異なっていることに起因していると考えられる。式 (3.1) は温度~800 K での反応でありアルミナとリチウムの反応であるが、本研究の式 (3.5) は 1173 K であり、サファイア、リチウム、ガリウム、ナトリウムの反応である。まず、温度条件によって、Li とアルミナの反応比が変わっている可能性があり、式 (3.1) 及び式 (3.5) より温度が高いほど、Al₂O₃/Li 比が大きくなっているため、同じ質量の Li あたりに反応する Al₂O₃ の質量が多いと考えられる。この結果は、Fig. 3.5 の温度と Li 溶解量の関係と一致するので、起こりうると考えられる。また、酸化ナトリウムがサファイアと反応するという報告もあり、式 (3.5) ではこの反応が混在しているため式 (3.1) より式 (3.5) 式の方が同じ Li あたりに反応する Al₂O₃ の量が多い可能性も考えられるが、Li とサファイアの反応と比較すると、酸化ナトリウムとサファイアは反応しにくいと報告されていることから、影響は少ないと考えられる^{1,8}。加えて、式 (3.1) で生成物として生じている Li₉Al₄ は高温の Ga-Na 融液中にて生成しているとは考えにくいので、式 (3.5) では Li₉Al₄ の Li がさらにサファイアと反応し Al₂O₃/Li 比が大きくなっている可能性がある。その結果として、式 (3.5) では余った Al が検出されていると考えられる。また、式 (3.1) の α-LiAlO₂ は γ-LiAlO₂ より熱の安定性が低く 700°C (973 K) 以上で α-LiAlO₂ から γ-LiAlO₂ に遷移すると報告されているので、反応温度の高い (900°C) 式 (3.5) では検出されなかったと考えられる⁹。これらを考慮すると、反応させる温度帯及び反応物で、Li と Al₂O₃ の反応比及び生成物が変わったのではないかと推察される。また、式 (3.5) の反応が正しかつ

た場合、Li を添加することで、酸素ゲッタリング効果を得られる可能性があり、当該現象が Na フラックス成長において Li 添加時に結晶を透明化する^{3,10} ことの一因となっている可能性があるが、詳細はわかっていない。(結晶中の酸素濃度と結晶の黒色化に相関があり、酸素濃度が少ないほど結晶が透明であることが知られている^{11,12}。) 現在、Li 添加で結晶が透明化する実験系にはアルミナは使用しておらず、イットリアなどのセラミック坩堝を使用しているため、式 (3.5) の反応とは直接的な関係はないが、Li と他のセラミックスの反応でも式 (3.5) 同様酸素ゲッタリング効果が存在するかもしれない。

3.2.5 サファイア溶解速度に関する考察

サファイアの溶解速度に関して考察する。Fig. 3.9 に Fig. 3.3 に 3 つのプロットを追加した溶解時間とサファイア溶解量の関係を示す。Fig. 3.3 は溶解温度 900°Cで行っており、追加したプロットは、①溶解温度 870°Cかつ Li 添加量 10 mol%、②溶解温度 840°Cかつ Li 添加量 10 mol%及び③溶解温度 840°Cかつ Li 添加量 5 mol%の 3 点である。まず、3.2.1 節で示したように、900°Cにおいて、飽和していると考えられるサファイア溶解質量は各 Li 濃度において、0.05 g、0.27 g 及び 0.53 g (Li 濃度: 1 mol%、5 mol%及び 10 mol%) である。それぞれの値で横軸に平行な線を引くと Fig. 3.9 のようになる。緑、赤、黒の破線がそれぞれ Li 濃度 1 mol%、5 mol%及び 10 mol%に対応している。時間によらず溶解速度が一定と仮定すると、900°Cにおける溶解速度は、おおそ橙色の破線の傾きと推定できる。当該破線は溶解温度 900°C、溶解時間 12 h において、Li 濃度 1 mol%では飽和しているが、Li 濃度 5 mol%及び 10 mol%では飽和しておらず、溶解温度 900°C、溶解時間 24 h 付近ではすべての Li 濃度において飽和していることを考慮した予測線である。次に、溶解温度 870°Cについて考える。溶解温度 870°Cで Li 濃度 1 mol%及び 5 mol%のときのサファイア溶解量は、溶解温度 900°Cで Li 濃度 1 mol%及び 5 mol%のときのサファイア溶解量とほとんど変わらないことから、飽和していると考えられる。一方、溶解温度 870°Cで Li 濃度 10 mol%のときは飽和していない。そこで、溶解温度 870°Cかつ Li 濃度 10 mol%のときのサファイア溶解量をプロットし、原点及び当該点付近を通ると考えると、溶解温度 870°Cでは、Fig. 3.9 に示すような橙色の破線となり、溶解温度 900°Cよりも傾きが小さくなる。最後に、溶解温度 840°Cについて考える。溶解温度 840°Cかつ Li 濃度 1 mol%のときは飽和しており、溶解温度 840°Cかつ Li 濃度 5 mol%及び 10 mol%のときは飽和していないと考えられる。そこで、溶解温度 840°Cかつ Li 濃度 5 mol%及び 10 mol%のときのサファイア溶解量をプロットし、原点及び当該 2 点付近を通ると考えると、溶解温度 840°Cでは、Fig. 3.9 に示すような橙色の破線となり、溶解温度 900°C及び 870°Cよりも傾きが小さくなる。よって、溶解温度が低下することによって、溶解速度が減少していることが示唆されるが、溶解温度 840°Cにおいて、飽和していない 2 点 (Li 濃度 5 mol%及び 10 mol%) が誤差の範囲を超えて大きく異なっている。これは、溶解速度は溶解温度に依存するが、Li 濃度にも依存している可能性を示唆している。

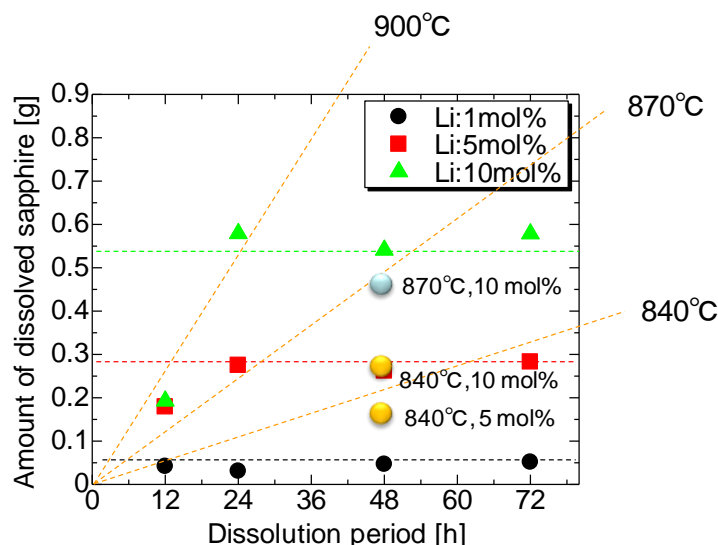


Fig. 3.9 The following three plots added in Fig. 3.3: The amount of the sapphire substrate dissolved in the Ga-Na-Li solution with Li contents of 5 and 10 mol% at 840°C, with Li content of 10 mol% at 870°C. (Fig. 3.3 The amount of the sapphire substrate dissolved in the Ga-Na Li-C solution with Li contents of 1 (solid circle), 5 (solid squares) and 10 (solid triangles) mol% as a function of the dissolution period.)

3.3 Ga-Na-Li 融液に対する GaN の溶解

前節では、Ga-Na-Li 融液に対するサファイア溶解量に関して調査を行った。結果として、Ga-Na 融液に Li を添加することで、十分なサファイア溶解量が得られることが明らかになったが、Ga-Na 融液に Li を添加すると、GaN の溶解度が上昇することが報告されており、Ga-Na-Li 融液はサファイアだけでなく GaN も溶解させてしまう可能性がある³。Fig. 3.10 に Na フラックス法における (a) Ga-Na 融液に対する GaN 溶解度曲線と窒素溶解度と圧力 の関係及び (b) Ga-Na-Li 融液に対する GaN 溶解度曲線と溶解度と圧力 の関係を示す。第 2 章で示したように、Na フラックス法では、Ga-Na 融液に対する GaN の溶解度を窒素溶解量が超えることで、過飽和となり GaN 結晶が成長する。すなわち、Fig. 3.10 (a) のように温度 T_2 、窒素圧力 P_2 のとき、赤色の両矢印が示す部分が GaN の溶解度に対して超過している窒素溶解量となり、この駆動力によって GaN は成長する。しかしながら、Ga-Na 融液に Li を添加すると、融液に対する GaN の溶解度が Fig. 3.10 (b) の赤色の曲線で示すように、上昇する。これによって、青色の両矢印で示すように、窒素溶解量を GaN の溶解度が超過してしまうと、GaN にとって融液が未飽和となるので GaN が溶解してしまう。この現象を抑制するためには、Ga-Na-Li 融液中の窒素溶解量を上昇させることが有効である。そこで、本節では Ga-Na-Li 融液中に様々な量の窒素を溶解させた融液を準備し、各融液に対して GaN の溶解量を調査した。

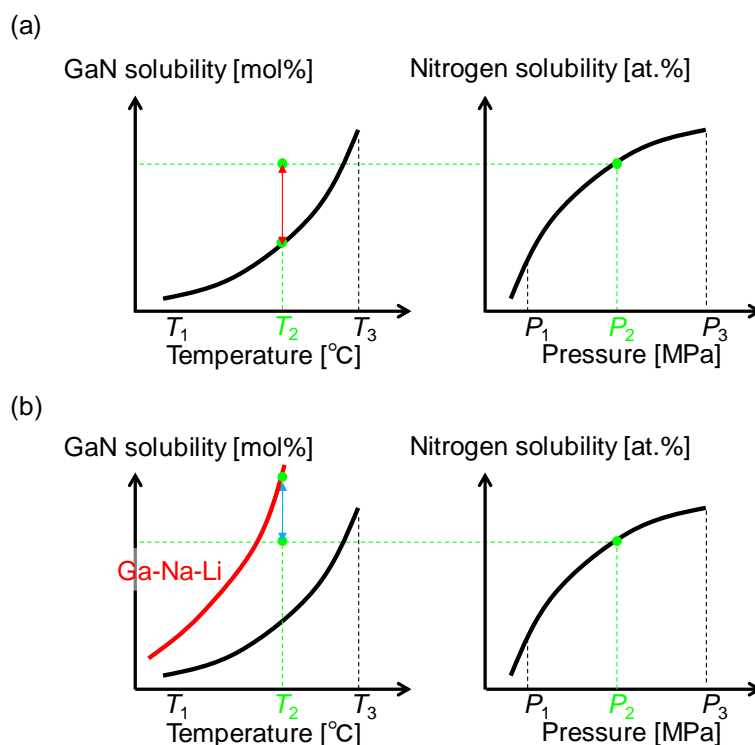


Fig. 3.10 GaN solubility as a function of temperature and Nitrogen solubility as a function of nitrogen pressure in (a) a Ga-Na flux and (b) a Ga-Na-Li flux. Red double-handed arrow in (a) shows the amount of supersaturated nitrogen in the Ga-Na flux when temperature and pressure are held at T_2 and P_2 . Blue double-handed arrow in (b) shows the amount of the lack nitrogen from saturated condition in the Ga-Na flux when temperature and pressure are held at T_2 and P_2 .

Fig. 3.11 に窒素加圧時間と融液中の窒素溶解量の関係を示す。図のように、加圧時間に対して溶液中の窒素溶解量が増加することが報告されている¹³。本研究では、加圧時間を変更して、間接的に窒素溶解量を制御し、各窒素溶解量の融液に対する GaN の溶解量を調査した。

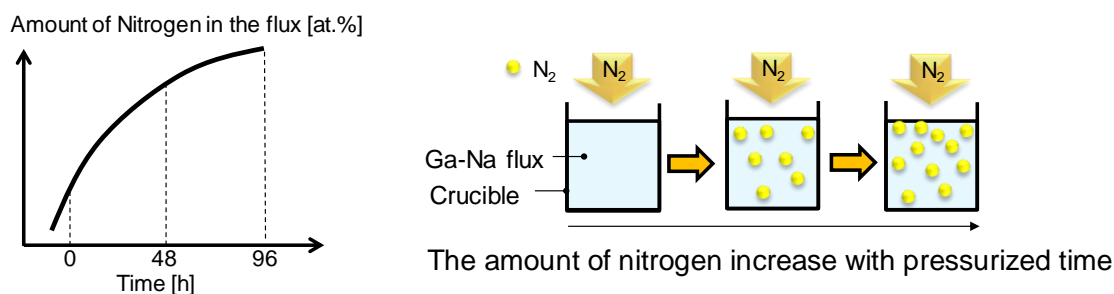


Fig. 3.11 Schematic illustration of the amount of nitrogen in the flux as a function of pressurized time¹³. The amount of nitrogen increase with pressurized time.

実験条件を Table 3.6 に示す。Fig. 3.12 に実験プロセスを示す。Ga、Na、C 及び Li を坩堝に充填し、溶解させる結晶は Fig. 3.12 に示すように、坩堝の上部で保持し、900°Cまで昇温した。昇温後、4 MPa の窒素を加圧した。溶液に対する窒素加圧時間は、坩堝の上に結晶を保持する時間 (Holding period) で制御した。保持時間は 0 h、24 h 及び 96 h の 3 条件で行った。保持時間が長くなるほど、加圧時間が長くなるので、溶液中の窒素溶解量は多くなる。各保持時間後、結晶を Ga-Na-C-Li 融液に浸漬させ、溶解した。溶解温度は、前節でサファイアが最も溶解した 900°Cとし、溶解時間は 900°Cでサファイア溶解量が飽和する 48 h とした。Li 添加量は、0.006 g、0.03 g 及び 0.06 g とし、C は 0.5 mol%とした。また、本実験の主たる目的は GaN の溶解量の調査であるが、同条件下におけるサファイアの溶解量も調査した。

Table 3.6 Dissolution conditions

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Dissolution period [h]	Ga:Na	Li content [g]	C [mol%]	Holding period [h]	Crucible
900	4.0	48	18:82	0.006-0.06	0.5	0-96	Y ₂ O ₃

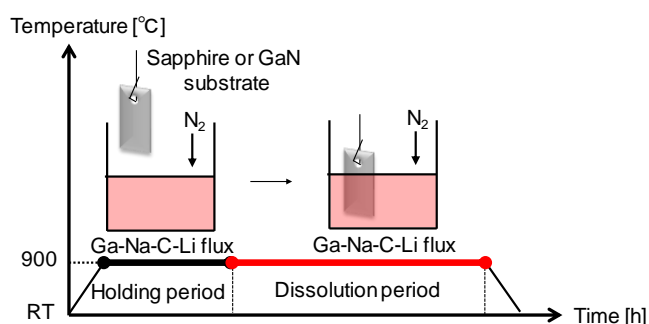


Fig. 3.12 The experimental processes and schematic drawings of the experimental setup for the investigation of the amount of dissolved GaN and sapphire under various flux concentrations.

各保持時間における Li 添加量と GaN の溶解量の関係を Fig. 3.13 に示す。黒丸、赤三角及び橙四角がそれぞれ保持時間 0 h、24 h 及び 96 h の結果を示す。図のように、すべての保持時間において、GaN の溶解量は Li 添加量が増加するにつれて増加していた。しかしながら、保持時間が長くなると、GaN の溶解量は減少する傾向にあり、保持時間 96 h では溶解量 0.06 g と極めて少なかった。これは、保持時間を十分長くすることで、融液内の窒素溶解量が増加し、GaN の溶解度付近まで近づいたことによって、GaN の溶解が抑制されたと考えられる。

次に、各保持時間における Li 添加量とサファイアの溶解量の関係を Fig. 3.14 に示す。黒

丸及び赤三角がそれぞれ保持時間 0 h 及び 24 h の結果を示す。図のように、いずれの保持時間においてもサファイアの溶解量は Li 添加量が増加するにつれて線形に増加しており、保持時間に関わらず Li 添加量にのみ依存していることが分かった。

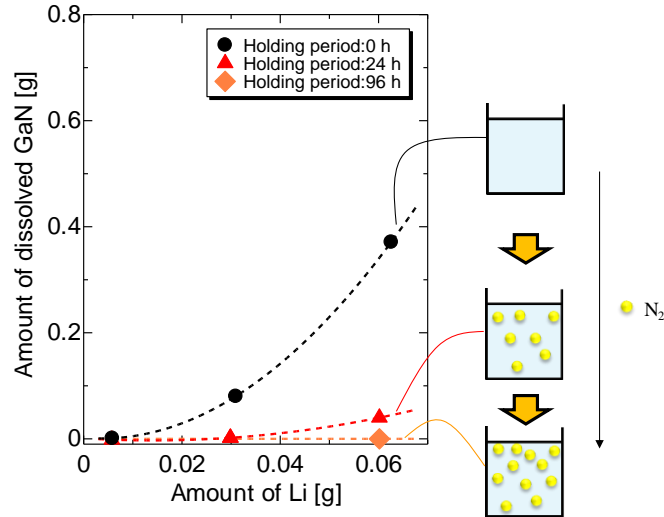


Fig. 3.13 The amount of dissolved GaN substrates under each holding period (0 h: black solid circles, 24 h: red solid triangles and 96 h: orange solid diamond). Illustration on the right shows the amount of nitrogen in each flux. The dashed line was fitted to experimental data. Although the amount of dissolved GaN increased with the amount of Li in any holding period, increasing the holding time tended to decrease the amount of dissolved GaN.

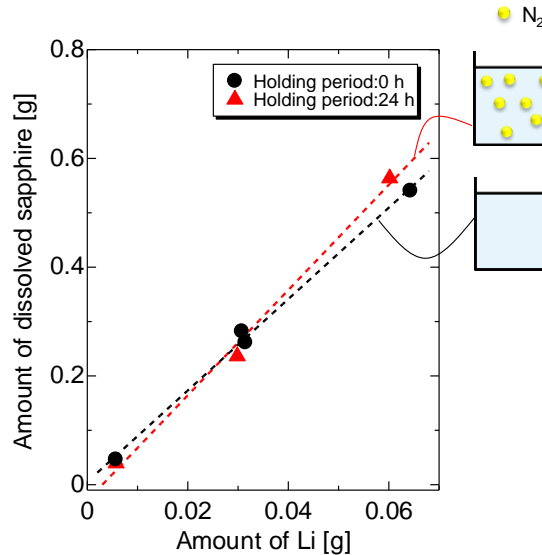


Fig. 3.14 The amount of dissolved GaN substrates under each holding period (0 h: black solid circles and 24 h: red solid triangles). Illustrations on the right shows the amount of nitrogen in each flux. The dashed line was fitted to experimental data by least square method. The amount of dissolved sapphire increased with the amount of Li, irrespective of the holding period.

第3章 Li 添加融液における GaN 及びサファイアの溶解

Ga-Na-C-Li 融液に対するサファイアの溶解量は、Li 添加量、溶解温度及び溶解時間に影響を受けるが、保持時間すなわち融液中の窒素溶解量には影響されない。これは、サファイアと Li の反応が 3.2.4 節で示したような直接反応であるからだと考えられる。一方、Ga-Na-C-Li 融液に対する GaN の溶解量は、Li 添加量、溶解温度及び溶解時間に加え、融液中の窒素溶解量にも影響を受ける。これには下記の 2 つの可能性がある。まず、1 つ目は、GaN と Li の反応が、直接的な反応というよりは窒素を介した間接的な反応である場合である。上述したように、Na フラックス法では、GaN が成長するか溶解するかは、融液に対する GaN の溶解度と窒素溶解量のバランスで決まる。そのため、Li を添加することで、GaN の溶解度が上昇し、加圧時間が短く十分な窒素が溶解していない状態だと、GaN の溶解度に対して窒素溶解量が不足しているので、GaN が溶解してしまう。しかしながら、加圧時間を長くし十分な窒素が溶解している状態になると GaN の溶解度に窒素溶解量が近づくので、GaN の溶解が抑制できたと考えられる。すなわち、直接 GaN と Li が反応しない際は、



の反応が起こっているため、窒素の量を増やすことで、平衡を左に遷移させ、GaN の溶解を抑制していると考えられる。2 つ目は GaN と Li が直接反応する場合である。直接反応する場合は、



の反応が起こっていると考えられるが、下記の反応も同時に起こっていると考えられる。



すなわち、Li と GaN が直接反応する場合であっても、窒素溶解量を増加させることで、式 (3.8) の平衡が左へ傾き、それに伴い式 (3.7) の平衡も左へ傾くので、結果として GaN の溶解を抑制できると考えられる。以上のことから、GaN の溶解反応には、いずれの場合でも窒素が関係しているが、サファイアの溶解反応には窒素が関係していないので、GaN の溶解は窒素に影響を受けるが、サファイアの溶解反応は窒素の影響を受けないと考えられる。すなわち、窒素溶解量というパラメータは、サファイアの溶解反応と独立したものであるので、GaN が溶解しないぐらい十分に窒素を溶解させておくことで、GaN を溶解させることなく選択的にサファイアを溶解させることが可能である。

3.4 まとめ

本章では、第4章及び第5章で行うサファイア溶解法の基礎検討として、Ga-Na-C-Li 融液に対するサファイア及び GaN の溶解量を定める因子の調査を行った。サファイア溶解量は、溶解時間、溶解温度及び Li 添加量によって決まり、溶解温度が高いほど、溶解速度が速くなる、または溶解量が増加することが分かった。また、900°Cでサファイアの溶解を飽和させると、サファイア溶解質量は、Li 添加質量の 8.4 倍となることが分かった。以上のことから、サファイアの溶解は、できる限り高温（900°C）で反応が飽和する時間（24 h）で行い、溶解したい量に応じて、Li 添加量を制御することが望ましいと考えられる。一方、GaN の溶解量は、溶解時間、溶解温度及び Li 添加量に加えて、融液中の窒素溶解量にも依存する。溶解時間、溶解温度及び Li 添加量のいずれにも左右されるが、窒素溶解量を増加させることで、GaN の溶解を抑制することが可能である。窒素溶解量がサファイアの溶解には寄与せず、GaN の溶解にのみ寄与するのは、溶解反応機構の違いに由来すると考えられる。これによって、サファイアの溶解量を減少させることなく、独立して GaN の溶解を抑制することが可能となる。すなわち、溶液中の窒素溶解量を GaN が溶解しないくらい十分に増加させた溶液中でサファイアを溶解させることで、サファイアのみを選択的に溶解可能であると考えられる。

参考文献

1. Konys, J. & Borgstedt, H. U. The product of the reaction of alumina with lithium metal. *J. Nucl. Mater.* **131**, 158–161 (1985).
2. Yamada, T. *et al.* Crack-free GaN substrates grown by the Na-flux method with a sapphire dissolution technique. *Appl. Phys. Express* **9**, 071002 (2016).
3. Morishita, M. *et al.* Promoted nitrogen dissolution due to the addition of Li or Ca to Ga-Na melt; Some effects of additives on the growth of GaN single crystals using the sodium flux method. *J. Cryst. Growth* **284**, 91–99 (2005).
4. Kawamura, T. *et al.* First-principles investigation of the GaN growth process in carbon-added Na-flux method. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **252**, 1084–1088 (2015).
5. Kawamura, F. *et al.* Effect of carbon additive on increases in the growth rate of 2 in GaN single crystals in the Na flux method. *J. Cryst. Growth* **310**, 3946–3949 (2008).
6. Dronskowski, R. Reactivity and acidity of Li in lithium aluminum oxide (LiAlO₂) phases. *Inorg. Chem.* **32**, 1–9 (1993).
7. Wieser, M. E. & Coplen, T. B. Atomic weights of the elements 2009 (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* **83**, 359–396 (2011).
8. Jung, J., Reck, A. & Ziegler, R. The compatibility of alumina ceramics with liquid sodium. *J. Nucl. Mater.* **119**, 339–350 (1983).
9. Isupov, V. P., Trukhina, Y. E., Eremina, N. V., Bulina, N. V. & Borodulina, I. A. Mechanochemical synthesis of fine-particle γ -LiAlO₂. *Inorg. Mater.* **52**, 1189–1197 (2016).
10. Konishi, Y. *et al.* Growth of Prismatic GaN Single Crystals with High Transparency on Small GaN Seed Crystals by Ca–Li-Added Na Flux Method. *Appl. Phys. Express* **5**, 025503 (2012).
11. Imanishi, M. *et al.* Homoepitaxial Hydride Vapor Phase Epitaxy Growth on GaN Wafers Manufactured by the Na-Flux Method. *Cryst. Growth Des.* **17**, 3806–3811 (2017).
12. Abo Alreesh, M. *et al.* Investigation of oxygen and other impurities and their effect on the transparency of a Na flux grown GaN crystal. *J. Cryst. Growth* **508**, 50–57 (2019).
13. Tandryo, R., Murakami, K., Kitamura, T., Imanishi, M. & Mori, Y. Monitoring of Ga-Na melt electrical resistance and its correlation with crystal growth on the Na Flux method. *Appl. Phys. Express* **12**, 065502 (2019).

第4章 Na フラックスサファイア溶解法を用いた自立 GaN 結晶の作製

4.1 はじめに

本章では、サファイア溶解法を用いた自立 GaN 結晶作製技術に関して報告する。第1章及び第2章でも述べたように、本手法は、従来までの自立化させる手法と異なり、冷却前に熱応力の発生原因であるサファイアを溶解させるので、冷却過程で GaN とサファイアの間に発生する熱応力を完全に抑制し、自立化させることが期待される。本章では、従来法と同様に Ga-Na-C 融液中で、c 面 GaN テンプレート上に LPE 成長させた後、Li を添加することでサファイアを溶解させ、成長させた GaN 結晶の自立化を目指した。(Fig. 4.1) サファイアの溶解は、第3章で得られた溶解温度 900°C の条件を用い、溶解したいサファイア量に応じて Li 添加量を決めた。また、第3章で、サファイアを溶解する際に、Ga-Na-C-Li 融液内の窒素溶解量を増加させることで、GaN 結晶を溶解させることなく選択的にサファイアの溶解が可能であることを示したが、本研究で行うサファイア溶解は、結晶を成長させた後の融液で行うので、十分窒素が溶解しており、意図的に融液中の窒素溶解量を増加させなくても選択的にサファイアの溶解が可能な条件になっていると考えられる。そこで、本研究では、サファイアを溶解して自立 GaN 結晶を作製するとともに、実際にサファイアのみを選択的に溶解できていたかの確認を行う。その後、得られた結晶の結晶性、反り、転位密度、不純物濃度を評価し、従来法のサンプルと比較することで、サファイア溶解法の有用性を議論する。加えて、結晶評価から見てきたサファイア溶解法における新たな課題抽出も行う。

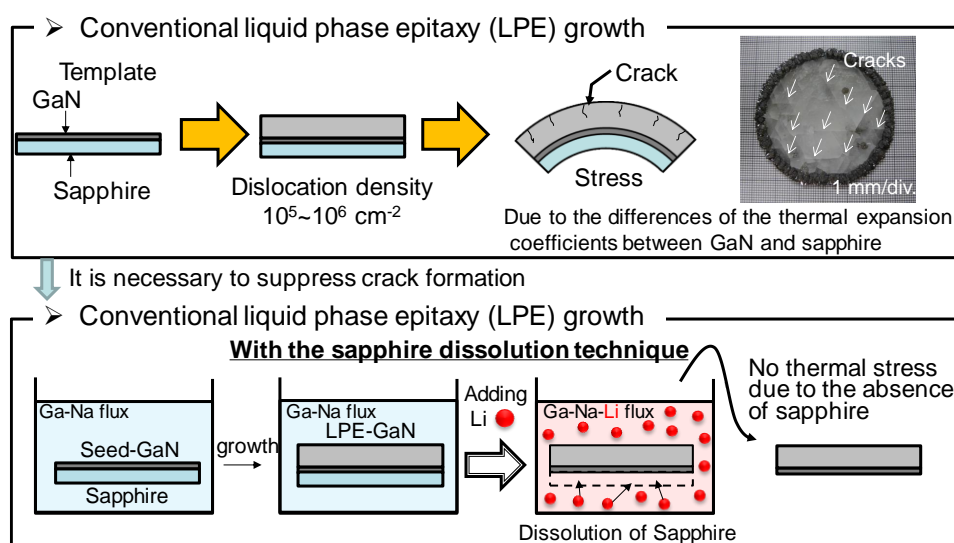


Fig. 4.1 Schematic drawing of the sapphire dissolution process.

