

博士論文

半極性面 GaN の HVPE 成長に関する研究

(Study on Growth of Semi-polar GaN by HVPE)

平成 29 年 3 月

橋本 健宏

山口大学大学院 理工学研究科

半極性面 GaN の HVPE 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

橋本 健宏

論文要旨

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ループ、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。

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。

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} ファ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 $\{22\cdot43\}$ PSS 上に作製した $\{20\cdot21\}$ 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わかった。そこで、ファ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 SiO_2 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、 $400 \mu\text{m/h}$ 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 SiO_2 マスクは c 面を a 面方向に傾斜させた $\{11\cdot22\}$ 、 c 面を m 面方向に傾斜させた $\{20\cdot21\}$ 、 $\{10\cdot11\}$ 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 $\{20\cdot21\}$ 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 $\{20\cdot21\}$ 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、 $\{20\cdot21\}$ GaN とその裏面である $\{20\cdot2\cdot1\}$ 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わかった。

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。

目次

第1章	序論.....	1
1.1	緒言.....	1
1.1.1	III族窒化物半導体.....	1
1.1.2	III族窒化物半導体の歴史.....	2
1.1.3	III族窒化物半導体の課題.....	4
1.2	量子閉じ込めシュタルク効果.....	7
1.3	非極性面III族窒化物半導体.....	9
1.4	有機金属気相成長法.....	12
1.5	ハイドライド気相成長法.....	14
1.6	半極性面 GaN の課題.....	16
1.7	本研究の目的と構成.....	17
第2章	{22-43} サファイア加工基板を用いた	20
	{20-21} GaN の MOVPE 成長.....	
2.1	緒言.....	20
2.2	{22-43} サファイア加工基板の作製.....	22
2.3	1段階成長法による {20-21} GaN の選択成長.....	24
2.4	選択成長した {20-21} GaN の結晶欠陥解析.....	27
2.5	2段階成長法による {20-21} GaN の選択成長.....	35
2.5.1	成長温度の検討.....	35
2.5.2	V/III 比の検討.....	39
2.6	まとめ.....	45

第 3 章	サファイア加工基板上に成長した	
	半極性面 GaN を用いた HVPE 成長.....	46
3.1	緒言.....	46
3.2	半極性面 GaN の厚膜化.....	47
3.3	{11-22} GaN におけるストライプ状 SiO ₂ マスクの検討.....	54
3.3.1	{11-22} GaN の厚膜化.....	54
3.3.2	ストライプ成膜方向依存性調査.....	59
3.4	{10-11} GaN におけるストライプ状 SiO ₂ マスクの検討.....	63
3.4.1	{10-11} GaN の厚膜.....	63
3.5	{20-21} GaN におけるストライプ状 SiO ₂ マスクの検討.....	66
3.5.1	{20-21} GaN の厚膜化.....	66
3.5.2	ストライプ状マスク成膜効果の解析.....	70
3.6	まとめ.....	79
第 4 章	半極性面自立 GaN 基板の作製.....	81
4.1	緒言.....	81
4.2	{20-21} 自立 GaN 基板、{20-2-1} 自立 GaN 基板の作製.....	81
4.3	自立 GaN 基板の評価.....	83
4.4	まとめ.....	87
第 5 章	{20-21}、{20-2-1} 自立 GaN 基板の HVPE 成長.....	88
5.1	緒言.....	88
5.2	自立 GaN 基板上の厚膜化.....	89
5.3	厚膜化した自立 GaN 基板の評価.....	94

5.4	まとめ.....	100
第6章	総括.....	101
参考文献	104
謝辞	111
研究業績	112

第 1 章 序論

1.1 緒言

1.1.1 III 族窒化物半導体

本論文で扱う III 族窒化物半導体とは周期表の III 族原子であるアルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、インジウム (In) と窒素との化合物半導体の総称である。化合物半導体中に含まれる III 族原子の種類によって三元混晶 (AlGa_xN_{1-x}、AlIn_xN_{1-x}、InGa_xN_{1-x}) や四元混晶 (AlGaInN) と表現される。これらの特徴を説明するため図 1.1 にバンドギャップエネルギーと *a* 軸の格子定数の関係を示す。図からもわかる通り III 族窒化物半導体は III 族原子の構成比率によってバンドギャップエネルギーを深紫外線領域 (AlN : 6.2 eV) から遠赤外線領域 (InN : 0.6~0.7 eV) まで設計可能であり、この特徴からワイドバンドギャップ半導体とも称される。また、深紫外線領域から遠赤外線領域に至る全組成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となる。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。表 1.1 には III 族窒化物半導体の主な物性定数を示す [1-6]。

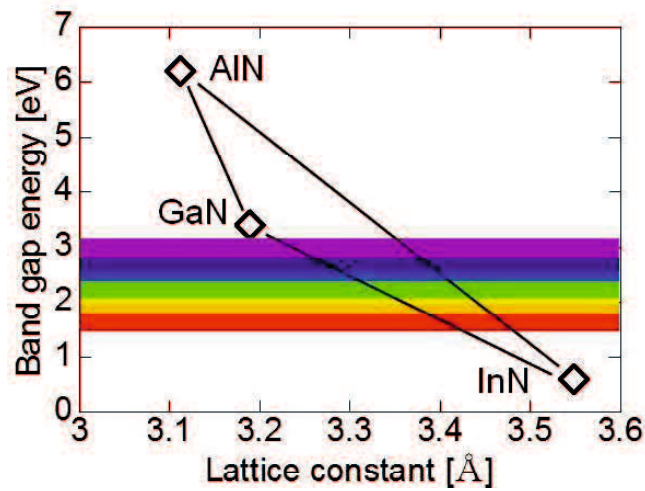


図 1.1 バンドギャップエネルギーと a 軸の格子定数の関係

表 1.1 III 族窒化物半導体の主な物性定数

材料	結晶構造	遷移型	バンドギャップ エネルギー [eV]	格子定数 [Å]		熱膨張係数 [$10^{-6}/K$]		比誘電率	電子有効 質量	熱伝導率 [W/cmK]
				a	c	$\Delta a / a$	$\Delta c / c$			
AlN	Wurtzite	直接遷移	6.2	3.112	4.982	4.2	5.3	8.5	0.29-0.45	2.9
GaN	Wurtzite	直接遷移	3.4	3.189	5.185	5.6	3.2	9.5	0.18-0.29	2.1
InN	Wurtzite	直接遷移	0.6-0.7	3.53	5.71	3.8	2.9	15.0	0.05	1.2

1.1.2 III 族窒化物半導体の歴史

GaN 単結晶の成長は 1969 年に Maruska らによって初めて結晶成長が行われ、光吸収によるバンドギャップの測定や MIS 型 LED の試作が行われた [7]。しかし、GaN と格子整合する基板が存在せずに異種基板上にヘテロエピタキシャル成長せざるを得なかったことから、得られた GaN の結晶品質は数多くの貫通転位や積層欠陥を含んだ劣悪なものであった。また、残留ドナー濃度も非常に高かったことから p 型結晶を得ることができず、p-n 接合を実現することができなかった。

1986年、Amanoらによって開発された低温堆積緩衝層技術が大きなブレイクスルーとなった [8]。GaNをMOVPE法で成長する際、この低温堆積緩衝層技術を用いることによってGaNの結晶品質が飛躍的に向上し、クラックやピットの無いGaN単結晶が得られるようになった。しかし、結晶品質の向上と共に残留ドナー濃度も低減したがp型結晶を得ることは困難であった [9]。当時、p型結晶を得るためには低速電子線照射アニールにより低抵抗のp型結晶が得られるという報告がなされたが、極めて手間のかかる方法であった [10]。その後、Nakamuraらが窒素雰囲気中における熱アニールという極めて簡便な方法によっても低抵抗のp型結晶が得られることを見出し、この技術もまた大きなブレイクスルーとなった [11]。p型結晶が得られなかった原因が結晶中にドーピングしたMgが水素によって補償されているためであることがわかったのはさらに数年後のことであった [12]。

この2つの大きなブレイクスルーによって1992年にGaN/AlGaInダブルヘテロ構造の青色/紫外LEDが作製され、1993年にAlGaIn/InGaInダブルヘテロ構造の青色LEDが商品化された [13]。こうして光の三原色が揃ったことによって白色光源を実現することができるようになり、産業的な応用研究も急速に拡大した。

光の三原色を用いて白色をとするには複数の波長の異なるチップを搭載しなければならず、先述したLEDの魅力の一部を低下させてしまう。そこで、LED1チップに複数の発光層を積層させたモノリシック型、青色LEDにYAG系の黄色発光蛍光体あるいは近紫外LEDに青、緑、赤色発光蛍光体を組み合わせて疑似白色光源を得る方法が提案された [14-16]。モノリシック型は発光出力、温度特性や素子寿命に課題があり、現在の主流は蛍光体を用いた方法である。その後、素子自体の高輝度化を経て、現在では懐中電灯をはじめ、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。2014年、数多くの功績が認められAkasaki、Amano、Nakamuraの3名はノーベル物理学賞を受賞した [17]。

1.1.3 III 族窒化物半導体の課題

これまでに普及してきた LED は主に小型製品が中心であった。小型製品への普及が一巡した現在、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。図 1.2 に現在報告されている外部量子効率 (External Quantum Efficiency : EQE) と発光波長の関係を示す [18]。短波長側の青色領域に着目すると、InGaN 系量子井戸 LED において 90% 近い EQE を有する高効率 LED がすでに開発されている [19]。しかし、発光波長域を長波長側へシフトさせるために In 組成を増加させると EQE は急激に低下し、緑色領域では青色領域の半分、あるいはそれ以下となる [20, 21]。一方、長波長側の赤色領域に着目すると、他材料系になるものの 55% 以上の EQE を有する高効率 LED がすでに開発されている [22, 23]。こちらも発光波長域を短波長側へシフトさせると、EQE は急激に低下し橙色領域では 20% 程度となっている [24]。この緑色領域における EQE の低下はグリーンギャップ問題として大きな課題となっている。

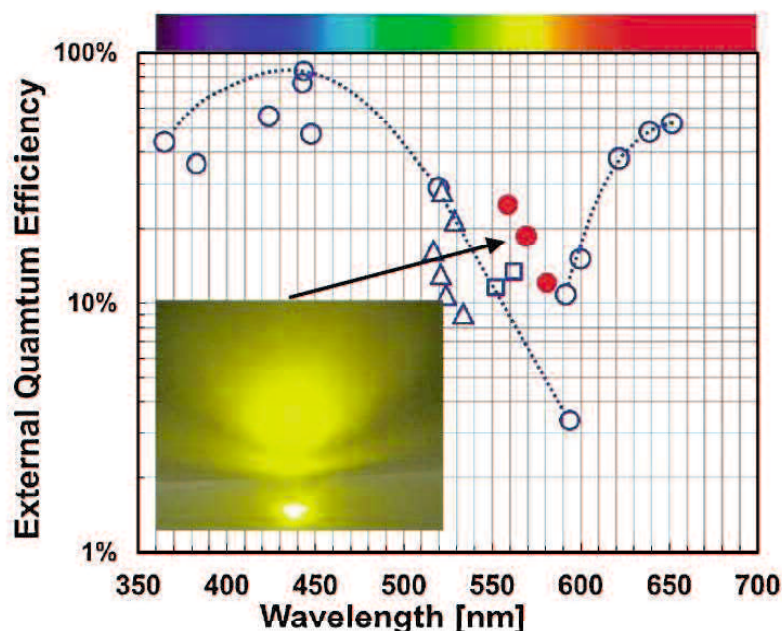
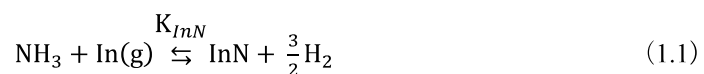


図 1.2 外部量子効率と発光波長の関係

InGaN 系 LED において長波長領域ほど EQE が悪化する原因として、2 点挙げられる。1 点目は極性面上の成長に起因する量子閉じ込めシュタルク効果であり、2 点目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る。

量子閉じ込めシュタルク効果の詳細は次節で述べるが、一般的に用いられている基板は極性を持つ *c* 面 GaN を成長させるため、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、エネルギーバンドが歪ることによって発光効率の低下を引き起こす。この影響を低減するためには多重量子井戸層 (Multiple Quantum Wells : MQWs) を薄膜化することによってバンド歪の影響を低減する方法が報告されている [25]。具体的には MQWs の膜厚を 3 nm 未満にすることであり、それによって高い発光効率の LED が実現されている。しかし、注入電流密度が増加すると発光効率は急激に低下する現象が確認された。この現象を効率ドロップと呼び、MQWs が非常に薄いことにより注入電流密度の増加に伴うキャリアのオーバーフローやオージェ過程が生じるためだと考えられているが詳細については現在も議論が続いている [26, 27]。

結晶欠陥は下地基板界面から発生し成長方向に影響を引き継ぐものと組成差の大きい界面で発生するものの 2 つに分けられる。前者は発生した欠陥を厚膜成長により対消滅させる方法や、ドットやストライプ状のマスクを形成することによって伝搬を防止する方法がある [28, 29]。後者は素子構造そのものの設計の問題であり、発光効率や寿命等の点から最も良い構造を見つけ出す必要がある。式 1.1 に InN の主生成反応を示す。平衡定数 K_{InN} は極めて小さく、GaN 成長において広く使用されている H_2 をキャリアガスとして用いた場合には平行反応が左方向に偏るため、キャリアガスとして N_2 を用いる必要がある。また、InN は GaN に比べ分解温度が低く、より低温条件にて成長しなければならない。



加えて、図 1.3 に示すような非混和性の存在により、高 In 組成領域における組成揺らぎの増加がある。この組成揺らぎを防止するためにも成長温度を低くする必要がある [30]。さらに、発光波長を長波長領域とするためには In 組成を上げなければならない、それに伴い欠陥が導入される。このような条件で成長したサンプルは H₂ キャリアガスかつ高い温度で成長したサンプルに比べて結晶品質は大きく低下し、発光効率の低下要因となる [31]。

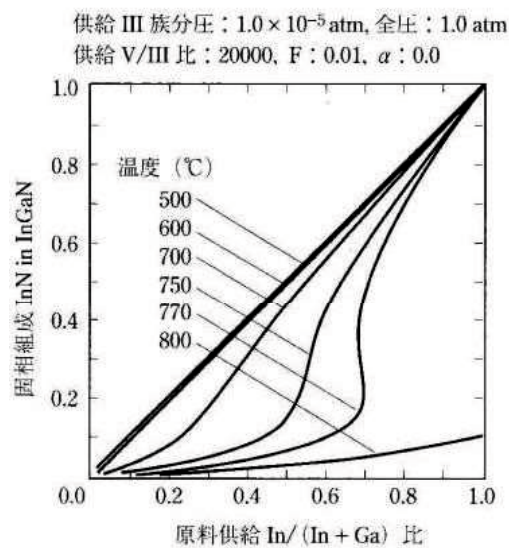


図 1.3 InGaN 混晶比の気相組成依存性

液晶ディスプレイに用いる場合には、*c* 面 GaN 上の LED は無偏光の光であり、そこから直線偏光した光を作るため、偏光子によって多くの光が失われる。LED 自体の高輝度化が極めて速い速度で進んだことからこの問題は解決したかのように錯覚しているが、光学異方性を制御しなければ大型製品やさらなる高付加価値製品への移行に大きな障壁となることは間違いない。

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MQWsは、井戸層としてInGaNを、障壁層としてGaNを交互にヘテロエピタキシャル成長している。 c 軸配向したIII族原子と窒素原子は交互に積層した構造になっている。In原子はGa原子より原子半径が大きいためInGaN中のIn組成の増加に伴い格子歪が大きくなる結果、分極が生じる。図1.4(a)に示すように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 ($p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = 0$)。一方で歪がある状態では図1.4(b)に示すように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 [1, 32-34]。また、GaNの結晶構造であるウルツ鉱構造は、図1.5に示すように構造の非対称性により c 軸方向に材料固有の分極も生じ、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いうが、本系においてはピエゾ電界が支配的であり、自発分極は無視できるほど小さい。

次に内部電界がMQWs層に及ぼす影響について述べる。電界のかかっていない状態では、MQWs層のエネルギーバンドは図1.6(a)に示すようにほとんど歪まないが、実際は内部電界によってエネルギーバンドは図1.6(b)に示すように歪んでいる。この歪により、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層側に移動するため、波動関数の対称性が悪化する。また、実効的なバンドギャップが減少することによって、発光波長が長波長側へシフトする。即ち、電子と正孔が空間的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悪影響を及ぼす。

このようにMQWs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 [35]。

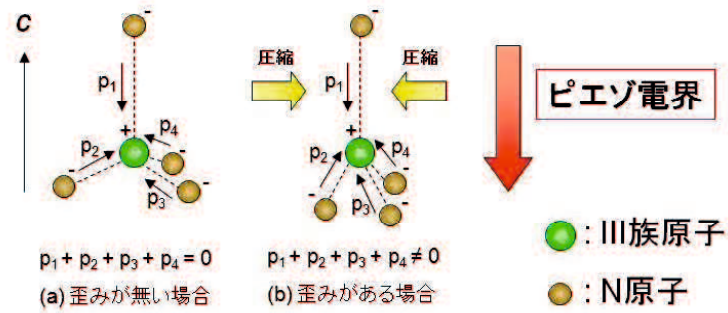


図 1.4 ピエゾ電界の発生原理

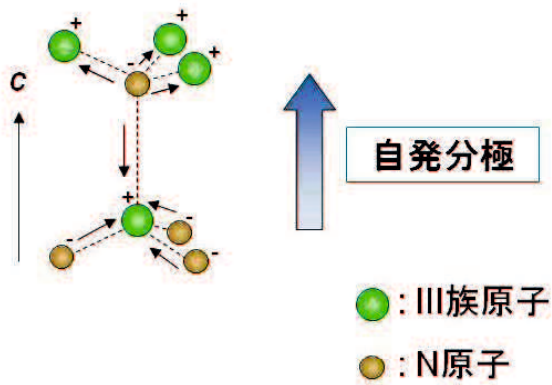


図 1.5 自発分極の発生原理

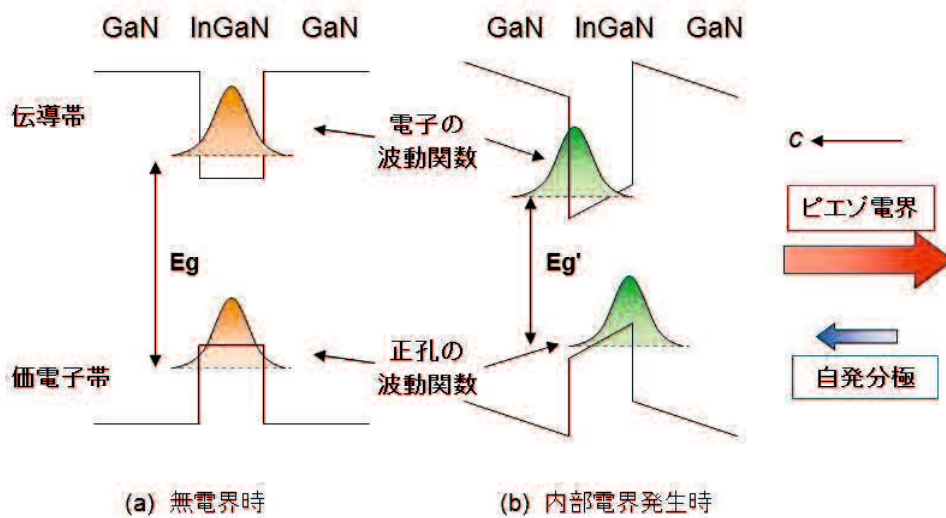


図 1.6 量子閉じ込めシュタルク効果

1.3 非極性面 III 族窒化物半導体

極性面である c 面 GaN 上の LED は量子閉じ込めシュタルク効果の影響により発光効率が大きく低下する問題を抱えている。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抱えている。これらを解決する方法として、 c 面以外の面方位を主面に有する GaN をデバイスに用いるという方法が挙げられる。図 1.7 に c 面を m 面方向に傾斜させた主な面方位を、図 1.8 に c 面を a 面方向に傾斜させた主な面方位を示す [36]。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である。半極性面とは a 面や m 面が傾斜した $(11-22)$ や $(10-11)$ 等である。これら半極性面と無極性面を合わせて非極性面と呼ぶ。

非極性面 GaN を用いた LED では、 c 軸方向にかかるピエゾ電界の方向と結晶成長方向が異なるため、極性面を用いた時と比べて量子井戸層にかかる内部電界を軽減することができる。内部電界が軽減できると量子井戸層の厚みを厚くすることが可能となり、MQWs におけるキャリア密度を低減させることにより LED のさらなる長寿命化が期待できる。また、注入電流密度を高めた状況におけるキャリアのオーバーフロー抑制、発光再結合確率の向上、非発光オージェ再結合の抑制が可能と考えられる。

図 1.9 に 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す [31]。この結果は、 c 面となす角度が $50\sim 90^\circ$ の範囲で内部電界が大きく抑制できることを示している。 $\{11-22\}$ 、 $\{10-11\}$ 、 $\{20-21\}$ といった半極性面は内部電界の影響を大きく軽減できるため、高効率な高 In 組成 LED の実現に有効であると期待できる。

例えば、効率ドロップや半値全幅 (Full Width at Half Maximum : FWHM) について波長 460 nm の青色領域や 520 nm の緑色領域において異なる面方位上の LED について調査したところ、半極性面上の LED は c 面上の LED に比べ良好な結果を得たと報告されている [37, 38]。この現象は LED のみならずレーザーダイオード (Laser Diode : LD) についても同様に報告

されており、半極性面を用いることによってより純粋な緑色を発現することが可能となる [39, 40]。

また、時間分解フォトルミネッセンス (Photoluminescence : PL) 評価により {20-21} 上に作成した単一量子井戸構造の局在準位評価を比較することにより {20-21} 上 InGaN 発光層が *c* 面に比べ発光再結合速度が良いと報告されていることから、半極性面が極性面に比べ有利な面方位であることがわかる [41]。さらに、課題と考えられていた駆動電圧やしきい値電流密度についても、エピ構造やドーピング最適化によって半極性面の優位性が明らかとなってきた [42]。その他、半極性面は無偏光である 6 回対称の *c* 面と直線偏光である 2 回対称の無極性面の中間的な特性を示し、{11-22} や {10-11} について偏光特性が報告されている [43, 44]。半極性面の偏光特性については量子井戸層の構造を工夫することによって偏光方向が制御できることも理論的に示されている [45, 46]。これは特に LD に対して劈開面をミラーとした共振器で閉じ込めるよう制御することが可能となり、デバイスの作製上においても非常に意義のある技術である。

このように非極性面を用いた III 族窒化物半導体は長波長かつ高効率の発光デバイスを作製する上で、数多くの利点を有することがわかる。

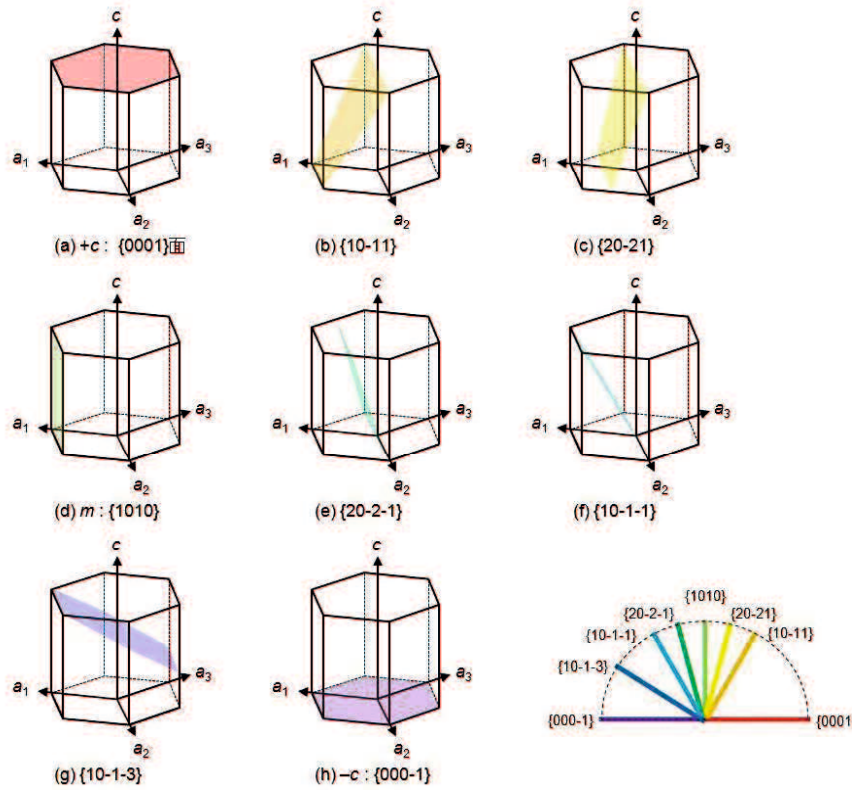


図 1.7 c 面を m 面方向に傾斜させた面方位

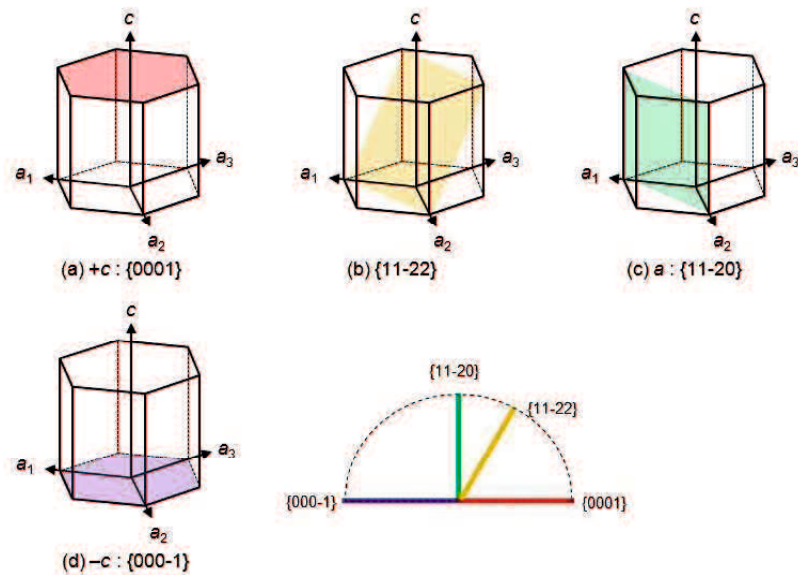


図 1.8 c 面を a 面方向に傾斜させた面方位

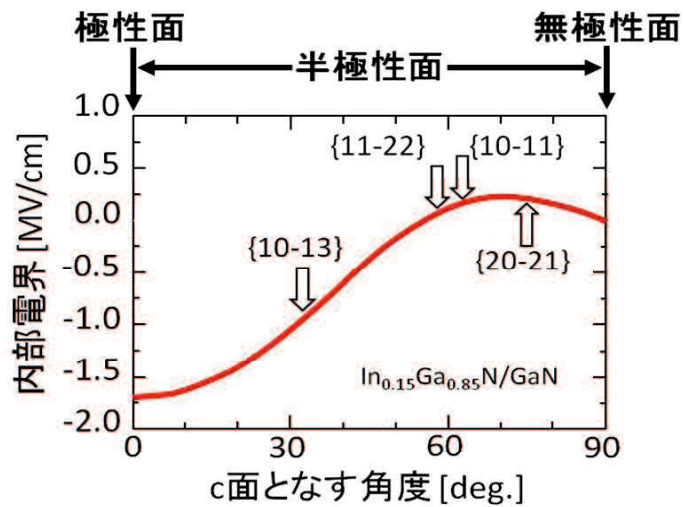


図 1.9 内部電界の c 面となす角度依存性

1.4 有機金属気相成長法

有機金属気相成長 (Metal-organic vapor phase epitaxy : MOVPE) 法とは、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 族元素である Al、Ga、In の原料は、その有機金属化合物であるトリメチルアルミニウム (Trimethyl Aluminum : TMA)、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) などが用いられる。V 族元素である N の原料はアンモニア (NH_3) が用いられる。ドナー不純物であるシリコン (Si) の原料は主にシラン (SiH_4) が用いられる。アクセプター不純物であるマグネシウム (Mg) の原料は主にビスシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp_2Mg) が用いられる。

これら原料を加熱したサファイア等の基板上に水素 (H_2) や窒素 (N_2) などのキャリアガスと共に供給することで、原料ガスの分解および反応が生じ、半導体結晶が成長する [1, 32]。

MOVPE 装置の概略図を図 1.10 に示す。有機金属化合物材料はステンレス製容器の中に

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バブリングすることで、出口側から飽和蒸気圧分の有機金属化合物を気体状で取り出すことができる。有機金属化合物は常温で液体のものが多いが、TMI や Cp_2Mg のように固体のものも存在する。固体材料の場合、液体材料のように気相での飽和状態を実現することが困難であるため、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。有機金属化合物材料の蒸気圧は温度と圧力によって制御する方法が一般的である。有機金属化合物材料を供給ラインの配管温度より高い温度で供給すると、供給ラインやバルブ等の低温部分で凝固あるいは液化する恐れがある。そこで、供給ラインの配管をヒーターで加熱することや、デッドボリュームの少ないバルブを用いる等の工夫がなされている。また、これら原料ガスはマスフローコントローラー (Mass Flow Controller : MFC) により流量を精密に制御している。上述技術により、精密に制御された高品質な半導体層を成長することが可能となる。

反応炉内部は図 1.10 に示すように、フローチャネルと呼ばれる高純度石英治具によって構成され、有機金属化合物とアンモニアが基板直前まで分離されている。基板はサセプターと呼ばれる保持具で保持されており、サセプターを回転させることによって基板を回転することができる。基板を回転させる理由は反応を基板面で均一に起こさせるためである [32]。ヒーターはカーボン基材に BN コートされた抵抗加熱式のものを用いた。BN コートする理由は、加熱によって発生したカーボン蒸気が結晶中に取り込まれるとドナーやアクセプターとして働き、特性制御が著しく困難となるためである。今回は抵抗加熱式のヒーターを用いたが、高周波加熱式のヒーターも広く使用されている。

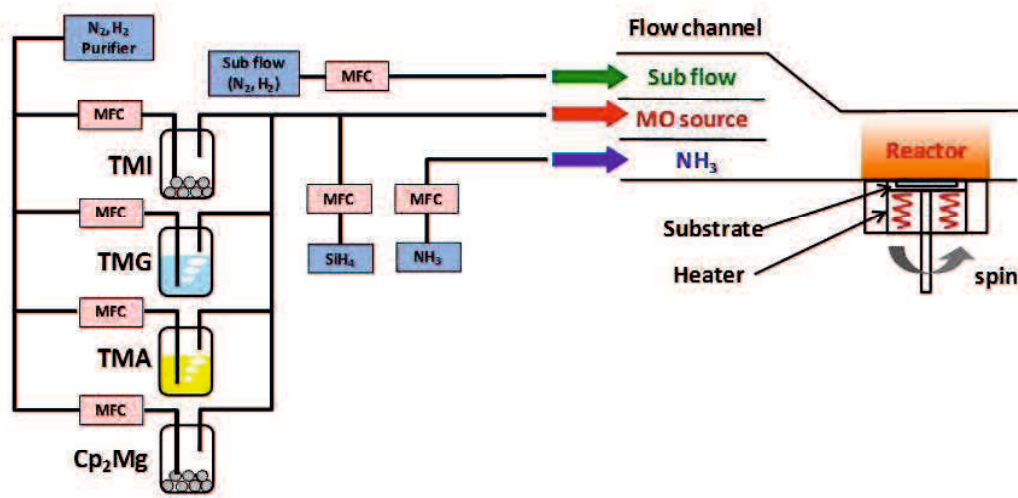


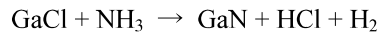
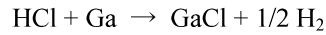
図 1.10 MOVPE 装置の概略図

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) 法とは、金属原料とハロゲンガスを反応させることにより気相原料を発生させ、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。HVPE 法の最大の特長は、数百 $\mu\text{m/h}$ を超える成長速度が容易に達成できる点であり、自立基板作製のための結晶成長法として広く使用されている方法である。HVPE 法による GaN の結晶成長の歴史は古く、1969 年には Maruska と Tietjen によって GaN が 3.4 eV のバンドギャップを持つ直接遷移型の半導体であることを明らかにした成長法としても知られている [7]。

HVPE 装置の概略図を図 1.11 に示す。主に高純度石英部材とカーボン製部材で構成されており、 $\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ の高温下で結晶を成長することが可能である。また、ヒーターは独立した複数の抵抗加熱式のヒーターを用いたホットウォール型であり、各部位について任意の温度に制御することが可能である。また、より高温とするために高周波加熱式のヒーターを用いた局所加熱型の装置も存在する。

以下に GaN の結晶成長における反応式を示す。



原料である金属 Ga は容器の中に保持されており、容器ごと加熱することによって液体状態となる。そこへ高純度の塩化水素 (HCl) ガスを導入し、液体表面で反応させることによって原料ガスとなる GaCl を発生させる。なお、GaCl 発生量は MFC で HCl ガス流量を調整することにより制御している。

反応炉内部は図 1.11 に示すように、GaCl と NH₃ はカーボン製ノズル直前まで混合しない構造となっている。基板はサセプターと呼ばれる保持具で保持されており、サセプターを回転させることによって基板を回転することができる。GaCl は H₂ や NH₃ に比べて密度が高いため、基板を回転させることは反応を基板面で均一に起こさせるために極めて重要である。基板の設置方法はガス流れに対して垂直型と平行型の 2 タイプがあるが、今回用いた装置は図 1.11 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。

