

博士論文

r 面サファイア加工基板を用いた
半極性{11-22} GaN の成長に関する研究

(Growth of Semi-polar {11-22} GaN on
 r -plane Patterned Sapphire Substrates)

平成 27 年 3 月

古家 大士

山口大学大学院理工学研究科

r 面サファイア加工基板を用いた半極性{11-22} GaN の成長に関する研究

山口大学大学院 理工学研究科 物質工学系専攻

古家 大士

論文要旨

GaN 系半導体は直接遷移型で広いバンドギャップを有しており、近紫外から可視光の波長域で動作する発光デバイスとして広く利用されている。1992 年に青色発光ダイオード (LED) が開発されて以来、炎、白熱電球、蛍光灯に続く第 4 世代の光源として、GaN を用いた LED は急速に普及してきた。しかしながら、LED 技術の更なる発展のためには、光の三原色の一つである緑色領域で発光する LED の高効率化が必須である。緑色以外の光の三原色である赤色、青色領域においてはすでに高い外部量子効率を有する LED が開発されている。一方、緑色領域においては外部量子効率が 20%程度と低い現状である。緑色 LED では、量子井戸層である InGaN 層の In 組成が高いため、圧電分極効果によって引き起こされる量子閉じ込めシュタルク効果の影響を強く受け、発光効率の低下が生じる。これを解決する手法としては、極性面の{0001}面 (*c* 面) とは異なる非極性面上に LED デバイスを作製する方法がある。

しかしながら、サファイア等の異種基板上へ成長した非極性面 GaN は高い転位密度を有しており、発光効率の向上には適していない。またバルク GaN から切り出すことで高品質の非極性面自立 GaN 基板を作製する方法があるが、大面積の基板が得られないことや、コストの面において課題が残る。

そこで本研究では、高品質かつ大面積な非極性面 GaN 基板の作製を目的として、*r* 面サファイア加工基板 (*r*-plane Patterned Sapphire Substrates ; *r*-PSS) を用いた半極性{11-22} GaN の成長に関して検討を実施した。

第一に、有機金属気相成長 (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy ; MOVPE) 法による *r*-PSS 上半極性{11-22} GaN の成長において、転位密度の低減を試みた。転位密度低減のための手法として、溝深さの浅い PSS の利用と、転位ブロッキングの 2 つについて効果を検証した。

{11-22} GaN の成長方法として、*r*-PSS を用いた選択的横方向成長が既に提案されている。しかしながら、得られる{11-22} GaN の貫通転位密度は $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ と高い。この転位は選択成長領域である *r*-PSS の *c* 面近似した側壁と GaN 結晶との界面で生じるため、選択成長領域を狭くすることで転位密度の低減が見込まれる。従来 $1 \mu\text{m}$ である *r*-PSS の溝深さを変化させ、GaN の成長を実施した結果、溝深さ 100 nm までは選択的に GaN が成長することがわかった。まだ成長温度をコントロールすることで選択成長と結晶核

同士の会合を実現し、平坦な{11-22} GaN 薄膜を得た。貫通転位密度は溝深さが浅くなるほど低減し、最も小さいものでは $1.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ と従来品の半分以下の値になり、選択成長領域の面積が転位密度に影響することを証明した。また転位ブロッキングでは、転位を結晶核同士の会合部においてブロックすることにより転位密度の低減を試みた。*r*-PSS を用いた{11-22} GaN の結晶成長では、成長温度によって *r*-PSS 側壁より成長する GaN 結晶の形状が異なることがわかった。そこで成長温度にて結晶形状を制御することにより、成長界面で生じた転位を会合部に伝播させ転位密度の低減を図ったところ、貫通転位密度が $0.9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ と従来の 3 分の 1 にまで低減した{11-22} GaN 薄膜を得ることに成功した。これより、この手法が転位密度低減に効果的であることが証明された。

第二に、ハイドライド気相成長 (Hydride Vapor Phase Epitaxy ; HVPE) 法による{11-22} GaN 自立基板の作製について検討を行った。HVPE 法は高い結晶成長速度が実現できる成長手法であり、これにより{11-22} GaN 厚膜および自立基板の作製を試みた。MOVPE で作製した{11-22} GaN テンプレート上に HVPE にて厚膜 GaN を成長したところ、表面には多数のヒロックが発生した。

またテンプレートと比較して大きく転位密度を低減するには至らず、表面平坦性および結晶性の向上が必要であるとわかった。これを解決する手法として、{11-22} GaN テンプレート上にストライプ形状の SiO_2 膜を形成する方法を見出した。 SiO_2 膜にて結晶成長方向を横方向へと制御することにより、ヒロックの発生が抑制され平坦な{11-22} GaN 厚膜を得た。また横方向成長は転位同士のループを形成するため転位密度低減に効果的であり、 1 cm^2 あたりの貫通転位密度を 10^6 台と大きく低減することに成功した。この手法により、表面平坦性かつ結晶性に優れた{11-22} GaN 厚膜を得ることが可能となった。また自立基板の作製には GaN 層とサファイア基板とを分離する必要があるが、*r*-PSS を用いたところ結晶成長時の熱応力にて自発的に GaN 層が分離することがわかった。また分離のしやすさは *r*-PSS の溝深さに依存し、GaN 層の分離においても溝深さの浅い *r*-PSS が効果的であることが示された。

以上の検討結果より、高品質かつ大面積の半極性{11-22} GaN 自立基板を作製する方法を見出した。この技術により、より高効率な緑色領域で発光する LED が実現可能になると期待される。

Growth of Semi-polar {11-22} GaN on *r*-plane Patterned Sapphire Substrates

Department of Material Science and Engineering,
Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

Hiroshi Furuya

Abstract

Commercially available light-emitting diodes (LEDs) have generally been fabricated on *c*-plane GaN. However, strong internal electric fields are induced in InGaN/GaN multiple quantum wells fabricated on *c*-plane GaN. Therefore, the performance of LEDs on *c*-plane GaN has efficiency droop and green gap problems. Semipolar and nonpolar GaN layers are potentially superior to *c*-plane GaN in reducing the internal electric fields in the InGaN/GaN multiple quantum wells of LEDs. Thus, semipolar and nonpolar GaN layers have recently been investigated intensively.

However, semipolar and nonpolar GaN layers have extremely high densities of threading dislocations and stacking faults when GaN is grown directly on heterogeneous substrates, such as sapphire and SiC. On the other hand, semipolar and nonpolar bulk GaN has low densities of threading dislocations, and high efficiency LEDs were fabricated on the semipolar or nonpolar bulk GaN substrates. However, semipolar and nonpolar bulk GaN substrates are expensive and large-diameter GaN substrates are difficult to fabricate, because they are mainly obtained by slicing thick *c*-plane bulk GaN crystals.

In this study, we investigated growth of {11-22} GaN on *r*-plane patterned sapphire substrates (*r*-PSSs) with the goal of realizing a large-area, high-quality, free-standing, semipolar {11-22} GaN bulk crystal.

Firstly, we investigated about using of shallowly etched *r*-PSS and dislocation blocking method by metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE) for reduction of threading dislocation density (TDD). In our previous work, we succeeded in growing flat semipolar {11-22} GaN layers from the etched sapphire sidewall on *r*-PSSs by optimizing the offset angle of *r*-plane sapphire substrate. However, the obtained {11-22} GaN layers still contain a TDD of more than $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, which degrades the device performance. These dislocations were generated at interface between GaN and sapphire sidewall, due to lattice mismatch between GaN and sapphire. Therefore, to reduce the TDD, we have employed a shallowly etched *r*-PSS, which reduces the size of the selective growth area of GaN on the sapphire sidewall. The etching depths of the shallowly etched *r*-PSSs were from 100 to 500 nm, whereas that of a conventional

r-PSS was 1 μm. We have succeeded in the selective area growth of a {11-22} GaN layer on a shallowly etched *r*-PSS by using a two-step growth process. In the first step, growth temperature was increased, and GaN was selectively grown from the sapphire sidewall. In the second step, growth temperature was reduced, and adjacent GaN crystals coalesced. Consequently, we have obtained a flat {11-22} GaN layer on shallowly etched *r*-PSSs by this method. In addition, we found that the TDD decreases as the etching depth decreases. The TDD of the {11-22} GaN layer on *r*-PSS etched to a depth of 100 nm was $1.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

And also, we tried that blocking of propagation of threading dislocations and basal stacking faults at coalescence boundary between two adjacent GaN crystals. The shape of GaN crystal seeds grown on *r*-PSS was able to control by growth temperature, and we achieved realization of growth mode that possible to dislocation blocking by using two-step growth technique. The TDD of {11-22} GaN grown by dislocation blocking method was $0.9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, it was indicated that dislocation blocking method is effective in reduction of TDD.

Secondly, we investigated that manufacturing of freestanding {11-22} GaN crystal by hydride vapor phase epitaxy (HVPE). The thick semipolar {11-22} GaN layer was grown on {11-22} GaN template by HVPE. The {11-22} GaN template was grown on *r*-PSS by MOVPE. After HVPE growth, many hillocks formed in the entire growth area, and the surface became very rough. And also, reduction of TDD of thick {11-22} GaN layer grown by HVPE was very small compared to the case of *c*-plane GaN. Thus, it found out that it is necessary to improve of surface morphology and crystalline quality. As a result of studies, we succeeded in using epitaxial lateral overgrowth (ELO) with a striped SiO₂ mask to improve the surface morphology, and reduce the TDD in the semipolar {11-22} GaN layer. In the case of using the SiO₂ mask, propagation directions of the threading dislocations were bending by ELO, the TDD was decreased by pair annihilation in consequence. The TDD of {11-22} GaN grown by HVPE with SiO₂ mask was 10^6 cm^{-2} .

Additionally, we demonstrated the self-separation of the {11-22} GaN layer from the *r*-PSS by using a PSS and thick GaN growth. Generally, several techniques, such as laser lift off, are used to separate thick GaN from substrates. The ease of separation of the GaN layer from the PSS depended on the selective growth area of the sapphire sidewall, it was demonstrated that using of PSS is effective in self-separation of thick GaN layer. Consequently, we obtained a freestanding {11-22} GaN film of 2-inch diameter.

As described above, we established that the manufacturing method of large-area, high-quality, freestanding semipolar {11-22} GaN bulk crystal. So far there are no report such as large-area and high-quality {11-22} GaN crystal obtained in this study, it is thought that this technique is very useful for realization of high efficiency green LED.

[目次]

| | |
|---|----|
| 第 1 章 序論 | 1 |
| 1.1 研究の背景 | 1 |
| 1.1.1 III族窒化物半導体の進展 | 1 |
| 1.1.2 III族窒化物半導体の課題 | 3 |
| 1.2 量子閉じ込めシュタルク効果 | 5 |
| 1.3 非極性面 GaN | 6 |
| 1.4 有機金属気相成長法 | 11 |
| 1.5 ハイドライド気相成長法 | 13 |
| 1.6 本研究の目的と本論文の構成 | 14 |
| 第 2 章 溝深さの浅い r 面サファイア加工基板を用いた 高品質{11-22} GaN の MOVPE 成長 | 16 |
| 2.1 緒言 | 16 |
| 2.2 r 面サファイア加工基板を用いた半極性{11-22}GaN の成長 | 18 |
| 2.3 溝深さの浅い r 面サファイア加工基板を用いた成長 | 23 |
| 2.3.1 溝深さの浅い r 面サファイア加工基板の作製 | 23 |
| 2.3.2 溝深さの浅い r 面サファイア基板上の初期成長観察 | 25 |
| 2.4 溝深さの浅い r 面サファイア加工基板上への{11-22}GaN の平坦化成長 | 28 |
| 2.4.1 平坦化成長の初期検討 | 28 |
| 2.4.2 2段階成長による平坦化検討 | 35 |
| 2.5 溝深さの浅い r 面サファイア加工基板による結晶品質改善 | 37 |
| 2.6 総括 | 44 |
| 第 3 章 転位ブロッキング法による{11-22} GaN の 転位密度低減検討 | 45 |
| 3.1 緒言 | 45 |
| 3.2 転位ブロッキング法を用いた転位密度低減検討 | 46 |
| 3.3 AlGaIn 成長モニター層の適用と転位ブロッキングの効果確認 | 51 |
| 3.4 総括 | 58 |

| | |
|---|-----|
| 第 4 章 HVPE を用いた{11-22} GaN の成長および自立基板の作製 | 59 |
| 4.1 緒言 | 59 |
| 4.2 HVPE にて成長した GaN の XRD 評価 | 60 |
| 4.2.1 はじめに | 60 |
| 4.2.2 XRD による反りの評価 | 60 |
| 4.2.3 XRD による結晶性評価 | 62 |
| 4.3 HVPE を用いた{11-22} GaN 成長の初期検討 | 65 |
| 4.3.1 HVPE による{11-22} GaN の短時間成長と評価結果 | 65 |
| 4.3.2 HVPE による{11-22} GaN の長時間成長 | 71 |
| 4.3.3 ヒロック発生要因の推定 | 78 |
| 4.4 {11-22} GaN の自発分 | 80 |
| 4.4.1 {11-22} GaN の自発分離と r -PSS 溝深さとの関係 | 80 |
| 4.4.2 {11-22} GaN の自発分離機構 | 87 |
| 4.5 SiO ₂ マスク付きテンプレートを用いた{11-22} GaN の成長 | 89 |
| 4.6 総括 | 101 |
| 第 5 章 結論 | 102 |
| 5.1 本論文の総括 | 102 |
| 5.2 今後の課題と展望 | 103 |
| 参考文献 | 104 |
| 謝辞 | 108 |
| 研究業績 | 109 |

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 III族窒化物半導体の進展

発光ダイオード (Light Emitting Diode ; LED) とは、電気を流すと発光する半導体であり、高発光効率、波長選択性、長寿命、低消費電力など様々なメリットを有する光源である。LED 材料として直接遷移型のバンド構造を有している III-V 族系の化合物半導体は有望であり、これまでに多くの研究がなされてきた。化合物半導体の特徴は、混晶半導体の組成を変化させることで自由にバンドギャップを変化させることができ、バンドギャップエネルギーで決定される LED の発光波長を自由に調整できる点である。また混晶組成の異なる材料を積層させヘテロ接合の作製が容易である点も特徴である。

化合物半導体を用いた LED としては、1960 年代に GaAsP や GaP を用いた LED が作製された[1]。GaAs および GaP のバンドギャップエネルギーはそれぞれ 1.4 eV、2.2 eV であり、これらの化合物半導体を用いた LED の発光波長は赤色～緑色領域であった。

III 族窒化物半導体は V 族元素として窒素を用いた III-V 族化合物半導体の一種であり、窒化ホウ素 (BN)、窒化アルミニウム (AlN)、窒化ガリウム (GaN)、窒化インジウム (InN)、およびそれらの混晶を指す。AlN、GaN、InN は直接遷移型のバンド構造を有しており、バンドギャップエネルギーはそれぞれ 6.2 eV、3.4 eV、0.64 eV と非常に広いギャップを有している。これは混晶組成を変化させることで 0.64 – 6.2 eV、波長にして紫外から赤外領域までの幅広い範囲をカバーできることを示している。特に GaN と InN との混晶である InGaN を発光層とした場合には波長 380～780 nm の可視光領域を全てカバーするため、あらゆる色で発光する LED を実現することが理論上可能である。表 1.1 には III 族窒化物半導体の諸物性を、図 1.1 には III 族窒化物半導体の格子定数とバンドギャップエネルギーとの関係を示した。

表 1.1 III 族窒化物半導体の物性定数[2, 3]

| 材料 | AlN | GaN | InN | |
|-----------------------|--------------|----------|-----------|------|
| 結晶構造 | Wurtzite | Wurtzite | Wurtzite | |
| 遷移型 | 直接遷移 | 直接遷移 | 直接遷移 | |
| バンドギャップエネルギー [eV] | 6.2 | 3.4 | 0.6 – 0.7 | |
| 格子定数 [Å] | a | 3.11 | 3.19 | 3.55 |
| | c | 4.98 | 5.19 | 5.76 |
| 熱膨張係数 [$10^{-6}/K$] | $\Delta a/a$ | 4.2 | 5.6 | 3.8 |
| | $\Delta c/c$ | 5.3 | 3.2 | 2.9 |
| 比誘電率 | 8.5 | 9.5 | 15 | |
| 電子有効質量 | 0.29 | 0.22 | 0.04 | |

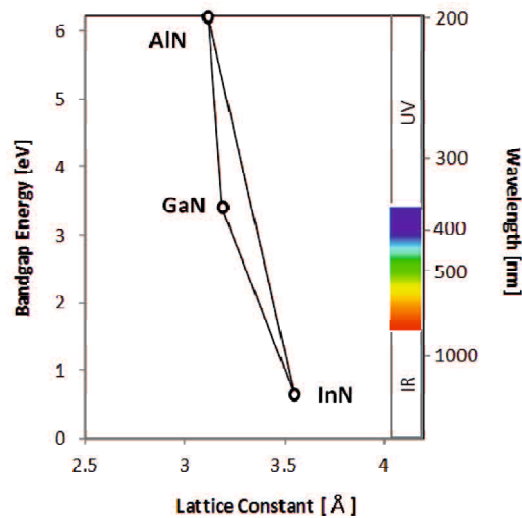


図 1.1 III族窒化物半導体のバンドギャップと対応する発光波長

GaN 単結晶の成長は 1969 年に Maruska らによって初めて報告され[4]、その後 MIS 型青色 LED の試作が行われた[5]。このとき用いられた結晶成長方法は成長速度の速いハイドライド気相成長法 (Hydride Vapor Phase Epitaxy ; HVPE) であり、平坦性や膜厚制御が困難であった。その後、有機金属気相成長法 (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy ; MOVPE) の利用が検討されたが、GaN と格子整合する基板が存在せずに異種基板上へヘテロエピタキシャル成長する必要があったため、多くの貫通転位や積層欠陥を含んだ劣悪な品質の結晶しか得ることができなかった。

しかし 1986 年に Amano らによって開発された低温バッファ層の導入により、MOVPE 法により作製する GaN の結晶品質が飛躍的に向上した[6]。また GaN では p 型結晶が得られないという課題があったが、1989 年に Mg をドーピングした GaN に電子線を照射しアニールすることで p 型 GaN が得られることが見出され、この技術の利用により世界初の GaN 系青色 LED が開発された[7]。その後 1992 年には、Mg ドープした GaN を窒素雰囲気中で熱アニールするという量産に優れた方法にて p 型 GaN が得られることが見出された[8]。

1992 年には GaN/AlGaIn ダブルヘテロ構造の青色/紫外 LED が作製され[9]、翌 1993 年には日亜化学によって AlGaIn/InGaIn ダブルヘテロ構造の青色 LED が商品化された。

この InGaIn は極めて発光特性に優れており、InGaIn を発光層とする LED はその後の更なる高輝度化を経て、現在では幅広い分野で利用されている。GaN 系 LED の応用例として、大型フルカラーディスプレイ、携帯電話やパソコン用ディスプレイのバックライト、信号機などの表示灯が挙げられる[2]。また、青色領域に加え、紫外線領域での LED や LD も実現され、大容量の情報を高速かつ高密度に記録できるブルーレイディスクの光源などとして実用化に至っている。更に、LED は次世代の照明用光源としても期待されている。1996 年には青色 LED に YAG 系の蛍光体を組み合わせ疑似白色光源

を得る方法が示され[10]、現在の急速な普及に至っている。こうした照明用途への LED の利用は、炎（第一世代）、白熱電球（第二世代）、蛍光灯（第三世代）に続く第四世代の照明光源の実現であり、LED 関連技術は生活に深くかかわる非常に重要な技術である。

1.1.2 III族窒化物半導体の課題

上述の通り、III族窒化物半導体を用いることで、それまで不可能とされてきた青色 LED の実現に成功し、幅広い分野での利用がなされている。しかしながら、III族窒化物半導体を用いた LED にも課題が残されている。可視光域では、光の三原色である赤、緑、青色の光を組み合わせることにより、あらゆる色の光を作り出すことができる。すなわち、赤、緑、青色 LED の組み合わせにて、フルカラーディスプレイや蛍光体を使用しない LED のみによる白色光源が実現可能となる。緑色以外の赤色、青色領域においてはすでに高い外部量子効率を有する LED が開発されている[11]。一方、緑色領域においては外部量子効率（External Quantum Efficiency ; EQE）が 20%程度と低い現状である[12]。この緑色 LED の発光効率が低い原因として、量子閉じ込めシュタルク効果が挙げられる[13]。緑色 LED では、発光層である多重量子井戸（Multiple Quantum Wells ; MQW）のうち、量子井戸層である InGaN 層の In 組成が高いため、圧電分極効果によって引き起こされる電界の影響を強く受け、エネルギーバンドに歪みが生じ、発光効率の低下が生じる。この現象を量子閉じ込めシュタルク効果と呼ぶが、詳細については、次節にて記述する。

量子閉じ込めシュタルク効果の影響を低減するには量子井戸層を薄膜化し、バンド歪の影響を低減する方法が挙げられる。具体的には量子井戸層の膜厚を 3 nm 未満にするのが効果的であり[14]、本方法を用いて高い発光効率の LED が実現されている。しかしながら高効率を維持できるのは駆動電流密度が低い場合のみであり、電流密度が増加すると発光効率が急激に低下する効率ドループという現象が生じる。これは InGaN 量子井戸層が非常に薄いため、高電流密度で駆動するとキャリアのオーバーフローが生じたり、オージェ過程が生じたりしてしまうためだと考えられている[15, 16]。

また結晶品質の劣化も緑色領域における発光効率の低下の原因として挙げられる。緑色 LED では InGaN 発光層の In 組成を高くする必要があるため、In の取り込まれやすい低温成長やキャリアガスに N₂ ガスの使用などが行われ、それらの成長条件の影響で品質が低下する[17]。また InGaN/GaN 活性層では格子不整合による歪み増加によって、欠陥が導入される問題も生じる[18]。

図 1.2 には III-V 族半導体を用いた LED の発光波長に対する外部量子効率を示した。これまでの研究により、青色領域では InGaN 層を発光層とする高い外部量子効率の LED が作製されている[11]。また赤色領域では P 系材料を用いて外部量子効率 50 %以上の

LED が作製されている[19]。しかしながら緑色領域では発光効率が低く、上記のような課題をクリアし、発光効率を向上させることが望まれている。このような緑色領域での発光効率の低下をグリーンギャップと呼び、可視光領域の LED における大きな課題となっている。

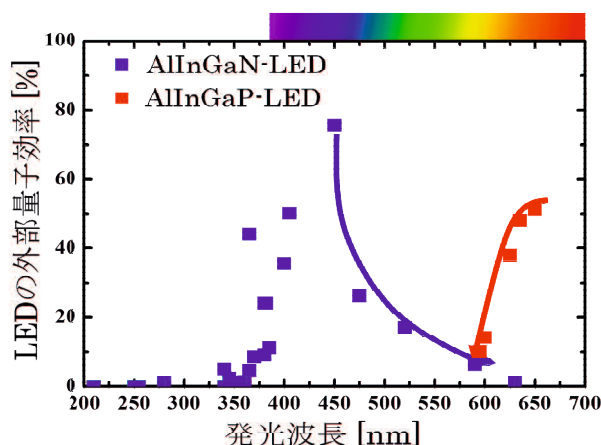


図 1.2 III-V 族半導体 LED の発光波長に対する外部量子効率

グリーンギャップ解決の手段としては、極性面の{0001}面 (*c* 面) とは異なる非極性面上に LED デバイスを作製する方法がある。非極性面 GaN の詳細については後述する。これまでに *r* 面サファイア基板上への無極性 *a* 面 GaN の成長[20]、*m* 面サファイア基板上への半極性 {11-22} GaN の成長など[21]、様々な方法で非極性面 GaN について研究がなされているが、いずれも作製された非極性面 GaN は高い転位密度を有しており、結晶品質の改善が課題となっている。またバルク GaN から任意の方位にて結晶を切り出し非極性面 GaN 基板を作製する方法もあるが、大面積の結晶が得られない点やコストの点で課題が残る。したがって、緑色領域にて高効率で発光する LED 作製には、大面積かつ結晶品質の高い非極性面 GaN の作製が求められている。

これまでに我々は、サファイア加工基板 (Patterned Sapphire Substrates ; PSS) を用いた半極性面 GaN の成長を検討してきており、PSS 上に平坦な半極性面 GaN 層を成長させることに成功している[22]。これはサファイア *c* 面が側壁となるよう作製した PSS の *c* 面側壁のみから GaN を選択的横方向成長させる手法で、従来のサファイア上成長よりも転位密度を低減することができる。しかしながら得られた半極性面 GaN の転位密度は 10^8 cm^{-2} 台と高く、改善が必要である。実際に{11-22} GaN をベースとした LED を作製した例では、PSS 上{11-22} GaN テンプレート上に作製した LED はバルク GaN 上に作製した LED よりも低い発光効率を示した[23, 24]。このことから高発光効率の LED 作製には、高品質の GaN 基板が必要であることがわかる。PSS を用いた半極性面 GaN の成長方法の詳細は 2 章にて後述する。

1.2 量子閉じ込めシュタルク効果

GaN系LEDの発光層であるMQWは、障壁層としてGaNを、井戸層としてInGaNを交互にヘテロエピタキシャル成長させている。GaNとInGaNのように格子定数に差がある場合、図1.2のようにInGaN層には歪みが生じ、その結果分極が生じる。特に、 c 軸方向に成長したGaNにおいては、図1.3のように成長方向に分極が生じ、それによって電界が生じる。つまり、図1.3(a)の歪みの無い状態では、N原子とIII族原子間の双極子ベクトルの和はゼロであるが($p_1+p_2+p_3+p_4=0$)、図1.3(b)の歪みのある状態では、双極子ベクトルの和はゼロにならず($p_1+p_2+p_3+p_4 \neq 0$)、分極が生じる。この現象をピエゾ効果といい、分極によって発生する電界をピエゾ電界という[2, 25, 26, 27]。また、GaNの結晶構造はウルツ鉱構造のため、図1.4に示すように構造の非対称性から c 軸方向に材料固有の分極が生じる。この分極を自発分極という。ピエゾ電界と自発分極による電界を合わせて内部電界と言うが、この系の場合はピエゾ電界に比べて自発分極は無視できるほど小さい。

内部電界がMQWs層に及ぼす影響について考える。電界のかかっている状態でのMQWs層のエネルギーバンドは図1.5(a)のように無歪みであるが、内部電界によってMQWs層に垂直方向に電界がかかると、図1.5(b)のようにエネルギーバンドに歪みが生じる。図中の E_g および E_g' は井戸層の実効的なバンドギャップである。エネルギーバンドに歪みが生じた結果、波動関数の対称性も失われ、伝導帯の波動関数は井戸の中心よりもp層側に、価電子帯の波動関数はn層側に移動し、実効的なバンドギャップが減少することによって、発光波長が長波シフトする。すなわち、電子と正孔が井戸に垂直方向で逆向きに分離され、発光のエネルギーや再結合確率が低くなり、内部量子効率の低下など、光・電子デバイスの動作特性に影響を及ぼす。

更に、LEDの注入電流が増加するとバンドフィリング効果によりピーク波長のブルーシフトが起こる。これはInGaN層のIn組成揺らぎによって形成された状態密度の低エネルギー側裾準位にキャリアが優先的に溜まるものの、ボリュームが小さいため高注入電流時に容易に飽和し、発光ピーク位置が高エネルギー側にシフトするものである[28]。当然ながら注入電流による発光ピークの変化は小さいことが好ましく、ブルーシフトの低減も課題の一つとして挙げられる。

上記のように量子井戸層に内部電界が印加されることによる光吸収の変化を量子閉じ込めシュタルク効果と呼び、その影響を低減することが課題となっている[2, 29]。

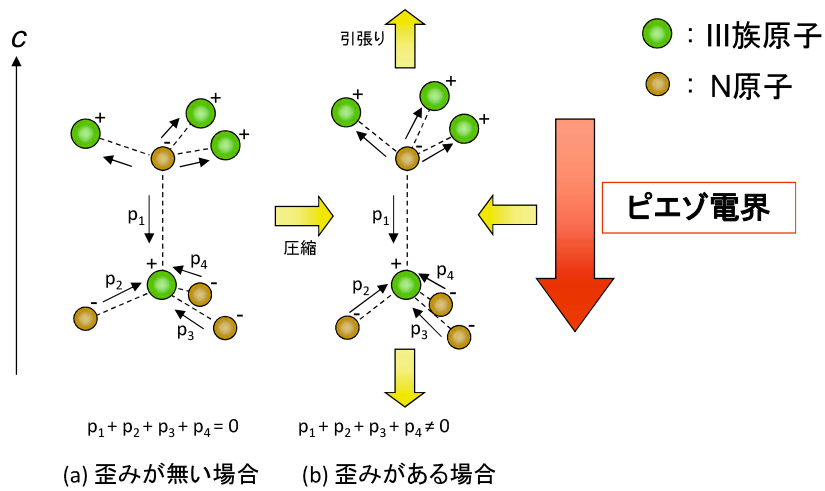


図 1.3 ピエゾ電界の発生原理

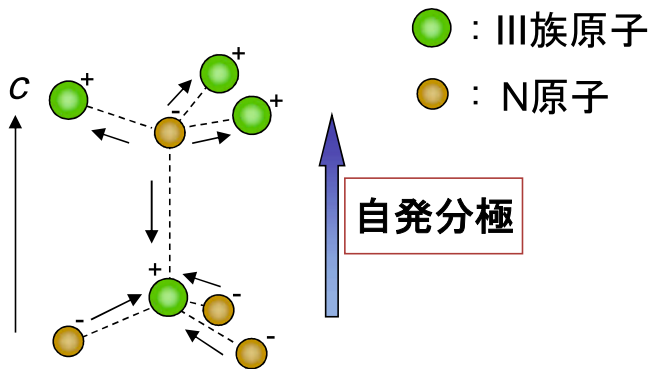


図 1.4 自発分極の発生原理

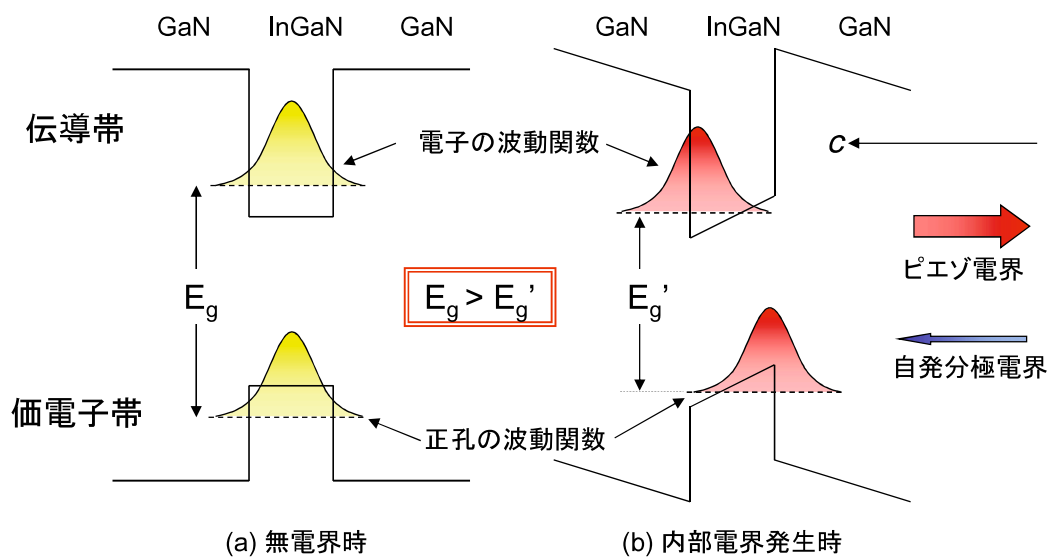


図 1.5 量子閉じ込めシュタルク効果

1.3 非極性面 GaN

前述のとおり、極性 c 面 GaN を用いると、量子閉じ込めシュタルク効果の影響を受け、LED の発光効率が大きく低減するという問題がある。また高注入電流時の効率ドロップや発光波長のブルーシフトなどの問題もある。これらを解決する方法として、 c 面以外の方位である非極性面を表面に有する GaN をデバイスに用いるという方法が挙げられる。図 1.6 には GaN の主な面方位を示す[30]。無極性面とは a 面や m 面のように c 面に対して直行する面方位を表し、半極性面とは a 面や m 面が傾斜した(10-11)面や(11-22)面を表す。

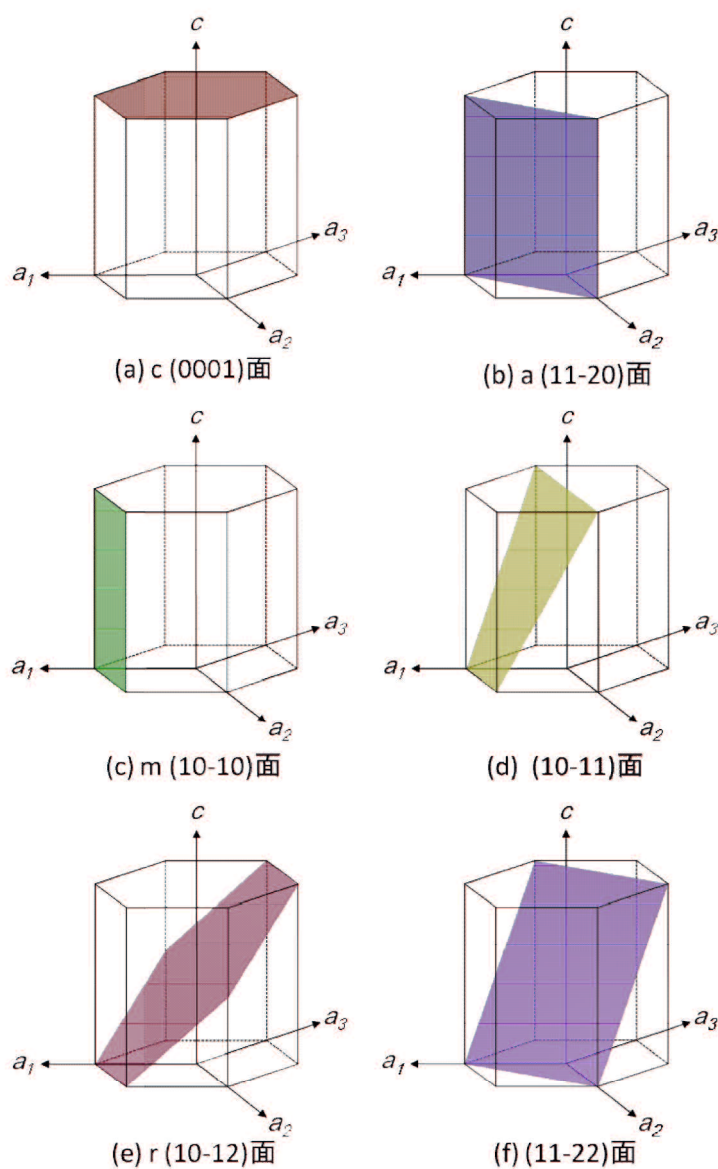


図 1.6 GaN の主な結晶面方位

図 1.6 に示すような非極性面 GaN を用いた LED では、 c 軸方向に掛かるピエゾ電界の方向と結晶成長方向とが異なるために、量子井戸層に掛かる内部電界が極性面を用いた時と比べ小さくなり、量子閉じ込めシュタルク効果の影響を抑制することができる。図 1.7 には GaN 上に成長した In 組成 15% の InGaN 層における内部電界の面方位依存性を示した[17]。この図からは、 c 面となす角度が $50\sim 90^\circ$ 程度の範囲で内部電界が大きく抑制できることがわかる。それゆえ、 $\{11-22\}$ 面や $\{10-11\}$ 面、 $\{20-21\}$ 面といった半極性面は内部電界の影響を大きく低減し、高効率な緑色 LED の実現に有効であると期待できる。本研究ではこれらの半極性面のうち、内部電界を大きく抑制することのできる半極性 $\{11-22\}$ GaN について検討を行った。 $\{11-22\}$ GaN は内部電界の抑制だけでなく、安定な面方位で結晶成長が行いやすい点や、PSS の作製が容易である点、偏光特性に優れている点などの多くの利点を有しており、高品質な $\{11-22\}$ GaN 結晶の作製や、高発光効率の $\{11-22\}$ GaN を用いた LED の実現が求められていると考えたためである。

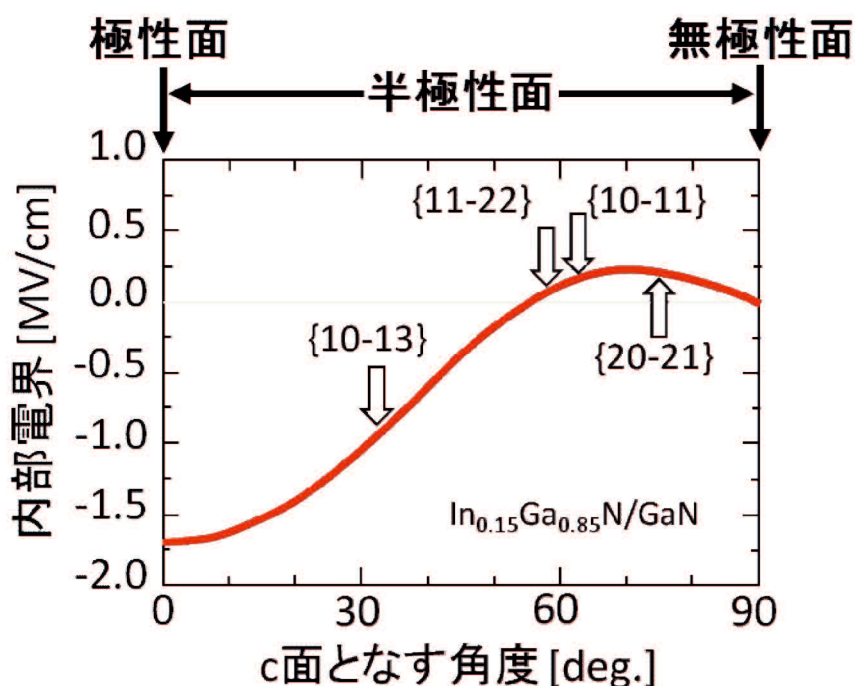


図 1.7 面方位と InGaN 層に掛かる内部電界との関係

またこうした非極性面 GaN を用いることによる内部電界の影響抑制は、効率ドロップや発光波長のブルーシフトに対しても効果的であると考えられる。活性層に掛かる内部電界が小さくなることにより、発光遷移確率が上昇し、さらに量子井戸層を極性面よりも厚く形成することができるため、高注入電流時のキャリアのオーバーフローは抑制されると考えられる。実際、無極性 m 面 GaN 上に作製した LED の効率ドロップによる

発光効率の低下は、*c* 面 GaN 上 LED が 27% の低下であるのに対して 6.3% と非常に小さく、非極性面 GaN の利用によって効率ドループを抑制できることが示されている[31]。

また内部電界が抑制されることによってバンド構造の歪みが小さくなるため、高注入電流時の発光波長のブルーシフトも抑制できると予想される。

このように効率ドループや発光波長のブルーシフトを抑制できることから、非極性面 GaN 上に作製した LED では *c* 面 GaN 上に作製した LED よりも注入電流密度を高くすることができ、より高効率、高出力の LED デバイスが実現できると考えられる。

また非極性面は *c* 面よりも In の取り込み効率が高い可能性がある。取り込み効率が低い場合、*c* 面よりも高温で高 In 組成の InGaN 活性層を成長することができ、活性層の品質を向上させることが可能だと考えられる[32, 33, 34]。

このように非極性面 GaN を用いることによって現在の LED が抱える様々な課題を解決できると考えられ、非極性面 GaN には高い注目が集まっている。しかしながら図 1.8 に示すように非極性面 GaN を用いた LED は *c* 面 LED よりも転位に敏感であることがわかっており、転位密度の低減が必要とされる[35, 36, 37, 38, 39, 40, 41]。*c* 面 LED では転位密度が 10^8 cm^{-2} オーダーであっても高い発光効率を示す。これは活性層内の In の局在によりキャリアの拡散が抑制されることや[42]、ピット形成による活性層の構造変化によってポテンシャル障壁が形成され、貫通転位などの非発光中心へのキャリア拡散が抑制されるためだと考えられている[43, 44]。しかし、非極性面 LED では転位密度が 10^8 cm^{-2} では外部量子効率極めて低い値である。これは前述の In の局在や、ポテンシャル障壁の形成が極性面 GaN を用いた場合と異なるためだと考えられる。これより、少なくとも非極性面 GaN を用いた LED では、転位密度を 10^7 cm^{-2} 以下にまで低減しなければ高発光効率の緑色 LED が実現できないと予想される。

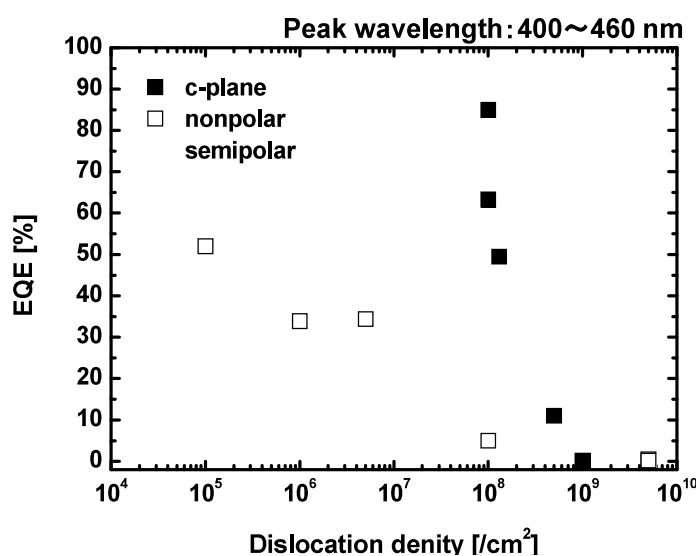


図 1.8 外部量子効率と転位密度との関係

上記の理由により、非極性面 GaN は低転位化が課題となっている。非極性面デバイスの作製方法としては、バルク GaN 基板を用いる方法や異種基板を用いる方法がある。バルク GaN 基板を用いる場合は成長させる結晶と同様の材料なので格子不整合がなく、また結晶品質が転位密度 10^5 cm^{-2} と高いため、高発光効率の LED デバイスが作製可能である[45]。しかし、非極性面 GaN 基板はバルク c 面 GaN から切り出して作製するため、高価であり、基板サイズが小さいという問題がある。一方、異種基板上に GaN をヘテロエピタキシャル成長した場合では、半極性面 GaN として MgAl_2O_4 スピネル基板上{10-11} GaN や[46]、 m 面サファイア上{11-22} GaN が[47]、無極性面 GaN として r 面サファイア上{11-20} GaN [48]、 a 面 SiC 上{11-20} GaN [49]、 m 面 SiC 上{10-10} GaN [50] などが報告されている。しかしながらこれらの方法で作製された非極性面 GaN は、GaN と基板との格子定数の違いにより成長界面にて多くのミスフィット転位が発生し、良質の結晶を得ることはできなかった。また非極性面 GaN ではすべり面である(0001)面が基板表面と平行でないため、転位や積層欠陥が基板表面にまで伝播してしまうという課題があり、転位の低減は難しい。ヘテロエピタキシャル成長にて得られた GaN 結晶は $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 程度の転位密度と 10^5 cm^{-1} 程度の積層欠陥密度を有する極めて結晶品質の悪いものであった[47, 51]。異種基板上への成長においても転位低減を目的として加工基板を用いた選択横方向成長などが検討されているが[52, 53]、満足する品質の結晶を得るには至っていないのが現状である。

このように非極性面 GaN は緑色領域において高効率で発光する LED の実現に非常に有望である一方、転位密度が高いという課題を抱えている。本研究ではより安価かつ簡便に高品質な半極性{11-22} GaN を作製する方法を確立することを目的として、MOVPE や HVPE を用いて種々の検討を行った。

1.4 有機金属気相成長法

有機金属気相成長法 (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy ; MOVPE) とは、有機金属化合物や水素化合物を気相原料として、熱分解反応によって基板上に半導体結晶をエピタキシャル成長させる代表的な手法である。GaN 系 LED を作製する場合には、III 族元素の Ga、In および Al の原料として、それぞれ有機金属化合物であるトリメチルガリウム (trimethyl gallium ; TMG)、トリメチルインジウム (trimethyl indium ; TMI) およびトリメチルアルミニウム (trimethyl aluminum ; TMA) を用い、V 族元素の N の原料としてアンモニア (NH₃) を用いる。また、ドナー不純物であるシリコン (Si) の原料としてシラン (SiH₄) を、アクセプター不純物であるマグネシウム (Mg) の原料としてビスシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp₂Mg) を用いる。この原料を加熱したサファイア基板の上に水素や窒素などのキャリアガスと共に供給すると、原料ガスの分解および反応が生じて基板上に半導体結晶が成長する[2, 25]。

MOVPE 装置の概略図を図 1.9 に示す。有機金属化合物材料はステンレスシリンダの中に封入されており、容器内に高純度水素、高純度窒素などのガスを流し込みバブリングを行うと、出口側から飽和蒸気圧分だけの有機金属化合物を気体状で取り出すことができる。有機金属化合物は、一般に常温で液体のものが多いが、TMI や Cp₂Mg のように固体のものもある。固体材料の場合、気相での飽和状態を実現するものは液体ほど容易ではないため、できるだけ固体の表面積を多くするなどの工夫がなされている。シリンダが室温に対して高温で保持されているか、あるいは低温で保持されているかによって供給法は若干異なるが、低温で保持されている場合と比べ、高温で保持されている場合、供給ラインの一部でもシリンダより低温部分があると、その部分において有機金属化合物は凝固あるいは液化する可能性があるため、供給ラインすべてをヒーターによって高温に保持するなどの工夫もなされている。これらの原料ガスはマスクフローコントローラー (MFC) で精密に流量が制御されているため、急峻な界面の結晶層が成長可能である。

反応炉には図 1.9 に示すように、フローチャネルと呼ばれる石英治具が配置され、有機金属化合物とアンモニアはサセプタ直前まで分離されている。また、反応炉ではガスに対して上流側と下流側で原料の濃度勾配が異なり、成長の均一性を向上させるために石英シャフトによって基板を乗せるサセプタを回転させている[25]。