4.2 Li 添加による自立 GaN 結晶の作製

本節では、GaN 結晶を成長させ、その後 Li を添加することでサファイアを溶解させ自立 GaN 結晶を作製するという試みを行った。種結晶として 16 mm×12 mm の c 面 GaN テンプレート (GaN on sapphire) を使用した。用いたテンプレートのサファイアの厚さは 430 μm であり、およそ 0.3 g である。実験条件を Table 4.1 に、実験プロセスを Fig. 4.2 に示す。

Table 4.1 Growth conditions

Sample	Seed	Growth temperature [°C]	Growth period [h]	Pressure [MPa]	Li content [mol%]	Ga:Na	crucible
A	c-template	870	72	4.0	5	20:80	YAG
B	c-template	870	72	4.0	0	20:80	YAG

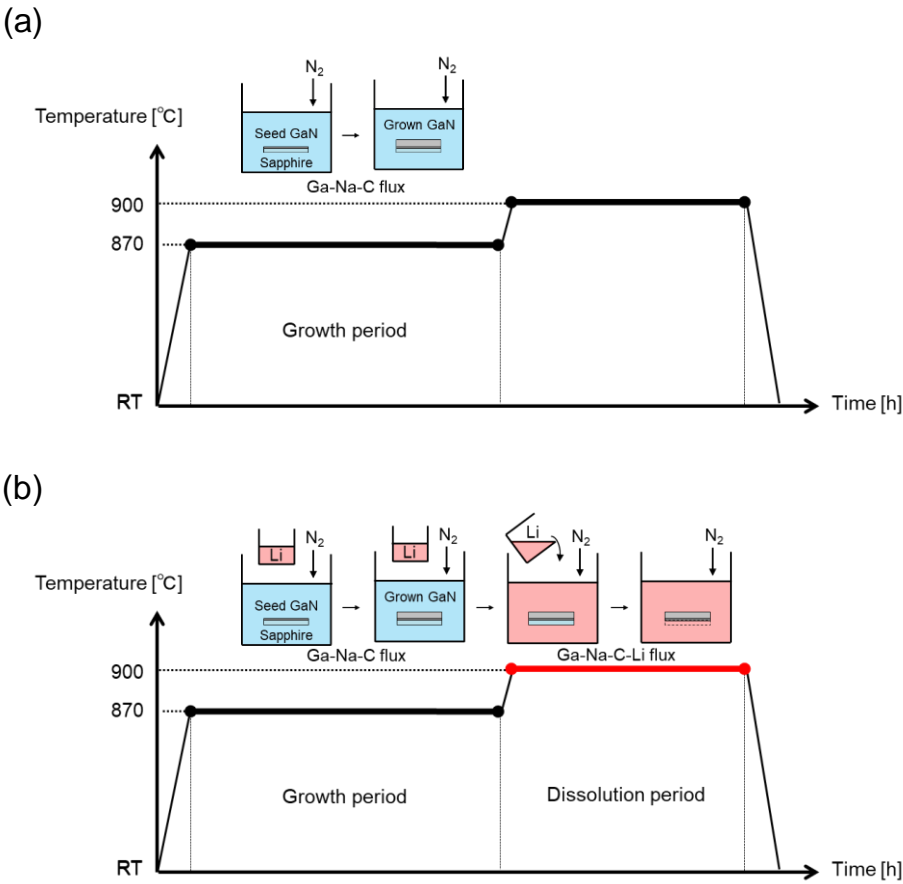


Fig. 4.2 Diagram of the growth temperature profile and schematic drawing of the processes involved in this study: (a) a typical LPE growth process, and (b) process for dissolving sapphire substrate after the LPE growth. In the second process, the dissolution of the sapphire substrate into the solution after growth is induced by adding Li to the growth solution.

Fig. 4.2 に示すように、坩堝内に種結晶、Ga、Na 及び C を充填し、後に添加する Li を育成坩堝の上空で保持した状態で、870°C で 72 h 育成した。その後、保持していた Li を添加し、サファイアの溶解を促進するために、900°C に温度を昇温し、24 h 加熱した。今回は、Li 添加によるサファイア溶解効果を実証するために、Li を添加していない結晶 (sample A) と添加した結晶 (sample B) の 2 つを成長させた。

成長させた結晶の表面及び断面の光学写真を Fig. 4.3 に示す。断面の結晶像より両サンプル共に成長させた GaN 結晶の下にサファイアが存在していることがわかる。また、Fig. 4.3 の表面の結晶像を見ると、結晶表面に多数のクラックが発生していることがわかる。これは、冷却時に GaN とサファイアの熱膨張係数差より発生する応力により GaN 結晶がサファイアに引っ張られ発生したと考えられる。そもそも、結晶成長後に Li を添加したはずの sample B のサファイアも溶解した様子が見られなかったことから、Fig. 4.2 (b) の dissolution period において、融液中に Li が存在しなかったと考えられる。当該原因は、育成中に育成坩堝の上部で保持している Li が保持容器と反応し、別の Li 化合物となっていたためであると考えられる。そこで、保持容器との反応を抑制するために、Li と Ga を保持して Li を添加する試みを行った。

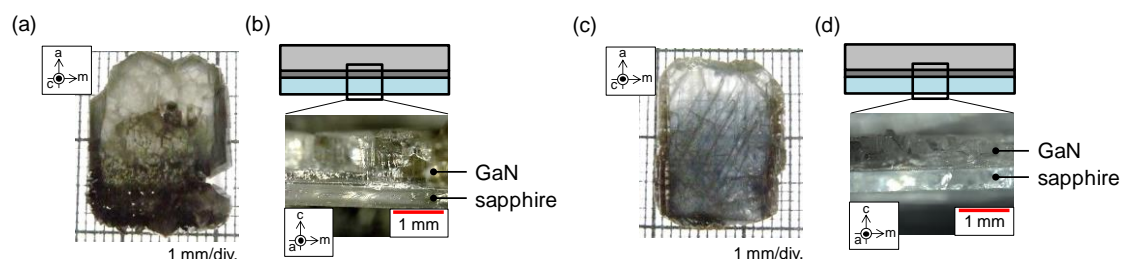


Fig. 4.3 Transmission optical images of the as-grown (a) c-face and (b) cross-sectional surfaces of the GaN crystal grown on a c-GaN template by the process of “Fig. 4.2(a)” (sample A). Transmission optical images of the as-grown (c) c-face and (d) cross-sectional surfaces of the GaN crystal grown on a c-GaN template by the process of “Fig. 4.2(b)” (sample B).

4.3 Ga-Li 添加による自立 GaN 結晶の作製

4.3.1 自立 GaN 結晶

本節では、サファイアを溶解させるための添加物として、Ga-Li を用い、前節と同様 Fig. 4.3 の実験プロセスを用いて実験を行った。実験条件を Table 4.2 に示す。結晶成長後に Li-Ga を添加していない結晶を sample C とし、添加した結晶を sample D とした。成長させた結晶の表面、裏面及び断面の結晶像を Fig. 4.4 に示す。裏面の結晶像 (Fig. 4.4 (b) 及び (f)) 及び断面結晶像 (Fig. 4.4 (c) 及び (g)) を見ると、sample C には GaN の下にサファイアが存在するが、sample D にはサファイアが存在していなかった。また、sample D の-c 面 (N 面) に関して、X 線ロッキングカーブ (XRC) を測定すると GaN のピークのみ検出され、

サファイアのピークは検出されなかった。これらのことから、結晶成長後に Ga-Li を添加しサファイアを溶解させることで、GaN 結晶の自立化に成功した。サファイアを溶解していない sample C には、Fig. 4.4 (d) の模式図に示すように多数のクラックが見られたが、サファイアを溶解させた sample D には、クラックが存在しなかった (Fig. 4.4 (e))。これは、冷却時に GaN とサファイアの熱膨張係数差によってサファイアが GaN を引っ張る前にサファイアが溶解し、成長した GaN 結晶に応力がかからなかったためであると考えられる。sample D は化学機械研磨 (CMP) 後もクラックは観察されず (Fig. 4.4 (h))、極めて透明な結晶が得られた。As-grown の sample D は黒く着色しているように見える (Fig. 4.4 (e)) が、研磨を行い、表面を除去すると、透明な結晶が得られている (Fig. 4.4 (h)) ことから、表面付近のみ着色していたと考えられる。

Table 4.2 Growth conditions

Sample	Seed	Growth temperature [°C]	Growth period [h]	Pressure [MPa]	Dissolution temperature [°C]	Dissolution period [h]	Li content [mol%]	Ga [g]	Ga:Na	crucible
C	c-template	870	200	4.0	900	24	0	0	20:80	YAG
D	c-template	870	72	4.0	900	24	5	2	20:80	YAG

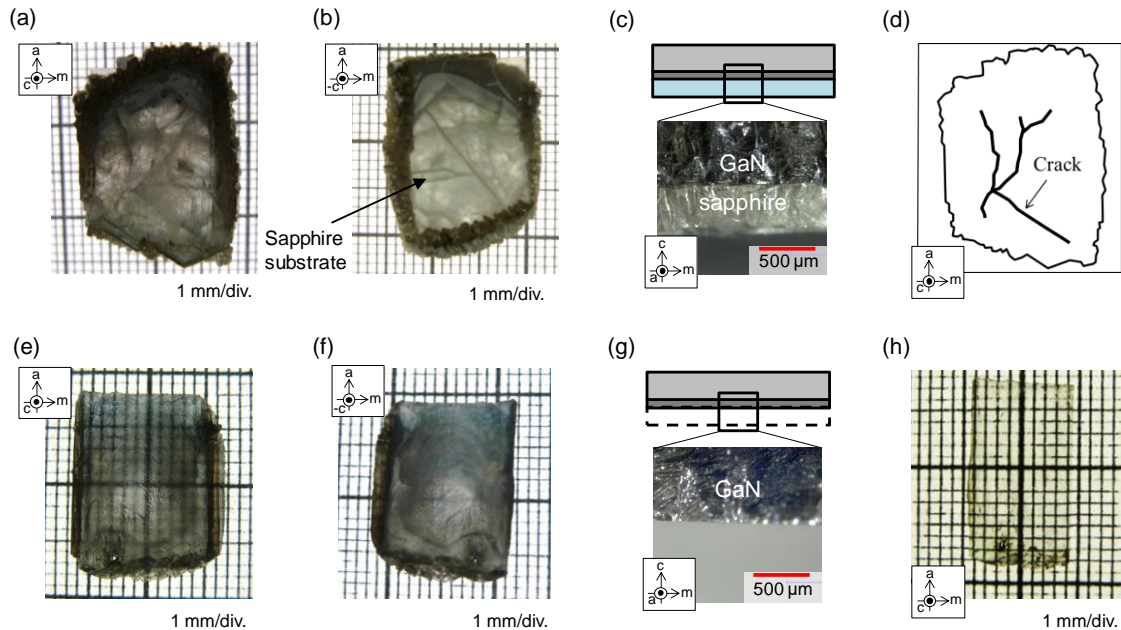


Fig. 4.4 Transmission optical images of the as-grown (a) c-face, (b) back-side and (c) cross-sectional surfaces of the GaN crystal grown on a c-GaN template without sapphire dissolution (sample C). (d) Schematic drawing of the as-grown c-plane surface. Transmission optical images of the as-grown (e) c-face, (f) back-side and (g) cross-sectional surfaces of the GaN crystal grown on a c-GaN template, followed by sapphire dissolution (sample D). (h) Optical image of sample D finished with CMP.

表面付近の着色は成長初期の 3 次元成長部による着色または冷却過程で結晶の周囲にサファイアを溶解した溶解物が析出し着色しているという可能性が考えられる。初期の 3 次元成長は、従来法でも生じている現象であり、不純物を取り込みやすい面で構成されているため、着色している可能性がある。しかしながら、その着色は成長初期の数 10 μm であり研磨などで容易に除去できるので特に問題ではない。当該結晶の成長モードに関しては、のちの断面 CL 評価で説明する。また、溶解物が析出している可能性は、サファイアを溶解しているため、析出する可能性は高いが結晶から容易に剥離するもの (LiAlO_2 及び Al) しか確認されておらず、結晶着色の原因としては考えにくい。また、後述の断面評価においても、GaN 結晶の周囲に通常みられないような析出物は確認できなかったため、今回の着色の原因は成長初期層である可能性が高い。

4.3.2 サファイア溶解結晶の結晶性の評価

結晶性を評価するため、X 線ロッキングカーブ (XRC) 測定を行った。サファイアを溶解させた結晶 (sample D) と従来法により成長させた結晶 (sample C) の 2 結晶を評価した。各結晶に関して a 軸方向に 3 点ずつ測定を行った。sample C の測定結果を Fig. 4.5 (a) に、sample D の測定結果を Fig. 4.5 (b) に示す。図のように sample C では、ピークがスプリットしており、半値幅 (full width at half maximum: FWHM) は 100 arcsec 程度であった。一方、sample D はシングルピークで、半値幅は 50 arcsec 程度であった。sample C におけるピークスプリットは結晶表面に発生しているクラックによって結晶の配向がずれているためであると考えられる。

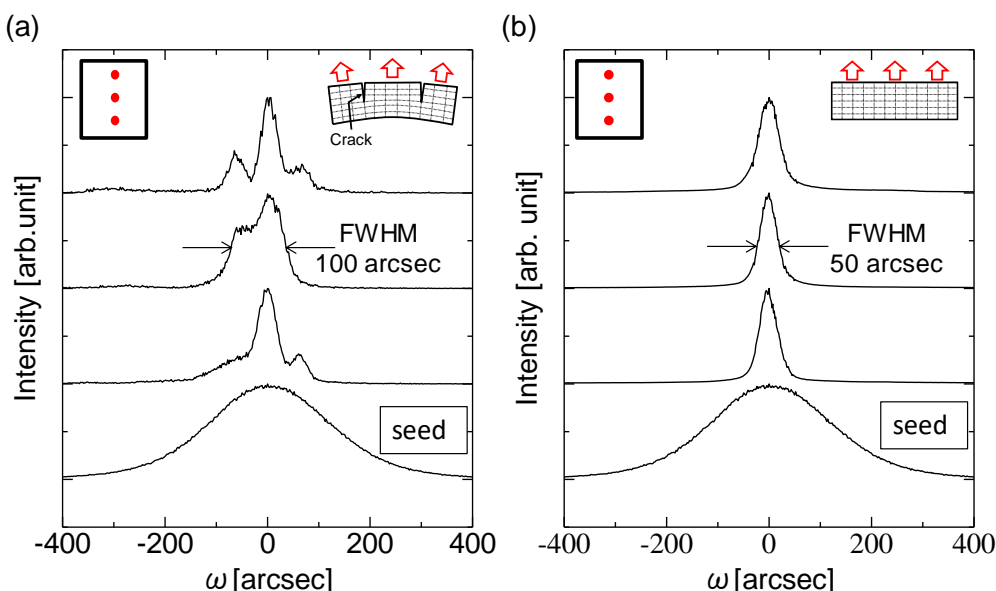


Fig. 4.5 Mapping profiles of 002 GaN XRC of (a) sample C and (b) sample D. Insets show schematic drawings of the slight misorientation of the GaN crystal.

4.3.3 サファイア溶解結晶の反り評価

4.3.1 で得られたサファイア溶解結晶の反りを評価するため、X 線ロッキングカーブ (XRC) 測定を行った。結晶の格子が反っていない場合は、測定位置による XRC のピーク角度の変化はない (Fig. 4.6 (a)) が、結晶が反りを有している場合、測定位置による XRC のピーク角度に違いが生じる (Fig. 4.6 (b))。この原理を利用して結晶格子の反りを評価した。また、Fig. 4.6 (c) に示すように、測定間距離を Δx 、測定間の XRC ピーク角度の差を $\Delta\omega$ 、結晶の曲率半径を R_L とすると、

$$R_L = \Delta x / \Delta\omega \quad (4.1)$$

の式が成り立ち、当該式を用いて、曲率半径の算出を行った。

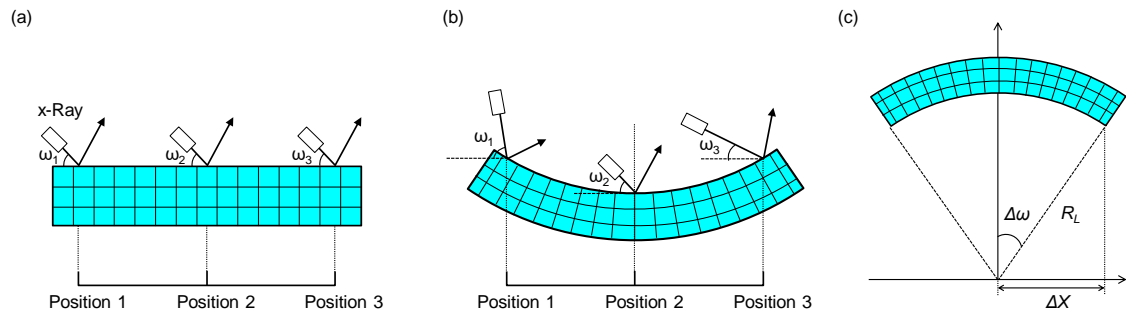


Fig. 4.6 Evaluation method of wafer bowing using X-ray rocking curve. The relationship between XRC peak top angle (ω) and measured position in (a) a flat wafer and (b) a concave bowing wafer. (c) Schematic drawing of the relationship between $\Delta\omega$, Δx and R_L .

Fig. 4.7 に評価サンプルの状態を示す。As-grown 結晶の表面から 200 μm 研磨した後に、裏面 (-c 面) から 40 μm 、70 μm 、140 μm 及び 340 μm の研磨量となるように、研磨を行った。表面から 200 μm 研磨した状態を Condition 1 とし、さらに裏面から 40 μm 、70 μm 、140 μm 及び 340 μm 研磨した状態をそれぞれ Condition 2~5 とした。

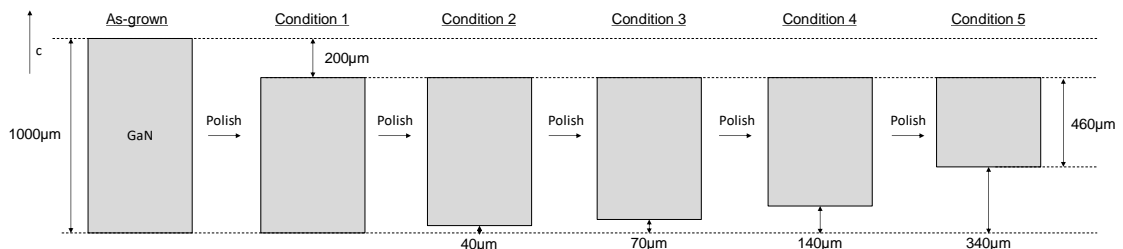


Fig. 4.7 The schematic drawing of sample conditions.

研磨は、研磨時に表面に発生する研磨破壊層が結晶表面に残らないように、研削、ダイヤモンドラップ、CMP の順で行った。結晶表面の研磨破壊層により結晶の反りは変化するが、CMP を用いることで、研磨破壊層を取り除くことが可能であると知られている。

各状態における結晶の測定位置と結晶中心からの XRC ピーク角度シフト量 ($\Delta\omega$) の関係を Fig. 4.8 に示す。測定は、a 軸方向の測定を c 面側 (Fig. 4.8 (a)) 及び -c 面側 (Fig. 4.8 (b)) の 2 か所、m 軸方向の測定を c 面側 (Fig. 4.9 (a)) 及び -c 面側 (Fig. 4.9 (b)) の 2 か所の計 4 か所で行った。各グラフの横軸に測定位置、縦軸に結晶中心からの XRC ピーク角度シフト量を示しているの、グラフの傾きの絶対値が大きいほど、結晶の反りが大きくなることを示す。

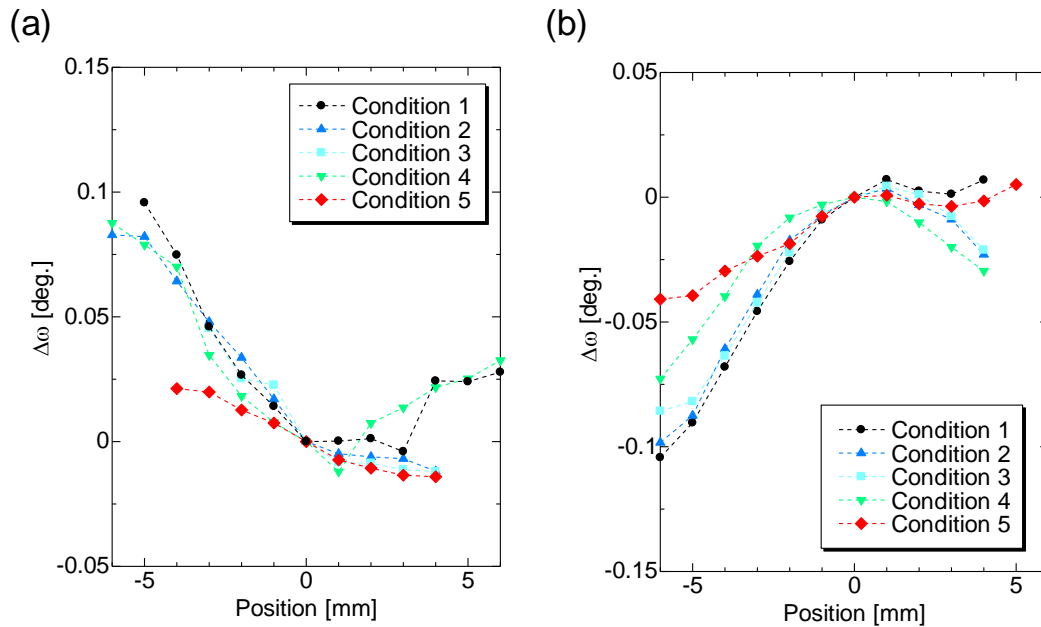


Fig. 4.8 Mapping of XRC peak top angle shift (ω) against the measured position with the incident X-ray directions parallel to the a-direction of the GaN crystal grown with sapphire dissolution technique (sample D) in each thickness condition. The crystal was measured on (a) front side surface and (b) backside surface.

Fig. 4.8 (a) のように、a 軸方向では、測定位置に対して、結晶中心からのピークシフト量の変化の傾向が一樣ではなかった。測定位置の負の領域から原点付近までは、測定位置が正方向にシフトするにしたがって、ピークシフト量が小さくなっていることから、(c 面を上にしたとき) concave 状の反りを示す。一方、測定位置の原点付近から正の領域は、測定位置が正方向にシフトするにしたがって、ピークシフト量が大きくなっていることから、(c 面を上にしたとき) convex 状の反りを示す。したがって、本結晶は、concave 及び convex

の反りを両方有しているような状態であり、曲率半径はそれぞれ、3 m (concave) 及び 6 m (convex) 程度であった (Fig. 4.8 (a) の Condition 1 を評価)。これは、結晶の裏面を測定した際にも同様の傾向がみられる (Fig. 4.8 (b)) ので、測定表面の影響ではなく、結晶の格子自体が波打った形状になっているものと思われる。このような反りを示す詳細な原因は明らかになっていないが、Condition 2 から Condition 5 へ裏面の研磨が進行するほど、表裏面共に一様に concave 状の反り (c 面を上としたとき) を示す状態に近づいていることから、初期成長層が影響している可能性が考えられる。しかしながら、面内で逆方向の反りを生じさせるほど、初期成長層に面内ばらつきが生じるとは考えにくい。そこで、もう一つ考えられる原因は、研磨に由来するものである。そもそも結晶自体が大きな反りを有しているので、研磨する際、面内での研磨量に差ができてしまう。実用ベースでは、両面研磨が行われるので、大きな反りを有した結晶を研磨しても、この問題は生じにくいと考えられるが、本実験では片面のみ研磨した状態で評価しているので、面内に膜厚差ができ、反りの形状に変化を与えている可能性がある。Condition 1 での表面の研磨量が多いため、形状が変化するが、Condition 2 から Condition 5 へ裏面の研磨が進行すると、均一な状態に近づくので、一様な形状に戻ると考えられる。Condition 5 における曲率半径を算出すると、表面からの測定では 11 m、裏面からの測定では 13 m であった。Condition 1 と比較すると反りは小さくなっていることが分かる。上述のように、Condition 1 では反りの大きいサンプルを片側しか研磨していないため、算出した反りが研磨の影響を大きく反映しているため、反りの値が Condition 5 と比較して大きくなっている可能性がある。また、一方で、表面及び裏面の貫通転位密度差¹や、c 軸と垂直な方向の転位密度²が反りに影響しているという報告もあり、特に表面及び裏面の貫通転位密度差は研磨により変化していると考えられるので、これらの要因で Condition 1 から Condition 5 で反りが変化した可能性もある。詳細は 4.3.4 節の転位密度の評価後に考察する。

一方、Fig. 4.9 (a) のように、m 軸方向では、a 軸方向と異なり、測定位置に対して結晶中心からのピークシフト量が常に減少するように変化していた。反りの形状は concave 状であり、裏面の評価結果とも一致している (Fig. 4.9 (a))。Condition 1 及び Condition 5 における表面から評価した m 軸方向の曲率半径はそれぞれ、2.8 m 及び 5.3 m で、Condition 1 及び Condition 5 における裏面から評価した m 軸方向の曲率半径はそれぞれ、2.9 m 及び 4.9 m であった。表裏面共に、傾向は一致しており Condition 1 から Condition 5 へ研磨を行うことで、concave 状の反りはやや小さくなっていた。当該傾向は、上述した a 軸方向の反りが研磨することで改善するという傾向に一致しており、a 軸方向と同様に大きく反った結晶を研磨することにより発生する歪みや転位起因による歪みを両面研磨によって低減したと考えられる。しかしながら、改善した反りでも、曲率半径が 5-10 m 程度であり、さらなる低反り化が必要である。

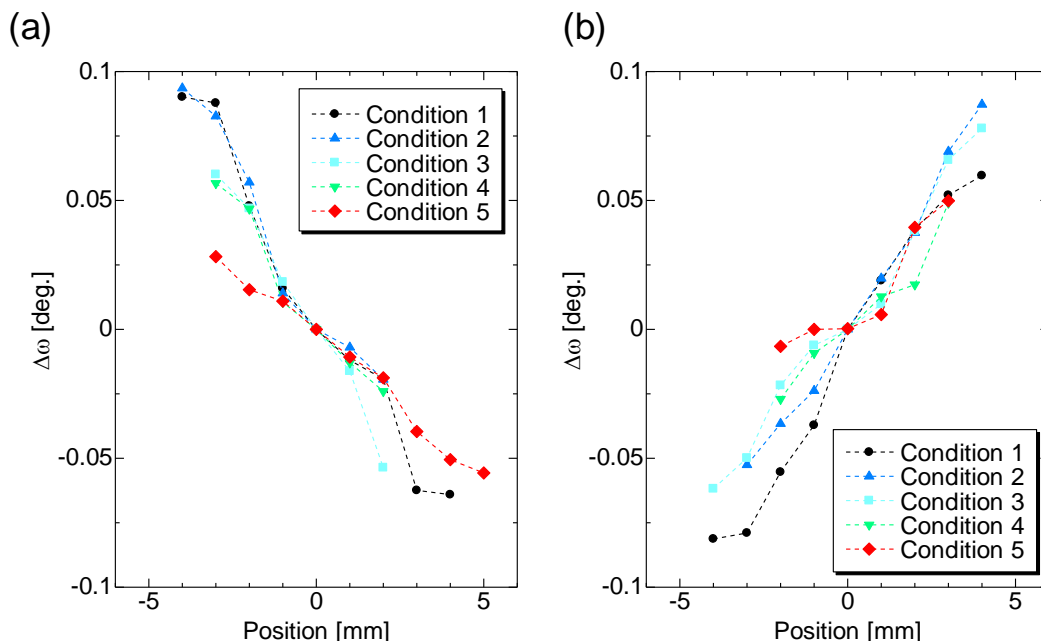


Fig. 4.9 Mapping of XRC peak top angle shift (ω) against the measured position with the incident X-ray directions parallel to the m-direction of the GaN crystal grown with sapphire dissolution technique (sample D) in each thickness condition. The crystal was measured on (a) front side surface and (b) backside surface.