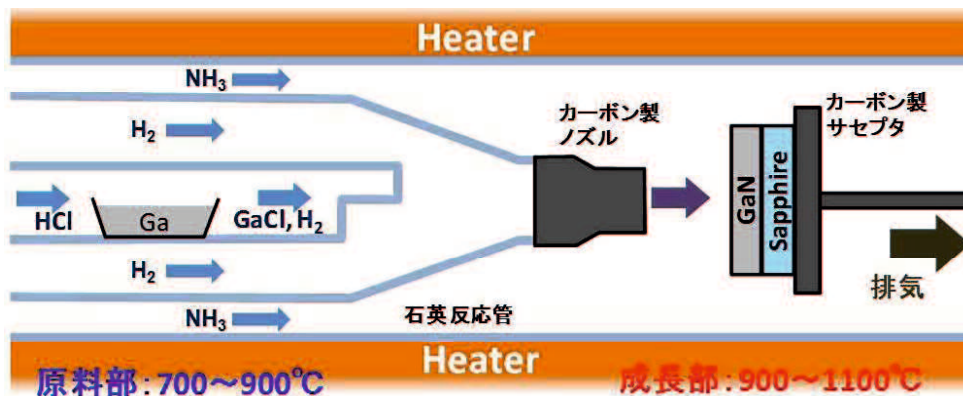


図1.11 HVPE装置のリアクター内の概略図

1.6 半極性面 GaN の課題

半極性面 GaN 基板の作製方法例を図 1.12 に示す。c 面サファイアに代表される異種基板上に MOVPE 法によって高品質な c-GaN 結晶を成長させる。これを種基板として GaN 層を HVPE 法によって高速成長させ c-GaN 厚膜結晶を得る。図 1.12 (a) には異種基板を用いた例を挙げているが、当然ながら種基板として高品質な c 面自立 GaN 基板を用いることに何ら問題はない。得られた c-GaN 厚膜結晶から必要に応じてスライスや成形加工が行われた後、研磨工程を経て c 面自立 GaN 基板を得ている。一般的な c 面自立 GaN 基板の厚みが数百 μm とすると、表面の結晶欠陥密度は 10^6 cm^{-2} オーダーである [47-50]。しかし、この方法により作製した c-GaN 厚膜結晶から半極性面自立 GaN 基板を得ようとする所望の半極性面自立 GaN 基板が得られる角度で切り出さなければならず、短片が 5 mm ほどの短冊状の小片基板しか得られない [51]。結晶成長における外周部の影響、研磨による面ダレや素子化プロセスにおけるハンドリングのため外周 1~2 mm は使用できないと考えると、上述小片基板では検討に用いることができる領域はごくわずかとなってしまふ。短片の長さを増加させるため c-GaN を極めて厚く結晶成長したとしても、結晶外周面に出現する {10-11}、{10-12} や {11-22} ファセットによって結晶径が成長厚みに伴い減少していくことから径を維持した厚膜化は困難である。また、側壁の面積が増加することによって多結晶体が発生し易くなり、そこからクラックやヒロックを誘発する恐れもある [52-54]。このことから cm オーダーの均一な厚みを持つ c-GaN 結晶の実現は難しいと考えられる。そこで極めて特殊な方法として、図 1.12 により得られる半極性面自立 GaN 基板を整列させることにより大口径の種基板とし、その上に成長を行うタイリング法が提案されているが、学会においてタイリング法によって半極性面自立 GaN 基板が作製されたという報告例はない。唯一、大口径の半極性面自立 GaN 基板の量産が住友電工からプレスリリースされているものの、学会や展示会等において耳にする機会はほとんどないのが現状である [55]。さらに、種結晶会合部に入るであろう転位が素子の歩留まりに悪影響を及ぼすことが容易に想像される。その他、

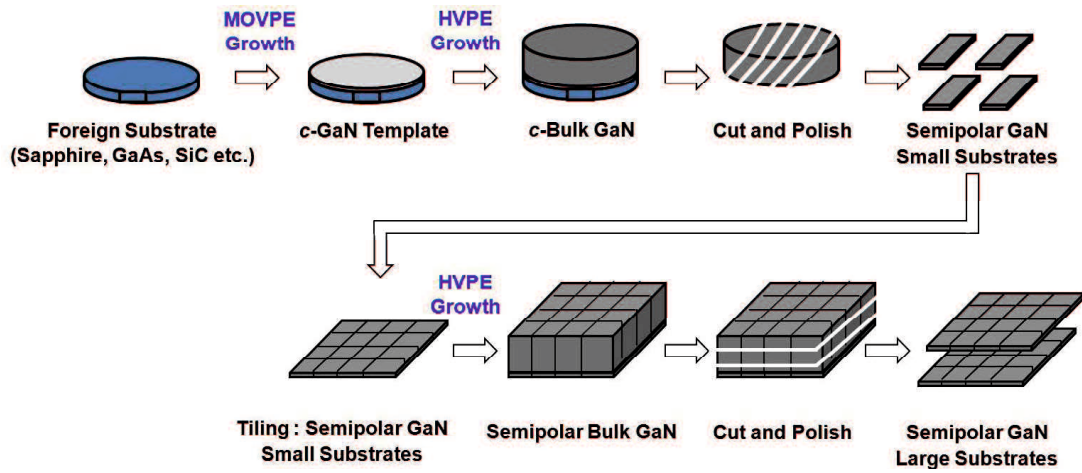


図1.12 半極性面GaN基板の作製方法例

半極性面 GaN の成長において基底面積層欠陥 (Basal Stacking Faults : BSFs) の存在も問題である。BSFs は GaN の c 面と平行方向に発生する面欠陥であり、BSFs が存在することによりデバイス特性は大きく低下するとわかっている。半極性面は c 面を傾斜させた面であるため、発生した積層欠陥は成長方向へ伝搬する。そのため、BSFs の原因を突き止め、いかにして発生を抑制するかが重要となる。

このような状況から品質の高い大口径の半極性面自立 GaN 基板を安価に提供することができず、大型製品やさらなる高付加価値製品への展開に対して高いハードルとなっていると考えている。

1.7 本研究の目的と構成

このハードルをクリアする理想的な方法として我々は図 1.13 に示す新手法を提案している。サファイア加工基板 (Patterned Sapphire Substrate : PSS) 上に MOVPE 法によって成長させた半極性面 GaN を種基板として用い、HVPE 法によって高速成長させることにより半極

性面自立 GaN 基板を得る方法である。この手法においても、得られる半極性面自立 GaN 基板の口径は種基板作製のための PSS の口径に依存するが、サファイア基板自体は Kyropoulos method (KY 法)、Edge-defined film-fed growth method (EFG 法)、Heat exchange method (HEM 法) や Czochralski method (CZ 法) によって作製されることで直径 10 インチ近いものまで入手可能であることから、大口径化へのハードルが極めて低いことが特徴である。

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。半極性面となる面方位として、近年非常に魅力的な面方位として多くの研究機関で研究対象となっている GaN の非ファセット面である {20-21} に関して主に検討し、その他 {20-21} の裏面となる {20-2-1}、GaN のファセット面である {10-11}、{11-22} についても技術の応用性を調査した。その目標は、*c* 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。

本論文は第 1 章序論のほか 4 章から構成されており、以下に各章の概要を述べ、それぞれの関係について図 1.14 にまとめた。

第 2 章では積層欠陥の抑制された直径 2 インチの {20-21} GaN 種基板の作製を目的とした。MOVPE 法を用いて PSS 上に GaN の非ファセット面である {20-21} GaN を成長させ、その成長モードの調査と欠陥の解析を行った。GaN のファセット面である {10-11}、{11-22} GaN を PSS 上に成長する技術はすでに確立済みである。{20-2-1} GaN 成長は GaN の非ファセット面かつ N 極性面による成長となることから成長の難易度が格段に上がり、PSS 上の成長を達成できなかった。

第 3 章では転位密度の低減と半極性面自立 GaN 基板用の厚膜作製を目的とした。HVPE 法を用いて第 2 章で作製した PSS 上の半極性面 GaN を含む半極性面 GaN 種基板に対して厚膜化を行い、課題の抽出と対策を検討した。

第 4 章では第 3 章で作製した {20-21} GaN 厚膜から半極性面自立 GaN 基板の作製を目的とした。

第5章では転位密度の低減を目的とした。HVPE法を用いて第4章で作製した半極性面自立GaN基板を種基板として厚膜化を行った。面方位は {20-21} とその裏面である {20-2-1} を選択し、同じ基板の表裏の違いによって得られる成長状況の差異や、結晶品質の違いについて比較、評価を行った。



図1.13 半極性面GaN基板の新提案作製方法

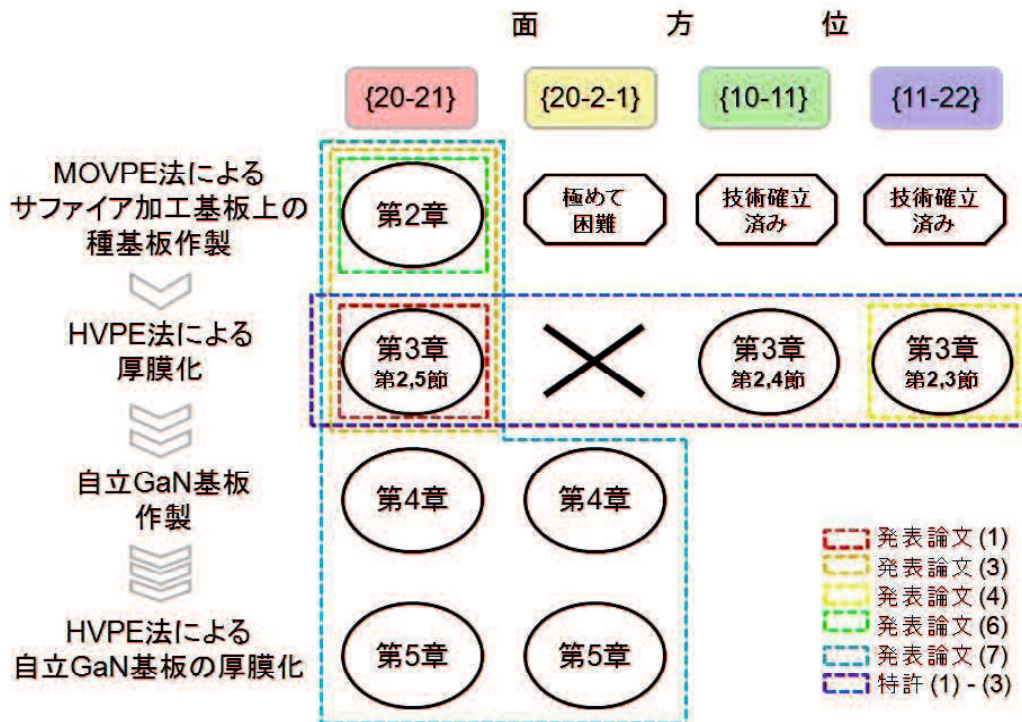


図1.14 本論文の構成

第2章 {22-43} サファイア加工基板を用いた {20-21} GaN の

MOVPE 成長

2.1 緒言

無極性面や半極性面 GaN 上に作製した発光デバイスは、極性面である c 面上のデバイスと比較し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抑制できることから、緑～橙領域の発光デバイスにおけるさらなる効率改善が期待できる。GaN 作製のための基板としては GaN 基板が最も望ましいことは言うまでもない。しかし、半極性面自立 GaN 基板を得るためには c 面 GaN 厚膜結晶から所望の半極性面自立 GaN 基板が得られる角度で切り出す手法が主であるがゆえに短冊状の小片基板しか得られない。また、短冊状の小片基板を整列させた上に結晶成長させるタイリング法も提案されているが、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と考えられる。いずれの方法を用いるにせよ最終製品のコストはおのずと高価となってしまう。そこで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として異種基板上に半極性面 GaN を成長する試みが広く検討されている。異種基板とは、サファイア、Si、SiC や $MgAl_2O_4$ であり、中でもサファイアは熱的安定性、化学的安定性、堅牢性等の観点から好ましいと考えられる材料の一つである [56-60]。加えて、現在広く普及している白色 LED の多くが c 面サファイア基板上に成長させたものであることから、結晶成長の技術や知見を展開するためのハードルが比較的 low、大口径サファイア基板の価格も安価となっていることも利点として挙げられる。サファイア基板上への無極性面や半極性面 GaN の成長例として、フラットな r 面サファイア基板上の a 面 GaN や、フラットな m 面サファイア基板上への {11-22} GaN などが報告されている [56, 61, 62]。しかし、これらフラットなサファイア基板上に直接成長した無極性や半極性面 GaN には 10^{10} cm^{-2} オーダーの高い密度の転位が

存在する。そのため、無極性や半極性面 GaN も極性面 GaN と同様に転位密度の抑制が課題となっている。その課題を解決する方法として、選択成長や横方向成長 (Epitaxial Lateral Overgrowth : ELO) といった手法が提案されている [63-66]。

我々はこれら手法を応用し、サファイア基板にストライプ形状の加工を施すことによって c 面近傍側壁を露出させ、サファイア基板の c 軸と GaN の c 軸が一致した方向に成長する特徴を活用し、 c 面近傍側壁からのみ結晶成長させることによって高品質な無極性面や半極性面 GaN の成長を行ってきた [67-69]。GaN 結晶の c 軸がサファイアの c 軸と一致するという事は、所望の半極性面 GaN 結晶の c 軸傾斜角度に合わせてサファイア基板の c 軸も傾斜させればよい。そして、 c 軸が傾斜したサファイア基板に対し c 面近傍側壁が露出する加工を施す。この手法により作製した PSS 上の成長は任意の傾きを持つ半極性面 GaN 結晶を自由に作り分けることができるということを意味する。具体例を挙げると、GaN の c 軸が 58 度傾斜した {11-22} GaN を r 面 PSS 上に、GaN の c 軸が 62 度傾斜した {10-11} GaN を n 面 PSS 上に成長したことを実証し報告している [70, 71]。さらに本手法は選択成長を用いていることから半極性面 GaN 結晶の転位の減少効果もあり、転位密度は 10^8 cm^{-2} オーダーまで下げることに成功している。

転位密度以外にも半極性面 GaN の成長において BSFs の存在が問題となっている。BSFs は GaN の c 面と平行方向に発生する欠陥であり、この存在によりデバイス特性を大きく低下させるものである。上述の通り半極性面は c 面を傾斜させた面であるため、積層欠陥は成長方向へ伝搬する。そのため、BSFs の原因を突き止め、いかにして発生を抑制するかが重要となる。

『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』という目標に対し、本章では口径と積層欠陥に焦点を当てた。図 2.1 に示すような GaN の c 軸が 75 度傾斜した非ファセット面である {20-21} GaN を {22-43} PSS 上に MOVPE 法を用いて成長させ、

その成長モードの調査と欠陥の解析を行った。続いて、BSFsの発生を抑制できる条件について検討を行った。

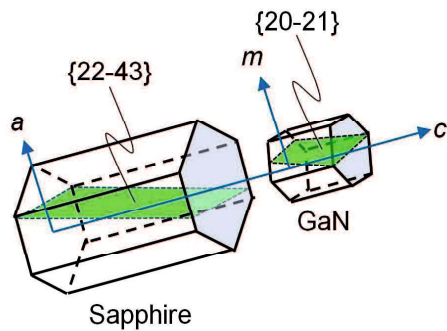


図 2.1 {22-43} サファイアと{20-21} GaN の関係図

2.2 {22-43} サファイア加工基板の作製

{22-43} PSS の作製手順を以下に示し、その模式図を図 2.2 に示す。

(1) 表面洗浄

2 インチ径の {22-43} サファイア基板を準備し、表面に付着したパーティクルを除去するためサファイア基板の静電気を除去した後、スピンドーターを用いて回転しながらアセトン洗浄と乾燥を行った。

(2) SiO₂ スパッタリング堆積

洗浄したサファイア基板上にスパッタ装置を用いて SiO₂ を 100 nm 堆積した。

(3) HMDS・レジスト塗布

(1)と同様の方法によりサファイア基板表面の洗浄を行った後、親水性である SiO₂ 膜と親油性であるレジストの密着性向上のため、HMDS のスピンドットを行った。続いて、レジストをスピンドットした後 115 °C、200 s のプリバークを行った。プリバーク後のレジスト膜厚は 3 μm となる回転数を設定した。

(4) 露光・現像

紫外線露光装置を用いて、ガラス基板に作製されたストライプパターンをコンタクト露光法により露光した。露光量の合計は 200 mW/cm^2 とした。露光した基板は現像液により現像を行い、純水洗浄、スピコート乾燥の後 115°C 、 150 s のポストバークを行った。これによりサファイアの c 軸と直交する方向に幅 $3 \mu\text{m}$ 、周期 $6 \mu\text{m}$ の周期ストライプ構造のレジストを形成した。

(5) ICP-RIE

熱剥離テープを用いて SiC トレーにサファイア基板を真空固定した後、エッチング装置にセットしエッチングを行った。エッチングガスには Ar、 BCl_3 、 Cl_2 を用いた。

(6) レジスト除去・洗浄

エッチングしたサファイア基板のレジストは有機溶剤を用いて除去した。続いて、純水洗浄、アセトン洗浄、硫酸過水洗浄、純水洗浄を行った後、エタノール蒸気により表面水分を完全に除去した。

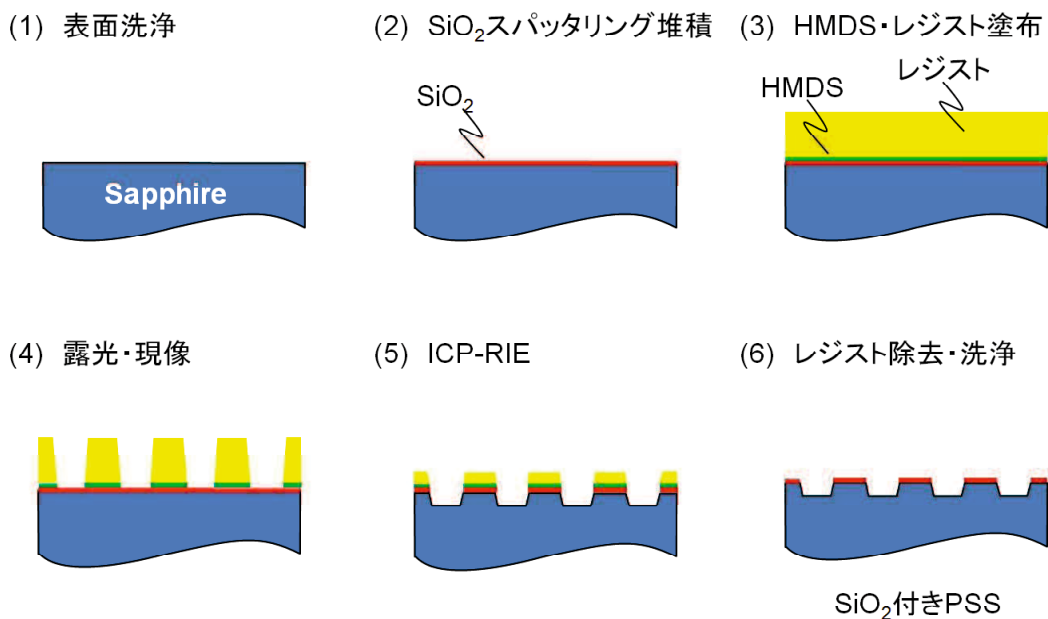


図 2.2 サファイア加工基板の作製手順概略図

2.3 1段階成長法による {20-21} GaN の選択成長

{22-43} PSS を MOVPE 装置に投入し、{20-21} GaN の成長を試みた。結晶成長に用いたタイミングチャートを図 2.3 に示す。はじめに、 H_2 雰囲気下 1150 °C まで昇温しクリーニングを行った。続いて 460 °C まで降温しアモルファス GaN である低温堆積緩衝層を堆積させた。堆積条件は TMG 12.64 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 、 NH_3 5.0 slm、堆積時間 709 s とし、これにより堆積する厚みは 25 nm である。次に、1000 °C まで昇温することによりアモルファス GaN を再配列させ、結晶成長の核となる起点を形成した。その後、TMG 30.35 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 、 NH_3 0.2 slm、成長時間 1 h の条件と 5 h の条件にて GaN 結晶層を成長した。成長圧力はいずれも 98.5 kPa とした。

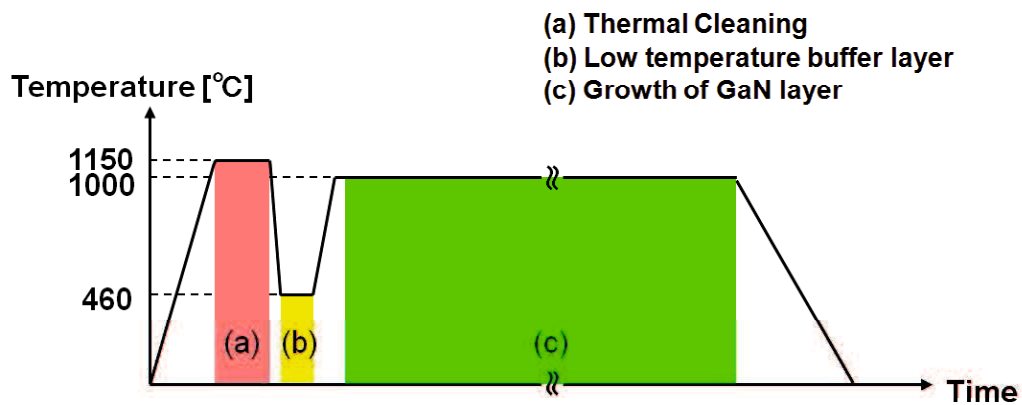


図 2.3 {20-21} GaN 成長のタイミングチャート

図 2.4 に得られたサンプルの XRD (X-ray Diffraction : XRD) 測定結果を、図 2.5 に断面 SEM (Scanning Electron Microscope : SEM) 像を示す。2 θ - ω の結果において 22-43 サファイアの回折と 20-21 GaN の回折のみ確認されたことから、成長した GaN 表面はファセットで構成されているが {22-43} サファイアの主面と平行方向に {20-21} GaN 単結晶が成長していることがわかった。次に、SEM 像から角度を計測し、それぞれのファセットについて面方位を調査した。図 2.5 (a) に示す 1 h 成長のサンプルにおいて、結晶は $-c$ 面と {10-11} のファセットによって構成されていることがわかった。図 2.5 (b) に示す 5 h 成長のサンプルにおいて、結晶は $-c$ 面、 m 面、{10-11} と $+c$ 面によって構成されていることがわかった。また、1 h 成長後から 5 h 成長にかけて、結晶は主に m 軸方向と $-c$ 軸方向に成長しており結晶同士がコアレスセンスしていないことも明らかとなった。 $-c$ 軸方向に成長した理由は以下のように考えられる。一般的な GaN 成長における V/III 比 = 数千であるのに対し、本成長は $+c$ 軸方向の成長を優先させるため V/III 比 = 294 と低 V/III 比、即ち Ga リッチ条件を採用している [72]。しかし、結晶成長に伴い安定面である $+c$ 面が出現したことにより $+c$ 軸方向の成長が大きく抑制された。結晶中に取り込まれる原子数が同じであると仮定すると、 $+c$ 軸方向の成長が抑制されると、 $+c$ 軸以外の方向への成長が促進される。また $+c$ 面と $-c$ 面が対向した部分の結晶間隔は狭くなることにより、原料供給が十分に行き届かなくなったことや、表面に吸着した原子のマイグレーション長がファセットの距離よりも長くなったことにより、最終的に図 2.5 (b) のような結晶形状を形成したと推測している。

このような成長モードで結晶成長することに対して、想定される課題が 2 点挙げられる。1 点目は $-c$ 軸方向の成長領域に結晶欠陥が多数存在することである。すでに r 面 PSS 上に選択成長した {11-22} GaN 成長や SiC 上に選択成長した m 面 GaN では、 $-c$ 軸方向の結晶成長領域に大量の結晶欠陥が存在することが報告されており、この現象が主面の面方位に依存しないとすると {22-43} PSS 上の {20-21} GaN においても同様に $-c$ 軸方向の成長領域に結晶欠陥が多数存在することが推測できる [70, 73]。2 点目は単一の連続膜でない基板は

単一の連続膜に比べ表面積が大きいことから表面汚染の可能性が高く、また、結晶表面の凹凸はガス流れを乱す要因となると考えられることから好ましくないと考える。図 2.5 (b) のような形状を持つ基板を種基板として厚膜結晶を成長させた場合には、上述理由により結晶核同士の隙間に存在するパーティクルが HVPE 成長前に十分に取りきれずヒロックの起点となることや、結晶核間の応力に起因するクラックの発生等の悪影響が懸念される。

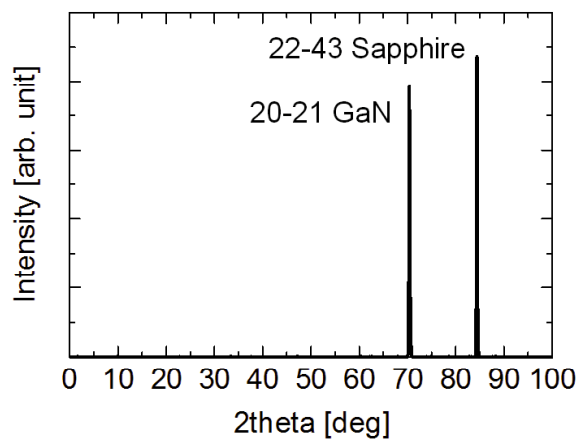


図 2.4 {22-43} PSS 上 {20-21} GaN の XRD 測定結果

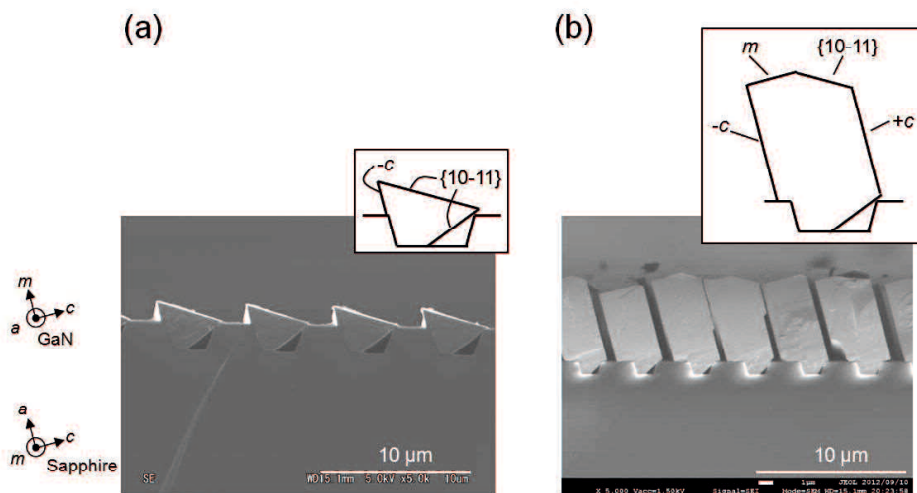


図 2.5 {22-43} PSS 上 {20-21} GaN の (a) 1 h 成長後、(b) 5 h 成長後の断面 SEM 像。挿入図はそれぞれの面方位を示す

2.4 選択成長した {20-21} GaN の結晶欠陥解析

続いて結晶欠陥に関して調査を進めた。{22-43} PSS 上に成長した {20-21} GaN について SEM 像から $-c$ 軸方向の成長量を算出した。 $-c$ 軸方向の成長量とは図 2.6 で示すように PSS の c 面近傍側壁の延長線から PSS 上に形成されたボイドにおける $-c$ 面の延長線までの距離と定義した。今回、 $-c$ 軸方向の成長が少ないサンプル ($< 0.1 \mu\text{m}$) と $-c$ 軸方向の成長量が多いサンプル ($\sim 1 \mu\text{m}$) を準備し、PL 測定を行った。測定温度は 4 K、励起光源は He-Cd レーザー ($\lambda = 325 \text{ nm}$)、励起強度は 14 mW、スリットは 0.1 mm、測定器のグレーティングは 300 gr/mm を用いた。結果を図 2.7 に示す。 $-c$ 軸方向の成長量が少ないサンプルにおいては、3.49 eV にバンド端近傍 (Near Band Edge : NBE) に起因する発光ピークが確認された。一方、 $-c$ 軸方向の成長量が多いサンプルにおいては、NBE の発光が小さく、3.44 eV に BSFs に起因する発光ピークが最も強い強度で確認された [74-76]。これらの結果から、 $-c$ 軸方向の成長量と BSFs の発光ピーク強度は相関を有していることを確認した。

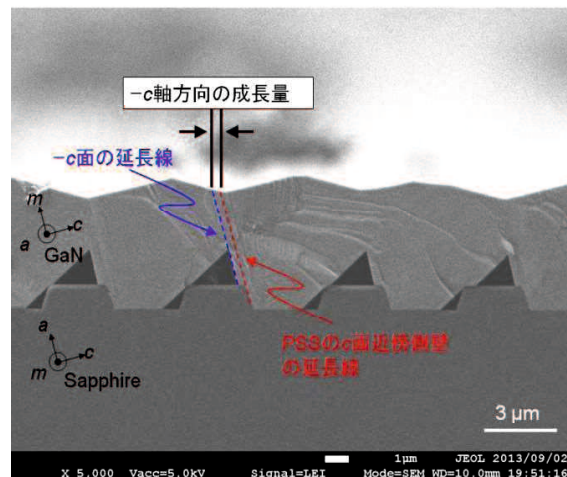


図 2.6 $-c$ 軸方向の成長量の定義説明図

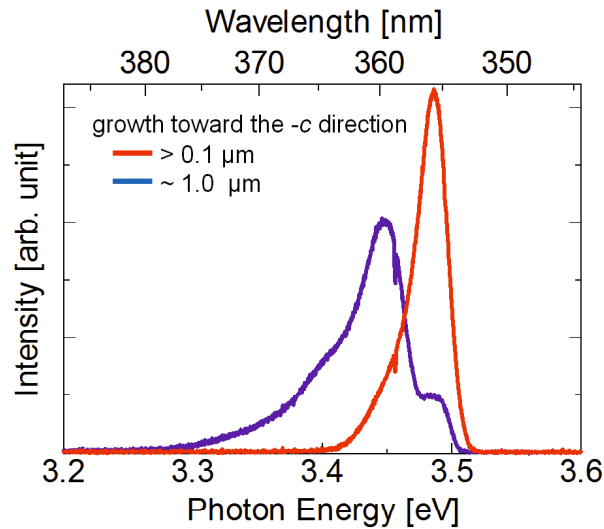


図 2.7 $-c$ 軸方向の成長量が異なる $\{20\text{-}21\}$ GaN の 4 K における PL スペクトル

結晶欠陥領域をより詳細に解析するため、 $-c$ 軸方向の成長量が多いサンプルと少ないサンプルについて TEM (Transmission Electron Microscope) 観察を行った。測定サンプルにおける $-c$ 軸方向の成長量はそれぞれ $\sim 0.9 \mu\text{m}$ と $< 0.05 \mu\text{m}$ である。図 2.8 (a) (b) に断面 SEM 像、図 2.8 (c) (d) に断面 TEM 像、図 2.8 (e) (f) に欠陥の模式図を示す。ここで、 $\{22\text{-}43\}$ PSS の c 面近傍側壁界面から $+c$ 軸方向に成長した部分の欠陥領域を領域 I、 $\{22\text{-}43\}$ PSS の c 面近傍側壁界面から $-c$ 軸方向の成長領域を領域 III、それ以外の領域を領域 II と区別した。

初めに領域 I と領域 II について考察する。通常、 c 面サファイア上に成長した c -GaN は $+c$ 軸方向に大量の貫通転位が発生し、そのまま $+c$ 軸方向に伸長する。ところが、ファセットを形成させた選択横方向成長により $+c$ 軸方向に伸長する貫通転位は 90 度まで傾斜させることが可能である [77-79]。傾斜した貫通転位は隣接する結晶から発生する同様の貫通転位と対消滅する、あるいは対消滅せず結晶の最外周まで伸長する等の挙動を示す。これにより、結晶成長方向となる $+c$ 軸方向に対し転位の伝搬を大幅に抑制できることがわかってい

図 2.9 に示す模式図のように、{22-43} PSS 上の {20-21} GaN 成長では c 面上 GaN を約 75 度傾けた状態による ELO 成長であることから、発生する貫通転位の方向も同様に傾いた状態となる。その結果、90 度曲がった貫通転位は

- ① {22-43} PSS の溝部まで到達する
- ② 結晶表面まで到達する
- ③ 隣接する他の貫通転位と対消滅する

のいずれかである。この貫通転位が存在する領域が領域 I の部分であり、 $+c$ 軸結晶成長方向に対し転位の伝搬を大幅に抑制された領域が領域 II の部分である。ここで、貫通転位が結晶表面まで伝搬しているかどうかを確認するため、 $-c$ 軸方向の成長量が多いサンプルと少ないサンプルについて表面 CL (Cathode Luminescence) 測定を行った。図 2.10 に結果を示す。 $-c$ 軸方向の成長量によらず、いずれのサンプルにおいても領域 I の部分に周期的に密集した暗点を確認することができた。また、これら暗点は PSS の c 面側壁の周期に対応する $6\ \mu\text{m}$ 間隔であった。これら結果から、発生した貫通転位は②結晶表面まで到達していることを確認した。

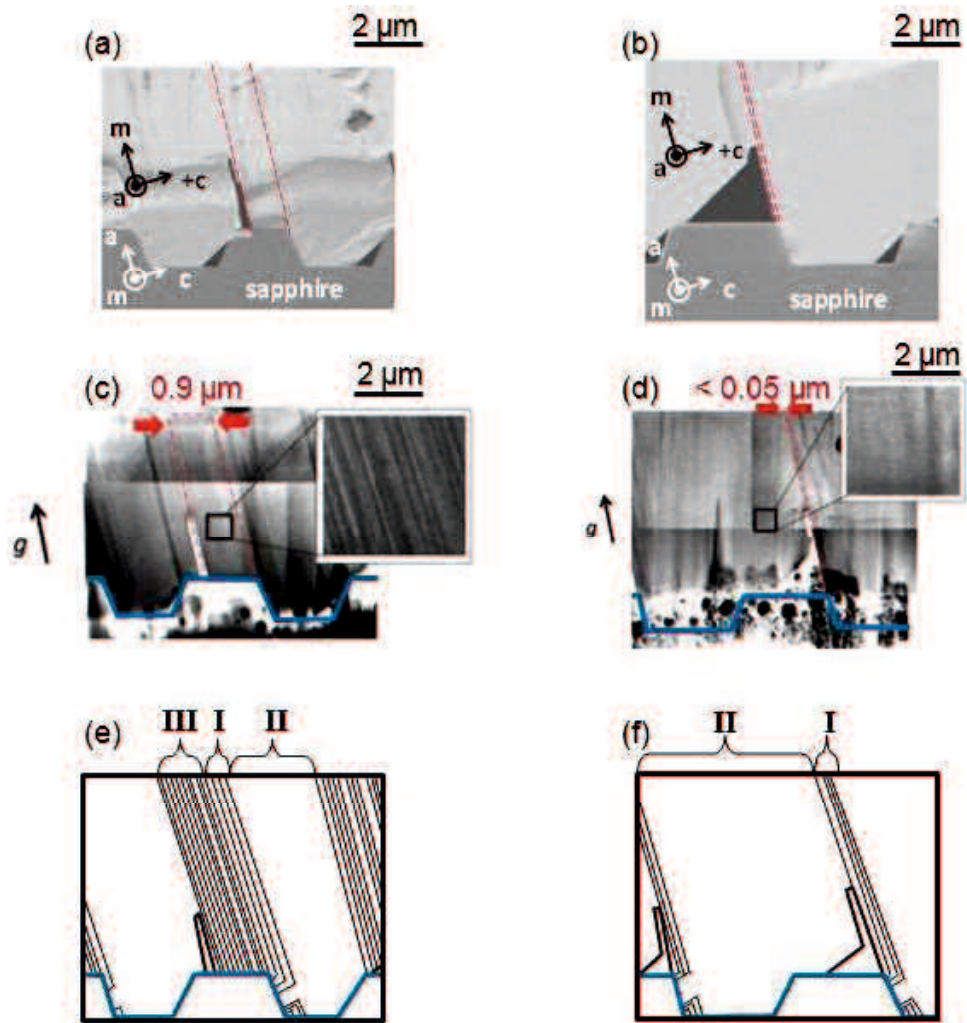


図 2.8 $-c$ 軸方向の成長量が異なる $\{20\text{-}21\}$ GaN の (a) (b) 断面 SEM 像、(c) (d) 断面 TEM 像、(e) (f) 欠陥の模式図