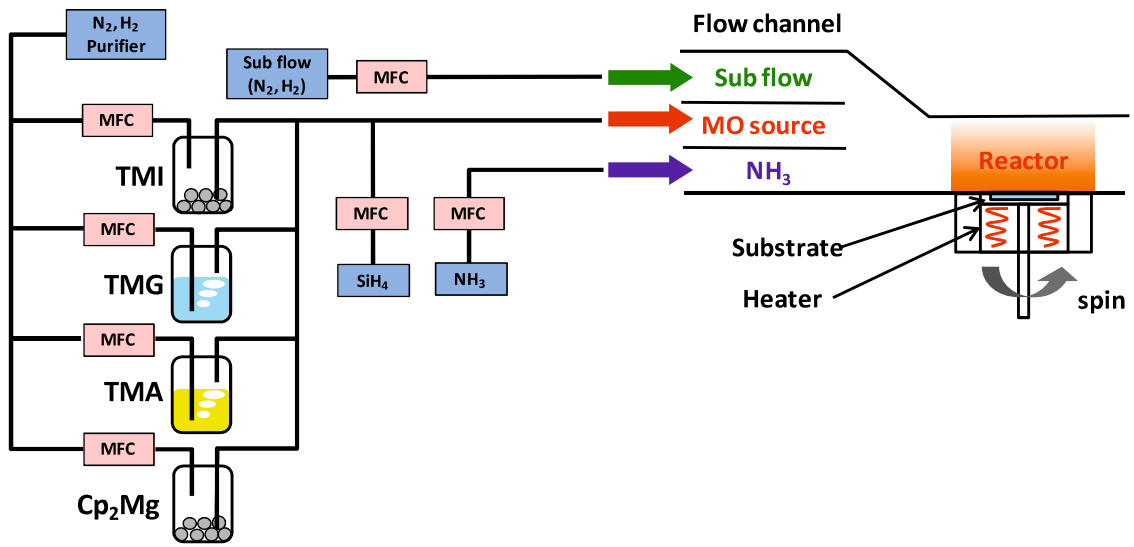
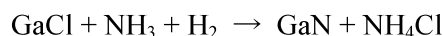
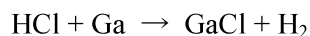


図 1.9 MOVPE 装置の概略図

1.5 ハイドライド気相成長法

ハイドライド気相成長(Hydride Vapor Phase Epitaxy ; HVPE)法は CVD (Chemical Vapor Deposition) 法の一つである。HVPE 法の最大の特長は、数百 $\mu\text{m/h}$ 以上の高い成長速度が容易に得られる点であり、自立基板作製のための結晶成長法として有望な方法ある。HVPE 法による GaN の結晶成長自体の歴史は古く、1969 年に Maruska と Tietjen によって発表されている[4]。

図 1.10 には HVPE 成長装置の概略図を示した。HVPE 装置は原料部と成長部の大きく二つの部分に分けられる。原料部では、石英リアクタ中に置かれた Ga 融液と HCl ガスとの反応によって GaCl が生成する。成長部では原料部で生成した GaCl と NH_3 とが反応し、基板上に GaN を成長させることができる。以下に HVPE 法での反応式を示す。



HVPE 法での GaN の成長条件は常圧、 1000°C 程度であり、2 インチ以上の大面積での成長を比較的容易におこなうことができる。本研究において用いた HVPE 装置は反応管直径が 250 mm で、最大 6 インチの基板上へ成長が行える大型の装置である。しかしながら HVPE 成長に用いる GaN テンプレートは、2 インチ機である MOVPE にて作製を行ったため、本研究においては HVPE でも 2 インチサイズの基板を用いて成長を行った。また基板の設置方法としてはガス流れに対して垂直型と平行型の 2 種があるが、用いた装置は図に示すようにガス流れに対して垂直方向に設置するタイプである。また、基板を設置するサセプタはカーボン素材に SiC コートを施したもので、結晶成長中は 20 rpm で回転させた。

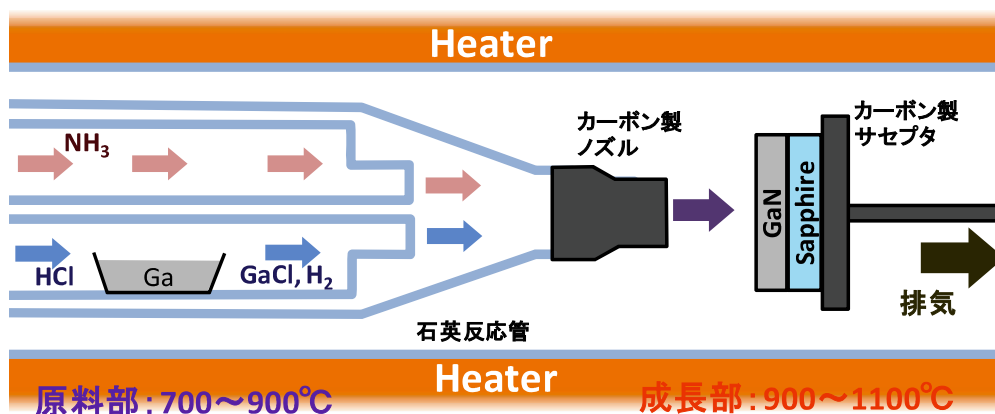


図1.10 HVPE装置のリアクタ内の概略図

1.6 本研究の目的と本論文の構成

本研究では、前述のグリーンギャップ問題をクリアし、高発光効率の緑色 LED を作製するための、高品質かつ大口径な{11-22} GaN 自立基板の作製方法を確立することを目的とした。本研究で目指す高発光効率の緑色 LED 作製フローを図 1.11 に示す。このフローのうち、本研究では①～④の工程において検討を行い、課題の解決に取り組んだ。



図1.11 本研究が目指す高発光効率の緑色LED作製フロー

半極性{11-22} GaN を作製する方法としては次章に示す r 面サファイア加工基板 (r -PSS) を用いる方法が我々の研究グループにて提案され、実証されている[54]。しかしながら、得られた転位密度は高く、更なる結晶品質の向上が必要とされている。また自立基板作製には必須である HVPE 法による{11-22} GaN の厚膜成長については、我々のグループでは行った実績がなく、また他の研究チームにおいても r -PSS を用いた報告はほとんどなされていない。

そこで本研究では、第一に MOVPE 法にて成長した r -PSS 上{11-22} GaN の転位密度低減について検討を行った。本文中では、溝深さの浅い r -PSS を用いることによる転位密度低減の検討を第 2 章に、転位ブロッキング法による転位密度低減の検討を第 3 章に示す。

次いで、第二に HVPE 法にて{11-22} GaN の厚膜成長を行った結果を第 4 章に示す。第 4 章では厚膜成長した{11-22} GaN の物性評価に加え、 r -PSS の使用によりなされた GaN 層とサファイア基板との自発分離についても言及する。また、HVPE 法での{11-22} GaN の成長では表面平坦性の悪化や、高い転位密度、GaN 層の割れなどの課題が明らかとなったが、それらの課題を解決する SiO₂ マスク付き GaN テンプレートの効果について述べる。

第 5 章では、本研究により得られた結果のまとめおよび今後の検討課題、展望を述べる。

第2章 溝深さの浅い*r*面サファイア加工基板を用いた高品質{11-22} GaNのMOVPE成長

2.1 緒言

前章に記述した通り、無極性面や半極性面 GaN 上に作製したデバイスは、極性面である *c* 面上のデバイスに比べて発光層内に発生する内部電界による量子閉じ込めシュタルク効果の影響を緩和できるため、長波長領域のデバイスの発光効率の改善が期待できる。転位密度の小さい無極性面や半極性面のバルク GaN 基板の作製は既に報告されているが[41]、*c* 面の GaN 基板を切り出して作製するなど、大口径化が困難である。また基板作製に掛かるコストにも課題が残り、基板価格は非常に高価となってしまう。したがって、LED チップなどの電子デバイスのコスト削減のためには、より安価な基板を用いる必要がある。そこで注目されるのが比較的安価なサファイア基板である。サファイア基板上への非極性 GaN の成長例としては、*r* 面サファイア上の *a* 面 GaN 成長や、*m* 面サファイア上の{11-22} GaN 成長などが実証されている。またが、これらサファイア基板上に直接成長した無極性面や半極性面 GaN 中には、 10^{10} cm^{-2} オーダーの高密度な転位が存在する[46, 51, 55]。この転位密度を減らす手法として、選択成長 (Selective Area Growth : SAG) や横方向成長 (Epitaxial Lateral Overgrowth : ELO) などがある[56]。これらの手法は、GaN を選択的な領域のみから結晶成長させ、成長が横方向へ進行するよう制御することによって転位の伝播方向も横方向へ曲げ、表面に貫通する転位を減らすというものである。

我々はこれらの手法を応用し、これまで培ってきたサファイア加工技術を用いてサファイア基板にストライプ形状の溝加工を施し、溝の側壁から選択的に GaN を成長させることにより、GaN を横方向に成長させて高品質な無極性面や半極性面 GaN を得る手法を考えた[57, 58]。これまでに *a* 面サファイア基板に *m* 軸に平行なストライプ形状の溝加工を施して *c* 面の側壁を露出させた *a* 面サファイア加工基板を作製し、溝の *c* 面サファイア側壁のみから選択的に GaN を成長させることによって、基板表面に無極性 *m* 面 GaN を成長させることに成功した[59]。*c* 面サファイア基板上における *c* 面 GaN の成長は安定的に起こるため、この手法のようにサファイア加工基板の *c* 面側壁から GaN を成長させるのは比較的容易である。実際には加工の精度などによって加工基板の側壁には *c* 面から $0\sim 10^\circ$ 程度傾斜した面が表面に露出しているが、そうした場合においても側壁からの結晶成長は容易に進行する。ここで、こうした加工の精度がある故、加工基板側壁は *c* 面に近似した面とするのが正確であるが、本論文では *c* 面側壁と省略して記述する。この手法を応用し、*c* 面サファイア側壁を任意に傾斜させた基板を用いることで、理論的には形成し得るすべての面方位の GaN が成長可能であり、用いるサファイア基板の面方位を変えることで、対応する面方位の GaN を得ることができる[60]。こ

の手法は、比較的安価なサファイア基板に溝加工を施すだけで高品質な非極性面 GaN が成長可能な方法であるため、高効率緑色 LED の作製に非常に有効な手法であると考えられる。こうした加工基板側壁より結晶成長させる手法は、サファイア加工基板より以前に Si 加工基板を用いて報告がされている。Honda らは(001) Si 基板に加工を施し、Si (111)面を成長面として選択成長することにより、Si 加工基板の傾斜面より GaN 結晶を成長させることに成功し[61]、選択成長した結晶を結合することにより一様な(1-101) GaN の作製を可能とした[62]。また同様の方法にて(113) Si 基板上(11-22) GaN や[63]、(110) Si 基板上(1-101) GaN の成長[64]などにも成功している。これらの手法は本研究で用いたサファイア加工基板上の成長と同様の簡易な方法であるが、Si 基板を用いた場合にはメルトバックエッチングの課題があり、基板上に直接 GaN を成長させることができない。また Si 基板は可視光を透過しないため、LED デバイスとした場合には裏面からの光が取り出せない。これらの観点から Si 基板よりもサファイア基板を用いたほうが LED デバイスの成長には適していると考えられる。

本研究ではサファイア加工基板上非極性 GaN 成長のうち、*r*-PSS 上への半極性{11-22} GaN の成長について検討を行った。過去の研究において *r*-PSS を用いることで平坦な{11-22} GaN 薄膜を得ることに成功している[54]。しかしながら得られた{11-22} GaN の貫通転移密度は $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ と高く、結晶品質の更なる改善が必要であった。

本研究では、*r*-PSS 上に成長する{11-22} GaN の高品質化を目的とし、貫通転位密度低減の手法として溝深さの浅いサファイア加工基板を用いた{11-22} GaN の成長について検討を行った。

2.2 r 面サファイア加工基板を用いた半極性{11-22} GaNの成長

本節では、 r -PSSを用いた{11-22} GaNの成長について述べる。

サファイア r 面は、 c 面より 57.61° 傾斜した面である。この r 面を表面に有するサファイア基板にドライエッチングにて a 軸に沿ったストライプ状の溝加工を施すことにより、溝部側壁の一方が c 面、もう一方が{10-11}となったサファイア加工基板を作製することができる。 r -PSSの面方位を図2.1に示す。

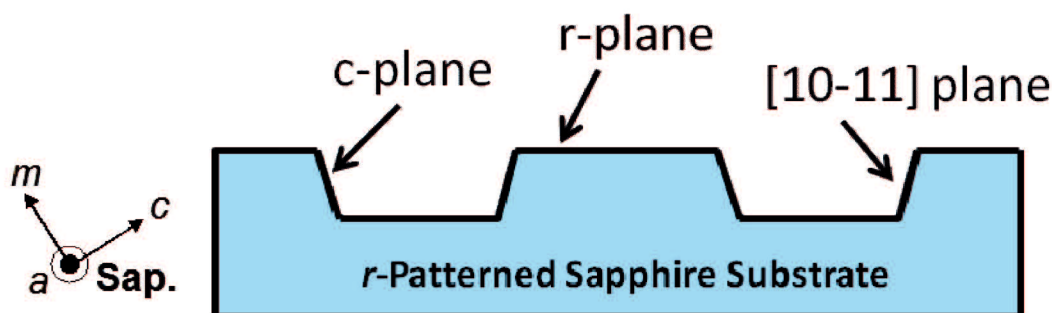


図 2.1 r 面サファイア加工基板表面の面方位

この r -PSS上にMOVPEにてGaNを成長させると、 c 面側壁において選択的な結晶成長が生じ、選択的横方向成長が進行する。これは r -PSSの表面に露出した面、すなわちサファイア c 面、 r 面、{10-11}面のうち、 c 面が最もエネルギー的に安定してGaNの成長が起る面であるためである。従来、サファイア基板上へのGaN成長では、まず初めに $450\sim 600^\circ\text{C}$ 程度の低温にてアモルファスGaNである低温バッファ層を堆積し、その後に昇温することで原子の再配列を起こし、結晶成長の起点となる結晶核を形成する。図2.2(a)には r -PSS上に 460°C にて低温バッファ層を約30 nm堆積した試料の、図2.2(b)にはそれを水素およびアンモニア雰囲気下で 1000°C 、10 min加熱した試料の鳥瞰SEM像を示す。図2.2(a)からは r 面平坦部や c 面側壁部のいずれにおいても目立った表面形状は観察されず、基板表面全域に一様に低温バッファ層が堆積していることが見て取れる。しかしながら、加熱により結晶核を形成した後の図2.2(b)では、 c 面側壁に選択的に結晶角が形成されていることが見て取れる。これは、加熱時に原子がより安定な c 面側壁に表面拡散して集まったことを示している。このようにGaN結晶核が c 面側壁のみに選択的に形成され、これを起点として結晶成長が進行するため、 r -PSSを用いた選択的な結晶成長が可能となる。

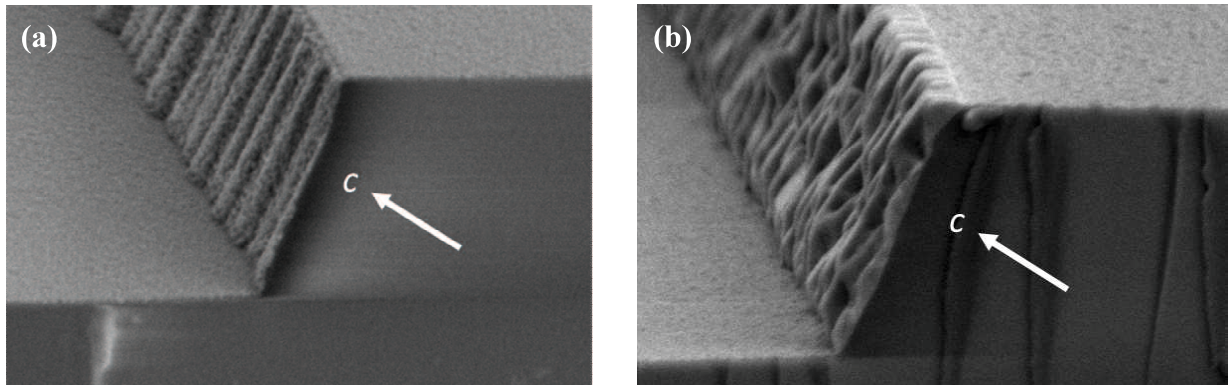


図2.2 (a) *r*-PSS上へ低温バッファ層を堆積した試料および (b)低温バッファ層堆積後加熱した試料の鳥瞰SEM像

r-PSS上における{11-22} GaNの成長では、図2.3に示すようにサファイア*c*軸とGaNの*c*軸とが揃って成長するため、GaNの最表面には{11-22}が現れる。正確には、サファイアの*c*面と*r*面との成す角が 57.61° であるのに対し、GaNの*c*面と{11-22}との成す角が 58.41° であるので、{11-22}面が 0.8° 傾斜した面が最表面となる(図2.4)。この場合、各側壁から成長した結晶同士が会合する際に傾斜による段差(マクロステップ)が形成され、表面の平坦性が悪化する。これを解決するためには、*c*軸方向にオフ角を有した*r*面サファイアを用い、GaNの{11-22}面が最表面となるように調整すれば良い。したがって*r*面サファイアのオフ角を 0.8° とすれば、最表面には傾斜のない{11-22} GaN層が形成される。しかしながら、全くオフ角のない{11-22}を表面とすると、表面に吸着した原子から結晶成長することによるヒロックの発生が生じ、表面平坦性の悪化につながる。そこで一般的には、わずかにオフ角を有した基板を用い、原子ステップからの横方向成長(ステップフロー成長)を起こす方法が取られる。本研究においてもステップフロー成長を起こすため、最表面の{11-22} GaNはオフ角を有していることが好ましいと考えられる。そこで本研究では行った全ての検討において、*c*軸方向へ 0.5° のオフ角を有した*r*面サファイア基板を用いた。従って、最表面の{11-22} GaNは 0.3° のオフ角を有していると考えられる。図2.5にはオフ角のない*r*面サファイアを用いた場合と、 0.8° のオフ角を有した*r*面サファイアを用いた場合の結晶成長モデルを示した。

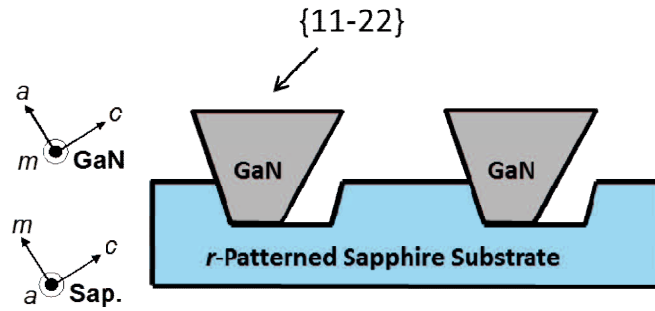


図2.3 r 面サファイア加工基板上における{11-22} GaNの成長

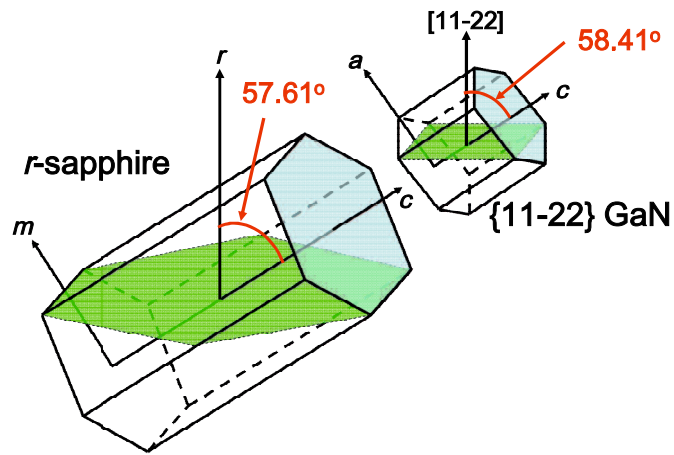


図 2.4 r 面サファイアと {11-22} 面 GaN の方位関係

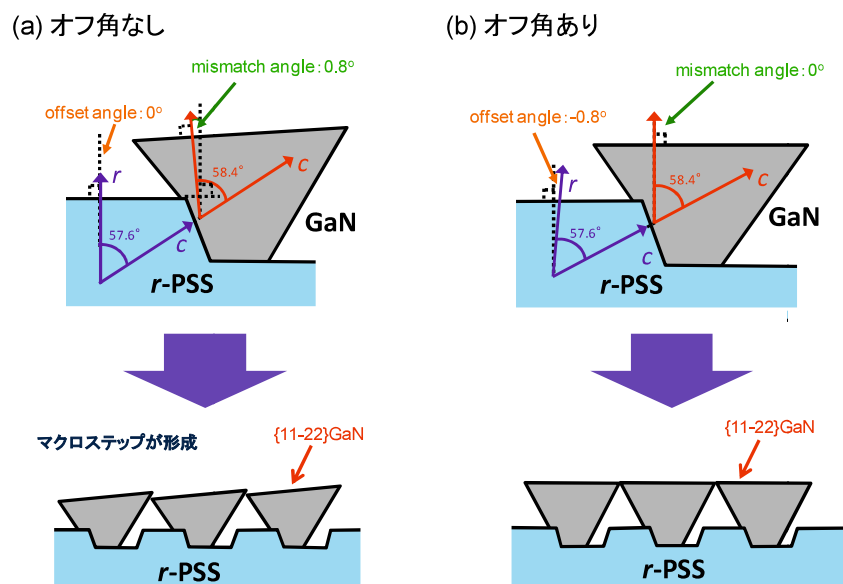


図 2.5 (a)オフ角のない基板および(b)0.8° のオフ角を有した基板を用いた場合の結晶成長モデル

図2.6には実際に*r*-PSS上へ成長した{11-22} GaNの断面および表面SEM像を示した。断面SEM像からは、*r*-PSSの*c*面側壁のみから選択的な結晶成長が生じ、各側壁から成長したGaN結晶同士が会合して平坦な{11-22} GaN層を形成していることが見て取れる。結晶会合部においてもマクロステップは観察されず、*r*面サファイアのオフ角の調整により、{11-22} GaNが最表面に成長していることがわかる。表面の平坦性は表面SEM像からも観察され、目立った凹凸構造もなく、平坦かつ平滑な{11-22} GaN層が作製できていることがわかる。このように*r*-PSSを用いた選択的成長は、平坦な{11-22} GaN層の作製に有用な手法である。

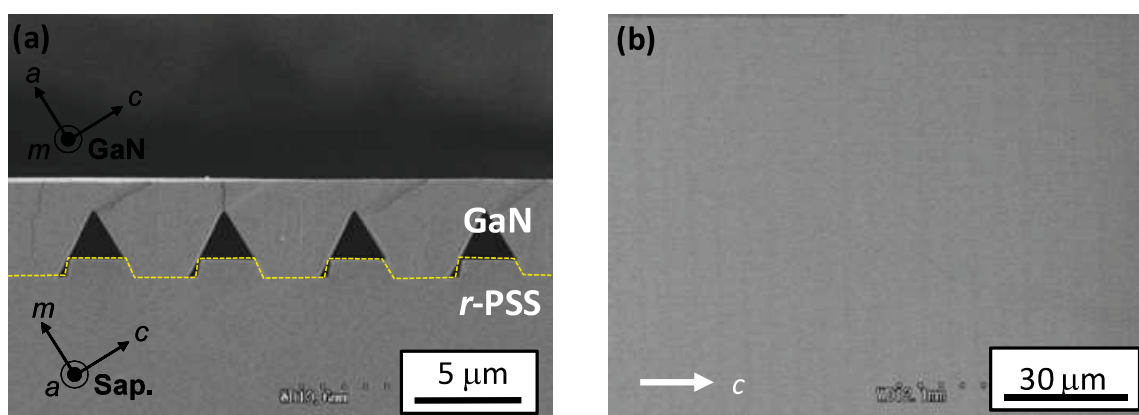


図 2.6 *r*-PSS 上に成長した{11-22} GaN の(a)断面および(b)表面 SEM 像

しかしながら、得られた{11-22} GaN層の貫通転位密度は $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ と高く、転位密度の低減が必須である。図2.7および2.8には、*r*-PSS上に成長した、{11-22} GaNの断面TEM像および表面カソードルミネッセンス (cathodeluminescence ; CL) 像を示した。TEM像からは、GaNの選択成長が生じる*r*-PSSの*c*面側壁とGaNとの界面で転位が生じ、GaNの*a*軸に沿って転位が伝播している様子が観察される。このような転位は、サファイアとGaNとの格子定数の違いにより生じるミスフィット転位である。転位伝播の様子はCL像からも示され、貫通転位を示す暗点はストライプ状に形成したサファイア加工基板の形状に従って密集している様子が観察される。このような*r*-PSS上{11-22} GaNに含まれる転位を低減するために行った検討について、本章の以下の節において記述する。

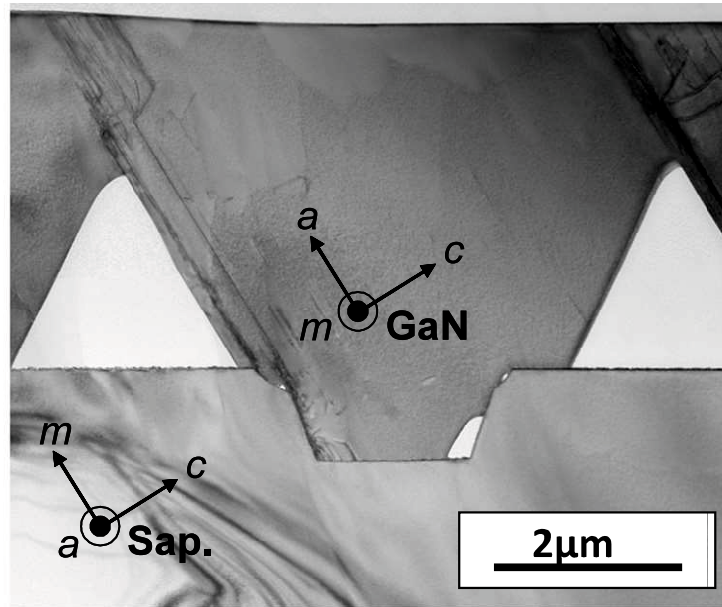


図 2.7 r 面サファイア加工基板の上に成長した $\{11\text{-}22\}$ GaN の断面 TEM 像

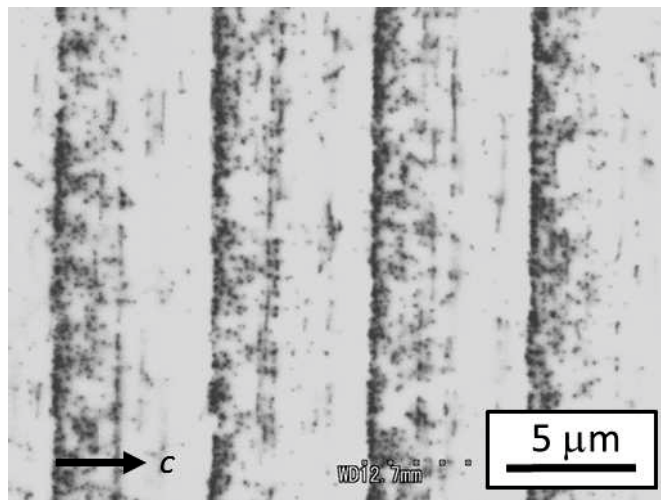


図 2.8 r 面サファイア加工基板の上に成長した $\{11\text{-}22\}$ GaN の表面 CL 像

2.3 溝深さの浅い r 面サファイア加工基板を用いた成長

2.3.1 溝深さの浅い r 面サファイア加工基板の作製

全節に述べたように、 r -PSS 上に成長した{11-22} GaN の転位は選択成長領域において発生する。そこで、選択成長領域である r -PSS の c 面側壁が小さくなれば、発生する転位も抑えられるのではないかと考えた。 c 面側壁を小さくするには、従来 $1\ \mu\text{m}$ である PSS の溝深さをそれよりも浅くすればよい。図 2.9 には従来の PSS および溝深さの浅い PSS を用いた GaN の成長のモデル図を示す。

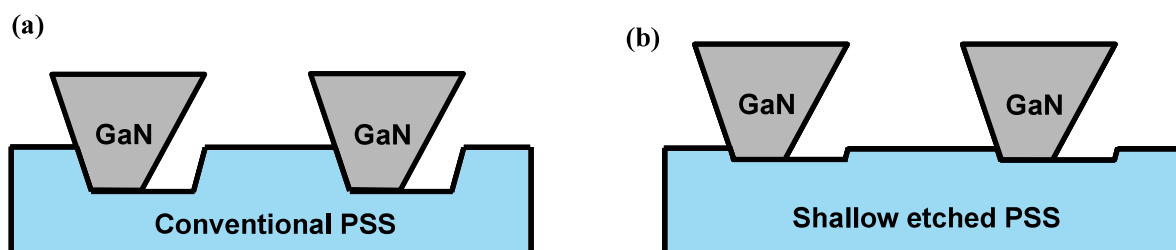


図 2.9 (a)従来および(b)溝深さの浅い r -PSS を用いた選択成長のモデル図

r -PSS は以下の方法にて作製した。まず c 軸方向に 0.5° のオフ角を有した r 面サファイア基板にフォトリソグラフィにてストライプ状のマスクパターンを形成した。マスク幅は $2\ \mu\text{m}$ 、マスク間隔が $4\ \mu\text{m}$ である。この基板に ICP-RIE 装置を用いたドライエッチングにより溝加工を施した。ドライエッチングの後、ポリマー除去液、レジスト剥離液、アセトン、硫酸加水による洗浄を行い、目的とする r -PSS を得た。

r -PSS の溝深さはドライエッチングの時間によって制御し、その他の作製条件は同一とした。作製した r -PSS の溝深さは、従来の $1\ \mu\text{m}$ に加え、 $50\ \text{nm}$ 、 $100\ \text{nm}$ 、 $200\ \text{nm}$ 、 $500\ \text{nm}$ である。図 2.10 には溝深さ $100\ \text{nm}$ の r -PSS の原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy ; AFM) 像を示す。また、図 2.11 には溝深さ $100 - 1000\ \text{nm}$ の r -PSS の断面 SEM 像を示す。

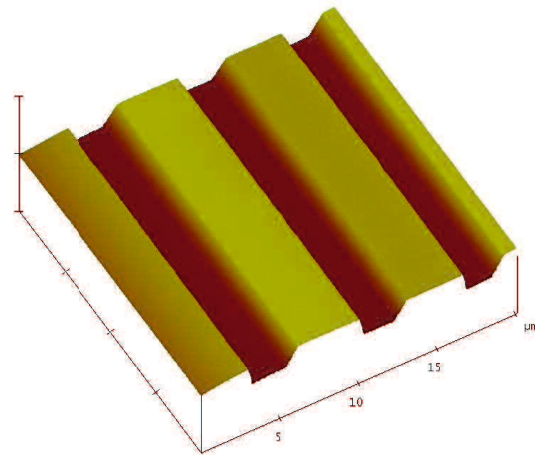


図 2.10 溝深さ 100 nm の *r*-PSS の AFM 像

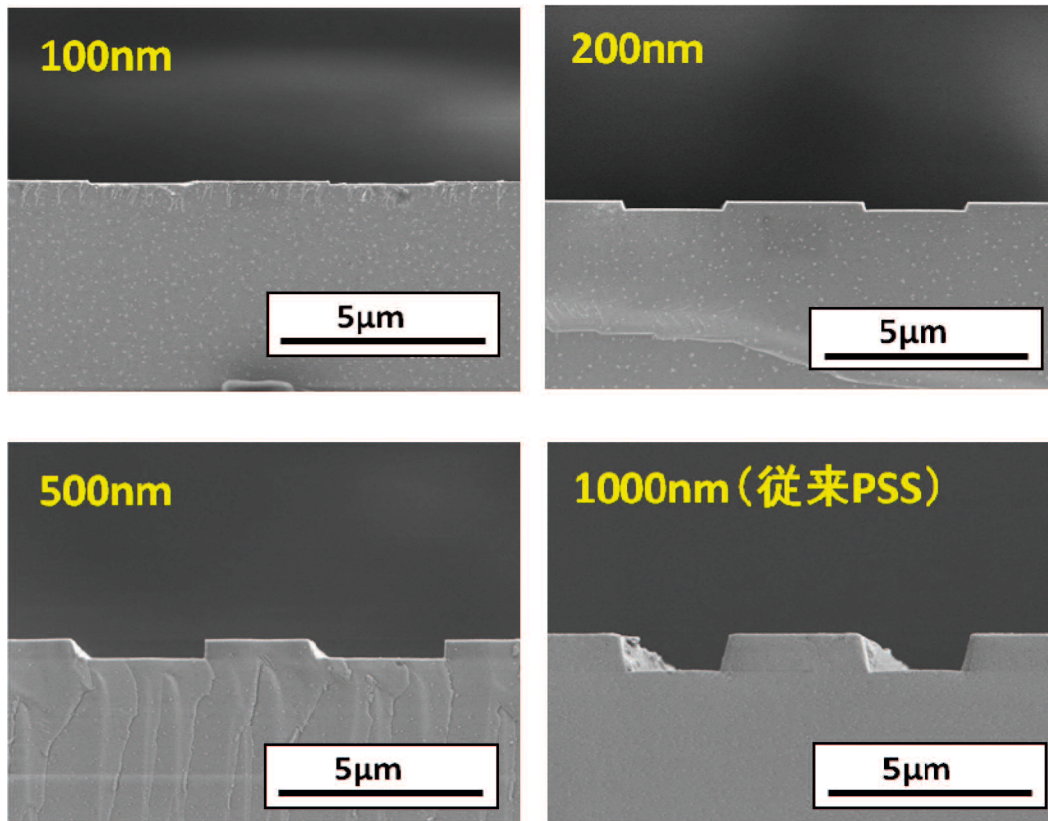


図 2.11 溝深さの異なる *r*-PSS の断面 SEM 像

図 2.10、図 2.11 からは、エッチング時間の変更にて、目的である溝深さの *r*-PSS が制御良く作製できていることが確認できた。また溝深さ 100 nm の浅い *r*-PSS においてもストライプ形状が均一に形成されていることがわかった。

2.3.2 溝深さの浅い *r* 面サファイア基板上の初期成長観察

作製した溝深さ 50 nm および 100 nm の *r*-PSS 上に、MOVPE 法により低温バッファ層 (LT-GaN) を堆積後、昇温による GaN の再結晶化、150 秒間の高温 GaN (HT-GaN) の成長を行った。GaN の成長条件は表 2.1 に示す条件とした。

表 2.1 溝深さの浅い *r* 面サファイア加工基板上への GaN の成長条件

| Layer | temp. | Growth Time | V/III ratio | Flow rate |
|------------------|--------|-------------|-------------|--|
| Thermal Cleaning | 1150°C | 600 sec | — | — |
| LT-GaN | 460°C | 708.8 sec | 40677 | NH ₃ : 5.0 slm TMG : 5.49 μmol/min |
| HT-GaN | 1150°C | 150 sec | 1785 | NH ₃ : 5.0 slm TMG : 125 μmol/min |

図 2.12 および図 2.13 には、溝深さ 50 nm の *r*-PSS 上へ GaN を成長した試料の表面 SEM 像および X 線回折 (X-ray diffraction : XRD) 測定結果を示す。また、図 2.14 および図 2.15 には、溝深さ 100 nm の *r*-PSS 上へ GaN を成長した試料の表面 SEM 像および XRD 測定結果を示す。

図 2.14 に示すように、溝深さ 100 nm の *r*-PSS を用いた場合、エッチングにより形成された *c* 面側壁からの結晶成長が確認された。しかし、図 2.12 に示すエッチング深さ 50 nm の *r*-PSS を用いた場合、結晶成長は非エッチング部で優先的に起こる様子が観察された。一部、*c* 面側壁からの成長が観察される箇所も存在したが、その割合は溝深さ 100 nm の場合と比べ極端に少なかった。XRD 測定結果は SEM による観察結果と一致し、溝深さ 50 nm の *r*-PSS を用いた試料では *c* 面側壁より成長した {11-22} GaN と、平坦部である *r* 面から成長の起こる {11-20} GaN の両方のピークが強く検出された。一方、溝深さ 100 nm の *r*-PSS を用いた試料では、{11-22} GaN が主として観測され、*c* 面側壁からの成長が優先して起きていることが確認された。

このように溝深さが 100 nm と小さい場合においても *c* 面側壁からの {11-22} GaN の選択成長が可能であることが示された。しかし、溝深さが 50 nm と小さ過ぎる場合には成長の選択性がなくなることがわかった。この理由としては、溝深さが浅すぎるため加工の精度が悪く、側壁にサファイア *c* 面が露出していない可能性がある。また、側壁面積が小さ過ぎるために、側壁に形成される結晶核の生成量が少なく、選択性が低下したとも考えられる。いずれにしても選択的な成長が可能な *r*-PSS の溝深さは 100 nm 程度が下限であると考えられる。

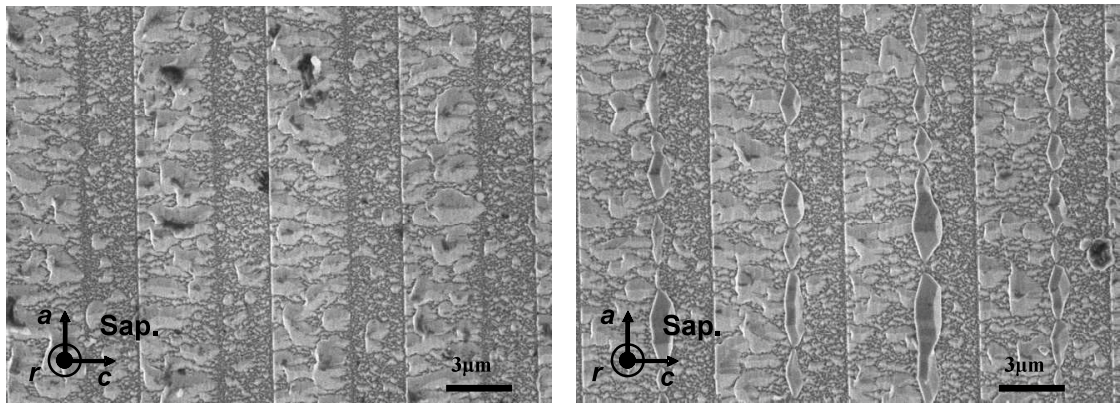


図 2.12 溝深さ 50 nm の *r*-PSS 上に成長させた GaN の SEM 像

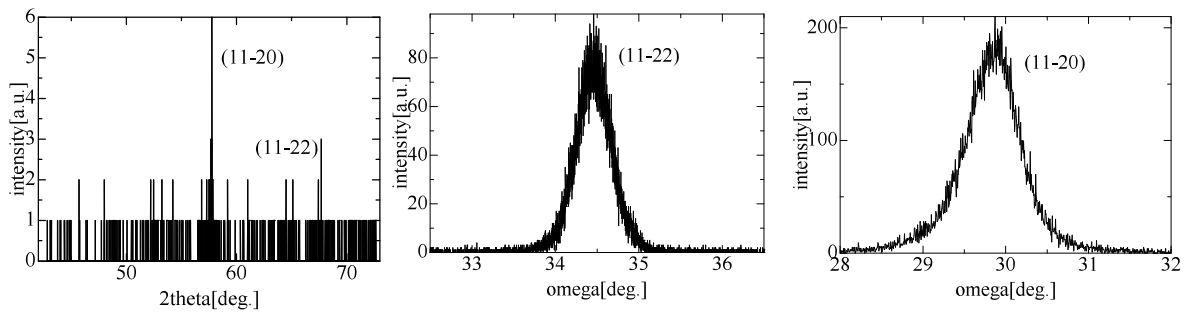


図 2.13 溝深さ 50 nm の *r*-PSS 上に成長させた GaN の XRD 測定結果

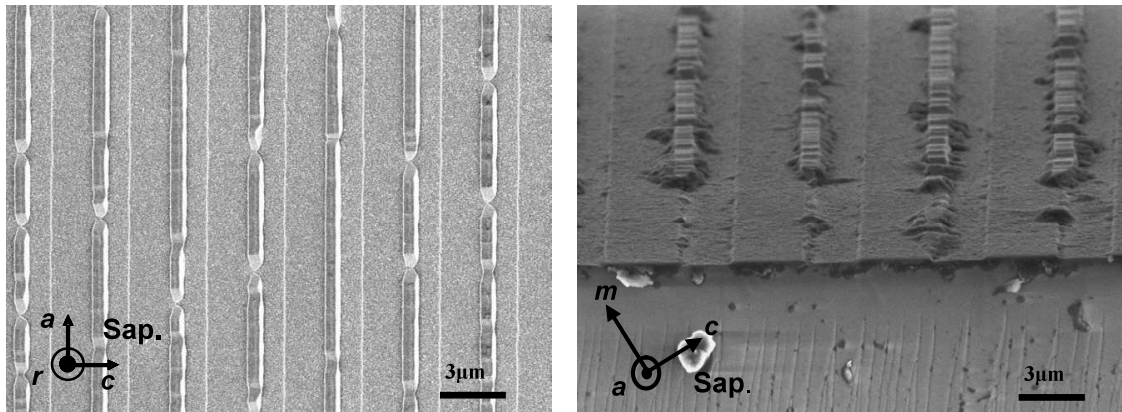


図 2.14 溝深さ 100 nm の *r*-PSS 上に成長させた GaN の SEM 像

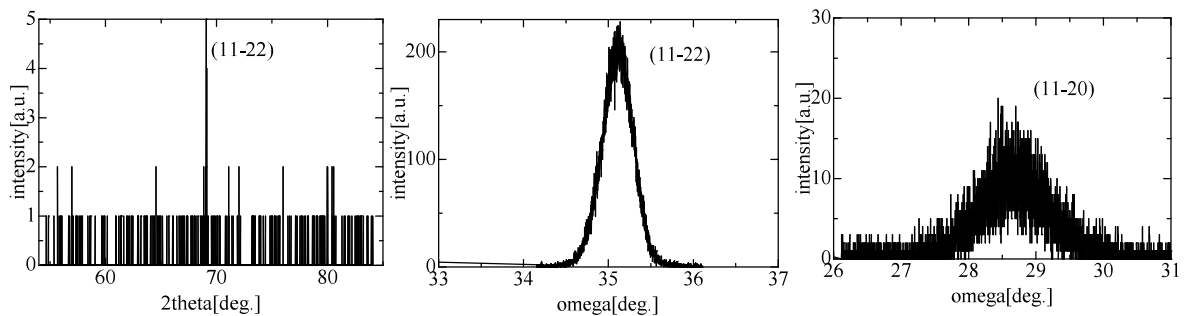


図 2.15 溝深さ 100 nm の *r*-PSS 上に成長させた GaN の XRD 測定結果

溝深さ 100 nm と非常に小さな側壁面積の *r*-PSS 上での成長がどのように進行するのか確認する目的で、成長の各段階において AFM 測定を行った。図 2.16 に示した結果からは、*r*-PSS 上に均一に堆積した LT-GaN がアニール後に *c* 面側壁にて選択的な核生成を起こしていることが確認された。これはアニールによって表面を拡散した原子が *c* 面側壁に集まった結果であり、側壁がテラスやボトムの平坦部よりも GaN の成長に安定な面であることを示している。さらに観察からは、このように *c* 面側壁に選択的に形成された結晶核を起点として、その後の高温での GaN の成長が選択的に進行する様子が見て取れた。これは溝深さ 1 μm の従来の *r*-PSS を用いた場合と同じ成長機構であり、溝深さ 100 nm の *r*-PSS であっても従来と同じ方法で成長できることがこの観察より示された。図 2.17 には観察よりわかった溝深さ 50 nm および 100 nm の *r*-PSS を用いた場合の核形成モデルを示す。

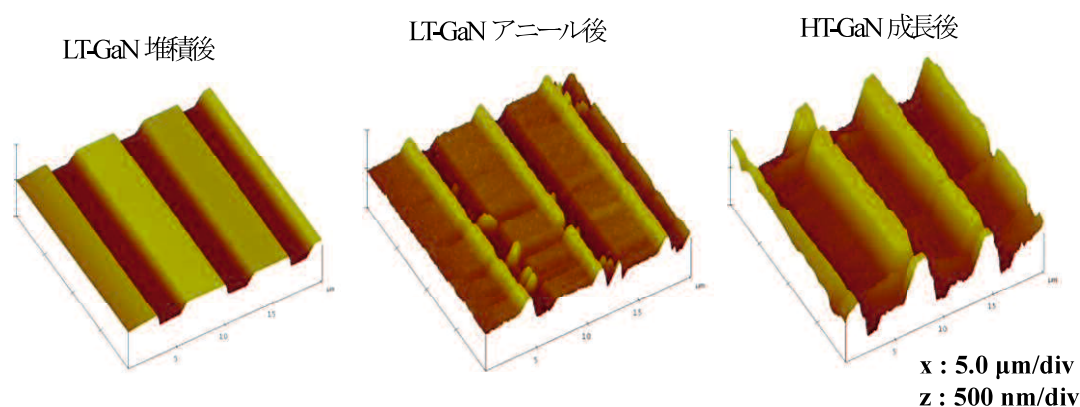


図 2.16 溝深さ 100 nm の *r* 面サファイア加工基板を用いた成長の各段階における AFM 測定結果

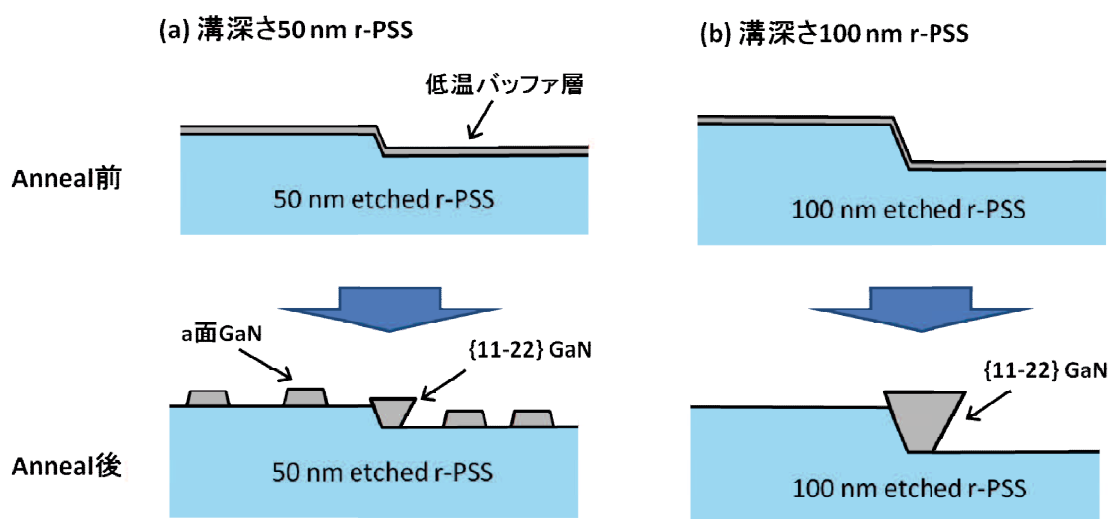


図 2.17 溝深さ 50 nm および 100 nm の *r*-PSS を用いた成長の核形成モデル

2.4 溝深さの浅い r 面サファイア加工基板上への

{11-22} GaN の平坦化成長

2.4.1 平坦化成長の初期検討

溝深さの浅い r -PSS 上へ{11-22} GaN を平坦に成長させる目的で、溝深さ 100 nm の r -PSS 上に 90 min の GaN 成長を行い、成長の様子を観察した。また成長初期の状態を観察する目的で、同条件で 10 min の成長を行った。成長条件を表 2.2 に示す。

