

≡ ≡ ≡ 総 説 ≡ ≡ ≡

NaフラックスLPE法による大型高品質Ga₂N結晶育成技術の現状と展望

Recent Development and Future Prospect of GaN Bulk Crystal Grown by Na Flux LPE Method

森 勇介^{*1}, 川村史朗^{*2}, 北岡康夫^{*3}, 吉村政志^{*4}, 佐々木孝友^{*5}

1. はじめに

GaN系半導体は短波長発光デバイスのみならず、高周波・パワーデバイスなどの電子デバイス用材料としても非常に注目されるようになってきた。これまでも、GaN系発光デバイス素子の寿命や特性を向上させるためには、GaN結晶中の転位密度低減の重要性が指摘されてきたが、電子デバイス用途では更なる転位密度の低減に加えて、GaN基板の大面積化、無極性化への要望が強まってくる。そして、その要望に応えるためには、大型バルクGaN単結晶育成技術の研究開発が重要になる。

バルク結晶成長において最も大型化・高品質化に成功した材料はSi単結晶であり、メルト融液からの引き上げ法で育成されている。一方、GaNは常圧では分解性の材料のため、Siのようにメルト融液から直接育成することは出来ない。そこで、GaNの液相成長は、窒素の昇華を防ぐために、1万気圧、1500°C程度の高温高压での育成方法が従来から研究されてきた¹⁻³⁾。しかし、この方法では、転位密度が $10^2/\text{cm}^2$ 以下の高品質GaN結晶は育成できるものの、大型化や量産化が非常に困難である。現在研究が進められているその他の液相成長法として、アンモニア中にGaNを溶解・析出させるアモノサーマル法⁴⁻⁶⁾や、東北大学の山根先生がコーネル大学において見出したNaフラックス法⁷⁾がある。Naフラックス法は、GaとNaの溶液に数十気圧の窒素ガスを導入し、750°C以上に加熱すれば

高品質GaN結晶が生成されるという1万気圧必要な高温高压法に比べ遥かに簡便な手法である。しかし、発表当初は、小さいながらも得られたGaN結晶の品質は良いものの、自然核発生により多数の微結晶が析出してしまい、2インチサイズの大規模結晶を再現性良く育成できる技術になると思われなかった。実際、米国等では、Naフラックス法はほとんど研究されず、アモノサーマル法が将来の主流になると考えられ、国家プロジェクトも立ち上がっている。

これまで筆者らは、紫外光発生用非線形光学結晶CsLiB₆O₁₀や有機非線形光学結晶DAST、創薬のためのタンパク質結晶に関して、結晶核発生プロセスと結晶育成プロセスの制御という観点から溶液からの高品質結晶育成技術の研究開発を行ってきた⁸⁻¹⁰⁾。この経験から学んだことは、溶液からの結晶成長において、大型高品質結晶を育成するためには、結晶核発生プロセスと結晶育成プロセスの制御が鍵を握るということである。筆者らは、山根先生の発表に刺激を受け、Naフラックス法の高いポテンシャルに興味を抱き、これまでの溶液成長の経験で得られた知見を基に、溶液からの大型GaN結晶の育成技術の開発を試みてきた。本稿では、筆者らが研究開発してきたNaフラックス法における結晶核発生制御技術、及び溶液攪拌による溶液状態制御技術、そして、開発した技術により育成したGaNバルク結晶の現状について述べる。

*1 Yusuke Mori	大阪大学大学院工学研究科	電気電子情報工学専攻 教授
*2 Fumio Kawamura	大阪大学大学院工学研究科	電気電子情報工学専攻 客員准教授
*3 Yasuo Kitaoka	大阪大学大学院工学研究科	フロンティア研究センター 教授
*4 Masashi Yoshimura	大阪大学大学院工学研究科	電気電子情報工学専攻 准教授
*5 Takatomo Sasaki	大阪大学大学院工学研究科	フロンティア研究センター 特任教授