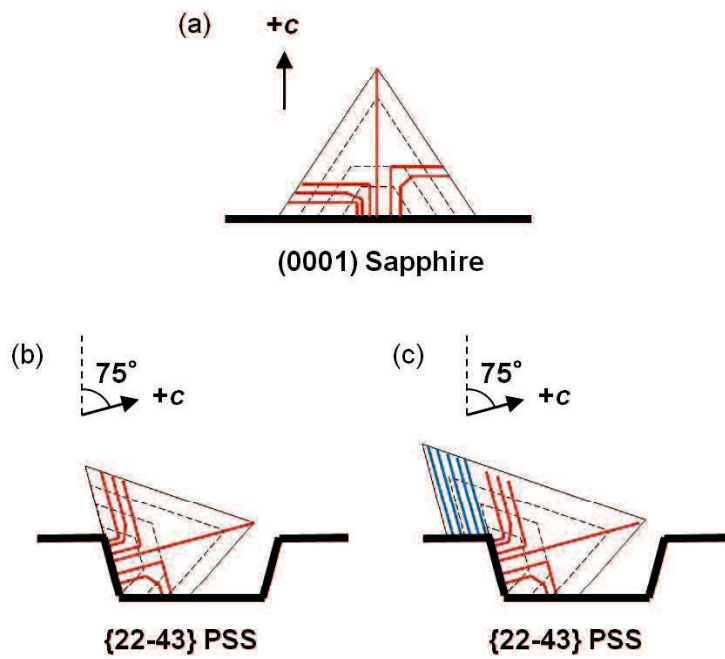


図 2.9 選択成長によって発生する転位の模式図 (a) (0001) サファイア上 (0001) GaN、(b) (c) {22-43} PSS 上 {20-21} GaN

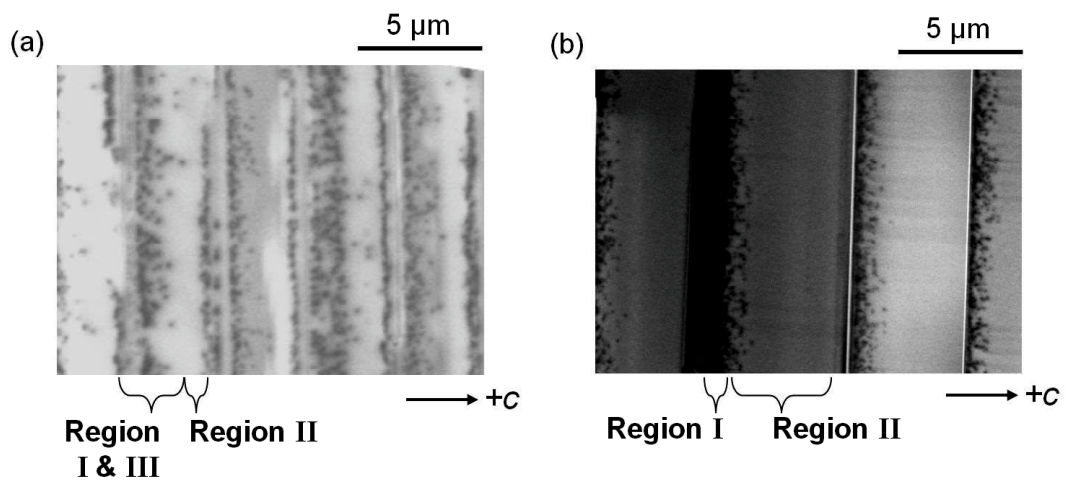


図 2.10 $-c$ 軸方向の成長量が (a) 多い、(b) 少ない {20-21} GaN の表面 CL 像

続いて領域 III について考察する。領域 III は PL スペクトルから BSFs であることを確認している。そこで、積層欠陥の種類を特定するために回折ベクトルを変化させて断面 TEM 観察を行った。表 2.1 に回折ベクトルと積層欠陥の関係を示す [80]。TEM 観察に用いた回折ベクトルは g_{0002} 、 g_{30-33} 、 g_{10-11} 、 g_{10-10} の 4 種である。図 2.11 に得られた断面 TEM 像を示す。制限視野回折パターンにおいて c 軸方向に回折スポットのストリークが確認されたことから、高密度の積層欠陥が存在することがわかった [81]。断面 TEM 像中央部の黄色矢印で示した積層欠陥に着目すると、 g_{30-33} 、 g_{10-11} 、 g_{10-10} となる回折条件下において確認され、 g_{0002} となる回折条件下では確認できなかった。その他の積層欠陥についてもこの傾向がほぼ全て一致したことから、積層欠陥は形成エネルギーの最も低い I_1 タイプの BSFs であるということがわかった [82]。

表 2.1 回折スペクトルと積層欠陥の種類

g	Type			
	I_1	I_2	E	PSF
0002	Invisible	Invisible	Invisible	Invisible
30-33	Visible	Invisible	Invisible	Invisible
10-11	Visible	Visible	Visible	Invisible
10-10	Visible	Visible	Invisible	Visible

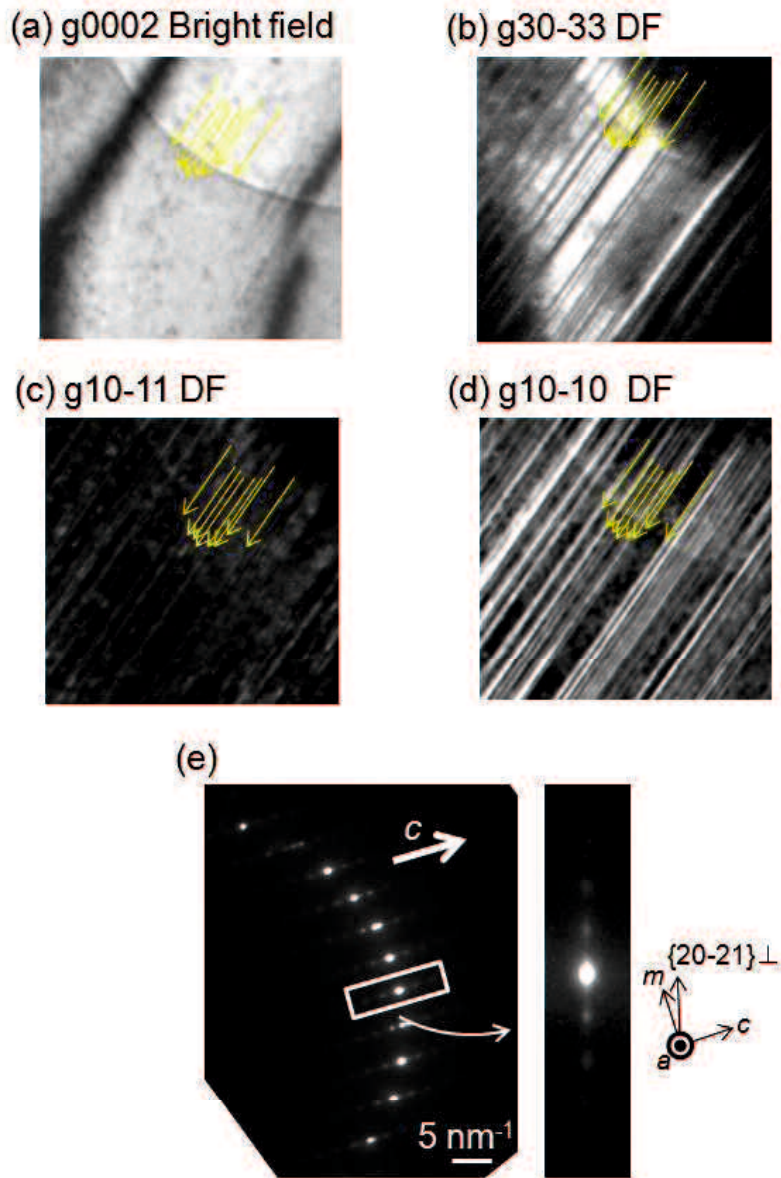


図 2.11 積層欠陥部分の断面 TEM 像。(a) g_{0002} 、(b) g_{30-33} 、(c) g_{10-11} 、(d) g_{10-10} 、(e) 制限視野回折パターン

半極性面自立 GaN 基板作製のための種結晶として $\{22-43\}$ PSS 上に高品質の $\{20-21\}$ GaN を成長させるに当たり、欠陥、特に BSFs が抑制された単一連続膜の表面を有する結晶をどのように作製するかが重要であると。図 2.5 (a) に示したように 1 h 成長した段階において

-c 軸方向の成長は確認できないが、結晶核はテラス上部に大きくせり出し-c 面を形成している。-c 軸方向に成長できる空間が存在すると-c 軸方向への成長する可能性は高くなると考え、成長時間を短くすることによって初期核の大きさをテラス上部にせり出さない程度に制御することが良いと推測した。また、Hiramatsu らは c-GaN 上に <11-20> 方向のストライプ状成長阻害層を形成した ELO 成長において、成長温度を下げる and/or 成長圧力を上げることによって+c 面の相対成長速度は増加し、{10-11} の相対成長速度は減少するという図 2.12 に示す成長モードを報告しており、この 2 つを組み合わせることを考えた [83]。即ち、1 段階目として初期核形成にかかる時間を短くし、かつ、成長条件を最適化することにより-c 軸方向の成長を抑制する。そして、続く 2 段階目の結晶層の成長条件として+c 軸方向の相対成長速度を上げコアレスセンスを促進させれば、-c 軸方向の成長領域に高密度で存在する BSFs の抑制された単一連続膜を安定して得られるととの考えであり、これは、初期核成長条件とコアレスセンスさせるための成長条件が異なる 2 段階成長法である。これまでに述べた {20-21} GaN 成長条件はほぼ大気圧下にて行っており加圧成長に対応していない装置であることから成長圧力は上げることができないため、成長温度を下げることにした。

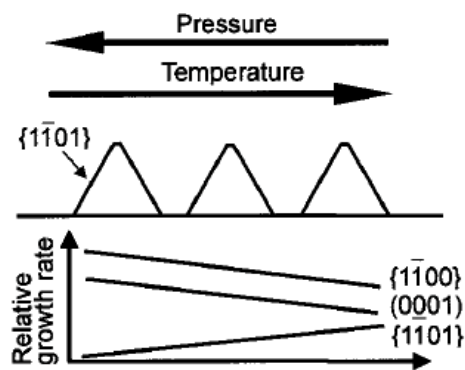


図 2.12 c-GaN 上に <11-20> 方向のストライプ状成長阻害層を形成した ELO 成長の成長モード概略図

2.5 2段階成長法による {20-21} GaN の選択成長

2.5.1 成長温度の検討

結晶成長に用いたタイミングチャートを図 2.13 に示す。クリーニングから低温堆積緩衝層までの工程は同様とし、1段階目の成長温度を 975 °C、1000 °C、1025 °C の3水準、2段階目の成長温度を 875 °C、900 °C、925 °C の3水準、合計9水準についてサンプルを製作した。1段階目、2段階目の原料供給量は TMG 30.35 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 、 NH_3 0.2 slm、成長時間はそれぞれ 0.5 h、3 h とし、1段階目と2段階目の温度変化は成長を中断することなく行った。成長中断を行った場合には1段階目の結晶が PSS の *c* 面近傍側壁に対し反対方向の側壁にマストランSPORTすることにより別の核を形成し、PSS の加工両側壁から異なる方位を持つ2つの結晶が競争的に成長するためである。なお、成長圧力はいずれも 98.5 kPa とした。

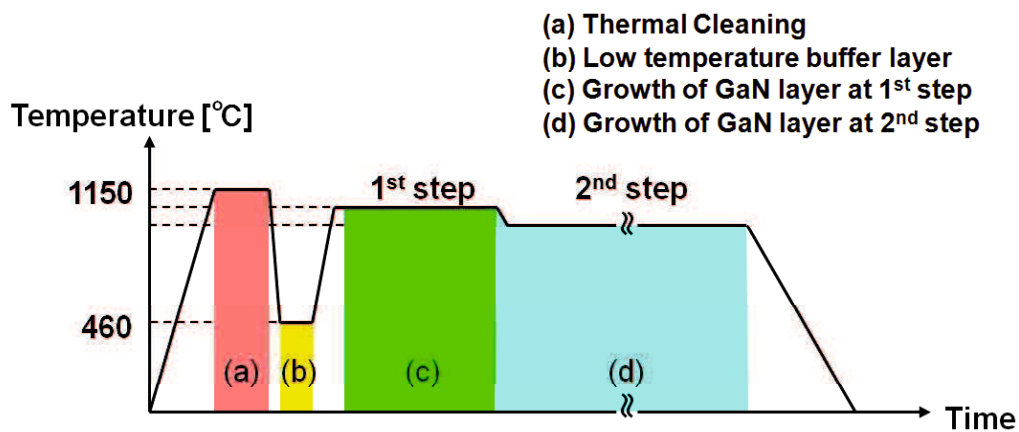


図 2.13 2段階成長法による成長のタイミングチャート

得られた 9 サンプルの断面 SEM 像を図 2.14 に、 $-c$ 軸方向の成長量を図 2.15 に示す。1 段階目の成長温度が $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ の場合、2 段階目の成長温度が $875\text{ }^{\circ}\text{C}$ であれば $-c$ 軸方向に大きく成長し、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ であれば結晶同士が完全にはコアレスセンスしないということがわかった。成長温度を低温としても図 2.5 (b) と同様に、 $+c$ 面が出現したことによってコアレスセンスが抑制されたものと考えている。1 段階目の成長温度が $1025\text{ }^{\circ}\text{C}$ の場合、2 段階目の成長温度が $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ の場合には $-c$ 軸方向に大きく成長することがわかった。1 段階目の成長温度が $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ の場合、2 段階目の成長温度によらず $-c$ 軸方向の成長は抑制されていることがわかった。傾向分析の結果、1 段階目の成長温度が $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、2 段階目の成長温度が $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ の場合、最も $-c$ 軸方向の結晶成長を抑制することが可能であった。プロセスウィンドウが非常に狭い理由として $\{22\cdot43\}$ PSS 上の $\{20\cdot21\}$ GaN 成長モードは c -GaN 上に $\langle 11\cdot20 \rangle$ 方向のストライプ状成長阻害層を形成した ELO 成長に似ているものの、複数の非対称関係にあるファセットが複雑に入り組んだ成長であるためと推測している。

図 2.16 は上述結果から想定される 2 段階成長の成長モデルである。はじめに、1 段階目の成長によって $-c$ 面と $\{10\cdot11\}$ のファセットによって形成される結晶が成長する。続く 2 段階目の成長における成長温度が十分に高い場合には、 $-c$ 面、 $\{10\cdot11\}$ 以外に $+c$ 面と m 面が出現する。その結果、安定な $+c$ 面が維持、拡大され $-c$ 面の成長が多くなり原料供給が十分に行き届く結果、コアレスセンスすることなく m 軸方向への成長が進行し不連続膜となる。一方、2 段階目の成長における成長温度が適度に低い場合には、 $-c$ 面、 $\{10\cdot11\}$ 以外に m 面のみが出現する。その結果、 $\{10\cdot11\}$ で構成されるファセットは $+c$ 軸方向に成長し、コアレスセンスすることによって m 面と $\{10\cdot11\}$ のファセットを表面に持つ単一連続膜が得られる。

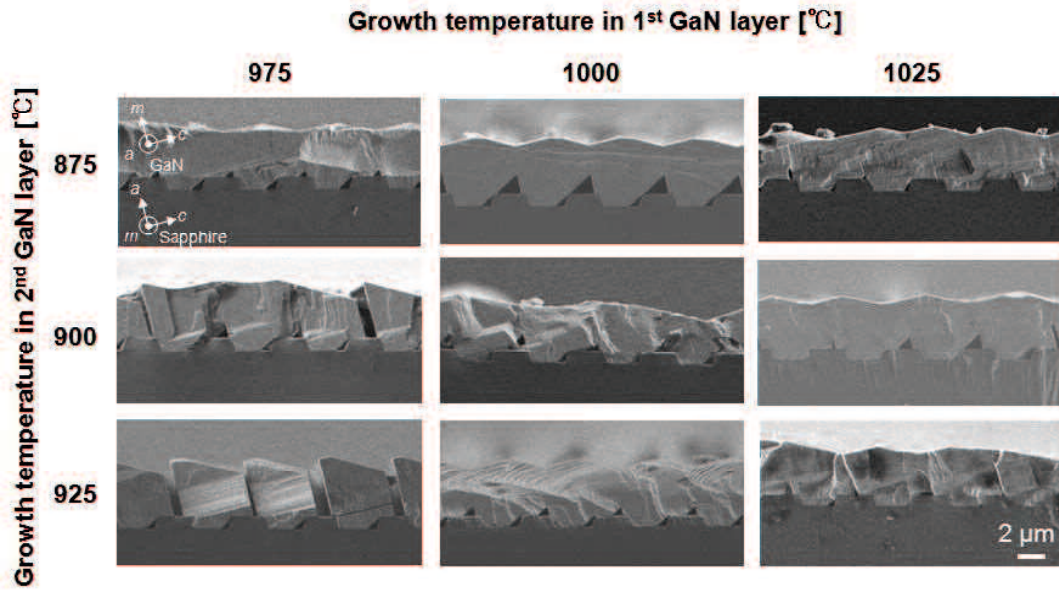


図 2.14 2段階成長法によって成長した {20-21} GaN の断面 SEM 像

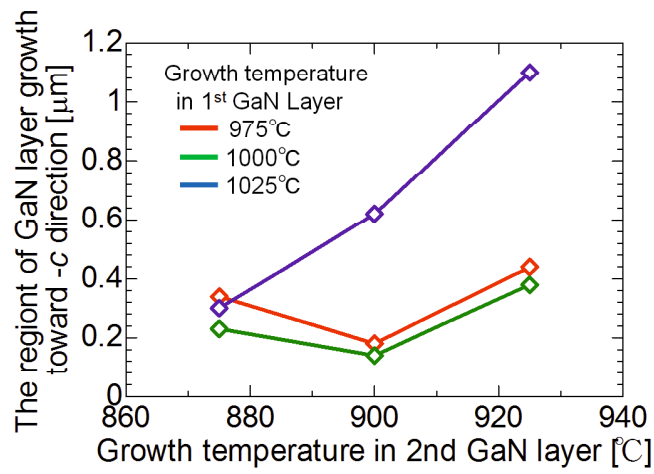


図 2.15 2段階成長法によって成長した {20-21} GaN の-c 軸方向成長量

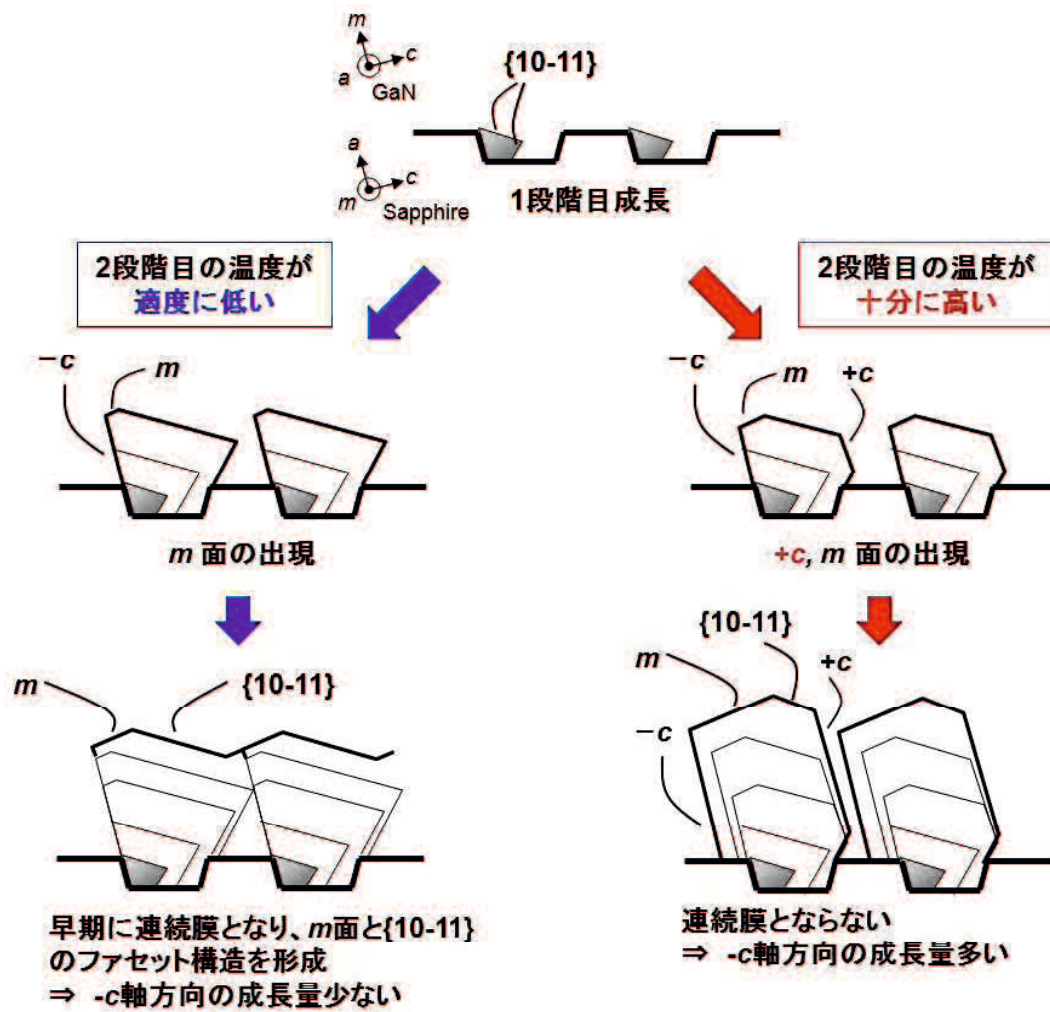


図 2.16 {20-21} GaN の 2 段階成長における成長モデル

2.5.2 V/III 比の検討

1 段階目の成長温度を 1000 °C、2 段階目の成長温度を 900 °C とした条件を用い、V/III 比が成長した GaN 層へ与える影響を検討した。検討に用いた V/III 比は 147、294、882、2942、5884 であり、いずれも NH₃ の流量を変更することによって V/III 比の調整を行った。なお、合計のガス流量は一定となるようにキャリアガスの量により調整した。図 2.17 に得られた結晶の断面 SEM 像を示す。いずれのサンプルも完全にコアレスになっていることを確認したが、V/III 比 = 5884 の場合のみ表面に現れるファセット形状が明らかに異なっていた。そこで、XRD で GaN とサファイアの回折を測定したところ、20-21 GaN と 22-43 サファイアの回折を確認した。一方で、 χ を 15 度傾けた ϕ 測定では 0002 GaN と 22-40 サファイアの回折を同じ角度で確認した。このことから、サファイアの c 軸と GaN の c 軸が揃った結晶とサファイアの a 軸と GaN の c 軸が揃った結晶の混合体であることがわかった。前者は c 面近傍側壁からの成長である。後者はテラスに成長阻害層として SiO₂ を成膜しているため結晶成長は起こらないこととボイド形状を考慮すると、底面からの成長であると推測される。図 2.18 に c 面近傍側壁からサファイアと GaN の c 軸が揃った成長をした場合に想定される結晶形状と、底面からサファイアの a 軸と GaN の c 軸が揃った成長をした場合に想定される結晶形状を示す。その結果、V/III 比 = 5884 にて成長したサンプルの断面 SEM 像で観察される表面ファセットの全てが、底面からサファイアの a 軸と GaN の c 軸が揃った成長をした場合に想定される結晶形状と一致した。この結果から、成長初期段階では、サファイアの c 軸と GaN の c 軸が揃った結晶とサファイアの a 軸と GaN の c 軸が揃った結晶の混合体であるが、成長が進むに伴い後者の結晶が前者の結晶をオーバーグロースしたものであることがわかった。

{20-21} GaN 単一結晶が得られた V/III 比 = 147~2942 によるサンプルを比較すると、V/III 比 = 147 にて成長した場合 c 軸方向の成長量が極めて多いことがわかった。この原因は低い V/III 比により Ga 原子のマイグレーションが促進されることにあると考えている。Ga 原

子のマイグレーションを促進させる観点では、2章5節で述べたように成長温度を上げた場合も同様の結果が得られている。今回の結果は V/III 比 = 147 ~ 294 間に急峻な変曲点が存在することを示唆している。なお、V/III 比 = 294、882、2942 にて成長した場合には、 $-c$ 軸方向の結晶成長量に大きな違いは確認できなかった。

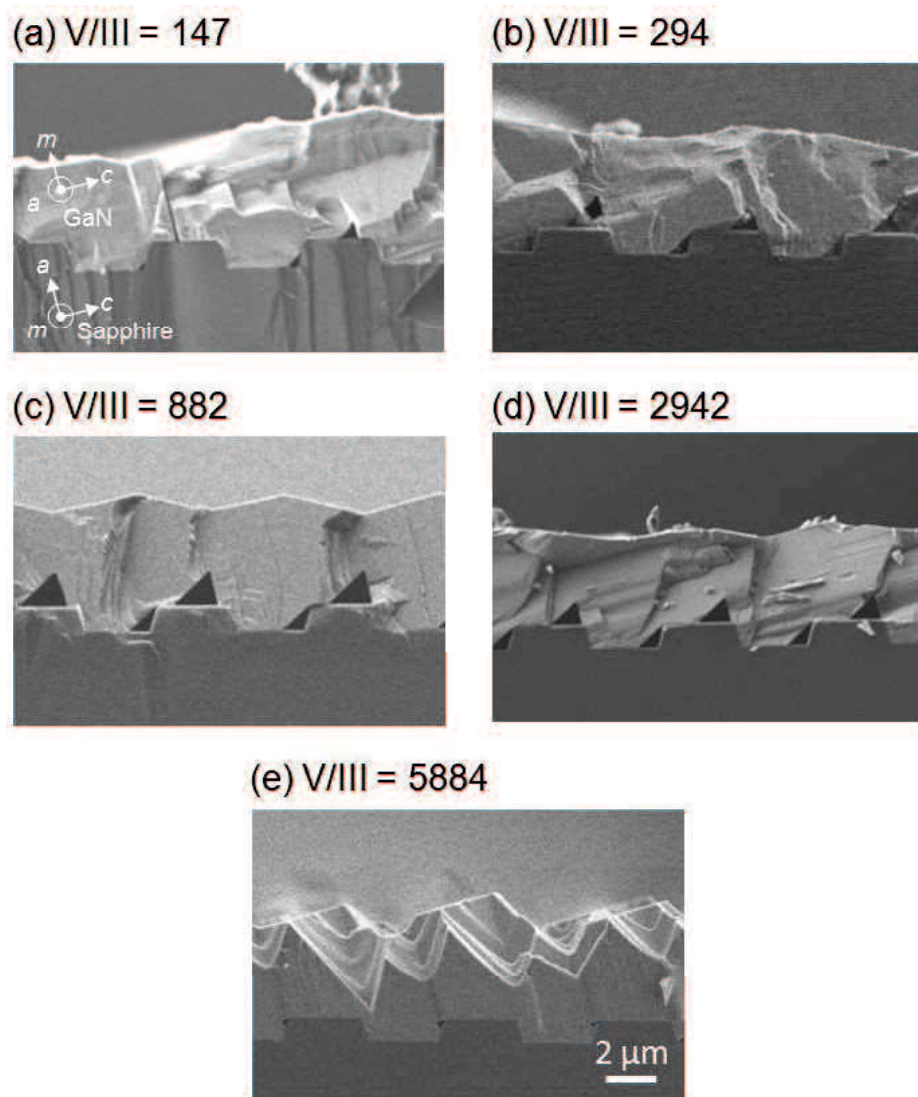


図2.17 異なる V/III 比により作製した $\{20\text{-}21\}$ GaN の断面 SEM 像 (a) V/III = 147、(b) V/III = 294、(c) V/III = 882、(d) V/III = 2942、(e) V/III = 5884

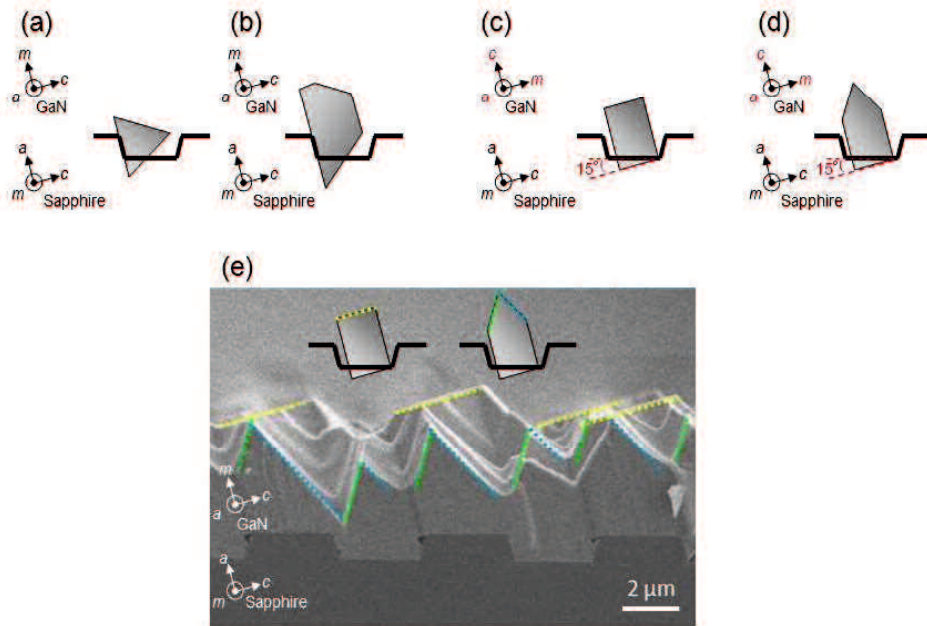


図 2.18 (a) (b) c 面近傍側壁から成長する結晶の形状、 (c) (d) 底面から成長する結晶の想定される結晶形状、 (e) V/III 比 = 5884 にて成長した $\{20-21\}$ GaN 結晶における表面角度

図 2.19 に 4 K における PL 測定の結果を示す。 V/III 比 = 147 の場合には BSFs に起因する 3.44 eV の発光ピークのほかにプリズム面積層欠陥 (Prismatic Stacking Faults : PSFs) に起因する発光ピークが確認された。これは $-c$ 軸方向の成長量が極めて多いことによって BSFs より形成エネルギーの高い PSFs も形成したものと考えている。そのため、PSFs の確認できるサンプルには必ず BSFs が確認できる。また、全体の傾向として V/III 比の増加に伴い 3.49 eV 近傍の NBE に起因する発光ピークが増大し、2.2 eV 近傍のイエロールミネッセンス (Yellow Luninescence : YL) に起因する発光ピークが減少することがわかった [84]。

図 2.20 に NBE 発光強度、YL 強度と V/III 比の関係を示す。 V/III 比 = 294 のサンプルを基準とすると、 V/III 比 = 2942 のサンプルは NBE に起因する発光ピークは約 7 倍に向上し、YL に起因する発光ピークは約 1/4 に減少しており、 NH_3 増加による結晶品質の向上を確認

した。YL の発光メカニズムは広く議論されており、不純物の影響、Ga 欠陥の影響、グレインバウンダリの影響、複合欠陥の影響や、最近では浅いドナーとなる窒素サイトを置換した酸素あるいは Ga サイトを置換した Si と深いアクセプターとなる Ga 欠陥による D-A ペア発光等が報告されているが完全には解明されていない [85-93]。ここでは YL の起源が D-A ペア発光であると仮定する。深いアクセプターとなる Ga 欠陥は V/III 比が低いほど形成し難くなることから、今回の結果とは相反する。一方、浅いドナーを形成する Si や O については成長過程において意図的な添加は行っていないが、V/III 比 = 294 によって作製したサンプルを室温下において Hall 効果測定を行った結果、キャリア濃度は $4.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度は $31.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。この結果から相当量のドナー不純物が混入されていることが予想される。本サンプルにおける相当量のドナー不純物は Si、O であると考えており、その混入源はリアクターを構成する石英部材である。もし、意図的に上記キャリア濃度となる Si を添加し転位密度が 10^8 cm^{-2} オーダーのサンプルを作製した場合、移動度は数百 cm^2/Vs となるはずであることを考慮すると、移動度の低下は石英部材の O による不純物散乱であると推測される [94-95]。半極性面 GaN と極性面 GaN を同じ条件にて成長したサンプルを不純物分析により比較したところ、半極性面 GaN と極性面 GaN の Si 濃度に違いは無いが、半極性面 GaN の O 濃度は極性面 GaN の 5 倍以上であるという報告もあることから、半極性面は O が取り込まれやすい面方位であるといえる [96]。また、一般的な c-GaN の成長温度となる $1050 \sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ と比較して {20-21} GaN の成長温度は $900 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ であり、不純物がより取り込まれやすい環境であることも上述推測を支持する結果である。