表 2.2 溝深さ 100 nm の r -PSS 上への{11-22} GaN の成長条件

| Layer | temp. | Growth Time | V/III ratio | Flow rate |
|------------------|--------|------------------|-------------|--|
| Thermal Cleaning | 1150°C | 600 sec | — | — |
| LT-GaN | 460°C | 708.8 sec | 40677 | NH ₃ : 5.0 slm TMG : 5.49 μmol/min |
| HT-GaN | 1150°C | 10 min 90 min | 2570 | NH ₃ : 5.0 slm TMG : 125 μmol/min |

上記条件で、10 min 成長させた試料の SEM 像を図 2.18 に、XRD 測定結果を図 2.19 に示す。SEM 像からは、基板の側壁のみから選択的に GaN が成長している様子が観察された。また側壁からの選択成長が起きていることは XRD 測定からも示され、 ω スキャン測定では側壁から成長した{11-22} GaN のみが検出され、サファイア r 面から成長する{11-20} GaN は検出されなかった。

同様に、90 min 成長させた試料の SEM 像を図 2.20 に、XRD 測定結果を図 2.21 に示す。SEM 像からは、側壁のみから選択的に{11-22} GaN が成長している様子が観察された。また XRD 測定結果からも、側壁での選択成長が起きていることが証明された。しかしながら、成長した GaN 結晶では c 面ファセットが形成され、 c 軸方向の成長が隣り合う結晶と会合する前に止まっていることがわかる。このように溝深さの浅い r -PSS 上に平坦な{11-22} GaN 層を形成するには、結晶同士の会合を達成する成長条件を見出すことが必要とわかった。

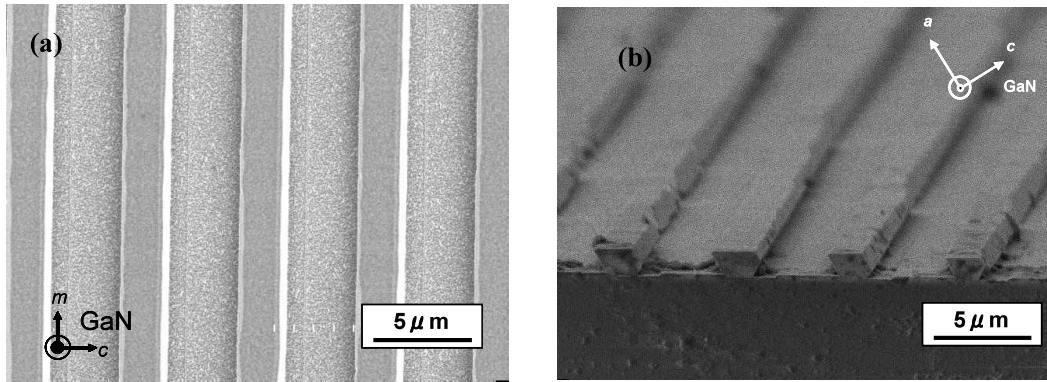


図 2.18 10 min 成長した試料の(a)表面および(b)鳥瞰 SEM 像

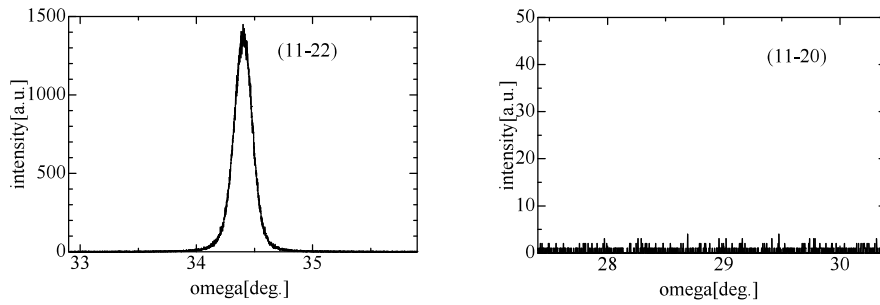


図 2.19 10 min 成長した試料の XRD 測定結果

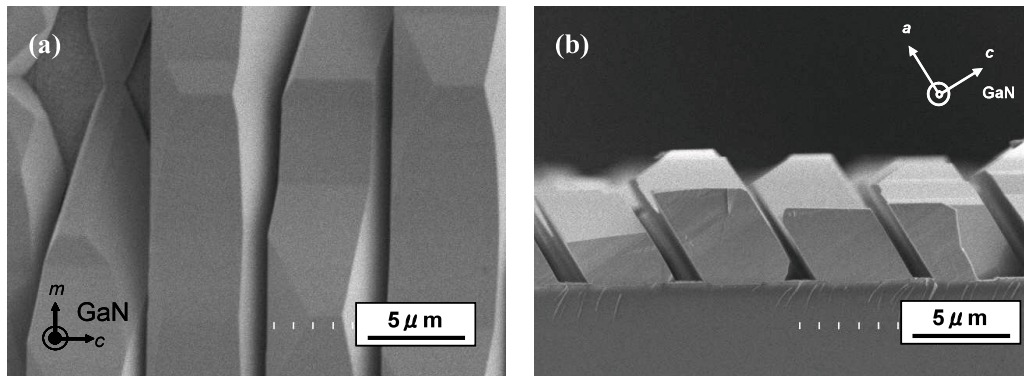


図 2.20 90 min 成長した試料の(a)表面および(b)鳥瞰 SEM 像

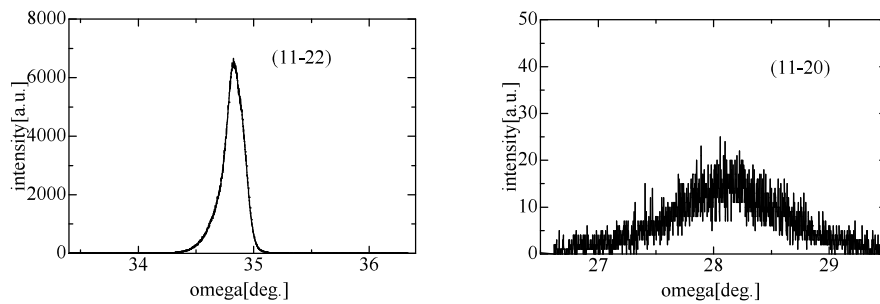


図 2.21 90 min 成長した試料の XRD 測定結果

そこで c 軸方向の成長速度を向上させる目的で、成長温度を 1100°C に低減して成長を行った。成長条件を表 2.3 に、成長後の SEM 像を図 2.22 に示す。表面 SEM 像からは、結晶成長が主に側壁から生じているものの、テラス部においても生じていることがわかった。側壁から成長した結晶の形状は、図 2.18 に示した 1150°C で成長した場合に比べて変化していた。成長温度 1150°C では c 面ファセットが観察され c 軸方向の成長が遅い様子が見られたが、 1100°C での成長では結晶は対称形状をしており、成長温度を下げることによって c 軸方向の成長速度が促進されていることがわかる。しかしながら、成長温度を下げたことによって成長の選択性が失われ、平坦部分からも結晶成長が生じた。この結果からは、成長温度のコントロールだけで成長の選択性と、平坦な GaN 層が得られる成長モードとを両立する成長条件を見出すことは難しいと考えられる。成長温度と成長選択性との関係については、後に図 2.28 においてモデルを示す。

表 2.3 成長温度を 1100°C に低減した成長条件

| Layer | temp. | Growth Time | V/III ratio | Flow rate |
|------------------|------------------------|-------------|-------------|--|
| Thermal Cleaning | 1150°C | 600 sec | — | — |
| LT-GaN | 460°C | 708.8 sec | 40677 | NH ₃ : 5.0 slm TMG : 5.49 $\mu\text{mol}/\text{min}$ |
| HT-GaN | 1100°C | 10 min | 2570 | NH ₃ : 5.0 slm TMG : 125 $\mu\text{mol}/\text{min}$ |

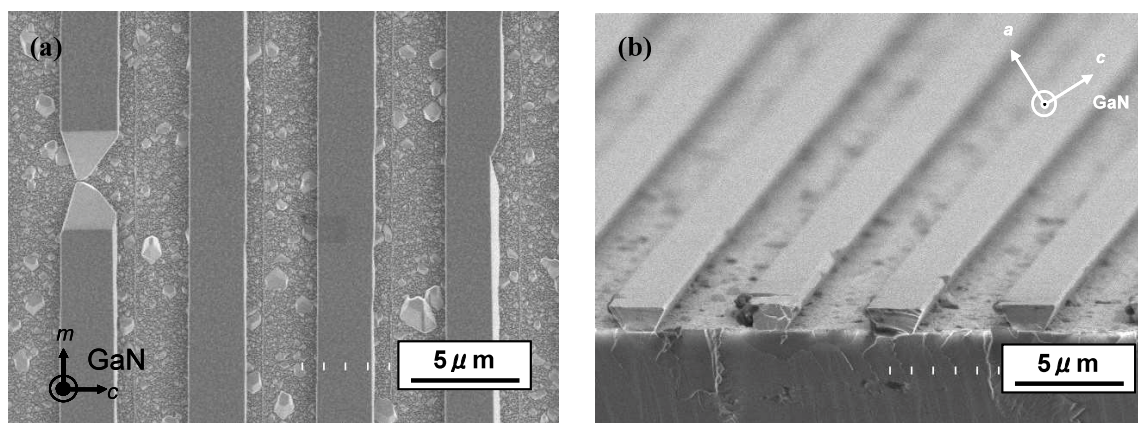


図 2.22 1100°C で成長した試料の(a)表面および(b)鳥瞰 SEM 像

そこで次に成長時の圧力を 20 kPa へと低減し、さらに成長温度を 1025°C とした条件を検討した。本条件の特徴は、減圧下、低温で成長を行うことにより *c* 軸方向の成長速度を速めたところであり、従来の溝深さ 1 μm の *r*-PSS 上 {11-22} GaN 成長において標準的に用いている条件である。成長条件を表 2.4 に、成長後試料の SEM 像および XRD 測定結果を図 2.23、図 2.24 にそれぞれ示す。SEM 像からは、側壁に加え、テラス部分からも GaN が成長していることがわかった。側壁からの成長は 100 kPa で行った場合よりも *c* 軸方向の成長が促進され、理想的な成長モードであるといえる。しかしながら、成長温度を下げたことによって成長の選択性が失われ、テラス部分からも成長が生じたと考えられる。側壁およびテラスの両方から成長が進行していることは、XRD 測定にてそれぞれより成長する {11-22} GaN と {11-20} GaN のスペクトルが検出されたことから証明された。

表 2.4. 成長圧力を 20 kPa とした成長条件

| Layer | temp. | Growth Press. | Growth Time | V/III ratio | Flow rate |
|------------------|--------|---------------|-------------|-------------|--|
| Thermal Cleaning | 1150°C | 100 kPa | 600 sec | — | — |
| LT-GaN | 460°C | 100 kPa | 708.8 sec | 40677 | NH ₃ : 5.0 slm TMG : 5.49 μmol/min |
| HT-GaN | 1025°C | 20 kPa | 90 min | 2942 | NH ₃ : 2.0 slm TMG : 30.4 μmol/min |

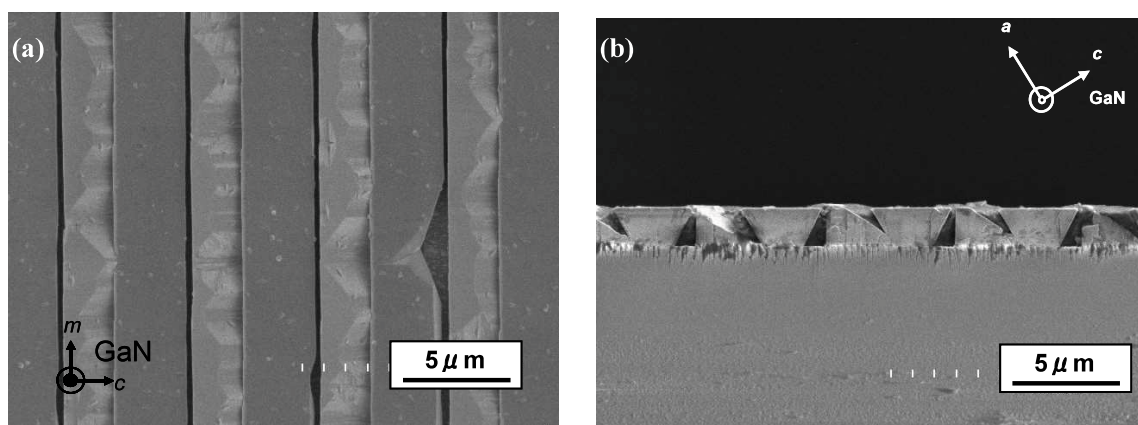


図 2.23 20 kPa、1025°Cにて成長した試料の(a)表面および(b)鳥瞰 SEM 像

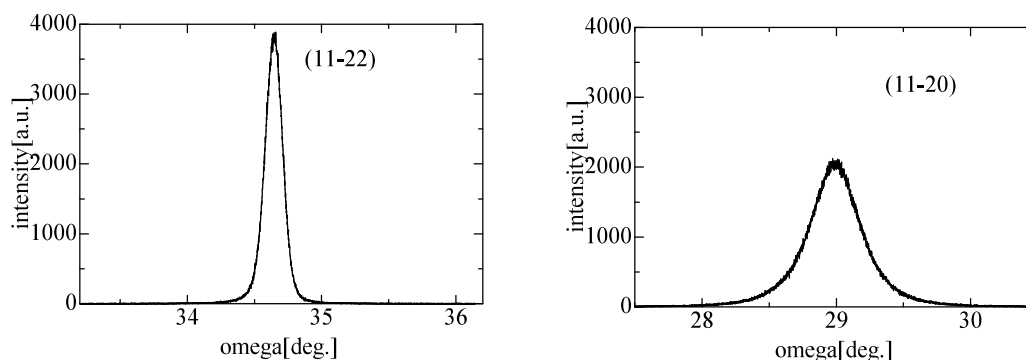


図 2.24 20 kPa、1025°Cにて成長した試料の XRD 測定結果

そこで、成長の選択性を持たせるために、成長圧力 20 kPa において成長温度をさらに高くして成長を行った。成長条件を表 2.5 に示す。また成長温度 1050°C、1075°C、1100°C にて成長した試料の SEM 像を、図 2.25、2.26、2.27 にそれぞれ示す。

表 2.5 成長温度を変えた検討の成長条件

| Layer | temp. | Growth Press. | Growth Time | V/III ratio | Flow rate |
|------------------|----------------------------|---------------|-------------|-------------|--|
| Thermal Cleaning | 1150°C | 100 kPa | 600 sec | — | — |
| LT-GaN | 460°C | 100 kPa | 708.8 sec | 40677 | NH ₃ : 5.0 slm TMG : 5.49 μmol/min |
| HT-GaN | 1050°C 1075°C 1100°C | 20 kPa | 180 min | 2942 | NH ₃ : 2.0 slm TMG : 30.4 μmol/min |

1050°Cで成長させた場合、側壁に加えてテラスからも成長が生じ、{11-22} GaN と {11-20} GaN の両方が観察された。これは前述の 1025°Cでの成長と同様に、成長温度が低いことによって成長の選択性が失われたものと考えられる。1075°Cで成長させた場合では成長は側壁のみから生じた。結晶の形状を見ると *a* 面ファセットが観察され、*a* 軸方向の成長速度が遅いことがわかる。また成長温度 1100°Cでは、*a* 面ファセットと *c* 面ファセットの両方が現れた形状の結晶が側壁から成長している様子が観察された。これらの結果より、成長温度を高くすることで成長の選択性が得られることがわかった。しかし、成長温度の向上に伴い、まず *a* 軸方向の成長が遅くなり、次いで *c* 軸方向の成長も遅くなり、結晶同士の会合が起こりにくい成長モードとなることがわかった。このように成長の選択性と結晶が会合し平坦化する成長モードの実現とはトレードオフの関係にあり、両者を満たす条件範囲は非常に狭い領域であることがわかった。結果からは最適温度条件は 1050~1075°Cの間にあると考えられるが、非常に狭い領域であるため、成長温度のみでの制御は非常に困難であると考えられる。

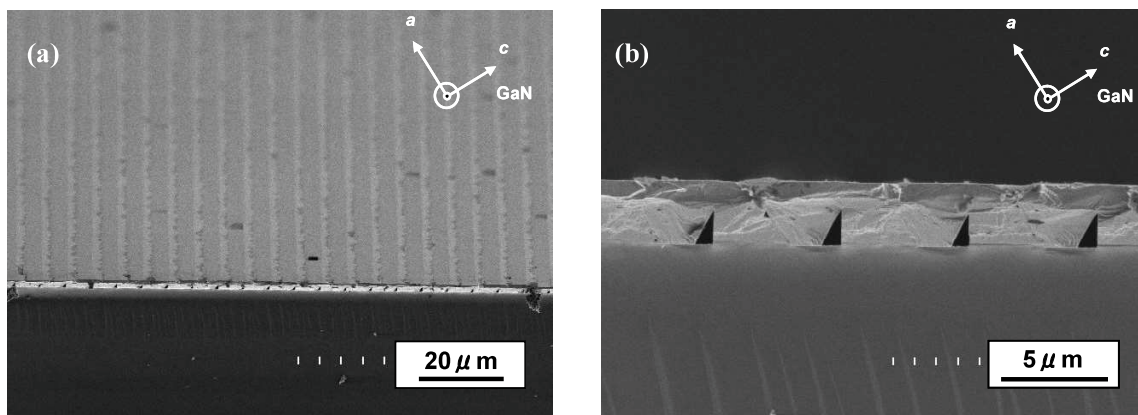


図 2.25 成長温度を 1050°Cとして成長した試料の(a)鳥瞰および(b)断面 SEM 像

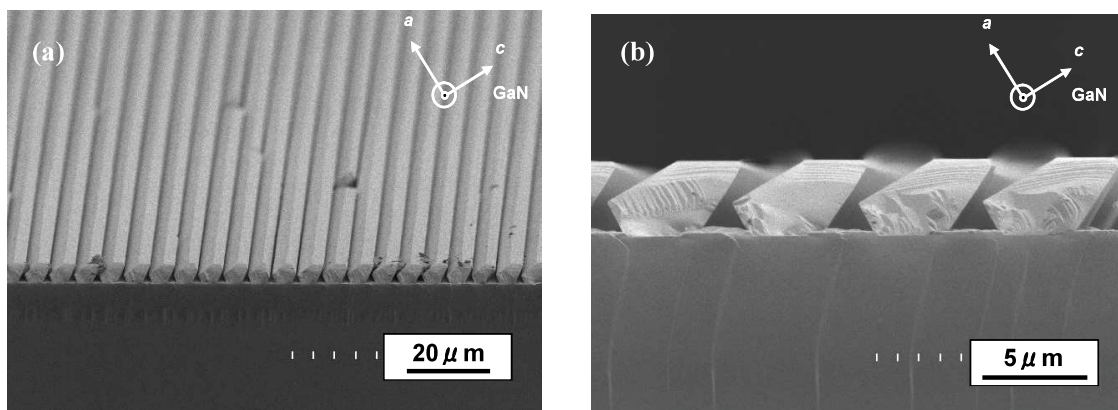


図 2.26 成長温度を 1075°Cとして成長した試料の(a)鳥瞰および(b)断面 SEM 像

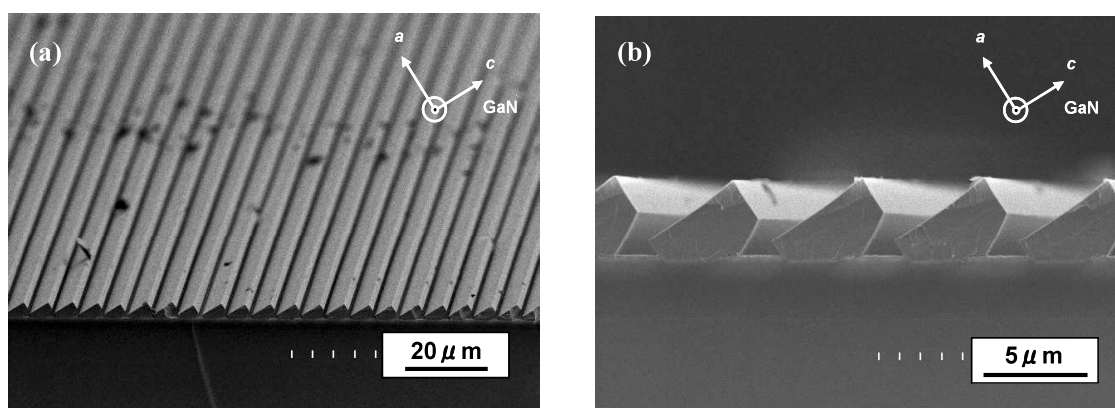


図 2.27 成長温度を 1100°Cとして成長した試料の(a)鳥瞰および(b)断面 SEM 像

成長温度を変えた場合の結晶成長モードの変化よりわかった、溝深さの浅い *r*-PSS 上の成長モデルを図 2.28 に示す。*r*-PSS 上の {11-22} GaN 成長では、460°Cにて低温バッファ層を堆積した後、高温 GaN 成長温度まで昇温することで低温バッファ層の再結晶化による核形成を起こし、高温 GaN 成長の起点とする。成長温度が 1050°C以下の比較的低温の場合、低温バッファ層のアニール温度も低く、原子の拡散距離が短くなる。そのため *c* 面側壁に全ての原子が集まることができず、一部の原子はテラス部に残存する。また温度が低いためテラス部からの脱離が少なく、残存した原子が {11-20} GaN 結晶核を形成すると考えられる。続く高温 GaN の成長では、側壁部およびテラス部に形成された結晶核を起点として成長が進行し、{11-22} GaN と {11-20} GaN の両方が成長する。またこのときボトム部での結晶成長が起こらなかった理由としては、ボトム部はドライエッチングにて露出した面であり、表面の平坦性やダメージの影響によってテラス部とは表面エネルギーが異なっていたことが考えられる。またボトム部に供給された原子は側壁からの結晶成長に利用されたことも理由として挙げられる。

一方、成長温度が 1075°C以上の比較的高い場合は、低温バッファ層のアニール温度が高く原子の拡散距離が長いため、低温時に比べより多くの原子が *c* 面側壁に到達したと考えられる。また平坦部からの脱離も促進され、*c* 面側壁部のみに結晶核が選択的に形成されたものと考えられる。続く高温 GaN の成長はこの結晶核を起点として進行するため、選択的な結晶成長が起きたと考えられる。しかしながら、GaN 結晶面の安定性の違いにより、得られる結晶形状に違いが生じた。観察より GaN 結晶面の安定性は {11-22}面 < *a*面 < *c*面の順に高いと考えられ、成長温度を高くするにつれてより安定な面を表面とする結晶形状となり、{11-22}ファセットは小さくなった。成長選択性の得られた 1075°C以上では *a*面や *c*面ファセットが表面に現れており、{11-22}面を表面とする結晶の平坦化は困難であるとわかった。

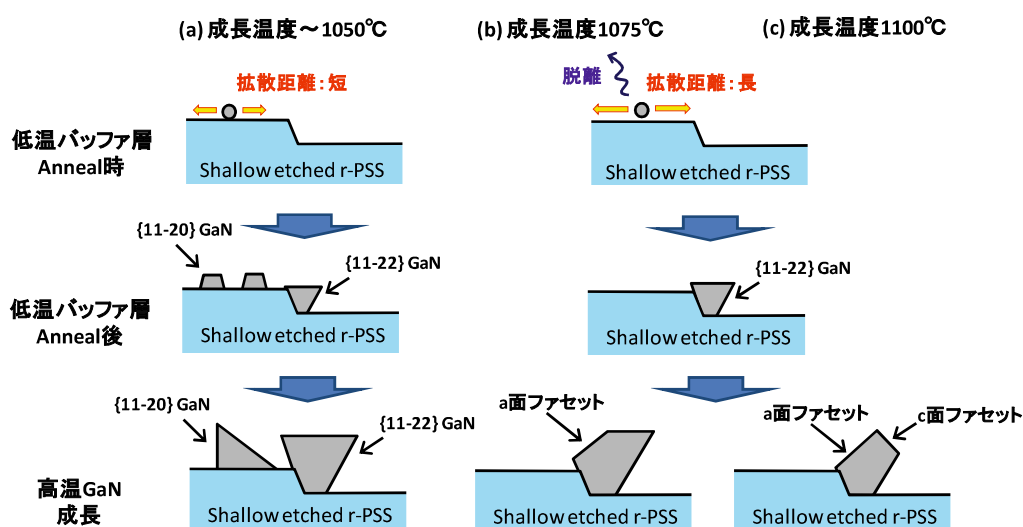


図 2.28 成長温度を変えて溝深さの浅い *r*-PSS 上へ成長した場合の成長モデル

2.4.2 2段階成長による平坦化検討

上記のように、成長の選択性と結晶が会合し平坦化する成長モードとの両立は困難であることがわかった。そこで成長初期と結晶会合段階とで異なる成長条件を用いる2段階成長の検討を行った。成長の第一段階では溝深さの浅い *r*-PSS においても選択的な成長が起こる条件を適用し、第二段階では第一段階で成長した結晶を起点として成長が進行し、隣接する結晶同士が会合する条件を適用する。具体的には、表 2.5 に示した条件のうち選択成長が生じた 1075°Cでの成長を第一段階に、表 2.4 に示した 1025°Cでの成長を第二段階に採用した。第一段階の成長時間としては、結晶同士の会合が生じるまでの時間でなければならない。また成長時間が短く第一段階終了時での結晶サイズが小さいと、続く第二段階において選択的な成長が起こらない可能性があるため、ある程度のサイズまで結晶成長させておくことが必要と考えられる。そこで第一段階の成長時間は 30 min とし、検討を行った。成長条件を表 2.6 に、成長のタイミングチャートを図 2.29 に示す。また第一段階の成長のみ行った試料および第二段階まで成長した試料の SEM 像を、図 2.30 と図 2.31 にそれぞれ示す。

表 2.6 2段階成長の成長条件

| Layer | temp. | Growth Press. | Growth Time | V/III ratio | Flow rate |
|------------------|--------|---------------|-------------|-------------|--|
| Thermal Cleaning | 1150°C | 100 kPa | 600 sec | — | — |
| LT-GaN | 460°C | 100 kPa | 708.8 sec | 40677 | NH ₃ : 5.0 slm TMG : 5.49 μmol/min |
| HT-GaN | 1075°C | 20 kPa | 30 min | 2942 | NH ₃ : 2.0 slm TMG : 30.4 μmol/min |
| HT-GaN | 1025°C | 20 kPa | 180 min | 2942 | NH ₃ : 2.0 slm TMG : 30.4 μmol/min |

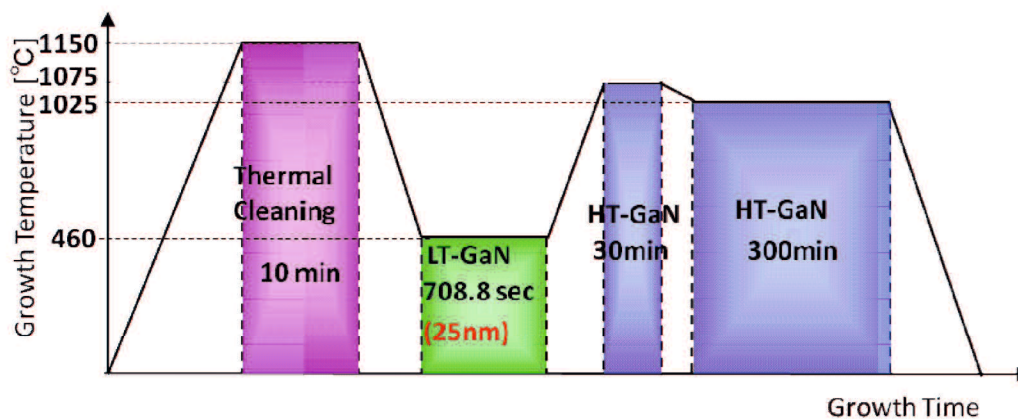


図 2.29 2段階成長のタイミングチャート

図 2.30 からは、第一段階の成長にて側壁のみからの選択的な結晶成長が生じていることが確認された。また結晶粒のサイズは小さいものの、図 2.28 のモデルに示した高温時の成長のように a 面および c 面ファセットが表面に現れた結晶形状をしていた。結晶粒は r -PSS のストライプに沿った方向 (GaN 結晶の m 軸方向) には連続しておらず、長さ数 μm の結晶が不連続に成長していた。これは r -PSS の加工精度によるものと考えられる。溝深さの浅い r -PSS では加工時間が短いため、側壁の傾斜角が従来の r -PSS よりも大きく、特にその差が大きい箇所では側壁からの成長が起こらなかったのではないかと考えられる。

図 2.31 に示した SEM 像からは、二段階目の成長にて隣接する結晶同士が会合し、平坦な $\{11\bar{2}2\}$ GaN 層が得られた様子が観察された。AFM により測定したスキャンサイズ $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ における RMS は $2.7\ \text{nm}$ と小さな値であり、高い表面平坦性を有していることが確認された。このように 2 段階成長を用いることで、成長の選択性と結晶同士の会合を両立させ、溝深さの浅い r -PSS 上においても平坦な $\{11\bar{2}2\}$ GaN 層を得ることに成功した。

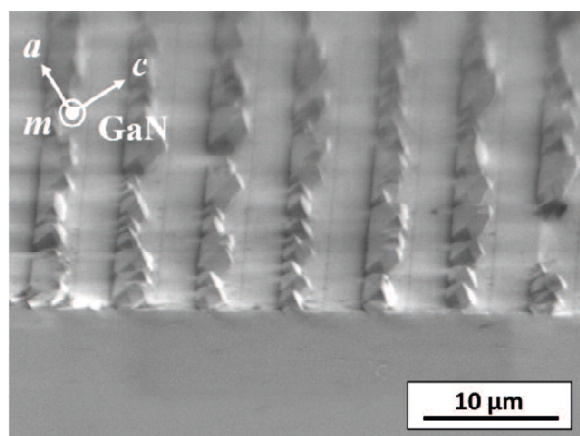


図 2.30 第一段階成長のみ行った試料の鳥瞰 SEM 像

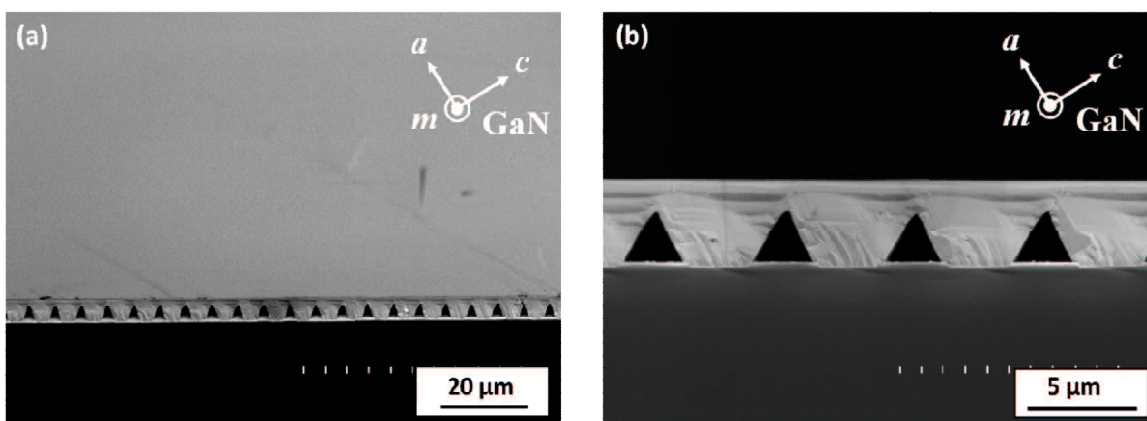


図 2.31 2 段階成長にて成長した試料の(a)鳥瞰および(b)断面 SEM 像

2.5 溝深さの浅い *r* 面サファイア加工基板による結晶品質改善

溝深さの浅い *r*-PSS を用いることの転位密度低減に対する効果を検証するため、溝深さ 100、200、500、1000 nm の *r*-PSS を作製し、GaN の成長を行った。成長後、CL による観察を実施するため、最表面には n 型 GaN を成長させた。成長条件を表 2.7 に示す。また成長後の試料の SEM 像を図 2.32 - 35 にそれぞれ示す。

表 2.7 溝深さの異なる *r*-PSS 上への GaN 成長条件

| Layer | temp. | Growth Press. | Growth Time | V/III ratio | Flow rate |
|----------------------|--------|---------------|-------------|-------------|--|
| Thermal Cleaning | 1150°C | 100 kPa | 600 sec | — | — |
| LT-GaN | 460°C | 100 kPa | 708.8 sec | 40677 | NH ₃ : 5.0 slm TMG : 5.49 μmol/min |
| HT-GaN | 1075°C | 20 kPa | 30 min | 2942 | NH ₃ : 2.0 slm TMG : 30.4 μmol/min |
| HT-GaN | 1025°C | 20 kPa | 300 min | 2942 | NH ₃ : 2.0 slm TMG : 30.4 μmol/min |
| HT-GaN (Si doped) | 1025°C | 20 kPa | 60 min | 2942 | NH ₃ : 2.0 slm TMG : 30.4 μmol/min |

図 2.32 - 35 からは、いずれの溝深さの *r*-PSS においても *c* 面側壁からの選択的な成長が進行し、平坦な {11-22} GaN 層が得られていることが観察された。しかし、溝深さ 200 nm よりも浅い *r*-PSS を用いた場合、GaN 表面には多数の凹凸形状が観察された。これらの凹凸は結晶成長の初期段階における成長ムラが起因していると考えられる。図 2.30 に示したように溝深さの浅い *r*-PSS では溝の加工精度によると考えられる結晶成長の発生しない箇所が存在する。部分的に成長した結晶粒は成長の進行に伴って会合し最終的には一体の層を形成するが、未成長部には凹部が残存したのではないかと考えられる。

断面 SEM 像から観察される結晶の形状や膜厚、ボイドのサイズや形状を比較しても違いはなく、いずれの溝深さの *r*-PSS においても同様のモードで結晶成長が進行していると考えられる。

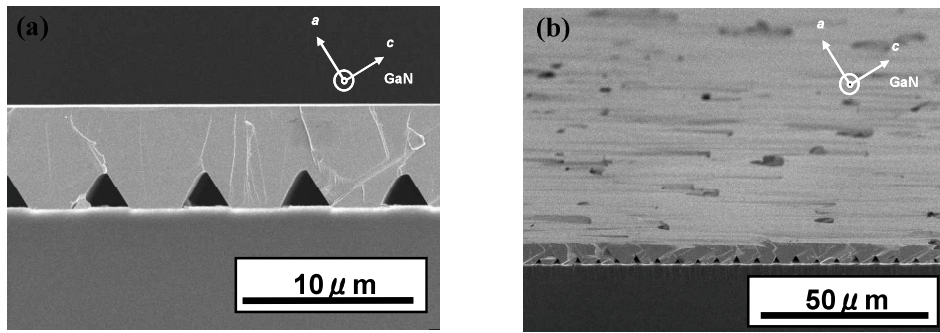


図 2.32 溝深さ 100 nm の *r*-PSS 上に成長した GaN の(a)断面および(b)表面 SEM 像

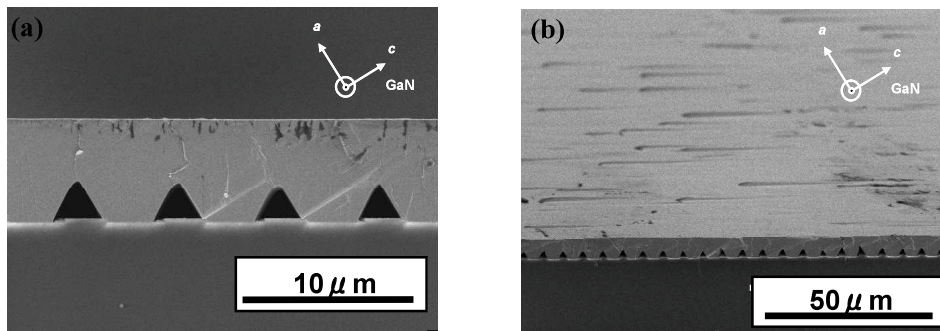


図 2.33 溝深さ 200 nm の *r*-PSS 上に成長した GaN の(a)断面および(b)表面 SEM 像

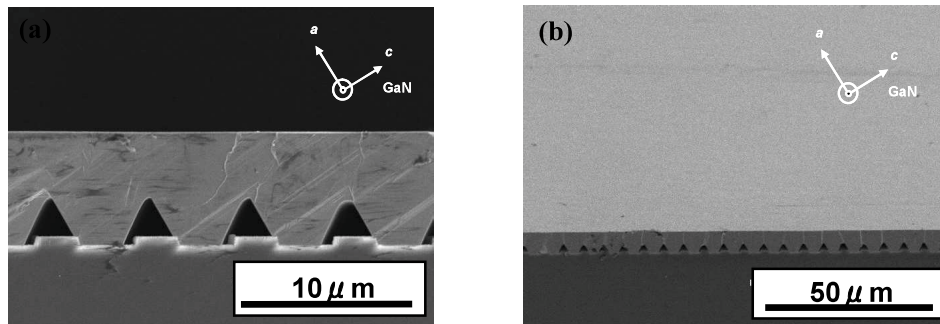


図 2.34 溝深さ 500 nm の *r*-PSS 上に成長した GaN の(a)断面および(b)表面 SEM 像

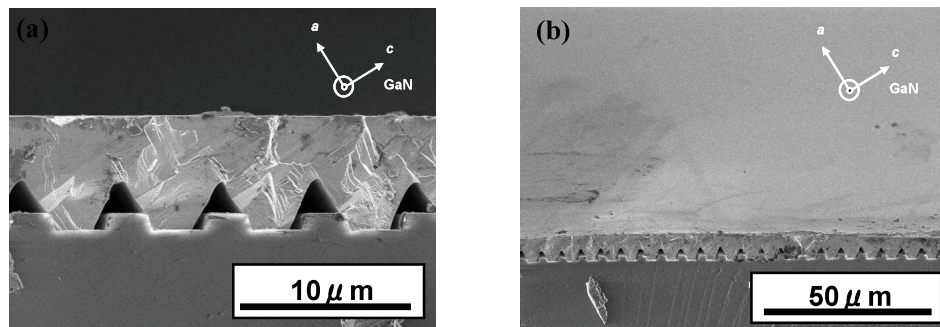


図 2.35 溝深さ 1000 nm の *r*-PSS 上に成長した GaN の(a)断面および(b)表面 SEM 像

図 2.36 には溝深さの異なる *r*-PSS 上に成長した {11-22} GaN の CL 像を、また図 2.37 には CL 像にて観察される暗点の密度を *r*-PSS の溝深さに対してプロットした図を示す。CL の観察条件は、加速電圧：5 kV、倍率：5000 倍であり、暗点密度は無作為に選んだ 5 箇所を観察結果を平均して求めた。また図 2.38 には溝深さ 1000 nm の *r*-PSS 上に成長した {11-22} GaN の TEM 像を示した。TEM 観察は $g = \langle 0002 \rangle$ および $g = \langle 1-210 \rangle$ にて行い、 $g = \langle 1-210 \rangle$ のみで観察される *a* 転位と、いずれの条件においても観察される *a+c* 転位の存在を確認した。また *c* 転位の存在は観察されなかった。TEM 観察試料の膜厚を 100 nm と仮定し TEM にて観察される転位の数より転位密度を算出すると、CL にて観察される暗点密度とおおよそ一致し、CL 観察での暗点密度が転位密度を表していることがわかった。

図 2.37 に示すように、暗点密度と *r*-PSS の溝深さとの間には相関が得られ、溝深さが浅くなるほど暗点密度が減少する傾向にあった。最も暗点密度の低い溝深さ 100 nm の *r*-PSS を用いた場合では、 $1.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ と従来の半分以下の値であった。これは狙い通り、溝深さを浅くすることによって結晶成長の起こる領域の面積が低減し、基板に由来する転位が減少したためと考えられる。また、溝深さ 100 nm と 200 nm との間で大きく暗点密度が変化していることより、溝深さ 100 nm の *r*-PSS は転位密度低減に非常に有効であると考えられる。

しかしながら、側壁面積の低減率に対し暗点密度の低減率は小さく、期待したほどの転位密度低減効果は得られなかった。これは狙い通り側壁の面積を低減したことで結晶成長領域にて発生する転位を低減したものの、それとは異なる機構によって溝深さの浅い *r*-PSS を用いた場合では新たな転位が発生したものと考えられる。このような結果は表 2.8 に示した XRD 測定結果においても見受けられ、溝深さが浅いほど X 線ロッキングカーブ (X-ray rocking curve : XRC) の半値全幅 (FWHM) が大きい傾向であった。このように溝深さの浅い *r*-PSS を用いることによる結晶品質低下の原因は定かではないが、成長初期における核形成、結晶核同士の会合の違いや、先述した *r*-PSS の加工精度などが影響しているのではないかと考えられる。

また従来の溝深さ 1000 nm の *r*-PSS を用いた場合の暗点密度は、 $2.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であり、従来の *r*-PSS 上 {11-22} GaN の暗点密度 ($3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$) よりも低い値であった。また観察される暗点は図 2.8 に示したようにストライプ状に密集しておらず、基板全域に分散している様子が観察された (図 2.36(d))。これは 2 段階成長を用いた影響と考えられる。従来の *r*-PSS 上 {11-22} GaN の成長では、GaN の *a* 軸方向と *c* 軸方向とが対称的な結晶形状となり成長が進行する。しかしながら本検討で用いた 2 段階成長では、第一段階において *a* 軸方向の成長が極めて遅くなり、*c* 軸方向の成長が支配的となる (図 2.30)。続く第二段階にて *a* 軸方向の成長が促進されるが、このように成長途中で成長モードが変わることにより、転位の伝播方向が曲げられ、転位の分散および対消滅による転位密度低減が生じたのではないかと考えられる。

図 2.39 には溝深さ 100 nm および 1000 nm の *r*-PSS 上に成長させた{11-22} GaN の結晶会合前の断面 SEM 像および表面 CL 像を示した。これらの試料は表 2.7 に示した成長条件のうち、第二成長段階のアンドープ GaN 層および n 型 GaN 層の成長時間をそれぞれ 90 min と 30 min として作製した。溝深さ 100 nm および 1000 nm の *r*-PSS 上に成長した{11-22} GaN の暗点密度はそれぞれ $1.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 、 $2.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であり、会合後の値よりもわずかに小さい。これは隣接する結晶同士の会合時に会合領域にて新たな転位が発生していることを示している。

以上のことから、本検討結果には大きく 4 つの効果が影響していることが予想される。1 つ目は *r*-PSS の溝深さを浅くしたことによる結晶成長領域で発生する転位の低減。2 つ目は溝深さを浅くした場合に起きる新たな転位の発生。3 つ目が 2 段階成長を用いることによる転位伝播方向の歪曲および転位密度の低減。そして 4 つ目が結晶会合時における新たな転位の発生である。

図 2.37 に示す結果はこれらの影響を総合した結果であるが、溝深さを浅くするほど暗点密度が減少していることより、1 つ目の溝深さを浅くすることによる結晶成長領域で発生する転位の低減効果が最も大きく影響しているのではないかと考えられる。これより溝深さの浅い *r*-PSS の利用が{11-22} GaN の転位密度低減に有用であることが示された。