4.3.4 サファイア溶解結晶の転位密度の評価

ここでは、カソードルミネッセンス (cathodoluminescence: CL) を用いて、ダークスポットを観測することにより転位密度を算出した。CL 像では、転位が非発光中心となるためダークスポットとして観測される³。Fig. 4.7 の Condition 2 から Condition 5 の表裏面を評価することで、種結晶と成長層の界面から 40 μm 、70 μm 、140 μm 、340 μm 及び 800 μm 成長した膜厚における転位密度を算出した。各膜厚における代表的な CL 像を Fig. 4.10 に示しており、Fig. 4.10 (a) から Fig. 4.10 (e) の順に、種結晶と成長層の界面から 40 μm から 800 μm 成長した膜厚における CL 像となっている。ダークスポットは線状に並んでいるものが散見されている。Na フラックス法では、成長中にステップが重なって発生する、高さ数百 μm に及ぶバンチングステップが進行する際に、転位を曲げることが報告されている。⁴ そのステップフロントに転位が並ぶため、直線状に並んだダークスポットがみられると考えられる。Fig. 4.10 (a)、(b) 及び (e) 中に見られる明線はバンチングステップのフロントであり、c 面に比べて酸素不純物を取り込みやすい {10-11} 面⁵ などで構成されているため、キャリア濃度が高くなり発光輝度が増加していると考えられる。明線の中でもはっきりした直線とややぼやけた湾曲した線が存在するが、これらはバンチングステップのステップ高さの

違いであり、はっきりした直線の方がステップ高さは高い。Fig. 4.10 (a) のように、バンチングステップ高さの高いステップフロントにはダークスポットが並んでいるが、ステップ高さの低い湾曲したバンチングステップのフロントにはダークスポットが並んでいないので、バンチングステップの中でも転位を曲げることができるステップとできないステップが存在すると考えられる。その閾値はステップ高さに関係がありそうであるが、詳細はわかっていない。Fig. 4.10 (a) から Fig. 4.10 (e) を見ると、成長膜厚が大きくなるにつれてダークスポット数が減少しており、成長と共に転位密度が減少していると考えられる。

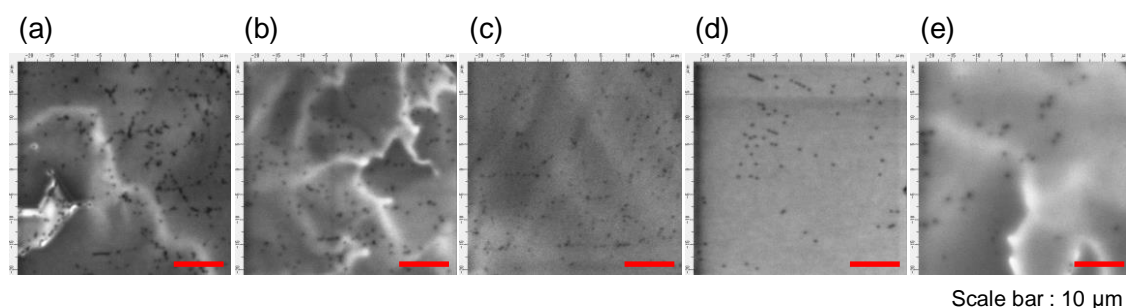


Fig. 4.10 Cathodoluminescence (CL) images of the grown crystal measured at the following growth thickness; (a) 40 μm , (b) 70 μm , (c) 140 μm , (d) 340 μm and (e) 800 μm .

詳細を評価するために、Fig. 4.11 (a) に示すように各膜厚において3領域に分け、各領域ランダムに40 μm 角で5点測定した。各領域をA、B及びCとする (Fig. 4.11 (a))。各領域で測定した5点を平均した値を Fig. 4.11 (b) に示す。すべての領域において、成長膜厚が増加するとともに、転位密度が減少する傾向にあることが分かる。加えて、成長初期の方が減少割合は大きくなっており、種結晶で $>10^8 \text{ cm}^{-2}$ であった転位密度⁶が、成長初期の数10 μm で激減し、70~140 μm までで $\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ まで減少していた。当該現象はKawamura⁴が報告しているNaフラックス法の自発的転位減少メカニズムの結果と一致している⁴。表面付近での転位密度は 10^6 cm^{-2} 台の前半であった。Kawamura⁴によると、成長膜厚1 mmを超えた領域で2段階目の転位減少が起こるので、厚膜化によって $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ までさらなる低転位化が可能である。

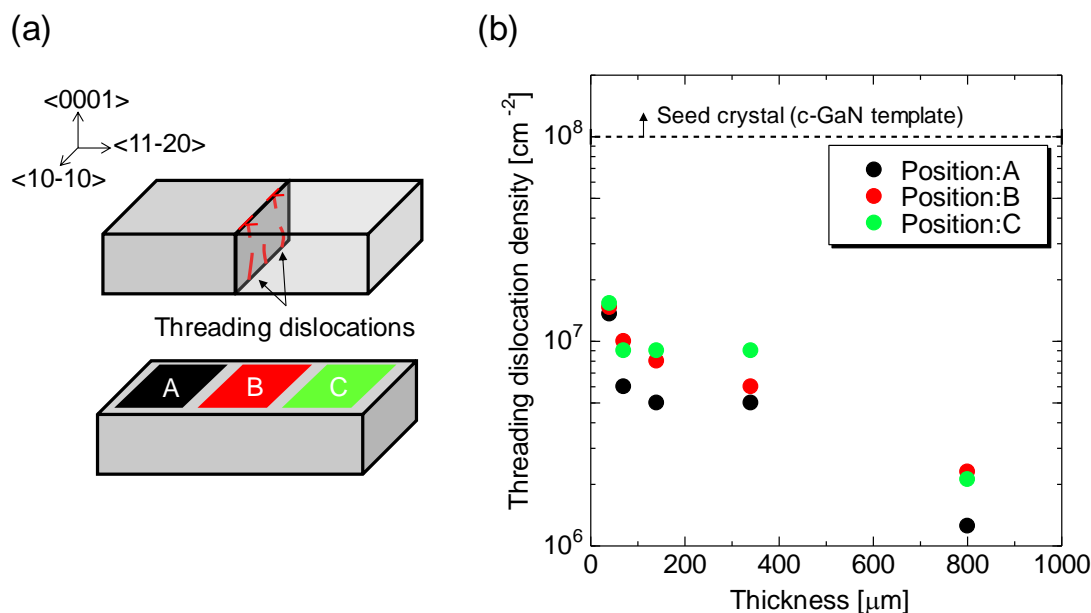


Fig. 4.11 (a) Schematic drawing of the measurement point on the crystal grown by sapphire dissolution technique. (b) The threading dislocation density as a function of thickness.

次に、断面より成長モードの評価を行った。sample D を c 面に垂直にダイシングし、断面を CL で観察した。断面 CL 像を Fig. 4.12 に示す。上述したように、CL 像における明線は $\{10-11\}$ 面などで成長した領域を表している。成長初期には、多数のグレインが形成されており、その後それらが会合し、数十 μm で c 面成長を始めている。この現象は、Na フラックス法を用いたテンプレート育成において、通常起こる成長の仕方であり、この成長により転位密度が減少する。成長中期では、c 面成長をしており、いくつかの大きなバンチングステップが発生している。成長後期になると、さらに多くのバンチングステップが発生していることが分かる。これは、通常の液相成長を行うと、ステップの高さの増加が促進されていくためである。結晶最表面においても特に異常な成長層や溶解したような形跡は見られていないため、サファイアを溶解させることによる悪影響は確認されなかった。また、バンチングステップに関しては、転位密度を減少させるメカニズムを有しているものの、結晶内にインクルージョンを取り込む原因となることに加え、結晶表面のバンチングステップのフロントが電流リークの要因になるということが近年わかってきた⁷⁾。しかしながら、バンチングステップは、その高さを攪拌技術⁸⁾や近年開発された flux film coated (FFC) 技術⁹⁾を利用することで制御可能である。

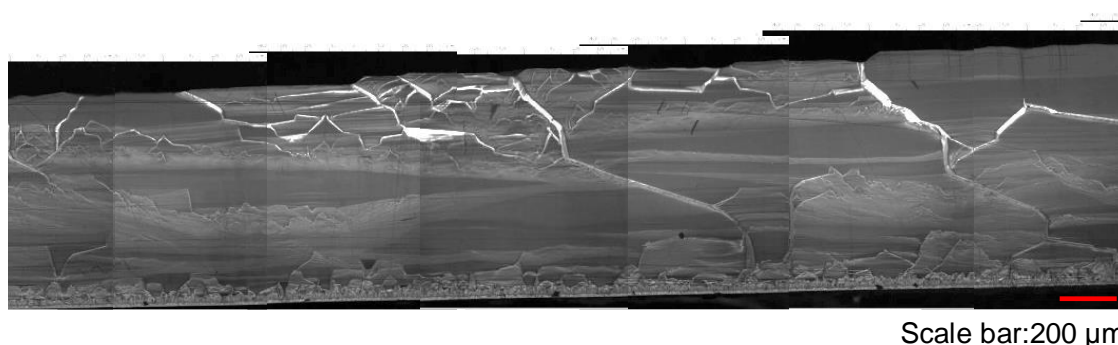


Fig.4.12 Cross-sectional CL mapping images of the crystal grown by sapphire dissolution process (sample D).

さらに、断面を拡大して CL で観察し、 c 面に平行に伝播する転位 (In-plane dislocation) を評価した。Fig. 4.13 にダークスポットが観察できるまで拡大した $40\ \mu\text{m}$ 角の CL 像を示す。転位密度の算出を行うと、 $2.1 \times 10^6\ \text{cm}^{-2}$ であった。今回は、 m 面が露出するように、 a 軸に平行に結晶をダイシングしているので、ダークスポットとして観察されている転位は、 m 軸方向に伝播していると考えられる。また、一部、真横に走るダークラインが観察されるが、この転位は、ほぼ a 軸方向に伝播していると考えられる。というのも、CL によって検出できる情報は、最表面から数 nm であるので、多少 m 軸から傾いて伝播しているくらいでは、ダークスポットとして観察されるはずだからである。下記で a 軸方向にどれくらい傾いているかを考察する。

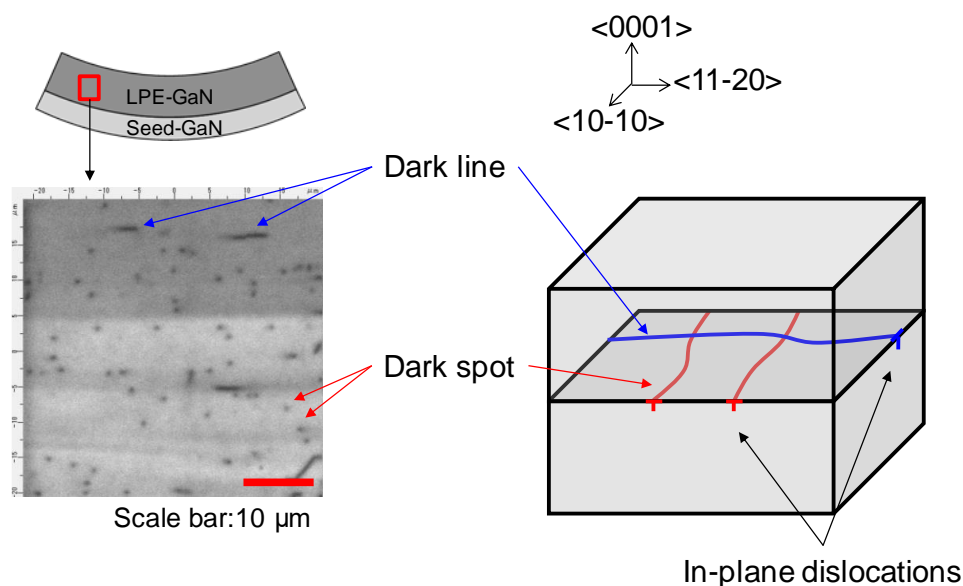


Fig. 4.13 Cross-sectional CL image of the crystal grown by sapphire dissolution process (sample D). The in-plane dislocation density estimated from dark spot density was $2.1 \times 10^6\ \text{cm}^{-2}$.

Fig. 4.14 に侵入深さとダークラインの長さ及び転位の伝播方向の関係を示す。今回用いた CL の電子ビームの加速電圧は 5 keV であることから、侵入深さは 200 nm 程度である¹⁰。m 面と転位のなす角を θ とすると、今回観測されているダークラインの長さは、5~10 μm 程度なので、 θ は $1^\circ\sim 3^\circ$ 程度となる。すなわち、m 面から数度傾いている程度なので、ほぼ a 軸方向に伝播していると考えられる。これは m 面を観察している際の c 方向に伝播するダークラインでも同様のことが言える。

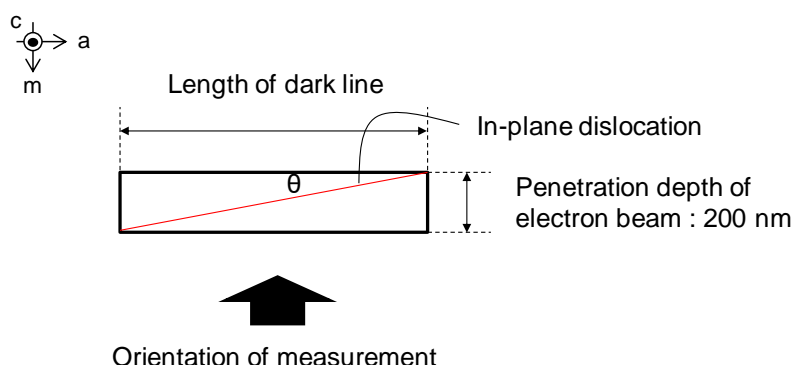


Fig. 4.14 Estimation of propagation orientation from a relationship between length of dark line and penetration depth of electron beam.

以上のことから、観察視野内には、a 軸方向及び m 軸方向に伝播する in-plane の転位が観察されており、その数は m 軸方向に伝播する転位の方が多かった。これは、Na フラックス法において、m 面に平行なステップフロントを持つバンチングステップが通過することで、c 軸方向に伝播する転位を曲げるので、その結果として m 方向に伝播する in-plane の転位が多くなっていることが原因ではないかと考えられる。

次に、成長膜厚と in-plane の転位密度との関係と明らかにするために、上述と同様の評価を成長膜厚 100 μm ごとに最表面まで 2 領域で行った。Fig. 4.15 に (a) 測定位置及び (b) 測定結果を示す。Fig. 4.15 (a) に示すように、測定は A 及び B の 2 領域で行い、A は成長膜厚 700 μm まで、B は成長膜厚 600 μm まで評価した。Fig. 4.15 (b) に示すように、測定位置 A では、転位密度が $10^6\text{-}10^7\text{ cm}^{-2}$ であり、多少のばらつきは存在するものの、成長膜厚に対する転位密度の傾向は見られなかった。測定位置 B では、転位密度が $10^5\text{-}10^6\text{ cm}^{-2}$ であり、測定位置 A と比較すると、転位密度が低い傾向であった。しかしながら、測定位置 B においても、測定位置 A と同様、多少のばらつきは存在するものの、成長膜厚に対する転位密度の傾向は見られなかった。以上のことから、in-plane の転位は、c 面の面内方向に分布があるものの、c 軸方向すなわち、成長する方向への分布は少なかった。

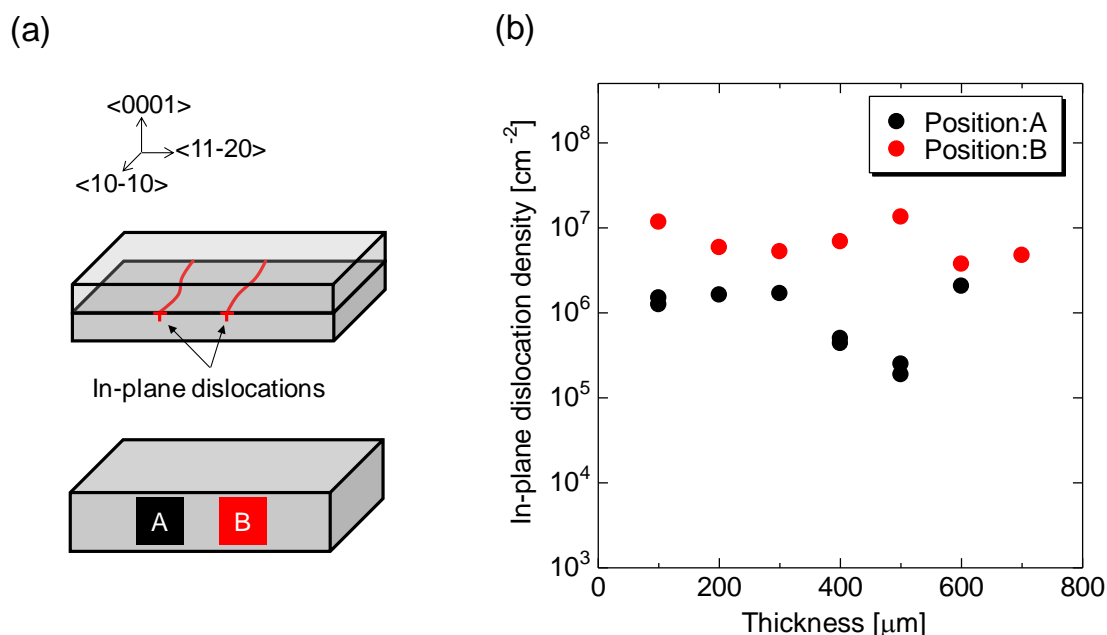


Fig. 4.15 (a) Schematic drawing of measurement point on the crystal grown by sapphire dissolution technique. (b) The in-plane dislocation density as a function of thickness.

4.3.5 サファイア溶解結晶の反りに関する考察

サファイアを溶解させた結晶が反りを有していたが、反りの方向が **concave** 状であることから、サファイアと GaN の熱膨張係数差に由来する応力によるものではないと考えられる。HVPE 法では、成長させた結晶において、c 面と -c 面の転位密度差によって、応力が発生し結晶に反りが発生する可能性があるということが報告されている¹。HVPE においても成長膜厚が厚くなると共に転位密度が減少することが報告されているので、成長後の結晶は c 面と -c 面で転位密度差が生じる^{11,12}。そこで、Kuei-Ming Chen らは、プラズマエッチングにより GaN 結晶を -c 面からエッチングし、c 面と -c 面の転位密度差をなくすことで、反りの大きな結晶を低反りな結晶にすることに成功している¹³。本研究においても、Fig. 4.11 に示すように、成長膜厚が大きくなるにつれて成長初期との転位密度差は大きくなっているのので -c 面から研磨を行うことで、c 面と -c 面の転位密度差を減少させた。結果として、Fig. 4.8 及び Fig. 4.9 に示すように、-c 面から研磨を行うことによって、結晶の反りが改善傾向にあることから、c 面と -c 面の転位密度差は反り発生の一因であると考えられる。しかし、本研究で用いている c 面 GaN テンプレートから成長させた結晶以上に、成長中に転位密度が減少すると報告されている。¹⁴MPS の結晶では、本研究での結晶以上に c 面と -c 面の転位密度差が大きいはずであるが、非常に低反りである¹⁵。よって、このことから c 面と -c 面の転位密度差以外に反りを発生させている要因があると考えられる。一方で、結晶の in-plane の転位密度と結晶の **concave** 状反りの関係が、Yamane らによって報告されている²。この報告

では、自立化した GaN 結晶の in-plane の転位を透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscopy: TEM) を用いて観察しており、in-plane の転位が -c 方向に余剰面を有していることが確認されている。これより、in-plane の転位が多いと -c 方向に余剰面が多くなり、余剰面が多い分だけ結晶裏面の格子数が増加し、結果として concave 状の反りが発生していると考えられる。そこで、MPS 結晶の in-plane の転位を CL で観察した。Fig. 4.16 に MPS 結晶の断面 CL 像を示す。今回評価した MPS 結晶は、曲率半径が 72 m であった。

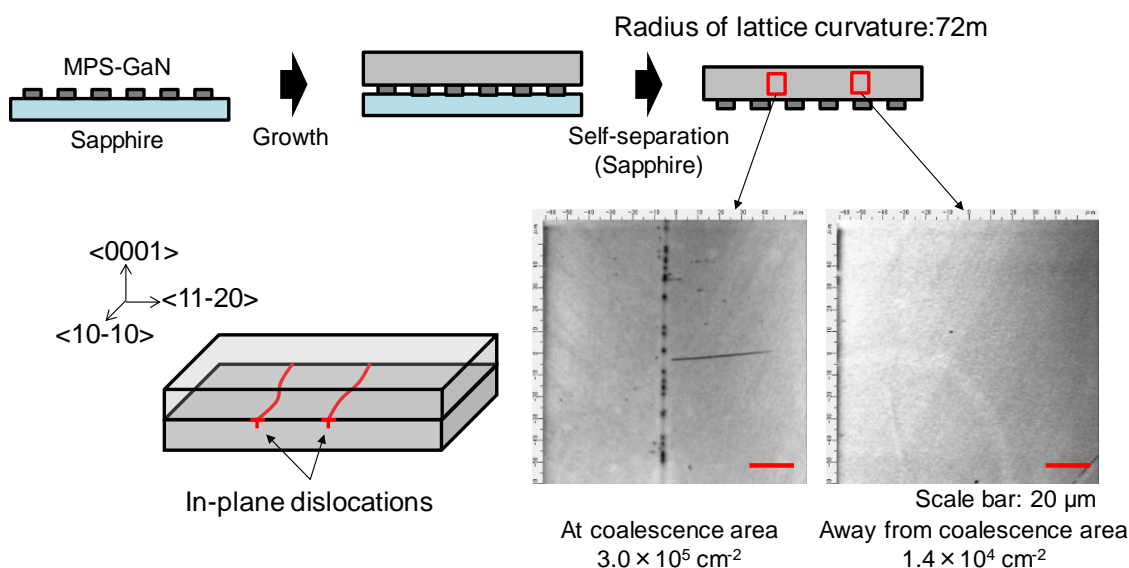


Fig. 4.16 Cross-sectional CL images at and away from coalescence area in MPS-GaN.

MPS 結晶の成長は、各 PS 上で成長した結晶が結合することで、一体ものの結晶となる。よって、結晶が結合する結合界面付近及び結合界面から離れた PS 直上の 2 領域を評価した。Fig. 4.16 に示すように、2 領域において 120 μm 角で評価したところ、in-plane の転位密度は、結合界面領域及び PS 直上領域でそれぞれ $3.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 及び $1.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であった。Fig. 4.15 と比較すると、1 桁～2 桁 in-plane の転位密度が少なくなっていることが分かる。このことから、MPS 結晶では、in-plane の転位密度が少ないため結晶の反りが小さくなっている可能性がある。しかしながら、こういったメカニズムで MPS 結晶における in-plane の転位密度が低減できているのかはわかっていない。MPS 基板を用いた低反り GaN 結晶の作製を第 5 章で取り組んでおり、MPS 結晶における低反り化のメカニズムは次章で考察する。

4.3.6 サファイア溶解結晶内の不純物調査

sample D における結晶内不純物の調査を行った。不純物の評価は二次イオン質量分析測定 (SIMS) によって行った。Li 取り込み量の膜厚分布を調査するために、sample D の断面より評価を行った。sample D は a 軸方向に平行な面でダイシングし、as-cut 面を CMP 処理している。CMP 処理後の断面微分干渉顕微鏡像 (differential interference contrast microscope: DIC) を Fig. 4.17 に示す。模式図に示すように、a 方向の中心付近で、成長膜厚が 250 μm 、500 μm 及び 750 μm となる 3 点の結晶中 Li 濃度を評価し、各測定点を A、B 及び C とした。

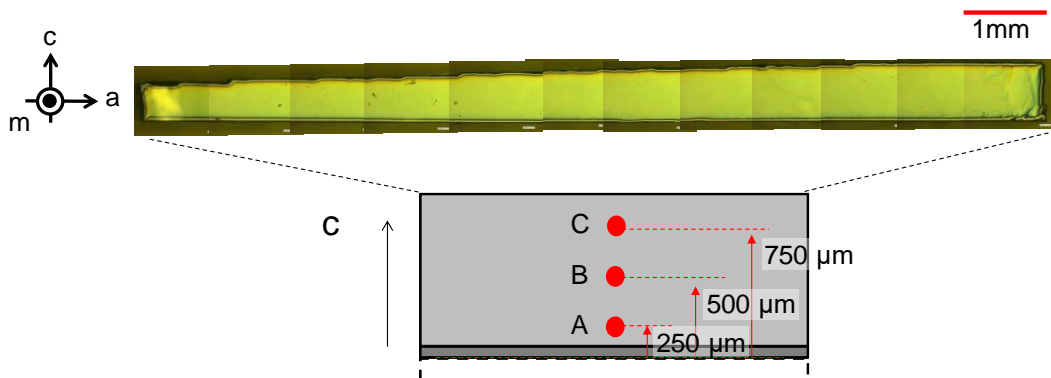


Fig. 4.17 The cross-sectional DIC image of the grown crystal, which was sliced parallel to the a direction and then the surface was treated with a CMP.

各測定点における Li 濃度と測定深さの関係を Fig. 4.18 に示す。測定深さ数 μm ($<1 \mu\text{m}$) まで Li 濃度が急激に減少した後一定の値に落ち着いた。初期の急激な変化は測定表面のノイズなどが含まれているために起こっていると考えられ、安定した後の値が正確に結晶中の Li 濃度を示していると考えられる。値が安定した後の Li 濃度は深さ方向に対して大きな変化を示していないことから、m 軸方向に少なくとも数 μm はほぼ一様に Li が分布していると考えられる。それぞれの測定点における安定領域の値を平均すると、A、B 及び C での Li 濃度がそれぞれ $9.02 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 、 $2.93 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 及び $7.81 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ であった。

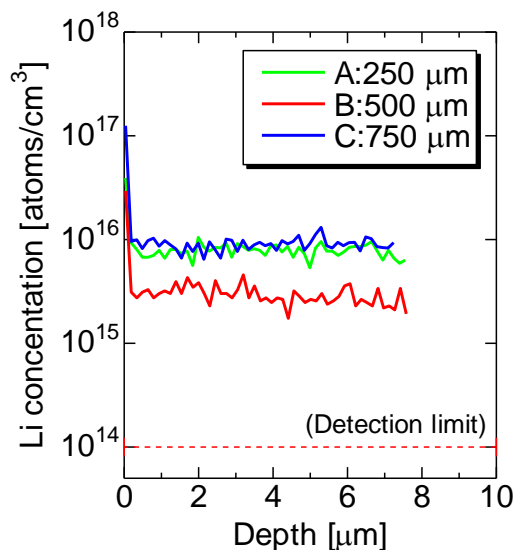


Fig. 4.18 SIMS concentration-depth of Li. Li concentration in areas A, B and C were 9.0×10^{15} atoms/cm³, 2.9×10^{15} atoms/cm³ and 7.8×10^{15} atoms/cm³, respectively.

