

学位論文内容の要旨	
学位論文題目	半極性面 GaN の HVPE 成長に関する研究
氏名	橋本 健宏
<p>Al、Ga、In と窒素の化合物半導体である III 族窒化物半導体は深紫外線領域から遠赤外線領域に至る全組成領域において直接遷移型のバンド構造を有することから効率の良い半導体を作製することが可能である。加えて、化学的に安定、機械的強度が高い、熱伝導性が高い、人体に優しいといった特徴を有することから発光デバイス、高周波、高耐圧、高温動作可能な電子デバイスとして極めて有望な材料である。中でも 1992 年に青色発光ダイオード (Light Emitting Diode : LED) が開発されて以来、懐中電灯をはじめ、携帯電話やテレビのバックライト、室内照明、信号機、車のヘッドライトに至るまで生活に欠かせない光源として我々の暮らしを大きく変えた。その功績が認められ赤崎氏、天野氏、中村氏の 3 名は 2014 年にノーベル物理学賞を受賞した。小型製品への普及がひと段落した現在、その市場は大型製品やさらなる高付加価値製品へと移行している。ここで、LED の外部量子効率について着目すると、緑色は青色や赤色に比べて半分程度の効率しかない。緑色領域の高効率化は進んでいるものの大型製品やさらなる高付加価値製品への展開に向けた効率改善の余地が十分に残っている。発光効率を低下させる原因は極性面上に成長した InGaN 層の In 組成が高いことによる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やそれに伴う効率ドロップ、さらに格子不整合に起因するミスフィット転位等の結晶欠陥や結晶品質の低下である。</p> <p>上記問題の解決策は圧電分極の効果を低減できる非極性面や半極性面上の成長と結晶欠陥が少なく高い結晶品質を有する自立 GaN 基板を用いることにあると考えられている。なかでも、2009 年に塩谷氏らによって発表された非ファセット面である半極性 {20-21} 自立 GaN 基板を用いた緑色レーザーダイオード (Laser Diode : LD) の実現以降、{20-21} やその裏面である {20-2-1} は非常に魅力的な面方位として学術的に研究が進んできた。しかし、このような半極性面自立 GaN 基板は極性面の厚膜から所望の方向に切り出すことにより作製する方法が一般的であり、この方法では大口径の自立基板を得ることができない。大口径の自立基板を得るために提案されている方法は、切り出した自立基板を整列させることで大きな種基板とし、その上に結晶成長するというタイリング法である。しかし、この方法では整列した基板間に入る転位が歩留まりを大きく低下させるであろうことが容易に想像でき、面内均一性・歩留りなどの問題が解決すべき課題の一つになるだろうと考えられる。</p>	

そこで本研究では高品質かつ大口径の半極性面自立 GaN 基板を安価に作製する技術の構築を目的とした。作製方法は有機金属気相成長 (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy : MOVPE) 法によってサファイア加工基板 (Patterned Sapphire Substrate : PSS) 上に面内均一な半極性面 GaN を成長させ、これを種結晶としてハイドライド気相成長 (Hydride Vapor Phase Epitaxy : HVPE) 法によって厚膜化する。その後、厚膜化した結晶を研磨することにより大口径の半極性面自立 GaN 基板を得るというものである。半極性面となる面方位として主に{20-21} に関して検討し、その他 {20-21}、{10-11} および {11-22} に関しても技術の応用性を調査した。目標として、極性面自立 GaN 基板と同程度となる、『口径 = 約 2 インチ、転位密度 $<1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 、積層欠陥 = なきこと』とした。

第一に 2 インチ径の積層欠陥が抑制された種基板作製を目的とし、MOVPE 法による {22-43} PSS 上の {20-21} GaN 結晶成長について検討した。{20-21} GaN は{22-43} PSS の *c* 面近傍側壁から選択成長させるものであり、表面は *m*、{10-11} フェセットで構成されていた。また、GaN の $-c$ 軸方向の成長領域に高密度で発生することを明らかとした。 $-c$ 軸方向の成長は初期核形成後に起こるため、初期核形成後の成長条件を $+c$ 軸方向の成長速度が向上するように変更する 2 段階成長法を検討した。これにより積層欠陥がほとんど存在しない量まで抑制することに成功した。