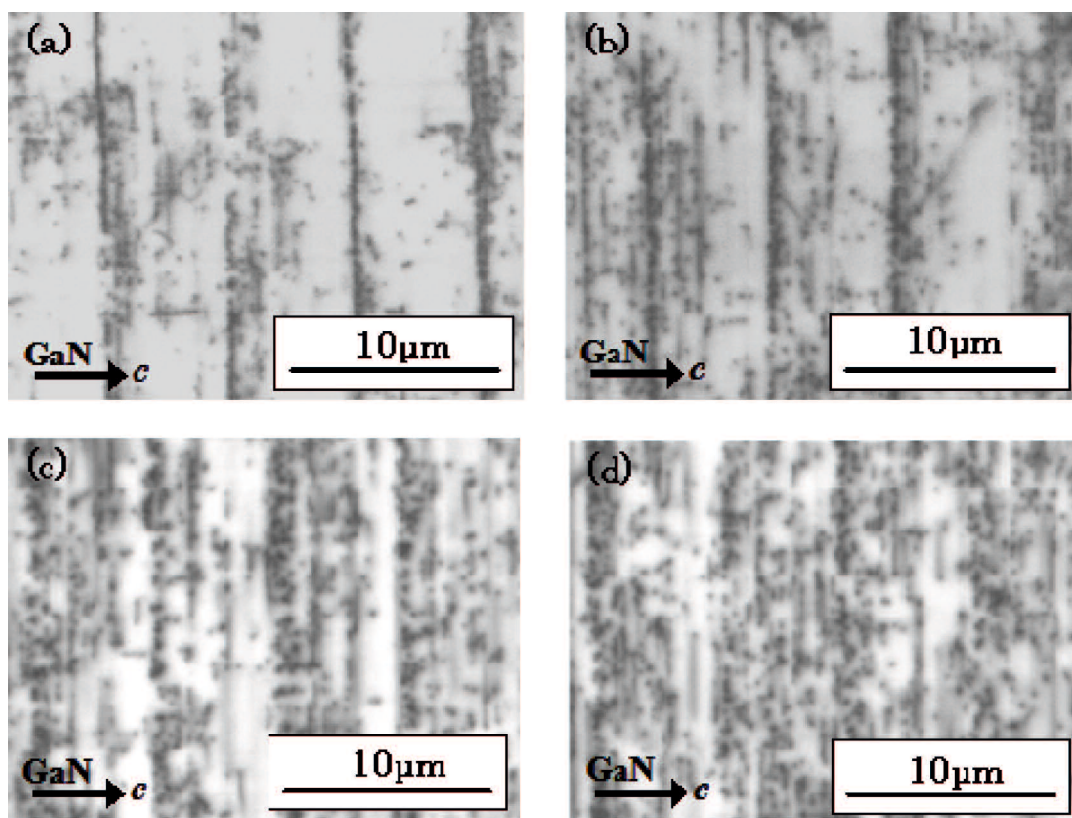


図 2.36 溝深さ(a)100 nm, (b)200 nm, (c)500 nm, (d)1000 nm の *r*-PSS 上に成長した{11-22} GaN の CL 像

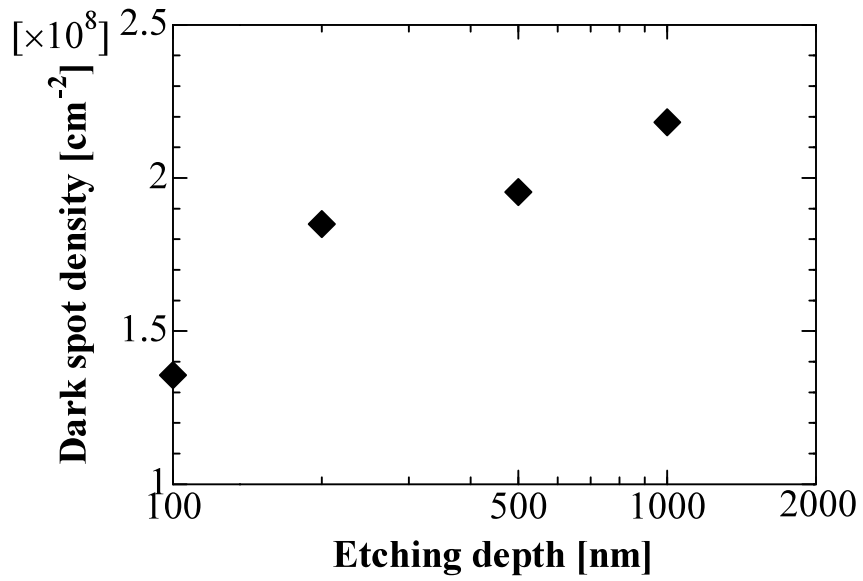


図 2.37 CL にて観察される暗点密度の溝深さ依存性

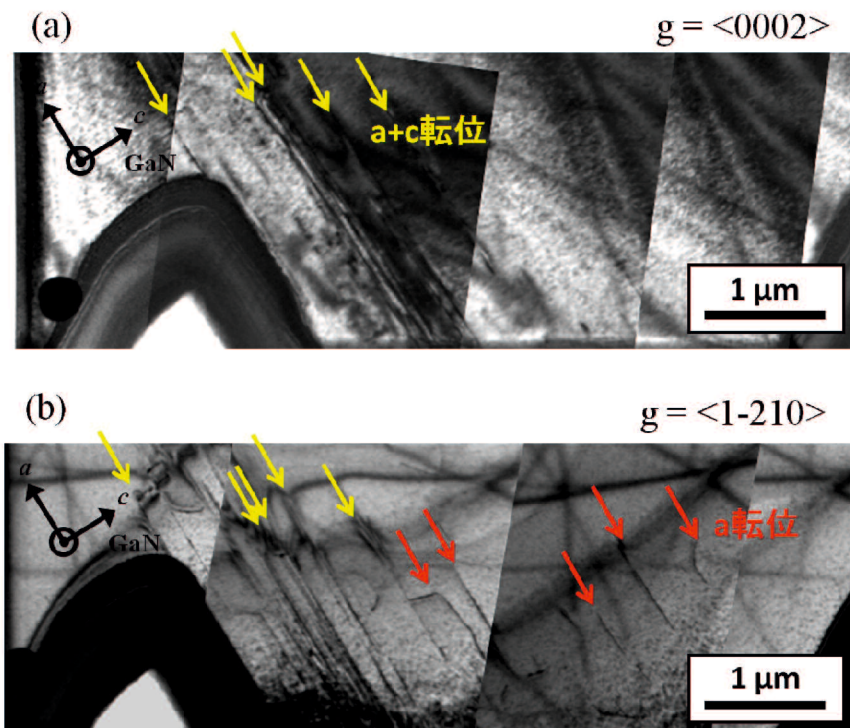


図 2.38 溝深さ 1000 nm の *r*-PSS 上 {11-22} GaN の断面 TEM 像

表 2.8 溝深さの異なる *r*-PSS 上に成長した GaN の XRC FWHM

| | XRC FWHM [arcsec] | |
|-----------------------------|--------------------|-------------------|
| | <11-2-3> direction | <10-10> direction |
| 100-nm-etched <i>r</i> -PSS | 605 | 406 |
| 200-nm-etched <i>r</i> -PSS | 776 | 373 |
| 500-nm-etched <i>r</i> -PSS | 310 | 256 |
| Conventional <i>r</i> -PSS | 254 | 217 |

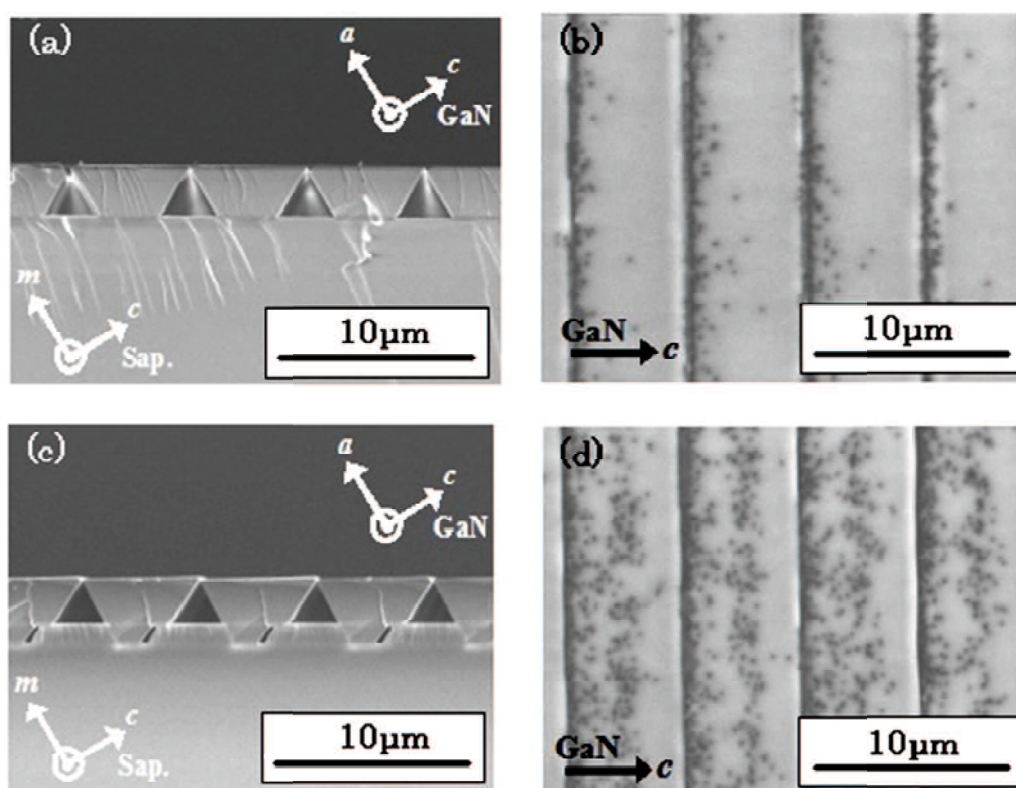


図 2.39 (a)溝深さ 100 nm の *r*-PSS 上に成長した{11-22} GaN 会合前の断面 SEM 像、(b)表面 CL 像および(c)溝深さ 1000 nm の *r*-PSS 上に成長した{11-22} GaN 会合前の断面 SEM 像、(d)表面 CL 像

図 2.40 には、溝深さ 100 nm の *r*-PSS 上に成長した{11-22} GaN および、溝深さ 1 μm の *r*-PSS 上に成長した従来の{11-22} GaN のフォトルミネッセンス (Photoluminescence; PL) 測定結果を示した。なお従来の{11-22} GaN は成長温度 1025°C の一段階で成長させた試料である。低温測定における NBE 発光のピークの FWHM は、溝深さ 100 nm と 1 μm の *r*-PSS を用いた試料においてそれぞれ 10.4 meV、18.6 meV であった。また室温では 66.0 meV、79.4 meV であり、溝深さが浅いほど光学特性に優れることがわかった。これは結晶成長領域が狭いほど成長界面にて取り込まれる不純物の量が少なくなるためではないかと推測される。また室温での測定結果からは、371 nm に観察される DAP 発光の強度が溝深さ 100 nm の *r*-PSS を用いた場合にて従来よりも低減しており、結晶品質が向上していることが示された。

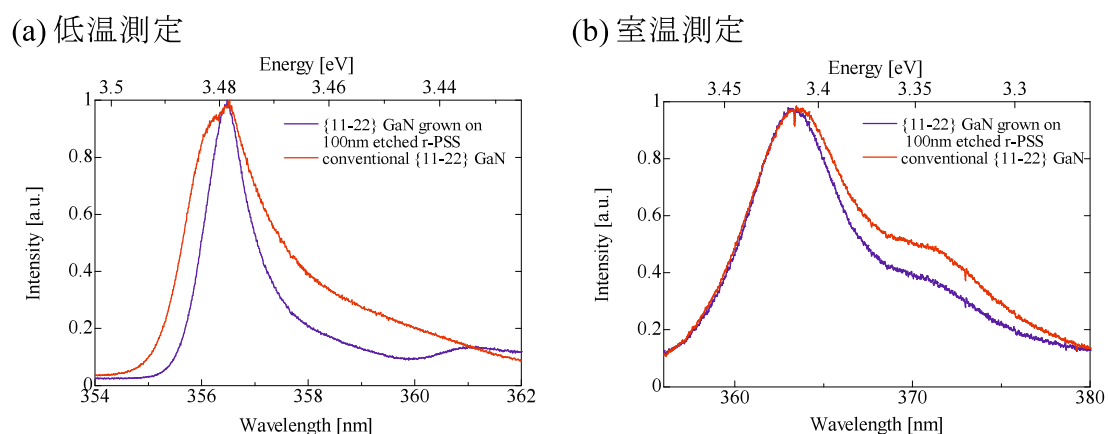


図 2.40 溝深さ 100 nm および 1 μm の *r*-PSS 上に成長した{11-22} GaN の (a)低温および(b)室温 PL 測定結果

2.6 総括

本章では溝深さの浅い *r*-PSS を用いた結晶成長方法の検討および結晶品質の向上に対する効果の検証結果について述べた。

溝深さの異なる *r*-PSS はドライエッチングのエッチング時間を変更することで制御良く作製可能であった。溝深さ 100 nm の *r*-PSS では従来と同様に *c* 面側壁からの選択的な成長が起きたが、溝深さ 50 nm の *r*-PSS では *c* 面側壁およびテラス部やボトム部からの成長が起こり、成長選択性が得られなかった。これより、{11-22} GaN の成長に用いることのできる *r*-PSS の溝深さの下限は 100 nm 程度であると考えられる。

また、結晶同士の会合を起こし平坦に{11-22} GaN を成長するには2段階成長が必須であり、選択成長を実現する成長温度の高い第一条件と、結晶同士の会合を実現する成長温度の低い第二条件を段階的に用いることで、溝深さの浅い *r*-PSS 上に平坦な{11-22} GaN を得ることに成功した。

結晶の品質は溝深さが浅いほど向上し、溝深さ 100 nm の *r*-PSS を用いた場合、暗点密度は $1.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ と従来の半分以下に低減することに成功した。これは溝深さを浅くしたことで結晶成長領域の面積を低減した効果であると考えられる。また、2段階成長を用いることによる転位低減や、溝深さを浅くすることによる新たな転位の発生などが起きることが示唆された。PL 測定からは溝深さ 100 nm の *r*-PSS 上に作製した{11-22} GaN の品質が従来のものよりも改善していることが示された。

このように溝深さの浅い *r*-PSS を用いることは{11-22} GaN の結晶品質の改善に有効であることが示された。本手法は特別な工程を必要とせずに結晶品質を改善することが可能である。また PSS の加工時間を短縮できるため、工程はより簡易になる。本研究では *r*-PSS 上{11-22} GaN について検討を行ったが、例えば *n*-PSS 上{10-11} GaN など他の面方位の系についても適用可能であると考えられる。

また課題として溝深さの浅い *r*-PSS を用いた場合の表面平坦性の悪化や、新たな転位の発生などが挙げられるが、これらは PSS の加工の精度や結晶成長の初期段階などが影響していると考えられる。そのため、ドライエッチングの条件や、低温バッファ層の堆積量などを最適化することにより、改善が図れるのではないかと考えられる。

第3章 転位ブロッキング法による{11-22} GaN の 転位密度低減検討

3.1 緒言

本章では前章に続き、*r*-PSS 上に成長した{11-22}GaN の転位密度低減に向けた検討について述べる。転位密度低減の方法は大きく二つ、転位の発生を抑える方法と、発生した転位の表面への伝播を抑える方法とに分けられる。2章で述べた溝深さの浅い *r*-PSS を用いた成長は前者で、本章では後者の手法について検討を行った。転位の伝播を抑える方法としては、転位同士でループを形成する方法や、転位の伝播をマスク等によりブロックする方法などが挙げられる。転位の伝播をブロックする方法として、*m* 面サファイア上{11-22} GaN の成長において、会合部にて転位の伝播をブロックする方法が提案されている[65]。この手法は *r*-PSS 上{11-22} GaN にも応用が可能であるうえ、元々発生する転位密度が低い点や、転位がストライプ状に集中している点を考えると、既存技術よりも効果的に転位が低減できることが期待できる。図 3.1 には従来および転位ブロッキングを用いた場合の成長モデル図を示す。

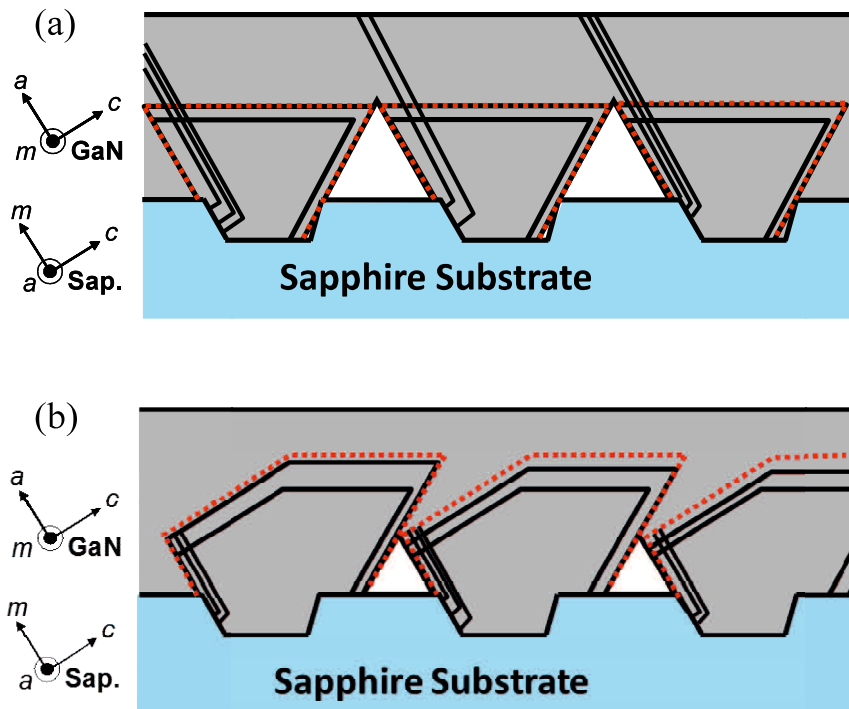


図 3.1 (a)従来および(b)転位ブロッキングを用いた場合の成長モデル図

3.2 転位ブロッキング法を用いた転位密度低減検討

図 3.1 に示したように、*r*-PSS 上 {11-22} GaN の成長において転位を会合部にてブロッキングするには、*a* 軸方向の成長速度を遅くし、隣接する結晶の+c 軸方向に成長したウィングが覆いかぶさるようにしなければならない。結晶形状は前章図 2.25 - 27 に示したように成長温度にてコントロールすることができることがわかっている。そこで、*a* 軸方向の成長速度が遅い成長温度 1075°Cにて、溝深さ 100 nm の *r*-PSS 上に GaN を 360 min 成長させた。成長条件を表 3.1 に、成長後試料の SEM 像を図 3.2 および図 3.3 に示す。

表 3.1 に示す条件にて作製した試料は基板のほぼ全域において白濁していた。図 3.3 に示したように、白濁部では *c* 面側壁のみからの選択的な成長が生じているものの、隣接する結晶同士がぶつかった時点で会合せず、その後は *a* 軸方向への成長が進行せずに、結晶は *c* 軸方向へ伸びている様子が観察された。結晶同士が会合しなかった原因としては、*a* 軸方向と *c* 軸方向の成長速度の差が大きすぎ、結晶同士が接した状態では *c* 軸方向の成長が優先的に進行したためではないかと推察される。図 3.2 に示した鏡面部は、基板周辺部のごく一部においてのみ得られた。結晶成長のプロセス中、基板は下凸の方向に反っているため、周辺部は中心部に比べて基板表面温度が低い。図 2.25 - 27 からわかるように、本検討における成長温度の低下は *a* 軸方向の成長速度向上に繋がる。そのため、周辺部ではわずかに *a* 軸方向の成長速度が速く、*c* 軸方向の成長速度との差が小さかったため会合が起こったのではないかと考えられる。

また図 3.4 には透明部において観察した CL 像を示す。CL 観察の条件は、加速電圧：3kV、電流値：1.7nA、倍率：5000 倍、測定波長：365nm である。図 3.4 の(a)~(c)は同一サンプルの観察位置を変えて観察した CL 像である。この像から暗点の数を数え暗点密度を算出すると、(a) $1.01 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 、(b) $1.11 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 、(c) $1.09 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であった。またこれらの CL 像は、加工基板を用いた成長に特徴的なストライプ状の暗点集中が少ないように見て取れる。

表 3.1 1075°C、360 min での GaN の成長条件

| Layer | temp. | Growth Press. | Growth Time | V/III ratio | Flow rate |
|-------------------|--------|---------------|-------------|-------------|--|
| Thermal Cleaning | 1150°C | 100 kPa | 600 sec | — | — |
| LT-GaN | 460°C | 100 kPa | 708.8 sec | 40677 | NH ₃ : 5.0 slm TMG : 5.49 μmol/min |
| HT-GaN | 1075°C | 20 kPa | 360 min | 2942 | NH ₃ : 2.0 slm TMG : 30.4 μmol/min |
| HT-GaN (Si doped) | 1075°C | 20 kPa | 60 min | 2942 | NH ₃ : 2.0 slm TMG : 30.4 μmol/min SiH ₄ : 13 sccm |

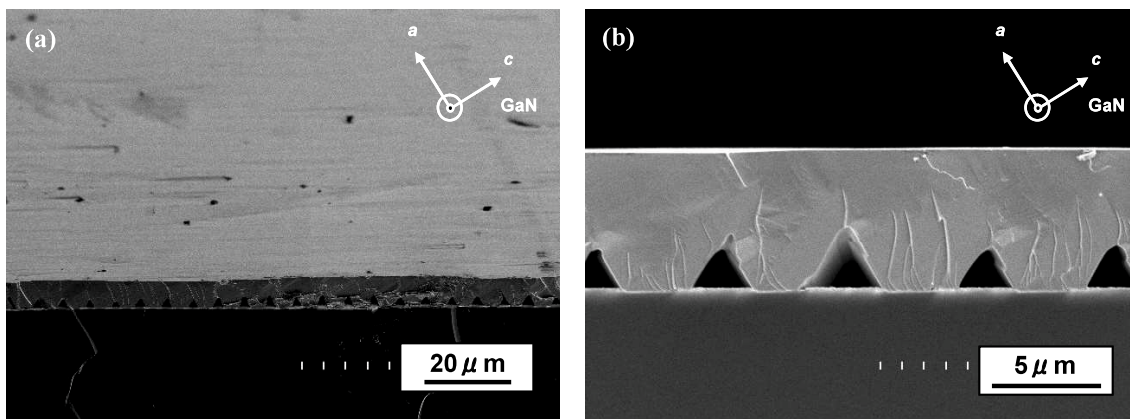


図 3.2 1075°Cにて 360min 成長した試料鏡面部の(a)鳥瞰および(b)断面 SEM 像

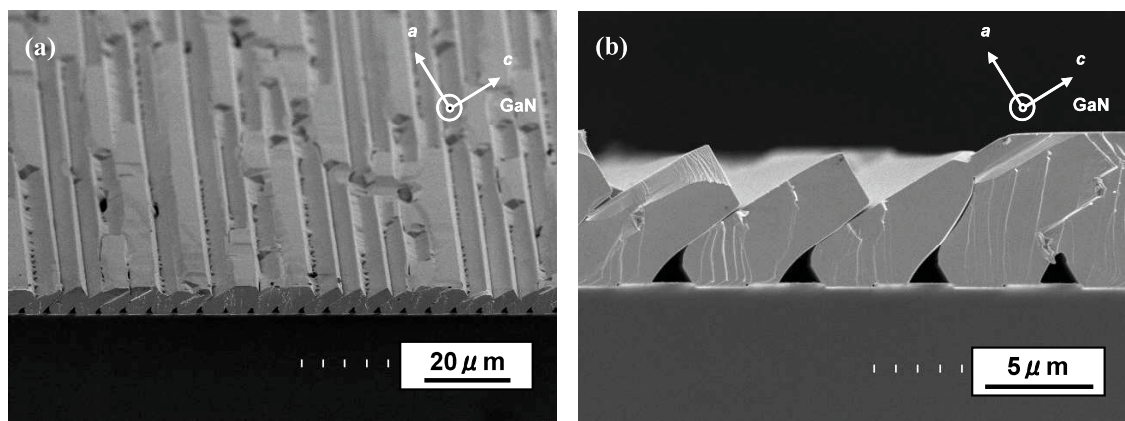


図 3.3 1075°Cにて 360min 成長した試料白濁部の(a)鳥瞰および(b)断面 SEM 像

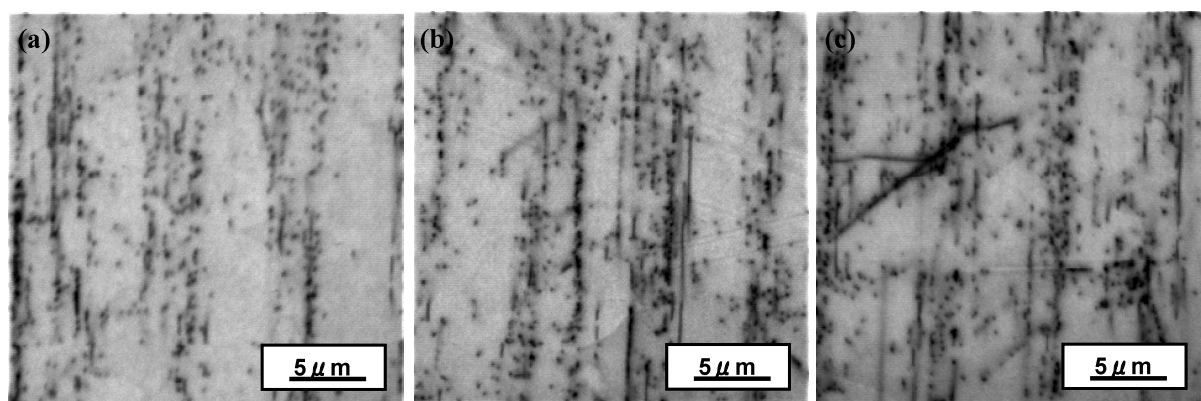


図 3.4 1075°Cにて成長した試料鏡面部の CL 像

これらの結果より転位ブロッキングによる転位低減効果が示唆されるが、先述の通りほとんどの領域で会合が起こらず、平坦化成長がうまく進行していない。また、この試料には溝深さ 100 nm の *r*-PSS を用いたため、溝が浅いことによる転位低減効果も含まれており、転位ブロッキングの効果の有無、および程度が判断しづらい。そこで、転位ブロッキングの効果を見るために、溝深さ 100 nm および 1 μm の *r*-PSS を用いて成長を行った。1075°Cでの長時間成長では結晶同士の会合が起こらなかったことから、成長条件には 1075°Cで 180 min 成長を行った後、結晶同士を会合させる目的で成長温度を 1025°Cに低減し、さらに 180 min、GaN を成長させる 2 段階成長を適用した。また CL 観測にて暗点観察を行うため、最表面は n 型 GaN とした。成長条件を表 3.2 に示す。

表 3.2 2 段階成長による転位ブロッキング成長条件

| Layer | temp. | Growth Press. | Growth Time | V/III ratio | Flow rate |
|----------------------|--------|---------------|-------------|-------------|--|
| Thermal Cleaning | 1150°C | 100 kPa | 600 sec | — | — |
| LT-GaN | 460°C | 100 kPa | 708.8 sec | 40677 | NH ₃ : 5.0 slm TMG : 5.49 $\mu\text{mol}/\text{min}$ |
| HT-GaN | 1075°C | 20 kPa | 180 min | 2942 | NH ₃ : 2.0 slm TMG : 30.4 $\mu\text{mol}/\text{min}$ |
| HT-GaN | 1025°C | 20 kPa | 180 min | 2942 | NH ₃ : 2.0 slm TMG : 30.4 $\mu\text{mol}/\text{min}$ |
| HT-GaN (Si doped) | 1025°C | 20 kPa | 60 min | 2942 | NH ₃ : 2.0 slm TMG : 30.4 $\mu\text{mol}/\text{min}$ SiH ₄ : 13 sccm |

上記条件にて、溝深さ 100 nm の *r*-PSS 上に成長させた試料の断面 SEM 像、CL 像を、図 3.5 および 3.6 にそれぞれ示す。また同様に、溝深さ 1 μm の *r*-PSS 上に成長させた試料の断面 SEM 像、CL 像を、図 3.7 および 3.8 にそれぞれ示す。CL 像は同一試料の異なる位置を観察した 2 枚を示した。

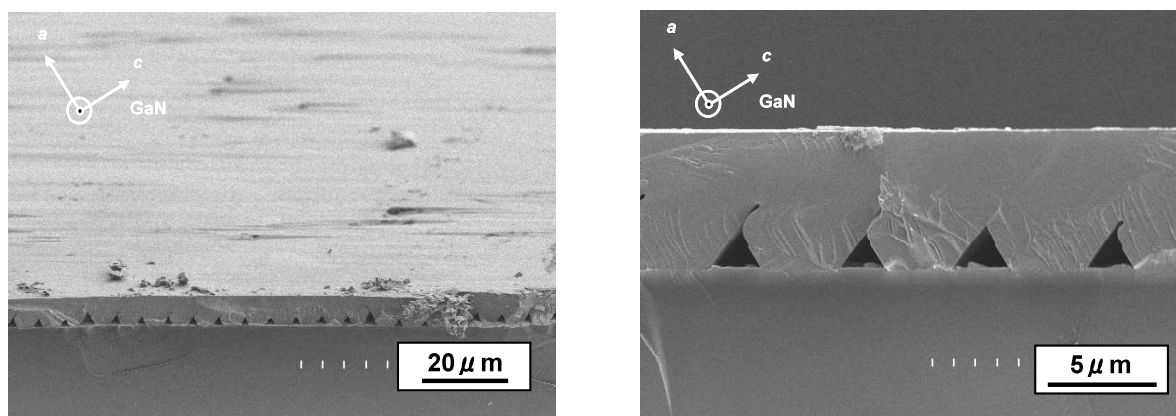


図 3.5 2 段階成長にて溝深さ 100 nm の *r* 面サファイア加工基板上に成長した試料の SEM 像

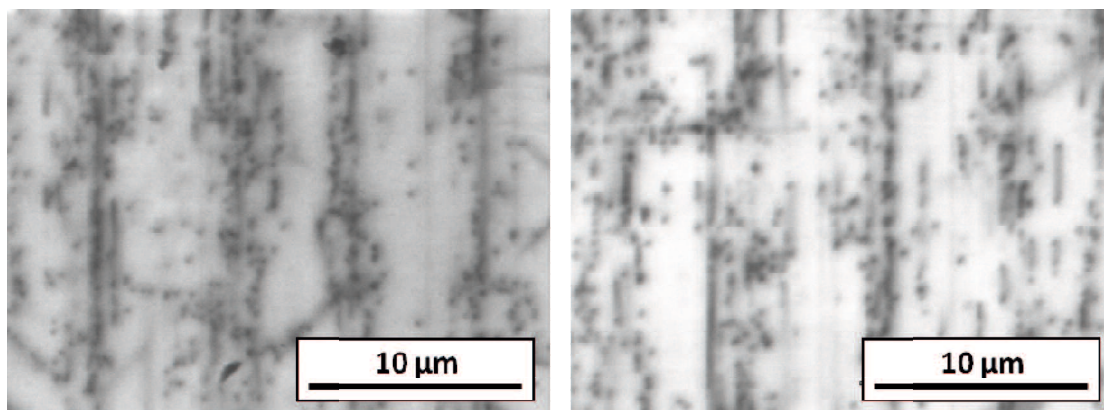


図 3.6 2段階成長にて溝深さ 100 nm の *r* 面サファイア加工基板に成長した試料の SEM 像

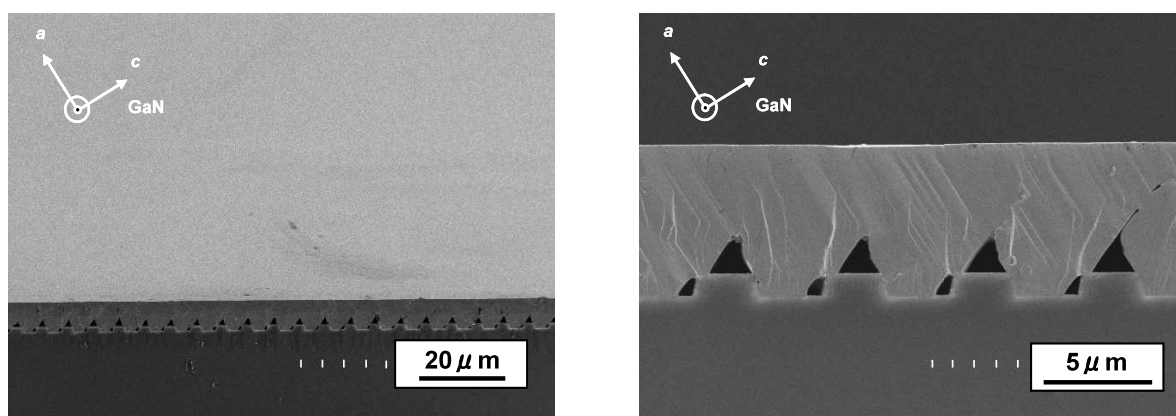


図 3.7 2段階成長にて溝深さ 1 μm の *r* 面サファイア加工基板に成長した試料の SEM 像

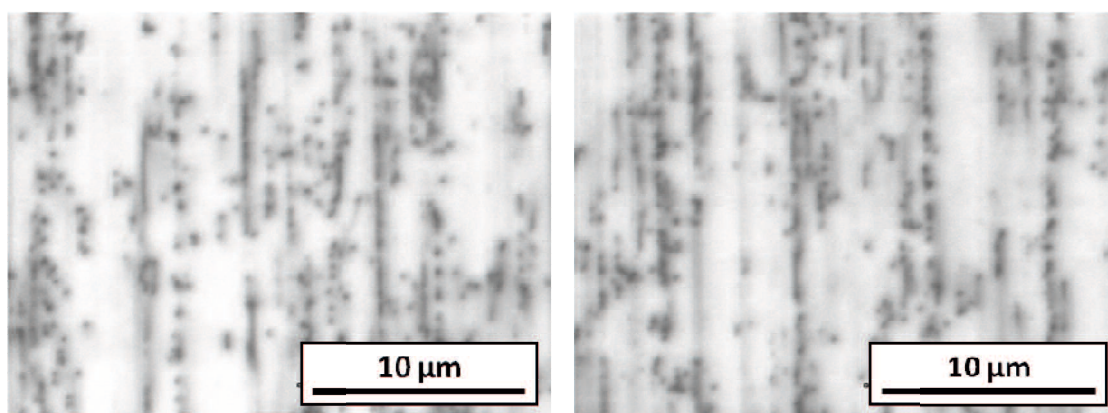


図 3.8 2段階成長にて溝深さ 1 μm の *r* 面サファイア加工基板に成長した試料の CL 像

断面 SEM 像からわかる通り、2 段階成長を用いることによって、隣り合う結晶同士が会合し、平坦な GaN 層を得ることに成功した。会合部にはボイドが観察され、 a 軸方向の成長が遅いことがわかる。また c 軸方向の成長は、結晶が r -PSS のテラス部に乗り上げており、従来の成長よりも成長速度が速いことが見て取れる。これは a 軸方向の成長が抑制されている分、 c 軸方向の成長が促進されたと考えられる。これらの観察より、結晶成長は狙い通り転位ブロッキングが行える形状で進行したと予想される。

図 3.6 および図 3.8 に示したように、CL 像からは暗点密度が低いことがわかる。ランダムに観察した 5 ヶ所の CL 像より暗点密度を算出し、平均値を求めたところ、溝深さ 100 nm の加工基板上に成長した GaN の暗点密度は $1.20 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 、溝深さ 1 μm の加工基板上に成長した GaN の暗点密度は $0.91 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であった。従来の成長条件で溝深さ 1 μm の r -PSS 上に成長した $\{11\bar{2}2\}$ GaN の暗点密度は $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であるため、暗点密度は半分以下に低減された。これは狙い通りに転位を会合領域にてブロックできた効果によると考えられる。

3.3 AlGaIn 成長モニター層の適用と転位ブロッキングの効果確認

前節に述べたように、転位ブロッキングは転位密度低減に効果的であることが示された。しかしながら、得られた{11-22} GaN の転位密度は期待していたよりも高く、転位を完全にブロックするには至っていないと考えられる。この原因を推定するためには、どのように結晶成長が進行しているかを知ることが重要である。そこで成長モニター層の適用を試みた。GaN の成長モニター層としては、n 型 GaN の利用が報告されているが[66]、我々が実施したところ SEM 観察にて n 型 GaN 層とアンドープ GaN 層とを見分けることができず、モニター層として用いることは困難だと思われた。これは作製したアンドープ GaN のキャリア濃度が $1.46 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と高く、n 型 GaN 層とのキャリア濃度の差が小さかったためではないかと考えられる。本検討で作製した n 型 GaN のキャリア濃度は $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であるのに対し、報告されている例では $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、このキャリア濃度差が SEM 観察に影響したと考えられる。

そこで、モニター層として AlGaIn の利用を考えた。まずはどの程度の Al 組成にて AlGaIn 層が SEM にて GaN 層と判別できるか、Al 原料である TMA (トリメチルアルミニウム) の流量を変えて AlGaIn 層を成長した。また TMA 流量 45 sccm では AlGaIn 層の成長時間を倍にして、AlGaIn 層の膜厚についても検討した。成長条件を表 3.3 に示す。また成長後試料の断面 SEM 像を図 3.9 に示す。

表 3.3 AlGaIn 層をモニター層に適用した成長条件

| Loop | Layer | temp. | Growth Press. | Growth Time | V/III ratio | NH ₃ | TMG | TMA |
|------|------------------|--------|---------------|-------------|-------------|-----------------|-----------|---------|
| — | Thermal Cleaning | 1150°C | 100 kPa | 600 sec | — | 5 slm | — | — |
| — | LT-GaN | 460°C | 100 kPa | 708.8 sec | 40677 | 2.7 slm | 2.17 sccm | — |
| ×3 | GaN | 1025°C | 20 kPa | 15 min | 3972 | 2.7 slm | 12 sccm | — |
| | AlGaIn | 1025°C | 20 kPa | 5 min | 3271 | 2.7 slm | 12 sccm | 15 sccm |
| ×3 | GaN | 1025°C | 20 kPa | 15 min | 3972 | 2.7 slm | 12 sccm | — |
| | AlGaIn | 1025°C | 20 kPa | 5 min | 2780 | 2.7 slm | 12 sccm | 30 sccm |
| ×3 | GaN | 1025°C | 20 kPa | 15 min | 3972 | 2.7 slm | 12 sccm | — |
| | AlGaIn | 1025°C | 20 kPa | 5 min | 2417 | 2.7 slm | 12 sccm | 45 sccm |
| ×2 | GaN | 1025°C | 20 kPa | 20 min | 3972 | 2.7 slm | 12 sccm | — |
| | AlGaIn | 1025°C | 20 kPa | 10 min | 2417 | 2.7 slm | 12 sccm | 45 sccm |
| — | GaN | 1025°C | 20 kPa | 10 min | 3972 | 2.7 slm | 12 sccm | — |

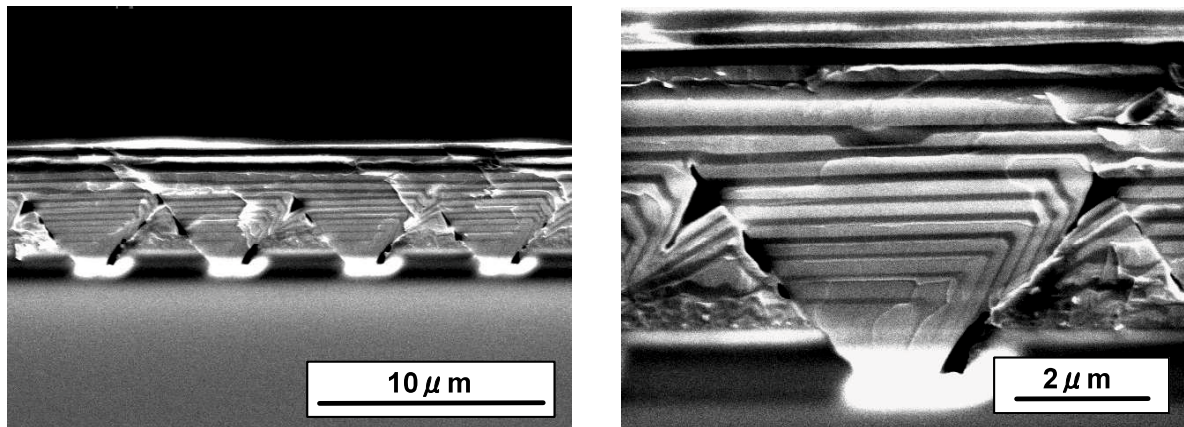


図 3.9 AlGaIn 層をモニター層に適用した試料の断面 SEM 像

図 3.9 に示した SEM 像からは、AlGaIn 層と GaN 層とでコントラストに明瞭な差が付き、AlGaIn 層がモニター層として利用できることが示された。また、Al 組成を変えるために TMA 流量を変えて成長を行ったが、いずれの AlGaIn 層も確認でき、低 TMA 流量でも十分モニタリングが可能であった。また膜厚に関しても成長時間 5 min で十分に観察できる厚さであった。これより AlGaIn 層はモニター層として利用可能であるとわかった。

GaN 層の成長に影響を及ぼさないように、AlGaIn 層の成長条件はできる限り GaN 層の成長条件に近い条件であることが好ましいため、さらなる TMA 流量の低減、AlGaIn 層成長時間を短縮することが必要と考えられる。また、この検討では側壁に加えてテラス部分からの成長も起こっていたが、これは Ga 原子よりもマイグレーションしにくい Al 原子を導入したことで成長の選択性が失われ、テラス部で成長が生じたものと考えられる。この検討では AlGaIn 層を成長の初期段階から挿入したが、ある程度 GaN を成長させた後に AlGaIn 層を挿入することで、テラス部からの成長は抑えられると考えられる。

そこで TMA 流量を 15 sccm に低減し、成長時間を 3 min に短縮した AlGaIn 層をモニター層として挿入し、GaN の成長を行った。成長条件には表 3.4 に示す 2 段階成長条件を用いた。また、成長の選択性を確保するために、アンドープ GaN 層はモニター層挿入前に 120 min 成長した。成長後試料の断面 SEM 像を図 3.10 に示す。

表 3.4 転位ブロッキング条件に AlGaN モニター層を適用した成長条件

| Loop | Layer | temp. | Growth Press. | Growth Time | V/III ratio | NH ₃ | TMG | TMA |
|------|------------------|--------|---------------|-------------|-------------|-----------------|-----------|---------|
| — | Thermal Cleaning | 1150°C | 100 kPa | 600 sec | — | — | — | — |
| — | LT-GaN | 460°C | 100 kPa | 708.8 sec | 40677 | 5 slm | 2.17 sccm | — |
| | GaN | 1050°C | 20 kPa | 120 min | 2942 | 2 slm | 12 sccm | — |
| ×3 | GaN | 1050°C | 20 kPa | 17 min | 2942 | 2 slm | 12 sccm | — |
| | AlGaN | 1050°C | 20 kPa | 3 min | 2423 | 2 slm | 12 sccm | 15 sccm |
| ×6 | GaN | 1000°C | 20 kPa | 17 min | 2942 | 2 slm | 12 sccm | — |
| | AlGaN | 1000°C | 20 kPa | 3 min | 2423 | 2 slm | 12 sccm | 15 sccm |
| — | GaN | 1000°C | 20 kPa | 60min | 2942 | 2 slm | 12 sccm | — |
| — | GaN | 1000°C | 20 kPa | 60 min | 2942 | 2 slm | 12 sccm | — |

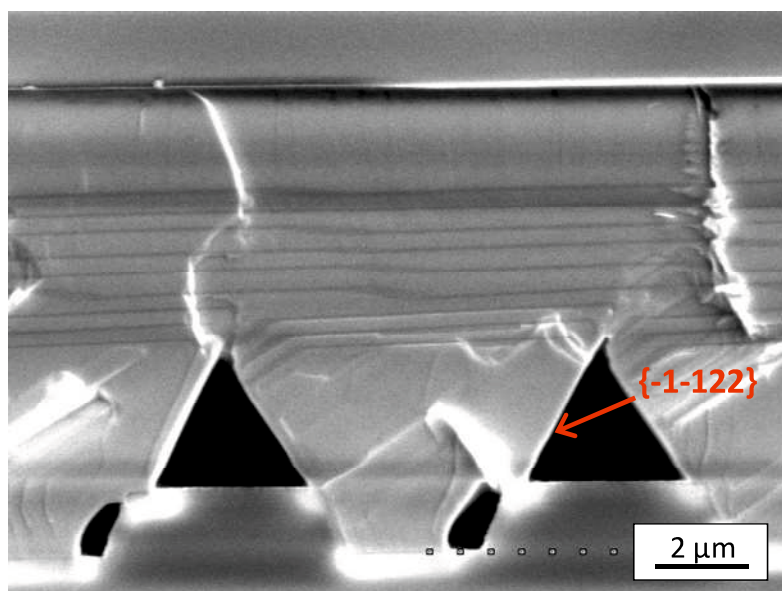


図 3.10 AlGaN モニター層を適用した転位ブロッキング試料の断面 SEM 像

SEM 像からは、AlGaN 層と GaN 層とでコントラストに差が付き、AlGaN 層が成長モニター層として利用できることが示された。ただし、成長レートが遅く、原料の到達しづらい $\{-1-122\}$ 面では AlGaN 層が観察されなかった。また SEM 像からは成長が側壁のみから生じていることが確認された。これは AlGaN 層挿入前に GaN 結晶を大きく成長させたため、テラス部への原料供給が抑えられたためだと考えられる。AlGaN 層が示す結晶形状からは、一段階目の 1050°C での成長では a 面ファセットが大きく現れており、それが二段階目の成長において会合し、平坦化される様子が見て取れる。このように AlGaN モニター層の利用により、成長後の観察のみではわからなかった結晶成長の進行の様子を観察することが可能となった。

しかし、AlGaIn層の利用により、得られた結晶の品質が低下している可能性がある。そこで、AlGaIn層を挿入した試料のXRD測定およびCL測定を行った。XRD測定結果を表3.5に、CL像を図3.11に示す。

同条件でAlGaIn層を挿入せずに作製した試料と比較すると、XRD回折ピークのFWHMはわずかに大きいものの大差はなく、AlGaIn層が挿入されたことによる著しい結晶性の低下はないとわかる。また、CL像より求めた暗点密度は $1.37 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ で、AlGaInモニター層のない同条件で作製した試料の暗点密度($1.70 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$)よりも小さかった。これより転位密度もAlGaIn層の挿入によって増大するわけではないことがわかる。これらの結果からは、AlGaIn層を成長途中に挿入しても著しい結晶品質の低下は起こらないと考えられる。暗点密度の増加もないため、AlGaInモニター層を適用した試料を用いても転位密度の概算は可能であると考えられる。

表 3.5. AlGaInモニター層を適用した転位ブロッキング試料のXRD測定結果

| Sample | XRC FWHM [arcsec] | | |
|-----------|--------------------|-------------------|--------|
| | (11-22) | | (0002) |
| | <11-2-3> direction | <10-10> direction | |
| AlGaIn層なし | 863 | 180 | 230 |
| AlGaIn層あり | 817 | 206 | 296 |