NBE 発光スペクトルのピーク位置に注目すると、V/III 比が 294 から増加するに従い高エネルギー側へシフトしている様子が確認できる。サファイアと GaN との格子定数差および熱膨張係数差に起因する圧縮歪によってバンドギャップは広がるが、不純物の取り込みによってこの歪は緩和される [97]。即ち、不純物の取り込みが少ないと考えられるサンプルほど歪が緩和されず高エネルギー側へシフトする現象としてとらえることができる。V/III

比 = 147 のサンプルは V/III 比 = 294 のサンプルより高エネルギー側にピークが確認されている点については、PSFs の発生により、緩和が進んだためと考えている。

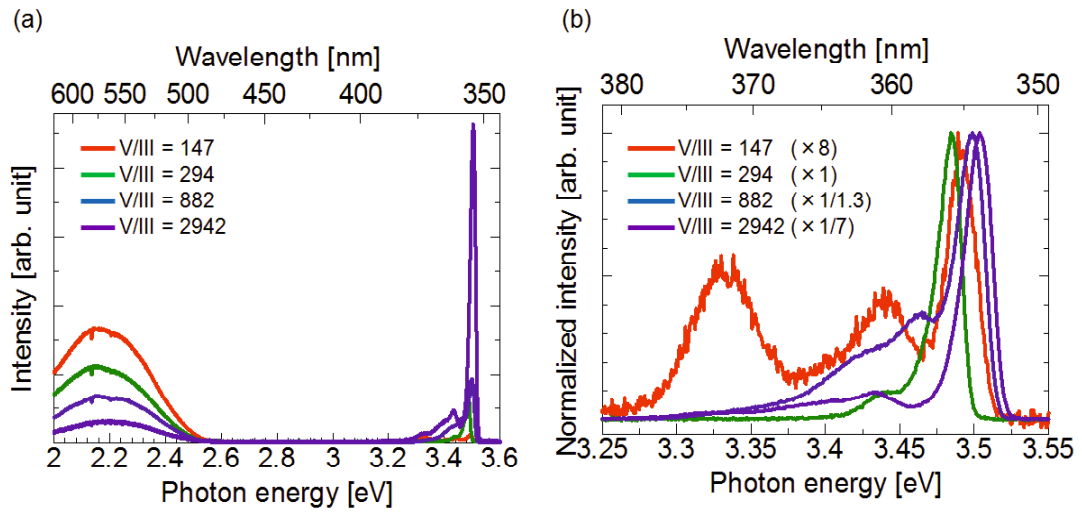


図 2.19 (a) 異なる V/III 比で作製した {20-21} GaN の 4 K における PL 測定結果、(b) NBE 発光で規格化した結果

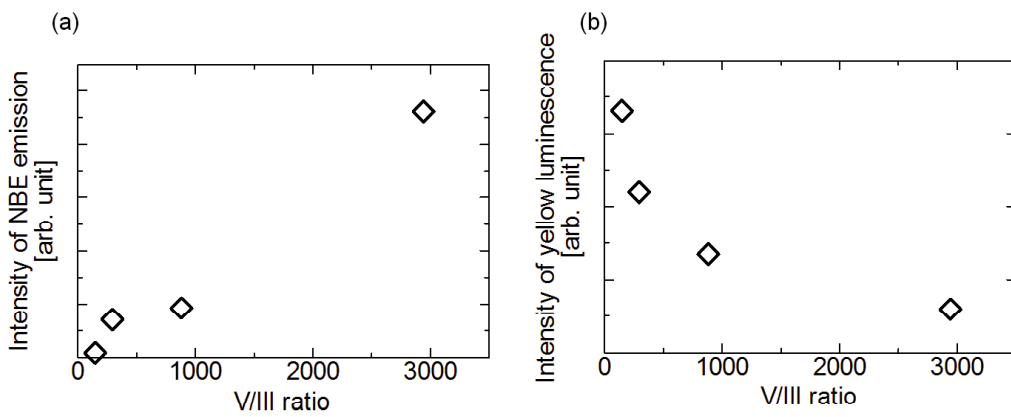


図 2.20 異なる V/III 比で作製した {20-21} GaN の 4 K における PL 強度 (a) NBE、(b) YL

図 2.21 に {20-21} GaN に対し c 軸平行方向と垂直方向から入射した XRC (X-ray Rocking Curve) のスペクトルを示す。 c 軸平行方向入射時の FWHM は 543 arcsec であり、 c 軸垂直方向入射時の FWHM は 399 arcsec であった。結晶格子の曲率半径を比較しても c 軸平行方向は 3.8 m であるのに対し、 c 軸垂直方向は 11.5 m と曲率半径に明らかな違いを確認した。サファイア基板における c 軸平行方向の熱膨張係数は $7.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、 c 軸垂直方向の熱膨張係数は $7.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であることから、より c 軸平行方向に伸びやすい状況にあり、この異方性が FWHM の違いを生み出しているものと考えている。また、 c 軸垂直方向に伸びた結晶核が c 軸平行方向にコアレスセンスする結晶成長モードも FWHM の違いを生み出しているものと考えている。この c 軸平行方向入射時の FWHM が c 軸垂直方向入射時より大きくなる傾向は PSS の c 面側壁から成長させた {10-11} GaN、{11-22} GaN についても同様に確認している [71, 98]。

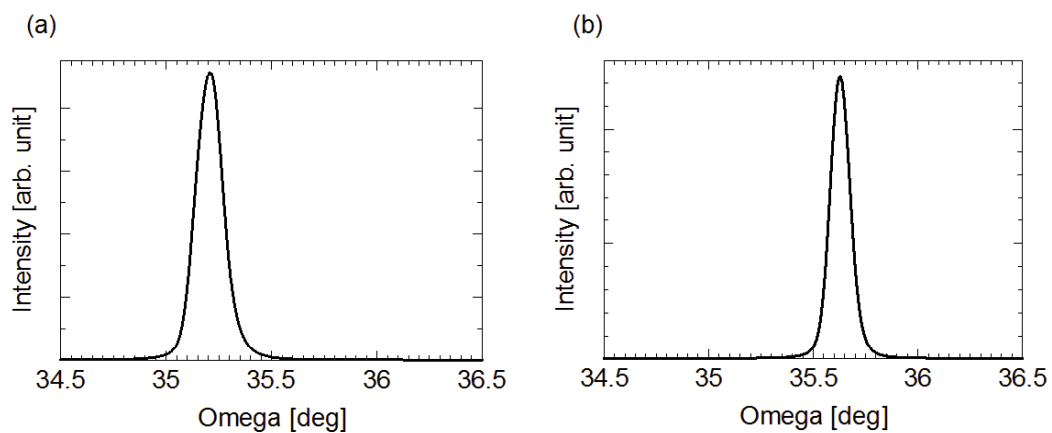


図 2.21 {20-21} GaN の XRC 測定結果 (a) c 軸平行入射、(b) c 軸垂直入射

2.6 まとめ

GaN の c 軸が 75 度傾斜した非ファセット面である $\{20\cdot21\}$ GaN を 2 インチ径の $\{22\cdot43\}$ PSS 上に MOVPE 法を用いて成長させ、その成長モードの調査と欠陥の解析を行った。成長温度 1000 °C にて結晶を成長させたところ、2 インチ径の $\{22\cdot43\}$ PSS 全域に対し c 面近傍側壁から選択成長させた $\{20\cdot21\}$ GaN は $-c$ 面、 $\{10\cdot11\}$ 面ファセット形成後、 $+c$ 面、 m 面も新たに形成する成長モードとなることがわかった。上述成長モードでは安定な $+c$ 面の形成により隣り合う結晶核がコアレスセンスしないこと、 $-c$ 軸の成長領域に GaN の c 面に沿って形成エネルギーの最も低い I_1 タイプの BSFs が発生することを確認した。また、BSFs の発生については他の面方位に対する文献と同様の現象であることを確認し、本現象が面方位に依存しないことを明らかとした。

次に、 $-c$ 軸方向の成長が初期核形成後に起こることに着目し、初期核形成後に $+c$ 軸方向の成長速度を速くする 2 段階成長法の検討を行った。具体的には 2 段階目の成長温度を初期核形成時と比べ約 100 °C 低下させた。傾向分析の結果、初期核形成時の温度 1000 °C、2 段階目の成長温度 900 °C が最も良好な条件であり、 $-c$ 軸方向の成長量 (BSFs 発生量) は従来の 1/10 以下まで抑制することに成功した。

さらに、V/III 比が結晶品質に与える影響を調査した。V/III 比 = 147~2942 において V/III 比を増加するに伴い、NBE 発光強度は増加し、YL 強度は減少した。半極性面は極性面と比較してドナー不純物を取り込まれやすいという報告があること、また、Hall 効果測定の結果、移動度を大きく低下させている不純物が存在が明らかとなったことから、高い V/III 比が不純物の取り込みを抑制した結果であると考えられる。今回、V/III 比 = 2942 で成長した場合において BSFs を増やすことなく PL の発光強度を従来の 7 倍に向上させることにも成功した。

第3章 サファイア加工基板上に成長した半極性面 GaN を用いた

HVPE 成長

3.1 緒言

現在、高品質の自立 GaN 基板を得る製法として、アモノサーマル法、Na フラックス法、HVPE 法が提案されている。図 3.1 に各種製法方によって作製された高品質 GaN 結晶写真を示す。アモノサーマル法は人工水晶の作製方法として広く用いられている水熱合成法を応用したものである。溶媒として超臨界状態のアンモニアを用いた液相結晶成長法であり、反応温度、反応圧力はそれぞれ 300~600 °C、1000~5000 気圧である [99-101]。Na フラックス法は溶剤として金属 Na を用いた液相結晶成長法であり、反応温度、反応圧力はそれぞれ 750~900 °C、30~50 気圧である [102, 103]。このような高圧条件における液相結晶成長法では転位密度が $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 以下と極めて低い一方、不純物の取り込みによる着色が課題として挙げられる。基板の着色は発光デバイスの発光を吸収するため光取り出し効率を低下させるが、極めて低い転位密度はパワーデバイス等の非発光デバイス分野において強力なアドバンテージとなる。気相成長法である HVPE 法は、転位密度は 10^6 cm^{-2} オーダーかつ透明な結晶が得られる方法であり、発光デバイス向け GaN 基板作製方法として最も広く用いられている [47-51]。

『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』という目標に対し、本章では厚膜における口径と転位密度低減に焦点を当てた。前章で述べた {20-21} や {11-22}、{10-11} GaN の種結晶上に HVPE 法を用いて成長させ、その成長モードの調査と解析を行った。

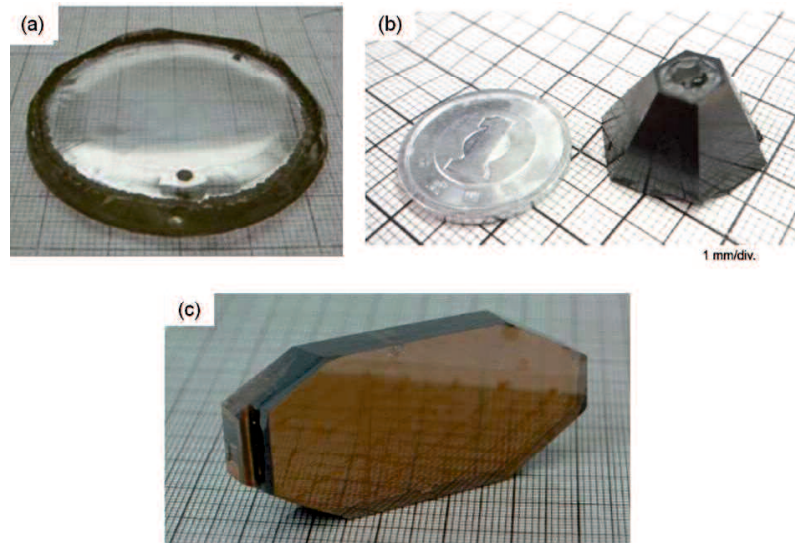


図 3.1 各種製法によって作製された高品質 GaN 結晶 (a) HVPE 法、(b) Na フラックス法、
(c) アモノサーマル法

3.2 半極性面 GaN の厚膜化

MOVPE 法によって 2 インチ径の PSS 上に作製した $\{20\text{-}21\}$ GaN、 $\{10\text{-}11\}$ GaN、 $\{11\text{-}22\}$ GaN 種基板の表面をそれぞれ純水洗浄、アセトン超音波洗浄、純水洗浄を行った後、エタノール蒸気により表面水分を完全に除去した。これら種基板をカーボン製サセプターに固定し、HVPE 装置へセットした。結晶成長に用いたタイミングチャートを図 3.2 に示す。1 段階目の昇温工程として N_2 雰囲気下、15 min かけて $600\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温した。2 段階目の昇温工程として、 H_2 、 NH_3 雰囲気に切り替え 45 min かけて結晶成長温度となる $1040\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温した。温度安定化の後、V/III 比 10 にて GaN 結晶層を 6 h 成長した。圧力はいずれも 98.5 kPa とした。

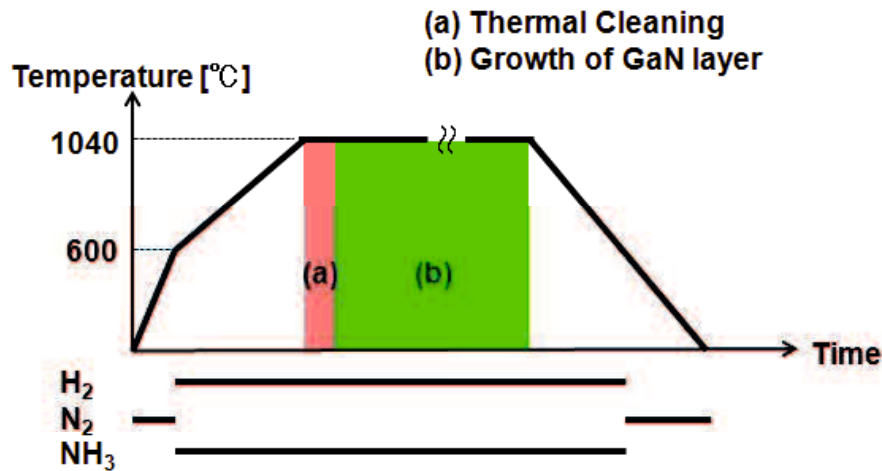


図 3.2 HVPE 法による GaN 成長のタイミングチャート

図 3.3 に得られた結晶の写真を示す。 $\{20\cdot21\}$ GaN、 $\{10\cdot11\}$ GaN、 $\{11\cdot22\}$ GaN いずれの表面も極めて激しい凹凸が存在していた。 $\{10\cdot11\}$ 、 $\{11\cdot22\}$ はそれぞれファセット面であるが平坦化していない理由として、結晶成長における速度や温度が最適化されていないことや、カーボン製サセプターの腐食によるパーティクルの飛散、リアクターへ径時的に堆積する GaN 多結晶の飛散などによって c 面、 m 面、 $\{10\cdot11\}$ 、 $\{11\cdot22\}$ 等、複数のファセットが出現し競争反応した結果、最終的に表面凹凸の激しい状態になったと考えた。別途検討において $\{11\cdot22\}$ GaN を数十 μm のみ成長させた場合には平坦な表面が維持できていることも、上記推測を示唆している。一方、非ファセット面である $\{20\cdot21\}$ GaN が平坦化しない理由としてファセット面と同様の理由の他、 $\{20\cdot21\}$ が安定面ではなく種基板表面が m 面と $\{10\cdot11\}$ によって構成されていることから、結晶成長も m 面と $\{10\cdot11\}$ を維持した状態で厚膜化していくためと考えられる。そこで、研磨によって物理的に $\{20\cdot21\}$ を出す検討を行ったが、MOVPE 法によって作製した種結晶の GaN 層厚みは加工を前提としていないため 2~3 μm しかなく、平坦化のためのラップを行うことができなかった。そこで、ラップ無しに CMP (Chemical Mechanical Polish) を行ったところ、 m 面と $\{10\cdot11\}$ の研磨レー

トに差があることに加え、基板自体の反りによって研磨用クロスと均一に接触していないことから面内を均一に研磨することができず、平坦な {20-21} GaN 種結晶上の HVPE 成長は実施できなかつた。

次に、結晶外周について着目する。図 3.4 に模式図で示すように 2 インチ径の PSS 外周数 mm はカーボン製サセプターのザグリ内に保持されているため物理的に結晶成長できない部分が存在するが、それ以外の部分については結晶成長が可能のため、得られる結晶外周はきれいな円形を保つはずである。しかし、図 3.3 から半極性面の厚膜結晶では外周がきれいな円形を保っていないことがわかる。一方、図 3.5 に別途同条件にて厚膜成長した *c*-GaN を示しているが、自発分離した *c*-GaN 外周はきれいな円形をしており、サファイア側にもカーボン製サセプターによって固定された部分が境界として明瞭に観察される。この違いについて図 3.6 に *c*-GaN、{10-11} GaN の厚膜成長直後の写真を示す。*c*-GaN 厚膜成長時にはカーボン製サセプター開口部の側壁に GaN 多結晶体が付着していないが、{10-11} GaN ではカーボン製サセプター開口部の側壁に GaN 多結晶体が付着しており、多結晶体の多くは {10-11} GaN 表面と一体化していることがわかる。このような一体化によって厚膜結晶は冷却時に発生するサファイアと GaN の熱膨張係数差に起因する応力に加え、サセプターと GaN 多結晶体の熱膨張係数差に起因する応力も受けることとなり応力に耐えきれなくなった結晶外周が欠落したと考えられる。そして、この現象は他の半極性面 GaN 厚膜成長時も同様に確認された。カーボンは多孔質であるため、細孔に入り込んだ GaN 多結晶はアンカー効果によってカーボンと強固に固着する。そこで、成長前には必ず GaN 多結晶体を除去するための HCl 雰囲気によるクリーニングを行い、GaN 多結晶体を分解させてから厚膜結晶成長を実施した。しかしながら、このようなハロゲン処理はカーボンとも反応するため、クリーニング回数の増加と共にカーボン表面は荒れ、多結晶体の成長起点を増加させていると考えられる。多結晶体が成長しやすいということは、厚膜結晶表面と一体化しやすいということであり、好ましい状態ではない。対策として、サセプターを毎回新品

に交換する以外に、グラッシーカーボン、パイロリティックカーボンや SiC コートカーボンなど、カーボン表面の緻密化が有効であると考え。あるいは、種結晶外周に結晶成長阻害層を成膜し、多結晶体と厚膜結晶表面の距離を離すことで一体化しないようにすることも有効であると考えている。

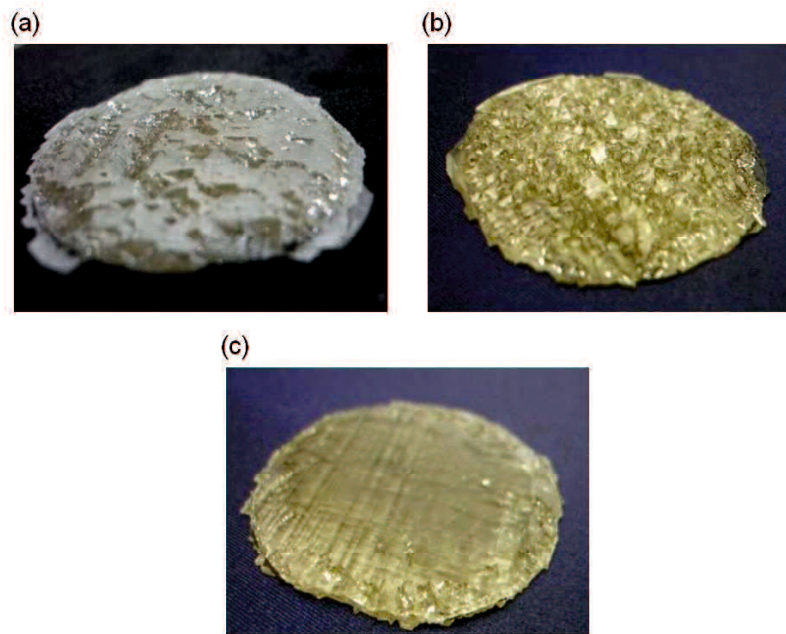


図 3.3 HVPE 成長した半極性面 GaN 厚膜結晶写真 (a) {10-11}、(b) {11-22}、(c) {20-21}

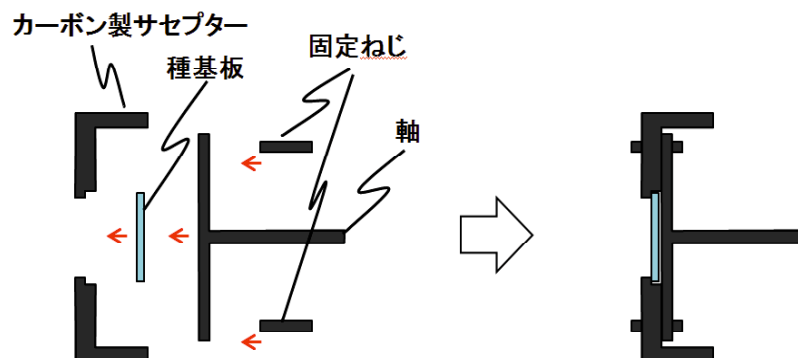


図 3.4 カーボン製サセプターによる種基板保持概略図

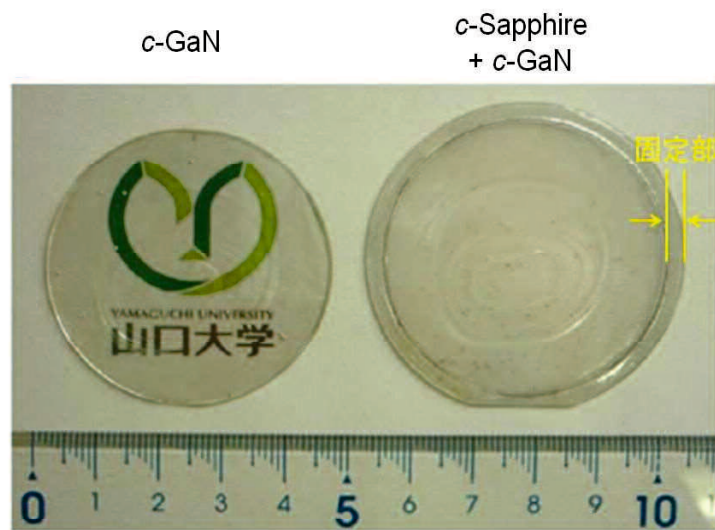


図 3.5 自発分離した *c*-GaN 写真

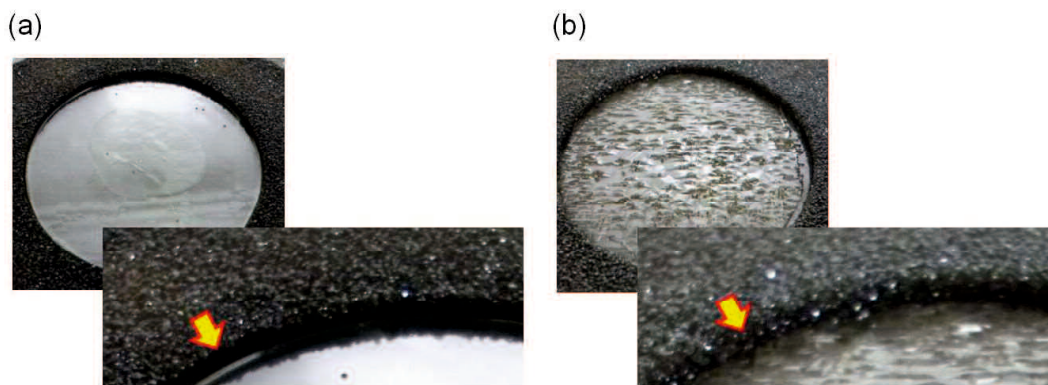


図 3.6 サセプターから取り外し前の GaN 厚膜結晶写真 (a) (0001)、(b) {10-11}

次に、成長膜厚の異なるサンプルを作製し表面 CL 測定を行った。図 3.7 に暗点の数から計算した転位密度と結晶成長膜厚の関係を示す。それぞれのサンプルに対し複数の CL 像を測定し、それぞれの典型値、最大値、最小値を示している。半極性面 GaN は結晶成長厚みが大きくなるに伴いヒロックのような異常成長部が顕在化するため、エラーバーが大きくなっている。*c*-GaN のように結晶成長厚みが大きくとも表面が平坦であればエラーバーは小

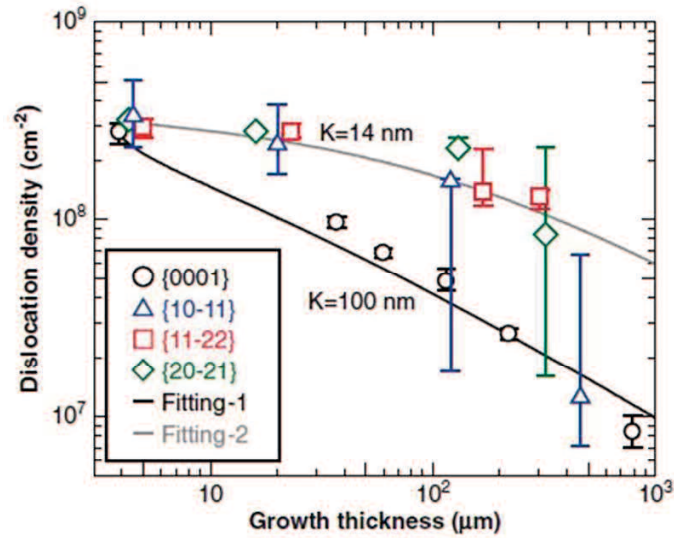


図 3.7 異なる面方位における転位密度と成長膜厚の関係

さくなっている。

転位密度に注目すると、全体の転位密度は式 3.1 によって表わされる [104, 105]。

$$\rho = \frac{1}{2K(h-h_0)^{n+\frac{1}{\rho_0}}} \quad (3.1)$$

ここで h_0 、 h 、 ρ_0 はそれぞれ種結晶の結晶層厚み、成長後の結晶層厚み、種結晶の転位密度である。 n はフィッティングパラメーターであり、 $n = 0.67$ を使用した。 K はどれだけ転位密度が減少しやすいかどうかを示すパラメーターである。 c 面、 $\{20-21\}$ 、 $\{11-22\}$ においてはフィッティングカーブに良く一致しており、転位密度の減少速度は c 面 \gg $\{10-11\}$ $>$ $\{20-21\} = \{11-22\}$ であった。

転位密度の減少速度について考えると、結晶膜厚の増加に伴う転位の減少メカニズムは転位同士の対消滅である。理論的には転位の減少速度は転位の種類で決まると報告されている [104]。この理論では成長した結晶層中における転位の分布と種類は一律であるとされ

ている。一方、PSS上の半極性面GaN成長の場合、転位は成長初期核中に分布し、複数のファセットが競争的に成長することにより分散する。このように複雑な成長や成長する面方位の違いが発生する転位の種類と転位の減少速度の違いを生み出していると考えられる。

次に、1枚の半極性面GaN厚膜結晶から1枚の半極性面自立GaN基板を取得する場合を考える。一般的な自立GaN基板の厚みが数百 μm とした場合、半極性面GaN厚膜結晶から推測される半極性面自立GaN基板の転位密度は $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ となり、PSS上にMOVPE成長させた種基板に比べて若干良い程度にすぎない。また、転位密度の面内ばらつきが多きいこと、前述したヒロックにより平坦面を形成するための研磨に必要な加工シロが多いこと、冷却時の応力によるクラックの発生等が半極性面自立GaN基板作製に対して大きな課題となっている。

これら課題に対し、HVPE法によるc-GaN厚膜成長時のクラック防止手法として、種基板の上にTiを製膜し系中にてエッチングを行うことによりボイドを形成し、そのボイドが応力緩和層として働くVoid-Assisted Separation法に着目した [106, 107]。鍵となる技術は応力緩和層をどのように形成するかである。一方、HVPE法によるc-GaN成長時に転位密度を減少させるための手法として、ELO成長に着目した [77, 108]。これは、種基板の上に周期構造を有した成長阻害層を形成することによって開口部から成長するGaN結晶について、ファセットを形成させながら成長させるというものである。ファセットを形成することによって転位は傾斜し、対消滅しやすくなるという点が鍵である。さらに、種基板上に形成した成長阻害層は種基板から引き継がれる転位をブロックできるという効果も併せ持つ。ここで、半極性面GaN厚膜結晶の表面凹凸が複数のファセットの競争反応によって形成されていることを考えると、ファセット形状を制御することによって表面凹凸を抑制することができると考えた。また、ファセット形状を制御するための成長阻害層が応力緩和層として働くのではないかと考えた。HVPE法によるELO成長を検討するにあたり、これまでに報告されているELO成長はc-GaN に関するものが大部分であり、その成長速度も100 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以下であ

った。本研究の目的は数mmの半極性面Ga₂N厚膜から半極性面自立Ga₂N基板を得ることにあるため、報告例の成長速度を用いると数十時間の結晶成長が必要となり、大学の研究において現実的な成長時間ではない。そこで、成長速度として数百 μm/hは必要と考えた結果、およそ500 μm/hの結晶成長速度にて検討を行った。なお、HVPE法による半極性面Ga₂Nの厚膜成長において、ELO成長かつ成長速度500 μm/h の報告例は無い。

3.3 {11-22} Ga₂Nにおけるストライプ状SiO₂マスクの検討

3.3.1 {11-22} Ga₂Nの厚膜化

{11-22} Ga₂Nは*r*-PSS上や*m*面サファイア基板上に結晶成長させることにより、初期の転位密度がそれぞれ $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 、 $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ の種基板を得られる。*r*-PSSを用いた場合、結晶核のコアレスセンス部に結晶欠陥が集中するため、厚膜化に伴う転位密度の減少挙動が不明瞭となる可能性を懸念し、初期検討として*m*面サファイア基板上の {11-22} Ga₂Nを選択した。一般的に、サファイア上にGa₂N薄膜を成長させるのに用いられる装置はMOVPE装置である。最新のMOVPE装置では50枚以上の2インチ基板を同時に成長することができるが、当研究室が所有しているMOVPE装置は2インチ基板1枚しかセットすることができないため、MOVPE装置を用いた種基板作製では多くの時間を要する。その他手法として、*m*面サファイア基板上の {11-22} Ga₂NはHVPE装置を用いてもMOVPE法によって作製した基板と同等品質のものが作製できる。そして、当研究室が所有しているHVPE装置は2インチ基板を複数枚セットすることができるため、種基板作製にかかる時間を大幅に低減できるメリットがある。そこで、HVPE法によって2インチ径*m*面サファイア上に成長した {11-22} Ga₂Nを種基板として用いた検討を行った。

はじめに*m*面サファイア上の {11-22} Ga₂Nの作製方法について述べる。昇温工程は図3.2にて示したタイミングチャートと同様のものを用い、1040 °Cまで昇温した。温度安定化の

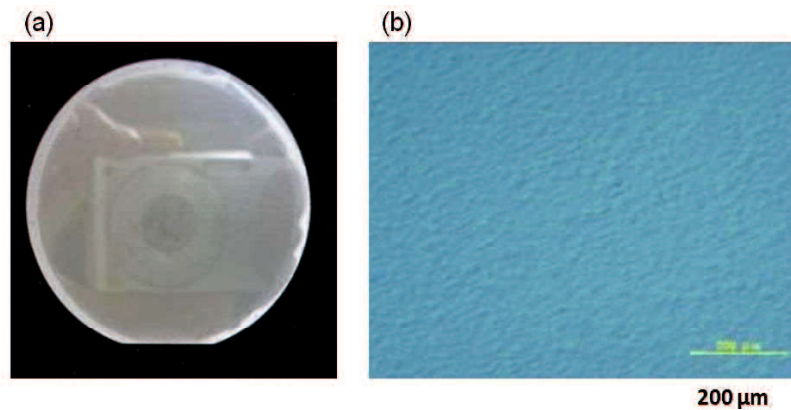


図3.8 HVPE法で作製した*m*面サファイア上 {11-22} GaN (a) 結晶写真、(b) ノマルスキー像

後、V/III比 10にてGaN結晶層を5 min成長した。圧力は98.5 kPaとした。図3.8 に得られた結晶の写真とノマルスキー像を示す。結晶表面は撮影に使用したカメラが映り込むほどの鏡面状態を有し、ノマルスキー像でも確認できるようにピットやヒロック等の表面異常は観察されなかった。

次に、種基板表面の成長阻害層成膜について述べる。種基板表面は純水洗浄、アセトン超音波洗浄、純水洗浄を行った後、エタノール蒸気によって表面水分を完全に除去した。続いて、{22-43} PSS作製時と同じ条件のフォトリソグラフィ法によって幅3 μm、周期6 μmの周期ストライプ構造のレジストを形成した。続いて、成長阻害層となるSiO₂はスパッタ装置を用いて200 nm堆積した。堆積にかかる基本条件は {22-43} PSS作製時と同じ条件とし、堆積時間によって膜厚を制御した。続いて、有機溶剤を用いてレジストを溶解し、純水洗浄、アセトン超音波洗浄、硫酸過水洗浄、純水洗浄を行った後、エタノール蒸気によって表面水分を完全に除去した。このようにして作製したストライプ状SiO₂マスクを成膜した種基板の概略図を図3.9 に示す。それぞれストライプ状SiO₂マスク無し、ストライプ状SiO₂マスクを {11-22} GaNの*m*軸方向に垂直に形成したサンプルである。これら種基板をHVPE装置にセットし、厚膜結晶成長を行った。