Fig. 4.19 (a) に測定膜厚 (-c 面からの距離) と各測定点での Li 濃度平均値の関係を示す。測定した結晶の全体膜厚は 1 mm であり、グラフの x 軸の両端 (x = 0、1000) が結晶の表裏面と一致する。この結果を見ると、模式図 (Fig. 4.19 (b)) のように Li 濃度は成長方向 (c 軸方向) に面内分布を有しており、成長初期及び成長後期に比べて成長中期の Li 取り込み量が少ないことが分かる。

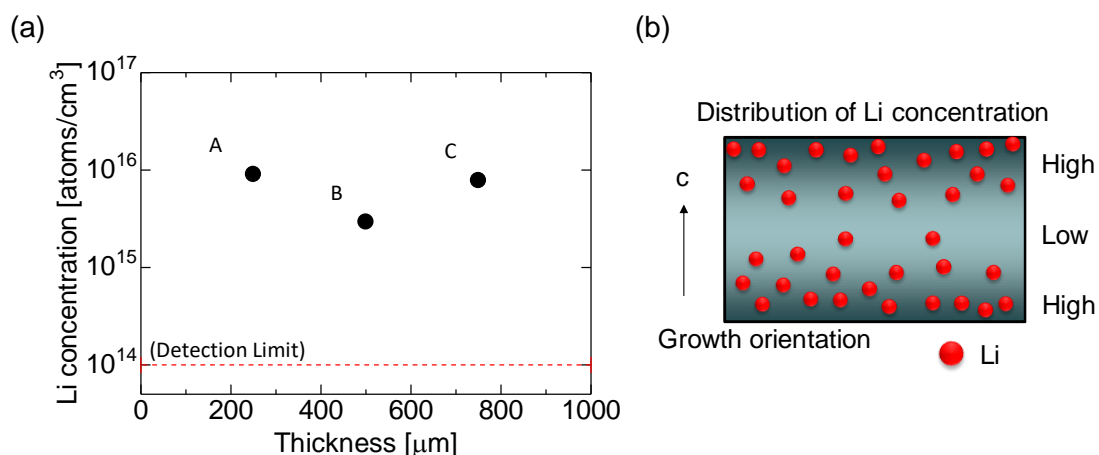


Fig. 4.19 (a) Li concentration in the grown crystal as a function of the growth thickness. (b) Schematic drawings of Li distribution in the grown crystal.

当該分布が生じた理由を考察する。まず、本研究で用いているサファイア溶解法は、Ga-Na-C 融液中で結晶成長を行った後に、Li を添加し Ga-Na-C-Li 融液に変化させているので、成長中に取り込まれた可能性は低いと考えられるが、添加前の Li は Fig. 4.2 (b) 内の模式図のように、育成坩堝の上方に保持しており、育成環境中に Li が蒸発することで、育成中の Ga-Na-C 融液に溶解する可能性もある。しかしながら、Ga-Na-C-Li (Li: 0.1 mol%程度) 融液中で GaN を成長させると、 10^{16} atoms/cm³ 以上の Li 不純物を取り込まれることに加え、取り込まれた Li 不純物の分布も本研究と異なることが報告されている^{16,17}。報告によると、Ga-Na-C-Li 融液中における GaN の成長では、成長初期（成長膜厚<50 μ m）に Li 濃度が高い層が形成され、その後、均一に分布する。これは、結晶の成長モードと Li 不純物の取り込みやすさに起因していると考えられる。Na フラックス法において、溶液が未飽和の状態から種結晶を浸漬させる成長法を用いた場合、成長初期は多数のグレインが会合し、その後均一な c 面が成長することが知られており、成長初期のグレインは、Li 不純物を取り込みやすい面（{10-11} 面など）で構成されているため、成長初期に Li 濃度が高い層が形成されることが考えられる⁴。（先行研究により同条件における育成で、c 面より {10-11} 面に Li が取り込まれやすいことが報告されている¹⁷。）以上のことから、成長初期のグレインが会合するまで（成長膜厚<50 μ m）、Li 濃度が高い層が形成されることが考えると、本研究での Li 濃度が高い領域は 250 μ m 付近であることに加えて成長後期にも存在していることから一致しない。また、Fig. 4.12 の断面 CL 像を見ても、初期のグレイン会合は 50 μ m 程度で収まっていることから、今回の Li 濃度の分布は成長中の取り込みによる分布ではないと考えられる。以上のように、今回の Li 濃度分布が成長中の取り込みではないと考えると、成長後にフラックス内の Li が結晶中に拡散した可能性がある。そこで、Li が含有されていない GaN 基板を成長させずに Ga-Na-C-Li フラックスに浸漬させるだけで、結晶内に Li が取り込まれるかどうかの調査を行った。Table 4.3 に実験条件を、Fig. 4.20 に実験プロセスを示す。

Table 4.3 Diffusion conditions

Pressure [MPa]	Ga:Na	Li content [g]	C [mol%]	Holding Temperature [°C]	Holding period [h]	Diffusion Temperature [°C]	Diffusion period [h]
4.0	27:73	0.1	0.5	870	24	900	24

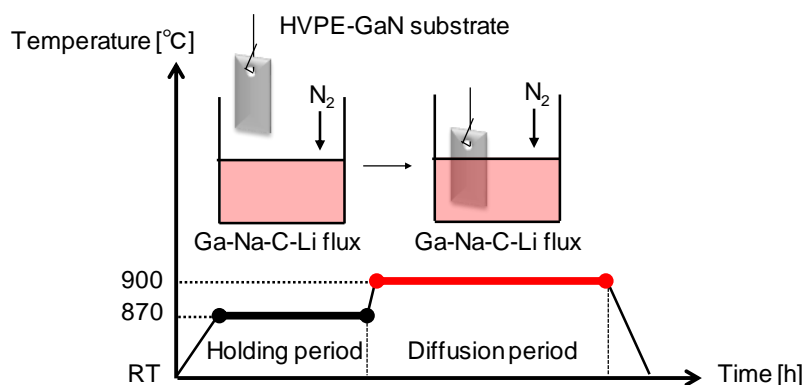


Fig. 4.20 Diagram of the growth temperature profile and schematic drawing of the processes involved in the investigation of diffusion of Li into a HVPE-GaN substrate from the Ga-Na-C-Li flux.

結晶中 Li 濃度が SIMS 測定で検出限界以下 ($>10^{14}$ atoms/cm³) である HVPE 製 GaN 基板を準備し、Fig. 4.20 に示すように、一定時間坩堝の上方で基板を保持した後に、Ga-Na-C-Li 融液に 24 h 浸漬させた。第3章で明らかにしたように、GaN 結晶が溶解するのを抑制するために、保持時間を設けた。取り出した結晶の断面について、SIMS 測定を行い結晶中 Li 濃度の評価を行った。全厚 400 μm に対して中点に位置する 200 μm の位置で 2 点 (A 及び B) 測定を行った。測定結果を Fig. 4.21 に示す。

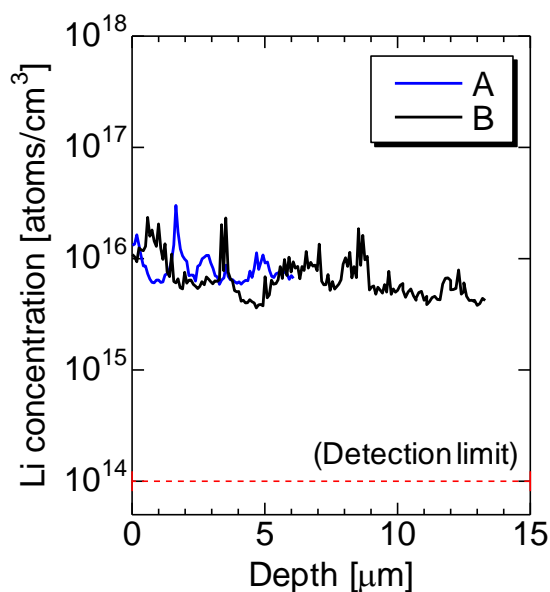


Fig. 4.21 Li concentration of HVPE-GaN substrate after dipped in the Ga-Na-C-Li flux.

2 測定箇所からいずれも Li が検出され、測定深さ方向に多少のばらつきがあるものの、平均すると、A 点及び B 点における結晶中 Li 濃度は、 8.6×10^{15} atoms/cm³ 及び 7.2×10^{15} atoms/cm³ であった。これより Li が含有されていない GaN 基板を成長させずに Ga-Na-C-Li フラックスに浸漬させるだけで、結晶内に Li が取り込まれることが分かった。また、当該結果は、サファイア溶解を行って作製した結晶の表裏面から 250 μ m 離れた位置における Li 濃度と同程度の値であり、サファイア溶解法を用いて作製した GaN 結晶中の Li 不純物は、成長中に取り込まれたのではなく、成長後に拡散により取り込まれたと考えられる。以上の結果から、サファイア溶解法では、Fig. 4.22 に示すように、結晶成長後サファイアを溶解させるために添加した Li がサファイアを溶解させるだけでなく、成長した GaN 結晶中にも拡散すると考えられる。

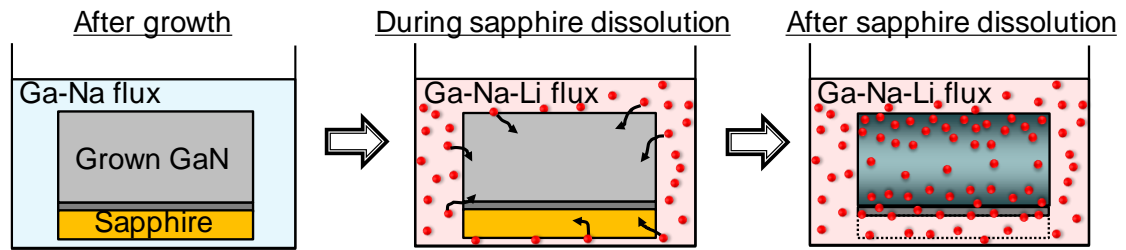


Fig. 4.22 Schematic drawing of the process of Li incorporation. The drawing was derived from the estimation of Li distribution in the grown crystal (Fig. 4.19(b)).

そこで、本測定により得られた Li 濃度と距離の関係 (Fig. 4.19 (a)) を用いて、GaN 結晶中の Li 拡散係数を見積もった。Ga-Na-C-Li 融液内に存在する Li 原子の量から、融液内の Li 濃度を計算すると、 1.2×10^{21} atoms/cm³ となる。それに対し、結晶中に取り込まれている Li 濃度は $10^{15} \sim 10^{16}$ atoms/cm³ であるので、融液内の Li 濃度は結晶中 Li 濃度より 5 桁以上大きくかなり高濃度である。すなわち、融液内の Li 濃度が結晶内に拡散しても、融液内の Li 濃度はほぼ変わらないはずなので、終始一定であると仮定できる。また、融液内の Li 濃度を一定と仮定すると、結晶表面が常に一定の Li 濃度と近似できる。この結晶表面の Li 濃度が常に一定であるという近似をフィックの第二法則に適用し、1 次元の拡散現象を考えると、拡散距離 x 、拡散時間 t 、拡散係数 D 、表面 Li 濃度 C_0 を用いて、ある位置 x 及びある時間 t での Li 濃度 $C(x, t)$ は、

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}[x/2(Dt)^{1/2}] \quad (4.2)$$

と書ける¹⁸⁾。erfc は相補誤差関数 (complementary error function: $\operatorname{erfc}(x)$) であり、誤差関数 (error function: $\operatorname{erf}(x)$) を用いて、以下のように定義される。

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \quad (4.3)$$

本来、結晶の表裏面から同時に拡散することを考慮しなければならないが、今回は簡便化のため、片側から中心まで拡散することを考え、中心（結晶表面から 500 μm の位置）の Li 濃度は実測値の半分を用いた。Fig. 4.19 (a) より、結晶表面から 250 μm 及び 500 μm の位置の Li 濃度が $9.02 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 及び $1.47 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ ($2.93 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ の半分) であるので、この 2 点を通るように、式 (4.2) でフィッティングすると Fig. 4.23 のようになる。結晶中 Li 濃度と拡散距離の関係及び式 (4.2) によるフィッティング結果を Fig. 4.23 に示す。拡散距離の原点は結晶表面とした。拡散時間 t は、サファイア溶解時間である 72 h で計算した。

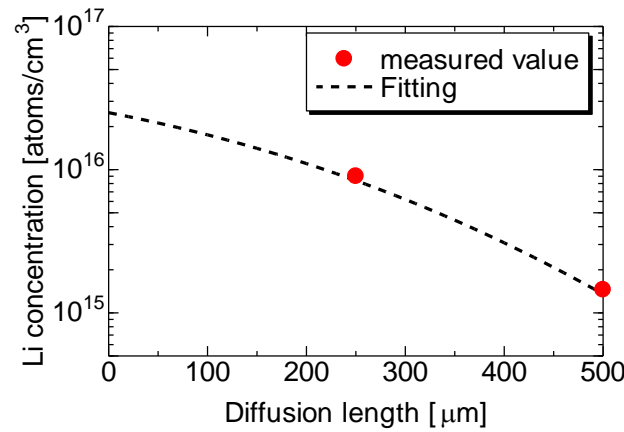


Fig. 4.23 Li concentration of the crystal grown by sapphire dissolution technique as a function of diffusion length. The broken curve was fitted by using a model for common diffusion process in the standard Fick's second law. The diffusion coefficient of Li in GaN is $1.3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$.

フィッティング結果より、拡散係数 D 及び結晶表面の Li 濃度 C_0 はそれぞれ、 $D = 1.3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $C_0 = 2.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ となった。LiGaO₂ 基板上に Al_xGa_{1-x}N/GaN ヘテロ構造を分子線エピタキシー (molecular beam epitaxy: MBE) を用いて作製した際に、エピ GaN 層に Li が拡散するという現象が報告されており、その際の拡散係数は、 $2.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ と報告されている¹⁹。その値と比較すると、本研究の値は小さく、拡散中の温度帯も同等であることから結晶の品質などの結晶構造が起因して小さくなっていると考えられる。また、結晶表面の Li 濃度に関しては、溶液の Li 濃度に対して、5 桁ほど小さいという結果なので液相から固相へ拡散する際に、障壁があることが示唆される。熱力学的に今回の温度条件では、GaN 結晶内に $10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 程度までしか Li が入らない可能性も考えられるが、先行研究において同温度条件下の Ga-Na-C-Li 融液中で成長させた GaN 結晶中に $10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 程度 Li が取り込まれていたことが報告されているので、熱力学的に Li が入らなかったというよりは、

障壁が存在していると考えられる¹⁶。

当該 Li 不純物がデバイス作製時に悪影響を及ぼすかどうかは現在わかっていないが、結晶成長後の結晶内に固相拡散することからデバイスプロセス時にも拡散する可能性も十分考えられるので、低減することが望ましい。サファイア溶解法を用いて作製した GaN 結晶中の Li 濃度低減の検討に関しては、第5章で述べる。

4.4 大口径自立 GaN 結晶の作製

大口径自立 GaN 結晶の作製を目指し、大型の育成炉を用いて育成を行った。4.2 節と同様、GaN 結晶を成長させ、その後 Li を添加することでサファイアを溶解させ自立 GaN 結晶を作製するという試みを行った。種結晶として2インチのc面テンプレート (GaN on sapphire) を使用した。用いたテンプレートのサファイアの厚さは430 μm であり、およそ3.5 g である。実験条件を Table 4.4 に示す。坩堝内に種結晶、Ga、Na 及び C を充填し、後に添加する Li を育成坩堝の上方で保持した状態で、870°C で 72 h 育成した。その後、一方は冷却し取り出した。また、もう一方は、保持していた Li を添加し、サファイアをより溶解させるために、900°C に温度を昇温し、72 h 加熱した後、結晶を取り出した。前者を sample E とし、後者を sample F とする。Fig. 4.24 に (a) sample E の光学結晶像 (as-grown)、(b) sample F の光学結晶像 (as-grown) 及び as-grown 結晶表面の鳥瞰 SEM 像を示す。

Table 4.4 Growth conditions

Sample	Seed	Growth temperature [°C]	Growth period [h]	Pressure [MPa]	Dissolution temperature [°C]	Dissolution period [h]	Li content [mol%]	Ga [g]	Ga:Na	crucible
E	c-template	870	72	3.2	-	-	20	70	27:73	YAG
F	c-template	870	72	3.2	900	72	20	70	27:73	YAG

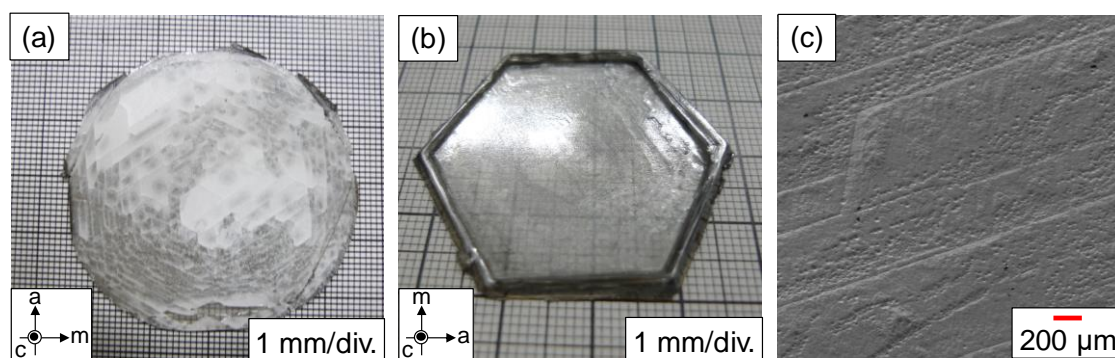


Fig. 4.24 Optical image of grown crystals (a) without sapphire dissolution process and (b) with sapphire dissolution process. (c) Bird's eye SEM images of the as-grown crystal. There were many pits observed in the as-grown crystal surface. These pits were generated during the cooling process because the crystal surface melted in the unsaturated flux due to the rapid decrease in the amount of nitrogen in the flux during the cooling.

Fig. 4.24 (a) のように、サファイアを溶解していない sample E では多数のクラックが観察された。結晶のエッジは結晶を Ga-Na-C-Li 融液から取り出す際に一部剥離してしまっている。c 面成長領域において、部分的に黒く見える部分は結晶が c 面に平行な面で劈開し、間に空隙が発生しているためであり、成長中は c 面成長部全面において透明に成長している。一方、Fig. 4.24 (b) のように、サファイアを溶解した sample F では、クラックが発生しておらず、結晶のエッジも取れていなかった。以上のことから、口径を拡大した際にもサファイアを溶解させることで、冷却時に発生する応力を低減させることができる。成長させた結晶は 1 mm 程度成長しており、c 軸方向の成長速度はおよそ $13.8 \mu\text{m/h}$ であった。また、他の条件において成長させた結晶において成長膜厚 $600 \mu\text{m}$ での自立化にも成功しており、薄い膜厚においても完全にクラックを抑制できていることから、冷却時に発生している応力は限りなくゼロに近いと考えられる。Fig. 4.25 に (a) 作製した結晶の c 面及び -c 面を研磨した後の光学像及び (b) MPPL 像を示す。結晶は極めて透明であった。また、2 光子 PL を用いて、転位密度を $50 \mu\text{m}$ 角で評価したところ、 $5.2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であった。以上のことから、テンプレート上に Na フラックスサファイア溶解法を用いて結晶を作製することで、転位密度 $\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 程度の大口径結晶を安定的に作製できることが示された。

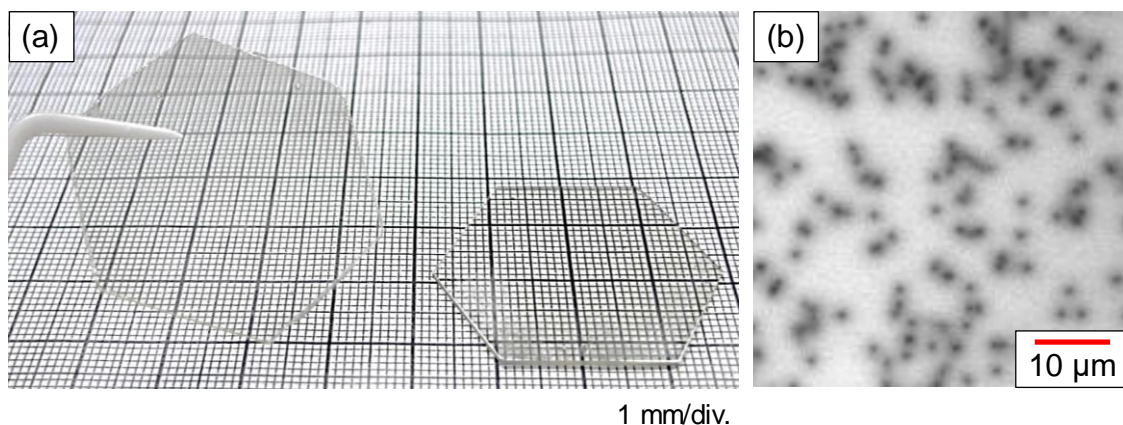


Fig. 4.25 (a) The optical images of the large-diameter (1.5 inch) crack-free freestanding GaN crystals grown on c-GaN templates with sapphire dissolution technique. These surfaces and backside surfaces are treated with a CMP. (b) $50 \mu\text{m}$ -square-area MPPL image of the grown crystal.

4.5 まとめ

本章では、第3章で明らかにしたサファイア溶解条件を用いて、自立 GaN 結晶の作製を行った。本手法で作製した結晶は、c 面テンプレート上に 1 mm 程度成長させた結晶であったが、クラックを発生させることなく自立化していた。クラックを抑制できたことから、XRC のピークスプリットが抑制され結晶性が向上しており、転位密度は従来法と同等の値

が得られていた。しかしながら、サファイアを溶解させることで、熱応力を抑制したにも関わらず、結晶に反りが生じており、その反りは **concave** 状の反りを示していた。そこで、結晶の表裏面を研磨し、反りの変化を調査すると、反りが低減していることが分かり、当該要因の一部は、**c** 面及び**-c** 面の貫通転位密度差を減少させたことであると考察した。しかしながら、**c** 面及び**-c** 面の貫通転位密度差を減少させても結晶反りが残存しており、さらなる反りの低減が課題である。一方で、結晶中の Li 不純物を SIMS により評価したところ、結晶中に濃度 10^{15} - 10^{16} atoms/cm³ の Li 不純物を取り込まれていることが分かった。結晶中の Li 不純物は、サファイア溶解時に溶液中から拡散して取り込まれていると考えられるので、サファイア溶解法では避けられない問題であり、結晶中 Li 不純物の低減も課題である。最後に、大口径 GaN 結晶の作製を試みたところ、大口径 GaN 結晶でもクラックを発生させることなく自立化しており、1.5 インチ口径の自立 GaN 結晶の作製に成功した。大口径 GaN 結晶のサファイアを溶解する際には、サファイア量が多くなるため、Li 添加量も多くなるが、大口径 GaN 結晶においても GaN が溶解している様子は見られなく、選択的にサファイアを溶解できていることが明らかになった。以上のことから、本章では、Li を用いたサファイア溶解法は、サファイアを熱応力フリーで剥離させることができるため、サファイア基板剥離技術として理想的な手法であり、1.5 インチ口径以降のさらなる大口径結晶の作製も可能であることが示唆されるが、自立化した結晶の反り及び結晶中の Li 不純物の低減が課題として残されている。第5章では、これらの課題に取り組む。

参考文献

1. Geng, H. *et al.* Growth and strain characterization of high quality GaN crystal by HVPE. *J. Cryst. Growth* **350**, 44–49 (2012).
2. Yamane, K. *et al.* Origin of lattice bowing of freestanding GaN substrates grown by hydride vapor phase epitaxy. *J. Appl. Phys.* **119**, 045707 (2016).
3. Sugahara, T. *et al.* Direct Evidence that Dislocations are Non-Radiative Recombination Centers in GaN. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L398–L400 (1998).
4. Kawamura, F. *et al.* Growth of GaN single crystals with extremely low dislocation density by two-step dislocation reduction. *J. Cryst. Growth* **311**, 3019–3024 (2009).
5. Imanishi, M. *et al.* Homoepitaxial Hydride Vapor Phase Epitaxy Growth on GaN Wafers Manufactured by the Na-Flux Method. *Cryst. Growth Des.* **17**, 3806–3811 (2017).
6. Oh, H. K. *et al.* Characterization of etch pit density for gallium nitride layer grown by HVPE and MOCVD. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **7**, 1794–1797 (2010).
7. Hamachi, T., Tohei, T., Imanishi, M., Mori, Y. & Sakai, A. Local current leakage at threading dislocations in GaN bulk single crystals grown by a modified Na-flux method. *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 050918 (2019).
8. Murakami, K. *et al.* Control of GaN crystal habit by solution stirring in the Na-flux method. *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, (2017).
9. Imanishi, M. *et al.* Promotion of lateral growth of GaN crystals on point seeds by extraction of substrates from melt in the Na-flux method. *Appl. Phys. Express* **12**, 045508 (2019).
10. Myoung, J. M., Shim, K. H. & Kim, S. Depth-resolved cathodoluminescence of III-V nitride films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **40**, 476–479 (2001).
11. Fujikura, H., Oshima, Y., Megro, T. & Saito, T. Hardness control for improvement of dislocation reduction in HVPE-grown freestanding GaN substrates. *J. Cryst. Growth* **350**, 38–43 (2012).
12. Mathis, S. K. *et al.* Modeling of threading dislocation reduction in growing GaN layers. *J. Cryst. Growth* **231**, 371–390 (2001).
13. Chen, K. M. *et al.* Method for modulating the wafer bow of free-standing GaN substrates via inductively coupled plasma etching. *J. Cryst. Growth* **312**, 3574–3578 (2010).
14. Imanishi, M. *et al.* Dramatic reduction of dislocations on a GaN point seed crystal by coalescence of bunched steps during Na-flux growth. *J. Cryst. Growth* **427**, 87–93 (2015).
15. Imade, M. *et al.* Fabrication of low-curvature 2 in. GaN wafers by Na-flux coalescence growth technique. *Appl. Phys. Express* **7**, 035503 (2014).
16. Honjo, M. *et al.* High-Temperature Growth of GaN Single Crystals Using Li-Added Na-Flux Method. *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 121002 (2012).
17. Konishi, Y. *et al.* Growth of Prismatic GaN Single Crystals with High Transparency on Small

- GaN Seed Crystals by Ca–Li-Added Na Flux Method. *Appl. Phys. Express* **5**, 025503 (2012).
18. J. H. Crawford, J. and L. M. S. *Points Defects In Solids. Plenum Press, New York* **2**, 170–179 (1975).
19. Kang, S., Doolittle, W. A., Brown, A. S. & Stock, S. R. Electrical and structural characterization of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures grown on LiGaO_2 substrates. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3380–3382 (1999).