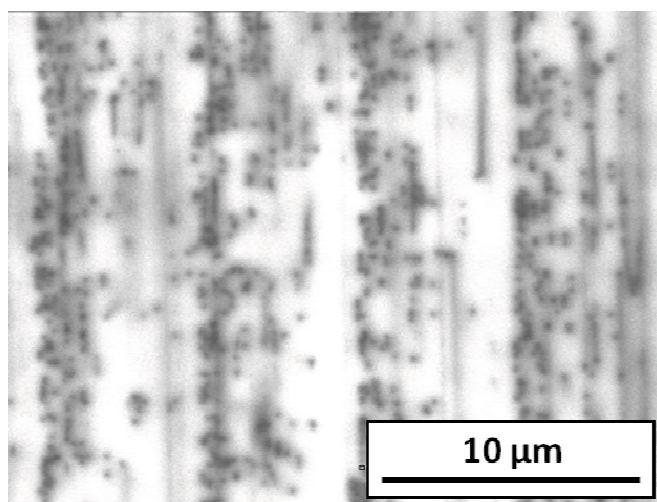


図 3.11 AlGaInモニター層を適用した転位ブロッキング試料のCL像

AlGaIn モニター層を用いて成長モードの違いを見るために、表 3.2 に示した 2 段階成長条件のうち、第一成長段階の成長温度を 1075°C とした場合と、1100°C とした場合で成長を行った。成長途中には AlGaIn モニター層を挿入し、結晶成長の様子を追った。図 3.12 にそれぞれの CL 像を、図 3.13 に断面 SEM 像を示す。

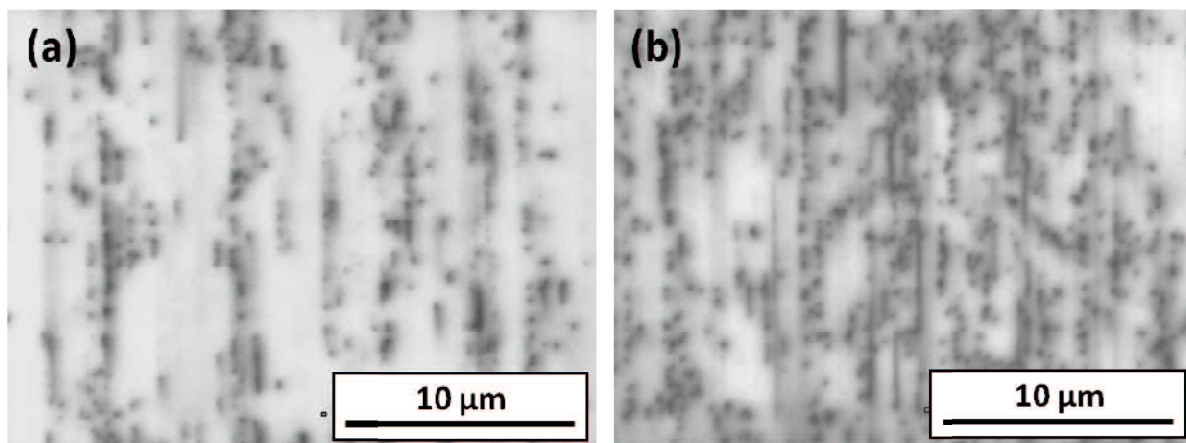


図 3.12 第一成長段階を(a)1075°Cおよび(b)1100°Cにて成長した試料の CL 像

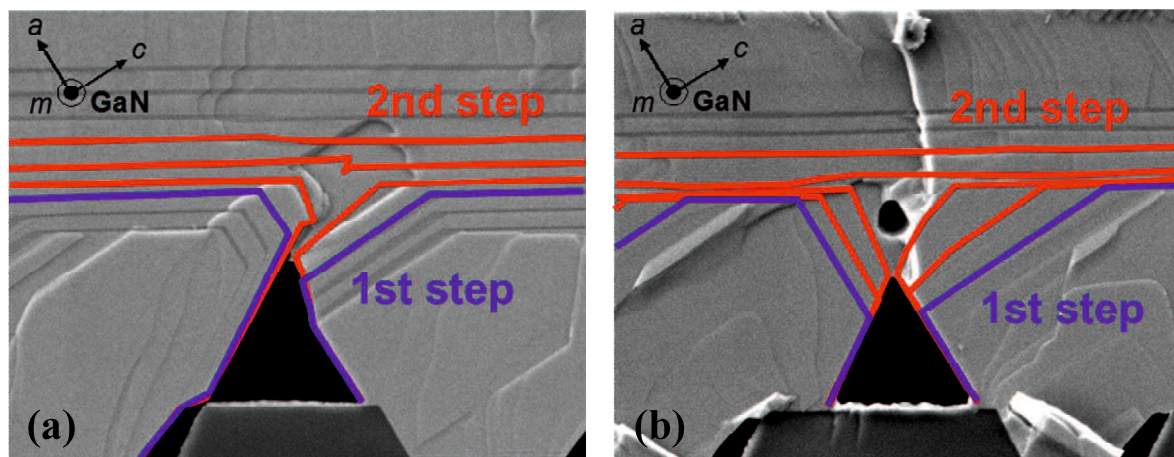


図 3.13 第一成長段階を(a)1075°Cおよび(b)1100°Cにて成長した試料の断面 SEM 像

図 3.12 に示した CL 像より求めた暗点密度は、第一成長段階 1075°C の試料で $0.91 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 、1100°C の試料で $1.63 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であった。この違いは、第一成長段階の成長温度の違いによる結晶形状の違いが影響していると考えられる。図 3.13(a) に示す SEM 像からは、第一成長段階にて *a* 面ファセットが大きく現れ、会合時には左側の結晶が右側の結晶に乗り上げるような形状となっていることが見て取れる。このように隣接する結

晶が a 面ファセット部に乗り上げ会合することで、会合部で転位をブロックし、転位密度が低減したと考えられる。

一方、第一成長段階の成長温度を 1100°C とした場合では、成長温度が高いため第一成長段階終了時には a 面ファセットに加え c 面ファセットが大きく出た結晶形状をしている (図 3.12(b))。続く温度を下げた第二成長段階では、上方向の成長はほとんど進行せずに、 $\{11\text{-}22\}$ ファセットが大きく現れるように横方向の成長が主として進行していく様子が見て取れる。その結果、会合時には a 面ファセットは小さくなり、また隣接する結晶が乗り上げ、転位がブロックできるような結晶形状にもなっていない。このように会合時には対称な結晶形状となってしまったために、会合部にて転位をブロックすることができず、第一成長段階 1075°C の資料よりも高い転位密度を有していたものと考えられる。また、従来の一段階の成長で作製した試料よりも転位密度が低減しているが、これは二段階成長を用いることによって結晶の成長方向に違いが生じ、伝播方向を曲げられた転位が対消滅を起こしたものと考えられる。転位の伝播方向が曲げられたことは、CL 観察にて暗点がストライプ状に集中していないことや、断面 SEM 観察での成長モード変化などから予想される。

図 3.14 には転位ブロッキング法を用いた 2 段階成長にて作製した $\{11\text{-}22\}$ GaN と、従来の 1 段階成長で作製した $\{11\text{-}22\}$ GaN との低温 PL 測定結果を示した。NBE 発光強度は転位ブロッキングを用いた場合に 3 倍程度大きい結果となり、転位などの非発光中心が減少していることが示された。また 360 nm 付近に検出される積層欠陥に由来するピークが転位ブロッキングを用いた試料では観測されなかった。これは会合部において積層欠陥の表面への伝播が抑えられていることを示している。積層欠陥は結晶成長領域である加工基板側壁部および c 軸方向に成長した c ウイング部にて多く発生する。また積層欠陥は c 面に沿って入り、転位のように伝播方向が曲がることはないため、 r -PSS 上 $\{11\text{-}22\}$ GaN では c 面側の結晶端に多く集中していることが考えられる。転位ブロッキングのための 2 段階成長では、結晶端部を隣接する結晶で覆い会合が進行するため、積層欠陥の伝播を効果的にブロックできたのではないかと考えられる。

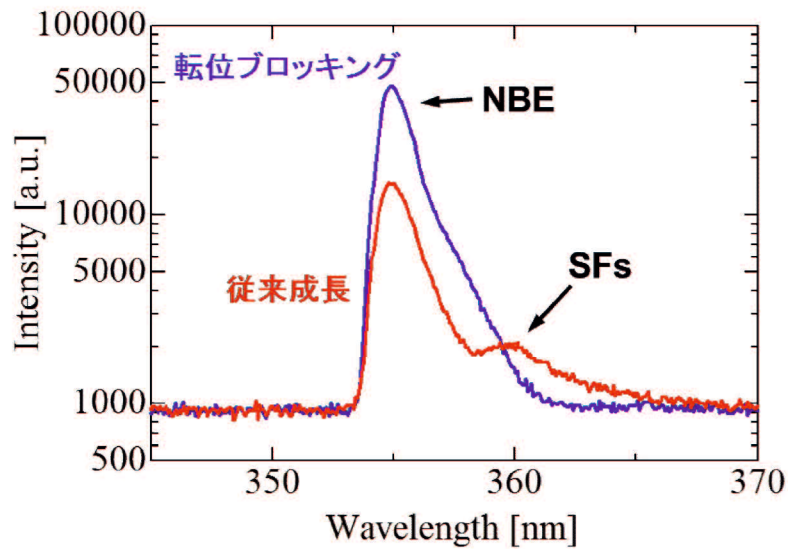


図 3.14 転位ブロッキングを用いた 2 段階成長および従来成長にて作製した r -PSS 上 {11-22} GaN の低温 PL 測定結果

以上の結果より、転位ブロッキング法は r -PSS 上 {11-22} GaN の結晶品質向上に有効であることが示された。しかしながら作製した {11-22} GaN の転位密度は $0.91 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ と従来の三分の一程度で、それ以上の低減は行えなかった。この理由として以下のようなモデルが考えられる。図 3.15 に示すように、①一部の転位は会合部にて表面への伝播が抑えられているが、②会合部に当たらない転位や、③会合時に伝播方向が変化した転位はそのまま表面へと伝播し、大幅な転位密度低減にいたらなかったのではないかと考えられる。また結晶端部に集中する積層欠陥は会合部にて効率的にブロックすることができたと考えられる。

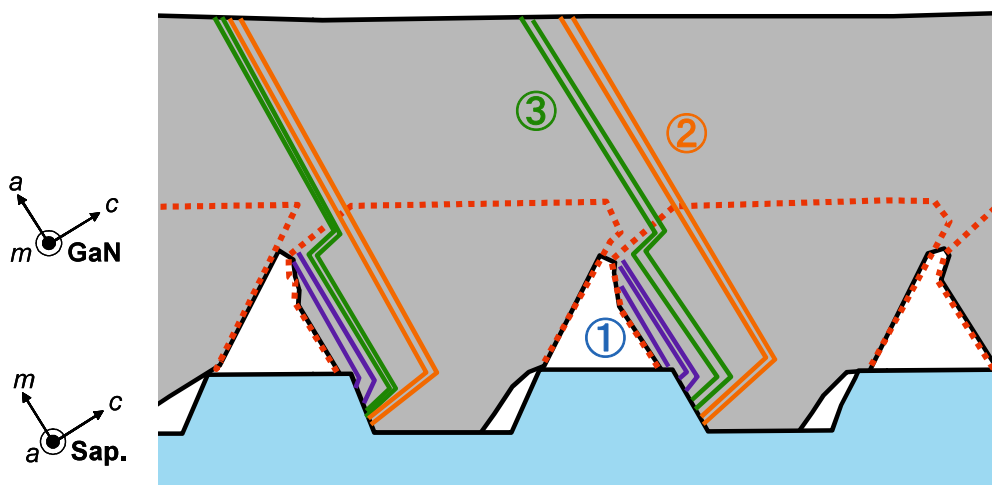


図 3.15 転位ブロッキング法を用いた場合の転位伝播モデル

3.4 総括

本章では転位ブロッキングの手法を用いた *r*-PSS 上{11-22}GaN の成長方法および結晶品質向上に関する検討について述べた。転位ブロッキングを行うための結晶形状は成長温度にてコントロール可能であることがわかった。従来の *r*-PSS 上{11-22} GaN の成長温度より成長温度を上げると *a* 面ファセットが現れ、さらに温度を上げると *c* 面ファセットが現れた。転位ブロッキングに最適な結晶形状を実現する成長温度は 1075°C であった。

しかしながら 1075°Cでの成長では結晶同士の会合が起きなかったため、結晶会合前と、会合時・会合後の成長温度をを変化させる 2 段階成長を行い、平坦な{11-22} GaN 層を得ることに成功した。得られた{11-22} GaN の転位密度は、 $0.91 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ と従来の三分の一にまで低減することに成功した。また結晶品質の向上は低温 PL 測定からも実証され、非発光中心の減少と積層欠陥の低減が示された。転位ブロッキングの成長モード解析は AlGaIn モニター層を用いることで可能となり、結晶形状の制御が転位ブロッキングの効果に大きく影響することが明らかとなった。

以上の検討より、転位ブロッキングの手法が *r*-PSS 上{11-22} GaN の結晶品質向上に効果的であることが示された。本検討では一部の転位の伝播をブロックするにとどまったが、成長条件の最適化により更なる転位密度低減の可能性があることが推察される。また転位だけでなく積層欠陥の伝播も同時に効果的にブロックできることが明らかとなり、本手法の更なる有用性が示された。

本手法は *r*-PSS 上{11-22} GaN だけでなく、他の面方位における PSS 上非極性 GaN の成長に対しても用いることができ、新たな工程を必要としない簡便な結晶品質向上手法として有用である。

PL 測定からは非発光中心の減少が見て取れたため、発光デバイスの性能向上にも寄与できることが予想される。今後は本手法を用いて作製した結晶上に LED デバイスを作製し、デバイス性能を比較することで本手法の効果を確認する必要がある。

第4章 HVPE を用いた{11-22} GaN の成長および

自立基板の作製

4.1 緒言

第2章、3章では MOVPE にて成長した{11-22} GaN の高品質化について述べてきたが、本章では HVPE での{11-22} GaN の成長について述べる。第1章で述べたように、高効率デバイス作製のためには高品質な非極性面 GaN 基板が必要である。そこで成長速度の早い HVPE 法を用いて MOVPE 法にて作製した *r*-PSS 上{11-22} GaN の上に{11-22} GaN を厚く成長させ、GaN 基板の作製を試みた。従来では半極性{11-22} GaN の自立基板を作製するには *c* 面 GaN のバルク体から切り出す方法が挙げられるが、大面積の基板が得られないことや、コストの面において課題が残る。MOVPE にて作製した{11-22} GaN テンプレート上に HVPE にて厚膜の{11-22} GaN を成長することで、大面積の{11-22} GaN 基板が作製できると考えられる。

また本章ではサファイア基板からの GaN 層の分離についても言及する。HVPE にて厚膜成長した GaN 層を自立基板とするには、基板であるサファイアから分離を行う必要がある。分離の方法として従来ではレーザーリフトオフ法や機械研磨などの手法が用いられているが[67, 68]、これらの手法では分離の際に GaN 層の品質を低下させたり、コストが余分に掛かったりするというデメリットがある。そのため簡便な分離の方法が求められている。本研究の対象であるサファイア加工基板上に成長させた GaN 層では、基板と GaN 層との接触面積が小さいため、従来に比べ分離が容易であることが推測される。そこでサファイア加工基板の基板分離への有用性についても検討を行った。

さらに上記検討によって明らかとなったヒロック発生による表面平坦性の悪化、高い転位密度、厚膜成長時に生じる GaN 層の割れといった問題を解決するため、{11-22} GaN テンプレート上にストライプ状の SiO₂ マスクを形成し、それをテンプレートとして HVPE 成長することを試みた。これは、SiO₂ マスクを用いることで GaN を横方向成長させ、転位同士を対消滅させることによる転位密度低減を狙ったものである。また、横方向成長することで、平坦な{11-22} GaN を表面に出さず、他のファセット面を出して成長させることで、局所的なヒロックの発生を抑えられるのではないかと考えたものである。

4.2 HVPE にて成長した GaN の XRD 評価

4.2.1 はじめに

HVPE にて GaN を厚く成長した試料では、GaN とサファイアとの格子定数差によって基板が大きく反ることがわかった。基板の反りは GaN 層に掛かる応力を測る重要な指標である。また、再成長や研磨などその後の工程においても障害となることが考えられ、基板の反りを正當に評価することが重要である。そこで本研究では本研究では XRD 測定を用いて、測定位置を変えた時のピーク位置の変化より反りの評価を試みた

また、この基板の反りによって XRD 測定のピークがブロードになり、正當な結晶性の評価が行えないことがわかった。そこで XRD 測定の X 線入射角側スリット幅を変え、基板の反りがピーク形状に及ぼす影響を低減し、正當な結晶性評価を試みた。

4.2.2 XRD による反りの評価

本検討には、*c* 面サファイア上に MOVPE にて *c* 面 GaN を成長したテンプレート上に、HVPE にて GaN を 15 min 成長した試料を用いた。図 4.1 に試料表面のノマルスキー型微分干渉顕微鏡像を、図 4.2 に断面 SEM 像を示す。

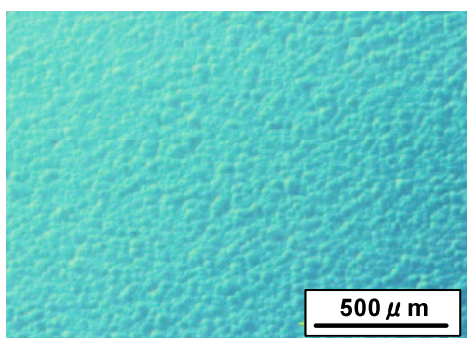


図 4.1 HVPE にて成長した *c* 面 GaN のノマルスキー像

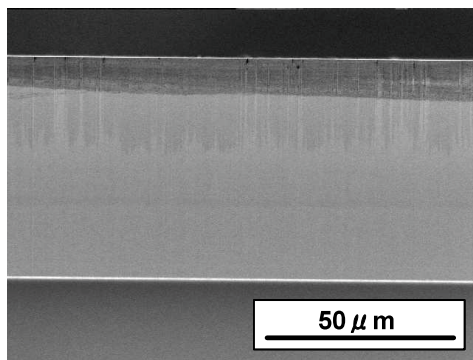


図 4.2 HVPE にて成長した *c* 面 GaN の断面 SEM 像

図 4.1 からは GaN が平坦に成長している様子が観察される。また AFM により求めた

RMS 値は、2.21 nm (1 μm×1 μm)、4.08 nm (20 μm×20 μm) であり、原子レベルでも比較的平坦な表面を有していることが確認された。表面の平坦性は図 4.2 に示した断面 SEM 像からも確認された。またこの断面 SEM 像から求めた膜厚は 59.8 μm であった。GaN テンプレートの膜厚が 3.6 μm であることより、HVPE での成長膜厚は 56.2 μm で、成長レートは 225 μm/h と考えられる。

HVPE 成長により得られた基板は目視で確認できるほど大きな反りを有していた。そこで図 4.3 に示すように基板面内で測定位置を変えて XRD 測定を行った。測定位置は基板の中心および中心より GaN の *a* 軸方向にそれぞれ 10 mm、22.5 mm の位置である。測定面は GaN (0002)面、X 線は GaN の *a* 軸に平行な方向より入射した。測定位置および測定結果を図 4.3 に示す。

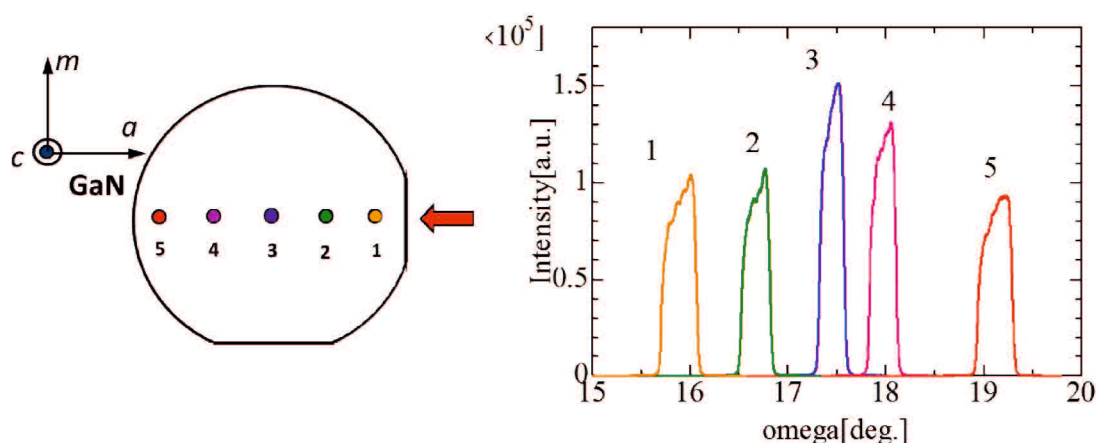


図 4.3 HVPE 成長した *c* 面 GaN の測定位置を変えた XRD 測定結果

図 4.3 に示した位置を変えた測定では、基板の右側にいくほどピークは低角度側に検出され、基板に上凸の反りが存在していることがわかった。また、右端と左端の測定結果より、基板の両端においておよそ 3° の回折角の違いがあることがわかった。これは 2 点における GaN の *c* 軸の傾斜が 3° あることを示している。この回折角の差を用いて曲率半径を以下の式より求めた。

$$R = \Delta s / \Delta \theta$$

ここで Δs は 2 点間の距離 45 mm、 $\Delta \theta$ は回折角の差 3.22° (0.056 rad) である。求めた基板の曲率半径 R はおよそ 0.80 m であり、これは MOVPE で成長した GaN テンプレートの値 (およそ 5 m) と比べると非常に小さく、HVPE で成長した基板が大きく反っていることを示す。上記のように XRD 回折ピークのシフト量から、曲率半径を評価することができた。本研究ではこの手法を用い、基板の反りを評価した。しかし本研究で作製した {11-22} GaN は、サファイア加工基板上に横方向成長させるために大きなチルト成分を有しており、ピーク形状がブロードになることが多い。そのため、{11-22} GaN の反り評価では、サファイア基板の(10-12)面の回折を用いて行った。

4.2.3 XRD による結晶性評価

前項に示したように HVPE にて成長した基板には大きな反りが存在する。その結果、XRD 測定での回折ピークが反りの影響を含みブロードになり、正当な結晶性の評価が行えない。図 4.4 には MOVPE で成長した *c* 面 GaN テンプレートおよびテンプレート上に HVPE にて 15 min 成長した *c* 面 GaN の(0002)面回折ピークを示す。

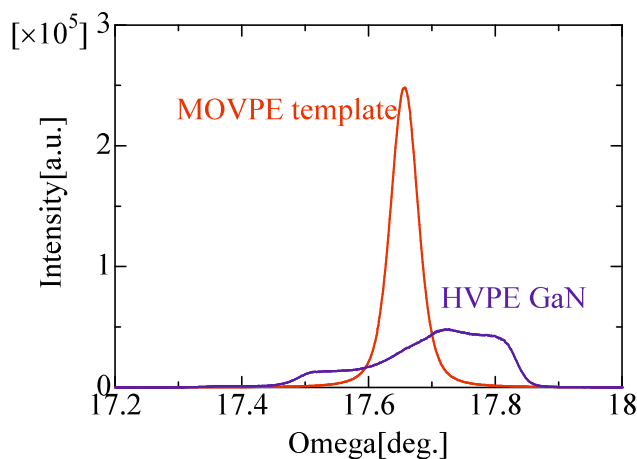


図 4.4 MOVPE GaN テンプレートおよび HVPE にて成長した GaN の XRD 測定結果

図 4.4 に示すように HVPE で成長した GaN のピークがブロードになるのは、基板が大きく反っているため、測定領域内において結晶軸の向きに違いがあるためだと考えられる。そこで、X 線入射側のスリット幅を小さくすることで X 線が照射される領域の面積を低減し、反りの影響を小さくする方法を試みた。スリット幅は従来 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ となっているが、 $0.1 \times 0.1 \text{ mm}^2$ まで変化させて測定を行った。測定した XRD スペクトルを図 4.5 に、ピークの FWHM を図 4.6 に示す。

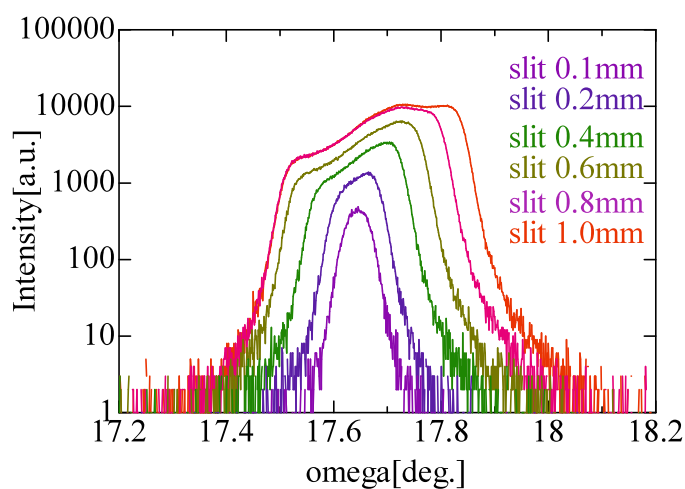


図 4.5 スリット幅を変化させて測定した HVPE 成長 GaN の(0002)面 XRD 測定結果

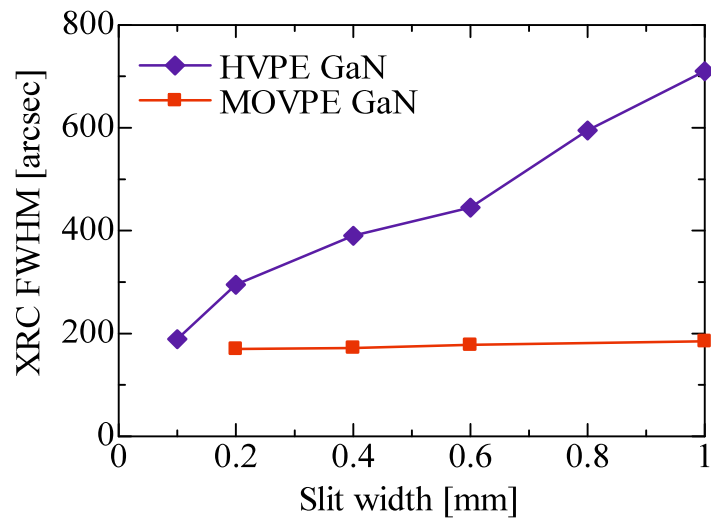


図 4.6 スリット幅を変えて測定した GaN (0002)面 XRC の FWHM

図 4.5 よりスリット幅を小さくするに従い、ピークがシャープになることがわかった。スリット幅が大きい場合にはピークは多重のピーク形状を取るが、0.1 mm まで小さくした場合にはピークは対称性を持ったシングルピークとなった。

また、図 4.6 に示したように、スリット幅を小さくすることによって FWHM が大きく減少することがわかった。基板の反りがほとんどない MOVPE テンプレートではスリット幅を変えても FWHM に変化はなかった。これからもスリット幅変化による FWHM の低減は反りの影響が小さくなったことによるものと考えられる。また、スリット幅を 0.1 mm まで小さくした場合に MOVPE テンプレートと HVPE にて成長した GaN は同程度の FWHM を示した。

しかし、HVPE サンプルはスリット幅を 0.1 mm まで小さくしても FWHM の値が安定しておらず、まだ反りの影響を含んでいると考えられる。そこで、さらにスリット幅を小さくして XRD 測定を行った。図 4.7 に示すように、スリット幅を 0.02 mm まで下げたが、HVPE サンプルの FWHM は下げ止まらずに、スリット幅が小さくなるにしたがって低減した。スリット幅に対する FWHM の変化に対して近似曲線を描きスリット幅が 0 の場合の FWHM 値を求めたところ、122 arcsec であった。これより本測定に用いたサンプルの真の FWHM 値は 122 arcsec 程度であると考えられる。

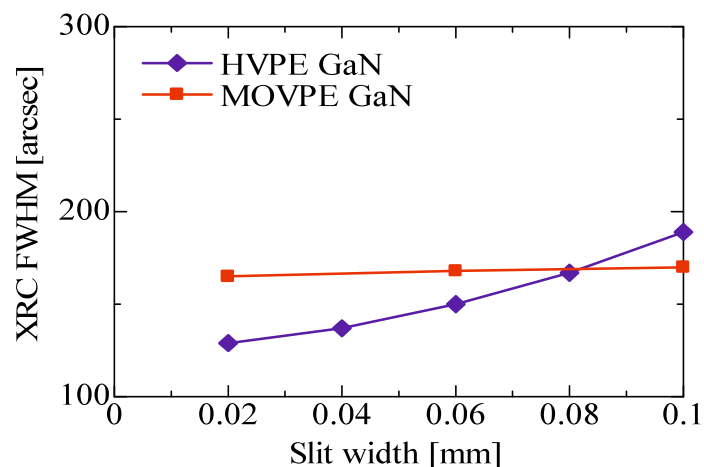


図 4.7 より狭いスリット幅にて測定した GaN (0002)面 XRC の FWHM

本検討よりスリット幅を小さくすることで反りの影響を低減できることがわかった。しかしながらスリット幅を小さくしすぎるとピーク強度が得られないため、スリット幅は 0.1 mm 程度で測定するのが妥当と考えられる。ただしこの測定によって得られた値は上述のように反りの影響を含んでいるため、真の値からは多少 FWHM が大きくなる方向にずれていることを念頭に置いておかなければならない。上記測定に用いた曲率半径 0.8 m のサンプルでは近似より求めた真の値に対して 1.5 倍程度大きくなっており、曲率半径が小さくなるほど真値からのずれは更に大きくなる。以下に示す本研究で HVPE にて作製した GaN の XRD 測定は、全てスリット幅を 0.1 mm に設定して行った。

4.3 HVPE を用いた{11-22} GaN 成長の初期検討

4.3.1 HVPE による{11-22} GaN の短時間成長と評価結果

本検討に用いた{11-22} GaN テンプレートは、溝深さ 1 μm の *r*-PSS 上に MOVPE 装置にて表 4.1 に示す条件にて作製した。本条件での{11-22} GaN の成長膜厚はおよそ 5 μm である。

表 4.1 GaN テンプレートの成長条件

| Layer | temp. | Growth Press. | Growth Time | V/III ratio | Flow rate |
|------------------|--------|---------------|-------------|-------------|--|
| Thermal Cleaning | 1150°C | 100 kPa | 600 sec | — | — |
| LT-GaN | 460°C | 100 kPa | 708.8 sec | 40677 | NH ₃ : 5.0 slm TMG : 5.49 $\mu\text{mol}/\text{min}$ |
| HT-GaN | 1025°C | 20 kPa | 300 min | 2942 | NH ₃ : 2.0 slm TMG : 30.4 $\mu\text{mol}/\text{min}$ |

作製した{11-22} GaN テンプレート上に HVPE にて GaN を成長した。成長条件は、成長温度 : 1040°C、HCl 流量 : 0.8 slm、NH₃ 流量 : 8 slm、成長時間 15 min とした。成長後試料のノマルスキー型微分干渉顕微鏡像を図 4.8 に、SEM 像を図 4.9, 図 4.10 にそれぞれ示す。成長後試料では肉眼で確認できるほど多数の凸形状が形成されていることが見て取れた。図 4.8(b)に示すように、この凸部は矢尻型の形状をしたヒロックである。図 4.8(a)に示すように、ヒロックのない部分においては比較的平坦に{11-22} GaN が成長している様子が観察された。

SEM 観察からも、ヒロックの無い箇所においては HVPE にて平坦に GaN が再成長している様子が観察された。また、表面 SEM 像からは、ストライプパターンに沿って凹凸が存在していることが観察された。このような凹凸は MOVPE で成長した GaN テンプレートでも観察され、HVPE 成長層が GaN テンプレートの表面形状を引き継いで成長していることを示している。断面 SEM 像より求めた平坦部の HVPE 成長膜厚は 21 μm であった。

図 4.10 に示すヒロック部では斜めのファセット面が現れていることが観察された。図 4.10(a)に示すヒロックの角度より、ヒロック右側のファセットは{11-25}、左側は *m* 面が傾斜した面と予想されるが、詳細は定かではない。また SEM 観察ではヒロック直下の部分に特異的な構造などは見られず、ヒロックの発生要因を判断することはできなかった。

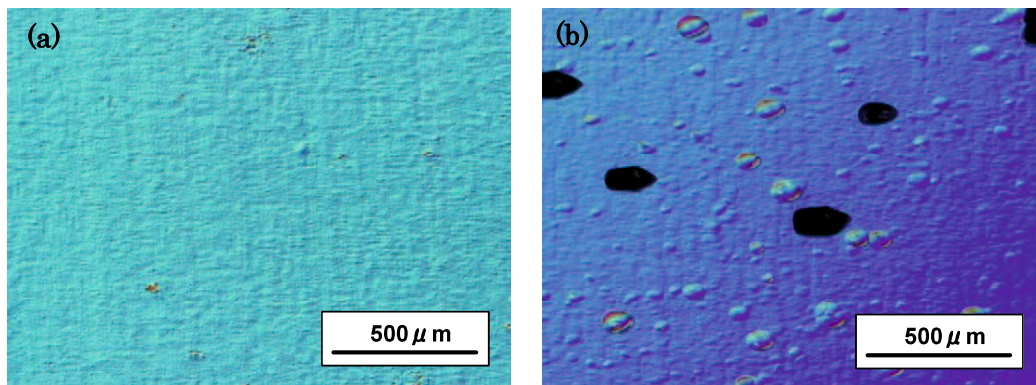


図 4.8 HVPE にて 15min 成長した{11-22} GaN のノマルスキー像

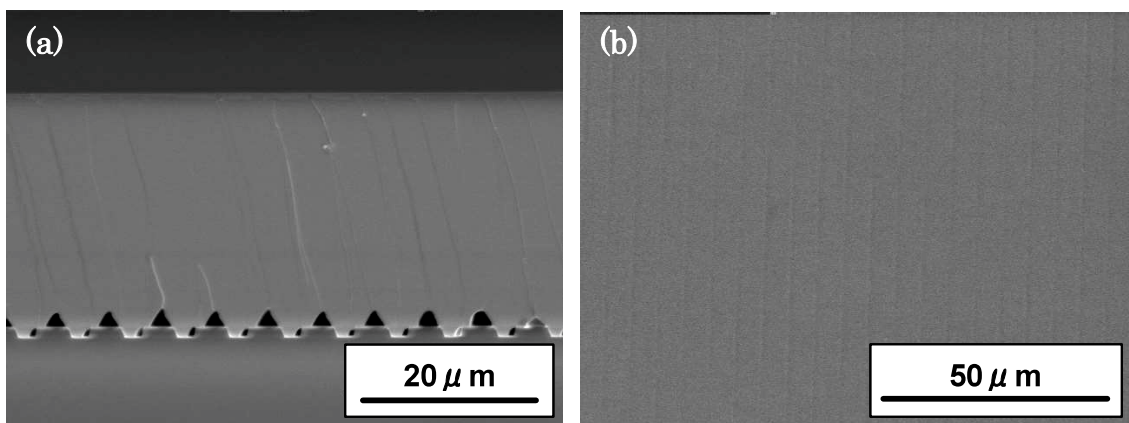


図 4.9 HVPE にて 15 min 成長した{11-22} GaN 平坦部の(a)断面および(b)表面 SEM 像

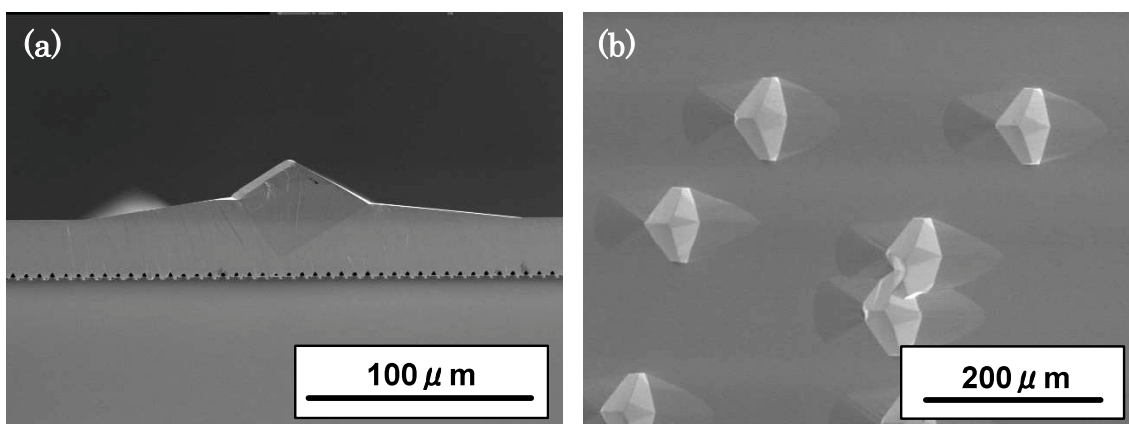


図 4.10 HVPE にて 15 min 成長した{11-22} GaN ヒロック部の(a)断面および(b)表面 SEM 像

次に XRD 測定による結晶性の確認と反りの評価を行った。XRD 回折ピークの FWHM を表 4.2 に示す。なお、結晶性および反りの測定は 4 章 2 節に記載した方法を用いて行った。FWHM はテンプレートと HVPE 成長した GaN とで違いがあったが、HVPE にて成長した GaN は反りの影響を含んでいるため、本来の結晶性を示す値よりは大きくなっていることが予想される。それでも HVPE 成長した GaN の(11-22)面回折における FWHM は、テンプレートと比較して同程度または改善しているため、HVPE 成長による結晶性の悪化はないと考えられる。しかしながら、(0002)面回折における FWHM は大きくなっており、HVPE 成長によってツイスト成分が増加したと考えられる。

表 4.2 {11-22} GaN テンプレートおよび HVPE 成長した GaN の XRD 測定結果

| Sample | XRC FWHM [arcsec] | | |
|----------------|--------------------|-------------------|--------|
| | (11-22) | | (0002) |
| | <11-2-3> direction | <10-10> direction | |
| MOVPE template | 581 | 209 | 266 |
| HVPE GaN | 437 | 224 | 410 |

また XRD にて反りの評価を行った。反りの評価は基板の中心から±20 mm の箇所の XRC を測定し、その回折角の差より求めた。*r*-PSS 上{11-22} GaN では、加工基板のストライプ方向や GaN 結晶の方位が対称的でなく、それらの影響によって反りが変わることが考えられるため、加工基板のストライプに対して垂直方向および平行方向でそれぞれ測定を行った。また、<11-2-3>方向より X 線を入射した際の{11-22} GaN の XRC は、横方向成長の影響を受け、ピーク位置やピーク形状にばらつきが生じる。そのため、反りの評価は下地基板であるサファイア(10-12)面の回折を用いて行った。MOVPE で作製した{11-22} GaN テンプレートと、HVPE にて成長した試料の曲率半径を表 4.3 にまとめた。反りの測定からは、GaN テンプレートおよび HVPE 成長した GaN のいずれにおいても反りに異方性は無く、ストライプ方向に関わらず等方的に反っていることが示された。HVPE にて成長した *c* 面 GaN では、曲率半径 0.4 m 程度までクラックが入ることなく GaN を成長することができたため、{11-22} GaN においても更なる厚膜化を行ってもクラックフリーな{11-22} GaN を得ることができると考えられる。

表 4.3 XRD 測定より求めた曲率半径

| | ストライプ平行方向 | ストライプ垂直方向 |
|----------------|-----------|-----------|
| MOVPE template | 7.07 m | 8.63 m |
| HVPE GaN | 2.34 m | 2.39 m |

次いで、AFM による表面平坦性の評価を行った。評価はヒロックのない平坦部において行った。RMS 値を表 4.4 に示す。また、 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ のサイズでスキャンした{11-22} GaN テンプレートと HVPE 成長した{11-22} GaN との AFM 像を図 4.11、図 4.12 にそれぞれ示す。RMS 値はテンプレートと大きく違いはなく、HVPE で成長した GaN も表面は非常に平坦・平滑であることが示された。また、SEM 像からも観察されたように、*r*-PSS のストライプ形状に由来する凹凸形状のパターンが HVPE 成長後でも観察された。これらの結果は、HVPE 成長は GaN テンプレートの表面形状を維持して進行することを示しており、局所的に生じるヒロックの発生を抑えることができれば平坦な{11-22} GaN 層が得られる可能性が高いことを示している。

表 4.4 AFM 観察より求めた RMS 値

| Sample | RMS [nm] | | |
|----------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| | $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ | $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ | $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ |
| MOVPE template | 0.12 | 0.88 | 4.54 |
| HVPE GaN | 0.26 | 0.65 | 2.18 |

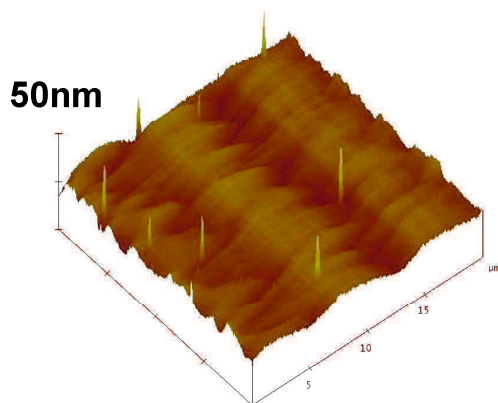


図 4.11 {11-22} GaN テンプレートの AFM 像

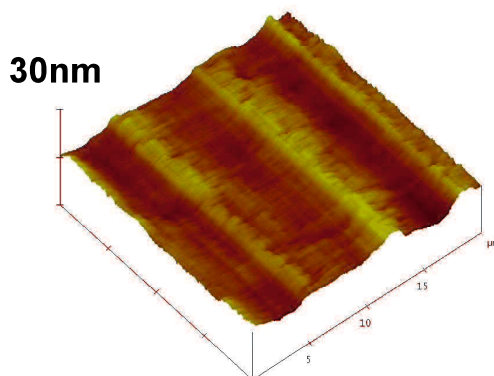


図 4.12 HVPE で成長した{11-22} GaN の AFM 像

次いで図 4.13 には MOVPE にて作製した{11-22} GaN テンプレートと HVPE 成長した{11-22} GaN の室温 PL スペクトルを示す。PL 測定の結果、HVPE にて成長した{11-22} GaN では GaN テンプレートの 500~700 nm 付近に観測されるディープレベルでの発光が観測されず、バンド端発光が支配的であることが示された。これは HVPE で成長した{10-11} GaN でも同様の結果が得られている。GaN テンプレートで観測されたディープレベルでの発光は、酸素原子の取り込みによるものと考えられる。{10-11} GaN や{11-22} GaN は *c* 面 GaN に比べ、酸素原子を取り込みやすく[69]、また酸素不純物がディープレベルでの発光に影響することがわかっている[70]。実際に SIMS 分析より{10-11} GaN は *c* 面 GaN よりも 2 桁以上多くの酸素原子が含まれていることがわかっており、同様の現象が{11-22} GaN でも起きていると推察される。また、HVPE にて成長した GaN ではバンド端発光が支配的であることについては、Si 原子の取り込みが影響しているのではないかと考えられる。HVPE は MOVPE に比べリアクタのサイズが格段に大きく、また全体が石英で作られている。それ故、石英部材に由来する Si 原子が多く取り込まれ、GaN が n 型化し、バンド端発光が強くと得られたのではないかと予想される。

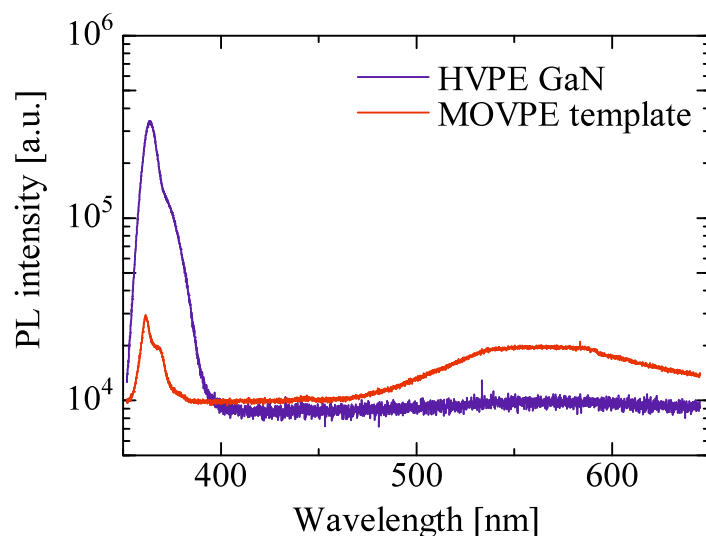


図 4.13 HVPE にて成長した{11-22} GaN の PL 測定結果

次に、HVPE にて成長した試料の CL 測定を行った。{11-22} GaN テンプレートと HVPE にて成長した{11-22} GaN との表面 CL 像を図 4.14 に示す。また、HVPE 成長した{11-22} GaN の断面 CL 像と対応する SEM 像を図 4.15 に示す。表面 CL 観察からは、MOVPE で作製した GaN テンプレートでは暗点がストライプ状に集中しているのに対し、HVPE 成長した試料では暗点が分散している様子が見て取れた。また、暗点密度は MOVPE テンプレートが $2.9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であるのに対し、HVPE にて成長した試料では $2.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$

とほとんど変化していなかった。これは HVPE による厚膜成長を行っても転位同士の対消滅による転位低減がほとんど起こらず、テンプレートに含まれる転位がそのまま表面まで伝播していることを示している。断面 CL 像からは、テンプレートに含まれる転位が HVPE 成長層に伝播している様子が見て取れる。また転位は GaN の a 軸方向に伝播しており、このように方向性を持って転位が伝播するために対消滅による転位の低減が起こりにくいと考えられる。