第二に {22-43} PSS 上に作製した {20-21} GaN について転位密度の低減と自立 GaN 基板用の厚膜取得を目的とし、HVPE 法による厚膜化を検討した。種結晶上にそのまま厚膜化を行ったところ表面に多数のヒロックが発生した。さらに、そのヒロックが起点となりクラックを発生させていることが分かった。そこで、フェセットを形成するような条件にて結晶成長を行うことで転位密度を減少させ、かつ、基板界面に発生する応力を緩和させることを目的とし、種結晶上にストライプ状 SiO₂ マスクを形成し、その上の成長について検討した。その結果、400 $\mu\text{m}/\text{h}$ という従来の選択成長に比べて数倍の成長速度を維持しながらも、表面平坦性を劇的に向上させることに成功した。加えて、ヒロックの発生も抑制できたことによりクラックの発生量も劇的に改善させることに成功した。ただし、基板の反り、マスク材質や成長モードが原因と推測される積層欠陥が発生し、転位密度も $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ と種基板に比べ 3 分の 1 程度に減少したにすぎなかった。一方で、本ストライプ状 SiO₂ マスクは *c* 面を *a* 面方向に傾斜させた {11-22}、*c* 面を *m* 面方向に傾斜させた {20-21}、{10-11} のいずれの面方位においても表面平坦性の向上とクラック抑制に効果的であり、応用性が高いことを明らかとした。

第三に得られた大口径の厚膜 {20-21} GaN を加工、研磨することによって表面状態の良好な約 2 インチ径の自立 {20-21} GaN 基板を得ることに成功した。

第四にさらなる転位密度の低減と面方位の比較検討を目的とし、{20-21} GaN とその裏面である

{20-2-1} GaN について HVPE 法による自立 GaN 基板上の成長を行った。同じ基板の表裏によって結晶成長速度が大きく異なること、転位密度の減少速度が大きく異なることを明らかとした。そして、本系においては裏面の {20-2-1} の方が有利であることが分かった。

以上の検討結果から、{22-43} PSS 上に成長した半極性面 {20-21} GaN を種基板として用い、大口径の半極性面自立 {20-21} GaN 基板を得るための作製方法を見出し、高品質化への指針を示した。しかし、積層欠陥の低減については未だ課題を残す結果となった。本技術と積層欠陥を低減させる方法を融合させることができれば大口径かつ高品質の安価な半極性面自立 GaN 基板を効率よく作製でき、学術的、産業的な展開を促進できる可能性が期待される。

学 位 論 文 内 容 の 要 旨	
学位論文題目	Study on Growth of Semi-polar GaN by HVPE
氏 名	HASHIMOTO Yasuhiro
<p>GaN and related Group III-nitride semiconductors have attracted significant attention of scientists and engineers for optoelectronic devices. Above all, GaN based light emitting diodes (LEDs) are widely used, for example, flash light, back light in mobile phone, room illumination, traffic light, head light in automobile, and so on. The LEDs were significantly changed our life. Pioneer in GaN based LEDs, Professor Akasaki, Professor Amano and Professor Nakamura won the Noble prize for physics at 2014. Recently, these LEDs are making the shift to large scale products and more high value-added products. Commercially available LEDs are generally fabricated on foreign substrates. On the other hand, high-power devices are fabricated on freestanding GaN substrates with low-dislocation density. These devices are grown on the polar <i>c</i>-plane of the crystals. However, polarization-induced strong internal electric fields in <i>c</i>-plane InGaN/GaN multiple quantum wells reduces device performance. Due to the dislocations by lattice mismatch were also reduced device performance. Many laboratories and institutes are focused on the research and development of semipolar and nonpolar GaN substrates for improving device performance. We focused semipolar {20-21} GaN and semipolar {20-2-1} GaN, because of these planes have been found to be especially advantageous.</p> <p>Generally, freestanding semipolar GaN substrates were obtained by slicing thick <i>c</i>-plane bulk GaN crystal. Very rarely, large GaN wafer was obtained by growing on the small semipolar pieces array. In both cases, freestanding semipolar GaN substrates will be highly expensive.</p> <p>In this study, we investigated growth of semipolar {20-21} GaN with goal is realizing a large-area (nearly 2 inch diameter), low dislocation density ($< 1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$) and no stacking faults.</p> <p>Firstly, to obtain large template with no stacking faults, we investigated growth of the 2 inch diameter {20-21} GaN template on the {22-43} patterned sapphire substrate (PSS) using metal-organic vapor-phase epitaxy (MOVPE). We confirmed that the basal stacking faults (BSFs) were generated in the growth region toward the <i>-c</i>-direction. It was reported that, Growing the GaN layer at lower temperature was effective in enhancing the growth rate in the <i>+c</i>-direction. Therefore, we investigated two-step growth for reducing BSFs. The growth temperature of the first-step for initial crystal nucleus was 1000 °C, and the growth temperature of the second-step for proceeding to the <i>+c</i>-direction was 900 °C. As a result of this method, we have succeeded</p>	

in suppressing the generation of BSFs.