第5章 Na フラックスサファイア溶解法を用いた自立 GaN 結晶の低歪み化

5.1 はじめに

本章では、サファイア溶解法を用いて作製した自立 GaN 結晶の低歪み化に取り組む。第4章で Na フラックスサファイア溶解法を用いることで、クラックを発生させることなく、自立化した GaN 結晶の作製が可能であることを説明した。しかし、本手法で作製した GaN 結晶には曲率半径 4-10 m 程の concave 状の反りが発生していることに加え、結晶中に Li 不純物を取り込まれている。(Fig. 5.1) そこで、本章では①結晶中 Li 濃度低減検討及び、②結晶の低反り化に取り組んだ。

結晶中の Li 濃度に関しては、結晶中に取り込まれている Li 量には限りがあるため、Li 含有 GaN 結晶上に結晶を再成長させることで、低減できると考えられる。しかしながら、再成長層に均一に Li が拡散する場合、10 倍の膜厚を成長させても Li 濃度が一桁小さくなる程度である。そのため、Li 濃度の低減は容易ではないが、第3章で示したように、成長後の結晶に融液中の Li が拡散しているので、Li フリーの融液にて再成長を行うことで、結晶内の Li が融液へ排出される可能性もある。加えて、Li が拡散により固液界面を通過する際に、障壁が存在することが示唆されているので、種結晶及び再成長層界面でも同様に Li の拡散を抑制する障壁が存在する可能性も考えられるため、再成長による Li 濃度低減が期待される。以上のように、本研究では、再成長時にどの程度再成長層及び融液へ Li が拡散するかが重要であり、当該調査を Na フラックス法及び HVPE 法を用いて行う。

結晶の低反り化に関しては、現在、HVPE 法を用いて c 面 GaN テンプレート (c-GaN/sapphire) 上に GaN 結晶を成長させた際、結晶の反りは種結晶の有する歪の大きさに依存するということが報告されている¹⁾。そこで、用いる種結晶の歪みを低減させる手法として、サファイア厚の異なる c 面 GaN テンプレート及び GaN/sapphire 接触面積割合を減少させたマルチポイントシード基板を用いて、結晶作製を行う。テンプレートのサファイア厚さと成長後の反りの関係及び GaN/sapphire 接触面積割合と成長後の反りの関係を調査することによって、低反り GaN 結晶の作製を目指すとともに、反り発生原因の調査を行った。

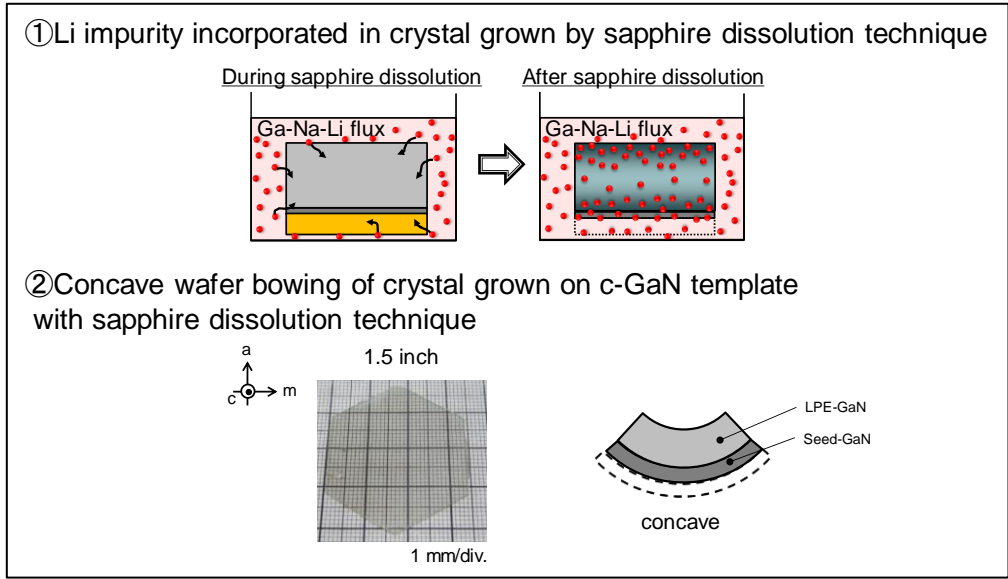


Fig. 5.1 Problems in the Na-flux sapphire dissolution technique.

5.2 再成長を用いた GaN 結晶中 Li 濃度の低減

5.2.1 Na フラックス法を用いた Li 含有 GaN 基板上への GaN 結晶成長

前章で明らかにしたように、Li を用いてサファイアを溶解した際に、結晶中に Li 不純物を取り込まれてしまう。そこで、本節では、Li 含有 GaN 基板上に Ga-Na-C 融液 (Li フリーの融液) 中で GaN 結晶を再成長させることで、再成長層へ種結晶中の Li が拡散するかどうかを調査した。実験条件を Table 5.1 に示す。実験プロセスを Fig. 5.2 に示す。種結晶として、結晶中の Li 濃度が $2.9\text{-}3.5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ の GaN 基板 ($5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 600 \mu\text{m}$) を準備し、Fig. 5.2 に示すように、種結晶を坩堝の底に配置し、Ga-Na-C 融液中で結晶成長を行った。用いた種結晶及び成長後の結晶の光学写真を Fig. 5.3 に示す。種結晶は第 4 章で示したサファイア溶解法を用いて作製し、結晶の表裏面を CMP 処理した。結晶は従来通り透明な c 面が成長していた。成長膜厚は $700 \mu\text{m}$ で、成長速度は $9.7 \mu\text{m/h}$ であった。

Table 5.1 Growth conditions

Seed	Li concentration in seed [atoms/cm ³]	Growth temperature [°C]	Growth period [h]	Pressure [MPa]	Ga:Na	crucible
GaN substrate	$2.9\text{-}3.5 \times 10^{18}$	870	72	3.2	27:73	YAG

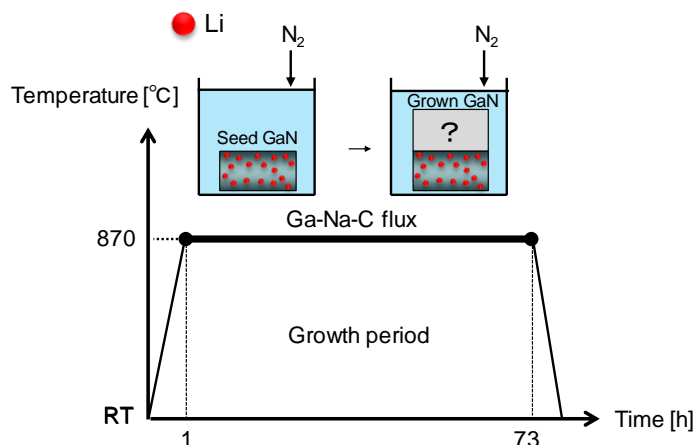


Fig. 5.2 Diagram of the growth temperature profile and schematic drawing of the regrowth process. GaN crystal was regrown on a seed-GaN crystal with Li impurity (incorporated during sapphire dissolution process) in the Li-free (Ga-Na-C) flux.

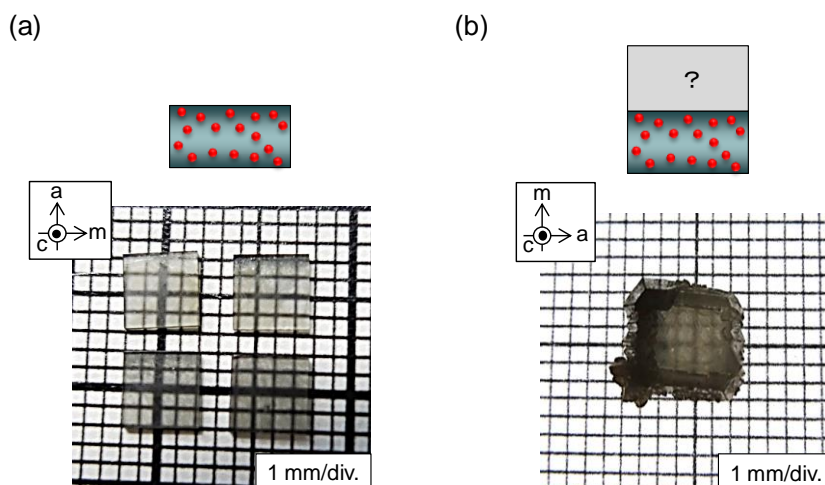


Fig. 5.3 The optical images of (a) seed crystal with Li impurity and (b) GaN crystal regrown on the seed in the Li-free (Ga-Na-C) flux. Seed crystal is freestanding GaN crystal grown on c-GaN template using sapphire dissolution technique.

成長後の結晶を a 面に平行な面でダイシングし、断面を CMP 処理した後に、断面より結晶中 Li 濃度を測定した。Fig. 5.4 に (a) 成長後の結晶の断面光学顕微鏡像及び (b) 結晶中 Li 濃度の測定結果を示す。

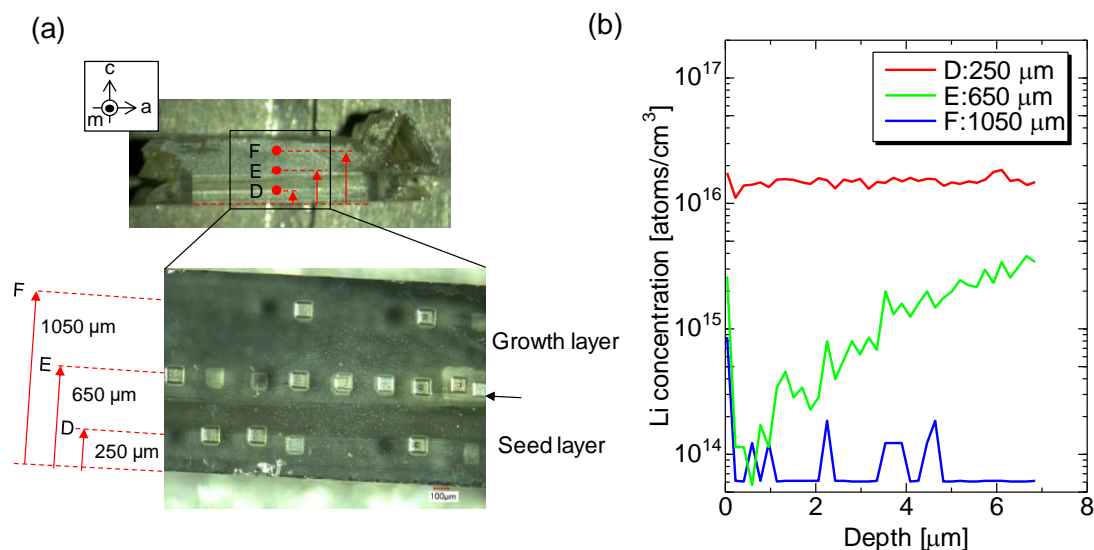


Fig. 5.4 (a) The cross-sectional optical images of GaN crystal regrown on the seed with Li impurity in the Li-free (Ga-Na-C) flux. Li concentration was evaluated by SIMS at 250, 650, and 1050 μm from the backside surface, named “D,” “E,” and “F” respectively. (b) SIMS concentration-depth profile of Li in the regrown crystal at measurement point of D, E and F.

Fig. 5.4 (a) に示すように、測定は結晶裏面から 250 μm 、650 μm 及び 1050 μm 離れた点で測定を行い、各測定点を D、E 及び F とした。D～F の各測定点はそれぞれ再成長後の種結晶中、種結晶と再成長層の界面付近及び再成長層中を測定している。Fig. 5.4 (a) の下の光学写真における各測定膜厚に見える四角い模様は、Dynamic-SIMS (D-SIMS) 測定により掘れた領域で、測定場所を表している。断面測定点 D での Li 濃度は、測定深さに対して、 $\sim 10^{16}$ atoms/cm³ で安定しており、平均すると、 1.5×10^{16} atoms/cm³ であった。成長前の種結晶の Li 濃度が $2.9\text{--}3.5 \times 10^{18}$ atoms/cm³ であったことを考慮すると、2 桁ほど、Li 濃度が小さくなっており、再成長層へ拡散している可能性が高い。しかしながら、成長膜厚から体積はおよそ 2 倍程度にしかなっていないので、再成長層を含めた結晶全体が均一な Li 不純物濃度になったとしても、2 桁も Li 濃度が減少しないはずである。よって、種結晶中の Li 不純物は、再成長層への拡散だけでなく、結晶内部から成長融液へ拡散した可能性が示唆される。一方、測定点 E での Li 濃度は、測定深さが深くなるほど、大きくなり、最大で 3.8×10^{15} atoms/cm³ であった。通常、深さ方向に分布が生じていると考えるが、数 μm で検出下限付近から $\sim 10^{15}$ atoms/cm³ まで急峻に変化していることに加え、これまで本研究において作製した結晶に取り込まれた Li 濃度を測定した際に、このような変化がみられていなかったことから、種結晶と再成長層の界面を測定してしまっている影響ではないかと考えられる。当該測定点では、Fig. 5.4 (a) の測定痕からわかるように、再成長層と種結晶層を跨いで測定している。そのため、再成長層と種結晶層の Li 濃度の合算が測定されており、それらの割

合の変化で、深さ方向の分布が生じているように見えるのではないかと考えられる。第 3 章で、固液界面を拡散する際には障壁があることが示唆されていたので、本結晶においても種結晶層と再成長層界面で結晶中の Li 濃度が大きく変わっている可能性は十分あると考えられる。測定点 F での Li 濃度は測定限界以下であった（測定下限: 6.0×10^{13} atoms/cm³）。測定点 F は成長膜厚 450 μm に位置するので、少なくとも今回用いた条件である温度 870°C、時間 72 h では、再成長層の 450 μm まで Li が拡散しないことが分かった。以上より、Li 含有 GaN 基板上に Na フラックス法を用いて再成長を行うことで、Li 不純物の取り込まれていない再成長層の作製が可能であることが示された。

5.2.2 HVPE 法を用いた Li 含有 GaN 基板上への GaN 結晶成長

次に、HVPE 法を用いて Na フラックス法と同様に再成長層へ Li が拡散するかどうかの調査を行った。5.2.1 節の検討と同様、Li 含有基板に HVPE 法を用いて GaN 結晶を成長させた。種結晶として、結晶中の Li 濃度が 6.0×10^{15} atoms/cm³ ~ 1.3×10^{16} atoms/cm³ の GaN 基板 (8 mm × 8 mm × 600 μm) を用いた。用いた種結晶及び成長後の結晶の光学写真を Fig. 5.5 に示す。種結晶は 5.2.1 節の検討と同様、サファイア溶解法を用いて作製し、結晶の表裏面を CMP 処理した。結晶は従来通り透明な結晶が成長しており、中心部分は c 面成長をしており、外周部分はエッジ成長により中心部より盛り上がった成長をしている。中心部の c 面成長領域における成長膜厚は 500 μm であった。当該結晶中の Li 不純物を測定するために、結晶の As-grown 表面に対して、SIMS 測定を行った。Li 不純物を含有した種結晶及びその種結晶上に HVPE 法を用いて作製した GaN 結晶中 Li 濃度の depth プロファイルを Fig. 5.6 に示す。

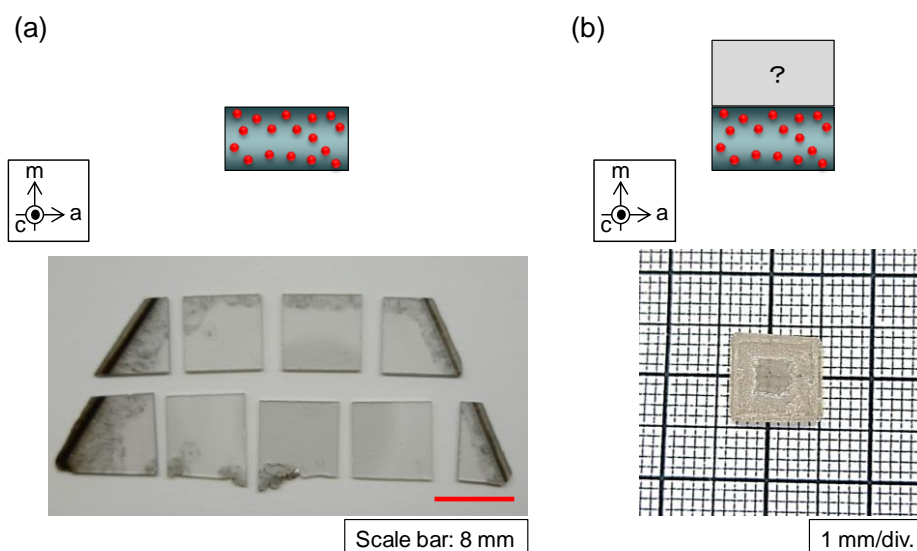


Fig. 5.5 The optical images of (a) seed crystal with Li impurity and (b) GaN crystal regrown on the seed by HVPE method. Seed crystal is freestanding GaN crystal grown on c-GaN template using sapphire dissolution technique.

Fig. 5.6 に示すように、SIMS 測定は中央の c 面平坦成長領域について行った。種結晶中では Li が検出されたが、HVPE 結晶では Li が検出されず、Li 濃度は測定下限以下であった。測定下限は 3.7×10^{14} atoms/cm³ であり、結晶形状の影響をうけ、やや測定下限が大きくなっている。しかしながら、その Li 濃度は小さく、HVPE 成長においても Li 含有基板上に再成長させることで、Li 不純物フリーの GaN 結晶作製が可能であることが示された。

第2章で示したように、HVPE 法は c 軸方向に高速成長が可能なので、高品質な GaN 基板上に高速成長させバルク化し、スライスすることで、一度に大量の基板を得る GaN 基板量産化技術として期待されている。Na フラックス法で作製した高品質 GaN 結晶も HVPE 法の種結晶として用い、量産化することを目指している。そのため、HVPE 法を用いた再成長において Li 濃度の低減が可能であることは重要で、HVPE 法の種結晶として、Na フラックス法で作製した結晶を使用する際、結晶中の Li 不純物は問題とならないことが示された。

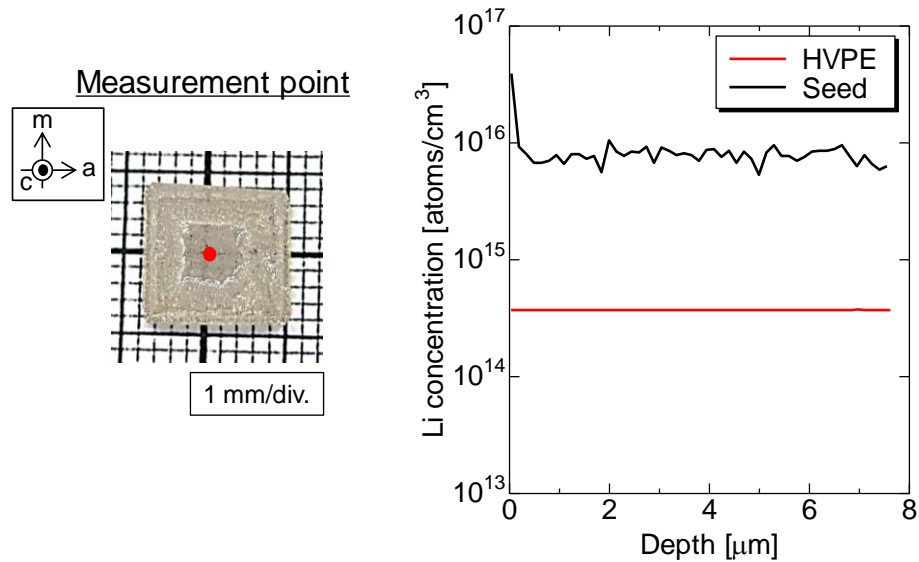


Fig. 5.6 The optical image of the crystal regrown by HVPE method and SIMS concentration-depth profile of Li in the seed crystal and the regrown crystal measured at the red dot in the optical image.

5.2.3 Li 含有 GaN 基板上 GaN 結晶成長における Li 不純物の拡散について

GaN 結晶成長時に種結晶に含有されている Li が拡散する現象に関して、5.2.1 節及び 5.2.2 節で得られた結果を考察する。第4章で求めた Na フラックス GaN 結晶中の Li 拡散係数 $D = 1.3 \times 10^{-17}$ cm²/s を用いて、拡散距離と Li 濃度の関係を計算した。Li 濃度 C_l の基板上に、結晶を成長させた際、成長層以外への Li 拡散を無視すると、拡散距離 x 、拡散時間 t における Li 濃度 $C(x, t)$ は、

$$C(x, t) = C_l / 2 \{ 1 + \operatorname{erfc}[-x / 2(Dt)^{1/2}] \} \quad (5.1)$$

と書ける²。erfc は相補誤差関数 (complementary error function: $\text{erfc}(x)$) であり、式 (4.3) のように定義されている。式 (5.1) を用いて計算した結果を Fig. 5.7 に示す。

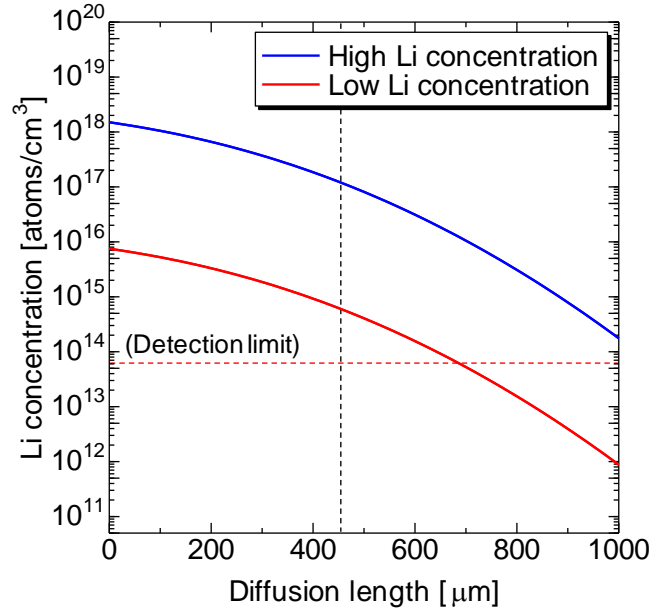


Fig. 5.7 Li concentration of a growth layer on seed substrate with Li impurity as a function of diffusion length in Na-flux growth. The value was estimated from equation (5.1). The blue and red curve line show Li concentration when Li concentration in the seed substrate was 1.5×10^{16} atoms/cm³ and 3.0×10^{15} atoms/cm³.

横軸の原点は種結晶と成長層の界面に位置する。5.2.1 節では、Li 濃度 $2.9\text{--}3.5 \times 10^{18}$ atoms/cm³ の種結晶を用いているので、結晶中 Li 濃度を 3.0×10^{18} atoms/cm³ として計算した。拡散時間 t は、育成時間である 72 h を用いた。その時の Li 濃度と拡散距離の関係は Fig. 5.7 の青色の曲線となった。しかしながら、5.2.1 節において、Li が検出されなかった拡散距離 450 μm で Li 濃度が 1.2×10^{17} atoms/cm³ と高い Li 濃度を示しており、実験結果と一致しない。これは、式 (5.1) で成長層以外への Li 拡散を無視すると仮定しているためであると考えられる。実際に、5.2.1 節において、Li 濃度 $2.9\text{--}3.5 \times 10^{18}$ atoms/cm³ を有していた種結晶が結晶成長後に、 1.5×10^{16} atoms/cm³ まで減少しており、5.2.1 節で考察したように、成長層への拡散だけでは説明がつかない程度まで Li 濃度が減少しており、本研究では成長層以外への Li 拡散を無視できない。そこで、種結晶内の Li 濃度が成長層及び成長層以外への拡散で減少した後の Li 濃度 1.5×10^{16} atoms/cm³ を有した種結晶から成長層へ拡散する Li 量を計算した。計算結果が、Fig. 5.7 の赤色の曲線である。この曲線より、Li 濃度 1.5×10^{16} atoms/cm³ を有した種結晶から 450 μm 拡散した成長層における Li 濃度は、 6.2×10^{14} atoms/cm³ であり、測定下限より 1 桁ほど Li 濃度が高かった。(測定下限: 6.0×10^{13} atoms/cm³) これは、種結晶内の

Li 濃度が成長層及び成長層以外への拡散で減少した後の Li 濃度を有する種結晶から成長層へ拡散したとしても、450 μm の成長では、Li フリーの GaN 層が作製できないことを意味している。以上のことから、5.2.1 節において Li フリーの GaN 層を作製できたのは、単純な固相内の Li 拡散現象だけでは説明できなく、種結晶及び成長層の界面で、成長層への拡散が大幅に抑制されていると考えられる。現在、種結晶及び成長界面での Li 不純物の挙動は不明であり、今後調査が必要である。

一方、5.2.2 節では、Li 濃度 $6.0 \times 10^{15} \sim 1.3 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ の種結晶を用いているので、結晶中 Li 濃度を $1.3 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ として計算した。拡散時間 t は、育成時間である 3 h を用いた。式(5.1)を用いて計算した結果を Fig. 5.8 に示す。この曲線より、Li 濃度 $1.3 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ を有した種結晶から 500 μm 拡散した成長層における Li 濃度は、測定下限以下だった。(測定下限: $3.7 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$) この結果より、HVPE 法では、Na フラックス法と同膜厚成長させても、成長速度が速く拡散時間が短くなるため、比較的容易に Li フリーの成長層の作製が可能である。HVPE 法においても Na フラックス法と同様、種結晶及び成長界面で、Li 拡散が大幅に抑制されている可能性もあるが、HVPE 法では界面での抑制がなかったとしても Li が拡散するよりも早く GaN 結晶を成長させることができるので、Li フリーの成長層の作製が可能であることが分かる。

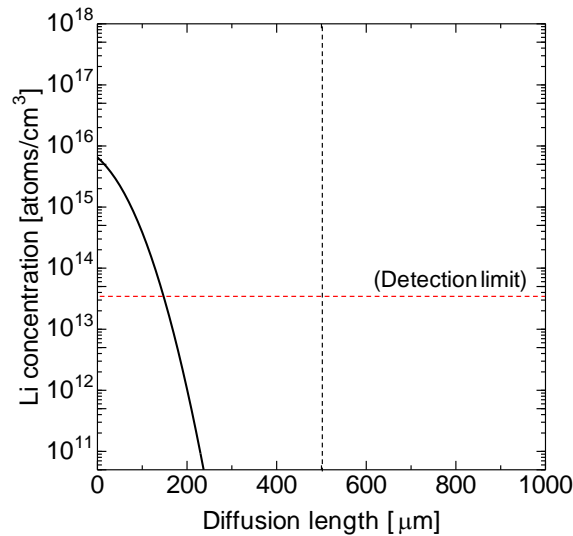


Fig. 5.8 Li concentration of a growth layer on seed substrate with Li impurity as a function of diffusion length in HVPE growth. The value was estimated from equation (5.1). The black curve line shows Li concentration when Li concentration in the seed substrate was $1.3 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$.

5.3 c 面 GaN テンプレート上の結晶反り

5.3.1 テンプレートサファイア厚と結晶反りの関係

本節では、サファイアを溶解させ、自立化した GaN 結晶が **concave** 状の反りを有しているという問題に対し、種結晶の条件を検討した。上述のように、HVPE 法を用いて c 面 GaN テンプレート (c-GaN/sapphire) 上に GaN 結晶を成長させた際、結晶の反りは種結晶の有する歪の大きさに依存するということが報告されている¹⁾。そこで、本節では c 面 GaN テンプレートの有する歪の大きさを決める一因であるテンプレートのサファイア厚に着眼し、サファイア厚と成長後の反りの関係を調査した。ここでは、サファイア厚 100 μm 、430 μm 及び 1000 μm の c 面 GaN テンプレートを種結晶として用いた。それぞれの種結晶上に GaN 結晶を成長させたのちに、サファイアを溶解して自立化させた。成長条件を Table 5.2 に示す。X 線を用いて、種結晶の反り及び成長後の反りを評価した。Fig. 5.9 に (a) 各サファイア厚さ条件における種結晶の測定位置と結晶中心からの XRC ピークシフト量の関係及び (b) それらの種結晶を用いて成長させた結晶の測定位置と結晶中心からの XRC ピークシフト量の関係を示す。

Table 5.2 Growth conditions

Seed	Sapphire Thickness [μm]	Growth Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	Growth period [h]	Pressure [MPa]	Dissolution Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	Dissolution Period [h]	Li content [mol%]	Ga [g]	Ga:Na	crucible
c-template	100,430,1000	870	72	4.0	900	24	5	2	20:80	YAG

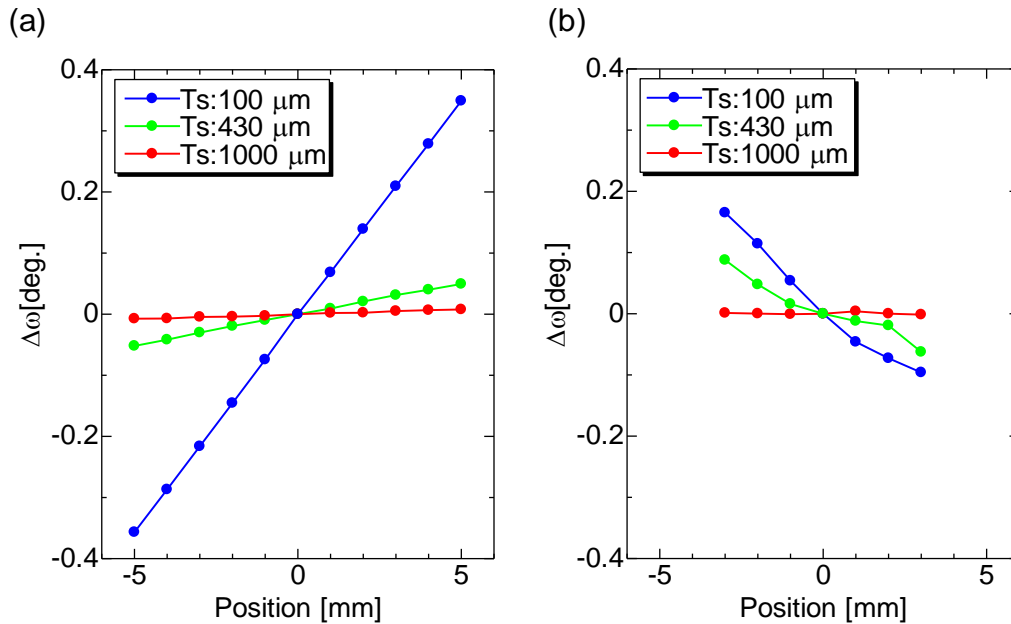


Fig. 5.9 Mapping of XRC peak top angle shift (ω) against the measured position on (a) seed crystal and (b) crystal grown on the seed for each thickness condition.