2. Naフラックス法における結晶核発生制御技術

2-1. 液相エピタキシャル成長による結晶核発生位置制御

1997年のMaterial Society Meetingにおいて、筆者（森勇介）はGaに NaN_3 （アジ化ナトリウム）を混合すると従来1万気圧必要であった溶液からのGaN育成が50気圧以下になるという山根先生の発表に驚くとともに、是非、この方法で大型GaN結晶の育成技術を確認したいと考えた。早速、山根先生に方法を教えていただき、研究室でGaN結晶育成を実施したが、図1のような装置構成で何度実験しても図2に示すように黄色、もしくは黒色に着色した1mm以下の微結晶GaNが多数得られるだけであった。実用化にはHVPE法等で作製されている2インチサイズのGaN結晶育成が必要不可欠である。数年間、様々な検討を実施したが、Naフラックス法では、坩堝容器壁面などでの多結晶核発生が抑制出来ず、単一結晶核を大型化することは極めて困難であった。そこで、筆者らは、気相成長法で育成されたAlN薄膜結晶やGaN薄膜基板を溶液内に導入し、基板上に液相エピタキシャル（Liquid Phase Epitaxy: LPE）成長させることで結晶核発生位置の制御を試みた。

実験方法は、NaとGaを入れた坩堝内に、基板となるAlN薄膜結晶やGaN薄膜結晶を挿入するという簡単なものである。AlN薄膜を種結晶基板として用いた場合、基板上にGaN結晶がエピタキシ

ャル成長していることが認められた¹¹⁾。そこで、ヘテロよりもホモの方が良いと考え、サファイア基板上にMOCVD法で成膜したGaN薄膜結晶を種結晶として用いた。結果として、薄膜基板全面に厚み方向で約 $600\mu\text{m}\sim 1.5\text{mm}$ 程度成長可能であることが分かった¹²⁾。当初得られたGaN結晶は図3(a)に示すように黒色であった。しかし、エッチピット観測により結晶性を評価してみると、育成されたGaN結晶の転位密度はバラツキがあるものの $10^4\sim 10^6\text{cm}^{-2}$ 程度であり、基板に用いたGaN薄膜結晶と比較して数桁減少していた。その後、育成温度の高温化等、溶液中の窒素溶解量を増やすことで、黒色化の問題は解決され、図3(b)に示すような透明GaN結晶が育成できるようになった。一方で、LPE成長であるならば、転位密度は基板から引き継がれるはずなので、低品質結晶基板には高品質GaN結晶の育成は出来ないのではないか、という考えもあった。では、なぜ転位を多く含む下地結晶上にLPE成長させるだけで、低転位化が可能となるのか。転位の減少過程を透過電子顕微鏡（TEM）によって観測した結果を図4(a)、(b)に示す。下地結晶中に含まれていた転位は図4(a)に示すように、LPE成長初期段階（数 μm 成長）で劇的に減少していることが分かる。さらに、下地結晶とLPE成長部の界面を詳細に調査した結果（図4(b)）、LPE成長初期段階の転位の減少は、下地結晶から引き継がれた転位が一つの転位部分に集中することによって起こっていることが分かった¹³⁾。