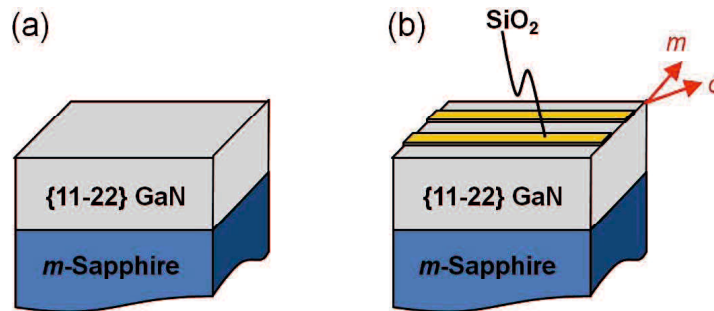


図3.9 {11-22} GaN種基板概略図 (a) ストライプ状SiO₂マスク無し、(b) ストライプ状SiO₂マスク有り

得られた結晶のデジカメ写真を図3.10 に示す。図中の赤色矢印は高輝度の光を照射することにより判別されるGaN層内部のクラック発生か所を示している。ストライプ状SiO₂マスクを成膜していないサンプルでは結晶全体に10か所を超えるクラックを生じており、これらクラックはGaNの劈開面となる*m*面平行方向に発生していた。また、表面に極めて大きなファセットとヒロックを形成しているほか、異常成長部の確認もできた。図3.11 に異常成長の写真を示す。異常成長部は結晶成長表面から反り上がっており、その先端には多結晶体が付着していた。この形状から、結晶成長途中になんらかの応力によってGaN膜が部分的に剥離し、そのまま結晶成長が続いたことにより最も原料供給部に近い先端に多結晶体を形成したものと推測される。毎回このような異常成長部が現れるわけではないが、多数のクラックの発生に関しては再現性が極めて高い。一方、ストライプ状SiO₂マスクを成膜したサンプルではクラックの発生は2か所にとどまっており、表面凹凸も明らかに改善していることを確認した。加えて、面内における表面状態は一様であり、異常成長部等を確認することはできなかった。

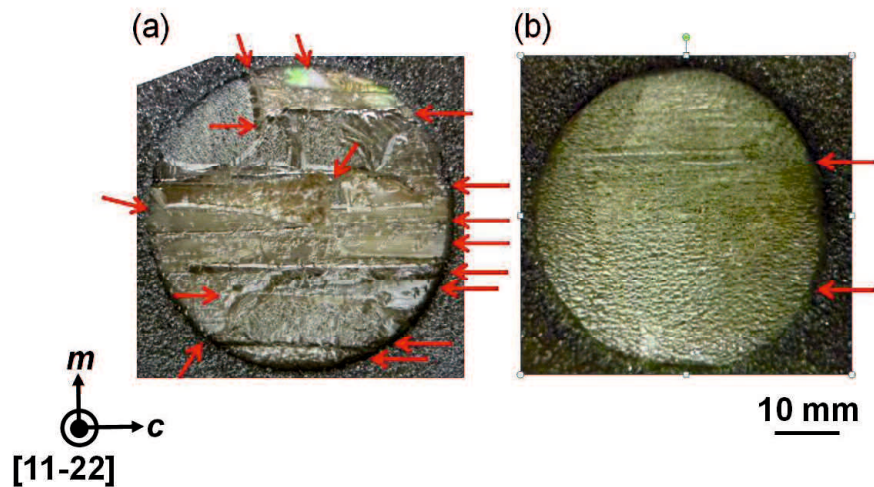


図 3.10 {11-22} GaN 結晶写真 (a) ストライプ状 SiO₂ マスク無し、(b) ストライプ状 SiO₂ マスク有り。赤色の矢印はクラックの発生か所を示す

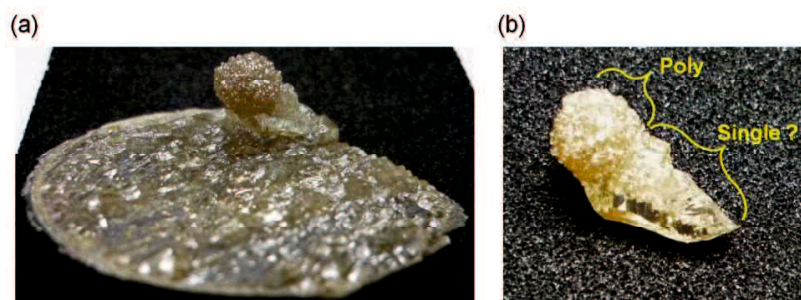


図 3.11 異常成長をした {11-22} GaN 結晶写真 (a) 全体像、(b) 異常成長部

作製した結晶の表面凹凸を詳しく観察するため、ワイヤーソーを用いて結晶を慎重に切断し、断面観察を行った。図3.12 に顕微鏡写真を示す。サンプルサイズが大きく顕微鏡の視野に収まりきらなかったことから視野をスライドして取得した写真を結合したため、それぞれのコントラストが若干異なっている。また、切断面内の横方向に見られる筋はワイヤーソーによるソーマークであり、異常部ではない。

断面写真から計算された結晶厚みはバラツキがとても大きいものの、およそ2000～2400 μm程度と見積もられたことから本結晶の成長速度は500 μm/h以上である。表面凹凸につい

て着目すると、ストライプ状SiO₂マスク無しのサンプルでは {10-11} によって構成された表面ファセットの間に*m*面によって構成された溝部が出現していた。溝部の底とファセットの頂点の差 (Peak to Valley : PV) は1500 μmを超えていた。これは、表面が平坦な {11-22} GaNを得るためには1500 μm以上の加工シロが必要であるということを意味しており、結晶成長した2000~2400 μmの大部分が加工によって除去されるということを具体的な数値で表わしたものとなる。ストライプ状SiO₂マスク有りのサンプルでは {10-11} によって構成された表面ファセットが*m*面によって構成されたファセットを出現させることなく連続しており、PV値は300 μm以下であった。また、巨視的視野から確認された数百 μmの {10-11} によって構成されたファセットを微視的視野で観察すると、数~数十 μmの {10-11} ファセットによって構成されていることも確認できたことから表面凹凸の抑制及び平坦性の改善はファセット形状の制御によるものであると考えられる。また、ELO成長による小さなファセットの形成は歪を巨大なファセットに集中させることなく分散させ、その結果クラックの発生を抑制できたと考えられる。

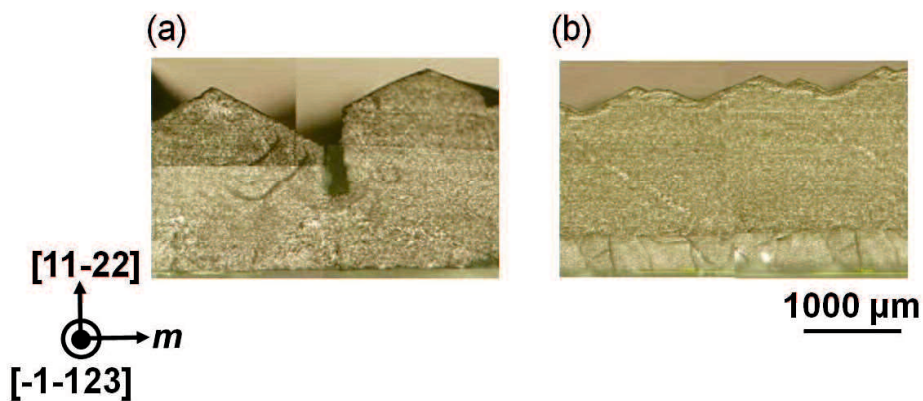


図 3.12 {11-22} GaN 結晶断面写真 (a) ストライプ状 SiO₂ マスク無し、(b) ストライプ状 SiO₂ マスク有り

3.3.2 ストライプ成膜方向依存性調査

次にストライプ状SiO₂マスクの成膜方向が結晶品質に与える影響を調査するため、成膜方向を {11-22} GaNの*m*軸垂直方向から30度、45度、60度、90度に回転させた種結晶を準備し、同様に厚膜結晶成長を行った。表3.1 にストライプ状SiO₂マスクの製膜角度と観察されたクラックの本数を示す。ストライプ状SiO₂マスクを成膜しなかったサンプルに比べストライプ状SiO₂マスクを成膜した全ての結晶においてクラックの抑制効果を確認した。また、表面凹凸や平坦性に関してもすべての結晶において同様の改善を確認した。この結果、クラックの抑制効果、表面凹凸や平坦性に関して {11-22} GaNにおけるストライプ状SiO₂マスクの成膜方向に依存性は無いとわかった。

図3.13 に転位密度とストライプ状SiO₂マスクの成膜方向の関係を示す。ストライプ状SiO₂マスクを成膜しなかったサンプルに比べストライプ状SiO₂マスクを成膜した全ての結晶において転位密度の低減を確認した。中でも*m*軸垂直方向にストライプ状SiO₂マスクを成膜したサンプルの転位密度が最も低く、転位密度は $2.7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ であった。そして、転位密度はストライプ状SiO₂マスクの成膜角度が小さくなるに伴い増加する傾向を確認した。この理由として、ストライプ状SiO₂マスクの成膜方向が*m*軸平行方向に近づくに伴いELO成長の際に*-c*軸方向へ結晶成長し易くなることにより、BSFsが多く発生したためであると推測している。

表3.1 m 軸を基準としたストライプ状SiO₂マスク成膜角度とクラック数

Rotation angle [°]	Number of Crack
without SiO ₂	14
90	2
60	1
45	0
30	1
0	0

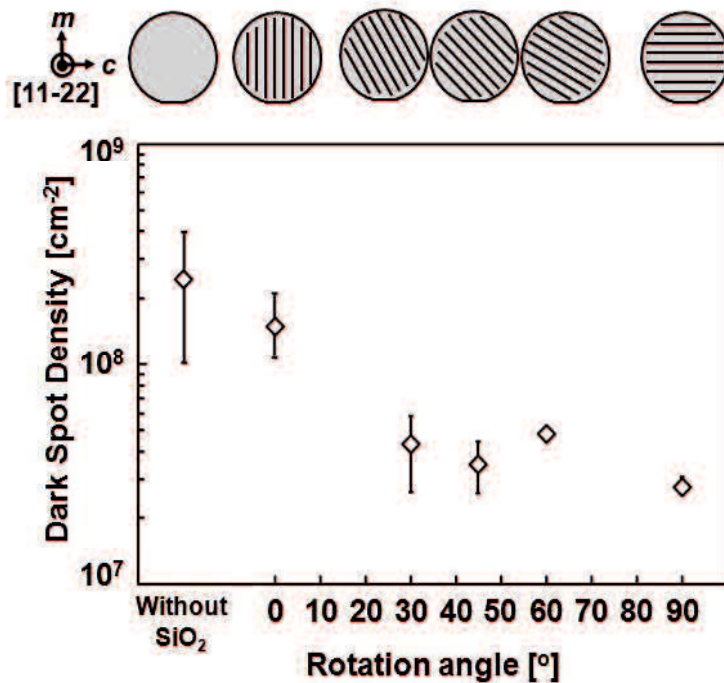


図 3.13 転位密度とストライプ状 SiO₂ マスク成膜角度

次に転位の挙動を確認するため、ストライプ状SiO₂マスク無しの種基板と最も転位密度の低減効果を確認できた m 軸垂直方向にストライプ状SiO₂マスクを成膜した種基板に対し、1 minのHVPE成長を行った。図3.14 にそれぞれの断面SEM像、断面CL像を示す。SEM像を比較すると、ストライプ状SiO₂マスクを成膜していないサンプル表面は種基板と同様の平坦な表面を維持している。一方のストライプ状SiO₂マスクを成膜したサンプルでは {10-11} で

構成されたファセットが規則的に形成されており、ELO成長が実施されていることを確認できる。CL像を比較すると、ストライプ状SiO₂マスクを成膜していないサンプル表面は種結晶に存在する転位がそのままHVPE結晶層に貫通していることを確認できる。一方、ストライプ状SiO₂マスクを成膜したサンプルでは種結晶に存在する転位がマスク開口部から傾斜しており、それぞれの反対側に位置するGaN結晶核の転位と会合していた。この会合によって傾斜した転位は貫通することなく消滅し、GaN結晶核の会合による新たな転位が結晶成長方向に発生していた。

図3.15 に転位密度と結晶膜厚の関係を示す。図中には {0001} GaNの結果も併記している。いずれも成長膜厚の増加に伴い転位密度は減少する傾向を確認できる。式3.1 を用いて K を算出するとストライプ状SiO₂マスクなしの場合、 $K = 5 \text{ nm}$ であり、ストライプ状SiO₂マスクを成膜した場合、 $K = 35 \text{ nm}$ と、ストライプ状SiO₂マスクを用いることによって転位密度の減少速度を向上できることを確認した。

今回、ストライプ状SiO₂マスク上のHVPE成長において

- ① 500 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上の高速成長条件下においてもELO成長が可能なこと
- ② 転位密度の減少速度を速められること
- ③ ファセットの制御により表面平坦性を改善できること

が明らかとなった。

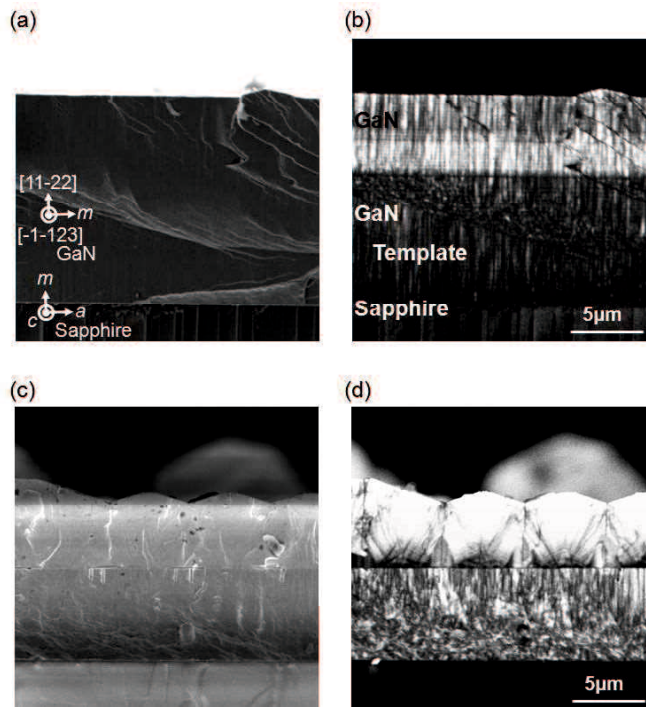


図 3.14 1 min 成長 $\{11\text{-}22\}$ GaN における(a) ストライプ状 SiO_2 マスク無し断面 SEM 像、
 (b) ストライプ状 SiO_2 マスク無し断面 CL 像、(c) ストライプ状 SiO_2 マスク有り断
 面 SEM 像、(d) ストライプ状 SiO_2 マスク有り断面 CL 像

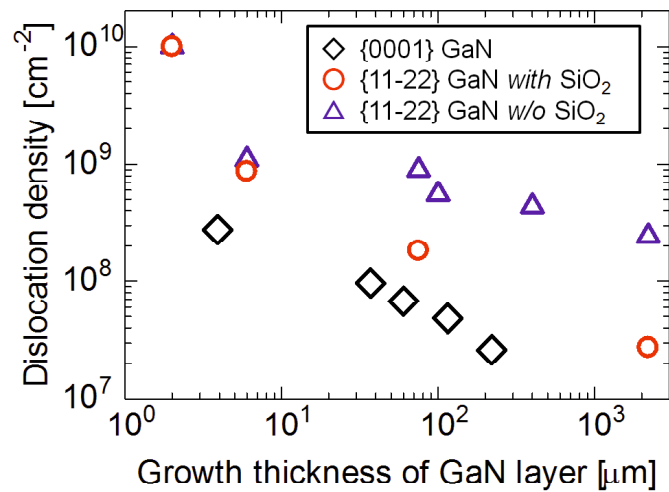


図 3.15 転位密度と成長膜厚の関係

3.4 {10-11} GaNにおけるストライプ状SiO₂マスクの検討

3.4.1 {10-11} GaNの厚膜化

{11-22} GaNの結果を受け {10-11} GaNについて同様にストライプ状SiO₂マスクの検討を行った。今回は種基板としてMOVPE法によって2インチ径*n*-PSS上に成長した {10-11} GaNを用いた。種基板表面は純水洗浄、アセトン超音波洗浄、純水洗浄を行った後、エタノール蒸気によって表面水分を完全に除去した。続いて{22-43} PSS作製時と同じ条件のフォトリソグラフィ法によって幅3 μm、周期6 μmの周期ストライプ構造のレジストを形成した。続いて成長阻害層となるSiO₂はスパッタ装置を用いて200 nm堆積した。堆積にかかる基本条件は {22-43} PSS作製時と同じ条件とし、堆積時間によって膜厚を制御した。続いて有機溶剤を用いてリフトオフし、純水洗浄、アセトン超音波洗浄、硫酸過水洗浄、純水洗浄を行った後、エタノール蒸気によって表面水分を完全に除去した。このようにして作製したストライプ状SiO₂マスクを形成した種基板の概略図を図3.16 に示す。それぞれストライプ状SiO₂マスク無し、ストライプ状SiO₂マスクを {10-11} GaNの*a*軸方向に垂直に成膜したサンプルである。これら種基板をHVPE装置にセットし、厚膜結晶成長を行った。

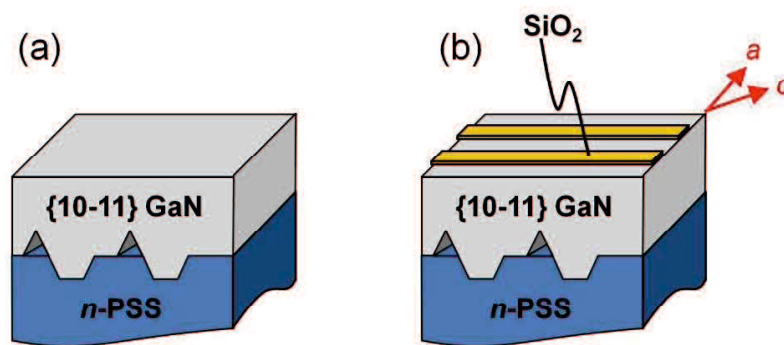


図 3.16 {10-11} GaN 種基板概略図 (a) ストライプ状 SiO₂ マスク無し、(b) ストライプ状 SiO₂ マスク有り

得られた結晶のデジカメ写真を図3.17 に示す。図中の赤色矢印は高輝度の光を照射することにより判別されるGa_N層内部のクラック発生か所を示している。ストライプ状SiO₂マスクを成膜していないサンプルでは結晶全体に10か所を超えるクラックが生じており、これら多くのクラックはGa_Nの劈開面となる*m*面平行方向に発生していた。また、大きなファセットとヒロックを形成していることも確認した。一方、ストライプ状SiO₂マスクを成膜したサンプルではクラックの発生は1か所のみであり、表面は非常に平坦であった。その一部についてワイヤソーを用いて切断し、断面観察を行った。図3.18 に断面顕微鏡写真を示す。断面写真から計算された結晶厚みは、およそ1600~2000 μm程度と見積もられたことから本結晶の成長速度は400 μm/h以上である。表面凹凸について着目すると、ストライプ状SiO₂マスク無しのサンプルでは {10-11} によって形成される巨大ファセットが確認され、PV値は300 μmであった。ストライプ状SiO₂マスク有りのサンプルは顕微鏡写真からPV値を計算できないほど平坦な表面を有していることがわかった。そこで、走査型白色干渉装置を用いて表面形状観察を行った。図3.19 に測定結果を示す。測定範囲0.19 mm × 0.14 mmにおいてPV値は0.1 μm、RMS値は16.8 nmであり、MOVPE法により作製した種基板の表面平坦性と同等であった。この結果は、基板作製時の加工シロを極めて少なくでき、複数の研磨工程をスキップできる可能性を示している。

今回のサンプルについてクラックの追跡をおこなったところ、クラック発生起点あるいは終了点と思われる結晶外周位置のPSSには、必ずクラックが存在していた。これは冷却過程において極めて硬い材料であるサファイアが割れるほどの応力がPSS界面を通じてGa_N層へ伝搬していることを示している。3章2節で述べた通り、クラックの抑制には界面の応力を緩和させることが重要であり、今回のストライプ状SiO₂マスクが応力の分散、緩和に効果的な役割を果たしているといえる [106, 107, 109-111]。界面の応力緩和手法としてストライプ状SiO₂マスクを用いる以外に、PSSの溝深さを浅くし*c*面近傍側壁の量を減少させることにより、PSSとGa_N層の界面からの剥離の割合が増加するという報告もある [112]。

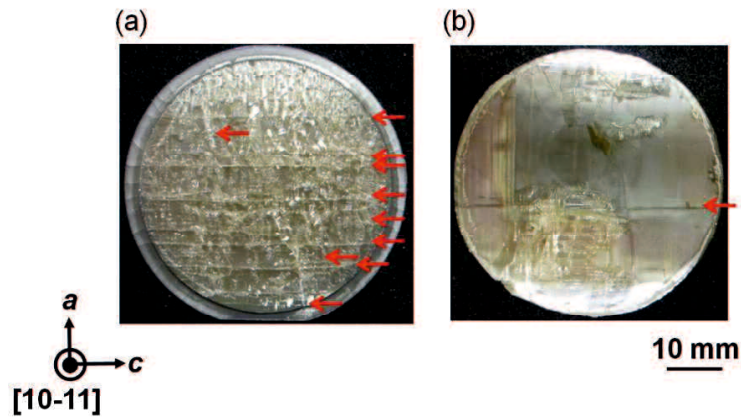


図 3.17 {10-11} GaN 結晶写真 (a) ストライプ状 SiO₂ マスク無し、(b) ストライプ状 SiO₂ マスク有り。赤色の矢印はクラックの発生か所を示す

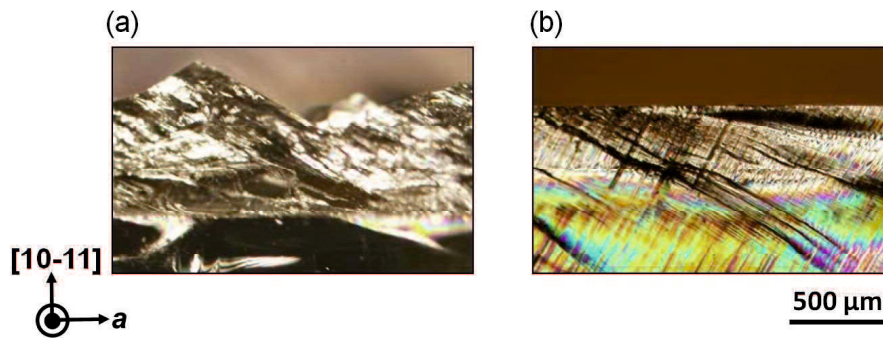


図 3.18 {10-11} GaN 結晶断面写真 (a) ストライプ状 SiO₂ マスク無し、(b) ストライプ状 SiO₂ マスク有り

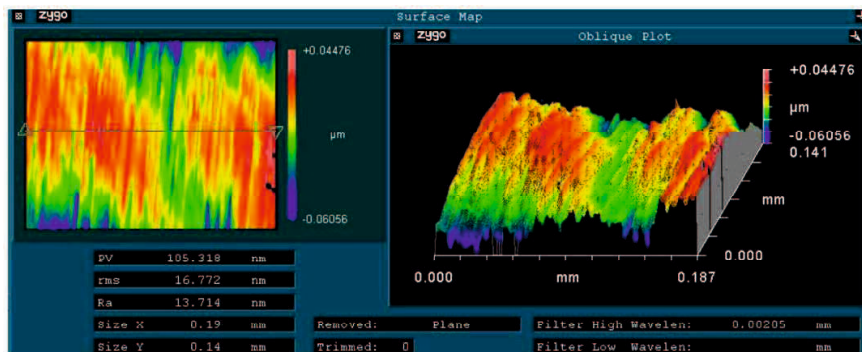


図 3.19 ストライプ状 SiO₂ マスク有り {10-11} GaN 表面の走査型白色干渉装置測定結果

3.5 {20-21} GaNにおけるストライプ状SiO₂マスクの検討

3.5.1 {20-21} GaNの厚膜化

{11-22} GaN、{10-11} GaNの結果を受け {20-21} GaNについて同様にストライプ状SiO₂マスクの検討を行った。種基板はMOVPE法によって2インチ径 {22-43} PSS上に成長した {20-21} GaNを用いた。種基板表面は純水洗浄、アセトン超音波洗浄、純水洗浄を行った後、エタノール蒸気によって表面水分を完全に除去した。続いて {22-43} PSS作製時と同じ条件のフォトリソグラフィー法によって幅3 μm、周期6 μmの周期ストライプ構造のレジストを形成した。続いて成長障害層となるSiO₂はスパッタ装置を用いて200 nm堆積した。堆積にかかる基本条件は {22-43} PSS作製時と同じ条件とし、堆積時間によって膜厚を制御した。続いて有機溶剤を用いてリフトオフし、純水洗浄、アセトン超音波洗浄、硫酸過水洗浄、純水洗浄を行った後、エタノール蒸気によって表面水分を完全に除去した。このようにして作製したストライプ状SiO₂マスクを成膜した種基板の概略を図3.20 に、ノマルスキー像を図3.21 に示す。それぞれMOVPE成長後の表面状態そのままであるストライプ状SiO₂マスク無しサンプル、ストライプ状SiO₂マスクを {20-21} GaNの*a*軸方向に垂直に成膜したサンプルである。{22-43} PSS上の {20-21} GaN表面は {10-11} と*m*面ファセットで構成される非ファセット面のため、平坦ではない表面であるがSiO₂はうねりや抜けもなく、PSSのストライプに対して直行して成膜できていることが確認できた。これら種基板をHVPE装置にセットし、厚膜結晶成長を行った。

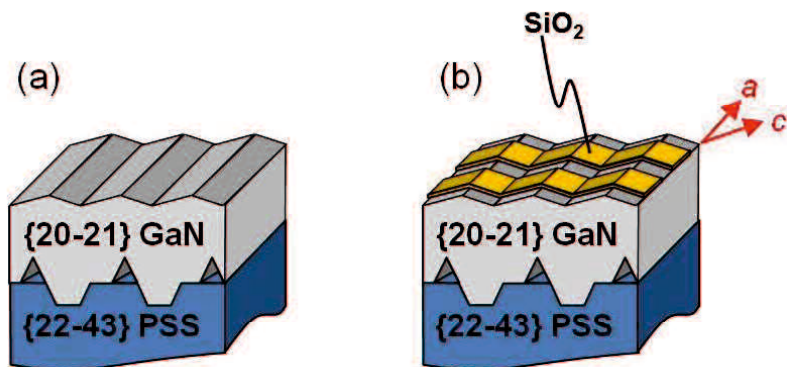


図 3.20 {20-21} GaN 種基板概略図 (a) ストライプ状 SiO₂ マスク無し、(b) ストライプ状 SiO₂ マスク有り

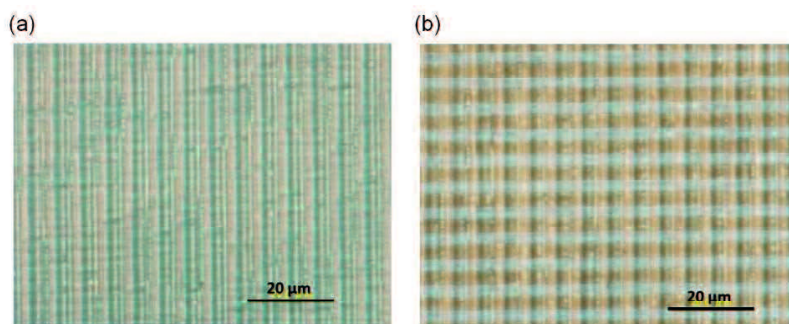


図 3.21 {20-21} GaN 種基板ノルマルスキー像 (a) ストライプ状 SiO₂ マスク無し、(b) ストライプ状 SiO₂ マスク有り

得られた結晶のデジカメ写真を図3.22 に示す。図中の赤色矢印は高輝度の光を照射することにより判別されるGaN層内部のクラック発生か所を示している。ストライプ状SiO₂マスクを形成していないサンプルでは結晶全体に10を遥かに超える数のクラックが生じており、これら多くのクラックはGaNの劈開面となる*m*面平行方向に発生していた。また、大きなファセットとヒロックを形成していることも確認した。一方、ストライプ状SiO₂マスクを形成したサンプルではクラックの発生は2か所のみであり、表面は非常に平坦であった。一部についてワイヤーソーを用いて切断し、断面観察を行った。図3.23 に断面顕微鏡写真を示す。

断面写真から計算された結晶厚みは、およそ1600~2000 μm 程度と見積もられたことから本結晶の成長速度は400 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上である。表面凹凸について着目すると、ストライプ状 SiO_2 マスクマスク無しのサンプルでは、 m 面と $\{10\text{-}11\}$ によって構成される巨大ファセットが確認され、PV値は300 μm 以上であった。一方、ストライプ状 SiO_2 マスク有りのサンプルは顕微鏡写真からPV値を計算できないほど平坦な表面を有していることがわかった。そこで、走査型白色干渉装置を用いて表面形状観察を行った。図3.24 に測定結果を示す。測定範囲0.19 mm \times 0.14 mmにおいてPV値は2.4 μm 、RMS値は272.0 nmであり、良い平坦性を有していることがわかった。また、表面は数十 μm 間隔の a 軸垂直方向に揃ったうねりを持っており、それぞれのうねりの角度が一定であることからマイクロファセットであることがわかった。この結果から数百 $\mu\text{m}/\text{h}$ の高速成長にも関わらず、ELO成長によってファセット形状が制御できたことを確認した。

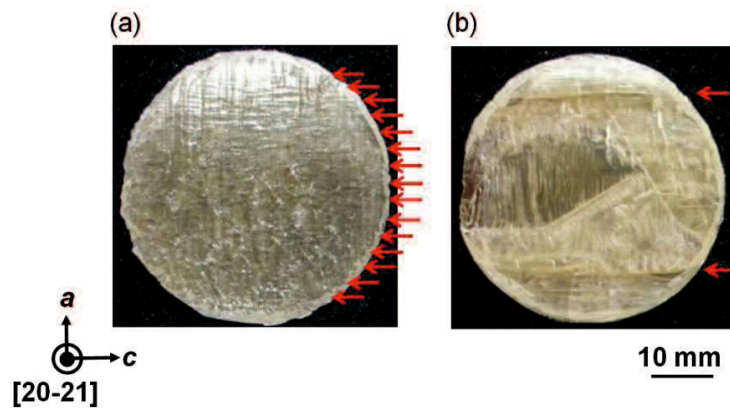


図 3.22 $\{20\text{-}21\}$ GaN 結晶写真 (a) ストライプ状 SiO_2 マスク無し、(b) ストライプ状 SiO_2 マスク有り。赤色の矢印はクラックの発生か所を示す

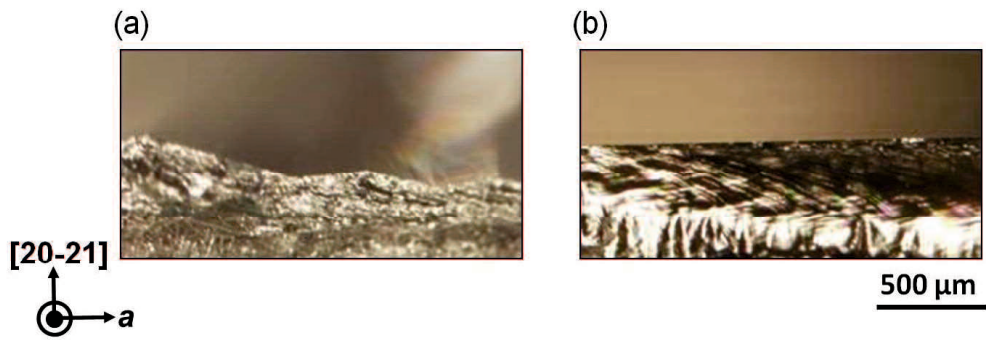


図 3.23 {20-21} GaN 結晶断面写真 (a) ストライプ状 SiO₂ マスク無し、(b) ストライプ状 SiO₂ マスク有り

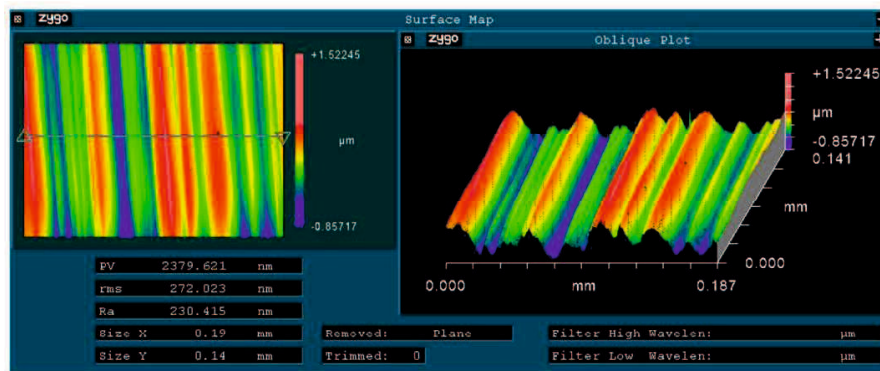


図 3.24 ストライプ状 SiO₂ マスク有り {20-21} GaN 表面の走査型白色干渉装置測定結果

3.5.2 ストライプ状マスク成膜効果の解析

ストライプ状マスクを成膜することによりファセット形状が小さくなるよう制御した結果、表面平坦性が改善できることが明らかとなったが、ヒロックやクラック抑制効果に関する説明とはならない。そこで、ヒロックやクラックの抑制効果を検証するため、ストライプ状 SiO₂ マスクを成膜していない {20-21} GaN 種基板とストライプ状 SiO₂ マスクを {20-21} GaN の *a* 軸に対し垂直方向に成膜した種基板上に 30 min の HVPE 成長を行った。1 回の成長量を調整しやすくするため、約 100 μm/h となる成長条件を用いた。

図 3.25 に全体写真とノルマスキー像を示す。ストライプ状 SiO₂ マスク無し種基板上の成長では 30 min の成長時点で数多くのヒロックとクラックの発生が確認できた。一方、ストライプ状 SiO₂ マスクを成膜した種基板上の成長ではヒロック及びクラックの発生を確認することができなかった。発生したクラックについて詳しく観察すると、図 3.26 に示すように多くのクラックがヒロックの先端部を経由している様子が確認されたことから、クラックは応力集中した部分を伝搬したと考えられる。この結果は、クラックの原因がヒロックと冷却時の応力の複合要因であることを示唆している。サファイア基板上に GaN を成長させた種基板を用いている以上、冷却時の応力は必ず発生するため、原因の切り分けが難しい。そこで、ヒロックについて着目した。