Fig. 5.9 (a) のように、種結晶では、測定位置とピークシフト量の関係におけるグラフの傾きが正であることから、結晶反りは **convex** 状であった。また、サファイアが厚いほど、反りの値は小さくなっていた。曲率半径を計算すると、サファイア厚が 100 μm 、430 μm 及び 1000 μm の時、それぞれ 0.8 m、5.6 m 及び 36 m となった。一方、Fig. 5.9 (b) に示すように、上述の種結晶上に成長させた結晶の反りは、**concave** 状の反りを示していた。用いた種結晶のサファイア厚が厚いほど、反りの値が小さかった。成長後の結晶の曲率半径は、用いた種結晶のサファイア厚が 100 μm 、430 μm 及び 1000 μm の時、それぞれ 1.3 m、2.8 m 及び 36 m であった。

Fig. 5.10 に (a) 種結晶及び (b) 成長後の結晶の曲率半径とサファイア厚さの関係を示す。Fig. 5.10 に示すように、サファイア厚さに対する種結晶と成長後の曲率半径の変化が同様の傾向を示していた。これより、反りの方向は、種結晶及び成長後の結晶で逆であるが、種結晶の反りと成長後の結晶の反りに相関があることがわかった。

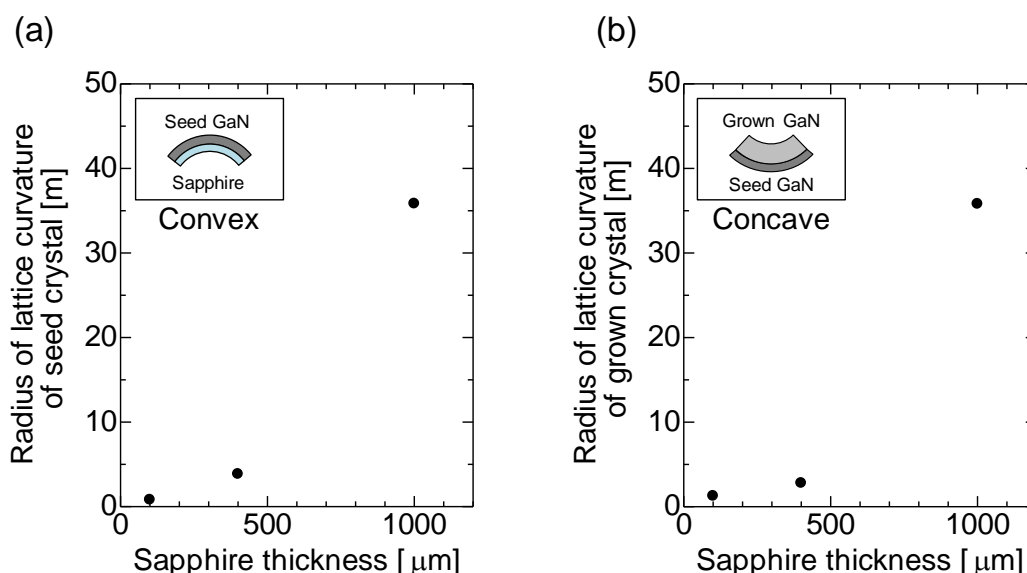


Fig. 5.10 Radii of lattice curvatures of (a) seed crystals and (b) grown crystals as a function of sapphire thickness. Inset illustration shows convex or concave bowing.

次に、各結晶成長面積におけるサファイア厚と成長後の反りの関係を Fig. 5.11 に示す。黒色で示すプロットは成長させた結晶のサイズが 90-170 mm^2 で、赤色で示すプロットが 1000-3000 mm^2 (>1.5 インチ) の結晶である。上記で示したように、口径の小さい結晶においてはサファイア厚が厚くなるほど、成長後の結晶反りが小さくなる傾向がある。一部ばらついているプロットは、小口径の中でも成長面積が異なっていることや、育成によって結晶の成長モードが変わってしまっているからだと考えられる。加えて、口径が小さい

め、反り測定時に成長後の結晶表面の影響を受けやすく誤差も大きいと考えられる。一方、口径が 1.5 インチ以上の結晶では、サファイア厚が厚くなっても結晶の反りは改善しておらず、いずれの結晶においても曲率半径は 5 m 以下であった。

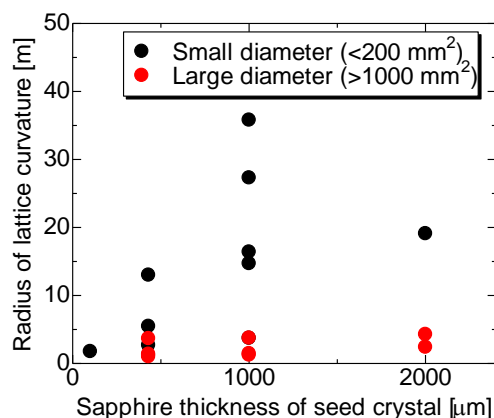


Fig. 5.11 Relationships between the radius of lattice curvature of grown crystals and the diameter of grown crystals.

5.3.2 温度と種結晶反りの関係

種結晶として用いている c 面 GaN テンプレートは、Fig. 5.10 (a) に示すように convex 状の反りを有しており、サファイア厚が厚くなるとその反りは小さくなる。しかしながら、当該反りは常温での結晶反りであり、結晶育成開始時（成長温度時）にどのような反りを示すかは不明である。また、本研究で用いている c 面テンプレートは、MOCVD 製であり、Na フラックス法の育成温度（900°C程度）^{3,4} より高温（1000°C程度）⁵ であるので、MOCVD 製膜時に結晶に反りがなければ、Na フラックス法での育成環境では convex 状に反っていることが予想される。しかしながら、MOCVD 製膜時の in situ の結晶反り測定により、MOCVD の製膜温度では concave 状に反っていることが報告されており^{1,6}、Na フラックス法の育成温度帯において concave の状態であるか convex の状態であるかは不明であり、詳細な調査が必要である。そこで、LayTec (LayTec EpiCurveTT[®]) の反り測定装置を用いて、簡易的に育成温度における結晶反りの評価を行った。Fig. 5.12 (a) に測定装置構成を Table 5.3 に実験条件を示す。抵抗加熱ヒーターを用いて、測定環境の温度を上昇させた。Fig. 5.12 (a) に示すように、ヒーター外部の光源よりレーザー光を入射し、測定したい結晶に反射させ、その反射光を測定することで、結晶の反りを測定した。温度を上昇させると、大気雰囲気ではおよそ 800°C から GaN の分解が始まるので、分解を抑制するために窒素ガスをフローし、測定を行った。Fig. 5.12 (b) に測定結果及び、測定時の温度プロファイルを示す。本測定は、サファイア厚さの異なる 2 つの c 面 GaN テンプレートを用いて行った。各サファイア厚さは 0.43 mm 及び 1 mm である。Fig. 5.12 (b) の縦軸は曲率を示しており、正が concave、

負が convex 方向の反りを示す。

Table 5.3 Measurement conditions

Sample	sapphire thickness [mm]	Temperature [°C]	Flow gas
c-template	0.43, 1	Room temperature-870	N ₂

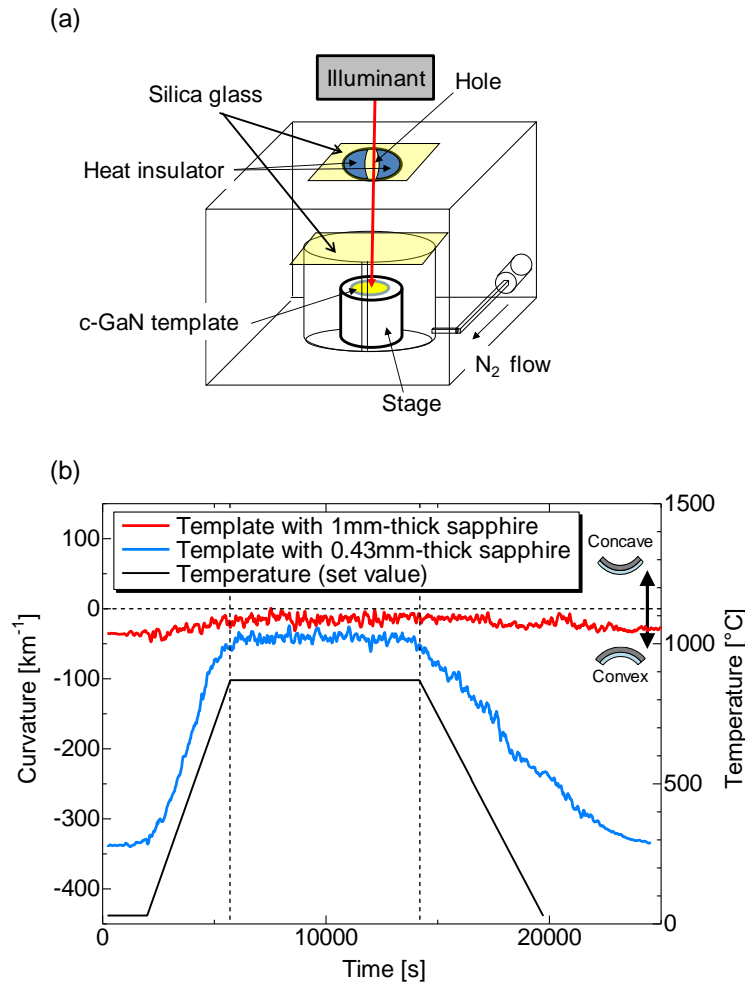


Fig. 5.12 (a) Schematic drawing of the measurement equipment for wafer bowing at growth temperature. (b) The curvature of c-GaN template with 1 mm-thick or 0.43-mm thick sapphire at growth temperature.

Fig. 5.12 (b) に示すように、どちらのサンプルも常温では convex 状の反りを有しているが、温度の上昇と共に反りの程度が小さくなっていった。これは、GaN よりサファイアの

熱膨張係数が大きい⁷温度の上昇に伴って、GaN よりサファイアの方が大きく膨張したためであると考えられる。しかしながら、Na フラックス法の標準育成温度である 870℃では、反りが低減しているものの、どちらも convex 状の反りが残っていた。870℃での曲率は、サファイア厚が 1 mm 及び 0.43 mm のテンプレートにおいてそれぞれ-12 /km 及び-38 /km 程度であり、曲率半径に換算すると、83 m 及び 26 m であった。また、室温での反りと比較すると、1 mm サファイア厚のテンプレートと 0.43 mm サファイア厚のテンプレートの反りの差は小さくなっているが、室温と同様に 0.43 mm のサファイアのテンプレートの反りの方が大きかった。本結果より、サファイア厚の違いによって示す反りの差は、温度によって変化するが、大小関係は変化しないと考えられる。これらの結果より、育成温度に昇温することで、サファイアと GaN の熱膨張係数差による応力が軽減されるために、反りが小さくなるが、完全にフラットにはならず、育成直前の GaN には応力が残留していると考えられる。加えて、室温での生じている反りの差は小さくなるものの、昇温しても反りの大きさが逆転するわけではないので、室温において反りが小さい種結晶ほど育成開始時の GaN の応力は小さいと考えられる。

5.3.3 考察

Fig. 5.13 にサファイア厚の異なるテンプレート上に GaN 結晶を成長させ、取り出すまでのプロセス中に発生していると考えられる結晶反りの状態を示す。

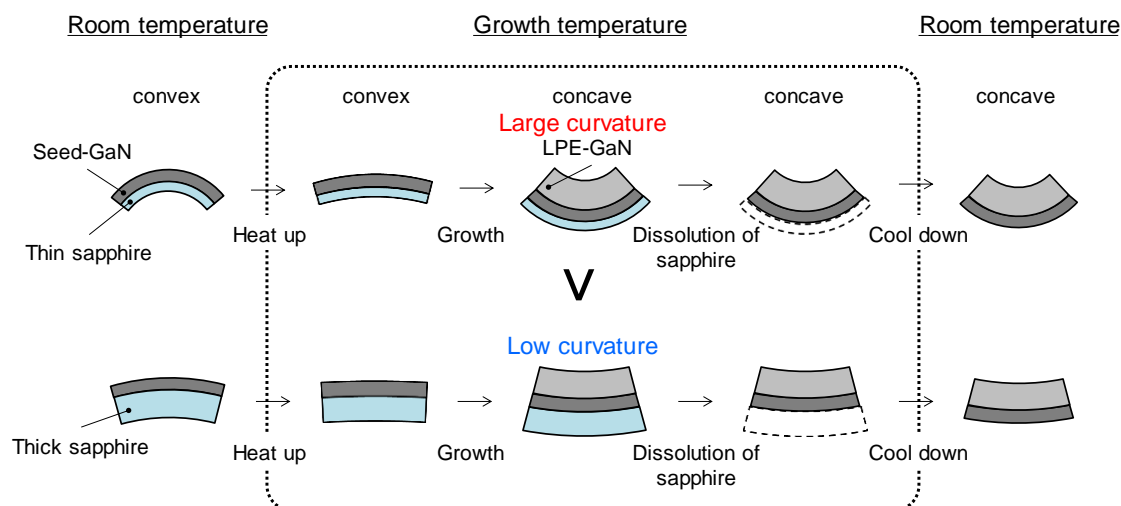


Fig. 5.13 The schematic drawing of the bow of the grown crystals at the growth temperature.

室温での反りは X 線で測定した格子の反りの結果、成長温度での成長前の種結晶の反りは LayTec の反り測定装置を用いた形状の反りの結果を反映している。X 線で測定した結晶

の反りは as-grown で測定しているため、形状の反りと格子の反りは一致していると考えられる。また、第3章で示したように、サファイアを溶解させることで非常に薄い膜厚（600 μm ）でも GaN 結晶を自立化できていることから、サファイア溶解中に大きな応力は発生していないと考えられる。すなわち、冷却後の結晶反りの形状は成長温度でのサファイア溶解後の反りの形状と同等であると考えられる。これより、成長温度で成長前に convex 状の反りを有している種結晶がサファイア溶解後には concave 状の反りを示していることになり、当該反りは結晶が成長する過程で発生しているものであると考えられる。成長中に発生する反りの要因の一つとして、種結晶 GaN と成長層 GaN の格子不整合による応力がある。同物質上の成長、すなわちホモエピタキシャル成長においても格子定数の違いから格子不整合により応力が発生することが知られている⁸。上述のように、Na フラックス育成環境におけるテンプレート上の GaN 結晶成長では、種結晶の GaN にサファイアとの熱膨張係数差に由来する応力がかかっている状態で結晶成長が始まるため、成長する GaN 結晶と格子定数が異なっている可能性が高い。また、サファイア厚が薄いほど、反りの大きさが大きいため、種結晶 GaN の有している応力も大きく、より成長する GaN との格子定数差が拡大していると考えられる。格子定数が変化した GaN 結晶上に通常の格子定数の GaN 結晶を成長させるので、応力が発生し、結晶が反ると考えられる。本来、そもそも種結晶の格子定数を変化させていた要因は、サファイアなので、サファイアが剥離すると、上記のように発生する応力は解放され、反りのない GaN 結晶になると考えられる。しかしながら、結晶が成長する過程で、応力を緩和するために転位を発生させ、弾性変形から塑性変形になるために、サファイア剥離後も concave 状の反りが保存されると考えられる。このように考えると、サファイアを厚くすることで、成長開始時の格子定数差の拡大を抑制し、結果として成長中に発生する応力が減少し、低反り化したと考えられる。一方で、成長開始時の種結晶の反りに差があるとはいえ、その値は小さいので、発生している応力差は小さい可能性もある。しかし、発生している応力差があまりなかったとしても、サファイア厚が厚くなることで、サファイアを含めた結晶自体が曲がりにくくなるので、どちらの要因であったとしてもサファイア厚が厚いほど、結晶が反らないと考えられる。また、口径が大きくなった際に、サファイアの厚みを厚くしても成長後の結晶の反りが改善しなかったのは、口径が大きくなることで、サファイアを含めた結晶が曲がりやすくなったからだと考えられる。このことから、サファイアを厚くすることで、結晶の曲がりやすさを低減させるまたは、成長中に発生させる応力を低減させることが可能であるが、口径が大きくなった際には、それらの低減効果が反りを低減するほど大きくないことが明らかになった。

5.4 マルチポイントシード基板上の結晶反り

5.4.1 GaN/sapphire 接触面積と結晶反りの関係

上述のように、サファイア厚を厚くすることで、成長中に発生する応力、または結晶の

曲がりやすさを低減することができるが、口径が大きくなった際には、低減効果が小さい。結晶の曲がりやすさをさらに低減するためにはさらなるサファイア厚の厚膜化 (>2 mm) も考えられるが、あまり現実的ではない。また、HVPE では 2 インチ口径で、6 mm 以上の厚膜化により、低反りな GaN 結晶の作製に成功しており⁹ 成長させる GaN 結晶を厚膜化することも考えられるが、c 軸方向への成長速度が遅い (~30 $\mu\text{m/h}$) 現状の Na フラックス成長では困難である。そこで、Na フラックス法において結晶の低反り化には、成長中に発生する応力を低減させる必要がある。これまで成長中に発生する反りは結晶中の転位¹⁰⁻¹²や GaN とサファイアの間で発生する格子不整合が原因であると報告されているが、詳細はわかっていない。しかしながら、Na フラックスマルチポイントシード法を用いると、極めて低転位な GaN 結晶の作製が可能であることが報告されている¹³。サファイアを剥離した後、同膜厚条件において、低反り化が実現できているのは当該手法のみであり、その他の手法では concave 状の反りを示す^{14,15}。他の手法とマルチポイントシードの大きく異なる点は、用いているサファイア基板に対して接触している GaN 結晶の面積が極めて小さいことであり、そのため成長中にサファイアから受ける影響が少なく、低反り化できている可能性がある。そこで、本研究では、GaN とサファイアの接触面積と成長後の反りの関係について調査を行った。本来接触面積を大きくしすぎると、サファイアが熱応力では自然剥離しないことが懸念されるが、本研究では、成長後にサファイアを溶解させる技術を用いることで、様々な接触面積における成長後の反りへの影響についての調査を可能にした。Table 5.4 に実験条件、Fig. 5.14 に本研究で用いた種結晶の条件を示す。種結晶として 3 インチのマルチポイントシード基板と c 面テンプレートを用いた。Fig. 5.14 (a) に示すように、マルチポイントシード基板はテンプレートをエッチングして作製した。ポイントシードの径を PS 径とし、ポイントシードの中心間の距離を PS ピッチとする。Fig. 5.14 (b) に示すように、成長させた GaN 結晶面積に対するポイントシード面積の割合を GaN/sapphire 接触面積割合 (contact area ratio) とし、本研究では、9%、20%、50%及び 100% (c-GaN template) の 4 パターンを用いた。Fig. 5.14 (b) に示すように、接触面積割合は PS ピッチを一定にして、PS 径を用いて制御した。サファイアの裏面に結晶が回り込んで成長することを防ぐために、種結晶の外周部の GaN を六角形状に除去した。

Table 5.4 Growth conditions

Seed	Sapphire Thickness [mm]	Growth Temperature [°C]	Growth period [h]	Pressure [MPa]	Dissolution Temperature [°C]	Dissolution Period [h]	Li content [mol%]	Ga [g]	Ga:Na	crucible
c-template, MPS-GaN substrate	1	870	144	3.2	900	72	9.2	110	27:73	YAG

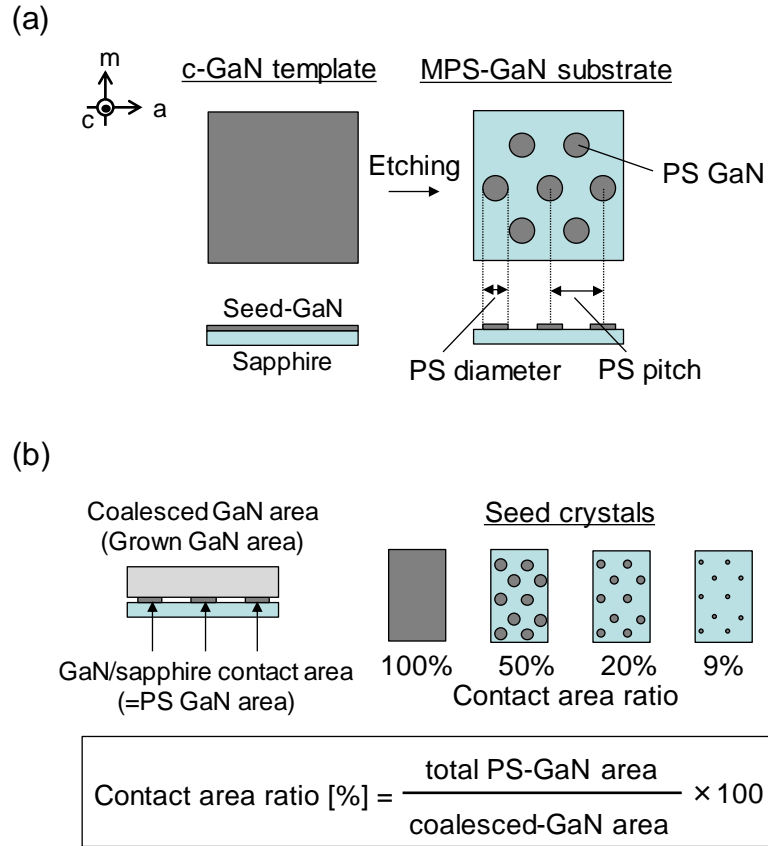


Fig. 5.14 The conditions of seed crystals. (a) Schematic drawing of two seed crystals: c-GaN template (left) and MPS-GaN substrate (right). (b) Schematic definition of contact area ratio and illustration of seed crystals having contact area ratios of 9, 20, 50, and 100%.

Fig. 5.15 に (a) 実験プロセスの模式図及び (b) 坩堝内に配置した結晶の光学写真を示す。本研究では、 $\Phi 170$ mm の坩堝内に 3 インチ口径の種結晶を 2 枚配置し、同時育成を行った。Fig. 5.15 (a) に示すように、Ga-Na-C 融液中で結晶成長を行った後に Li を添加しサファイアを溶解させることで、結晶を自立化させた。

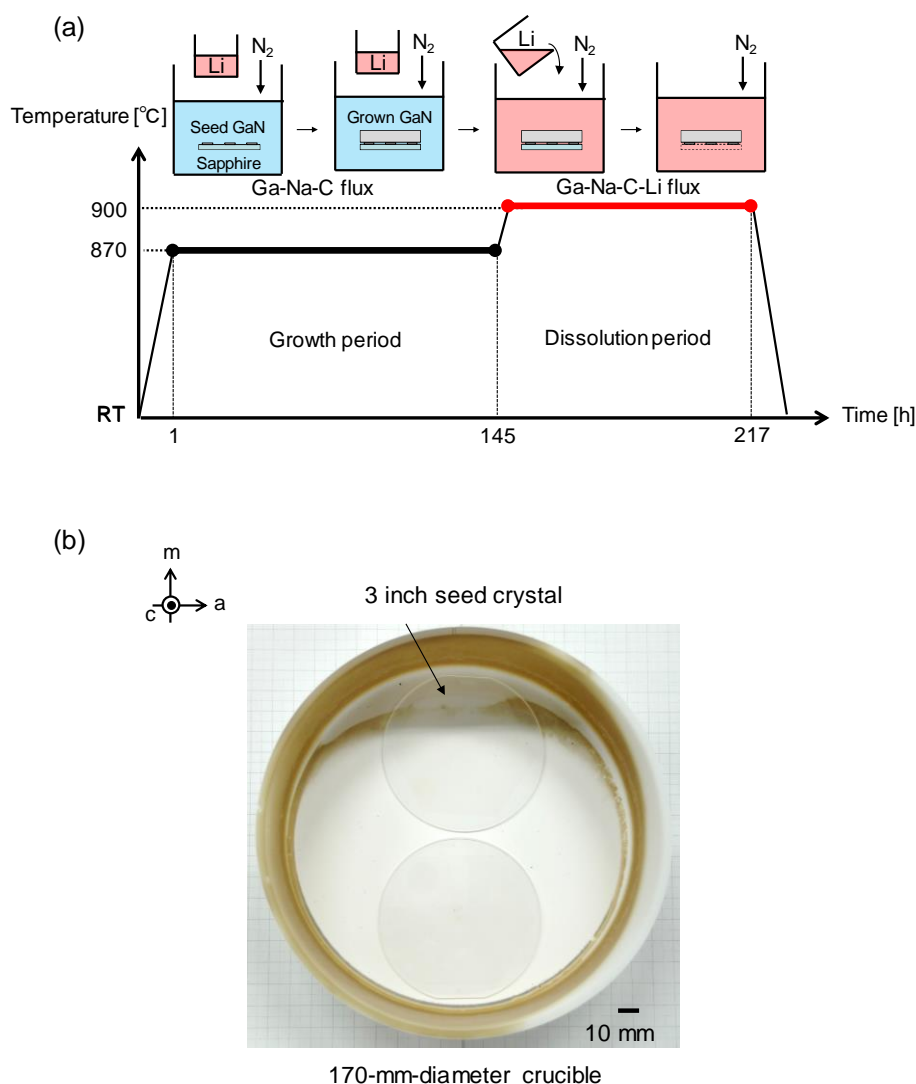


Fig. 5.15 Experimental setups. (a) Schematic drawing of the growth process and (b) optical image of seed crystal in a crucible.