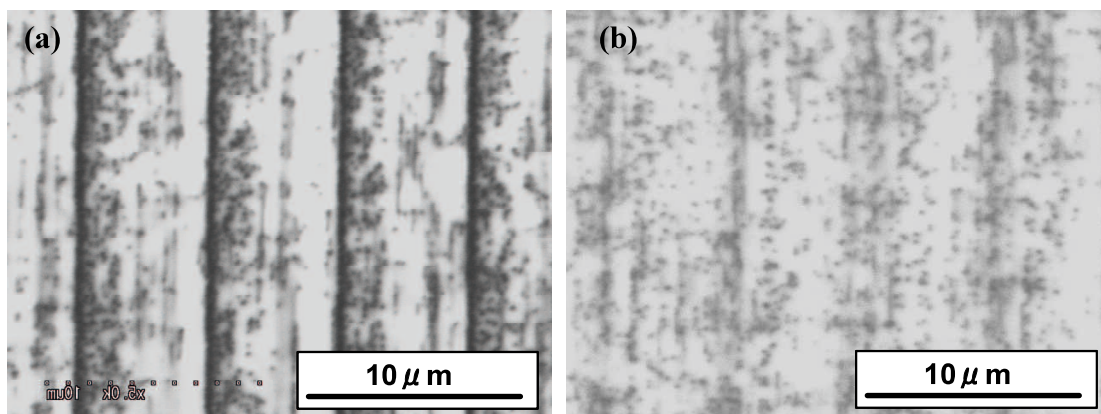


図 4.14 (a){11-22} GaN テンプレートおよび(b)HVPE 成長した{11-22} GaN の表面 CL 像

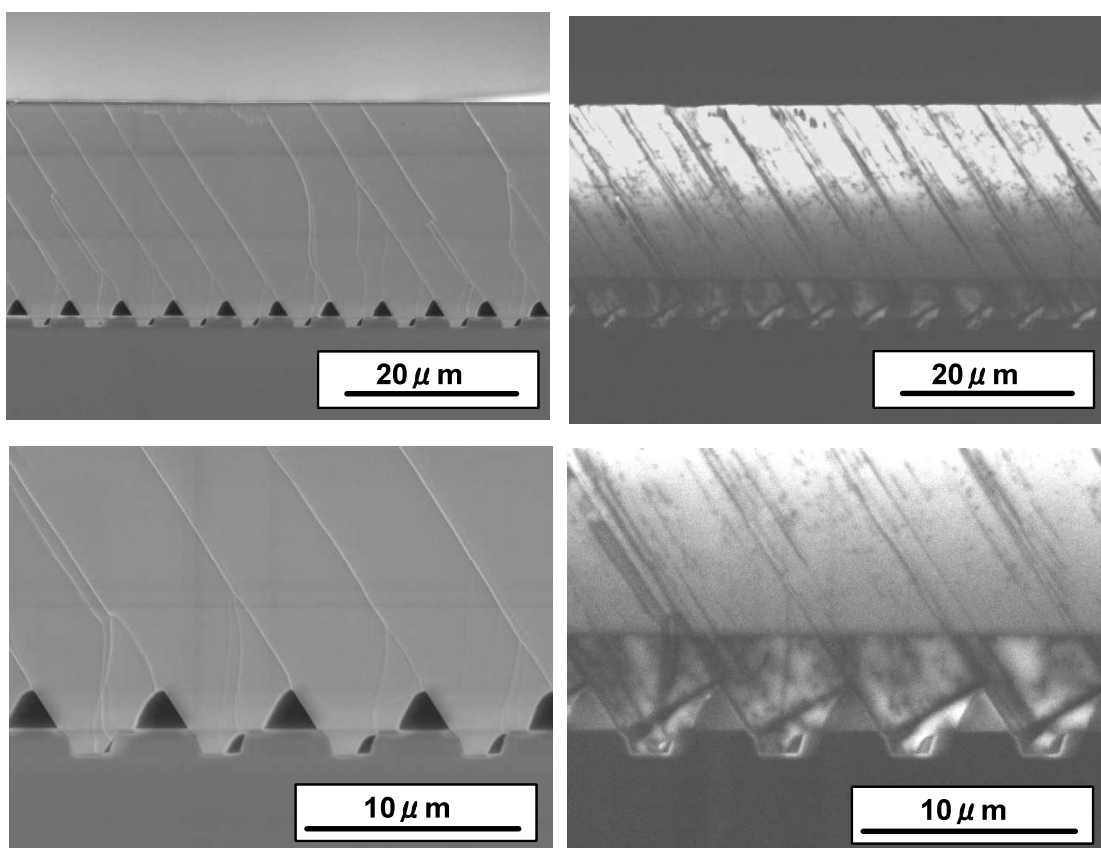


図 4.15 HVPE にて成長した{11-22} GaN の断面 CL 像

4.3.2 HVPE による{11-22} GaN の長時間成長

前項に示した、HVPE にて 15 min、GaN を成長した試料上に、同条件にてさらに 120 min、GaN を再成長させた。成長後の試料のノマルスキー型微分干渉顕微鏡像を図 4.16 に示す。表面観察からは、成長時間を長くすることでヒロックサイズが 1 mm 以上の非常に大きなものとなっていることがわかる。ヒロックの密度は前項に示した 15 min 成長した試料と大きく変わらず、ヒロックの発生は HVPE 成長の初期段階にて生じており、再成長初期や成長途中には発生していないことが予想される。またヒロックの無い部分に関しては、図 4.17(b)に見て取れるように比較的平坦であり、ヒロックの発生さえ抑制できれば平坦な{11-22} GaN 厚膜が作製できると考えられる。また断面観察より求めた平坦部の膜厚は 168 μm であり、120 min の成長を行っても 15 min 成長時と成長レートには違いが無いことが確認された。

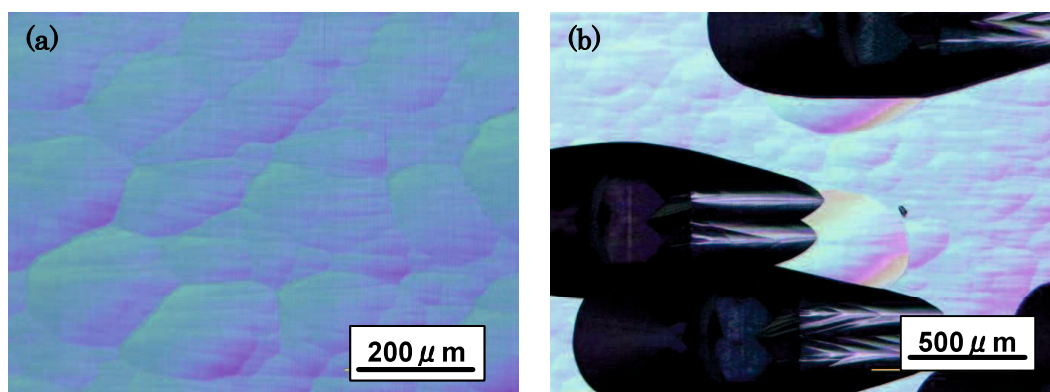


図 4.16 HVPE にて 120 min 再成長した{11-22} GaN の(a)平坦部および
(b)ヒロック部のノマルスキー像

図 4.17 には得られた GaN の表面 CL 像を、図 4.18 には断面 CL 像を示す。表面 CL 像からは、図 4.15 に示した 15 min 成長した試料よりもさらに暗点が分散し、また暗点数が減少している様子が観察された。これは厚膜化に伴う、転位伝播方向の変化、対消滅による転位の減少などによるものと考えられる。しかしながら断面 CL 像からは、転位が GaN の a 軸方向に伝播している様子が観察され、大幅な転位密度の低減には至らないことがわかる。

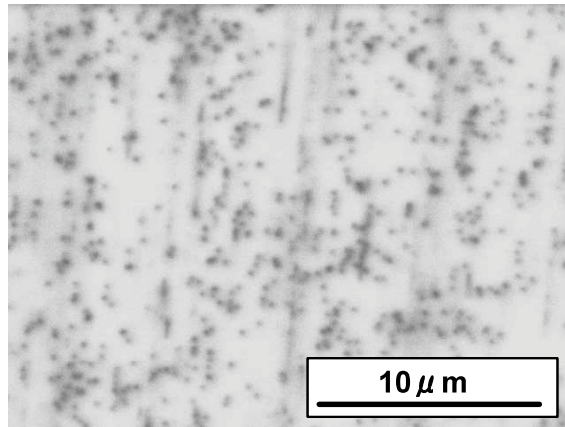


図 4.17 HVPE にて 120 min 再成長した{11-22} GaN の表面 CL 像

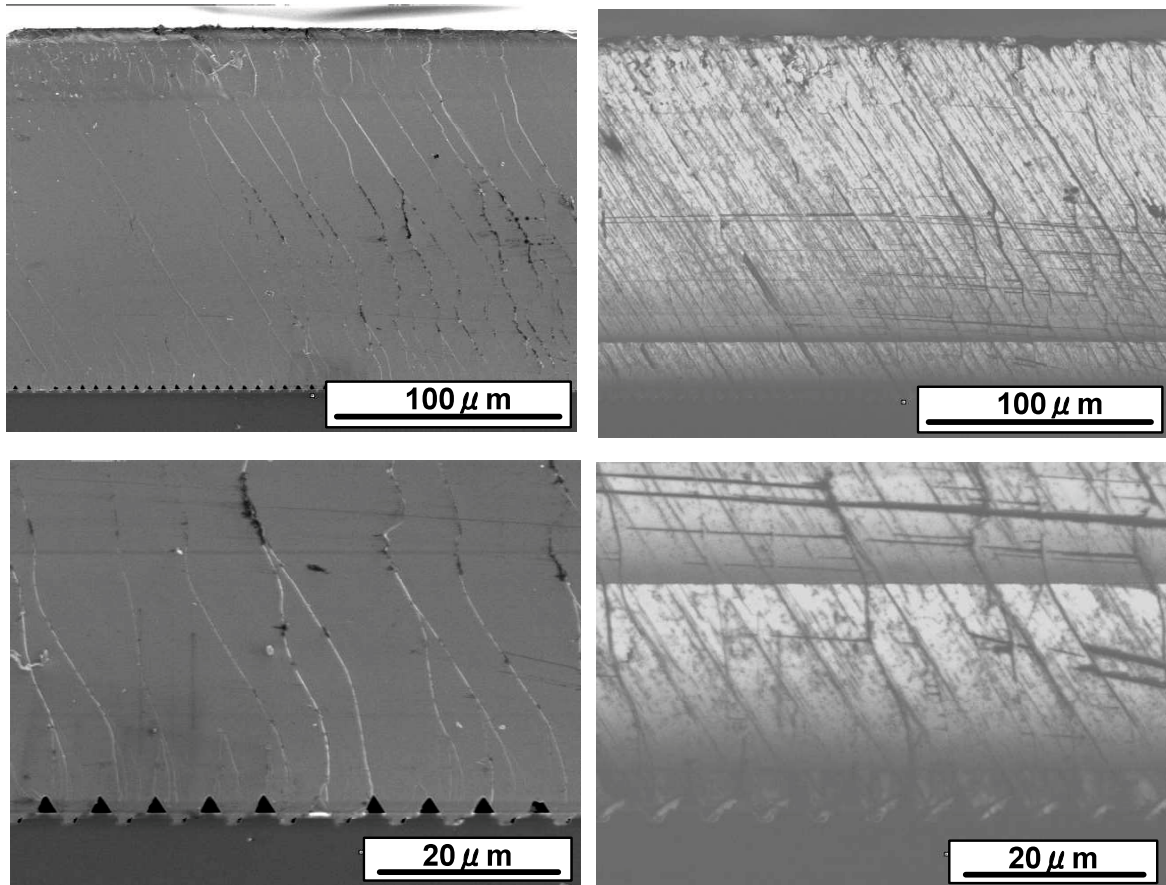


図 4.18 HVPE にて 120 min 再成長した{11-22} GaN の断面 CL 像

次いで、さらに厚膜の{11-22} GaN を作製するため、同条件で{11-22} GaN テンプレート上に HVPE にて 360 min 成長を行った。図 4.19 に示した成長後の基板写真から見て取れるように、成長後表面には多数のヒロックが観察された。ヒロックは肉眼で容易に観察できる数ミリサイズまで巨大化していた。図 4.20 に示したノマルスキー型微分干渉顕微鏡像からは、接触したヒロック同士が結合し、非常に荒い表面形状を形成している様子が観察された。しかし、ヒロックのない部分に関しては比較的平坦な表面形状であった。



図 4.19 HVPE にて 360 min 成長した{11-22} GaN の基板写真

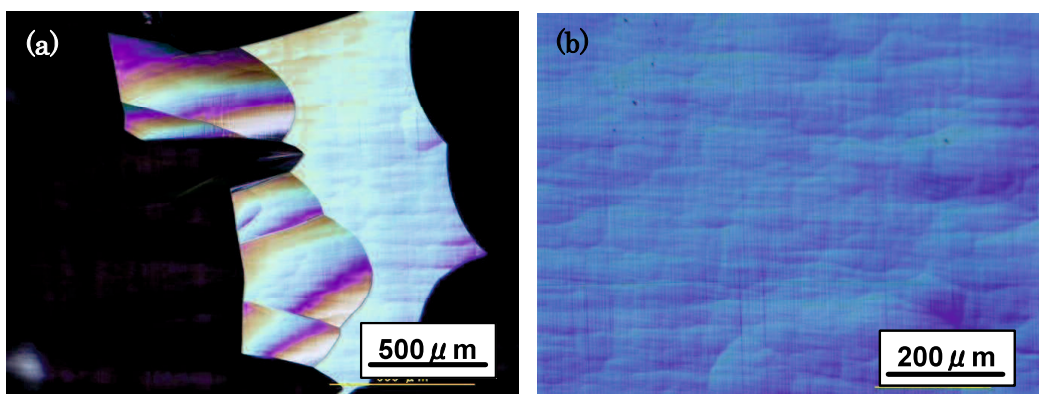


図 4.20 HVPE にて 360 min 成長した{11-22} GaN の(a)ヒロック部および (b)平坦部のノマルスキー像

図 4.21 に示した平坦部の CL 像からは、図 4.17 と同様に暗点が分散している様子が観察され、また暗点密度もテンプレートよりも減少していることが見て取れた。しかしながら、図 4.17 と比較すると、膜厚増加による暗点密度の低減はほとんど見て取れず、単純に厚膜成長するだけでは転位密度を低減することは困難であることが示された。

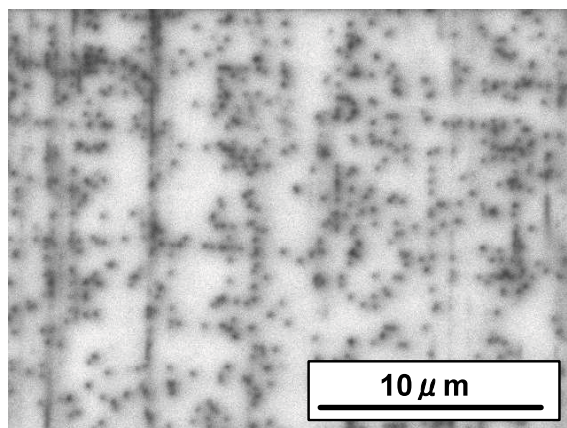


図 4.21 HVPE にて 360 min 成長した{11-22} GaN の表面 CL 像

得られた GaN の XRD 測定を行い、XRC の FWHM および、曲率半径を求めた。測定結果を表 4.5 にまとめる。XRD 測定の結果、FWHM はテンプレートと比較して大きな違いはなかった。しかしながら HVPE で成長した GaN はテンプレートよりも反っており、反りの影響を考慮すると結晶性はテンプレートよりも改善していることが予想される。また、曲率半径は表 4.3 に示した HVPE にて 15 min 成長した GaN 層の薄い試料と同程度であったが、これは 360 min 成長した試料の GaN 層およびサファイア基板に割れが入っているため、応力緩和がなされているものと考えられる。この試料は GaN 層が厚すぎるため、結晶成長時もしくは成長後の降温時に GaN 層およびサファイア基板が掛かる応力に耐え切れずクラックが入り、そうしたクラックを起点として大きな割れが生じたと考えられる。

表 4.5 HVPE にて 360 min 成長した{11-22} GaN の XRD 測定結果

| Sample | XRC FWHM [arcsec] | | | 曲率半径 [m] |
|----------------|--------------------|-------------------|--------|---------------|
| | (11-22) | | (0002) | |
| | <11-2-3> direction | <10-10> direction | | ストライプ 垂直方向 |
| MOVPE template | 538 | 222 | 321 | 7.72 |
| HVPE GaN | 267 | 193 | 365 | 2.39 |

さらに厚膜の{11-22} GaN を作製するため、HVPE 成長条件を変えて結晶成長を行った。成長条件は、成長温度：1100°C、HCl 流量：1.2 slm、NH₃ 流量：36 slm である。本条件は成長速度を向上させるため、HCl および NH₃ 流量を増大させており、以後本条件を高成長レート条件と記述する。本条件を用い、{11-22} GaN テンプレート上に 240 min の成長を行った。

図 4.22 に示した成長後の基板写真からは、基板表面に非常に激しい凹凸が存在していることがわかる。これはヒロックが巨大化し、ヒロック同士が結合したものと考えられる。本試料では巨大化したヒロックが基板のほぼ全域を覆っており、平坦部はほとんど観察されなかった。



図 4.22 高成長レート条件にて 240 min 成長した{11-22} GaN の基板写真

この凹凸の高さを調べるために、基板の一部を研磨し{11-22} GaN が平坦になる厚みを見積もったところ、1600 μm 研磨した時点で平坦となった。このとき{11-22} GaN の残膜の厚みはおよそ 600 μm であり、研磨により平坦化させるには成長した GaN の大部分をロスすることになる。これはコスト面から非常に不利であるため、{11-22} GaN 基板を作製するには、表面平坦性を向上させる必要がある。すなわち、このような表面形状はヒロックが巨大化して形成されたものであるため、ヒロックの発生自体を抑制する必要がある。図 4.23 には研磨した基板の研磨量に対する表面形状の変化を示す。

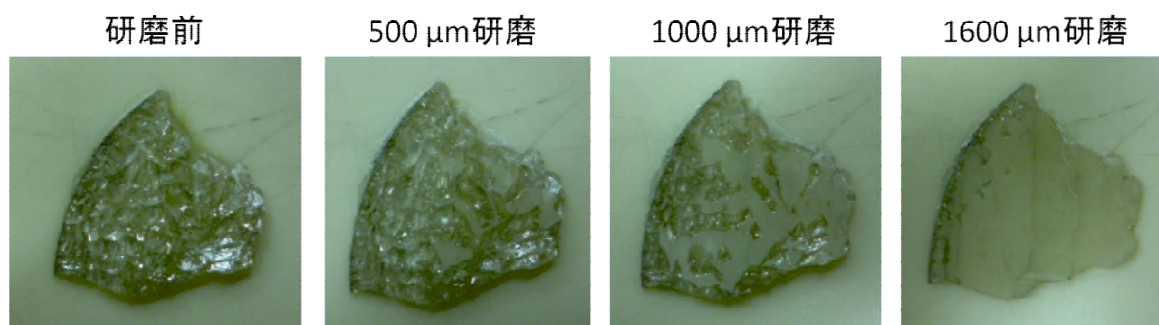


図 4.23 研磨量に対する表面形状の変化

わずかに存在する平坦部において、CL 観察を行った。図 4.24 には表面 CL 像を示す。暗点は分散しており、図 4.21 と比較しても大きな暗点密度の違いは見られなかった。

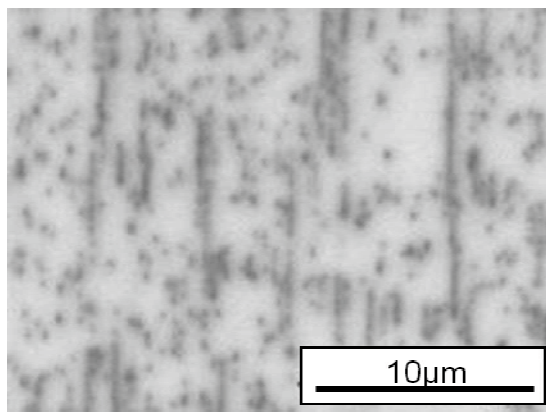


図 4.24 高成長レート条件にて 240 min 成長した{11-22} GaN の表面 CL 像

図 4.25 には HVPE にて成長した GaN の膜厚に対する暗点密度の変化を示した。*c* 面 GaN の成長では成長の初期の段階で大きく転位密度が低減しているのに対し、{11-22} GaN は *c* 面 GaN に比べて成長膜厚に対する転位の低減効果が小さいことがわかる。GaN を厚く成長することによる転位密度の低減は転位同士の対消滅によるものと考えられるため、{11-22} GaN は *c* 面 GaN に比べ対消滅が起こりにくいことが予想される。

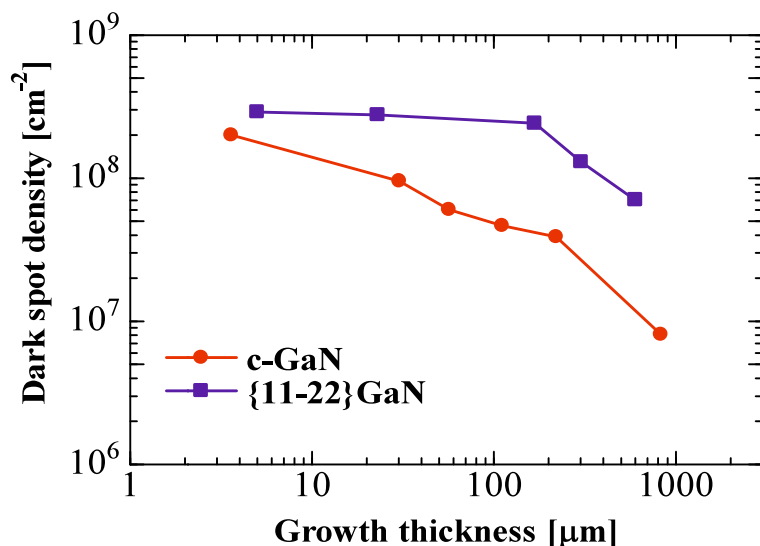


図 4.25 HVPE にて成長した GaN の暗点密度変化

対消滅による転位密度の変化は以下の式にて与えられる[71, 72]。

$$\rho_{TD} = \frac{1}{2r_a(h-h_0)^n + \frac{1}{\rho_0}}$$

ここで、 ρ_{TD} は転位密度、 r_a は転位同士が影響しあひ対消滅の起こる範囲の半径、 h は GaN の成長膜厚、 h_0 は GaN テンプレートの GaN 層の膜厚、 ρ_0 は GaN テンプレートの転位密度であり、 n はフィッティングパラメータである。本式を用いてフィッティングカーブを描いたところ、 c 面 GaN の転位密度の変化は $r_a : 50 \text{ nm}$ 、 $n : 0.67$ とした場合に一致し[71]、 c 面 GaN の転位低減は概ね対消滅により進行していることがわかった。一方、 $\{11\text{-}22\}$ GaN の転位密度変化は $r_a : 3 \text{ nm}$ 、 $n : 0.80$ とした場合に概ね一致を示した。このフィッティングからも c 面 GaN と $\{11\text{-}22\}$ GaN では r_a が大きく異なり、両者で対消滅の起こりやすさが異なることが示された。この様に $\{11\text{-}22\}$ GaN で対消滅が起こりにくい原因としては、図 4.16 に示すように $\{11\text{-}22\}$ GaN では転位が GaN の a 軸に沿ってまっすぐ伝播するためと考えられる。そのため転位のスイープ距離が c 面 GaN よりも小さく、対消滅が起こりにくいと予想される。

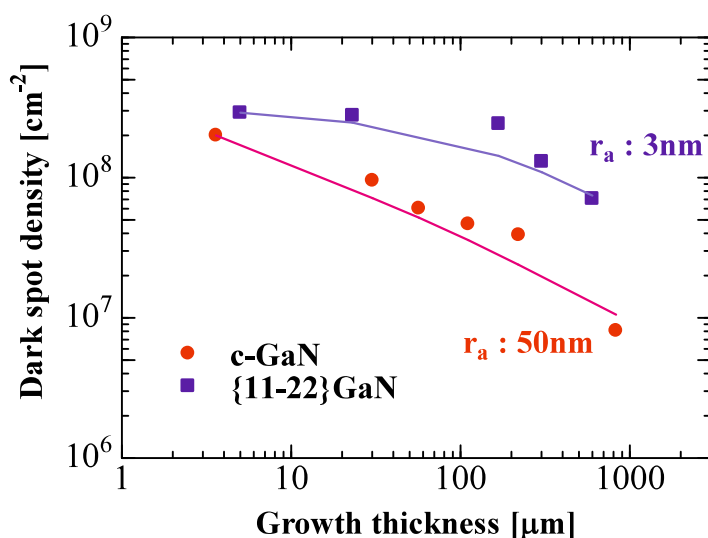


図 4.26 対消滅による転位密度変化のフィッティングカーブ

4.3.3 ヒロック発生要因の推定

上述の通り、HVPE での{11-22} GaN 成長では表面にヒロックが形成され、表面平坦性の著しい悪化が起きた。ヒロックのない部分は比較的平坦であることから、ヒロックの発生を抑えることができれば、平坦な厚膜の{11-22} GaN が成長できると考えられる。そこで、ヒロック発生の原因を探るために、HVPE 成長時のヒロックの発生状態を観察した。図 4.27 には MOVPE にて作製した{11-22} GaN テンプレート、および同テンプレート上に HVPE にて 15 min 成長させた試料、さらに 60 min 再成長させた試料の同一箇所を観察したノマルスキー型微分干渉顕微鏡像を示す。観察からは、15 min の HVPE 成長においてすでにヒロックが発生していることがわかる。またヒロック発生箇所は、HVPE 成長前の GaN テンプレートでは平坦な部分が多く、ヒロックの発生がテンプレートの表面形状のみに由来しているわけではないと考えられる。しかしながらテンプレートに大きな凹凸がある箇所に関しては HVPE 成長にてヒロックが発生しており、テンプレートの平坦性も無関係ではないことがわかる。また 60 min の再成長後には、15 min 成長後よりもヒロックが巨大化している様子が観察される。またサイズは小さいもの一部で新たなヒロックの発生が観察される。しかしながら 60 min 再成長後に発生したヒロックの密度は 15 min 成長後で発生したヒロック密度よりも小さく、成長時間を考慮するとヒロックの大半は成長初期において形成されていると考えられる。また 60 min 再成長後には 15 min 成長後では観察されなかった比較的高さの低いヒロックの発生が観察されるが、これらのヒロックは後の成長においても巨大化することはなく、黒く観察される極めて高さのあるヒロックとは性質の異なるものである。

図 4.28 には、60 min 再成長後の試料のヒロック部分の断面蛍光顕微鏡像を示した。蛍光顕微鏡像は、下部の暗い部分がサファイア基板、その上の膜厚数 μm の明るく観察される層が MOVPE 成長層、その上の層が HVPE 成長層を示している。また、HVPE 成長層の MOVPE 成長層より上に 15 μm 程度の箇所に境界線が見えるが、これは HVPE での再成長界面である。蛍光顕微鏡像からは、ヒロックの下部には結晶成長方向に向かって広がるラインが観察される。ヒロック部では{11-22}以外のファセット面が表面に現れ 3 次元成長しているため、平坦部分とは不純物の取り込み量などが異なり、こうしたラインが観察されると予想され、このラインはヒロックが成長に伴って大きくなった軌跡を示していると考えられる。ヒロックの起点の断面を観察できているわけではないため発生要因の特定はできないが、かなり深い部分からヒロックが形成されていることが見て取れ、上記のとおり HVPE 成長初期において形成されていることを支持している。また図 4.10 に示したヒロック部の断面 SEM 像においても、ヒロック下部のコントラストが異なる様子が観察された。{11-22} GaN の HVPE 成長におけるヒロック発生要因としては、ランダムに配向した GaN パーティクルに起因するインバージョンドメインが提案されている[73]。本研究においても、加工基板の加工精度や、フォトリソグラフィ時でのパターン抜けによる未加工部分など異常成長を引き起こす要因によってイ

ンバージョンドメインが形成され、ヒロック発生の原因となっていることが予想される。蛍光顕微鏡や断面 SEM 像から観察されるヒロック下部のコントラストの違いは、こうしたインバージョンドメインを表していると考えられる。ヒロック形成のモデル図を図 4.29 に示す。

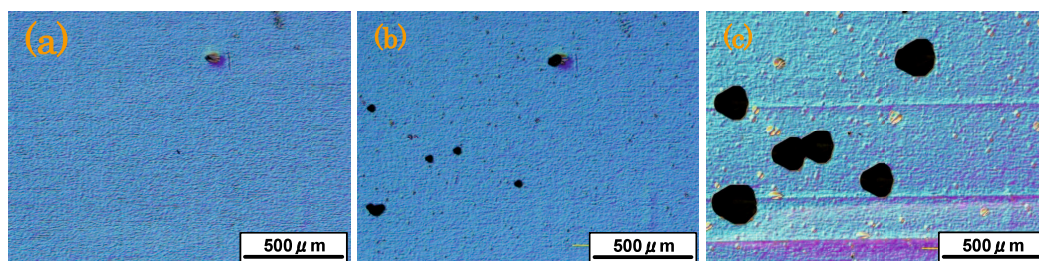


図 4.27 HVPE 成長した試料の(a)成長前、(b)15 min 成長後、(c)60 min 再成長後のノマルスキー像

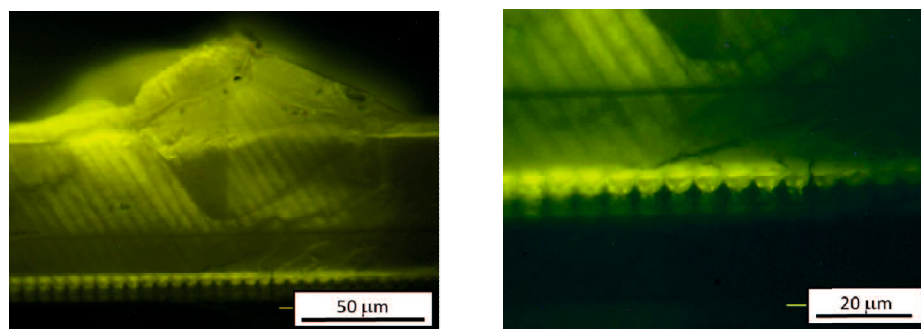


図 4.28 HVPE にて 60 min 再成長した試料のヒロック部の蛍光顕微鏡像

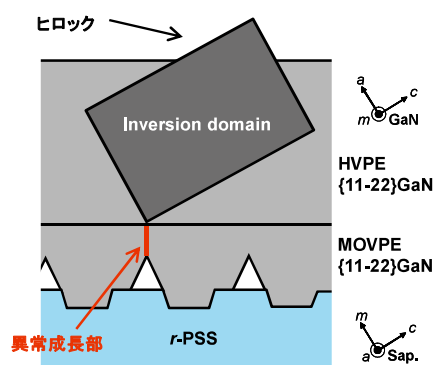


図 4.29 HVPE 成長におけるヒロック形成のモデル図

これらヒロックの発生抑制を目的として、成長温度や原料ガスの流量比、成長速度、キャリアガス（水素ガスおよび窒素ガス）組成比などの種々の成長条件や、原料拡散促進のための原料供給停止ステップを含んだパルス成長などの成長方法を検討したが、いずれの検討においてもヒロックは多数発生し、抑制の効果は得られなかった。

4.4 {11-22} GaN の自発分離

4.4.1 {11-22} GaN の自発分離と *r*-PSS 溝深さとの関係

HVPE にて作製した GaN 層をエピタキシャル成長用の基板として用いるためには、サファイア基板を分離除去し、表面を研磨により原子レベルで平滑にする必要がある。GaN 層の分離は、従来であればレーザーリフトオフ法や機械研磨など、分離のための工程を必要とする。また、結晶成長後降温時の応力を利用して GaN 層を自発的に分離する方法も提案されているが、この場合は HVPE 成長界面にボイドを形成するなどの工夫が必要である[74]。*r*-PSS 上の{11-22} GaN は、PSS の側壁のみからの選択的横方向成長によって成長が進行するため、GaN 層とサファイア基板との界面には自然にボイドが形成される。また、成長領域が加工基板の *c* 面側壁部のみであるため、平坦な基板上に GaN を成長させた場合と比較してサファイアと GaN との接触面積が小さく、GaN 層とサファイア基板との分離が比較的容易であることが予想される。また、2 章で検討を行った溝深さの浅い *r*-PSS を用いた場合にはさらに接触面積が小さくなるため、分離が更に容易になることが期待される。そこで、溝深さ 100 nm と 1 μm の *r*-PSS を用いた{11-22} GaN テンプレート上に HVPE にて GaN の厚膜成長を行った。成長条件は、成長温度：1040°C、HCl 流量：0.8 slm、NH₃ 流量：8 slm、成長時間 360 min であり、成長膜厚はおおよそ 300 μm である。溝深さ 100 nm および 1 μm の *r*-PSS を用いたテンプレート上に成長した試料の基板写真を図 4.30、図 4.31 にそれぞれ示す。

溝深さ 100 nm の *r*-PSS を用いた場合、成長後の基板表面には 1 mm 以上のサイズのヒロックが多数発生した。またヒロックのない部分は平坦であったため、基板表面は非常に凹凸の激しい形状となった(図 4.30 (a))。サファイア基板には割れが入っており(図 4.30(b))、外部から軽く触れる程度の弱い力を加えることで容易に GaN と剥離した。このことより剥離は結晶成長中、もしくは結晶成長終了後の降温中に生じたと考えられる。剥離は図 4.30(c)に示すように広い領域で生じ、結果として大面積の自立{11-22} GaN を得ることに成功した。また、剥離した GaN 層の裏面観察からは、GaN 層にクラックが入っていることが確認された。しかしながら GaN 層が割れて分離するまでには至らず、大面積で自立 GaN が得ることができた。

溝深さ 1 μm の *r*-PSS を用いた場合においても、成長後の基板表面には多数のヒロックが発生し、表面は非常に凹凸の激しい形状となった(図 4.31 (a))。また、裏面の観察からは溝深さ 100 nm の場合と比較してサファイアに多数の割れが生じていることが見て取れた。GaN 層とサファイア基板との剥離は生じていないが、図 4.31(c)に示すように外部から力を加えることで GaN とサファイアとの分離が生じた。しかしながら、サファイアと GaN 層とに多数の細かな割れが生じていることから、GaN 層は小さく割れてしまい、大面積の自立 GaN を得ることはできなかった。

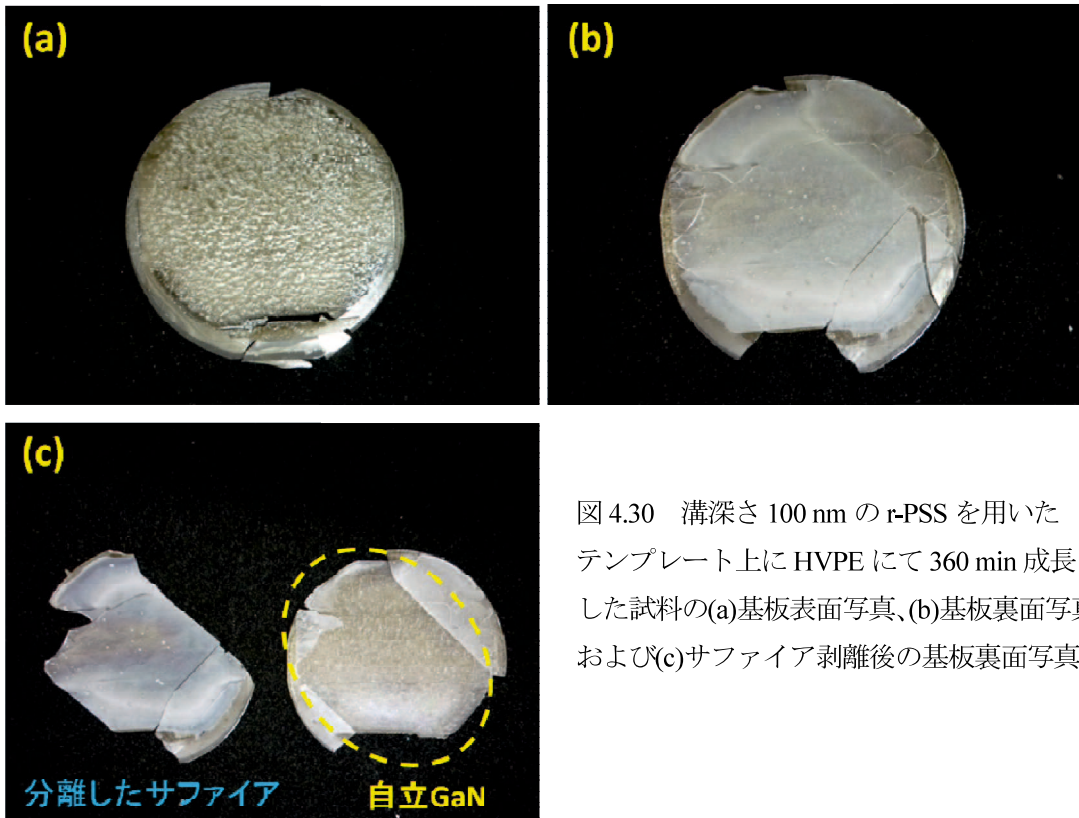


図4.30 溝深さ 100 nm の r-PSS を用いた
 テンプレート上に HVPE にて 360 min 成長
 した試料の(a)基板表面写真、(b)基板裏面写真、
 および(c)サファイア剥離後の基板裏面写真

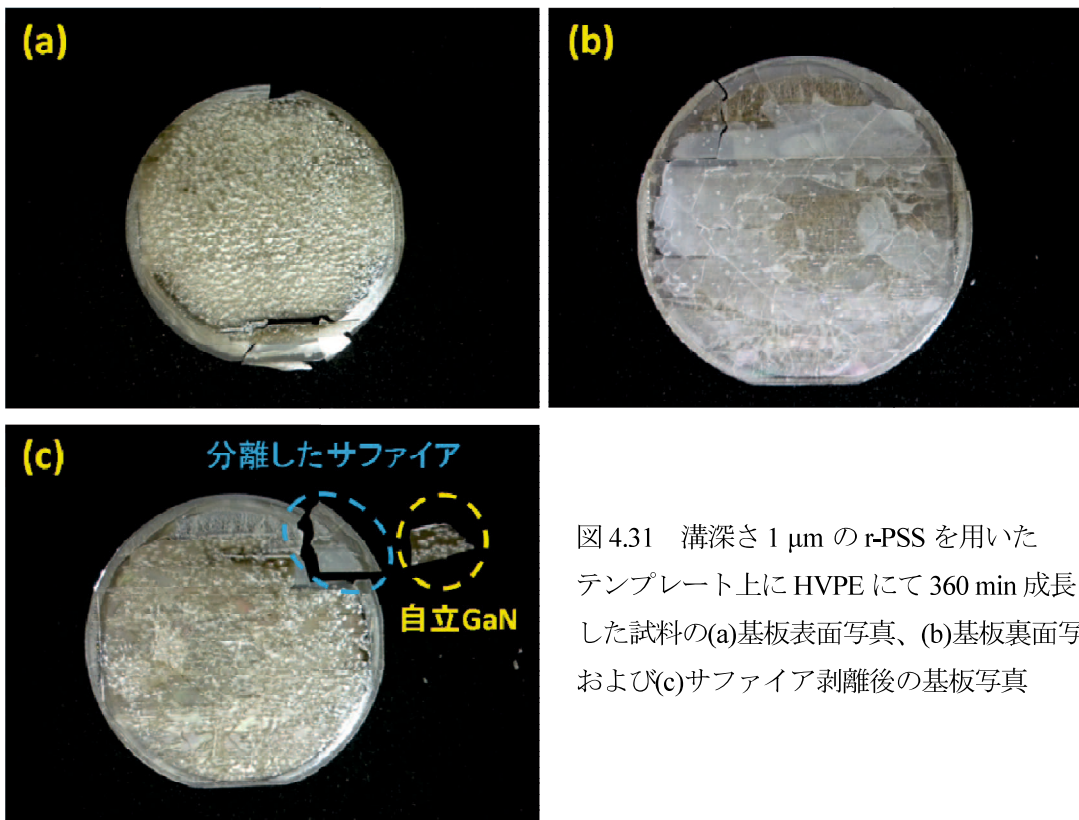


図4.31 溝深さ 1 μm の r-PSS を用いた
 テンプレート上に HVPE にて 360 min 成長
 した試料の(a)基板表面写真、(b)基板裏面写真、
 および(c)サファイア剥離後の基板写真

それぞれの試料の剥離した箇所について、剥離面の SEM 観察を行った。溝深さ 100 nm および 1 μm の *r*-PSS を用いた試料の SEM 像を図 4.32、図 4.33 にそれぞれ示す。

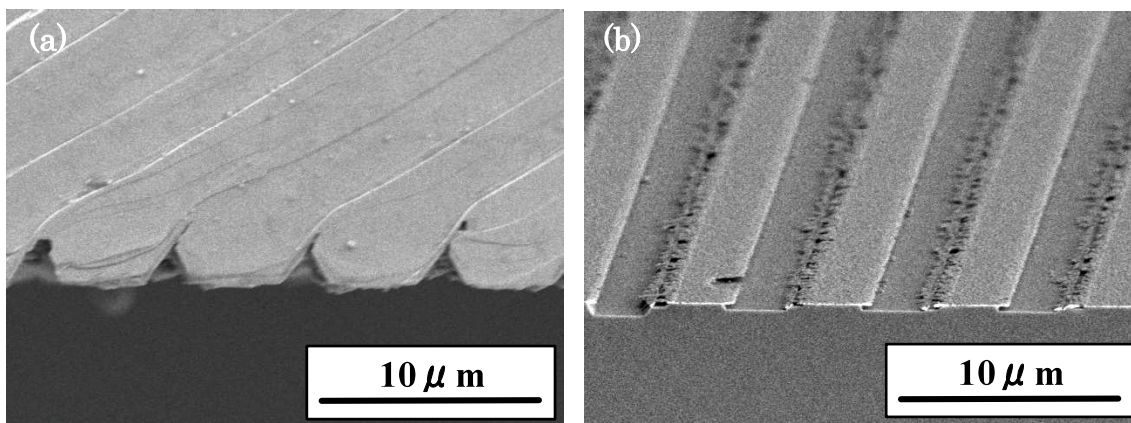


図 4.32 溝深さ 100 nm の *r*-PSS を用いた試料の(a)GaN 剥離面の断面 SEM 像
および(b)サファイア表面の鳥瞰 SEM 像

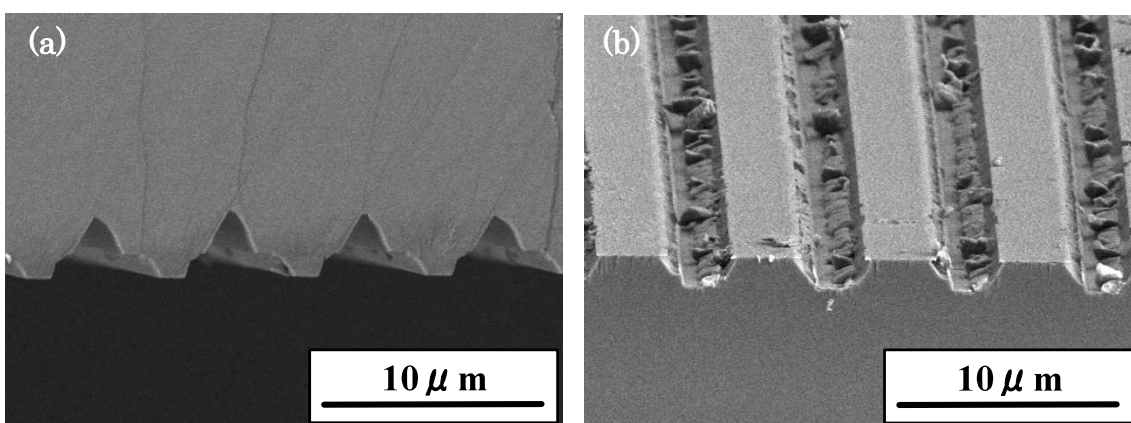


図 4.33 溝深さ 1 μm の *r*-PSS を用いた試料の(a)GaN 剥離面の断面 SEM 像
および(b)サファイア表面の鳥瞰 SEM 像

剥離した GaN 層の SEM 像からは、PSS の側壁成長に特徴的なファセット構造が観察された。また、サファイア表面には PSS の凹凸構造が観察され、剥離が GaN 層とサファイアとの界面で生じていることが確認された。サファイア表面には多少の GaN が残存している様子も観察されるが、比較すると溝深さが浅い *r*-PSS を用いた試料のほうが残存量が少なく、GaN の剥離が生じやすかったことを示している。

このように、用いる r -PSS の溝深さの違いによって剥離の仕方に違いが生じた。溝深さ 100 nm の r -PSS を用いた場合、結晶成長領域となるサファイア c 面側壁が非常に狭いため、GaN とサファイアとの結合力が小さく、剥離が容易に生じたものと考えられる。一方、溝深さ 1 μm の r -PSS を用いた場合、100 nm に比べて剥離が生じにくく、GaN とサファイアとが剥離しないためにそれぞれの層に応力が掛かり、多数の割れが生じたものと考えられる。

また、 r -PSS の溝深さが異なることで、GaN 層に掛かる応力に違いが生じ、剥離に影響していることも予想される。そこで、溝深さ 100 nm および 1 μm の r -PSS を用いて MOVPE にて作製した {11-22} GaN テンプレートの反りを、4 章 2 節で示した XRD を用いた方法にて測定した。測定は、基板中心から PSS のストライプに対して垂直方向および平行方向に ± 20 mm の箇所にて行い、それぞれの箇所で得られた回折角の差から反りを求めた。求めた曲率半径を表 4.6 に示す。

表 4.6 XRD 測定より求めた {11-22} GaN テンプレートの曲率半径

| | ストライプ平行方向 | ストライプ垂直方向 |
|---------------------|-----------|-----------|
| 溝深さ 100 nm | 6.84 m | 7.79 m |
| 溝深さ 1 μm | 7.07 m | 8.63 m |

反りの測定結果からは、用いた r -PSS の溝深さが異なっても {11-22} GaN テンプレートの曲率半径は同程度であることが示された。これは、GaN 層に掛かる応力が PSS の溝深さに依存しないことを示している。これより、溝深さによる剥離の違いは、単純に GaN とサファイアとの接触面積によるものと考えられる。

r -PSS を用いた場合の選択成長領域の面積は、平坦な基板上に成長する場合に比べて、溝深さ 100nm の r -PSS では 2%未満、溝深さ 1 μm の r -PSS では 20%未満である。このような小さな接触面積が GaN 層の自発分離を可能にしたことが予想される。