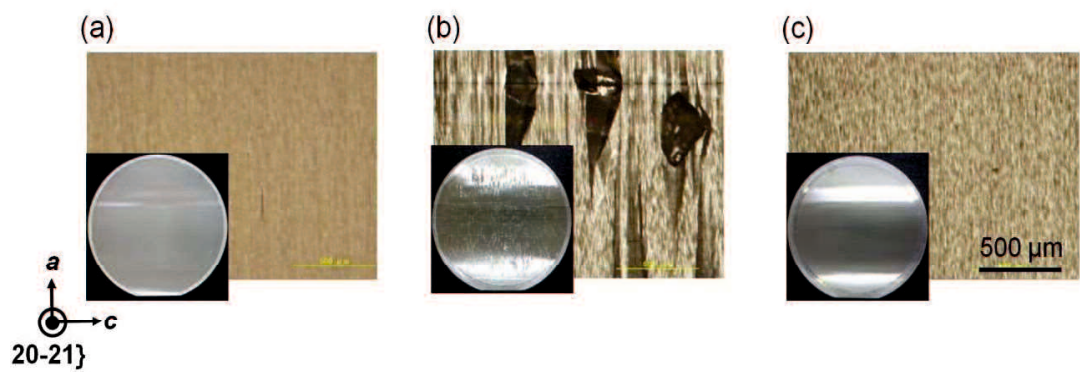


図 3.25 {20-21} GaN 全体写真とノルマルスキー像 (a) 成長前種基板、(b) ストライプ状 SiO₂ マスク無し種基板上の成長、(c) ストライプ状 SiO₂ マスク形成種基板上の成長

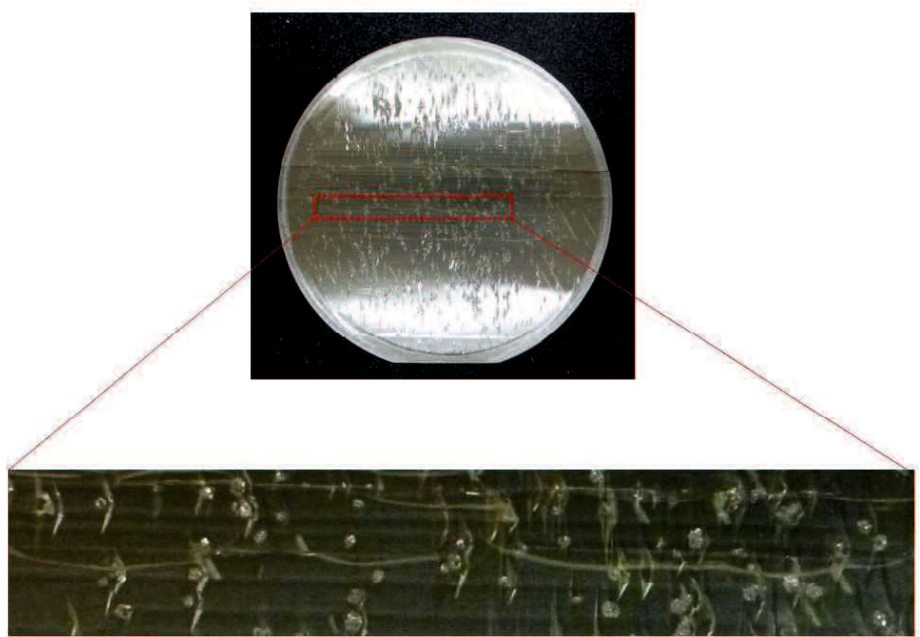


図 3.26 {20-21} GaN におけるヒロック部の顕微鏡写真

r-PSS 上の {11-22} GaN の成長において、ヒロックは不規則に発生した GaN パーティクルによって引き起こされるインバージョンドメインであることが報告されている [113]。また、当研究室ではヒロック部の下層を解析した結果、不純物の取り込みや成長モードが他の GaN 成長部と異なっていることを確認している。ストライプ状 SiO₂ マスク無し種基板上

に成長した厚膜 GaN 結晶表面に現れるヒロックが GaN パーティクルによって引き起こされるインバージョンドメインに由来すると仮定すると、ヒロックの原因は①種結晶、②HVPE 成長界面、③HVPE 成長中のいずれかに存在することとなる。そこで、図 3.25 (c) で得られたサンプルに対し表面洗浄を行い、2 回目の HVPE 成長として 10 min の成長を行った。さらに、得られたサンプルに対し再び表面洗浄を行い、3 回目の HVPE 成長として 480 min の成長を行った。図 3.27 に全体写真とノマルスキー像を示す。2 回目の HVPE 成長ではヒロック及びクラックの発生を確認することができなかった。3 回目の HVPE 成長では冷却時の応力により m 面に沿ったクラックが発生したが、ヒロックの発生は全く確認することができなかった。図 3.25 (a)、(c)、図 3.27 (a)、(b) と一連の HVPE 成長を通して新たなヒロックが発生しなかったことから、ヒロックの原因は①種結晶に存在することが明らかとなった。

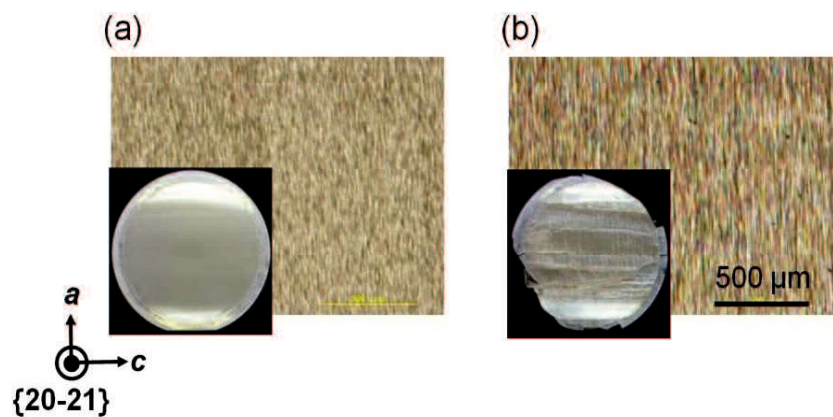


図 3.27 {20-21} GaN 全体写真とノマルスキー像 (a) HVPE 成長 2 回目、(b) HVPE 成長 3 回目

次に、HVPE法によって成長した多数のヒロックとクラックを有するサンプルと、MOVPE法によって成長した種基板について表面SEM観察と表面CL観察を行った。図3.28 に結果を示す。測定に際し、クラックを発生したヒロックの表面形状は破断による影響を強く受けていることを考慮し、クラックのないヒロック部について観察を行った。HVPE成長サンプルの表面CL像に着目すると、ヒロック以外の部分では a 軸平行方向にBSFsと貫通転位と考えられる暗線および暗点の集合群が整列して確認できた。一方、ヒロックの部分ではそのコントラストからBSFsと考えられる暗線が全体にわたり確認でき、それらの方向は不規則に整列していた。BSFsは c 面平行方向に発生することから、ヒロックは c 軸方向の異なる複数の結晶が会合した多結晶体として構成されていることとなる。そこで、種結晶について複数の結晶核が発生するような部位について調査したところ、 c 面近傍側壁からELO成長した結晶核が a 軸方向に連続して一様に伸長しているはずの部分に亀裂のような不連続な異常成長部を確認した。この異常成長部は a 軸方向に対してほぼ直交しており、長さ約 $6\ \mu\text{m}$ 、幅約数百 nmであった。この結果から、亀裂によって複数の面が露出した異常成長部は $-c$ 軸方向の成長を伴う成長を同時にかつ競争的に起こさせることによって、図3.28 (a) (b) に見られるような多結晶体のヒロックが形成されることが考えられる。ヒロック全面に高密度のBSFsが存在するという事は $-c$ 軸方向の成長が支配的に進行しているということであり、極性反転していると考えるとインバージョンドメインによるヒロックの発生と考えられる。

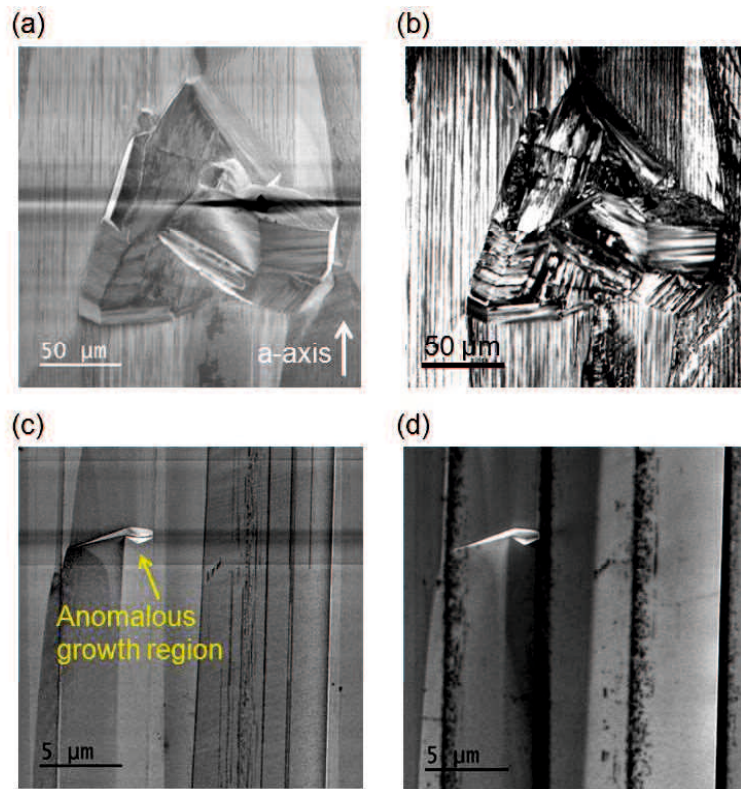


図 3.28 HVPE 成長した $\{20\text{-}21\}$ GaN のヒロック部における (a) 表面 SEM 像、(b) 表面 CL 像、MOVPE 成長した $\{20\text{-}21\}$ GaN 種基板の異常成長部における (c) 表面 SEM 像、(d) 表面 CL 像

ここで、ストライプ状 SiO_2 マスクが種基板に存在するヒロックの基となる異常成長部を被覆することにより、その上の成長層へ影響を伝播させないことは容易に推測できる。しかし、すべての異常成長部を確実に被覆できるわけではないにも関わらず、ストライプ状 SiO_2 マスクの効果は高い再現性を有することから、ストライプ状 SiO_2 マスクの効果は被覆以外にも別の機構が働いていることを示唆している。そこで、ELO成長の様式が異常成長部の影響を打ち消している可能性を考え、検討を行った。

ELO成長の様式をより詳しく観察するため、フォトリソグラフィー法を用いてマスク幅 $490\ \mu\text{m}$ 、周期 $500\ \mu\text{m}$ のストライプ状 SiO_2 マスクを成膜した種基板を作製した。この種基板

上に成長速度100 $\mu\text{m}/\text{h}$ の条件を用いて20 minのHVPE成長を行い、結晶形状の観察を行った。図3.29 に表面ノマルスキー像を示す。開口部からELO成長した結晶は表面、側面にファセットを形成しながら成長していた。図3.30 (a) (b) に表面SEM像と表面CL像を、図3.30 (c) (d) に a 軸垂直方向から測定した鳥瞰SEM像と鳥瞰CL像を示す。SEM像から結晶表面は規則的なファセット構造を有していることがわかり、解析の結果、種結晶表面と同様の m 面と $\{10\cdot11\}$ によって構成されていた。側面のファセットは一様でないため同定が難しいが、鳥瞰画像において明瞭な六角形状が観察されていることから m 面近傍の面によって構成されたファセットであると推測できる。

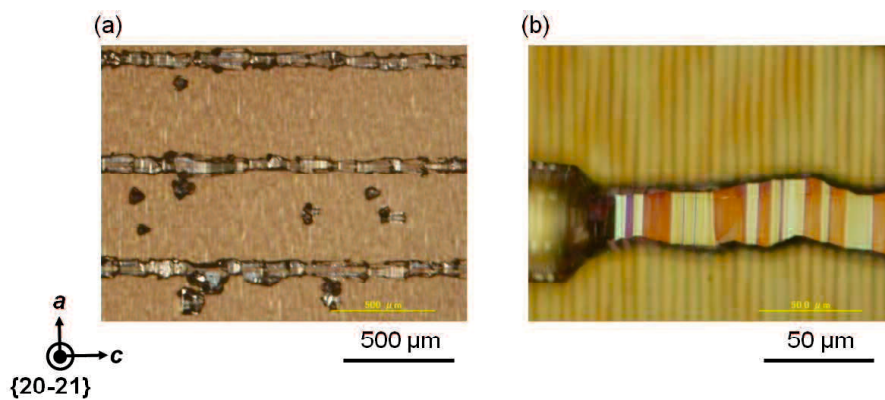


図3.29 マスク幅490 μm 、開口部10 μm のストライプ状 SiO_2 マスクを用いた $\{20\cdot21\}$ GaN結晶の表面ノマルスキー像

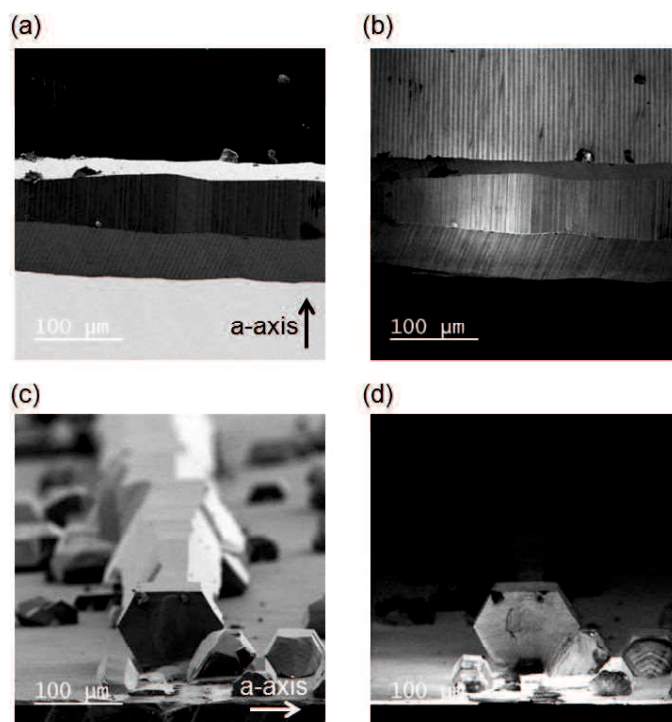


図 3.30 マスク幅 $490\ \mu\text{m}$ 、周期 $500\ \mu\text{m}$ のストライプ状 SiO_2 マスクを用いた $\{20\text{-}21\}$ GaN 結晶 (a) 表面 SEM 像、(b) 表面 CL 像、(c) 鳥瞰 SEM 像、(d) 鳥瞰 CL 像

これらの結果から導き出される成長モデルを図3.31 に示す。 $\{20\text{-}21\}$ GaN種基板上に存在するヒロックの基はストライプ状 SiO_2 マスクによって被覆される部分と、被覆されない部分がある。ストライプ状 SiO_2 マスクによって被覆されなかった部分は極性反転し、ヒロックの基である異なる面方位を有する多結晶体を形成するが、この多結晶体はELO成長に伴い m 面近傍のファセットを形成した左右の結晶核に埋め込まれ、結晶成長方向へ影響の伝搬が制御されることによりヒロックのない平坦な表面となる。そして、ヒロックの基が完全に被覆された表面状態から再び成長を行ったとしても新たなヒロックは発生しないというモデルである。また、結晶核の対称性が高いことにより結晶会合時の応力が均等化できる結果、クラックは防止されると考えている。

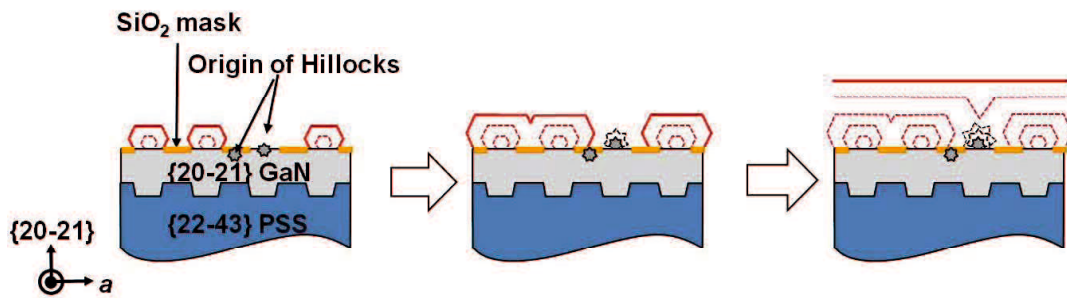


図3.31 マスク成膜によるGaN成長モデル

ストライプ状SiO₂マスクを成膜したヒロックのない {20-21} GaNについて図3.32 に転位密度と成長膜厚の関係を示す。図中には{0001} GaNの結果も併記している。式3.1 を用いて K を算出すると $K = 4 \text{ nm}$ であり、{0001} GaNや {11-22} GaNの転位密度減少速度と比較して非常に遅い速度であった。加えて、ストライプ状SiO₂マスクを成膜していない場合は $K = 12 \text{ nm}$ であったことを考慮すると、ストライプ状SiO₂マスクによって転位密度は減少しづらくなっていることがわかった。この原因を調査すべく、1000 μm 成長したサンプルについて4 KにおけるPL測定を行った。図3.33 に得られたスペクトルを示す。MOVPE法によって作製した種基板のスペクトルに対し、3.44 eVに見られるBSFsのピークが増加していることがわかった。これはHVPE成長過程において新たなBSFsが発生していることを示しており、このBSFsが転位密度の減少を阻害していると考えられる。

新たに発生するBSFsの要因はいくつか考えられ、例えば反りの影響が挙げられる。サファイアの熱膨張係数はGaNの熱膨張係数より大きいいため結晶成長中は基板が下凸形状に反る結果、面が抜けることによりI₁-typeのBSFsが発生する [114]。本検討におけるHVPE成長温度はMOVPE成長温度に比べ100~200 °C高温にて成長するため、反りの状況がより強調された段階からの成長となることが要因の一つとして推測される。本検討のように異種基板上にGaNを成長している以上、反りは物理的に発生するものであるため避けることができない。

また、MOVPE法による {20-21} GaNの成長において、BSFsが発生しない+c軸方向の成長領域であってもPSS上のSiO₂に触れた部分からBSFsが発生する場合が確認されたことから、マスクの緻密さなどに代表される膜質がBSFs発生のトリガーとなっている可能性も考えられる。その他、MOVPE法による成長初期段階においてVolmer-Weber成長モードにて成長した場合には、コアレスセンスする際に隣接する結晶核が平行移動してBSFsを発生させるといった報告もある [115]。特に成長速度が速いHVPE法による成長では結晶核の平行移動が頻繁に起こっている可能性を否定できない。

これら推測した原因の中で、反りに関しては種基板であるサファイアの裏面に熱膨張係数の小さい結晶を成長させて反りを制御する方法や、サファイアの内部に規則的なクラックを入れて反りを制御する方法が報告されているがいずれも極性面に対しての結果であり、半極性面に展開した例はない [116-118]。そして、これら手法は成長膜厚と共に径時的に変化する反りに対して制御が難しい。マスクの膜質に関しては幅数 μm 、厚み数百 nmの膜における緻密さの評価が難しく、また、同時に発生する反りの影響を切り分けて判別することも困難である。成長モードに関しては高速成長かつ複数のファセットを形成しながら成長するため、これもまた非常に難しい。

これらの結果から、まずは反りに対して自立GaN基板上の成長を考えた。自立GaN基板であれば熱膨張係数差がほぼ0となるため反りの影響は排除できること、ヒロックやクラックの無い状態からの成長であるためマスクの成膜を行わずとも新たなヒロックやクラックは発生しないであろうことから、反りの影響について原因の切り分けることができると考えた。

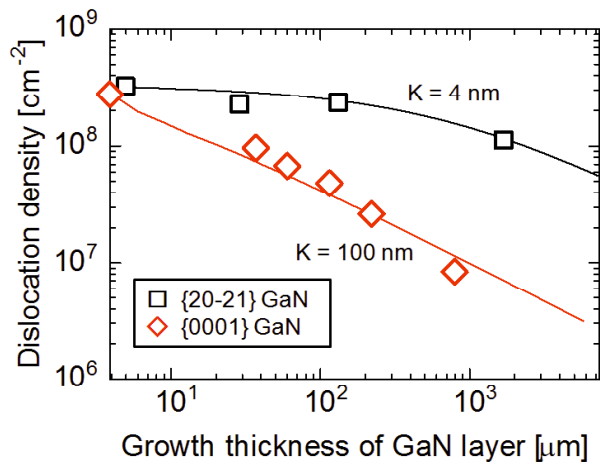


図3.32 転位密度と成長膜厚の関係

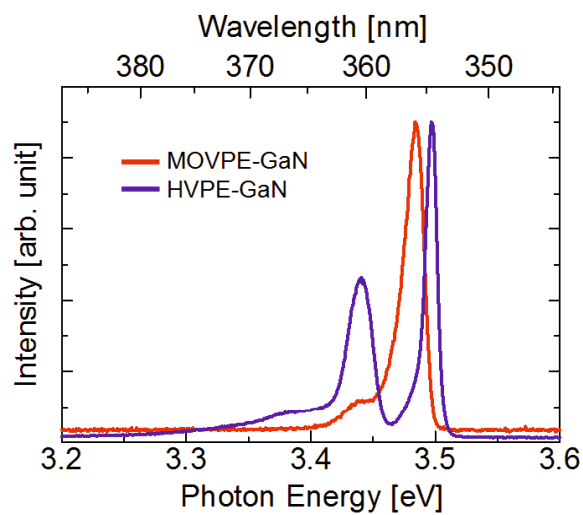


図3.33 {20-21} GaNの4KにおけるPLスペクトル

3.6 まとめ

『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』という目標に対し、本章では厚膜における口径と転位密度低減に焦点を当てた。

はじめに課題抽出のため、前章で述べた {20-21} や {11-22}、{10-11} GaN の種結晶上に HVPE 法を用いて成長させ、その成長モードの調査と解析も行った。HVPE 法によって {11-22} GaN、{10-11} GaN、{20-21} GaN について種結晶表面上にそのまま厚膜化を行っただけでは表面に多数のヒロックが発生した。その表面凹凸は極めて激しく、自立基板を得るためには多くの加工シロを必要とすることがわかった。

そこで、ストライプ状 SiO₂ マスクを用いて HVPE 法による ELO 成長について検討した結果、400 μ m/h 以上という従来の選択成長に比べて数倍の成長速度ながら、{11-22} GaN では 1500 μ m の表面 PV 値が 300 μ m 以下、{10-11} GaN では 300 μ m の表面 PV 値が 0.1 μ m 以下、{20-21} GaN では 300 μ m の表面 PV 値が 2.4 μ m といずれの面方位においても劇的な改善に成功した。さらに、ヒロックの発生も抑制できたことにより、ヒロックによって誘発されるクラックの発生量も劇的に改善させることに成功した。これにより、約 2 インチ径の厚膜を得ることに成功した。ただし、この厚みを調整しエピレディー状態とするためには加工、研磨は必須である。

ヒロックについて解析の結果、ヒロックは異なる方向を有する BSFs にて構成されていることが明らかとなり、その起点は種基板上に存在する異常成長部にあるとわかった。ヒロック抑制のメカニズムは異常成長部がマスク成膜によって被覆されること及び ELO 成長によって当該異常成長部が埋め込まれたためと推測される。また、ELO 成長によって表面に数 μ m オーダーのファセット構造が形成されることにより、表面平坦性が向上することも明らかとなった。得られた結果から、マスク法の共通概念として発生する結晶核の対称性が高くなる方向にマスクを成膜することが重要であると考えられる。しかし、BSFs が新たに発生することにより転位密度の十分な低減効果は見られなかった。この BSFs は基板の反り、マスク膜質や成長モードが原因と推測されることから、それらに対して対策を講じる必要があるとわかった。

4 章 半極性面自立 GaN 基板の作製

4.1 緒言

半導体用途に用いられる基板には実に多くの要求項目が存在する。これには、基板品質を規格化することにより基板上に作製する半導体の物性や歩留まりを決定付ける大きな因子となるだけでなく、外形、厚み等の形状をも規格化することにより後工程で使用する装置の汎用性を高め、初期投資を抑える狙いもある。また測定方法を統一することにより比較を容易とさせ、作業者による差異を小さくすることで信頼度を高める狙いもある。このように、要求項目とその規格化、標準化にはそれぞれに非常に重要な意味を持つ。実際には各社のノウハウから、さらに数歩踏み込んだ詳細項目が納入仕様として取り決められる。

SEMIによると半導体基板である Si [119]、GaAs [120]、InP [121]、サファイア [122]、SiC [123] や *c*-GaN [124] 全てに独立した規格が設けられており、その規格を満たすためにそれぞれの加工・研磨条件が非常に重要となることは言うまでもない。また、同一の結晶においても、その面方位によって研磨条件が異なる。例えば、GaN 結晶について注目すると面方位によって化学的な安定性が異なるため研磨速度が大きく変化することが報告されている [125, 126]。具体的に例を挙げると、極性面である *c*-GaN に関して Ga 極性である {0001} と N 極性である {000-1} を比較すると、化学的に不安定な {000-1} の研磨速度が {0001} に比べ 5~10 倍速い [127, 128]。どの面方位であろうと目的の品質が得られるといった万能の研磨条件があればよいが、現実にはそれぞれの面方位に合わせて調整された研磨条件が用いられる。研磨条件の設定には物理的、化学的なアプローチも重要であることは言うまでもないが、それよりもトライアンドエラーによる蓄積した経験や感覚の方が重要である。

『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』という目標に対し、本章では口径 = 約 2 インチに焦点を当てた。前章で述べた {20-21} GaN 厚膜から口径 = 約 2 インチの {20-21} 自立 GaN 基板を得るべく検討を行った。

4.2 {20-21} 自立Ga_N基板、{20-2-1} 自立Ga_N基板の作製

{20-21} Ga_Nの裏面は {20-2-1} Ga_Nであるため両面を研磨するとおのずと {20-2-1} 自立Ga_N基板も作製される。以下に基板作製条件を示す。

はじめに、研磨条件調査の小片サンプル作製ためワイヤーソーを用いて10 mm × 10 mmに切断した。ワイヤーはピアノ線に30~40 μm径のダイヤモンド砥粒を電着したものにNiメッキを施したワイヤーを選択した。これはSiCやサファイア等の硬い材料の切断に用いられる一般的なものである。サンプルはガラス板上にシフトワックス系のワックスを用いて張り付け固定した後、100~300 m/minのワイヤー速度で10~30 minかけて切断を行った。切断後のサンプルはワックスを有機洗浄によって除去した後、エッジ部分のバリ取りのため面取り加工を行った。

続いて、切断サンプルの厚みを調整するため、研削機を用いて表裏面の研削を行った。砥石は#230のビトリファイド砥石を選択した。これはサファイアのバックグラインドに用いられる一般的なものである。サンプルはセラミックプレートにシフトワックス系のワックスによって張り付け固定した後、ホイール回転数1000~1500 rpm、間欠送りしながら15 μm/minの加工速度で研削を行った。転位密度は {20-21} 側の方が低いため、先に {20-21} の研削を最小限行い、サンプルを固定しなおし {20-2-1} の研削によって厚み調整を行った。

続いて、研磨を行った。ラップには錫定盤を用い、スラリーは1回目に6 μmのダイヤモンドスラリーを、2回目に3 μmのダイヤモンドスラリーを用いた。スラリーの滴下量を100~150 ml/h、定盤の回転数を100 rpm、軸回転数を50 rpmに設定し、加工速度が30~100 μm/hとなるように押しつけ圧力の調整を行った。ラップによる研磨量は10~50 μmとした。CMPにはケミカルラップ用クロスを用い、コロイダルシリカ系のスラリーを用いた。スラリーの滴下量を50~300 ml/hで循環させ、定盤の回転数を40 rpm、荷重を100~1000 g/cm²となるように調整した。スラリーの粒径や加工圧にも依存するが、ダイヤモンドスラリーによるラップによって数百 nmのダメージ層が発生すると報告されていることから、今回はCMPによ

る研磨量を1 μm 以上とした [129, 130]。

このようにして得られた厚み500 μm の自立 {20-21} GaN基板の写真を図4.1 に示す。加工ダメージに起因する黄土色の着色は確認されず可視光下において良好な透明体であることを確認した。

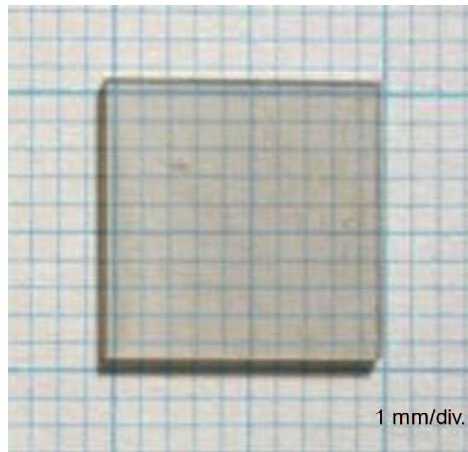


図4.1 自立 {20-21} GaN基板

4.3 自立 GaN 基板の評価

500 μm の厚みを持つ {20-21} 自立GaN基板についてVis-UVスペクトルの測定を行った。図4.2 に全透過率スペクトルを示す。374 nm近傍から立ち上がっており、また、850 nmまでの範囲において特異な吸収は無く良好な透過率を有していることがわかった。この測定においては、表面反射の影響が含まれていることから、文献値を用いて多重反射を考慮した内部透過率の算出を行った。

以下、内部透過率の計算方法を示す。式4.1 はセルマイヤ分散式を示す。

$$n^2(\lambda) = A_0^2 + \frac{A_1^2}{\lambda^2 - A_2^2} \quad (4.1)$$

ここで n 、 λ はそれぞれ屈折率と波長である。 A_0 、 A_1 、 A_2 はそれぞれ定数であり $A_0 = 2.27$ 、 $A_1 = 304.7$ 、 $A_2 = 294.0$ を用いた [131]。得られた各波長における屈折率を用い、式4.2 に示すフレネルの式から反射率 r を算出した。

$$r = \frac{(n(\lambda)-1)^2}{(n(\lambda)+1)^2} \quad (4.2)$$

得られた r から内部透過率 T_{internal} について式4.3 を用いて算出した。

$$T_{\text{internal}} = \frac{T_{\text{measure}}}{T_{\text{ideal}}} = \frac{(1-r)^2}{1-r^2} \quad (4.3)$$

その結果、目的と532 nmにおける吸収係数は 2 cm^{-1} であり、良好な透過性を有していることを確認した。また、研磨の精度が低いと、表面ダメージ層による吸収や散乱による透過率低下が生じるが、そのような現象は確認できなかった。

図4.3 に {20-21} 自立Ga₂O₃基板のAFM像を、図4.4 に {20-2-1} 自立Ga₂O₃基板のAFM像を示す。{20-21} 自立Ga₂O₃基板について1 μm 、5 μm 、10 μm の測定視野におけるRMSはそれぞれ0.180 nm、0.260 nm、0.364 nmであった。{20-2-1} 自立Ga₂O₃基板について1 μm 、5 μm の測定視野におけるRMSはそれぞれ0.187 nm、0.191 nmであった。それぞれのAFM像にピット、ヒロック、クラック等の表面異常は確認できず、エピレディーと表現できる良好な表面状態であることを確認した。さらにマクロな視野による観察を行うため、走査型白色干渉装置を用いて評価を行った。図4.5 に測定結果を示す。0.35 mm \times 0.26 mmの測定範囲におけるPVとRMSはそれぞれ2.274 nm、0.195 nmであり、うねり等の確認はできなかった。

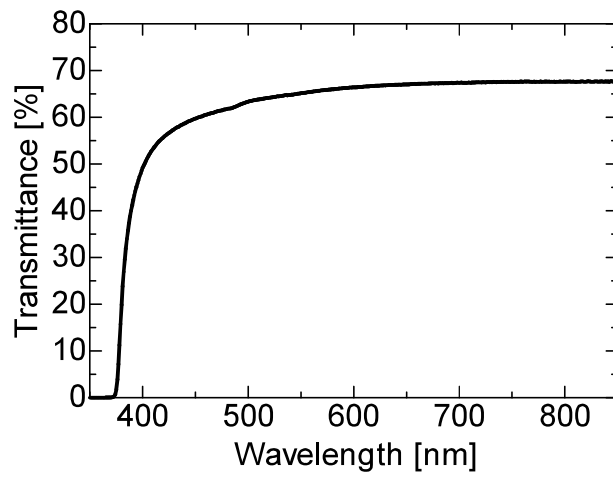


図4.2 500 μm 厚みの {20-21} 自立GaN基板全透過率

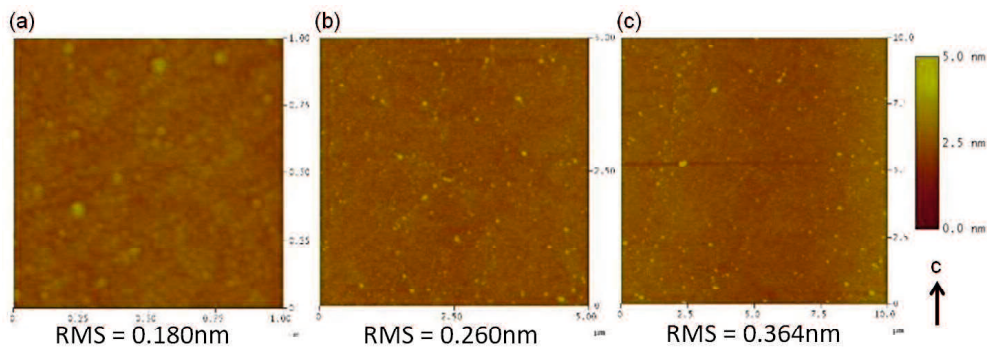


図4.3 {20-21} 自立GaN基板の表面AFM像 (a) $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 、(b) $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 、(c) $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$

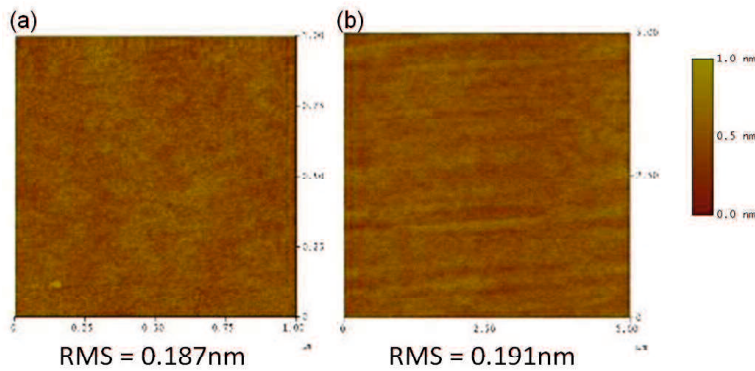


図4.4 {20-2-1} 自立GaN基板の表面AFM像 (a) $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 、(b) $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$