Fig. 5.16 に (a) as grown の結晶と (b) CMP 後の結晶の光学写真及び (c) 成長した結晶の模式図をそれぞれ示す。結晶の成長膜厚は 1.3 mm-1.7 mm で、c 軸方向の成長速度は 11.8 $\mu\text{m/h}$ であった。4 種類のいずれの接触面積割合の種結晶を用いた育成においても結晶中にクラックは観察されなかった。以上のことから、Fig. 5.16 (a) に示すように、大口径 (>2 インチ) GaN 結晶の 2 枚同時育成に成功した。このことは、サファイア溶解法を用いると、大口径であっても、また複数枚であっても簡単に GaN 結晶を作製できるということを示唆している。Fig. 5.16 (a) に示すように、as grown の結晶は黒く着色しているように見えるが、これは、結晶の表面が {10-11} 面でおおわれているからである (Fig. 5.16 (c))。ポイントシード法では、模式図に示すように、特定の条件下において、c 面が小さくなっていき、表面が {10-11} 面でおおわれる成長をし、当該成長によって、種結晶から伝播する転位が大

幅に減少することが知られている¹⁶。また、現在の Na フラックス法において、標準条件で結晶を成長させると $\{10\bar{1}1\}$ 面は黒く着色することが知られている^{8,17,18}。 $\{10\bar{1}1\}$ 面の黒色化は、窒素空孔や格子状数に大きな影響を与える酸素不純物などの点欠陥が原因であると考えられている^{8,19}。以上の理由から、Fig. 5.16 (a) に示すように、as grown の結晶が黒く見えるので、表面を研磨し、c 面成長領域を露出させると、Fig. 5.16 (b) のように透明になる。標準条件で結晶を成長させると、 $\{10\bar{1}1\}$ 面は黒く着色する環境下でも c 面は透明に成長する⁸。近年の研究では、 $\{10\bar{1}1\}$ 面でおおわれる角錐成長により転位を減少させたのちに、角錐の間を埋めて平坦化させ、c 面成長を行い低転位かつ透明な結晶の作製に成功している²⁰。しかしながら、本研究では接触面積割合が反りに与える影響を調査することが目的であったので、平坦化し、c 面成長を行うプロセスは実施しなかった。

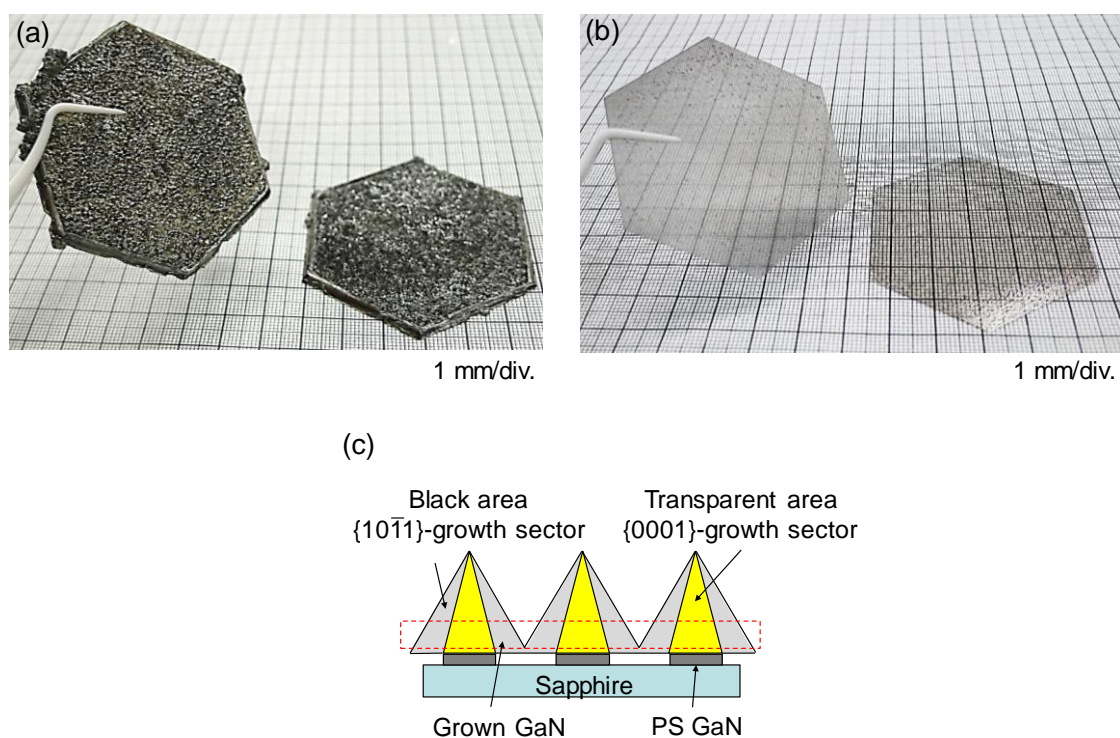


Fig. 5.16 Optical images of (a) the as-grown crystals and (b) the grown crystals after chemical mechanical polishing (CMP), and (c) schematic drawing of growth.

次に、X 線を用いて、成長後の結晶の反りの評価を行った。4 種類の成長させた結晶は、すべて concave 方向の反りを有していた。この自立化後の反りの方向は、HVPE 成長後自立化させた結晶と同様の方向である。Fig. 5.17 に接触面積割合と成長させた結晶の曲率半径の関係を示す。

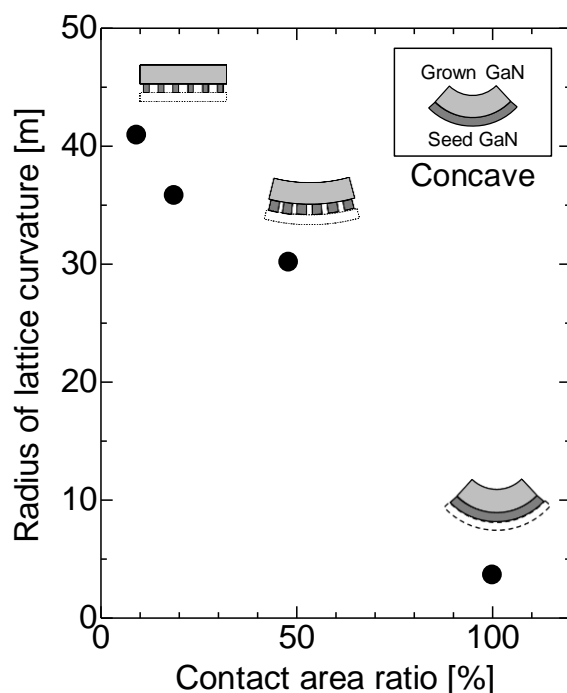


Fig. 5.17 Radii of lattice curvature of grown crystals as a function of contact area ratio. Inset illustration shows concave bowing.

成長させた結晶の曲率半径は、接触面積割合が 9%、20%、50%及び 100%のときそれぞれ 41 m、36 m、30 m 及び 3.7 m であった。Fig. 5.17 に示すように、接触面積が小さくなるほど、成長させた結晶の曲率半径は大きくなり、concave 状の反りが小さくなっていることが分かる。本実験において、接触面積割合が最小である 9%のとき、成長させた結晶の曲率半径は 41 m であり、このように大口径 (>2 インチ) かつ低反り (>40 m) な GaN 結晶の作製に成功した。しかしながら、当該反りの大きさは、先行研究で報告されているマルチポイントシード法で作製された結晶よりも大きい (曲率半径が先行研究の結晶よりも小さい) ¹³。これには、PS パターンの違いや冷却プロセス中の熱応力が影響していると考えられる。本研究では、冷却プロセス前に、サファイアを溶解させているので、冷却中に GaN とサファイアの熱膨張係数差による応力は発生しないが、先行研究ではサファイアが自然剥離するまで GaN 結晶に応力がかかる。その応力は、concave 状の反りが改善する方向に発生するため、先行研究では結晶の反りが本研究より改善している可能性がある。ただし、熱応力による弾性変形であれば、サファイア剥離後に形状がもとに戻るはずなので、冷却時の熱応力起因で反りが変化していた場合、応力が緩和されることによって発生する転位などの塑性変形が生じて反りが改善していることになる。冷却過程で新たな転位が発生するかどうか

関しては、現在詳細は不明である。また、本研究で用いた PS 基板と先行研究で用いた PS 基板では、PS ピッチが異なっているので、それによって成長後の反りが改善している可能性もある。本研究では PS ピッチが反りに与える影響については検討していないので、今後調査する必要がある。

同様に、成長前の種結晶の反りに関して評価を行った。4 種類の種結晶は、すべて **convex** 方向の反りを有していた。当該反りの方向は、成長させた結晶の反りと反対であり、GaN とサファイアの熱膨張係数差に由来する反りであると考えられる。Fig. 5.18 に接触面積割合と成長前の種結晶の室温における曲率半径の関係を示す。種結晶の曲率半径は接触面積が小さくなるほど、大きくなっていった。成長させた結晶の反りと反りの方向は反対であるが、接触面積が小さくなるほど、反りが改善するという傾向は同じであった。

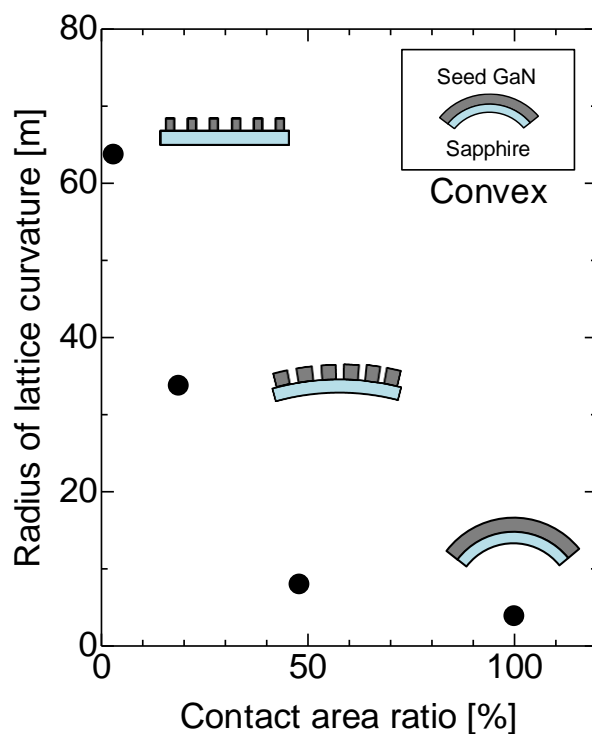


Fig. 5.18 Radii of lattice curvature of seed crystals as a function of contact area ratio. Inset illustration shows convex bowing.

次に、先ほどと同様、様々な口径のマルチポイントシード基板を種結晶として用いて、GaN 結晶を成長させた後に、サファイアを溶解させることで自立化した。用いた種結晶の大きさは、96 mm²、192 mm²、1200 mm² (>1.5 インチ) 及び 2800 mm² (>2 インチ) である。Fig. 5.19 に結晶成長面積と成長後の結晶の曲率半径の関係を示す。

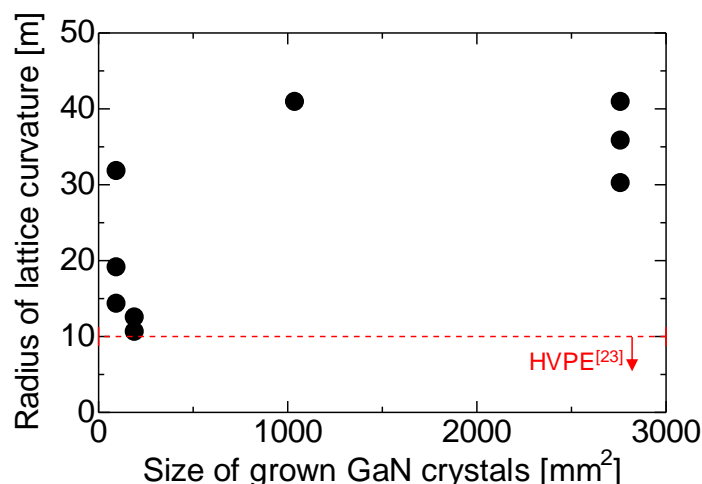


Fig. 5.19 Radii of lattice curvature of GaN crystals grown on multi-point-seed substrate using sapphire dissolution technique as a function of the size of the crystals. The crystals show concave bowing.

いずれの結晶も反りの方向は **concave** 方向を示していた。Fig. 5.19 に示すように、多少反りを有している結晶も存在するが、すべての結晶サイズにおいて曲率半径が 10 m を超えていた。現在、GaN 結晶作製技術として主流である HVPE 法での一般的な結晶は、同膜厚において曲率半径が 10 m 未満であり、当該手法で作製した結晶は低反りであるといえる^{10,21,22}。また、5.3 節で示したように、サファイア厚を厚くすることで、低反り化を試みた場合は、結晶の口径が大きくなると反り改善効果が得られなかったが、GaN/sapphire の接触面積を減少させるマルチポイントシード基板を用いると、口径に依存せず、低反り化できることが明らかになった。サファイア厚さを変更した際と異なり、マルチポイントシードでは、成長中の曲がりやすさは変わっていないと考えられるので、マルチポイントシードを用いることで、成長中に発生する応力を低減できていると考えられる。成長中に発生する応力を低減できた理由は後に考察する。各結晶サイズでの反りのばらつきは、用いた種結晶の接触面積割合とサファイア厚の違いによるものであり、接触面積割合が小さくなるほど、サファイア厚が厚くなるほど、低反りになっている。また、Fig. 5.19 より結晶サイズが小さい方が反りの大きい結晶が多い印象であるが、これには成長した結晶のエッジによる応力が関係している可能性がある。結晶サイズが小さい方が、成長面積に対するエッジの割合が大きくなるので、結晶サイズが小さい場合に本影響を受けやすく、結晶の反りに影響を及ぼしている可能性がある。HVPE 法では、c 面に対し、結晶のエッジの格子定数が大きくなり、c 面に応力をかけていると報告されている²³。一方で、1.5 インチ口径の結晶において、成長後の結晶のエッジを取り除く前と取り除いた後で、結晶の反りに変化がないか調査を行ったところ、前後で反りの変化は見られなかった。このことから、エッジによる応力に

よって結晶が反っていたとしても、転位となって結晶を塑性変形させている可能性が高く、成長後にエッジを除去するだけでは、エッジが反りに影響を与えているかわからなかった。本件を明らかにするためには、そもそも成長中にエッジが成長するのを抑制することで、エッジ成長が結晶反りに影響を及ぼしているか調査する必要がある。

5.4.2 テンプレート及びマルチポイントシード基板で発生する応力

Fig. 5.17 及び Fig. 5.18 より種結晶の反りと成長後の反りには相関があり、種結晶の反りが小さいほど、成長開始時の結晶反りが小さくなるので、成長中に発生する応力も小さくなると考えられる。これは、GaN/sapphire 接触面積割合を減少させることで、成長後の反りが小さくなった一因であると考えられる。しかしながら、同様のことが、テンプレートのサファイア厚を厚くした際にも言えるが、サファイア厚を厚くした際には、口径が大きくなると結晶が反ってしまい、GaN/sapphire 接触面積割合を減少させた場合には、口径が大きくなっても低反り化が維持されているという違いがある。これは、GaN/sapphire 接触面積割合を減少させた場合は、サファイア厚を厚くした場合よりも成長中に発生する応力が低減されていることを意味していると考ええる。そこで、Fig. 5.17 及び Fig. 5.18 をよく見ると、種結晶面積割合を小さくした際に、成長後の曲率半径が改善される傾向と成長前の種結晶の反りの改善の傾向が似て非なるものである。具体的には、成長後の反りは、面積割合が 50% になる際に大幅に改善しているのに対して、成長前の反りは 50% になる際にはあまり改善していない点である。すなわち、テンプレートをポイントシードにした際に、種結晶の反りは、GaN/sapphire 接触面積割合に対して、徐々に改善している傾向にあるが、成長後の結晶反りは、GaN/sapphire 接触面積割合に対して徐々に改善しているというよりは、テンプレートからポイントシードになった際に劇的に改善しているので、テンプレートとポイントシードの成長の仕方の違いに反りの原因があるのではないかと考えられる。そこで、テンプレート上の結晶成長とマルチポイントシード上の結晶成長について考える。

そもそも、サファイア上に成長させている GaN は成長中に *concave* の反りを示すことが報告されている^{6,14,15}。当該反りの発生原因はサファイアと GaN の格子不整合による応力やサファイア上に核発生した島状成長が結合する際に発生する応力などが報告されているが^{15,24}、テンプレート上のホモエピタキシャル成長においても同様の現象が生じている可能性がある。種結晶の GaN はサファイアとの熱膨張係数差に由来する応力が残留しているため、成長させる GaN と格子定数が異なっている。また、テンプレート上の初期成長では、ホモエピタキシャル成長であっても、初期に島状成長が会合することによって、成長していく²⁵。よって、テンプレート上の成長においても、初期で島状成長を行い、一つの島は、小さな格子のずれ (GaN と seed-GaN) の影響で歪んでいる。それらが会合する際には、さらにグレイン会合による引っ張り応力を受ける²⁴ので、転位を導入し応力を緩和しながら、配向がそろっていない島同士が会合を繰り返し成長していく。それに対して、ポイントシー

ド上の成長は、微小なポイントシード上ではテンプレートと同様のことが起こると考えられるが、1つのポイントシードは成長過程でポイントシード同士が会合する前に、配向がそろった単結晶になる^{16,26}。そして、配向のそろった結晶が会合していく。ポイントシード同士の会合では、結晶性が悪化しないことが報告されており、会合時に発生する応力は非常に小さいと考えられる²⁷。この会合はテンプレート上で起こる会合と異なり、会合するグレインサイズが大きい方がグレイン会合時に発生する応力が小さくなるということが先行研究で報告されている^{24,28}。また、先行研究でのグレインサイズは nm オーダーで大きくなると、会合時の応力が小さくなると報告しており、ポイントシードは mm オーダーの会合であるので、会合時の応力は限りなく小さいと考えられる。

以上のことから、GaN/sapphire 接触面積割合を小さくすることで、成長後の結晶反りが大幅に改善した要因は、GaN/sapphire 接触面積を減少させることによって、種結晶の残留応力を低減したこととポイントシードの成長では、テンプレート上の成長で発生する応力を大幅に低減できるメカニズムが存在するという2点であると結論付けた。

5.5 まとめ

本章ではサファイア溶解法を用いて作製した自立 GaN 結晶の①結晶中 Li 濃度低減検討及び、②結晶の低反り化に取り組んだ。

結晶中の Li 濃度に関しては、Na フラックス法及び HVPE 法を用いて、Li 含有基板上に GaN 結晶を再成長させたところ、成長膜厚 450-500 μm における SIMS 測定で Li 濃度が検出限界以下であり、Li 含有基板上に GaN 結晶を再成長させることで、Li フリーの GaN 結晶の作製が可能であることが示された。一方、再成長により Li フリーの GaN 層を作製できたのは、単純な固相内の Li 拡散現象だけでは説明できなく、種結晶及び成長層の界面で、成長層への拡散が大幅に抑制されていると考えられる。当該現象については今後調査する必要がある。

結晶の低反り化に関しては、用いる種結晶の歪みを低減させる手法として、サファイア厚の異なる c 面 GaN テンプレート及び GaN/sapphire 接触面積割合を減少させたマルチポイントシード基板を用いて、結晶作製を行った。サファイア厚を厚くすることで、成長後の反りが低減でき、小口径 (<200 mm^2) の結晶では、サファイア厚が 1 mm の c 面 GaN テンプレートを種結晶として用いたとき、成長後の結晶の曲率半径は 36 m であった。しかし、当該反り低減効果は、大口径 (>1000 mm^2) の結晶では得られず、大口径の結晶では、サファイア厚の厚さによらず曲率半径は 5 m 以下と反りが大きかった。一方、マルチポイントシード基板では、GaN/sapphire 接触面積割合を減少させるほど、成長後の反りは改善され、結晶の口径に依存せず、高い結晶反り低減効果が得られた。接触面積割合が最小である 9% の時、成長させた結晶の曲率半径は 41 m であり、GaN/sapphire 接触面積割合を減少させる

ことで、大口径 (>2 インチ) かつ低反り (>40 m) な GaN 結晶の作製に成功した。

サファイア厚の異なる c 面 GaN テンプレート及び GaN/sapphire 接触面積割合を減少させたマルチポイントシード基板のどちらも種結晶反りが改善するほど、成長後の反りが改善するという傾向があり、種結晶反りが改善することで、成長開始時の種結晶 GaN 表面の引っ張り応力を低減できることが、反り低減につながっていると考えられるが、本現象だけでは、大口径化時に低反り化しない。大口径化時に低反り化するためには、ポイントシード基板での成長のように、歪みを低減した配向が揃っているグレイン同士が会合するような成長を行う必要があると考えられる。

以上のように、本章では、第4章で新たに発見された結晶中 Li 濃度低減検討及び結晶の低反り化という課題を解決し、サファイア溶解技術をポイントシード基板に適応することで、当該技術が大口径かつ低反りな GaN 結晶を作製できることを示した。

参考文献

1. Klein, M., Meisch, T., Lipski, F. & Scholz, F. The influence of prestrained metalorganic vapor phase epitaxial gallium-nitride templates on hydride vapor phase epitaxial growth. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 0–4 (2014).
2. J. H. Crawford, J. and L. M. S. *Points Defects In Solids. Plenum Press, New York* **2**, 170–179 (1975).
3. Yamane, H., Shimada, M., Clarke, S. J. & DiSalvo, F. J. Preparation of GaN Single Crystals Using a Na Flux. *Chem. Mater.* **9**, 413–416 (1997).
4. Kawamura, F. *et al.* Study of the metastable region in the growth of GaN using the Na flux method. *J. Cryst. Growth* **311**, 4647–4651 (2009).
5. Amano, H., Sawaki, N., Akasaki, I. & Toyoda, Y. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353–355 (1986).
6. Brunner, F., Knauer, A., Schenk, T., Weyers, M. & Zettler, J.-T. Quantitative analysis of in situ wafer bowing measurements for III-nitride growth on sapphire. *J. Cryst. Growth* **310**, 2432–2438 (2008).
7. Hiramatsu, K., Detchprohm, T. & Akasaki, I. Relaxation Mechanism of Thermal Stresses in the Heterostructure of GaN Grown on Sapphire by Vapor Phase Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1528–1533 (1993).
8. Imanishi, M. *et al.* Homoepitaxial Hydride Vapor Phase Epitaxy Growth on GaN Wafers Manufactured by the Na-Flux Method. *Cryst. Growth Des.* **17**, 3806–3811 (2017).
9. Fujikura, H. *et al.* Macrodefect-free, large, and thick GaN bulk crystals for high-quality 2–6 in. GaN substrates by hydride vapor phase epitaxy with hardness control. *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 065502 (2018).
10. Foronda, H. M. *et al.* Curvature and bow of bulk GaN substrates. *J. Appl. Phys.* **120**, 035104 (2016).
11. Chen, K. M. *et al.* Method for modulating the wafer bow of free-standing GaN substrates via inductively coupled plasma etching. *J. Cryst. Growth* **312**, 3574–3578 (2010).
12. Yamane, K. *et al.* Origin of lattice bowing of freestanding GaN substrates grown by hydride vapor phase epitaxy. *J. Appl. Phys.* **119**, 045707 (2016).
13. Imade, M. *et al.* Fabrication of low-curvature 2 in. GaN wafers by Na-flux coalescence growth technique. *Appl. Phys. Express* **7**, 035503 (2014).
14. Lipski, F., Klein, M., Yao, X. & Scholz, F. Studies about wafer bow of freestanding GaN substrates grown by hydride vapor phase epitaxy. *J. Cryst. Growth* **352**, 235–238 (2012).
15. Semmelroth, K. *et al.* Optical in-situ monitoring system for simultaneous measurement of thickness and curvature of thick layer stacks during hydride vapor phase epitaxy growth of GaN. *J. Cryst. Growth* **427**, 99–103 (2015).

16. Imanishi, M. *et al.* Dramatic reduction of dislocations on a GaN point seed crystal by coalescence of bunched steps during Na-flux growth. *J. Cryst. Growth* **427**, 87–93 (2015).
17. Hayashi, M. *et al.* Enhancement of lateral growth of the GaN crystal with extremely low dislocation density during the Na-flux growth on a point seed. *J. Cryst. Growth* **468**, 827–830 (2017).
18. Imade, M. *et al.* Growth of Large GaN Single Crystals on High-Quality GaN Seed by Carbon-Added Na Flux Method. *Appl. Phys. Express* **3**, 075501 (2010).
19. Abo Alreesh, M. *et al.* Investigation of oxygen and other impurities and their effect on the transparency of a Na flux grown GaN crystal. *J. Cryst. Growth* **508**, 50–57 (2019).
20. Imanishi, M. *et al.* Promotion of lateral growth of GaN crystals on point seeds by extraction of substrates from melt in the Na-flux method. *Appl. Phys. Express* **12**, 045508 (2019).
21. Geng, H. *et al.* Growth and strain characterization of high quality GaN crystal by HVPE. *J. Cryst. Growth* **350**, 44–49 (2012).
22. Kelly, M. K. *et al.* Large Free-Standing GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy and Laser-Induced Liftoff. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L217–L219 (1999).
23. Domagala, J. Z. *et al.* Influence of edge-grown HVPE GaN on the structural quality of c-plane oriented HVPE-GaN grown on ammonothermal GaN substrates. *J. Cryst. Growth* **456**, 80–85 (2016).
24. Nix, W. D. & Clemens, B. M. Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films. *J. Mater. Res.* **14**, 3467–3473 (1999).
25. Kawamura, F. *et al.* Drastic decrease in dislocations during liquid phase epitaxy growth of GaN single crystals using Na flux method without any artificial processes. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **45**, 2528–2530 (2006).
26. Imade, M., Maruyama, M., Yoshimura, M. & Mori, Y. Growth of bulk GaN crystals by the Na-flux point seed technique. *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 05FA06 (2014).
27. Imanishi, M. *et al.* Coalescence Growth of Dislocation-Free GaN Crystals by the Na-Flux Method. *Appl. Phys. Express* **5**, 095501 (2012).
28. Böttcher, T. *et al.* The role of high-temperature island coalescence in the development of stresses in GaN films. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1976–1978 (2001).