Secondly, to obtain large bulk GaN with low dislocation density, we investigated growth of the thick {20-21} GaN on the {20-21} template using hydride vapor-phase epitaxy (HVPE). We confirmed that the generation of huge hillocks, many cracks and very rough surface on the thick {20-21} GaN. The cracks were propagated across the hillocks. Dislocation density was approximately $1.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Here, we investigated about controlling the facet growth and buffering the stress at the interface for suppressing crack generation and reducing dislocation. We deposited a 200 nm SiO₂-striped mask perpendicular to the *a*-axis on the {20-21} GaN template. As a result of this method, we have succeeded to obtain specular surface composed by micro-facet structure. Amazingly, it had no hillocks and few cracks. Because the origins of hillocks were covered or embedded during the epitaxial lateral overgrowth via HVPE, the hillocks were eliminated. However, many new BSFs were generated in the sample. We speculated that BSFs were caused by wafer bowing, material of mask and growth mode.

Thirdly, to obtain large {20-21} GaN freestanding substrates, we investigated process conditions. As a result, we succeeded to obtain a nearly 2 inch diameter {20-21} GaN freestanding substrate.

Finally, to improve dislocation density and to compare {20-21} with {20-2-1}, we investigated HVPE-growth of thick GaN on the {20-21} and {20-2-1} freestanding GaN substrates. The {20-2-1} freestanding GaN substrates were fabricated by back side polishing of {20-21} freestanding GaN substrates. As a result, growth on the {20-2-1} freestanding GaN substrates were found to be more effective in reducing dislocation compare to grow on the {20-21} freestanding GaN substrates. We achieved that the dislocation density was $9.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ in {20-2-1} GaN layer. However, growth on the {20-21} and {20-2-1} freestanding GaN substrates were not effective in reducing BSFs.

In conclusion, we fabricated the semipolar GaN layer with large area and low dislocation density. However, it was difficult to reduce the BSFs in this study. We supposed that it need to employ other techniques, such as internally focused laser processing and epitaxial lateral overgrowth for reducing BSFs. When, these techniques will be fused with our techniques, we expected that it will be able to easily obtain the large semipolar freestanding GaN substrates and accelerate the development for shifting to large scale products and more high value-added products.

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

(博士後期課程博士用)

山口大学大学院理工学研究科

報告番号	理工博甲 第	702	氏 名	橋本 健宏
最 終 試 験 担 当 者		主 査	只 友 一 行	
		審 査 委 員	小 柳 剛	
		審 査 委 員	山 田 陽 一	
		審 査 委 員	横 川 俊 哉	
		審 査 委 員	岡 田 成 仁	
【論文題目】				
半極性面 GaN の HVPE 成長に関する研究 (Study on Growth of Semi-polar GaN by HVPE)				
【論文審査の結果及び最終試験の結果】				
<p>Al、Ga、In と窒素の化合物半導体である III 族窒化物半導体は、深紫外線領域から遠赤外線領域に至る全組成領域において直接遷移型のバンド構造を有し、発光効率の高い光半導体デバイスを作製することが可能であり、その他多くの特徴から我々の生活に欠かせない光源デバイスが開発されている。可視光の発光ダイオード (LED) の外部量子効率について着目すると、緑色は青色や赤色に比べて半分程度の効率しかなく、高効率化は進んでいるものの、大型製品やさらなる高付加価値製品への展開に向けた効率改善の余地が十分に残っている。この原因は量子閉じ込めシュタルク効果やそれに伴う効率ドループ、さらには格子不整合に起因するミスフィット転位等の結晶欠陥や結晶品質の低下であり、改善の手法として、半極性面 GaN 上の発光デバイスの作製が提案されている。これまで半極性面としてファセット面である {10-11}面、{11-22}面等が研究されてきたが、近年になりより魅力的と考えられる非ファセット面である {20-21}面、{20-2-1}面自立基板を用いた研究も進んできた。しかし、このような半極性面自立 GaN 基板は極性面の厚膜から所望の方向に切り出すことにより作製する方法が一般的であり、この方法では大口径の自立基板を得ることができない。</p> <p>そこで本研究では、高品質かつ大口径の半極性面自立 GaN 基板を安価に作製する技術の構築を目的とし、有機金属気相成長 (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy : MOVPE) 法を用いてサファイア加工基板 (Patterned Sapphire Substrate : PSS) 上に半極性面 GaN を成長させ、これを種結晶としてハイドライド気相成長 (Hydride Vapor Phase Epitaxy : HVPE) 法によって厚膜化し、加工・研磨工程を経て大口径の半極性面自立 GaN 基板を得るという新手法を提案し、検討を行った。その目標として、極性面自立 GaN 基板と同程度となる、『口径 = 約 2 インチ、転位密度 $< 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$、積層欠陥 = なきこと』とした。</p> <p>まず、{22-43}面サファイア加工基板を用いた {20-21}面 GaN の MOVPE 成長に関する研究を実施した。{20-21}面 GaN は {22-43}面 PSS の c 面近傍側壁から選択成長させた場合、GaN の -c 軸方向の成長領域に高密度で形成エネルギーの最も低い I_1 タイプの基底面積層欠陥が発生することを明らかとした。成長メカニズムについて解析を行い、2 段階成長法による積層欠陥の発生抑制検討では、積層欠陥発生量を従来の 1/10 以下まで抑制することに成功した。</p> <p>次に、PSS 上に作製した {20-21}面 GaN を種基板として用い HVPE 法による厚膜化に関する研究を実施した。従来に比べて数～数十倍の成長速度となる $> 400 \mu\text{m/h}$ の成長においてクラック、ヒロックが多数発生し、表面平坦性は非常に激しい凹凸を有することを明らかとした。種結晶表面にストライプ状 SiO_2 マスクを成膜することによってファセット形状を制御する検討を行い、これらヒロックとクラック及び表面平坦性を劇的に改善させることに成功し、かつ、そのメカニズムについて明らかとした。さらに、{11-22}面、{10-11}面においても効果を確認し、ストライプ状 SiO_2 マスクの共通概念をまとめた。ただし、HVPE 法に</p>				