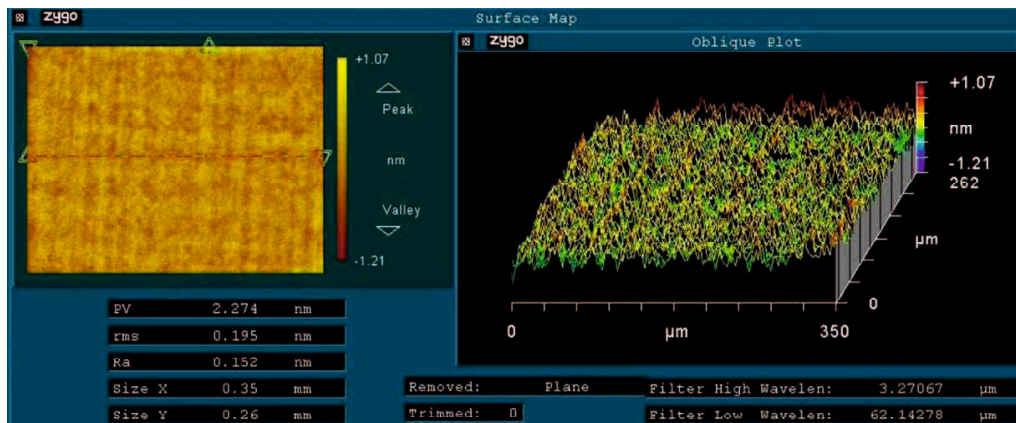


図 4.5 {20-21} 自立 GaN 基板の走査型白色干渉装置測定結果

次に、検討した研磨条件を用いて約 2 インチ径の {20-21} GaN についても研磨を試みた。円形のサンプルにおいては外周に欠けやポリ等の異常部が存在するとその部分からクラックが発生し、クラックは基板全体に伝搬することや、研磨中に欠落が生じることによって発生した微小粒が研磨台の上を通過することにより基板表面にスクラッチを生じることは良く知られた現象である。一般的には円筒研削の後にベベリング加工がなされるが、今回は円筒研削は行わずベベリング加工のみとした。その後、CMP まで行ったサンプルは図 4.6 に示すように割れもなく良好な外観を有しており、約 2 インチ径 {20-21} 自立 GaN 基板の作製に成功した。



図 4.6 約 2 インチ径 {20-21} 自立 GaN 基板

4.4 まとめ

『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』という目標に対し、本章では口径 = 約 2 インチに焦点を当てた。前章で述べた {20-21} GaN 厚膜から口径 = 約 2 インチの {20-21} 自立 GaN 基板を得るべく検討を行った。小片基板を用いて条件検討を行い、{20-21} 及び {20-2-1} についてエピレディー状態の研磨条件を得た。そして、約 2 インチ径の {20-21} 自立 GaN 基板に対し同条件を適用した結果、外観が良好な約 2 インチ径 {20-21} 自立 GaN 基板を得ることに成功した。

第5章 {20-21}、{20-2-1} 自立 GaN 基板の HVPE 成長

5.1 緒言

近年、各種面方位を有する半極性面 GaN の研究が精力的に行われる中において、{20-21} GaN の裏面となる {20-2-1} GaN についても注目が集まっている [132-139]。そこで、PSS を用いて {20-2-1} GaN の結晶成長を考えた。図 5.1 に示すように {20-2-1} GaN は {22-43} PSS における c 面近傍側壁から $-c$ 軸方向への成長のため、 $-c$ 軸方向への成長を抑制した {20-21} GaN の成長条件とは真逆の成長であり、現時点において報告例は 1 例のみである [140]。また、第 2 章でも述べた通り、 $-c$ 軸方向の成長は高密度の BSFs が発生することからも、BSFs のない {20-2-1} GaN を PSS 上に成長させることは困難を極めるものと推測した。そこで、{20-21} GaN が {20-2-1} GaN の裏面となることに着目し、{20-21} 自立 GaN 基板の裏面を CMP 研磨することによって得られる {20-2-1} 自立 GaN 基板を用いることとした。しかし、前章までに作製した自立 GaN 基板の転位密度は $10^7 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ オーダーであり、低減させなければならない。

『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』という目標に対し、本章では転位密度低減に焦点を当てた。前章で述べた {20-21} 自立 GaN 基板上の表裏面に HVPE 法を用いて厚膜結晶を成長することで転位密度低減と共に、表面の {20-21} と裏面の {20-2-1} の面方位の違いについても比較検討した。もし、表裏面の成長比較において転位密度低減に関して有利な面方位があれば、有利な面方位にて厚膜成長し、加工時に反転させるほうが目標達成に近道となる。また、自立 GaN 基板を用いるメリットは上述面方位だけではない。前章で述べた異種基板である PSS 上に成長した半極性面 GaN を種基板として用い HVPE 法により厚膜化したところ多くのクラックが発生した点において、同種基板を用いることによって種基板と結晶間の熱膨張係数差に起因する歪を発生させることなく冷却が可能となり、クラックの抑制に高い効果を示すことが期待できる。また、成長

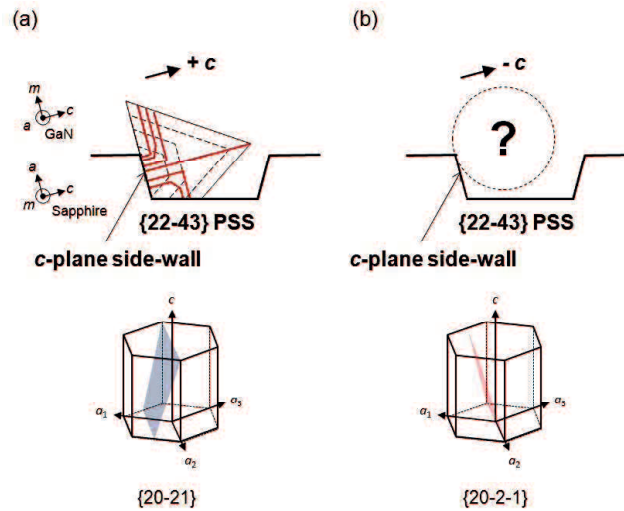


図 5.1 {22-43} PSS の側壁を用いた成長モデル (a) {20-21} GaN、(b) {20-2-1} GaN

する結晶の厚みや大きさによっては切断、研磨工程を経て種基板を再利用することも可能であり、生産時のコストに競争力を付与することもできると考えられる。

5.2 自立 GaN 基板上の厚膜化

{20-21} 自立 GaN 基板と {20-2-1} 自立 GaN 基板について純水洗浄、アセトン超音波洗浄、純水洗浄を行った後、エタノール蒸気により表面水分を完全に除去したものを HVPE 装置へセットした。結晶成長に用いたタイミングチャートを図 5.2 に示す。初めに、1 段階目の昇温工程として N_2 雰囲気下、15 min かけて $600\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温した。2 段階目の昇温工程として、 H_2 、 NH_3 雰囲気に切り替え 45 min かけて結晶成長温度となる $1040\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温した。温度安定化の後、V/III 比 10 にて GaN 結晶層を成長した。成長時間はそれぞれ 2 min、30 min、240 min とし、圧力はいずれも 98.5 kPa とした。

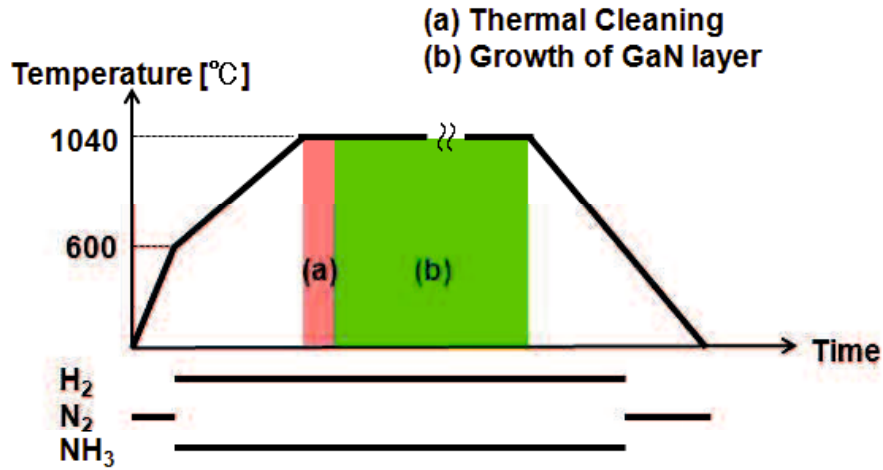


図 5.2 HVPE 法による GaN 成長のタイミングチャート

図 5.3 に 2 min 成長段階における表面ノマルスキー像を示す。{20-21} 上の成長サンプル及び {20-2-1} 上の成長サンプル共にサンプル表面はマイクロファセットを形成しており、平坦かつヒロックは観察されなかった。そこで、成長界面の状況を確認するためそれぞれのサンプルについて断面 TEM 像を観察した。図 5.4 に g_{10-10} の測定条件によって得られた断面 TEM 像を示す。{20-21} 上の成長サンプル及び {20-2-1} 上の成長サンプル共に成長界面に明瞭なコントラストはなく、良好な HVPE 成長が実現できていることがわかった。しかし、種基板となる自立 GaN 基板に存在する BSFs は減少することなく成長結晶層に伝搬しており、自立 GaN 基板上に成長するだけでは BSFs を減少させることができないことを確認した。

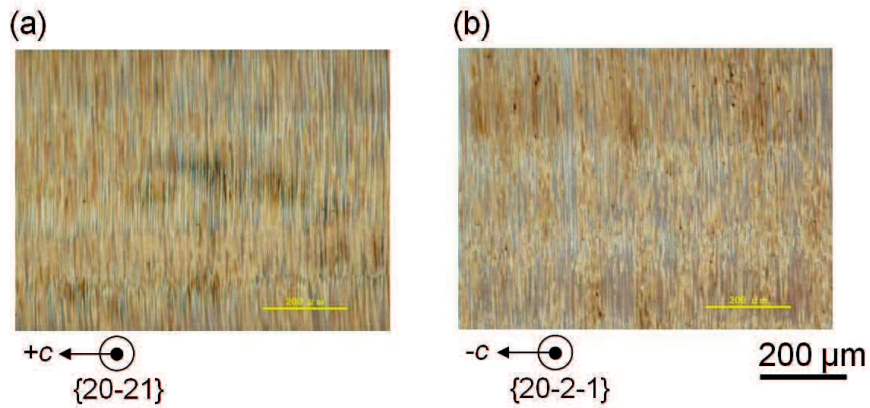


図5.3 自立GaN基板上のHVPE成長表面ノルスキー像 (a) {20-21}、(b) {20-2-1}

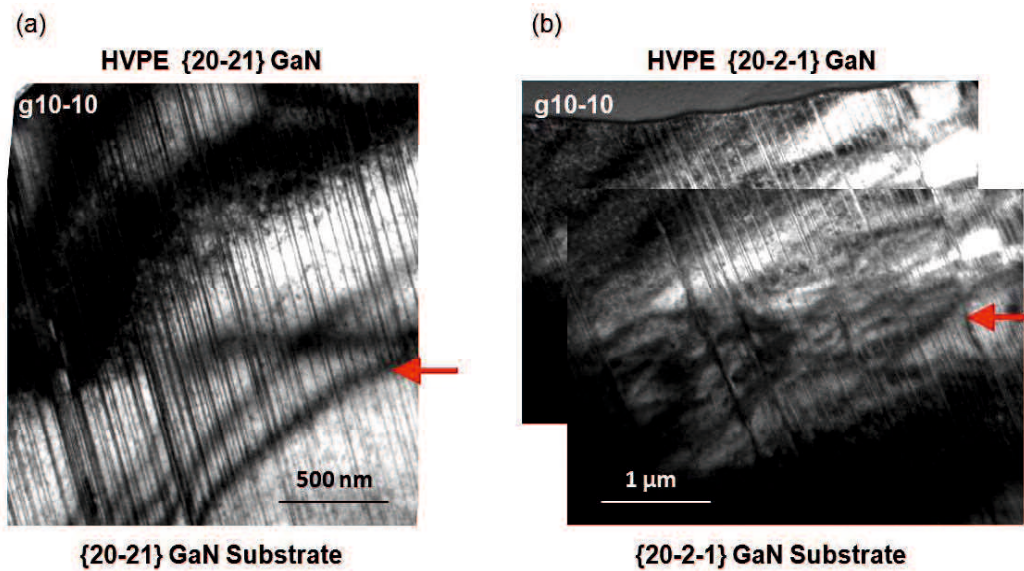


図 5.4 自立 GaN 基板上の HVPE 成長断面 TEM 像 (a) {20-21}、(b) {20-2-1}。矢印は成長界面の位置を示す

図 5.5 に 30 min、240 min 成長段階における表面ノルスキー像を示す。成長時間の増加に伴いマイクロfacetは巨大化していることを確認した。その他、{20-21} GaN では 30 min 成長時に、{20-2-1} GaN では 240 min 成長時に mm オーダーのヒロックを確認した。ヒロックの原因として成長中の飛来物と考えると GaN パーティクルやカーボンパーティクル

の付着が考えられるが、図 3.25 において面積も大きく、繰り返し成長を行ったにもかかわらずヒロックが発生していないことから可能性は低いと考えられる。ヒロックの基が埋め込まれた自立基板の表面は十分に CMP 研磨を行っていることから、新たに基板表面にヒロックの基が発生したとは考えにくく、また、加工量を計算すると埋め込まれたヒロックの基が露出したとも考えられない。以上のことから原因は成長界面にあると推測した。

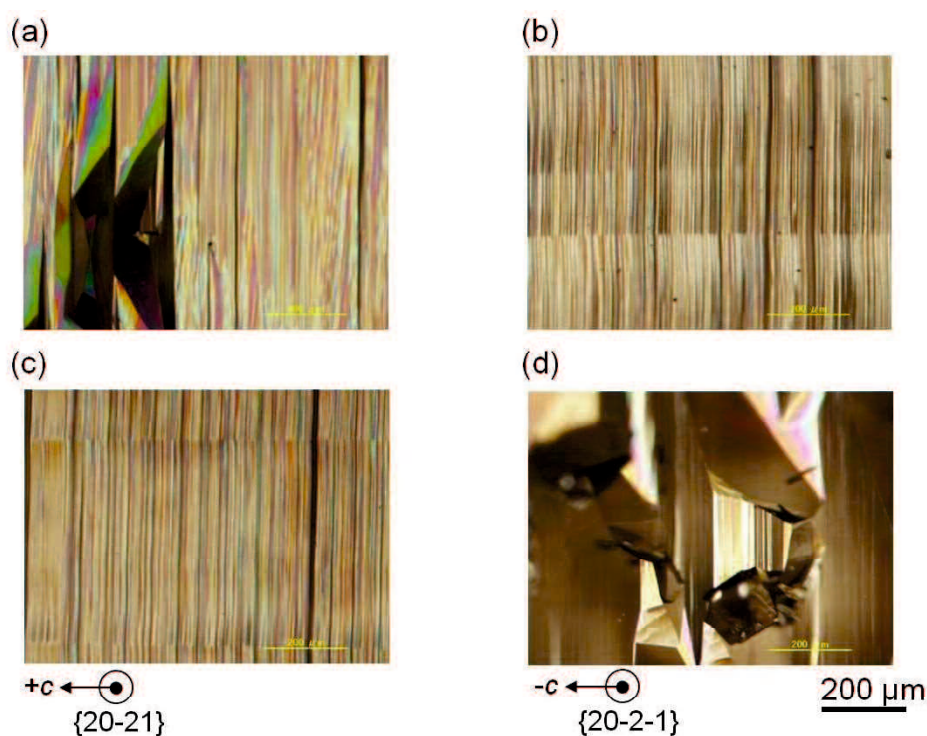


図 5.5 自立 GaN 基板上の HVPE 成長表面ノルマルスキー像 (a) {20-21} 30 min 成長、(b) {20-2-1} 30 min 成長、(c) {20-21} 240 min 成長、(d) {20-2-1} 240min 成長

HVPE 成長界面に存在し、ヒロックの基となりうるものとして CMP に使用したコロイダルシリカについて着目した。今回使用したコロイダルシリカの粒子径は直径数十 nm であるため、基板表面に対して複数の位置について AFM を用いた観察を行った。その結果、特定のサンプルに対して図 5.6 (a) に示すように、基板表面に数十 nm の粒子を数多く観察した。観察サンプルについて追加で有機溶剤を用いた超音波洗浄を 60 min 行ったが、この粒子の数は減少しなかった。この表面に強固に固着した粒子がコロイダルシリカであることを確認するため弗酸中に 10 min の浸漬を行い、再度 AFM を用いて基板表面を観察したところ、図 5.6 (b) に示すように、基板表面に存在していた粒子は大きく減少したことから基板表面にはコロイダルシリカが残存していることを確認した。また、弗酸中に 10 min の浸漬を行っただけでは完全に除去できなかったことから 60 min 間の浸漬を行ったところ、図 5.6 (c) に示すように表面がエッチングされ、表面粗さが悪化した。コロイダルシリカの除去に弗酸を用いることは一般的な方法であるにもかかわらず今回除去できなかった理由として、表面に付着したコロイダルシリカ粒子は完全に乾燥していたためと推測している。これらの結果から、CMP 後の表面洗浄において十分な洗浄を行うことの重要性を確認した。

1 粒子のコロイダルシリカが基板表面に存在すると、そこを起点としてインバージョンドメインが発生しヒロックとなると考えると、ヒロックの数から $5 \sim 10$ 個 / mm^2 程度のコロイダルシリカ粒子が基板表面に残存している計算となる。測定範囲、測定対象物質の大きさと数から考えると、平面方向の分解能が mm オーダーであるノマルスキー型干渉顕微鏡では横方向分解能が不足し、直径数十 nm オーダーのコロイダルシリカ粒子を検知することができない。一方 AFM では横方向分解能は十分であるが、平面方向の最大視野が数十 μm であることを考慮すると狭すぎるため、粒子検出には適さないことから研磨後の評価手法開発も重要なテーマとなる。

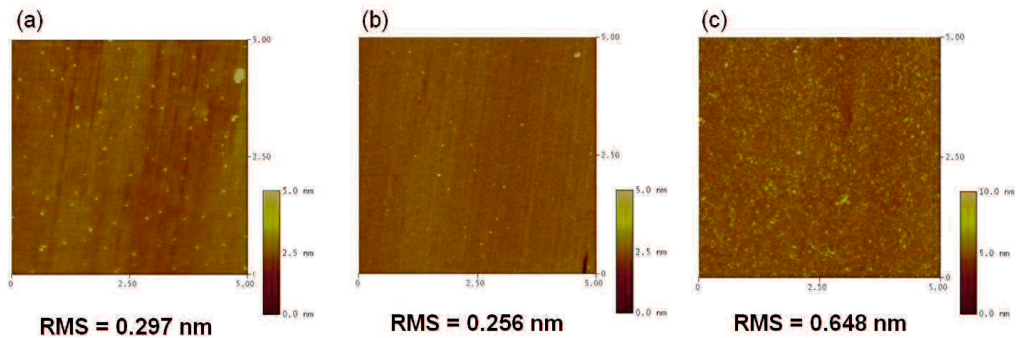


図 5.6 自立 {20-21} GaN 基板の $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ における表面 AMF 像 (a) コロイダルシリカの付着サンプル、(b) 弗酸洗浄 10 min、(c) 弗酸洗浄 30 min

5.3 厚膜化した自立 GaN 基板の評価

図 5.7 に {20-21} 自立 GaN 基板と {20-2-1} 自立 GaN 基板上の 240 min 成長後における表面 CL 像を示す。転位密度は母材の結晶成長方向に依存するため、{20-21} 側が $1.0 \times 10^8\ \text{cm}^{-2}$ 、{20-2-1} 側が $2.0 \times 10^8\ \text{cm}^{-2}$ と {20-2-1} 側の方が転位密度が高い。ところが、240 min 成長後において {20-21} GaN 成長サンプルの転位密度は $8.3 \times 10^7\ \text{cm}^{-2}$ であったのに対し {20-2-1} GaN 成長サンプルの転位密度は $3.3 \times 10^7\ \text{cm}^{-2}$ であった。{20-2-1} 側の方が {20-21} 側より初期の転位密度が多いにも関わらず、厚膜成長によって多く減少していた。転位密度の減少速度に差が生じるかどうかを明らかにするため、さらに成長時間を延ばしたサンプルを作製し、転位密度を算出した。図 5.8 に {20-21} GaN と {20-2-1} GaN における転位密度と自立 GaN 基板上の結晶結晶膜厚の関係を示す。式 3.1 を用いて K を算出すると、{20-21} GaN は $K = 8\ \text{nm}$ であるのに対し {20-2-1} GaN は $K = 50\ \text{nm}$ であり、{20-2-1} GaN の転位密度減少速度は明らかに速いことがわかった。厚膜化の結果、{20-2-1} GaN 成長において、転位密度は $9.6 \times 10^6\ \text{cm}^{-2}$ を達成することに成功した。

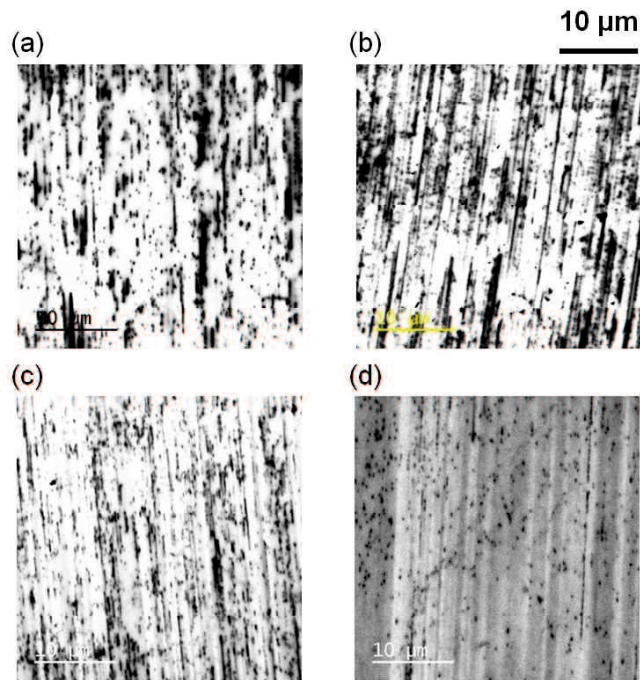


図5.7 表面CL像 (a) {20-21} 自立GaN基板、(b) {20-2-1} 自立GaN基板、(c) {20-21} GaN 240 min成長、(d) {20-2-1} GaN 240 min成長

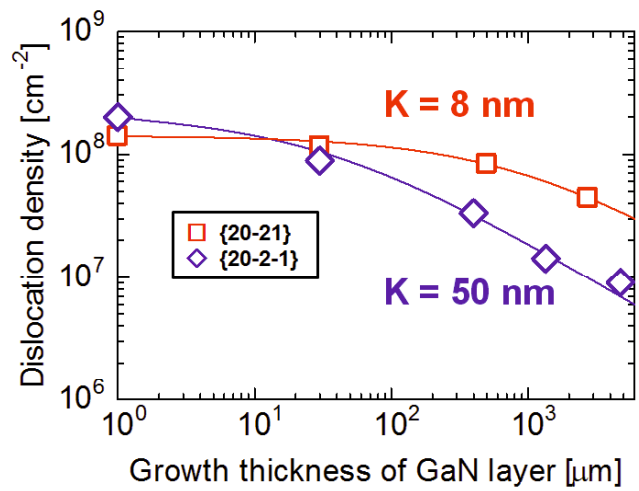


図 5.8 転位密度と自立 GaN 基板上の成長膜厚の関係

図 5.9 に自立 {20-21} GaN 基板、240 min 成長後の {20-21} GaN と {20-2-1} GaN の PL 測定の結果を示す。測定温度は 4 K、励起光源は He-Cd レーザー ($\lambda = 325 \text{ nm}$)、励起強度は 14 mW、スリットは 0.1 mm、測定器のグレーティングは 300 gr/mm を用いた。いずれのサンプルもメジャーピークは BSFs であった。{20-21} GaN 240 min 成長サンプルにおいて NBE 発光が少し出現し結晶品質が若干改善しているものの、自立 GaN 基板に由来する欠陥の影響を大きく受けているものと考えられる。さらに、自立 GaN 基板には確認できなかった 3.33eV に見られる PSFs の出現も確認した。{20-2-1} GaN 240 min 成長サンプルにおいて NBE 発光が {20-21} GaN より大きく観察されるが、こちらも同様に自立 GaN 基板に由来する欠陥の影響を大きく受けているものと考えられる。{20-21} GaN で確認された PSFs は {20-2-1} GaN では確認できなかった。

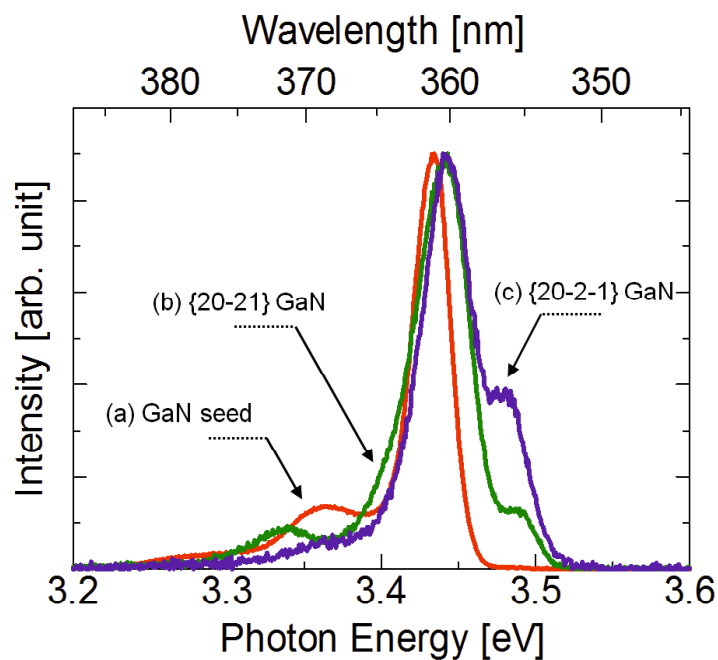


図5.9 4 KにおけるPLスペクトル (a) {20-21} 自立GaN基板、(b) {20-21} GaN 240 min成長後、
(c) {20-2-1} GaN 240 min成長後

転位密度の減少速度と PL スペクトルの結果から、{20-2-1} GaN の品質改善効果は {20-21} GaN より高いことが明らかとなった。この理由について考察する。{20-21} GaN と {20-2-1} GaN で異なる点として、結晶成長速度が {20-2-1} GaN の方が速いという違いが挙げられる。表 5.1 には V/III 比 30 にて同時に HVPE 成長させた GaN における成長速度と成長面方位を示すが、+c 面と {11-22} は比較的速く、{10-11} と {20-21} は比較的遅いということがわかる。この傾向に共通する項目として極性の違いがある。+c 面と {11-22} は Ga 極性であり、{10-11} と {20-21} は N 極性である。即ち、Ga 極性面の結晶成長速度は N 極性面の結晶成長速度より速いこととなる。また、+c 面と -c 面を同時に成長させた場合には +c 面の結晶成長速度の方が速いという結果も上述結果を指示している [141]。極性の違いによる結晶品質の差を考えると、Ga 極性の +c 面と N 極性の -c 面上の HVPE 成長において N 極性面の成長の方が不純物を取り込みやすく、点欠陥が発生しやすいとの報告があることから {20-21} GaN と {20-2-1} GaN における NBE 発光の違いについては極性の違いからくる不純物取り込み量及び点欠陥の発生量によるものと推測される [142, 143]。

表 5.1 同一条件にて HVPE 成長させた GaN における成長速度と成長面方位

	+c面	{11-22}	{10-11}	{20-21}
Growth Rate [$\mu\text{m/h}$]	500 ~ 600	500 ~ 550	400 ~ 450	400 ~ 450

では、N 極性面の転位密度は減少し難いのかという点について考える。図 3.7 に異なる面方位における転位密度と成長膜厚の関係を示したが、その中の N 極性面である $\{10\text{-}11\}$ GaN について着目すると、 $100\ \mu\text{m}$ 以上結晶成長厚みから急激に転位密度が減少していることを確認できる。表面はストライプ状 SiO_2 マスクを形成した成長ではないことから、図 3.3 (a) に示すように結晶表面に非常に大きなファセットを形成した成長となっている。ファセットが結晶成長に伴い巨大化することを考えると、N 極性面上の結晶成長であっても大きなファセットを形成させるような結晶成長モード、そして、ある大きさ以上のファセットを形成させた場合には転位を安定な状態へと導くことが可能となり、結果として転位密度の減少速度を増加させることができると推測される。そこで、240 min 成長後の $\{20\text{-}21\}$ GaN と $\{20\text{-}2\text{-}1\}$ GaN についてファセットの大きさを確認するため断面 SEM 観察を行った。図 5.10 に測定結果を示す。 $\{20\text{-}21\}$ GaN の表面ファセットは $\{10\text{-}11\}$ と m 面で構成されており、 $\{20\text{-}2\text{-}1\}$ GaN の表面は $\{10\text{-}1\text{-}1\}$ と m 面で構成されていることがわかった。ファセットの大きさは $\{20\text{-}2\text{-}1\}$ GaN の方が $\{20\text{-}21\}$ GaN よりもそれぞれのファセットが大きく形成されていることがわかり、上述したファセットの大きさと転位密度減少速度に関する推測と一致する。

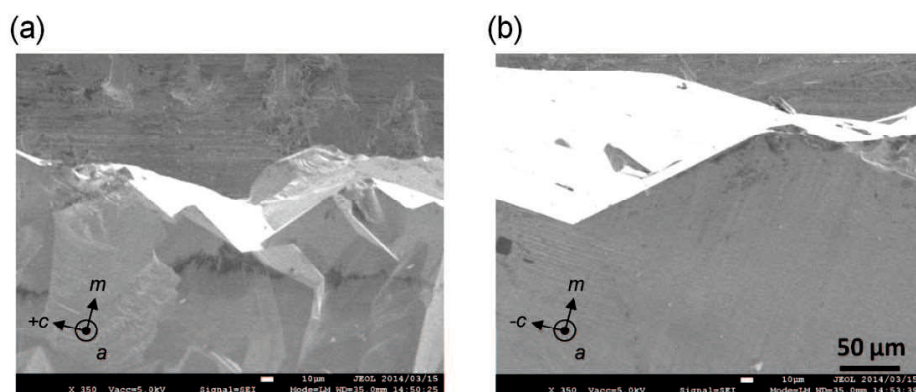


図 5.10 240 min 成長後の断面 SEM 像 (a) $\{20\text{-}21\}$ GaN、(b) $\{20\text{-}2\text{-}1\}$ GaN

その他、発生する転位の種類が関係している可能性も排除してはならない。転位の種類として、刃状転位、らせん転位、混合転位の3種類が挙げられるが、例えば同じ*c*面成長においてもそれぞれの発生割合は変化する [140, 144]。そして、転位密度の減少は貫通転位と混合転位が結晶成長中にどれだけ曲げられて対消滅するかが鍵となる [104, 145]。{20-21} GaN と {20-2-1} GaN の成長において、発生する3種の転位の割合が異なっている可能性は大いにあり、今後の課題としてこれらの推測に対して解析を行い、その詳細を理論的に説明できるようになることが必要である。

5.4 まとめ

『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』という目標に対し、本章では転位密度低減に焦点を当てた。

4章で述べた {20-21} 自立 GaN 基板に対し、{20-21} と {20-2-1} のそれぞれに対し HVPE 法を用いて厚膜結晶を成長させ、面方位の違いに起因するその成長モードの調査と解析を行った。はじめに 2 min 成長を行い、その表面状態や成長界面を観察したところ、新たなヒロックやクラックの出現は無く、成長界面に異相は確認されなかったことから良好な HVPE 成長が実現できていることを確認した。

続いて 30 min、240 min 成長を行い、表面状態を観察したところ、面方位や成長時間に依らずヒロックの出現を確認した。ヒロックが出現してもサファイアを用いた種結晶上の HVPE 成長とは異なり、クラックの発生は確認できず、自立 GaN 基板の有用性を改めて確認した。ヒロックの発生原因について解析した結果、このヒロックは CMP に用いた直径数十 nm のコロイダルシリカが基板表面に残存していることによるものであった。乾燥したコロイダルシリカは基板表面に強固に固着しており弗酸を用いた洗浄では完全に除去することはできず、また、長時間の浸漬により表面荒れを引き起こすことを確認した。このことから、CMP 後の表面洗浄において十分な洗浄を行うことの重要性を確認した。

さらに、作製した厚膜結晶の各種評価を行った結果、Ga 極性である {20-2-1} GaN の方が N 極性である {20-21} GaN よりも PL における NBE 発光強度増加や転位密度減少速度といった品質の改善効果が高いことを明らかとし、転位密度は $9.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ を達成した。加えて Ga 極性面の成長は結晶成長速度が速く、生産性を考慮した場合に置いても好ましい条件であった。この差は+c 面と-c 面の点欠陥評価結果から極性の違いに起因する不純物の取り込みによるものと推測した。また、形成するファセットの大きさも影響していることを確認し、その他可能性についても言及した。しかし、BSFs については減少させることが叶わなかった。

第6章 総括

本研究において得られた知見を以下に総括する。

(1) {22-43} サファイア加工基板を用いた {20-21} GaN の MOVPE 成長

MOVPE 法によって種結晶となる {22-43} PSS 上に成長させた {20-21} GaN の結晶欠陥の同定と結晶品質の向上について検討した。{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 BSFs が発生することを確認した。そして、成長メカニズムについて解析を行い、初期核形成後の成長条件について $+c$ 軸方向の相対成長速度が向上するように成長温度を下げる 2 段階成長法を検討した結果、BSFs 発生量を従来の 1/10 以下まで抑制することに成功した。さらに、成長における V/III 比を検討した結果、V/III 比を増加させることにより BSFs を増やすことなく PL の発光強度を従来の 7 倍まで向上させることにも成功した。