上記の結果より、GaN 層の割れなど課題が残るものの、 r -PSS の使用が GaN 層の分離に有効であり、特に溝深さの浅い r -PSS の使用が効果的であることが実証された。

図 4.30 に示したように、溝深さ 100 nm の r -PSS を用いることで大面積の自立 {11-22}GaN を得ることに成功したが、一部ではサファイア基板が残存しており、完全な基板分離が行えたわけではない。また、GaN 層にも割れが入っており、2 インチサイズの自立 GaN が得られたわけでもない。これらの GaN 層の割れはサファイアと GaN との間の熱応力によって生じると考えられる。そこで、GaN 層に掛かる応力を軽減することを目的として、溝深さ 100 nm の r -PSS を用いた {11-22} GaN テンプレートのサファ

イアを薄く研磨し、HVPE 成長に供した。サファイアを薄くすることで GaN 層に掛かる応力が低減する、または GaN 層が割れる前にサファイアが割れることによって GaN 層の割れを防ぐ効果を狙ったものである。サファイアの研磨はグラインダで行い、厚み 450 μm のサファイア基板を 210 μm にまで研磨した。研磨前後の反りを XRD にて測定したところ、研磨前後で基板の反り方向が変化していることがわかった。研磨前は上凸方向に曲率半径 7.35 m で反っているのに対し、研磨後は下凸方向に曲率半径 1.35 m で大きく反っている。この反りの変化は研磨にてサファイア裏面にダメージが入り格子間隔が広がることによるトワイマン効果の影響を受けたものと考えられる。

このサファイア基板を研磨した{11-22} GaN テンプレートをを用い、HVPE にて成長温度：1040°C、HCl 流量：0.8 slm、NH₃ 流量：8 slm にて 360 min の成長を行った。成長後の基板写真を図 4.34 に示す。

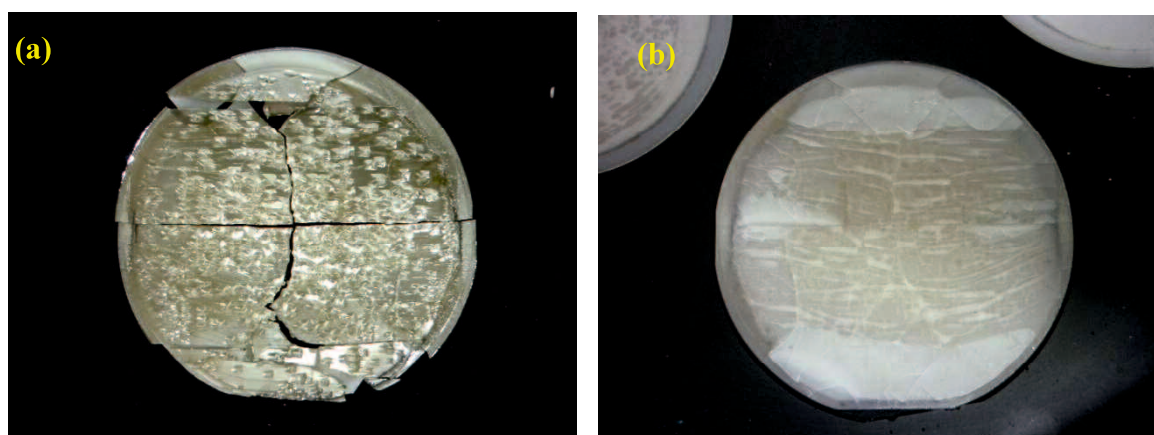


図 4.34 サファイアを研磨したテンプレートをを用いて HVPE 成長した試料の (a)表面および(b)裏面基板写真

図 4.34 に示すように、成長後の GaN 層およびサファイア基板には多数の割れが入っていた。サファイアを研磨していない場合（図 4.30）と比較すると、サファイア基板が細かく割れているのが特徴的であった。また、GaN 層とサファイア基板との剥離は生じていなかった。これはサファイアを薄く研磨したことで、サファイアと GaN との界面に掛かる応力が小さくなり、剥離自体が生じなかったものと考えられる。また、上記の研磨による反りの変化が、応力の変化に影響していることも考えられる。そして剥離が生じなかったことにより、成長後の冷却過程において、サファイアと GaN との熱膨張係数差による熱応力にて、サファイア基板や GaN 層に多数の割れが生じたものと推察される。

この結果より、テンプレートのサファイアを薄く研磨しても、GaN 層の割れは防げないことがわかった。GaN 層の割れは成長後の冷却過程において生じると考えられるため、冷

却時に GaN 層が割れないよう、より厚く GaN 層を成長させることを試みた。

溝深さ 100 nm および 1 μm の *r*-PSS を用いて作製した {11-22} GaN テンプレート上に、高成長レート条件である成長温度：1100°C、HCl 流量：1.2 slm、NH₃ 流量：36 slm にて 240 min 成長を行った。成長後の基板写真を図 4.35、図 4.36 にそれぞれ示す。

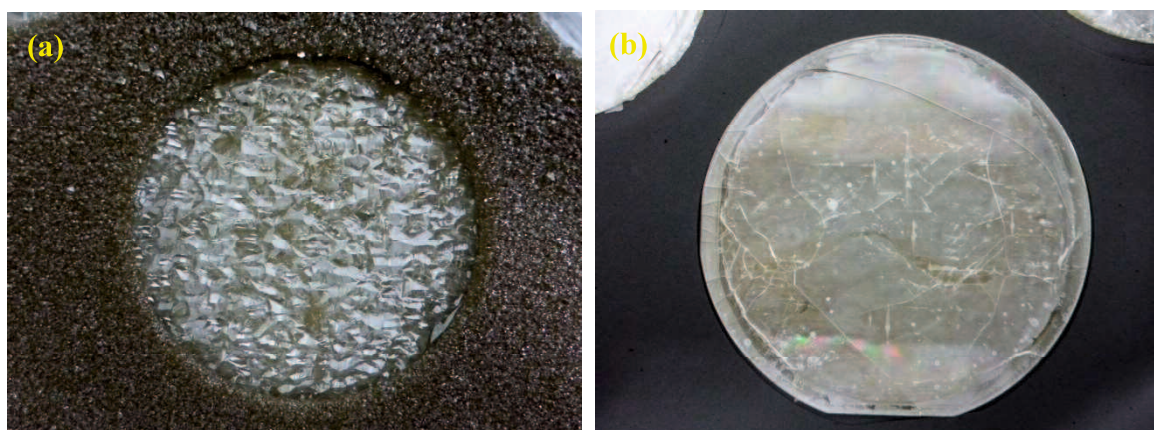


図 4.35 溝深さ 100nm の *r*-PSS を用いたテンプレートに高レート条件で厚膜成長した試料の(a)表面および(b)裏面基板写真

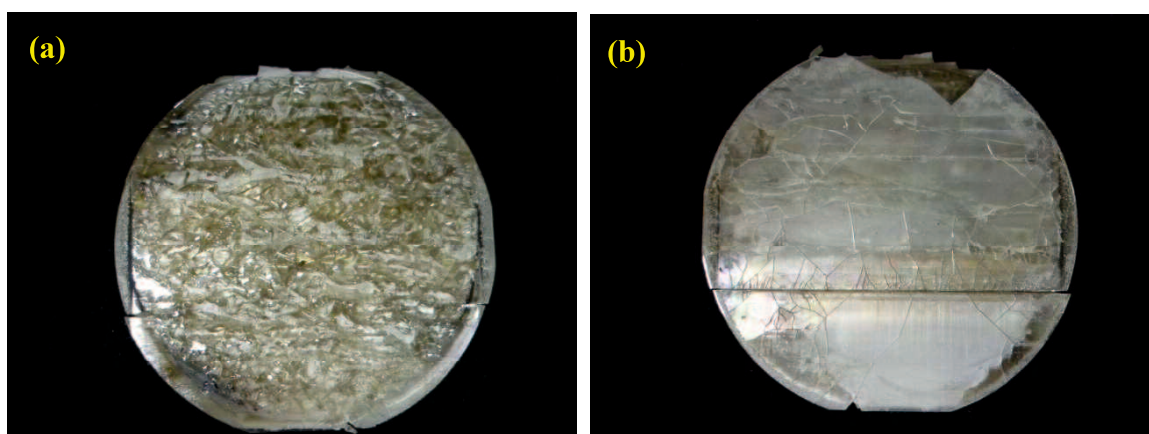


図 4.36 溝深さ 1 μm の *r*-PSS を用いたテンプレートに高レート条件で厚膜成長した試料の(a)表面および(b)裏面基板写真

図 4.35 に示した溝深さ 100 nm の *r*-PSS を用いた場合、成長後の基板表面は非常に激しい凹凸形状を有していた。また表面には割れは生じていなかったが、裏面のサファイアには多数の割れが生じていることが見て取れた。これらのサファイアは容易に剥離することができ、ほぼ 2 インチサイズで自立 {11-22} GaN を得ることに成功した。

また、図 4.36 に示した溝深さ 1 μm の *r*-PSS を用いた場合、同様に成長後基板表面は

凹凸の激しい形状であった。裏面のサファイアには多数の割れが生じており、これらのサファイアは外部から僅かな力を加えることで GaN 層から容易に剥離することができた。サファイア剥離後の自立 GaN の基板写真を図 4.37 に示す。

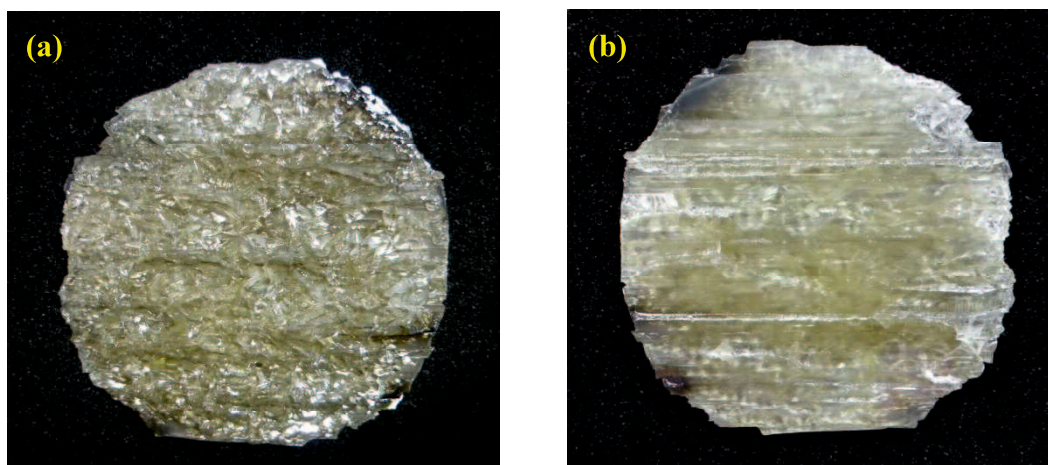


図 4.37 サファイアを剥離した自立 GaN の(a)表面および(b)裏面の基板写真

分離した GaN 層の裏面には m 面に沿った方向に多数の割れが生じていた(図 4.37(b))。また、この割れの位置と、GaN 表面の凹凸が激しい箇所の位置とが一致していることから、この割れは結晶成長途中に生じ、その箇所で異常成長が起きたと推測される。このように厚膜成長することで溝深さ $1\ \mu\text{m}$ の r -PSS を用いた場合でも自立 GaN を得ることに成功はしたが、GaN 層には多数の割れが生じ、それに伴う激しい凹凸が形成されるという課題が残った。

一方、溝深さ $100\ \text{nm}$ の試料では、溝深さ $1\ \mu\text{m}$ の試料のように GaN 層の割れに依存した激しい凹凸形状は観察されない。これは、GaN 層とサファイアとの結合力が弱いため、GaN 層が割れる前にサファイアとの剥離が生じ、応力が緩和されたためだと推察される。この結果からも、溝深さ $100\ \text{nm}$ の r -PSS を用いた場合に剥離が生じやすいことが実証された。

GaN 層を厚く成長することで、サファイアを容易に剥離することができ、ほぼ 2 インチサイズで自立 $\{11\text{-}22\}$ GaN を得ることに成功した。これは、GaN 層を厚く成長することで GaN 層の強度を向上させ、GaN 層の割れを抑制できたものと考えられる。また、剥離の起こりやすさは GaN 層の成長膜厚が薄い場合と比較して起こりやすい傾向であった。これは GaN 層の割れが低減されたため、割れによる応力緩和が生じず GaN 層とサファイアとの界面により強い応力が掛かり、剥離が生じたものと考えられる。

上記の結果を表 4.7 にまとめた。

表 4.7 GaN 層の分離に関する結果のまとめ

| | 溝深さ 100 nm <i>r</i> -PSS | 溝深さ 1 μ m <i>r</i> -PSS |
|------------------------------|--|--|
| GaN 成長膜厚 300 μ m(平坦部) | <ul style="list-style-type: none"> ・自発分離が生じた ・GaN 層の割れは比較的少ない ・大面積で自立 GaN を得た ・一部でサファイアが残存した | <ul style="list-style-type: none"> ・外部応力を加えることで分離が生じた ・GaN 層に多数の割れが生じた ・小面積の自立 GaN しか得られなかった |
| GaN 成長膜厚 600 μ m(平坦部) | <ul style="list-style-type: none"> ・自発分離が生じた ・2 インチサイズで自立 GaN を得た ・GaN 層に割れは観察されない | <ul style="list-style-type: none"> ・外部応力を加えることで分離が生じた ・2 インチサイズで自立 GaN を得た ・GaN 層の裏面に割れが観察された |

4.4.2 {11-22} GaN の自発分離機構

上記のとおり、*r*-PSS を用いることで、GaN 層のサファイア基板からの自発分離が生じた。この自発分離が生じる機構の予想を以下に示す。

本研究にて用いた HVPE 装置は、横方向に供給されるガスの流れに対して基板を垂直にセットする形状となっている。また、基板をセットするサセプタは SiC でコーティングを行ったカーボン製である。サセプタはトレー部とカバー部に別れており、基板の外周部はカバー部に覆われている。サセプタの写真を図 4.38 に示す。

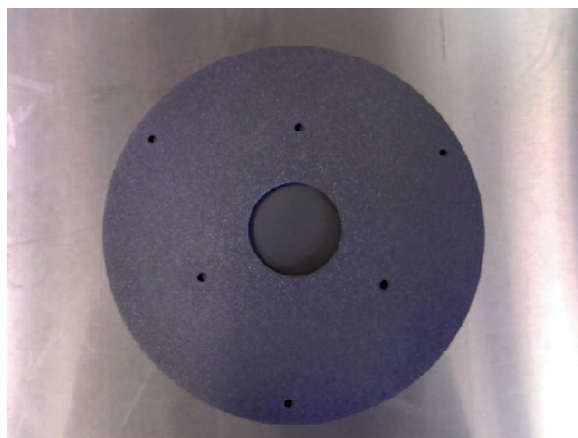


図 4.38 本研究で用いたサセプタ

このようなサセプタを用いて成長を行った場合、サセプタにはデポが付着するが、サセプタカバーの開口部ではデポによって開口部端部と基板の外周部との固着が生じる。なお、結晶成長中の基板は、サファイア基板側を下として下凸方向に反っている。結晶成長終了後の降温時、GaN とサファイアとの熱膨張係数差により基板には上凸方向に反る力が働く。しかしながら GaN 層はサセプタと固着しているためこの力によって反る

ことができないことが予想される。

また、冷却時の温度勾配も基板に掛かる応力に影響していると考えられる。降温時にはアンモニアガスやキャリアガスが供給され、開口部より露出した基板表面が冷却されることとなる。一方、熱容量の大きなカーボン製のサセプタに接している基板裏面側は冷却効率が悪く、基板の表面側と裏面側とで温度勾配が生じる。その結果、GaN層表面には引張応力が働くことが予想される。

これらの現象が起きた結果、結合力の弱い GaN 層とサファイアとの界面で剥離が生じたのではないかと考えられる。図 4.39 には予想した GaN 層の自発分離機構を図に示した。

自発分離を制御良く行うためには、より詳細な分離機構の研究と解明が必要であると考えられる。

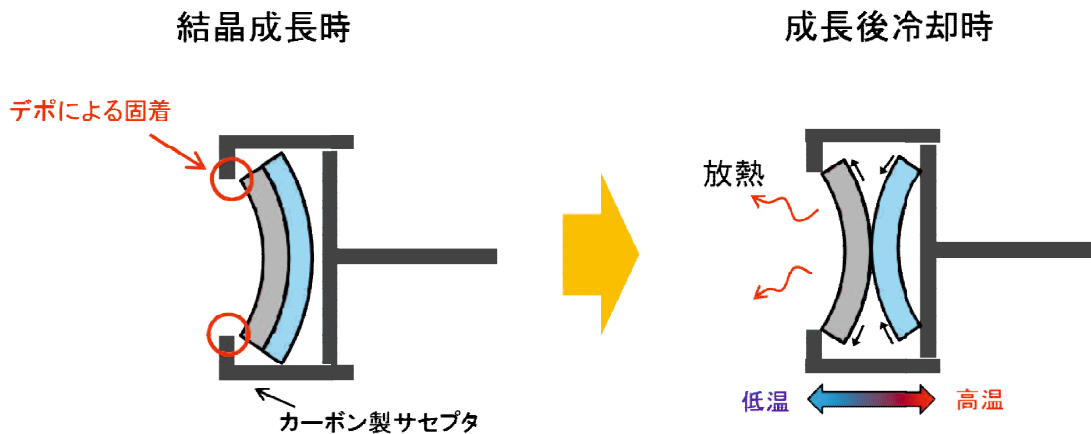


図 4.39 予想される GaN 層の自発分離機構

4.5 SiO₂マスク付きテンプレートを用いた{11-22} GaNの成長

前述の通り、HVPE成長にて*r*-PSS上{11-22} GaN厚膜を得ることができた。また、PSSを用いることで、厚膜成長時にGaN層とサファイア基板とが容易に分離可能であることがわかり、基板分離に対するPSSの有用性が示された。しかしながら、HVPE成長した{11-22} GaNでは局所的にヒロックが発生し、厚膜成長すると巨大化したヒロックが基板全体を覆い、表面平坦性を著しく悪化させるという課題が残った。また厚膜成長を行うと、サファイアとGaNとの熱膨張係数の違いによりGaN層に多数の割れが発生し、大面積の自立GaNを得ることができないという課題も明らかとなった。さらには、厚膜成長した{11-22} GaNの転位密度が、MOVPEにて作製した{11-22} GaNテンプレートと同程度であり、厚膜化に伴う転位密度低減があまりなされないことも明らかとなった。

そこで、MOVPEにて作製した{11-22} GaNテンプレート上にストライプ状のSiO₂マスクを形成し、それをHVPE成長のテンプレートとして用いることを試みた。これは、SiO₂マスクを成長阻害層として用いることでGaNを横方向成長させ、転位の伝播方向を曲げ、転位同士の対消滅による転位密度低減を狙ったものである。また、横方向成長することで、平坦な{11-22} GaNを表面ではなく他のファセット面を出して成長させ、{11-22} GaNの成長に特徴的であったヒロックの発生を抑えられるのではないかと考えたものである。さらに、マスクを形成することで応力を緩和し、GaN層の割れも抑制できるのではないかと考えた。図4.40にSiO₂マスクを用いた横方向成長の成長モデル図を示す。

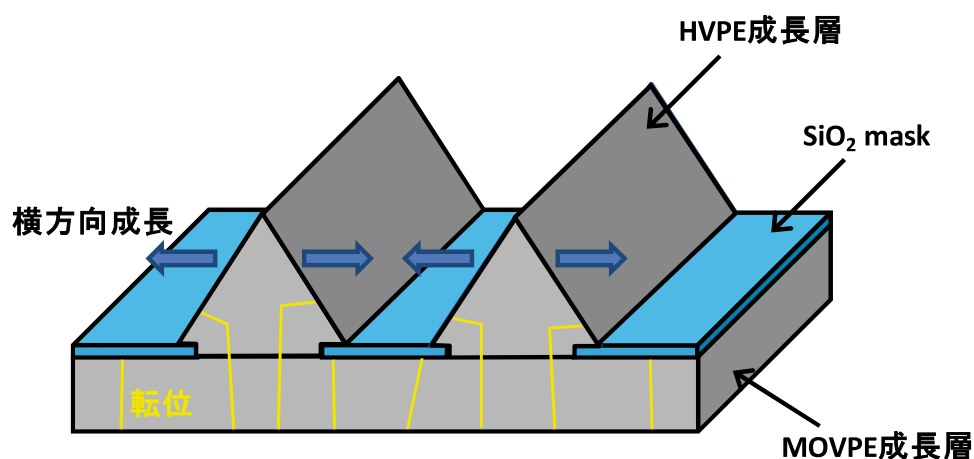


図 4.40 SiO₂マスクを用いた横方向成長モデル

表 4.1 に示した条件にて MOVPE にて {11-22} GaN テンプレートを作製し、その上に SiO₂ マスクを形成した。この SiO₂ マスクは、フォトリソグラフィにてフォトレジストのパターン形状を形成し、その上にスパッタにて SiO₂ を堆積した後、フォトレジストを洗浄除去しリフトオフすることで形成した。SiO₂ マスクはマスク部、開口部の幅がいずれも 3 μm のストライプ形状で、膜厚はおよそ 100 nm である。また SiO₂ マスクのストライプの方向は、*r*-PSS のストライプに対して直行方向および平行方向のそれぞれについて検討した。作製した SiO₂ マスク付き {11-22} GaN テンプレートのノマルスキー型微分干渉顕微鏡像を図 4.41 に示す。また図 4.42 に SiO₂ マスク付きテンプレートのモデル図を示す。

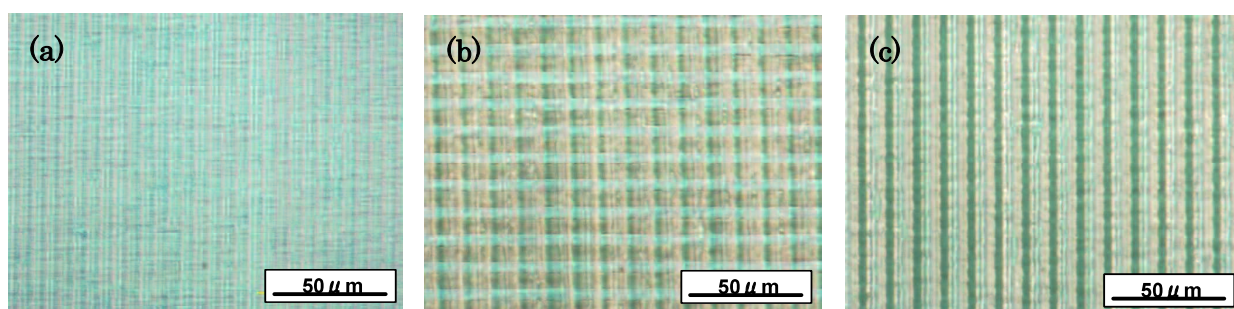


図 4.41 (a)MOVPE で成長した GaN テンプレートおよび(b)PSS のストライプ直行方向、(c)平行方向にストライプ状 SiO₂ マスクを形成した GaN テンプレートのノマルスキー像

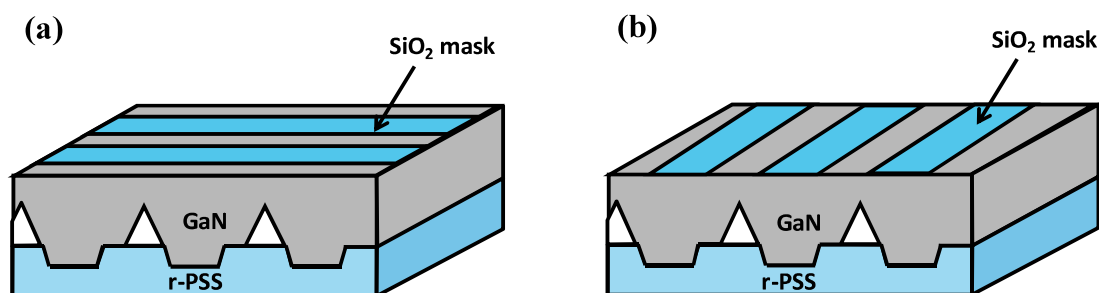


図 4.42 (a)*r*-PSS のストライプ直行方向、および(b)平行方向に SiO₂ マスクを形成した {11-22} GaN テンプレートのモデル図

この SiO_2 マスク付き GaN テンプレートを用いて、HVPE での成長を行った。HVPE 成長条件は、成長温度：1040°C、HCl 流量：0.8 slm、 NH_3 流量：8 slm で、成長時間は 15 min とした。成長後の試料のノマルスキー型微分干渉顕微鏡像を図 4.43 に示す。

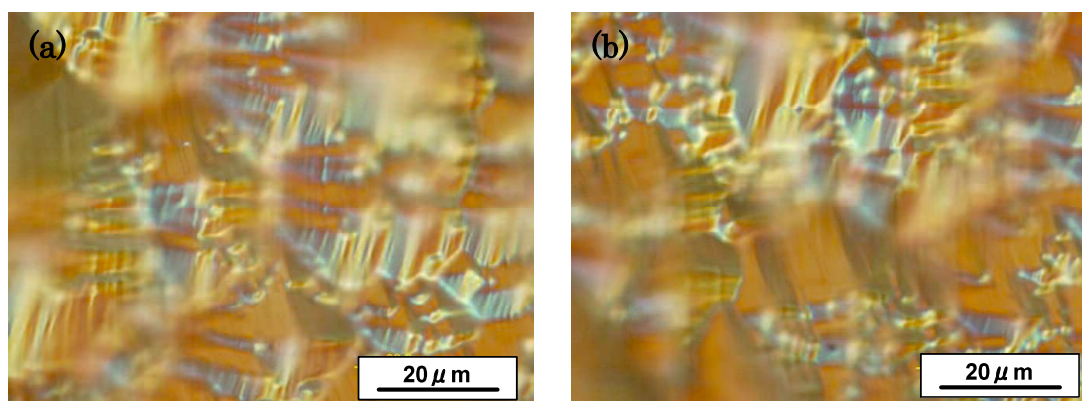


図 4.43 (a)ストライプ直行方向および(b)平行方向に SiO_2 マスクを付けたテンプレート上に HVPE にて成長した{11-22} GaN のノマルスキー像

得られた GaN の表面は様々なファセット面が現れて非常に荒れており、鏡面部分は基板全域において得られなかった。しかしながら、基板全体がこのように様々なファセットが出て成長しているため、局所的なヒロックの発生は観察されなかった。これは、更なる厚膜成長を行った際に、ヒロックが基板全体を覆った場合よりも平坦性が改善される可能性があることを示している。また、 SiO_2 ストライプマスクの形成方向による表面形状の違いは観察されなかった。

SiO_2 マスクがストライプ直行方向および平行方向のそれぞれの試料の SEM 観察および CL 測定を行った。SEM 像を図 4.44、図 4.45 に、CL 像および対応する SEM 像を図 4.46、図 4.47 に示す。

図 4.44(c)および図 4.45(c)から見て取れるように、 SiO_2 マスクを付けたテンプレート上に HVPE 成長した{11-22} GaN の表面は多くのファセットが現れ、非常に粗いものであった。断面観察結果からは、 SiO_2 を PSS のストライプに対して直行方向に付与した場合のほうが、比較的表面荒れが小さいことがわかった。また断面観察では、 SiO_2 マスクおよびその上部の一部でポイドが観察され（図 4.45(b)）、 SiO_2 マスクを用いることによる選択的横方向成長が起こっていることが示された。

CL 像からは、ストライプ直行方向に SiO_2 マスクを付与した場合のほうが転位密度が低減している様子が観察された。これは、マスクによって成長を m 軸方向に進行させ、 a 軸方向に伝播する転位を曲げたためだと考えられる。一方ストライプ平行方向に SiO_2 マスクを付与した場合には、図 4.45(b)に観察されるポイドより $-c$ 軸方向の成長が進行していないことが予想され、一部の転位はそのまま a 軸方向に伝播したため転位低減効果が小さかったのではないかと考えられる。

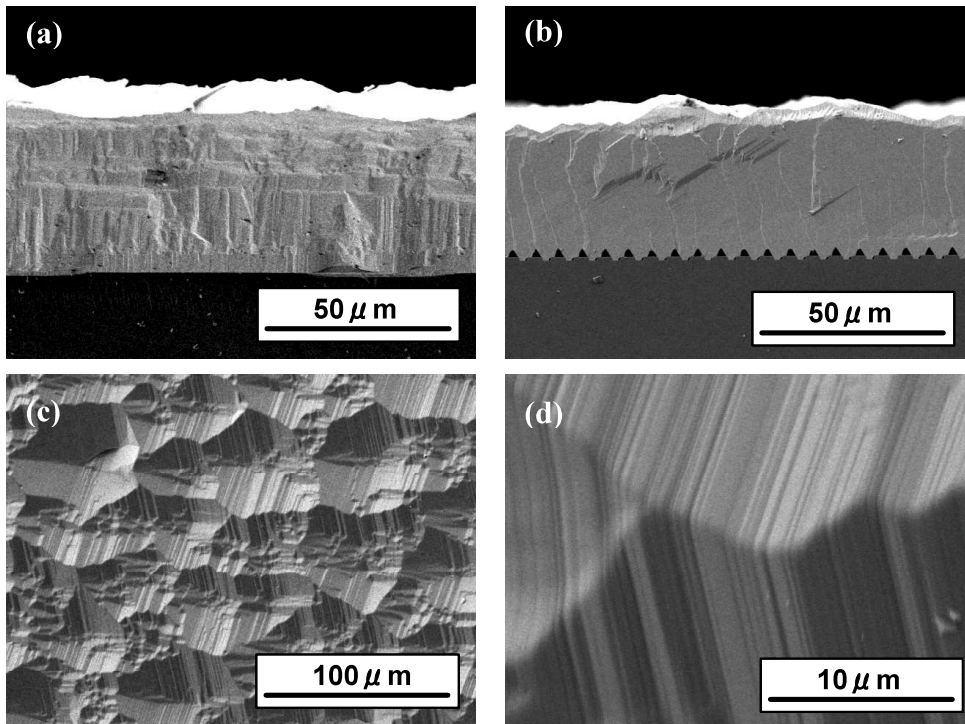


図 4.44 ストライプ直行方向に SiO_2 マスクを形成した試料の(a) SiO_2 マスクに対して直行、(b)平行方向の断面 SEM 像および(c)低倍率、(d)高倍率での表面 SEM 像

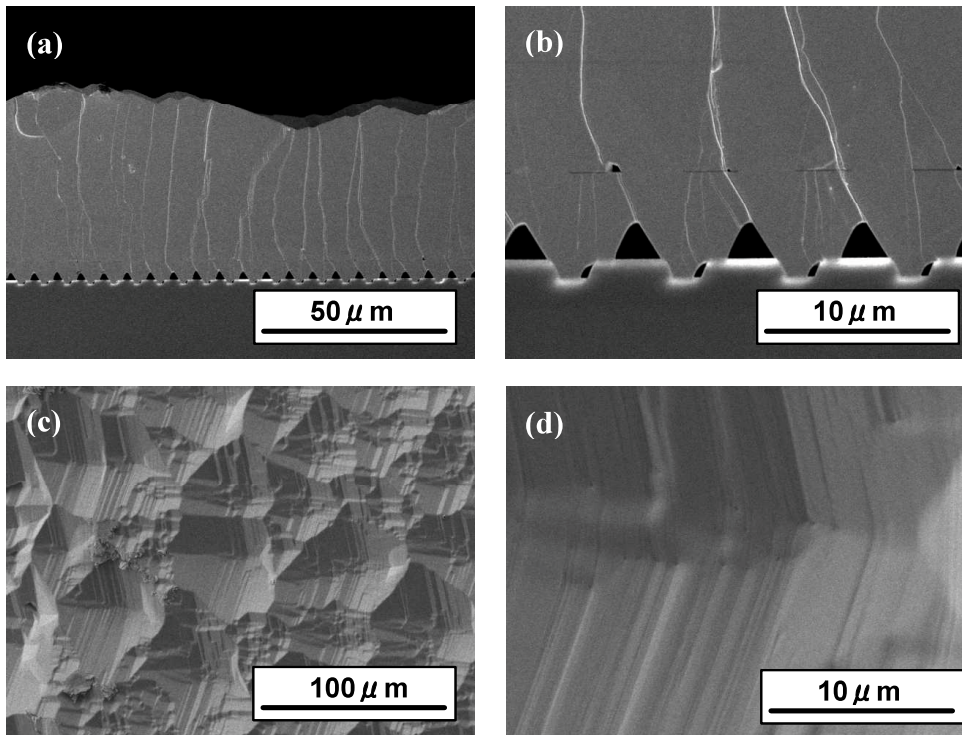


図 4.45 ストライプ平行方向に SiO_2 マスクを形成した試料の(a) SiO_2 マスクに対して直行、(b)平行方向の断面 SEM 像および(c)低倍率、(d)高倍率での表面 SEM 像

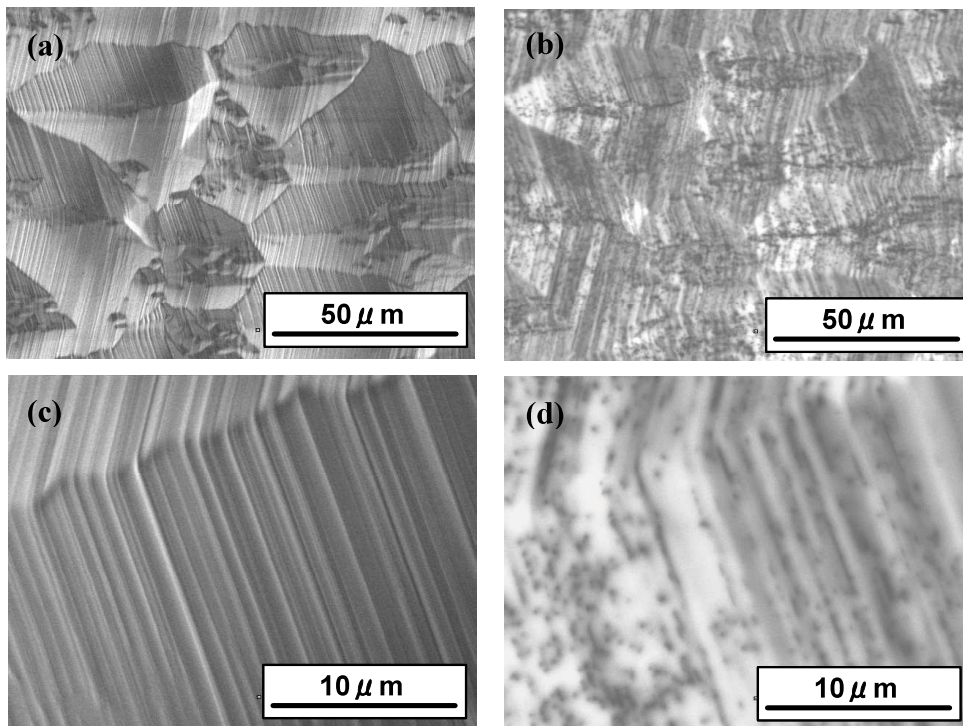


図 4.46 ストライプ直行方向に SiO_2 マスクを形成した試料の(a)低倍率での SEM 像、(b)CL 像および高倍率での(c)SEM 像、(d)CL 像

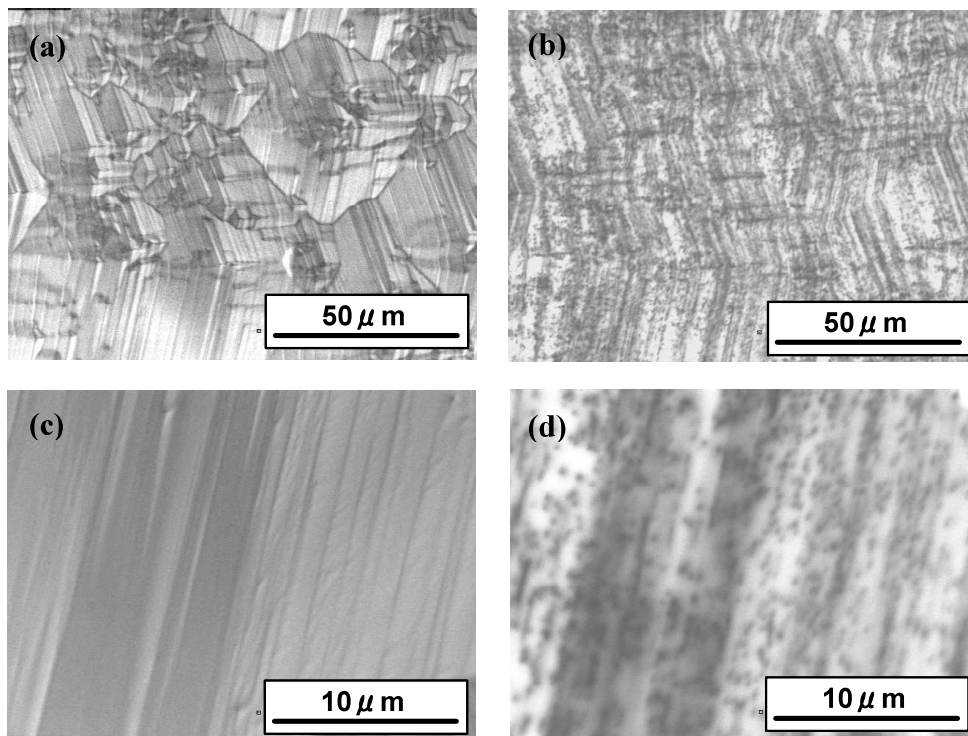


図 4.47 ストライプ平行方向に SiO_2 マスクを形成した試料の(a)低倍率での SEM 像、(b)CL 像および高倍率での(c)SEM 像、(d)CL 像

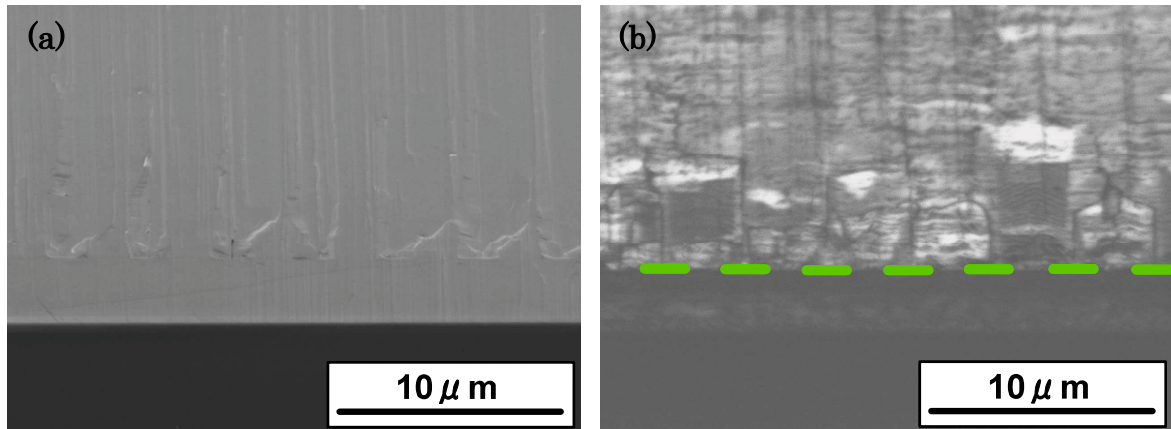


図 4.48 ストライプ直行方向に SiO₂ マスクを付けた試料の(a)断面 SEM 像および (b)断面 CL 像

図 4.48 にはストライプ直行方向に SiO₂ マスクを付与した試料の断面 SEM 像および CL 像を示す。図 4.47(b)に示した緑色のラインは SiO₂ マスクが付与されている箇所を示している。CL 像からは、横方向に多数のラインが観察され、横方向成長が起こっている様子が見られた。このような成長をしているため、転位密度が低減できたものと考えられる。

上記の結果より、SiO₂ マスク付きのテンプレートを用いることにより、転位密度を低減できる可能性があることがわかった。そこで、更なる厚膜成長を試みた。成長条件は成長温度：1100°C、HCl 流量：1.2 slm、NH₃ 流量：36 slm で、成長時間を 240 min とした。テンプレートには溝深さ 100 nm および 1 μm の *r*-PSS を用いた {11-22} GaN 上に SiO₂ マスクを形成したものをを用いた。SiO₂ マスクの形成方向は、転位密度がより低減できた点、図 4.39 に示したモデルに近い成長が行える点を考慮し、*r*-PSS のストライプに対して直行方向とした。成長後の基板写真を図 4.49、図 4.50 にそれぞれ示す。

図 4.49 に示すように、溝深さ 100 nm の *r*-PSS を用いた試料では、HVPE 成長後もサファイアと GaN 層との剥離が起きなかった。しかし裏面からの観察では部分的に色の異なる箇所が観察され、部分的な剥離は生じていると考えられる。またサファイアには多数の割れが生じていた。

一方、溝深さ 1 μm の *r*-PSS を用いた場合では、成長後に GaN 層とサファイアとが自発的に分離し、厚膜の自立 {11-22} GaN が得られた。また、GaN 層の割れも *m* 軸に直行方向に大きく 2 箇所入っているだけで、それ以外にクラックなどは観察されなかった。このように大面積で自立基板が得られたのは、SiO₂ マスクを用いたことによって GaN 層に掛かる応力のバランスが取れ、割れが防がれたためだと考えられる。また、GaN 層が割れないことで、GaN 層とサファイアとの界面にも基板全体で均一な応力が掛かり、サファイアが割れることなく GaN 層から分離したものと考えられる。

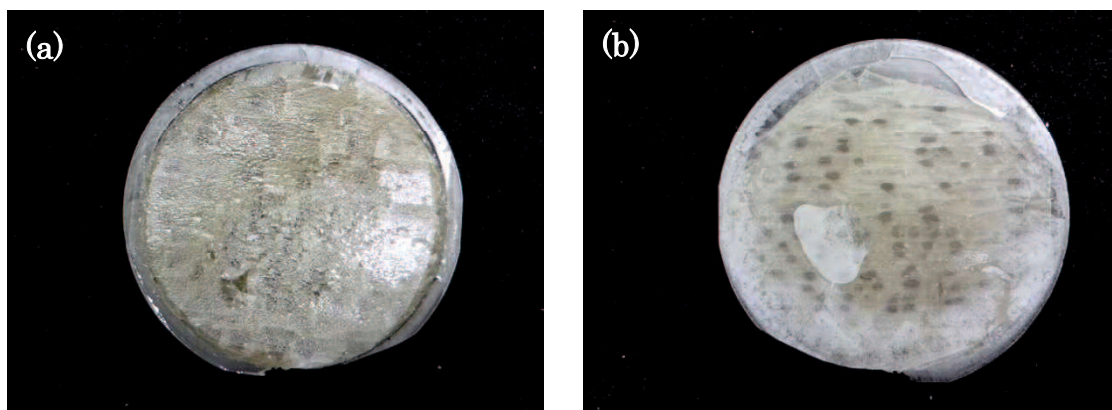


図 4.49 溝深さ 100 nm の *r*-PSS 上に作製した SiO₂ マスク付きテンプレートを用いて HVPE 成長した試料の(a)表面および(b)裏面写真

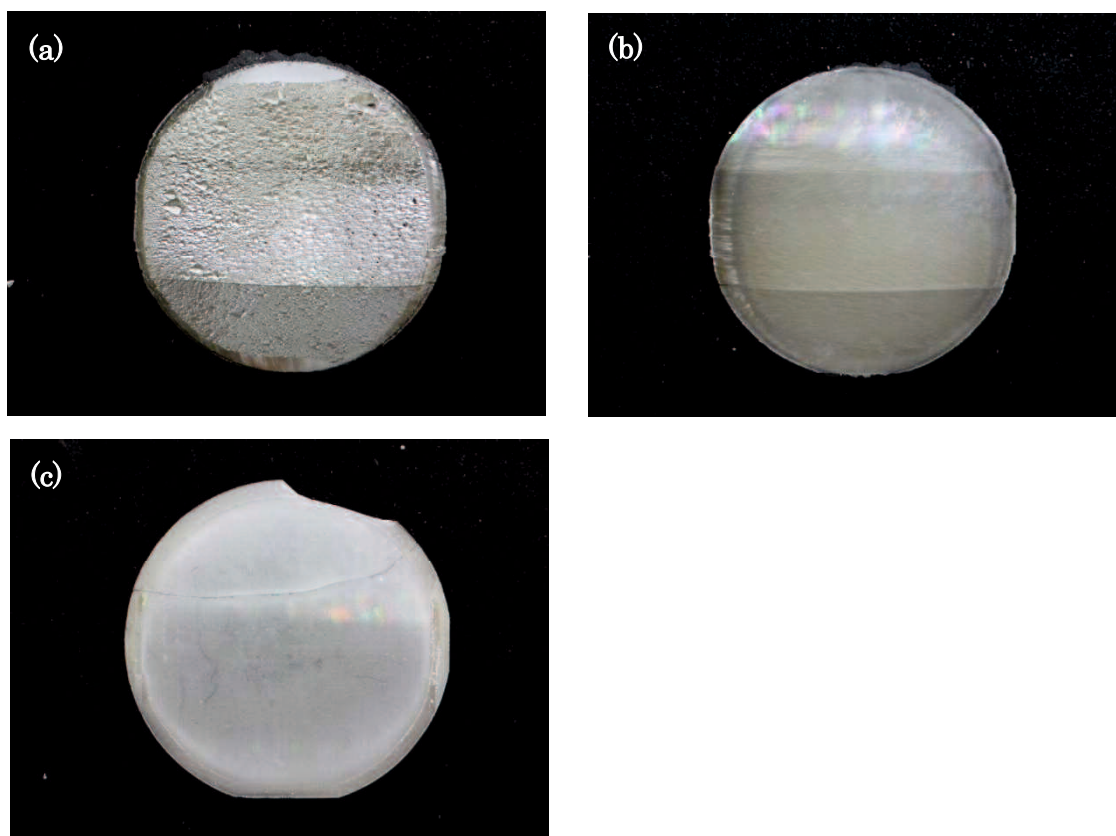


図 4.50 溝深さ 1 μ m の *r*-PSS 上に作製した SiO₂ マスク付きテンプレートを用いて HVPE 成長した試料の(a)表面、(b)裏面写真および(c)分離したサファイアの表面写真