よる厚膜化により新たに積層欠陥が発生することも確認した。

次に、{20-21}面及び{20-2-1}面自立 GaN 基板の HVPE 成長に関する研究を実施した。{20-21}面と{20-2-1}面における面方位の違いについて転位密度の減少速度及び PL スペクトルの解析から、Ga 極性である{20-2-1}面 GaN の方が N 極性である {20-21}面 GaN より品質改善効果が高いことを明らかとした。そして、{20-2-1}面 GaN の成長において転位密度 $9.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ まで到達した。

最後に、{20-21}面 GaN の加工、研磨について検討を行い、エピレディー表面を有する約 2 インチ径の{20-21}面自立 GaN 基板の作製を実現した。

本研究で実証した半極性面 GaN の HVPE 成長に関する解析、検討結果は低転位密度、基底面積層欠陥フリーの大口径半極性面自立 GaN 基板作製に向けての道筋を示した極めて意義のあるものであり、今後の半導体産業の発展に大きく貢献できるものである。

公聴会における主な質問内容は、2 段階成長法における低温成長が結晶品質に与える影響について、ストライプ状 SiO₂ マスクの効果の方位依存性について、マスク法によりヒロック・クラックの発生が抑制され表面平坦性が改善するメカニズムについて、HVPE 成長により新たに発生した積層欠陥に対する低減策について、転位密度の低減速度の面方位依存性に関するものであった。いずれの質問に対しても発表者からの確かな回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。

論文内容及び審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験を合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記の通りである。（関連論文 計 5 編）

1. Y. Hashimoto, H. Furuya, M. Ueno, K. Yamane, N. Okada, K. Tadamoto; "Epitaxial lateral overgrowth of thick semipolar {11-22} GaN by hydride vapor phase epitaxy", *Physica Status Solidi (c)* **11** (2014) 549-552.
2. Y. Hashimoto, M. Koyama, T. Inagaki, K. Yamane, N. Okada, K. Tadamoto; "Evaluation of Heteroepitaxially Grown Semipolar {20-21} GaN on Patterned Sapphire Substrate", *Lecture Notes in Electrical Engineering* **306** (2014) 23-30.
3. Y. Hashimoto, K. Yamane, N. Okada, K. Tadamoto; "Growth of semipolar {20-21} and {20-2-1} GaN for GaN substrate", *Physica Status Solidi (b)* **253** (2016) 36-45.
4. K. Yamane, T. Inagaki, Y. Hashimoto, M. Koyama, N. Okada, K. Tadamoto, "Characterization of structural defects in semipolar {20-21} GaN layers grown on {22-43} patterned sapphire substrates", *Japanese Journal of Applied Physics* **53** (2015) 035502/1-2.
5. K. Yamane, Y. Hashimoto, H. Furuya, T. Inagaki, N. Okada, K. Tadamoto. "Fabrication of freestanding {20-21} GaN substrates by HVPE using SiO₂ masked GaN templates" *Physica Status Solidi (c)* **11** (2015) 401-404.