第6章 結論

6.1 はじめに

本論では、GaN 基板を用いた GaN on GaN デバイスを実現するために、低歪みな自立 GaN 結晶作製を目指し、Na フラックス法における基板溶解技術の確立及びその応用を行った。GaN 結晶成長では、高品質な GaN 結晶が存在しないことから異種基板上にヘテロエピタキシャル成長するのが一般的であり、当該研究分野において、異種基板と GaN 結晶間に発生する歪みを低減することが最重要課題である。本研究で用いた基板溶解技術は、結晶を成長させる温度帯（結晶成長環境内）において、GaN 結晶に応力をかけることなく基板を剥離することが可能であるので、異種基板と GaN 結晶間に発生する歪みの一つである熱膨張係数差による応力を無効化できる。低コスト化へ向けた GaN 基板の大口径化が進む中で、口径拡大により発生する熱応力の増大に左右されない手法は、異種基板剥離技術として理想的であるので、当該技術の確立が求められる。一方で、現在 Na フラックス法において主流の技術であるポイントシード法は、異種基板上に成長させていることに起因し成長中に発生する歪みを大幅に低減できる手法であり、実用化へ向けて精力的に研究が行われている手法である。本論文では、熱応力を無効化できる異種基板剥離技術を立ち上げ、当該技術の有用性を示すとともに、成長中に発生する歪みを大幅に低減できるポイントシード法への応用を試みた。以下に本論文で得られた成果をまとめ、今後の展望を述べる。

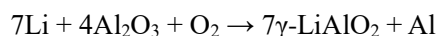
6.2 本研究で得られた成果

本論文は、第1章で、省エネルギー化が求められている社会において、GaN 系パワーデバイスの必要性を述べるとともに、その実用化へ向けた GaN 結晶成長における課題を明確化し、本論文で取り組む内容及びその目的をまとめた。第2章では、Na フラックス法を含めた GaN 結晶成長手法における先行研究の成果を踏まえ、本論で用いる Na フラックス基板溶解技術の必要性を述べた。第3章では、基板溶解技術の確立を目指し、Na フラックス環境下で基板（サファイア）が溶解する条件及び当該環境が GaN 結晶に及ぼす影響について調査を行った。第4章では、第3章で明らかにしたサファイア溶解条件を用いて、GaN 結晶成長を行った後にサファイア基板を溶解し、GaN 結晶を自立化させる試みを行った。第5章では、第4章で見出した新たな課題である結晶中のリチウム不純物の低減及び結晶の concave 状反りの低減について取り組んだ。

第3章、第4章及び第5章で記載した研究成果に関して以下にまとめる。

第 3 章では、Na フラックスサファイア溶解技術を確立するための基礎検討として、現在異種基板として主流であるサファイア溶解条件の探索を行った。加えて、サファイアを溶解する際に用いる Li は、GaN を溶解させる可能性があったため、GaN を溶解させることなく選択的にサファイアを溶解できる条件の探索を行った。

- Ga-Na-Li 融液におけるサファイア溶解量は、溶解時間に依存するが、ある一定の時間を超えると溶解量が一定になる。すなわち、反応飽和後のサファイア溶解量は溶解時間に依存しない。反応飽和に必要な溶解時間は、溶解速度の観点から、溶解温度、Li 添加量、サファイア溶解量によって変化すると考えられる。溶解温度: 900°C、Li 添加量: 0.006-0.06 g、サファイア溶解量: 0.53 g 以下の時、飽和に必要な溶解時間は、24 h 以下である。
- Ga-Na-Li 融液におけるサファイア溶解量は、Li 添加量に依存し、C 添加量に依存しない。サファイアの反応飽和時間以上に溶解時間を設定すると、サファイア溶解量は、Li 添加量に対して線形に変化する。溶解温度 900°C では、サファイア溶解量は Li 添加量の 8.4 倍となる (質量 g)。
- Ga-Na-Li 融液におけるサファイア溶解量は、溶解温度に依存するが、ある溶解時間 (48 h) で固定して調査しているため、サファイア溶解量が温度依存性を有しているのか、溶解速度が温度依存性を有しているためにサファイア溶解量が温度依存性を有しているように見えているのかは不明である。しかしながら、より短時間でより多くのサファイアを溶解することが目的であるので、溶解温度は GaN 結晶に影響しない範囲において、より高温であることが望ましい。(本研究では 900°C を用いた。)
- サファイア溶解により、生成した物質を分析することにより、Li とサファイアが反応することで、 LiAlO_2 (リチウムアルミネート) 及び Al が生成することが分かった。また、Li とサファイアの反応比から、900°C における反応式を推定した。



- Ga-Na-C-Li 融液に対する GaN 溶解量は、溶解時間、Li 添加量及び溶解温度に依存する、すなわち Ga-Na-C 融液に Li を添加することで GaN が溶解する。しかしながら、GaN の溶解量は、融液中の窒素溶解量にも依存するため、融液の窒素溶解量を増加させることで、Li による GaN 溶解を抑制できる。一方、サファイアの溶解量は、Li 添加量、溶解温度及び溶解時間に依存するが、融液中の窒素溶解量には依存しない。この両者

の違いは、サファイアとリチウムの間及び GaN とリチウムの間で起こる反応の反応機構の違いに由来すると考えられるが、融液中の窒素溶解量が GaN の溶解量抑制に独立して機能するので、GaN を溶解させることなくサファイアを選択的に溶解できる。

以上のことから、第3章では、より高温な条件において、十分な窒素が溶解している Ga-Na-C-Li 融液を用いて、サファイアを溶解することでサファイアのみを選択的に溶解させ、その溶解量は添加する Li 量で制御可能であると結論付けた。

第4章では、第3章で得られた選択的にサファイアを溶解させる条件を用いて、c 面 GaN テンプレート上に GaN 結晶を成長させた後にサファイアを溶解することで、自立 GaN 結晶の作製に取り組んだ。

- 成長後に増埧上方で保持していた Li を添加し、サファイア溶解を試みたが、サファイアが溶解していなかった。これより、結晶成長中に育成環境内で Li のみを保持すると、Li が保持容器と反応してしまうことで、フラックス内に十分な Li を供給できないと考えられる。そこで、保持容器との反応を抑制するために、Li と Ga を保持して Li を添加する試みを行ったところ、結晶成長後にサファイアを溶解させることに成功した。サファイアを溶解させた結晶は、クラックフリーで自立化しており、サファイア溶解を用いることで、冷却時に発生する応力を抑制できることが明らかになった。
- サファイア溶解法を用いて得られた自立 GaN 結晶の評価を行ったところ、FWHM: 50 arcsec、貫通転位密度: $\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 、in-plane の転位密度: $\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 、曲率半径: 3-10 m (concave 状の反り)、結晶中 Li 不純物濃度: $2.9\text{-}9.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ であり、テンプレート上従来育成結晶と比較して、FWHM はクラック抑制により向上し、転位密度は従来と同等であった。しかしながら、新たな課題として、自立化後の concave 状の結晶反りの低減、結晶中 Li 不純物の低減が必要であることが分かった。
- 結晶中に取り込まれている Li 不純物は、サファイア溶解時に Ga-Na-C-Li 融液から結晶内に Li が拡散することにより取り込まれている可能性が高い。結晶中の Li 濃度分布から、GaN 結晶中の Li 拡散係数 D を見積もったところ、 $D = 1\text{-}3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ となった。
- サファイア溶解により冷却時に発生する応力を抑制したが、成長させた結晶は concave 状の反りを有していたことから、熱応力以外の要因で結晶に反りが発生していると考えられる。さらに、結晶を-c 面から研磨することにより、成長方向 (c 軸方向) の貫通

転位密度差を低減した結果、結晶反りは少し改善したが、曲率半径 5-10 m 程度の concave 状の反りは残留したままであった。このことから、concave 状の反りの原因の一部は、成長方向の貫通転位密度差によって発生した応力によるものであると考えられるが、その他にも結晶が反りを有している原因が存在すると考えられる。成長後の結晶の in plane の転位が concave 状の反りの原因であると報告されており、反りの大きいテンプレート上に作製した結晶（曲率半径: 3-10 m）と反りの小さいマルチポイントシード（MPS）法を用いて作製した結晶（曲率半径: 72 m）における in plane の転位密度を比較すると、MPS 結晶の方が in plane の転位密度が低かった。よって、in plane の転位が concave 状の反りの原因である可能性はあるが、そもそもテンプレート上に作製した結晶において in plane の転位が多い理由はわかっていない。（第 5 章で考察）

- サファイア溶解法を用いて、大口径 GaN 結晶の作製に取り組み、テンプレート上に作製した結晶のサファイアを溶解することで、1.5 インチ口径の GaN 結晶の作製に成功した。膜厚 600 μm の薄い膜厚においても自立化に成功しており、冷却時に発生する応力は限りなくゼロに近いと考えられる。大口径 GaN 結晶でも容易に自立化できていることから、口径が大きくなってもサファイア溶解法は有用であることが示された。

以上のことから、第 4 章では、サファイア溶解法は、冷却時に発生する熱応力を抑制する点に関して突出しており、口径に関わらず、自立 GaN を作製する技術として有用であることが示された。しかしながら、新たに、自立化後の concave 状の結晶反り及び結晶中 Li 不純物という問題が見つかった。

第 5 章では、第 4 章において、新たに発見された自立化後の concave 状の結晶反りの低減及び結晶中 Li 不純物の低減という 2 つの課題に取り組んだ。

- Na フラックス法を用いて、Li 含有基板上に GaN 結晶を再成長させたところ、再成長層へ拡散している Li は少なく、成長膜厚 450 μm における SIMS 測定では Li 濃度が検出限界以下であった（測定下限: $6.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ ）。これより、Li 含有基板上に GaN 結晶を再成長させることで、Li フリーの GaN 結晶の作製が可能であることが明らかになった。また、Li の拡散について考えると、Li の拡散は種結晶及び再成長層界面で抑制されている可能性が示唆された。今回の測定では、再成長層に Li が拡散していたかどうか、また、拡散していた場合は、どれくらい拡散しているか不明であるので、今後調査が必要である。

- HVPE 法を用いて、Li 含有基板上に GaN 結晶を再成長させたところ、成長膜厚 500 μm における SIMS 測定では Li 濃度が検出限界以下であった(測定下限: $3.7 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$)。測定時の結晶形状によりやや検出下限が大きくなっているが、Li 濃度は小さく、HVPE 成長においても Li 含有基板上に成長させることで、Li 不純物フリーの GaN 結晶作製が可能であることが示された。HVPE 法で長尺化させ量産化するための種結晶として、Na フラックス法で作製した GaN 基板を用いることを想定すると、HVPE 法で Li 濃度の低減が可能なので、Na フラックス法で作製した結晶中の Li 不純物は問題とならなくなる。また、HVPE の種結晶スペックとして、Li 不純物が問題ないことが示された。
- 種結晶として用いるテンプレートのサファイア厚とその種結晶上に成長させ自立化させた GaN 結晶反りの関係を調査した。小口径 (<200 mm^2) の結晶では、サファイア厚が厚くなるほど、反りが小さくなり、サファイア厚が 1 mm のとき、成長後の結晶の曲率半径は 36 m であった。しかし、大口径 (>1000 mm^2) の結晶では、サファイア厚を厚くしても、成長後の反りは大きく、いずれのサファイア厚を用いても曲率半径は 5 m 以下であった。
- 室温で convex 状の反りを有している c 面 GaN テンプレートの温度と反りの変化を調査したところ、温度の上昇に伴って、convex 状の反りは小さくなるが、育成温度 (870°C) に到達しても convex 状の反りを有していた。また、サファイア厚が厚いテンプレートとサファイア厚が薄いテンプレートの反りを比較すると、室温及び育成温度のどちらにおいてもサファイア厚が厚いテンプレートの反りの方が小さかった。すなわち、室温において反りが小さい種結晶ほど育成開始時の反りも小さいと考えられる。
- サファイア厚で低反り化している理由は、以下の 2 つが考えられる。①サファイアを厚くすることで、成長開始時における種結晶と成長させる GaN との格子定数差の拡大を抑制し、結果として成長中に発生する応力が減少している。②サファイア厚が厚くなることで、サファイアを含めた結晶自体が曲がりにくくなるため成長中に結晶が反らなかった。また、口径が大きくなった際に、サファイアの厚みを厚くしても成長後の結晶の反りが改善しなかったのは、口径が大きくなることで、サファイアを含めた結晶が曲がりやすくなったためであると考えられる。
- GaN/sapphire 接触面積割合と成長後の結晶反りの関係を調査したところ、接触面積が小さくなるほど、成長させた結晶の曲率半径は大きくなり、接触面積割合が最小である 9% の時、成長させた結晶の曲率半径は 41 m であった。GaN/sapphire 接触面積割合を減少させることで、大口径 (>2 インチ) かつ低反り (>40 m) な GaN 結晶の作製に成功した。また、サファイア厚を厚くすることで、低反り化を試みた場合は、結晶の口径

が大きくなると反り改善効果が得られなかったが、GaN/sapphire の接触面積を減少させるマルチポイントシード基板を用いると、口径に依存せず、低反り化できることが明らかになった。これは、サファイア厚を変更した際と異なり、マルチポイントシードを用いることで、成長中に発生する応力を低減できているからであると考えられる。

- マルチポイントシード基板を用いることで、成長中に発生する応力が低減できているのは、マルチポイントシードでは、ポイントシード上で歪みを低減し、配向がそろった単結晶同士が会合していくからであると考えられる。加えて、ポイントシード上の結晶同士が会合する際の基板の平坦性及びグレインサイズも応力の一因であると考えられる。

以上のように、第5章では、Na フラックス法又は HVPE 法を用いて、Li 含有基板上に結晶成長させることで、Li フリーの GaN 結晶作製が可能であることを示した。また、ポイントシード基板を用いることで、低反り化に成功し、大口径 (>2 インチ) かつ低反り (>40 m) な GaN 結晶を実現した。

6.3 将来の展望

本節では最後に、本研究において得られた成果を総括し、本論で研究したサファイア基板溶解技術の有用性を述べるとともに、GaN 結晶作製の今後の展望について述べる。第3章で得られた、サファイア溶解量を Li 添加量によって制御可能であるという知見及び GaN を溶解させることなくサファイアを選択的に溶解可能であるという知見は、サファイア基板溶解技術を用いた GaN 結晶成長を行う上で必須の事項である。当該知見を用いて、第4章において実際にサファイア基板溶解技術を用いた GaN 結晶成長を行い、大口径な自立 GaN 結晶の作製に成功した。この結果は、これまで GaN 結晶成長において問題となってきたサファイアに由来する熱応力の発生を完全に抑制可能である。また、当該手法は、Na フラックス法におけるその他の技術と併用して用いることのできる汎用性の高い技術である。加えて、本技術はサファイアの溶剤である Li を添加することでサファイアを溶解させるといった溶液成長ならではの手法であり、現在主流の HVPE 法などの気相成長法ではできない手法である。また、第5章において行った反りに関する検討では、Na フラックス法において主流の技術であるポイントシード法に本手法を応用することで、汎用性の高さを実証するとともに、ポイントシード法では自然剥離できないような薄い膜厚でも割れることなく自立化できることを示し、熱応力抑制に対する有用性を示した。今後さらなる大口径化が求められる上で、熱応力フリーで基板を剥離できる本技術は必ず役に立つと考えられる。また、本技術で溶剤として用いた Li は結晶中に取り込まれるが、この結晶上へ作製した結

晶には Li が伝播しない。このことは、今後、種結晶 GaN 基板を長尺化し、スライスすることで GaN 基板量産を行っていく上で、種結晶として用いたとしても、デバイスへの影響はないことを示唆している。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により低転位かつ低反りな大口径 GaN 結晶を実現し、実用可能な品質の GaN 基板量産化に貢献できるよう努力していく所存である。高品質な GaN 基板が低コスト化し、GaN デバイスの研究が加速することで、GaN 基板を用いたパワーデバイス及び高輝度 LED が実現され、世の中に省エネ GaN デバイスが普及することを切に願い、本論の結びとしたい。

謝辞

本研究は大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻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、山崎順准教授、光井將一招聘教授に感謝致します。

大学在学中にご指導とご高配を賜りました伊藤利道名誉教授、片山光浩教授、尾崎雅則教授、栖原敏明名誉教授、片山竜二教授、近藤正彦教授、大森裕名誉教授、森伸也教授、八木哲也教授、大岩顕教授、斗内政吉教授、宮永憲明名誉教授、西村博明名誉教授ほか諸先生方に御礼申し上げます。

本論文の作成及び研究の遂行にあたり、直接のご指導、ご助言を賜りました今西正幸助教に感謝致します。今西先生には、研究にとどまらず、公私にわたり大変お世話になりました。

本論文の作成及び研究の遂行にあたり、熱心に御指導して頂きました今出完氏（現 Lam Research Co., Ltd.）に深く感謝致します。今出先生には、研究指導だけでなく、森研究室に配属されるきっかけ及び博士後期課程に進学するきっかけをいただきました。

本研究の遂行におきまして、適時適切にご指導及び御助言を頂いた、吉村政志教授（レーザーエネルギー学研究センター）、安達宏昭招聘教授（株式会社創晶）、丸山美帆子特別研究員に感謝の意を表します。

多光子顕微鏡観察におきまして、ご助言を賜りました谷川智之准教授（大阪大学）に深く感謝いたします。

電子材料若手交流会（ISYSE）及び学会にて、大変お世話になりました、出浦桃子助教（東京大学）、星井拓也助教（東京工業大学）、その他の ISYSE 幹事の皆様に御礼申し上げます。学生幹事に任命していただき、様々な経験をさせていただきました。

本研究の実験を遂行するにあたり、多大な御助力を頂きました沢井瑛昌氏（フロンティアアライアンス）に深く感謝致します。

謝辞

本研究の遂行にあたり、多大なる御指導とご協力を頂いた研究員の今林弘毅氏（現シャープ株式会社）、大芝啓嘉氏、奥村加奈子氏、尾関龍夫氏、香川美幸氏、垣之内啓介氏、北村智子氏、北本啓氏、小林大也氏、坂本有輝氏、高澤秀生氏、轟夕摩氏（現愛知県地域団体）、中村幸介氏、針宮健太氏、松尾大輔氏、村上航介氏、村島特史氏、山田祐嗣氏に深く感謝致します。

本研究の実験評価にあたり、結晶評価に関する御指導とご協力を頂いた久保等助教授に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、多大なご協力を賜りました、信岡政樹氏（パナソニック株式会社）、岡山芳央氏（パナソニック株式会社）、小松真介氏（パナソニック株式会社）、多田昌浩氏（パナソニック株式会社）、滝野淳一氏（パナソニック株式会社）に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、WG チームとして共に研究を行い、公私ともにお世話になりました本城正智氏（現シャープ株式会社）、隅智亮氏現（パナソニック株式会社）、伊賀仁志氏（現豊田合成株式会社）、中村亘志氏（現パナソニック株式会社）、瀧沢友啓氏（現大日本印刷株式会社）、重田真実氏（現京セラ株式会社）、小川翔悟氏（現ローム株式会社）、佐藤太郎氏（現株式会社三井住友銀行）、高津啓彰氏（現アーサー・ディ・リトル・ジャパン株式会社）、蔵本流星氏（現ローム株式会社）、林正俊氏（現トヨタ自動車株式会社）、矢野雄大氏（現日本電気株式会社）、山口陽平氏（現村田製作所株式会社）、金度勲氏、郡司祥和氏（現ローム株式会社）、澤田友貴氏（現パナソニックセミコンダクターソリューションズ株式会社）、武田直樹氏（現三井物産株式会社）、遠藤清人氏、津野慎太郎氏、石橋桂樹氏、杉島大海氏、中島達彦氏、濱田和真氏、TANDRYO RICKSEN 氏、神山将大氏、糸澤孝一氏、清水歩氏、山内彪我氏に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、御助力を頂きました松本和久招聘教授、高橋義典氏（特任研究員）、杉山成博士、曲晨氏（現ギガフォトン株式会社）、森陽一朗氏（現松谷化学工業株式会社）、池田憲治氏（現ソニー株式会社）、林佑紀氏（現本田技研工業株式会社）、増田一稀氏（現トヨタ自動車株式会社）、遠竹悠氏（現株式会社リクルートホールディングス）、富永勇佑氏（現パナソニック株式会社）、福喜多俊氏（現川崎重工業株式会社）、上田健太郎氏（現パナソニック株式会社）、四方啓太氏（現ローム株式会社）、仁井滉允氏（現トヨタ自動車株式会社）、福原泰史氏（現レバレジーズ株式会社）、藤本吏輝氏（現オリンパス株式会社）、小川遙氏、澤田紘一氏、田中康教氏、釣優香氏、安宅邦晶氏、五十川涼介氏、久住翔太氏、稲岡奈々氏、前垣雄隆氏に感謝を申し上げます。

謝辞

本研究の遂行にあたり、苦楽を共にし、ご協力頂きました大驛悠一氏（現住友電気工業株式会社）、谷山雄紀氏（現三菱電機株式会社）、藤原慎氏（現川崎重工株式会社）、山形眞氏（現株式会社クラレ）に深く感謝致します。

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

学会にて、様々なご助言をいただきました市川修平助教（大阪大学）、稲葉智宏氏（現 NTT 物性科学基礎研究所）、宇佐美茂佳氏（現三菱電機株式会社）、前田拓也氏（京都大学）、松田祥伸氏（京都大学）に深く感謝いたします。

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

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

2020 年 1 月

山田 拓海

研究業績リスト

学術論文（筆頭） 3 件

- 1) Takumi Yamada, Masayuki Imanishi, Kosuke Nakamura, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Daisuke Matsuo, Masatomo Honjo, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori:
“Crack-free GaN substrates grown by the Na-flux method with a sapphire dissolution technique”,
Applied Physics Express **9** (2016) 071002.
- 2) Takumi Yamada, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Kosuke Nakamura, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori:
“Fabrication of a 1.5-inch freestanding GaN substrate by selective dissolution of sapphire using Li after the Na-flux growth”,
Journal of Crystal Growth **533** (2020) 125462.
- 3) Takumi Yamada, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Kosuke Nakamura, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori:
“Influence of GaN/sapphire contact area on GaN wafer bowing grown by the Na-flux method with sapphire dissolution process”,
Japanese Journal of Applied Physics **59** (2020) 025505.
- 4) Masatoshi Hayashi, Masayuki Imanishi, Takumi Yamada, Daisuke Matsuo, Kosuke Murakami, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori:
Enhancement of lateral growth of the GaN crystal with extremely low dislocation density during the Na-flux growth on a point seed,
Journal of Crystal Growth, **468** (2017) 827-830.
- 5) Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Takumi Yamada, Keisuke Kakinouchi, Kosuke Nakamura, Tomoko Kitamura, Kanako Okumura, Masashi Yoshimura and Yusuke Mori:
“Promotion of lateral growth of GaN crystals on point seeds by extraction of substrates from melt in the Na-flux method”,
Applied Physics Express **12** (2019) 045508.

- 6) Tatsuhiko Nakajima, Masayuki Imanishi, Takumi Yamada, Kosuke Murakami, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori:
“Growth of GaN single crystals with high transparency by the Li-Added Na-Flux method”,
Journal of Crystal Growth **535** (2020) 125478.
- 7) Kiyoto Endo, Masayuki Imanishi, Hitoshi Kubo, Takumi Yamada, Kosuke Murakami, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori:
“Fabrication of GaN crystals with low threading dislocation density and low resistivity grown by thin-flux-growth in the Na-flux point seed technique”,
Japanese Journal of Applied Physics (in press)

国際会議発表（著者登壇分） 10 件

- 1) Takumi Yamada, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Hideo Takazawa, Yuma Todoroki, Daisuke Matsuo, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori: “Morphology control of GaN crystals in an early stage for the fabrication of high quality crystals with low dislocation density”, Conference on LED and its industrial application’15, LEDp2-4、Japan、 April 2015, poster presentation.
- 2) Takumi Yamada, Masayuki Imanishi, Kosuke Nakamura, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Daisuke Matsuo, Masatomo Honjo, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori, “Fabrication of crack-free freestanding GaN substrates by dissolution of sapphire substrates using Li after the Na-flux growth”, Conference on LED and its industrial application’16, LED3-2, Japan, May 2016, oral presentation.
- 3) Takumi Yamada, Masayuki Imanishi, Kosuke Nakamura, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Daisuke Matsuo, Masatomo Honjo, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori, “Fabrication of crack-free freestanding GaN substrates by dissolution of sapphire substrates using Li after the Na-flux growth”, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Th1-T01-4, Japan, August 2016, oral presentation.
- 4) Takumi Yamada, Masayuki Imanishi, Kosuke Nakamura, Kosuke Murakami, Hiroki Imabayashi, Daisuke Matsuo, Masatomo Honjo, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori, “Evaluation of Freestanding GaN Substrates by Dissolution of Sapphire Substrates Using Li after the Na-Flux Growth”, International Workshop on Nitride Semiconductors, A1.3.06, US, October 2016, oral presentation.

- 5) Takumi Yamada, Kosuke Murakami, Kosuke Nakamura, Hiroki Imabayashi, Masatomo Honjo, Keisuke Kakinouchi, Tomoko Kitamura, Kenta Harimiya, Kanako Okumura, Masayuki Imanishi, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori, “Influence of GaN template thickness on GaN wafer bowing grown by the Na-flux method with sapphire dissolution process”, 12th International Conference on Nitride Semiconductors, A.2.52, France, July 2017, poster presentation.
- 6) Takumi Yamada, Kosuke Murakami, Kosuke Nakamura, Tomoko Kitamura, Keisuke Kakinouchi, Kanako Okumura, Masayuki Imanishi, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori, “Influence of Sapphire thickness on GaN wafer bowing grown by the Na-flux method with sapphire dissolution process”, The 36th Electronic Materials Symposium, We2-10, Japan, November 2017, poster presentation.
- 7) Takumi Yamada, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Kosuke Nakamura, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori, “Reduction of Li impurity in the freestanding GaN substrate fabricated using the sapphire dissolution technique in the Na-flux growth”, Conference on LED and its industrial application’18, LEDIAp2-15, Japan, April 2018, poster presentation.
- 8) Takumi Yamada, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Kosuke Nakamura, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori, “Reduction of Li impurity in the Freestanding GaN Substrate Fabricated by the Na-Flux Sapphire Dissolution Technique”, International Symposium on Growth of III-Nitrides, Tu1.4, Poland, August 2018, oral presentation.
- 9) Takumi Yamada, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Kosuke Nakamura, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori, “Fabrication of large-diameter GaN substrate with low curvature using the sapphire dissolution technique in the Na-flux growth”, International Workshop on Nitride semiconductors, GR4-6, Japan, November 2018, oral presentation.
- 10) Takumi Yamada, Masayuki Imanishi, Kosuke Murakami, Kosuke Nakamura, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori, “Selective sapphire dissolution technique without dissolving GaN in a Na flux added Li”, 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19), TuP5.6, USA, July 2019, poster presentation.

国内会議発表（著者登壇分）9件

- 1) 山田拓海、今西正幸、村上航介、今林弘毅、松尾大輔、高澤秀生、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックス法による選択的転位伝播制御」、第7回窒化物半導体結晶成長講演会 Th-09、2015年5月、宮城
- 2) 山田拓海、今西正幸、中村幸介、村上航介、今林弘毅、松尾大輔、本城正智、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックス法によるサファイア溶解を用いたクラックフリー自立 GaN 基板の作製」、第63回応用物理学会春季学術講演会 21a-H121-3、2016年3月、東京
- 3) 山田拓海、今西正幸、中村幸介、村上航介、今林弘毅、松尾大輔、本城正智、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックス法によるサファイア溶解を用いた自立 GaN 基板の反り評価」、第8回窒化物半導体結晶成長講演会 Mo-5、2016年5月、京都
- 4) 山田拓海、今西正幸、中村幸介、村上航介、今林弘毅、本城正智、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックス法におけるサファイア溶解による低反り GaN ウエハの作製」、第77回応用物理学会秋季学術講演会 15a-A21-2、2016年9月、新潟
- 5) 山田拓海、村上航介、中村幸介、今林弘毅、本城正智、垣之内啓介、針宮健太、北村智子、今西正幸、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックス法サファイア溶解法において種結晶厚が GaN 結晶反りに与える影響」、第64回応用物理学会春季学術講演会 17p-P3-15、2017年3月、神奈川
- 6) 山田拓海、村上航介、中村幸介、北村智子、垣之内啓介、奥村加奈子、今西正幸、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックスサファイア溶解法においてポイントシード面積が GaN 結晶反りに与える影響」、第78回応用物理学会秋季学術講演会 6a-A301-6、2017年9月、福岡
- 7) 山田拓海、今西正幸、村上航介、中村幸介、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックスサファイア溶解法における再成長を用いた GaN 結晶中 Li 不純物の低減」、第65回応用物理学会春季学術講演会 20p-P6-1、2018年3月、東京

研究業績リスト

- 8) 山田拓海、今西正幸、村上航介、中村幸介、吉村政志、森 勇介：「Na フラックスサファイア溶解法における大口径・低反り GaN 結晶の作製」、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 21p-146-5、2018 年 9 月、愛知
- 9) 山田拓海、今西正幸、村上航介、中村幸介、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックスサファイア溶解法における溶液 Li 濃度と GaN 結晶中 Li 濃度の関係」、第 66 回応用物理学会春季学術講演会 11a-PB4-9、2019 年 3 月、東京

受賞リスト

- 1) 山田拓海、今西正幸、中村幸介、村上航介、今林弘毅、松尾大輔、本城正智、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介：「Na フラックス法によるサファイア溶解を用いた自立 GaN 基板の反り評価」、第 8 回窒化物半導体結晶成長講演会 発表奨励賞、2016 年 5 月、京都
- 2) 谷山雄紀、山田拓海：「次世代デバイスを導く超高品質・大口径 GaN 基板作製技術」、第 17 回 CVG 大阪 テクノロジー部門 近畿経済産業局長賞、2016 年 1 月、大阪
- 3) 山田拓海、林正俊：「超省エネ社会実現に向けた低コスト・高品質 GaN 基板の量産～GaN で実現、アカるい未来」、第 18 回 CVG 大阪 テクノロジー部門 近畿経済産業局長賞、2017 年 1 月、大阪

その他

- 1) 平成 29 年度日本学術振興会特別研究員 (DC1)