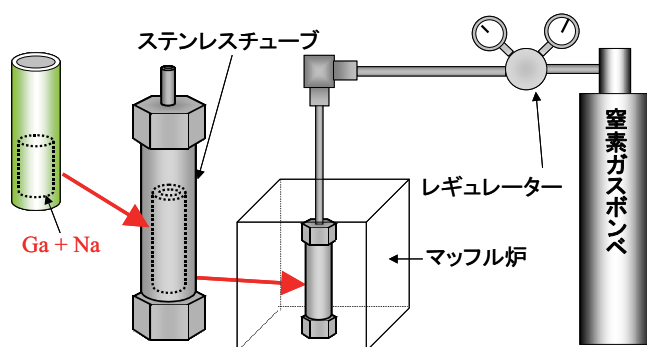


図1. マッフル炉とステンレスチューブから構成されたNaフラックス法によるGaN結晶育成装置

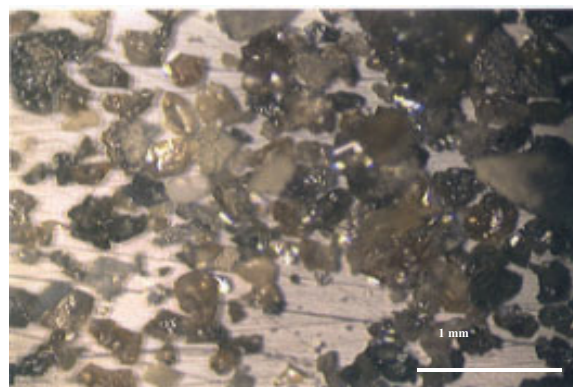


図2. Naフラックス法により合成されたGaN微結晶

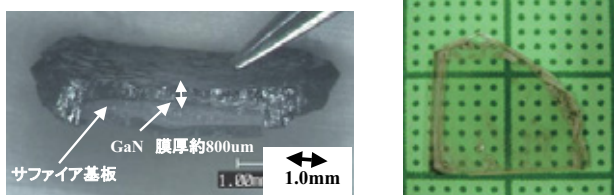


図3. NaフラックスLPE法により育成されたGa_N結晶：

- (a) 初期のころは黒色に着色していたが、
- (b) 育成条件の検討により透明なGa_N結晶が育成できるようになった。

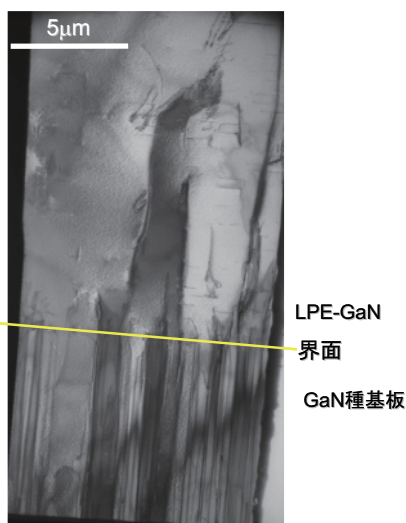


図4. (a) 下地Ga_N結晶とエピタキシャル成長部界面のTEM写真。

数 μm エピタキシャル成長した時点で大幅に転位が減少する。

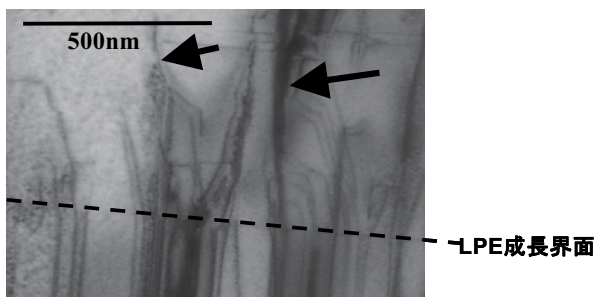


図4. (b) (a)における界面付近の拡大図。

エピタキシャル成長初期において、多くの転位が一つに集合するような挙動を示す。

さらに、筆者らは表面モフォロジーの経時変化を追いかけることで、この現象の解明を試みた。LPE成長開始直後は図5 (a) のように非常に小さなファセットが集まるような表面形状をしており、成長が進行するにつれて、図5 (b) 及び (c) のようにc面が発達していく。これらのTEM及び表面モフォロジー変化の調査から、図6の概略図に示すプロセスを経て転位が減少しているのではないかと推測している。窒素濃度の上昇する前に、一旦メルトバック(下地結晶表面の溶解)によって下地結晶表面が波打った形状となるため、成長初期に多くのファセットが形成される。その後、c面に対して傾いた(10-11)面からなるファセットの成長と共に転位は一部に集中する。さらにファセット同士の会合が起こりc面が大きく発達する際に、転位は横方向に曲げられ、さらなる転位の集中が起こる。