得られた自立{11-22} GaN の分離面および、分離したサファイア表面の SEM 観察を行った。SEM 像を図 4.51 に示す。

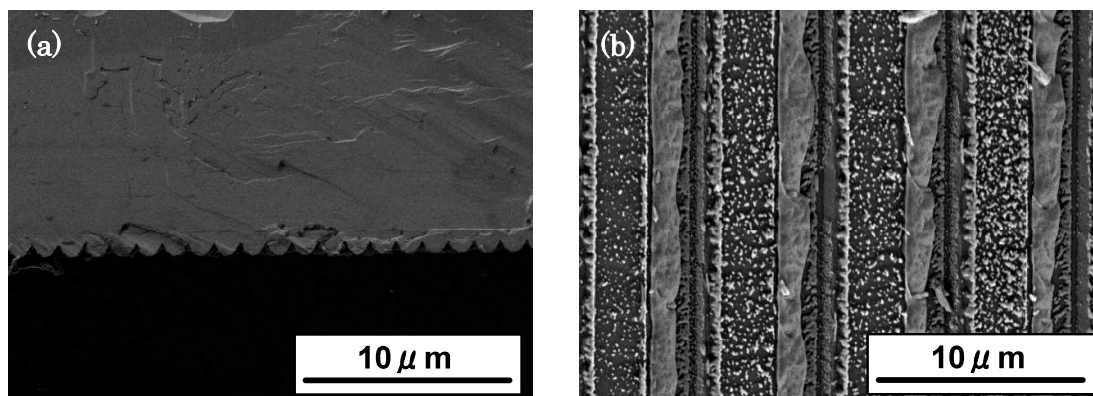


図 4.51 自立{11-22} GaN 基板の分離面の(a)断面 SEM 像および (b)分離したサファイア表面の鳥瞰 SEM 像

図 4.51(a)に示した自立 GaN の SEM 像からは、PSS を用いた成長に特徴的なファセット形状が観察された。また、サファイア表面の観察からは PSS の凹凸構造が観察された。これらの結果より分離は GaN 層とサファイアとの界面で生じていることがわかった。しかし、サファイア表面の観察からは結晶成長が生じている *c* 面側壁に GaN が一部残存していることが見て取れる。これは結晶成長領域においては GaN とサファイアとが強く結合していることを示している。しかしながら、この部分の結合力が小さいはずの溝深さ 100 nm の試料で基板全域での分離が生じなかったことを考えると、ある程度の GaN とサファイアとの結合がないとこのような分離が生じないものと推察される。

次いで、得られた試料の CL 観察を行った。溝深さ 100 nm および 1 μm の *r*-PSS を用いた試料の CL 観察結果を図 4.52、図 4.53 にそれぞれ示す。CL 観察は対応する SEM 像中の赤色四角で示した箇所について行った。CL 像からは、溝深さ 1 μm の *r*-PSS を用いて得られた自立 GaN の転位密度が著しく小さいことがわかった。図 4.53 (b)に示したのは比較的転位が多い箇所であるが、この箇所でも転位密度は $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ である。また、図 4.53(d)に示すような箇所では転位密度は 10^5 台であり、平均しても $3.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であった。図 4.54 に転位密度の変化を示す。

一方、溝深さ 100 nm の *r*-PSS を用いた試料では、比較的転位密度が大きかった。これは MOVPE で作製したテンプレートの表面が粗いため、HVPE で再成長した際に新たな転位が多数発生したものと考えられる。また、表面が粗かったために SiO₂ マスクのパターンがうまく形成されておらず、狙ったような成長が起こらなかった可能性も考えられる。

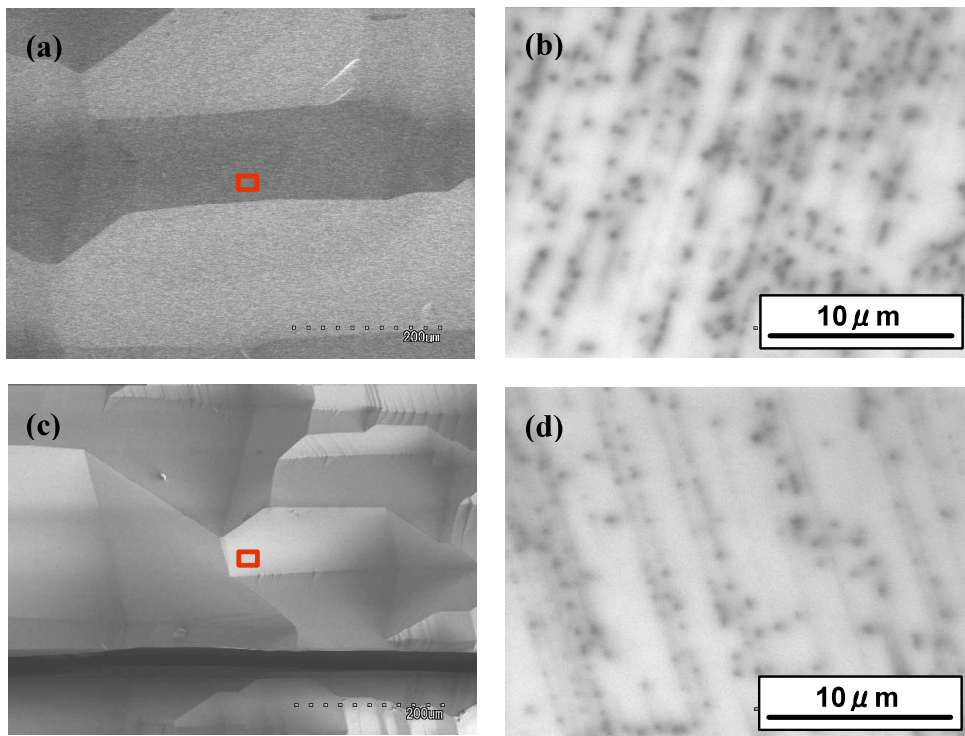


図 4.52 溝深さ 100 nm の *r*-PSS 上に作製した SiO₂ マスク付きテンプレートを用いて HVPE 成長した試料の(b), (d)CL 像および(a), (c)対応する SEM 像

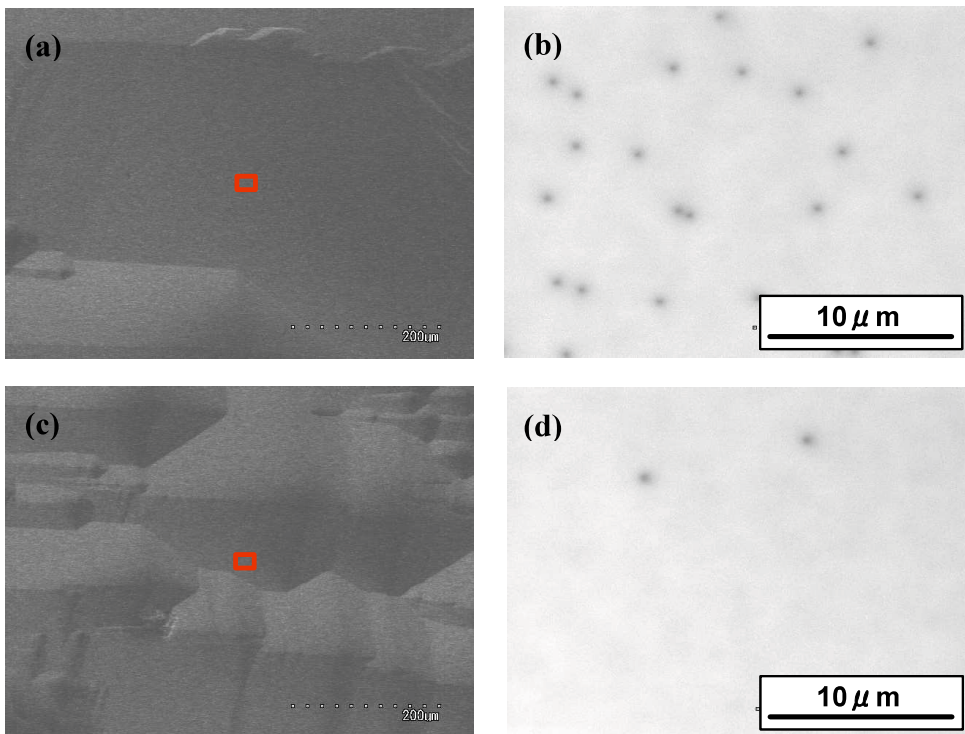


図 4.53 溝深さ 1 μm の *r*-PSS 上に作製した SiO₂ マスク付きテンプレートを用いて HVPE 成長した試料の(b), (d)CL 像および(a), (c)対応する SEM 像

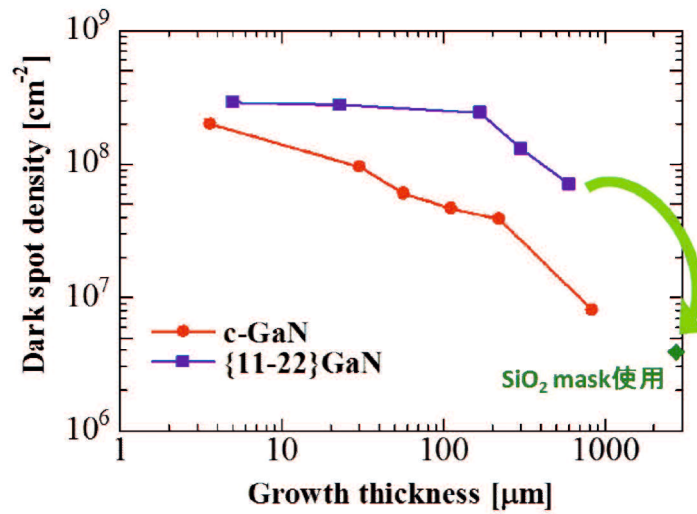


図 4.54 SiO₂ マスクを用いることによる転位密度低減効果

図 4.55 には溝深さ 1 μm の *r*-PSS を用いた試料の断面 SEM 像を示した。SEM 像より求めた膜厚はおよそ 2300 μm であり、SiO₂ マスクのない場合に比べて著しく成長速度が向上していた。これは SiO₂ マスクを用いたことでファセット成長を起し、成長速度が向上したものと考えられる。また断面 SEM 像より求めた表面凹凸形状の高さは 200 μm 程度であり、成長した膜厚の 1 割未満であった。この凹凸の高さは研磨工程におけるロス分となるので、なるべく少ないことが好ましい。図 4.23 に示したように SiO₂ マスクを用いずに同条件で成長した場合では、成長膜厚 2200 μm に対して凹凸の高さが 1600 μm であった。このように SiO₂ マスクの使用により大きく表面平坦性を改善することに成功した。

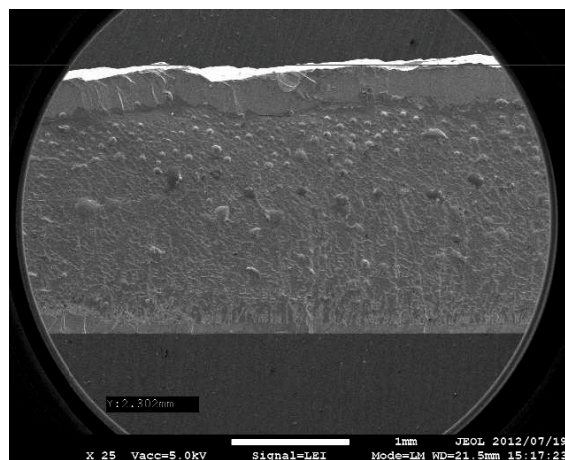


図 4.55 溝深さ 1 μm の *r*-PSS 上に作製した SiO₂ マスク付きテンプレートを用いた試料の断面 SEM 像

SiO₂ マスクを用いた場合の成長機構を明らかにする目的で、成長初期の観察を行った。なおこの検討では、簡易的に実験を行うために *m* 面サファイア上に成長した{11-22} GaN 上に SiO₂ マスクを形成したテンプレートを用いた。成長後の断面 SEM 像および断面 CL 像を図 4.56 に示す。断面 CL 像からは、開口部において MOVPE 成長層から多くの転位が伝播している様子や、その転位が HVPE 成長層にて横方向に伝播し隣接する結晶同士の会合部において対消滅している様子が観察される。図 4.57 には結晶成長と転位の伝播モデルを図に示した。SiO₂ マスクを形成したテンプレート上の HVPE 成長では、マスク開口部にて選択的な結晶成長が生じ、SiO₂ マスクを覆うように横方向成長が進行する。この際、開口部にてテンプレートより転位が伝播するが、成長が横方向に進行するのに応じて転位の伝播方向も横方向に曲げられる。横方向に伝播した転位は、結晶成長が進行し隣接する開口部より成長した結晶同士が会合する際に、会合部において対消滅を起こす。結果として、転位は会合に集中し、開口部直上には転位の少ない領域が得られる。本検討では成長時間が短いため、SiO₂ マスク形状に応じたファセット構造が観察されるが、更なる厚膜成長を行うことでこれらファセット同士は結合し、会合部に集中した転位も更に対消滅を起こすことで、極めて転位密度の小さい結晶が得られると考えられる。しかしながら、HVPE 成長、また SiO₂ マスクを用いた成長では多くの積層欠陥が発生することが他の面方位にて示されており、{11-22} GaN においても同様のことが起きていることが予想される。積層欠陥の評価および低減方法の検討が今後必要と考えられる。

また図 4.58 には SiO₂ マスクを用いることによるヒロック抑制のモデル図を示した。マスクのない場合と同様にヒロックの発生は生じるものの、SiO₂ マスクを用いた横方向成長によってヒロックが埋め込まれ、厚く成長させた場合にはヒロックの巨大化が抑制され平坦化が改善したのではないかと考えられる。またヒロックの起因となるインバージッドドメインが SiO₂ マスクによって覆われることもヒロック低減の理由として挙げられる。

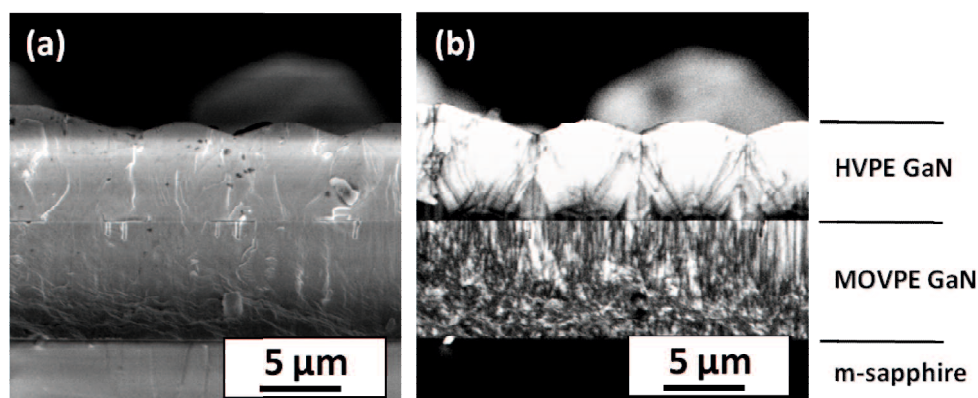


図 4.56 SiO₂ マスク付きテンプレートを用いた HVPE 成長初期段階の
(a)断面 SEM 像、および(b)断面 CL 像

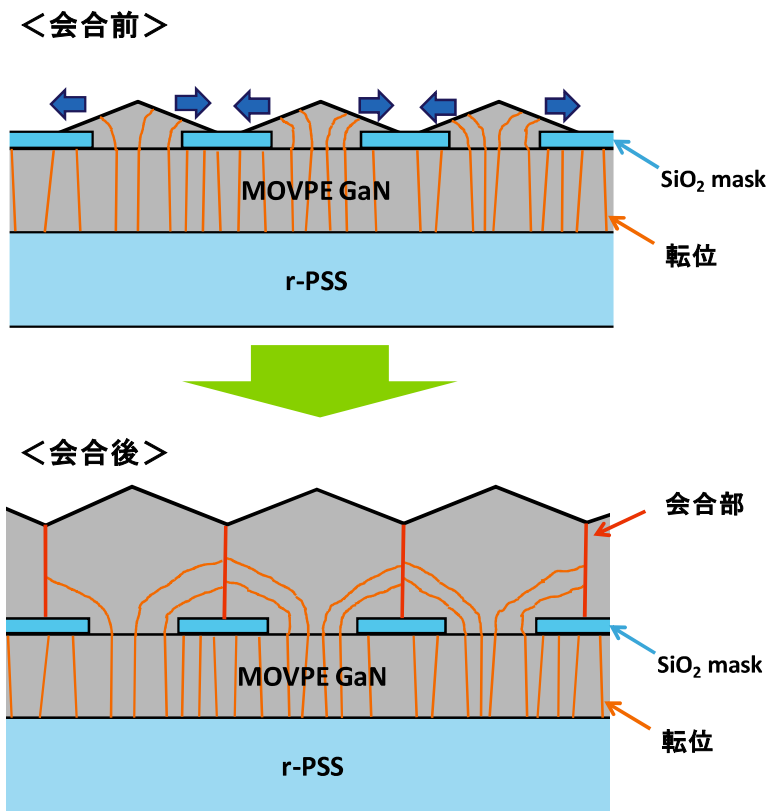


図 4.57 SiO₂ マスク付きテンプレートを用いた HVPE 成長の転位伝播モデル

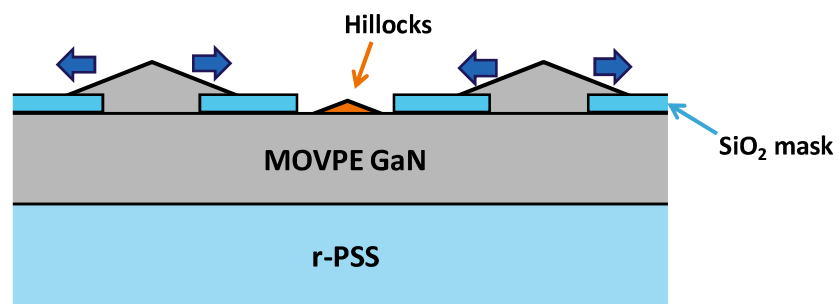


図 4.58 SiO₂ マスク付きテンプレートを用いた HVPE 成長のヒロック低減モデル

4.6 総括

本章ではHVPEによる*r*-PSS上{11-22} GaNの厚膜成長およびGaN層の分離に対する効果について検証した。MOVPEで作製した{11-22} GaNテンプレート上にHVPEにてGaNを成長させると、局所的にヒロックは発生するものの平坦に{11-22} GaNが成長することが分かった。しかしながら、厚くGaNを成長させるに伴ってヒロックが拡大し、最終的には基板の全域がヒロックで覆われ著しく表面平坦性が悪化してしまうことがわかった。HVPEにて成長した{11-22} GaNをエピタキシャル成長用の基板として用いるには研磨による平坦化が必要であるが、表面平坦性が悪いと研磨によるロスが多くなり効率的でない。

また厚膜成長による転位密度低減効果は*c*面GaNと比べて小さかった。これは、{11-22} GaNに含まれる転位同士が対消滅を起こす範囲が*c*面GaNに比べて小さいことや、転位の伝播方向がGaNの*a*軸に沿って転位のスイープ範囲が狭いことなどが影響していると考えられる。

また、*r*-PSSの使用がGaN層のサファイア基板からの分離に効果的であることがわかった。溝深さが浅いほど分離が生じやすく、GaNとサファイアとの接触面積が分離に大きく影響することがわかった。分離は試料によっては結晶成長終了後に自発的に生じたが、GaN層に割れが入るという課題が残った。

そこで横方向成長や応力緩和などの目的でSiO₂マスクを形成した{11-22} GaNテンプレートを用いたところ、転位密度が大きく低減し、転位密度 $3.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ の高品質な結晶を得ることができた。また{11-22}以外のファセット面を表面とするファセット成長をすることで局所的なヒロックの発生が抑えられ、SiO₂マスクがない場合に比べて表面平坦性を大きく改善することに成功した。これらはSiO₂マスクを用いて開口部からの横方向成長を起こした効果と考えられる。また、SiO₂マスクの使用はGaN層の分離に対しても効果的であり、2インチサイズの自立{11-22} GaNを得ることに成功した。

今後は積層欠陥の評価および低減手法の検討が必要である。また作製した自立{11-22} GaNからのエピタキシャル用基板作製、LEDデバイスの試作による効果の実証が必要と考えている。

第5章 結論

5.1 本論文の総括

本研究において得られた知見を総括すると以下の通りとなる。

(1) 溝深さの浅い r -PSS を用いた半極性{11-22} GaN の成長を提案し実証した。検討の結果、溝深さ 100 nm 程度を下限として、溝深さの浅い r -PSS 上へ選択成長が可能であった。また、成長選択性と結晶同士の会合を両立させるために、成長途中で温度を変える2段階成長を考え、平坦な{11-22} GaN 層を得ることに成功した。

(2) 溝深さの浅い r -PSS を用いることで半極性{11-22} GaN の転位密度を低減した。溝深さの異なる r -PSS 上に{11-22} GaN を成長することで、転位密度が溝深さに依存することを実証した。溝深さ 100 nm の r -PSS を用いた場合に $1.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ と最も転位密度が低く、従来の半分以下にまで転位密度を低減することに成功した。

(3) 転位ブロッキング技術を用いることで、{11-22} GaN の転位密度を低減した。成長温度により結晶形状をコントロールし、転位ブロッキング成長法を実施することにより転位密度の低減を実証した。さらに転位ブロッキング技術では結晶会合部にて積層欠陥の伝播も効率的にブロックできることがわかった。また AlGaIn 層を成長モニター層として用いることで、転位ブロッキング成長の様子を観察し、結晶形状と転位密度との関係を明らかにした。

(4) HVPE 法にて r -PSS 上{11-22} GaN の厚膜成長を行った結果、成長界面にてヒロックが発生し、表面が著しく荒れることがわかった。また{11-22} GaN では c 面 GaN に比べて転位の対消滅が起りにくく、厚膜成長による転位密度の低減効果が小さいことがわかった。

(5) r -PSS の使用は、HVPE にて厚く成長した GaN 層とサファイア基板との分離に効果的であることを実証した。 r -PSS 上{11-22} GaN を HVPE にて厚く成長したところ、成長終了後の冷却過程において GaN とサファイアとの自発分離が起き、PSS の使用が分離に効果的であるとわかった。また溝深さの異なる r -PSS を用いて検証したところ、溝深さの浅い r -PSS を用いた場合に分離が起きやすく、GaN とサファイアとの接触面積が分離のしやすさに影響していることがわかった。

(6) ストライプ状の SiO_2 マスクを形成した{11-22} GaN テンプレートを用いることで、HVPE にて成長した GaN の転位密度を大きく低減し、また表面平坦性を改善した。これは SiO_2 マスクによって横方向成長が起き、転位同士がループを形成し転位密度が低減したと考えられる。また横方向成長することで{11-22}面とは異なるファセット面成長がおき、局所的なヒロックの発生が抑制できたと考えられる。また SiO_2 マスクの使用は GaN 層の分離にも効果的であり、結晶成長終了後の冷却過程において GaN とサファイアとの自発分離が起き、2インチサイズの自立{11-22} GaN を得ることに成功した。

5.2 今後の課題と展望

本研究で得られた知見をもとに、今後の課題と展望を以下に述べる。

本研究では転位密度の低い、大口径の自立{11-22} GaN 結晶を作製することに成功した。しかしながら GaN 層にはクラックが入る場合もあり、安定して大口径の GaN 結晶を作製するにはクラックを抑制する方法を見出すひつようがある。また GaN 層とサブファイアとの分離に関しても、本研究では成長後の冷却過程において自発的に起きたものであり、コントロールして行ったものではない。より安定して分離を起こすには、分離機構の解明や冷却工程の条件最適化など多くの追試が必要であると考えられる。またそうした課題をクリアし、安定して大口径の自立{11-22} GaN が得られるようになった後には、研磨による{11-22} GaN 基板の作製、{11-22} GaN 基板を用いた LED デバイス作製を行う必要がある。また本研究にて転位密度は大きく低減することに成功したが、積層欠陥の評価は行えておらず、積層欠陥の評価および低減方法の検討が必要であると考えられる。他の PSS 上に成長した非極性面 GaN においては、 $-c$ 軸方向に成長した領域に多数の積層欠陥が入ることがわかっており、{11-22}GaN でも同様の現象が生じている可能性がある。積層欠陥の低減方法としては、本研究にて提案した転位ブロッキング法が挙げられる。本研究では転位ブロッキング法と HVPE 成長との併用は行っておらず、転位ブロッキング法にて作製した GaN テンプレートを HVPE 成長に用いることでより積層欠陥の少ない結晶が作製できると考えられる。

目標とする緑色領域にて高効率で発光する LED 作製にはまだ多くの課題が残されている。しかしながら、これまでバルク GaN からの切り出し以外の方法にて、本研究で得られたほどに転位密度の低い{11-22} GaN を作製した事例はない。また 2 インチサイズでの自立{11-22} GaN 基板を作製した事例もない。すなわち、本研究の結果は、世界で初めて高品質と大口径との両方を満足した{11-22} GaN を作製した事例であり、今後の半極性面 GaN を用いたデバイス作製に向けた大きな前進である。

高効率の LED デバイス作製には、縦構造の設計や各層の成長条件の最適化など多くの検討が必要となる。しかしながら、これまで半極性面 GaN 上 LED は高い転位密度のため低い発光効率しか実現できておらず、前述の検討が行えるレベルになかった。またバルク GaN からの切り出しによる GaN 基板もコストやサイズの点から、潤沢に使用できる環境にはなく、デバイス開発はあまり進んでいるとは言えない現状である。本研究にて提案した高品質かつ大口径な自立{11-22} GaN はそうした課題をクリアし、{11-22} GaN を用いたデバイスの研究開発を加速できるものと考えられる。

また本研究で得た知見は、{11-22} GaN に限らず、他の面方位の GaN についても適用可能であるため、非極性面 GaN の分野全体に対して研究を促進することができる。

本研究にて得られた知見は高効率な緑色 LED の実現にとって非常に意義があり、将来の高効率緑色 LED の実現および更なる LED の普及、用途拡大に寄与するものである。

参考文献

- [1] N. Holonyack, Jr, and S. F. Bevacqua. *Appl. Phys. Lett.* **1** (1962) 82
- [2] 高橋清 : ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス (森北出版株式会社 : 2006 年)
- [3] S. Strite, and Morkoc. *J. Vac. Sci. Technol.* **B10** (1992) 1237
- [4] M. P. Maruska, and J. J. Tietjen. *Appl. Phys. Lett.* **15** (1969) 327
- [5] J. I. Pnkove, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser. *RCA Rev.* **32** (1971) 383
- [6] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda. *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 353
- [7] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L2112
- [8] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L139
- [9] I. Akasaki, H. Amano, K. Itoh, N. Koide, and K. Manabe. *Inst. Phys. Conf. Ser.* **129** (1992) 851
- [10] 中村修二, 電子情報通信学会技術研究報告 **OPE96-144** (1997) 31
- [11] Y. Narukawa, M. Sano, M. Ichikawa, S. Minato, T. Akamoto, T. Yamada, and T. Mukai. *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) L963
- [12] S. Yamamoto, Y. Zhao, C. C. Pan, R. B. Chung, K. Fujito, J. Sonoda, S. P. DenBaars, and S. Nakamura. *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 122102
- [13] J. S. Im, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz, and A. Hangleiter. *Phys. Rev. B* **57** (1998) R9435
- [14] T. Kuroda, and A. Takeuchi. *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 3071
- [15] J. Piprek. *Phys. Status Solidi A* **207** (2010) 2217
- [16] Y. C. Shen, G. O Mueller, S. Watanabe, N. F. Gardner, A. Munkholm, and M. R. Krames. *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 141101
- [17] S. H. Park. *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 9904
- [18] D. Iide, K. Nagata, T. Makino, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, A. Bandoh, and T. Udagawa. *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 075601
- [19] M. R. Krames, M. O. Holcomb, G. E. Hofler, C. C. Coman, E. I. Chen, I. H. Tan, P. Grillo. N. F. Gardner, H. C. Chui, J. W. Huang, S. A. Stockman, F. A. Kish, M. G. Craford, T. S. Tan, C. P. Kocot, M. Hueschen, J. Posselt, B. Loh, G. Sasser, and D. Collins. *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 2365
- [20] M. Araki, N. Mochimizo, K. Hoshino, and K. Tadatomo. *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 555
- [21] P. de Mierry, N. Kriouche, N. Nemoz, and G. Nataf. *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 191903
- [22] K. Tadatomo, and N. Okada. *Proc. of SPIE.* **7954** (2011) 795416-1
- [23] M. Funato, M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Nakamura, T. Kosugi, M. Takahashi, and T. Mukai. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) L659
- [24] N. Okada, K. Uchida, S. Miyoshi, and K. Tadatomo, *Phys. Status Solidi A* **209** (2012) 469

- [25] 赤碕勇 : III 族窒化物半導体 (培風館 : 1999 年)
- [26] D. L. Smith, and C. Mailhot. *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 2717
- [27] T. Takeuchi, S. Sota, H. Sakai, H. Amano, I. Akasaki, Y. Kaneko, S. Nakagawa, Y. Yamaoka, and N. Yamada. *J. Cryst. Growth.* **189** (1998) 616
- [28] Y. Kawakami, M. Funato, Sz. Fijito, Sg. Fijita, Y. Yamada, and Y. Masumoto. *Phys. Rev. B* **50** (1994) 14655
- [29] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood and C. A. Burrus. *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 2173
- [30] 技術情報協会 : 化合物半導体の最新技術大全集 (2007 年)
- [31] T. Yokogawa, R. Kato, A. Inoue, and A. Yamada. *Panasonic Technical Journal* **58** (2012) 13
- [32] S. Ploch, T. Wernicke, M. Frentrup, M. Pristovsek, M. Weyers, and M. Kneissl. *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 202102
- [33] T. Wernicke, L. Schade, C. Netzel, J. Rass, V. Hoffmann, S. Ploch, A. Knauer, M. Weyers, U. Schwarz, and M. Kneissl. *Semicond. Sci. Technol.* **27** (2012) 024014
- [34] Y. Zhao, Q. Yan, C. Y. Huang, S. C. Huang, P. S. Hsu, S. Tanaka, C. C. Pan, Y. Kawaguchi, K. Fujito, C. G. VandeWalle, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and D. Feezell. *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 201108
- [35] Y. Zhao, S. Tanaka, C. C. Pan, K. Fujito, D. Feezell, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura. *Appl. Phys. Express* **4** (2011) 082104
- [36] Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, and T. Mukai. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** (2010) 354002
- [37] J. Edmond, A. Abare, M. Bergman, J. Bharathan, K. L. Bunker, D. Emerson, K. Haverem, J. Ibbetson, M. Leung, P. Russel, and D. Slater. *J. Cryst. Growth* **272** (2004) 242
- [38] T. Mukai and S. Nakamura. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 5735
- [39] A. Tyagi, H. Zhong, N. N. Fellows, M. Iza, J. S. Speck, S. P. Denbaars, and S. Nakamura. *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) L129
- [40] Y. Narukawa, M. Sano, T. Sakamoto, T. Yamada, and T. Mukai. *Phys. Status Solidi A* **205** (2008) 1081
- [41] H. Sato, R. B. Chung, H. Hirasawa, N. Fellows, H. Masui, F. Wu, M. Saito, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura. *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 221110
- [42] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura. *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 2822
- [43] A. Hangleiter, F. Hitzel, C. Netzel, D. Fuhrmann, U. Rossow, G. Ade, and P. Hinze. *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 127402
- [44] S. Tomiya, Y. Kanitani, S. Tanaka, T. Ohkubo, and K. Hono. *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 181904

- [45] M. Funato, A. Kaneta, Y. Kawakami, Y. Enya, K. Nishizuka, M. Ueno, and T. Nakamura. *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 021002
- [46] T. J. Baker, B. A. Haskell, F. Wu, P. T. Fini, J. S. Speck and S. Nakamura. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L920
- [47] T. J. Baker, B. A. Haskell, F. Wu, J. S. Speck and S. Nakamura. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) L154
- [48] M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck and S. P. DenBaars. *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 469
- [49] M. D. Craven, F. Wu, A. Chakraborty, B. Imer, U. K. Mishra, S. P. DenBaars and J. S. Speck. *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1281
- [50] B. Imer, F. Wu, M. D. Craven, J. S. Speck and S. P. DenBaars. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 8644
- [51] M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars. *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 1201
- [52] S. Lee, J. Jang, K. H. Lee, J. H. Hwang, J. Jeong, and O. Nam. *Phys. Status Solidi A* **209** (2012) 1526
- [53] B. Lacroix, M. P. Chauvat, P. Ruterana, G. Nataf, and P. de Mierry. *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 121916
- [54] A. Kurisu, K. Murakami, Y. Abe, N. Okada, and K. Tadamoto, *Phys. Status Solidi C* **7** (2010) 2059
- [55] H. C. Hsu, Y. K. Su, S. J. Huang, Y. J. Wang, C. Y. Wu, and M. C. Chou, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010) 04DH05
- [56] B. A. Haskell, T. J. Baker, M. B. McLaurin, F. Wu, P. T. Fini, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and S. Nakamura. *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 111917
- [57] K. Tadamoto, H. Okagawa, Y. Ohuchi, T. Tsunekawa, Y. Imada, M. Kato, and T. Taguchi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) L583
- [58] K. Hoshino, T. Murata, M. Araki, and K. Tadamoto. *Phys. Stat. Sol. C* **5** (2008) 3060
- [59] N. Okada, Y. Kawashima, and K. Tadamoto. *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 111101
- [60] N. Okada, H. Oshita, A. Kurisu, and K. Tadamoto. *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 035602
- [61] Y. Honda, Y. Kawaguchi, Y. Ohtake, S. Tanaka, M. Yamaguchi and N. Sawaki. *J. Cryst. Growth* **230** (2001) 346
- [62] Y. Honda, N. Kameshiro, M. Yamaguchi and N. Sawaki. *J. Cryst. Growth* **242** (2002) 82
- [63] T. Tanikawa, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki. *Phys. Stat. Sol. (c)* **5** (2008) 2966
- [64] T. Tanikawa, D. Rudolph, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki. *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 4999

- [65] P. de Mierry, N. Kriouche, M. Nemoz, G. Nataf, Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 191903
- [66] S. Schwaiger, S. Metzner, T. Wunderer, I. Argut, J. Thalmair, F. Lipski, M. Wieneke, J. Blasing, F. Bertram, J. Zweck, A. Krost, J. Christen, and F. Scholz. Phys. Stat. Sol. B **248** (2011) 588
- [67] M. K. Kelly, R. P. Vaudo, V. M. Phanse, L. Goërgens, O. Ambacher, and M. Stutzmann. Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L217
- [68] D. W. Jeon, S. J. Lee, T. Jeong, J. H. Baek, J. W. Park, L. W. Jang, M. Kim, I. H. Lee, and J. W. Ju. J. Cryst. Growth **338** (2012) 134
- [69] S. C. Cruz, S. Keller, T. E. Mates, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars. J. Cryst. Growth **311** (2009) 3817
- [70] C. B. Soh, S. J. Chua, J. F. Lim, D. Z. Chi, S. Tripathy, and W. Liu. J. Appl. Phys. **96** (2004) 1341
- [71] S.K. Mathis, A. E. Romanov, L. F. Chen, G. E. Beltz, W. Pompe, and J. S. Speck. J. Cryst. Growth **231** (2001) 371
- [72] J. S. Speck, M. A. Brewer, G. Beltz, A. E. Romanov, and W. Pompe. J. Appl. Phys. **80** (1996) 3808
- [73] Y. Han, M. Caliebe, M. Kappers, F. Scholz, M. Pristovsek, and C. Humphreys. J. Cryst. Growth **415** (2015) 170
- [74] Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, H. Sunakawa, K. Kobayashi, T. Ichihashi, and A. Usui. Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L1

謝辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、終止に渡り丁寧なご指導とご助言を賜り、また大変素晴らしい研究環境を与えてくださった山口大学大学院理工学研究科教授 只友一行先生に謹んで感謝の意を表します。

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、終止に渡り丁寧なご指導とご助言を賜りました山口大学大学院理工学研究科助教 岡田成仁先生に謹んで感謝の意を表します。

本論文をご審査頂き、適切なお指導とご鞭撻を賜りました山口大学大学院理工学研究科教授 小松隆一先生、山田陽一先生、横川俊哉先生に深く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、終始親切なご指導とご助言を賜りました山口大学大学院理工学研究科助教 山根啓輔先生（現・豊橋技術科学大学電気電子情報系助教）に深く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、適切なお助言や有益な多くのご意見を賜りました山口大学工学部電気電子工学科技術専門職員の河本直哉先生に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、多くのご協力やご助言を賜りました学術研究員の井本良氏、中村和也氏、幸康一郎氏、株式会社トクヤマの橋本健宏氏に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、研究のサポートをして頂いた秘書の上田法子氏に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、多くのご意見を賜りました山口県産業技術センターの関係者の皆様、山口大学大学研究推進機構の皆様に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、共に研究に励み多くのご協力とご助言を賜りました山口大学大学院理工学研究科只友研究室の学生諸氏および卒業生諸氏に心から感謝致します。

社会人学生として本研究の遂行および本論文の作成を進めることができましたのも、株式会社トクヤマの関係者皆様の深いご理解とご支援を賜りましたお陰です。ここに深く感謝申し上げます。

最後に、本研究は家族や友人の理解と支えがあつて遂行できましたことを付記し感謝の意を表します。

研究業績

発表論文

- (1) H. Furuya, N. Okada, and K. Tadamoto;
“Growth of {11-22} GaN on shallowly etched *r*-plane patterned sapphire substrates”,
Physica Status Solidi (c), 9, No. 3-4, 568-571 (2012).
- (2) K. Yamane, M. Ueno, H. Furuya, N. Okada, K. Tadamoto;
“Successful natural stress-induced separation of hydride vapor phase epitaxy-grown GaN layers on sapphire substrates”,
Journal of Crystal Growth, 358, 1-4 (2012).
- (3) K. Yamane, M. Ueno, K. Uchida, H. Furuya, N. Okada, and K. Tadamoto;
“Reduction in Dislocation Density of Semipolar GaN Layers on Patterned Sapphire Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy”,
Applied Physics Express, 5, 095503 (2012).
- (4) H. Furuya, K. Yamane, N. Okada, and K. Tadamoto;
“Self-separated large freestanding semipolar {11-22} GaN films using *r*-plane patterned sapphire substrates”,
Japanese Journal of Applied Physics, 52, 08JA09 (2013).
- (5) K. Yamane, N. Okada, H. Furuya, K. Tadamoto;
“Semipolar GaN growth on patterned sapphire substrates by hydride vapor phase epitaxy”,
Proceedings SPIE, 8625, 862503-1 (2013).
- (6) K. Yamane, Y. Hashimoto, H. Furuya, T. Inagaki, N. Okada, and K. Tadamoto;
“Fabrication of freestanding {20-21} GaN substrates by HVPE using SiO₂ masked GaN templates”,
Physica Status Solidi (c), 11, No. 3-4, 401-404 (2014).
- (7) Y. Hashimoto, H. Furuya, M. Ueno, K. Yamane, N. Okada and K. Tadamoto;
“Epitaxial lateral overgrowth of thick semipolar {11-22} GaN by hydride vapor phase epitaxy”,
Physica Status Solidi (c), 11, No. 3-4, 549–552 (2014).

- (8) H. Furuya, Y. Hashimoto, K. Yamane, N. Okada, and K. Tadatomo;
“Characterization of {11-22} GaN grown using two-step growth technique on shallowly etched *r*-plane patterned sapphire substrates”
Journal of Crystal Growth, 391, 41-45 (2014).

国際発表会議

- (1) H. Furuya, N. Okada, and K. Tadatomo;
“Growth and reduction of dislocation density of {11-22} GaN on shallow etched *r*-plane patterned sapphire substrates”,
The 9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9), B6.5, SECC, Glasgow, UK, July 2009.
- (2) K. Yamane, M. Ueno, H. Furuya, N. Okada, and K. Tadatomo;
“Behavior of Hydride Vapor Phase Epitaxy-Grown GaN Layers on Sapphire Substrates in Successful Natural Stress-Induced Separation”,
39th International Symposium on Compound Semiconductors, Mo-P.10, University of California, California, USA, August 2012.
- (3) K. Yamane, M. Ueno, K. Uchida, H. Furuya, N. Okada, and K. Tadatomo;
“Hydride Vapor Phase Epitaxy of Semipolar GaN on Patterned Sapphire Substrates”,
International Workshop on Nitride Semiconductors 2012 (IWN2012), MoP-GR-49, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, October 2012.
- (4) H. Furuya, K. Yamane, N. Okada, and K. Tadatomo;
“Fabrication of large freestanding semipolar {11-22} GaN films using *r*-plane patterned sapphire substrates”,
International Workshop on Nitride Semiconductors 2012 (IWN2012), TuP-GR-52, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, October 2012.
- (5) N. Okada, H. Furuya, Y. Hashimoto, K. Yamane, and K. Tadatomo,
“Hydride vapor phase epitaxy of semipolar GaN using GaN templates grown on patterned sapphire substrates”,
E-MRS 2013 SPRING MEETING, L P1-1, Congress Center - Strasbourg, Strasbourg, France, May 2013.

(6) Y. Hashimoto, H. Furuya, M. Ueno, K. Yamane, N. Okada, and K. Tadamoto;
“Improvement in semipolar {11-22} GaN grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy”,
10th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-10), AP3.06, Gayload
National Hotel and Convention Center, Washington DC Metropolitan Area, USA, August
2013.

(7) Y. Hashimoto, H. Furuya, M. Ueno, M. Koyama, K. Yamane, N. Okada, K. Tadamoto;
“Improvement in semipolar GaN substrate grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy”,
JSAP-OSA Joint Symposia 2013, 16p-PM1-7, Doshisha University, Kyoto, Japan,
September 2013.

国内学会発表

- (1) 古家大士, 岡田成仁, 只友一行 ;
“サファイア基板の浅いエッチングによる GaN の選択成長”
平成 22 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 15p-C-11, 長崎大学, 長崎県
(2010 年 9 月)
- (2) 古家 大士, 岡田 成仁, 只友 一行 ;
“浅い溝を有した r 面サファイア加工基板上{11-22}GaN の成長および低転位密度
化”
平成 22 年春季第 58 回応用物理学会関係連合学術講演会, 26a-BY-6, 神奈川工科大
学, 神奈川県 (2011 年 3 月)
- (3) 山根啓輔, 高見成希, 古家大士, 岡田成仁, 只友一行 ;
“ n 面サファイア加工基板上{10-11}GaN のハイドライド気相成長”
平成 23 年秋季第 72 回応用物理学会関係連合学術講演会, 30p-ZF-1, 山形大学,
山形県 (2011 年 8 月)
- (4) 山根啓輔, 高見成希, 古家大士, 岡田成仁, 只友一行 ;
“ハイドライド気相成長したサファイア加工基板上{10-11}GaN の結晶性評価”
結晶分科会 2011 年年末講演会, 講演番号 1, 学習院大学, 東京都 (2011 年 12 月)

- (5) 山根啓輔, 上野元久, 古家大士, 岡田成仁, 只友一行 ;
“ハイドライド気相成長した GaN の熱応力を利用した自発分離”
平成 24 年秋季第 59 回応用物理学会関係連合学術講演会, 16a-DP-8, 早稲田大学,
東京都 (2012 年 3 月)
- (6) 古家大士, 岡田成仁, 只友一行 ;
“*r* 面サファイア加工基板上 {11-22} GaN 成長における転位ブロッキング”
平成 24 年春季第 59 回応用物理学会関係連合学術講演会, 15p-F11-6, 早稲田大学,
東京都 (2012 年 3 月)
- (7) 岡田成仁, 上野元久, 内田健充, 大下弘康, 高見成希, 古家大士, 山根啓輔,
只友一行 ;
“ハイドライド気相成長による非極性面 GaN の低転位化”
平成 24 年秋季第 59 回応用物理学会関係連合学術講演会, 18a-F12-2, 早稲田大学,
東京都 (2012 年 3 月)
- (8) 山根啓輔, 上野元久, 内田健充, 大下弘康, 高見成希, 古家大士, 岡田成仁,
只友一行 ;
“サファイア加工基板上非極性面 GaN 厚膜のハイドライド気相成長”
第 4 回窒化物半導体結晶成長講演会,, SA-4, 東京大学, 東京都 (2012 年 4 月)
- (9) 古家大士, 山根啓輔, 岡田成仁, 只友一行 ;
“HVPE 成長した *r* 面サファイア加工基板上{11-22} GaN”
平成 24 年応用物理学会中国四国支部若手半導体研究会, Su-P11, 山口大学, 山口県
(2012 年 7 月)
- (10) 岡田成仁, 上野元久, 内田健充, 古家大士, 山根啓輔, 只友一行 ;
“ハイドライド気相成長による非極性面 GaN の低転位化メカニズム”
平成 24 年秋季第 73 回応用物理学会関係連合学術講演会, 12p-H9-8, 愛媛大学,
愛媛県 (2012 年 9 月)
- (11) 古家大士, 山根啓輔, 岡田成仁, 只友一行 ;
“*r* 面サファイア加工基板を用いた大面積自立{11-22}GaN の作製”
平成 24 年秋季第 73 回応用物理学会関係連合学術講演会, 13p-H9-5, 愛媛大学,
愛媛県 (2012 年 9 月)

- (12) 上野元久, 石川明, 古家大士, 山根啓輔, 岡田成仁, 只友一行 ;
“ハイドライド気相成長法による GaN の選択横方向成長”
平成 24 年秋季第 73 回応用物理学会関係連合学術講演会, 13p-H9-6, 愛媛大学,
愛媛県 (2012 年 9 月)
- (13) 橋本健宏, 古家大士, 上野元久, 山根啓輔, 岡田成仁, 只友一行 ;
ストライプ状 SiO₂ マスクを用いた大口径半極性面 GaN の高品質化
平成 25 年春季第 60 回応用物理学会関係連合学術講演会, 28a-G21-4, 愛媛大学,
愛媛県 (2013 年 3 月)