(2) サファイア加工基板上に成長した半極性面 GaN の HVPE 成長

PSS 上に作製した {20-21} GaN、{10-11} GaN 及び {11-22} GaN について HVPE 法による厚膜化について検討した。種結晶上にそのまま厚膜化を行っただけでは表面に多数のヒロックが発生し、そのヒロックが起点となりクラックを発生させること、非常に激しい表面凹凸となることが明らかとなった。そこで、ストライプ状 SiO_2 マスクを用いてファセット形成の制御および応力緩和層としての効果について検討したところ、 $400 \mu\text{m/h}$ 以上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、ヒロックとクラック及び表面平坦性を劇的に向上させることに成功し、そのメカニズムについて解析を行った。さらに、ストライプ状 SiO_2 マスクの成膜方向依存性についても検討したところ、 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 a 軸あるいは m 軸に対して垂直方向にマスクを形成することがクラック抑制に効果的であることを明らかとし、その効果について共通概念をまとめることに成功した。し

かし、HVPE 成長により新たに発生した BSFs が転位密度の減少を阻害していることもわかった。

(3) 半極性面自立 GaN 基板の作製

厚膜 {20-21} GaN の加工、研磨について検討した。小片基板を用いて種々検討した結果、{20-21} および {20-2-1} についてエピレディーの表面を有する自立 GaN 基板の作製に成功した。また、見出した条件を用いて、約 2 インチ径 {20-21} 自立 GaN 基板の作製に成功した。

(4) {20-21}、{20-2-1} 自立 GaN 基板の HVPE 成長

{20-21}、{20-2-1} 自立 GaN 基板を用いた HVPE 成長を行い、{20-21} GaN と {20-2-1} GaN における面方位の違いについて比較検討した。再成長界面に異相は確認できず、良好な HVPE 成長が実現できていることを確認した。成長膜厚の異なる複数のサンプルを評価した結果、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} GaN の方が N 極性である {20-21} 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} GaN の成長において転位密度 $9.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ を達成した。しかし、自立基板上に HVPE 成長したのみでは BSFs を低減できないことがわかった。

最後に今後の課題と展望について述べる。

本研究では PSS 上に作製した半極性面 GaN 層の結晶品質、特に積層欠陥抑制が重要であることが改めて明らかとなった。半極性面の成長においては、積層欠陥は対消滅することなく結晶成長方向に伝搬することから物理的に伝播を抑制させる必要があり、すべての結晶成長において積層欠陥を発生させないような条件を見出さなければならないこと、そして発生したならばその影響をどのようにして伝播させないようにするかが第一の課題として挙げられる。また、ストライプ状 SiO₂ マスクを用いることによりクラックの本数を減らすことができたが、常に 0 としなければ大口径の半極性面 GaN 基板を安価にすることはで

きない。この問題を解決するためにはマスクの形状や成長条件の検討についてさらに深く追及しなければならないことが第二の課題として挙げられる。さらに、自立 GaN 基板上の成長において発生した BSFs を少なくする手法を確立しなければならないことが第三の課題として挙げられる。

本研究で得られた知見と課題は低転位密度、BSFs 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と考えている。

参考文献

- [1] 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
- [2] S. Strite, and Morkoc. *J. Vac. Sci. Technol.* **B10** (1992) 1237.
- [3] S. P. Fu, and Y. F. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 1523
- [4] A. X. Levander, T. Tong, K. M. Yu, J. Suh, D. Fu, R. Zhang, H. Lu, W. J. Schaff, O. Dubon, W. Walukiewicz, D. G. Cahill, and J. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 012108.
- [5] J. Serrano, A. Bosak, M. Krisch, F. J. Manjón, A. H. Romero, N. Garro, X. Wang, A. Yoshikawa, and M. Kuball, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 205501.
- [6] I. Vurgaftman, and J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 3675.
- [7] M. P. Maruska, and J. J. Tietjen. *Appl. Phys. Lett.* **15** (1969) 327.
- [8] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda. *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 353.
- [9] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **98** (1989) 209.
- [10] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L2112.
- [11] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L8.
- [12] W. Goetz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2666.
- [13] I. Akasaki, H. Amano, K. Itoh, N. Koide, and K. Manabe. *Inst. Phys. Conf. Ser.* **129** (1992) 851.
- [14] 中村修二： 電子情報通信学会技術研究報告 OPE96-144 (1997) 31.
- [15] 田口常正： 白色 LED 照明システム技術の応用と将来展望、株式会社シーエムシー出版、2003 年
- [16] E・フレッド・シューベルト： 発光ダイオード、株式会社朝倉書店、2012 年
- [17] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/
- [18] S. Saito, R. Hashimoto, J. Hwang, and S. Nunoue, *Appl. Phys. Express* **6** (2013) 111004.
- [19] Y. Narukawa, J. Narita, T Sakamoto, K. Deguchi, T. Yamada, and T. Mukai, *Japanese Journal of Applied Physics* **45** (2006) L1084-L1086.
- [20] 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.
- [21] Y. Narukawa, M. Sano, T. Sakamoto, T. Yamada, and T. Mukai, *Physica Status Solidi (a)* **205** (2008) 1081.
- [22] N. F. Gardner, H. C. Chui, E. I. Chen, M. R. Krames, J-W. Huang, F. A. Kish, S. A. Stockman, C. P. Kocot, T. S. Tan, and N. Moll, *Applied Physics Letters* **74** (1999) 2230.
- [23] Th. Gessmann, and E. F. Schubert, *Journal of Applied Physics* **95** (2004) 2203.
- [24] M. R. Krames, M. Ochiai-Holcomb, G. E. H'ofler, C. Carter-Coman, E. I. Chen, I.-H. Tan, P. Grillot, 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, *Applied Physics Letters* **75** (1999) 2365.
- [25] T. Kuroda, and A. Takeuchi, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 3071.
- [26] J. Piprek, *Phys. Stat. Sol. (a)* **207** (2010) 2217.
- [27] Y. C. Shen, G. O. Mueller, S. Watanabe, N. F. Gardner, A. Munkholm, and M. R. Krames, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 141101.
- [28] K. Linthicum, T. Gehrke, D. Thomson, E. Carlson, P. Rajagopal, T. Smith, D. Batchelor, and R. Davis, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 196.
- [29] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, *Phys. Stat. Sol. (a)* **176** (1999) 535.
- [30] 纈纈明伯 他、日本結晶成長学会誌 **25** (1998) 81.
- [31] S. H. Park, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 9904.
- [32] 赤崎勇： III 族窒化物半導体、培風館、1999 年
- [33] D. L. Smith, and C. Mailhot, *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 2717.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 技術情報協会： 化合物半導体の最新技術大全集、2007 年
- [37] Y. Wang, R. Shimma, T. Yamamoto, H. Hayashi, K. Shiohama, K. Kurihara, R. Hasegawa, and K. Ohkawa, *J. Cryst. Growth* **416** (2015) 164.
- [38] Y. Zhao, S. H. Oh, F. Wu, Y. Kawaguchi, S. Tanaka, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and, S. Nakamura, *Appl. Phys. Express* **6** (2013) 062102.
- [39] D. Sizov, R. Bhat, J. Wang, D. Allen, B. Paddock, and C. Zah, *Phys. Stat. Sol. (a)* **210** (2013) 459.
- [40] Y. Enya, Y. Yoshizumi, T. Kyono, K. Akita, M. Ueno, M. Adachi, T. Sumitomo, S. Tokuyama, T. Ikegami, K. Katayama, and T. Nakamura, *Appl. Phys. Express* **2** (2009) 082101.
- [41] M. Funato, A. Kaneta, Y. Kawakami, Y. Enya, K. Nishizuka, M. Ueno, and T. Nakamura, *Appl. Phys. Express* **2** (2010) 062201.
- [42] M. Adachi, Y. Yoshizumi, Y. Enya, T. Kyono, T. Sumitomo, S. Tokuyama, S. Takagi, K. Sumiyoshi, N. Saga, T. Ikegami, M. Ueno, K. Katayama, and T. Nakamura, *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 121001.
- [43] M. Ueda, K. Kojima, M. Funato, Y. Kawakami, Y. Narukawa, and T. Mukai, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 211907.
- [44] M. Feneberg, F. Lipski, R. Sauer, K. Thonke, P. Bruckner, B. Neubert, T. Wunderer, and F. Scholz, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 053530.

- [45] A. A. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys* **46** (2007) L789.
- [46] A. A. Yamaguchi, *Phys. Status Solidi (c)* **5** (2008) 2329.
- [47] H. Fujikura, Y. Oshima, T. Megro, and T. Saito, *J. Cryst. Growth* **350** (2012) 38.
- [48] H. Geng, H. Sunakawa, N. Sumi, K. Yamamoto, A. Yamaguchi, and A. Usui, *J. Cryst. Growth* **350** (2012) 44.
- [49] E. Richter, U. Zeimer, S. Hagedorn, M. Wagner, F. Brunner, M. Weyers, and G. Trankle, *J. Cryst. Growth* **312** (2010) 2537.
- [50] K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita, and S. Nagao, *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 3011.
- [51] M. Amilusik, T. Sochacki, B. Lucznik, M. Fijalkowski, J. Smalc-Koziorowska, J. L. Weyher, H. Teisseyre, B. Sadovyi, M. Bockowski, and I. Grzegory, *J. Cryst. Growth* **403** (2014) 48.
- [52] 特許第 4513326 号
- [53] 特許第 5446945 号
- [54] 特開 2009-17507
- [55] <http://www.sei.co.jp/sc/index.ja.html>
- [56] T. J. Baker, B. A. Haskell, F. Wu, P. T. Fini, J. S. Speck, and S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L920.
- [57] T. J. Baker, B. A. Haskell, F. Wu, J. S. Speck, and S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) L154.
- [58] M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 469.
- [59] 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.
- [60] B. Imer, F. Wu, M. D. Craven, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 8644.
- [61] M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 1201.
- [62] 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.
- [63] B. A. Haskell, F. Wu, M. D. Craven, S. Matsuda, P. T. Fini, T. Fujii, K. Fujito, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 644.
- [64] 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.
- [65] B. M. Imer, F. Wu, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 061908.
- [66] D. Iida, T. Kawashima, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, and I. Akasaki, *Phys. Stat. Sol. (c)* **5** (2008) 1575.

- [67] K. Tadamoto, H. Okagawa, Y. Ohuchi, T. Tsunekawa, Y. Imada, M. Kato, and T. Taguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) L583.
- [68] K. Hoshino, T. Murata, M. Araki, and K. Tadamoto, *Phys. Stat. Sol. (c)* **5** (2008) 3060.
- [69] N. Okada, Y. Kawashima, and K. Tadamoto, *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 111101.
- [70] N. Okada, A. Kurisu, K. Murakami, and K. Tadamoto, *Appl. Phys. Express* **2** (2009) 091001.
- [71] M. Takami, A. Kurisu, Y. Abe, N. Okada, and K. Tadamoto, *Phys. Stat. Sol. (c)* **8** (2011) 2101.
- [72] 川島毅士 : 名城大学博士論文、2008年
- [73] T. Kawashima, T. Nagai, D. Iida, A. Miura, Y. Okadome, Y. Tsuchiya, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, and I. Akasaki, *Phys. Stat. Sol. (b)* **244** (2007) 1848.
- [74] J. Mei, S. Srinivasan, R. Liu, F. A. Ponce, Y. Narukawa, and T. Mukai, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 141912.
- [75] P. P. Paskov, R. Schifano, B. Monemar, T. Paskova, S. Figge, and D. Hommel, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 093519.
- [76] R. Liu, A. Bell, F. A. Ponce, C. Q. Chen, J. W. Yang, and M. A. Khan, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 021908.
- [77] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, and A. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L899.
- [78] C. Sasaoka, H. Sunakawa, A. Kimura, M. Nido, A. Usui, and A. Sakai, *J. Cryst. Growth* **189/190** (1998) 61.
- [79] K.A. Dunn, S. Babcock, D.S. Stone, R.J. Matyi, Ling Zhang, and T.F. Kuech, *MRS Internet, J. Nitride Semicond. Res.* **5S1** (2000) W2.11.
- [80] Z. H. Wu, T. Tanikawa, T. Murase, Y.-Y. Fang, C. Q. Chen, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano, and N. Sawaki, *Appl. Phys. Lett.* **98** (2001) 051902.
- [81] C. H. Shih, T. H. Huang, R. Schuber, Y. L. Chen, L. Chang, I. Lo, M. M. Chou, and D. M. Schaadt, *Nanores. Lett.* **6** (2011) 425.
- [82] C. Stampfl, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **57** (1998) R15052.
- [83] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, *Phys. Stat. Sol. (a)* **176** (1999) 535.
- [84] D. C. Oh, S. W. Lee, H. Goto, S. H. Park, I. H. Im, T. Hanada, M. W. Cho, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 132112.
- [85] T. Ogino, and M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980) 2395.
- [86] A. Hoffmann, L. Eckey, P. Maxim, J. C. Holst, R. Heitz, D. M. Hofmann, D. Kovalev, G. Stevde, D. Volm, B. K. Meyer, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, H. Amano, and I. Akasaki, *Solid-State Electron.* **41** (1997) 275.
- [87] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. Gotz, and P. J. Wright, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 57.
- [88] K. Kuriyama, H. Kondo, and M. Okada, *Solid State Commun.* **119** (2001) 559.
- [89] H. C. Yang, T. Y. Lin, M. Y. Huang, and Y. F. Chen, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 6124.

- [90] R. Armitage, William Hong, Qing Yang, H. Feick, J. Gebauer, E. R. Weber, S. Hautakangas, and K. Saarinen, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 3457.
- [91] X. Li, P. W. Bohn, and J. J. Coleman, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1996) 4049.
- [92] H.Z. Xu, A. Bell, Z.G. Wang, Y. Okada, M. Kawabe, I. Harrison, and C.T. Foxon, *J. Cryst. Growth* **222** (2001) 96.
- [93] B.Soh, S. J. Chua, H. F. Lim, D. Z. Chi, S. Tripathy, and W. Liu, *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 1341.
- [94] H. M. Ng, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, N. G. Weimann, and L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 821.
- [95] J. H. You, J. Q. Lu, and H. T. Johnson, *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 033706.
- [96] S. R. Xu, Y. Hao, J. C. Zhang, Y. R. Cao, X. W. Zhou, L. A. Yang, X. X. Ou, K. Chen, and W. Mao, *J. Cryst. Growth* **312** (2010) 3521.
- [97] I. H. Lee, J. J. Lee, P. Kung, F. J. Sanchez, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 102.
- [98] A. Kurisu, K. Murakami, Y. Abe, N. Okada, and K. Tadatomo, *Phys. Stat. Sol. (c)* **7** (2010) 2059.
- [99] R. Kucharski, M. Zajac, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, R. Kudrawiec, J. Serafinczuk, J. Misiewicz, and R. Dwilinski, *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 101001.
- [100] D. Ehrentraut, R. T. Pakalapati, D. S. Kamber, W. Jiang, D. W. Pocius, B. C. Downey, M. McLaurin, and M. P. D'Evelyn, *Jap. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 08JA01.
- [101] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, and H. Hayashi, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 3911.
- [102] Y. Mori, M. Imade, M. Maruyama and M. Yoshimura, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **2** (2013) N3068.
- [103] M. Imade, M. Imanishi, Y. Todoroki, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Murakami, H. Takazawa, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Appl. Phys. Express* **7** (2014) 035503.
- [104] S. K. Mathis, A. E. Romanov, L. F. Chen, G. E. Beltz, W. Pomes, and J. S. Speck, *J. Cryst. Growth* **231** (2001) 371.
- [105] J. S. Speck, M. A. Brewer, G. Beltz, A. E. Romanov, and W. Pompe, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 3808.
- [106] Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, H. Sunakawa, and A. Usui, *Phys. Stat. Sol. (a)* **194** (2002) 554.
- [107] Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, H. Sunakawa, K. Kobayashi, T. Ichihashi, and A. Usui, *Jpn. J. Appl. Phys* **42** (2003) L1
- [108] A. Sakai, H. Sunakawa, and A. Usui, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 2259.
- [109] T. Yoshida, Y. Oshima, T. Eri, K. Ikeda, S. Yamamoto, K. Watanabe, M. Shibata, and T. Mishima, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 5.
- [110] T. Sato, S. Okano, T. Goto1, T. Yao, A. Sato, and H. Goto, *Phys. Stat. Sol. (c)* **10** (2013) 359.
- [111] F. Lipski, T. Wunderer, S. Schwaiger, and F. Scholz, *Phys. Stat. Sol. (a)* **207** (2020) 1287.

- [112] H. Furuya, K. Yamane, N. Okada, and K. Tadatomo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 08JA09
- [113] Y. Han, M. Caliebe, M. Kappers, F. Scholz, M. Pristovesek, and C. Humphreys, *J. Cryst. Growth* **415** (2015) 170.
- [114] F. Lipski, M. Klein, X. Yao, and F. Scholz, *J. Cryst. Growth* **352** (2012) 235.
- [115] P. Venegues, J. M. Chauveau, Z. Bougrioua, T. Zhu, D. Martin, and N. Grandjean, *J. Appl. Phys.* **112** (2012) 113518.
- [116] N. Okada, H. Ihara, K. Yamane, and K. Tadatomo, *Phys. Stat. Sol. (b)* **253** (2016) 819.
- [117] H. Aida, N. Aota, H. Takeda, and K. Koyama, *J. Cryst. Growth* **361** (2012) 135.
- [118] J. H. Leach, Y. Shishkin, K. Udwy, E. A. Preble, and K. R. Evans, *Proc. SPIE* **8986** (2014) 898602.
- [119] SEMI M1-1016
- [120] SEMI M9-0816
- [121] SEMI M23-0811
- [122] SEMI M40-1114
- [123] SEMI M55-0315
- [124] SEMI M86-0915
- [125] P. R. Tavernier, T. Margalith, L. A. Coldren, S. P. DenBaars, and D. R. Clarke, *Electrochem. Solid-State Lett.* **5** (2002) G61.
- [126] D. Hanser, M. Tutor, E. Preble, M. Williams, X. Xu, D. Tsvetkov, and L. Liu, *J. Cryst. Growth* **305** (2007) 372.
- [127] H. Aida, H. Takeda, S.-W. Kim, K. Koyama, N. Aota, T. Yamazaki, M. Uneda, and T. Doi, *Proceeding of International Conference on Planarization/CMP Technology* (2011) 416.
- [128] J. Murata, S. Sadakuni, T. Okamoto, A. N. Hattori, K. Yagi, Y. Sano, K. Arima, and K. Yamauchi, *J. Cryst. Growth* **349** (2012) 83.
- [129] X. Xu, R. P. Vaudo, and G. R. Brandes, *Optical Materials* **23** (2003) 1.
- [130] D. K. Oh, S. Y. Bang, B. G. Choi, P. Maneeratanasarn, S. K. Lee, J. H. Chung, J. A. Freitas Jr., and K. B. Shim, *J. Cryst. Growth* **356** (2012) 22.
- [131] G. Yu, G. Wang, H. Ishikawa, M. Umeno, T. Soga, T. Egawa, J. Watanabe, and T. Jimbo, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 3209.
- [132] Y. Zhao, S. Tanaka, Q. Yan, C.-Y. Huang, R. B. Chung, C.-C. Pan, K. Fujito, D. Feezell, C. G. Van de Walle, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011) 051109.
- [133] 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.

- [134] Y. Kawaguchi, C.-Y. Huang, Y.-R. Wu, Q. Yan, C.-C. Pan, Y. Zhao, S. Tanaka, K. Fujito, D. Feezell, C. G. Van de Walle, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 231110.
- [135] C.-C. Pan, S. Tanaka, F. Wu, Y. Zhao, J. S. Speck, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and D. Feezell, *Appl. Phys. Express* **5** (2012) 062103.
- [136] C.-C. Pan, T. Gilbert, N. Pfaff, S. Tanaka, Y. Zhao, D. Feezell, J. S. Speck, S. Nakamura, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Express* **5** (2012) 102103.
- [137] Y. Zhao, F. Wu, C.-Y. Huang, Y. Kawaguchi, S. Tanaka, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 091905.
- [138] S. Marcinkevicius, R. Ivanov, Y. Zhao, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **104** (2014) 111113.
- [139] A. Pourhashemi, R. M. Farrell, D. A. Cohen, J. S. Speck, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **106**, (2015) 111105.
- [140] B. Leung, D. Wang, Y.-S. Kuo, and J. Han, *Phys. Stat. Sol. (b)* **253** (2016) 23.
- [141] B. N. Bryant, A. Hirai, E. C. Young, S. Nakamura, and J. S. Speck, *J. Cryst. Growth* **369** (2013) 14.
- [142] F. Tuomisto, T. Suski, H. Teisseyre, M. Krysko, M. Leszczynski, B. Lucznik, I. Grzegory, S. Porowski, D. Wasik, A. Witowski, W. Gebicki, P. Hageman, and K. Saarinen, *Phys. Stat. Sol. (b)* **240** (2003) 289.
- [143] F. Tuomisto, K. Saarinen, B. Lucznik, I. Grzegory, H. Teisseyre, T. Suski, S. Porowski, P. R. Hageman, and J. Likonen, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 031915.
- [144] L. Lu, Z. Y. Gao, B. Shen, F. J. Xu, S. Huang, Z. L. Miao, Y. Hao, Z. J. Yang, G. Y. Zhang, X. P. Zhang, J. Xu, and D. P. Yu, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 123525.
- [145] W. Cao, J. M. Biser, Y.-K. Ee, X.-H. Li, N. Tansu, H. M. Chan, and R. P. Vinci, *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 053505.

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始に渡り丁寧な御指導と御助言を賜りまし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申し上げます。

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始に渡り丁寧な御指導と御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申し上げます。

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始に渡り丁寧な御指導と御助言を賜りました山口大学大学院理工学研究科助教（現・豊橋技術科学大学電気・電子情報工学系助教） 山根啓輔先生に謹んで感謝申し上げます。

本論文を御査読頂き、御指導と御鞭撻を賜りました山口大学大学院理工学研究科教授 山田陽一先生に深く御礼申し上げます。

本論文を御査読頂き、御指導と御鞭撻を賜りました山口大学大学院理工学研究科教授 横川俊哉先生に深く御礼申し上げます。

本論文を御査読頂き、御指導と御鞭撻を賜りました山口大学大学院理工学研究科教授 小柳剛先生に深く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、多くの御討論と御意見を賜りました大阪大学基礎工学研究科教授 酒井朗先生に深く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、多くの御討論と御意見を賜りました大阪大学基礎工学研究科助教 竹内正太郎先生に深く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、設備メンテナンスの御指導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 河本直哉先生に深く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、御助言を賜りました 井本良氏に深く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、共に切磋琢磨してきた山口大学大学院理工学研究科在学学生、卒業生諸氏に御礼申し上げます。

本研究の遂行に当たり、多くのサポートを賜りました株式会社トクヤマ 升野勝之氏、柳裕之氏、山本玲緒氏、木下亨氏、古家大士氏に御礼申し上げます。

最後に、私の挑戦を粘り強く支えてくれた妻 まどか、長女 綾香、長男 煌希に心より感謝いたします。

研究業績

国内学会、研究会

- (1) 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 GaN の高品質化"
第 60 回応用物理学会春季学術講演会、18a-G21-5 (2013、 神奈川)
- (2) 小山正和、橋本健宏、稲垣卓志、山根啓輔、岡田成仁、只友一行;
"サファイア加工基板上 {20-21} GaN の積層欠陥の低減"
ナノ構造・エピタキシャル成長分科会第 5 回窒化物半導体結晶成長講演会 (2013、 大阪)
- (3) 橋本健宏、小山正和、稲垣卓志、山根啓輔、岡田成仁、只友一行;
"サファイア加工基板を用いた {20-21} GaN 成長における積層欠陥の抑制"
第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、19p-B5-4、(2013、 京都)
- (4) 山根啓輔、橋本健宏、稲垣卓志、岡田成仁、只友一行;
"ハイドライド気相成長法による自立 {20-21} GaN 基板の作製と LED 応用"
第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、17p-P7-5 (2013、 京都)
- (5) 稲垣卓志、橋本健宏、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半極性面 GaN の再成長"
第 61 回応用物理学会春季学術講演会、18p-E13-9、(2014、 神奈川)
- (6) 橋本健宏、山根啓輔、岡田成仁、只友一行;
"HVPE の成長条件が厚膜 {20-21} GaN の結晶性に与える影響"
第 61 回応用物理学会春季学術講演会、18p-E13-10、(2014、 神奈川)
- (7) 荒内琢士、竹内正太郎、橋本健宏、中村芳明、今井康彦、山根啓輔、岡田成仁、木村滋、只友一行、酒井朗;
"周期溝加工 (22-43) サファイア基板上半極性面 (20-21) GaN の微視的結晶構造解析"

第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、17p-C5-2、(2014、北海道)

- (8) 内山星郎、竹内正太郎、荒内琢士、橋本健宏、中村芳明、山根啓輔、岡田成仁、只友一行、酒井朗;

"X 線回折法による半極性 (20-21) GaN 膜の膜厚・成長条件依存性評価"

第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、17p-C5-3、(2014、北海道)

- (9) 橋本健宏、稲垣卓志、中尾洸太、山根啓輔、岡田成仁、只友一行;

"HVPE 成長した半極性 {20-21} 面 GaN と {20-2-1} 面 GaN の結晶性比較"

第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、17p-C5-6、(2014、北海道)

- (10) 荒内琢士、竹内正太郎、橋本健宏、中村芳明、今井康彦、山根啓輔、岡田成仁、木村滋、只友一行、酒井朗;

"周期溝加工基板上半極性面 (20-21) GaN 膜の微視的結晶構造解析～X 線 マイクロ回折と透過型電子顕微鏡を用いた相補的評価～"

第 3 回結晶工学未来塾：研究ポスター発表会、(2014、東京)

- (11) 内山星郎、竹内正太郎、荒内琢士、橋本健宏、山根啓輔、岡田成仁、今井康彦、木村滋、只友一行、酒井朗;

"X 線マイクロ回折法による半極性面 (20-21) GaN 厚膜の欠陥分布評価"

第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、(2015、名古屋)

- (12) 只友一行、山根啓輔、古谷大士、橋本健宏

"半極性自立 GaN 基板の作製"

第 7 回窒化物半導体結晶成長講演会、(2015、宮城)

国際学会

- (1) T. Inagaki, K. Yamane, Y. Hashimoto, M. Koyama, N. Okada and K. Tadatomo;
"Transmission Electron Microscope Characterization on {20-21} GaN Layers on Patterned Sapphire Substrates",
APWS 2013, MB1-4. New Taipei, Taiwan (2013)
- (2) 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, LP1-1, Congress Center - Strasbourg, Strasbourg, France,
(2013)
- (3) Y. Hashimoto, H. Furuya, M. Ueno, K. Yamane, N. Okada, K. Tadatomo;
"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, (2013)
- (4) K. Yamane, Y. Hashimoto, N. Okada, K. Tadatomo;
"Fabrication of freestanding {20-21} GaN substrates by HVPE and LED application",
10th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-10), A6.05, Gayload National
Hotel and Convention Center, Washington DC Metropolitan Area, USA, (2013)
- (5) M. Ueno, Y. Hashimoto, K. Yamane, N. Okada, K. Tadatomo;
"Reduction of Defects in Semipolar {11-22} GaN Using SiN_x Intermediate layer by Hydride
Vapor Phase Epitaxy",
10th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-10), AP3.12, Gayload
National Hotel and Convention Center, Washington DC Metropolitan Area, USA, (2013)
- (6) Y. Hashimoto, H. Furuya, M. Ueno, M. Koyama, K. Yamane, N. Okada and K. Tadatomo;

- “Improvement in semipolar GaN substrate grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy”,
JSAP-MRS Joint symposia 2013, 16p-PM1-7, Doshisya University, Kyoto, Japan, (2013)
- (7) T. Inagaki, K. Yamane, Y. Hashimoto, M. Koyama, N. Okada, K. Tadamoto;
"Characterization of structural defects in {20-21} GaN Layers on {22-43} Patterned Sapphire Substrates",
JSAP-MRS Joint Symposia 2013, 17p-M6-7, Doshisya University, Kyoto, Japan, (2013)
- (8) K. Yamane, Y. Hashimoto, N. Okada and K. Tadamoto;
"Improvement on Flatness of GaN layer and utilization efficiency of Ga source by Flow Modulation on Hydride Vapor Phase Epitaxy",
IWBNS 2013, Kloster Seeon, Bavaria, Germany, (2013)
- (9) N. Okada, H. Furuya, Y. Hashimoto, K. Yamane, and K. Tadamoto;
"Hydride vapor phase epitaxy of semipolar GaN using GaN templates grown on patterned sapphire substrates",
IWBNS 2013, Kloster Seeon, Bavaria, Germany, (2013)
- (10) K. Tadamoto, K. Yamane, N. Okada, H. Furuya, and Y. Hashimoto;
“Semipolar GaN substrate grown on patterned sapphire substrate by hydride vapor phase epitaxy”,
DPG Spring Meeting Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Germany, (2013)
- (11) N. Okada, H. Furuya, Y. Hashimoto, K. Yamane, K. Tadamoto;
“Hydride vapor phase epitaxy of semipolar GaN using GaN templates grown on patterned sapphire substrates”,
8th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors (IWBNS-VIII), Kloster Seeon, Bavaria, Germany, (2013)
- (12) K. Tadamoto, N. Okada, K. Yamane, H. Furuya, Y. Hashimoto;

"Advancement in Future Applications with III-Nitrides by Fusion Technology between Epitaxy and Processing",

International Workshop on Ultra-Precision Processing for III Nitride Semiconductor and Devices (WUPP for Nitride), Santa Barbara, California, USA. (2013)

(13) Y. Hashimoto, M. Koyama, T. Inagaki, K. Yamane, N. Okada, K. Tadamoto;

"Evaluation of Heteroepitaxially Grown Semipolar {20-21}GaN on Patterned Sapphire Substrate",

International Symposium on Optomechatronic Technologies 2013 (ISOT2013), Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju Island, Korea, (2013)

(14) T. Uchiyama, S. Takeuchi, S. Kamada, T. Arauchi, Y. Hashimoto, K. Yamane, N. Okada, Y.

Imai, S. Kimura, K. Tadamoto, and A. Sakai;

"Positional dependence of defect distribution in semipolar (20-21) HVPE-GaN films grown on (22-43) patterned sapphire substrates",

The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Hamamatsu, Japan, (2015)

論文発表

- (1) K. Yamane, Y. Hashimoto, H. Furuya, T. Inagaki, N. Okada, K. Tadatomo;
“Fabrication of freestanding {20-21} GaN substrates by HVPE using SiO₂ masked GaN templates”,
Physica Status Solidi (c) **11** (2014) 401-404.
- (2) K. Yamane, Y. Hashimoto, N. Okada, K. Tadatomo;
“Improved Utilization Efficiency of Ga Source and Flatness of GaN Layer by Pulsed-GaCl Flow Modulation on Hydride Vapor Phase Epitaxy”,
Journal of Crystal Growth **403** (2014) 55-58.
- (3) K. Yamane, T. Inagaki, Y. Hashimoto, M. Koyama, N. Okada, K. Tadatomo;
“Characterization of Structural Defects in Semipolar {20-21} GaN Layers Grown on {22-43} Patterned Sapphire Substrates”,
Japanese Journal of Applied Physics **53** (2014) 035502-.
- (4) Y. Hashimoto, H. Furuya, M. Ueno, K. Yamane, N. Okada, K. Tadatomo;
“Epitaxial lateral overgrowth of thick semipolar {11-22} GaN by hydride vapor phase epitaxy”,
Physica Status Solidi (c) **11** (2014) 549-552.
- (5) M. Ueno, Y. Hashimoto, K. Yamane, N. Okada, K. Tadatomo;
“Growth of semipolar {11-22} GaN using SiN_x intermediate layer by hydride vapor phase epitaxy”,
Physica Status Solidi (c) **11** (2014) 557-560.
- (6) Y. Hashimoto, M. Koyama, T. Inagaki, K. Yamane, N. Okada, K. Tadatomo;
“Evaluation of Heteroepitaxially Grown Semipolar {20-21} GaN on Patterned Sapphire Substrate”,
Lecture Notes in Electrical Engineering **306** (2014) 23-30.

- (7) H. Furuya, Y. Hashimoto, K. Yamane, N. Okada, 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** (2014) 41-45.
- (8) S. Takeuchi, T. Uchiyama, T. Arauchi, Y. Hashimoto, Y. Nakamura, K. Yamane, N. Okada, K. Tadatomo, A. Sakai;
“Thickness and growth condition dependence of crystallinity in semipolar (20–21) GaN films grown on (22–43) patterned sapphire substrates”,
Physica Status Solidi (b) **252** (2015) 1142-1148.
- (9) T. Arauchi, S. Takeuchi, Y. Hashimoto, Y. Nakamura, K. Yamane, N. Okada, Y. Imai, S. Kimura, K. Tadatomo, A. Sakai;
“Crystalline property analysis of semipolar (20–21) GaN on (22–43) patterned sapphire substrate by X-ray microdiffraction and transmission electron microscopy”,
Physica Status Solidi (b) **252** (2015) 1149-1154.
- (10) Y. Hashimoto, K. Yamane, N. Okada, K. Tadatomo;
“Growth of semipolar {20-21} and {20-2-1} GaN for GaN substrate”,
Physica Status Solidi (b) **253** (2016) 36-45.
- (11) T. Uchiyama, S. Takeuchi, S. Kamada, T. Arauchi, Y. Hashimoto, K. Yamane, N. Okada, Y. Imai, S. Kimura, K. Tadatomo, and A. Sakai;
“Positional dependence of defect distribution in semipolar (20-21) hydride vapor phase epitaxy-GaN films grown on (22-43) patterned sapphire substrates”,
Japanese Journal of Applied Physics **55** (2016) 05FA07.

特許

- (1) 橋本健宏、古家大士、山根啓輔、岡田成仁、只友一行
"窒化ガリウム結晶自立基板の製造方法"
特願 2013-046913
- (2) 橋本健宏、古家大士、山根啓輔、岡田成仁、只友一行
"窒化ガリウム結晶自立基板の製造方法"
特願 2014-033208
- (3) Yasuhiro Hashimoto, Hiroshi Furuya, Kazuyuki Tadatomo, Narihito Okada, Keisuke Yamane,
"Method for manufacturing gallium nitride crystal free-standing substrate",
WO2014136602 (A1)