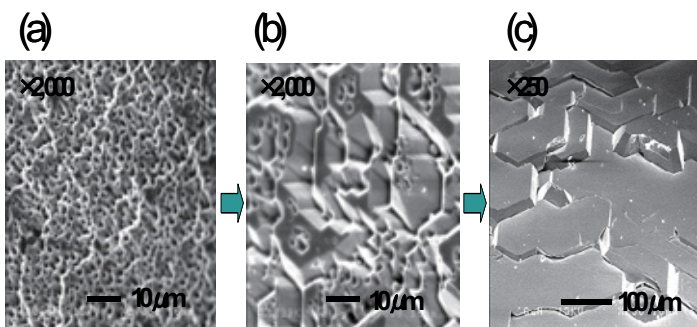


図5. Na系フラックス法においてエピタキシャル成長を行った時の表面モフォロジーの経時変化。

- (a) (1-101)面からなる多くのファセットが成長した後に、b, c面の発達が始まる。

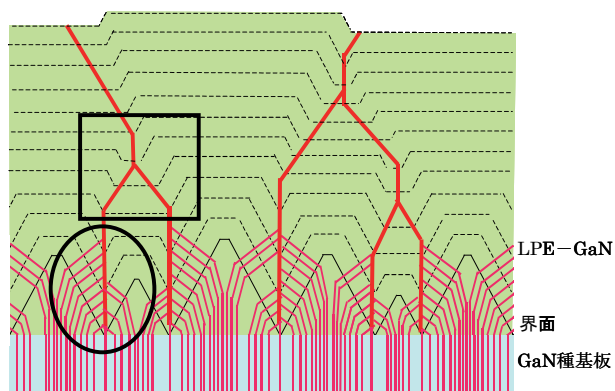


図6. 転位減少過程の模式図。エピタキシャル成長初期において転位の集中が起こった後に、成長中期以降で横方法に折れ曲がることで転位密度は大きく減少する。

図6では初期段階の転位の集中を丸で、成長後期段階の転位の集中過程を四角で囲って示している。成長初期での転位の減少過程はDeep法¹⁴⁾に類似した現象であり、ファセットの窪みに向かって集まっているのに対して、成長中期以降の転位の減少は転位が横方向に曲がるという点でELO (Epitaxial Lateral Overgrowth)成長¹⁵⁻¹⁶⁾に類似している。これらの現象が自然発生的に起こることが、Na系フラックス法を用いたLPE成長により高品質GaN結晶の育成が可能な理由と考えられる。これらの結果から、再現性や量産性に関しては今後の研究が必要であるが、原理的には、低品質のGaN基板上に高品質GaN結晶の育成がNaフラックスLPE法により可能であることが分かった。

2-2. 炭素添加による自然核発生制御

NaフラックスLPE法では、種基板結晶上にGaN結晶が育成できるため、原理的に基板サイズの大型化により大面積化は容易と考えられる。しかしながら、原料である窒素ガスが液面から溶解するため、気-液界面付近の過飽和度が最も高くなり、坩堝壁上など種基板上以外の領域において、自然核発生が起こるといった問題がある(図7)。一旦、種基板よりも気液界面に近い場所で核発生が起こると、生成した多結晶の成長が優先的に加速してしまい、結局、基板上における成長速度は低下してしまう。このような問題から研究当初の成長速度は約10 μm/h以下であった¹⁷⁾。

このような状況において、詳細は省略するが、我々は、炭素添加がGaN核発生プロセスに大きな

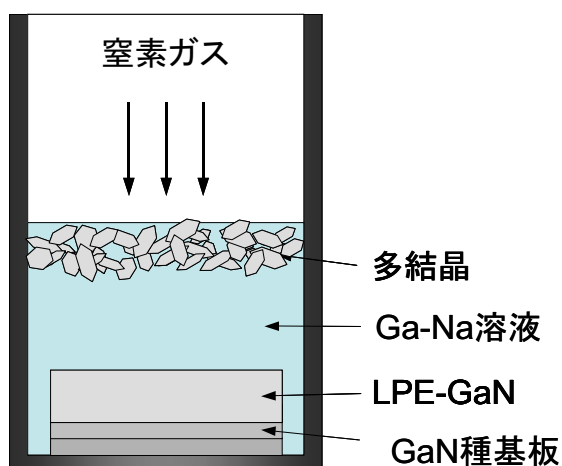


図7. NaフラックスLPE成長時に気-液界面付近で自然核発生により多結晶が生成する様子

影響を及ぼすことを見出した。図8(a)に750℃、50気圧における基板上でのGaN結晶成長量とそれ以外での自然核発生量の関係を示す。図8(a)における縦軸は、GaがGaNへ変換された割合である。この育成条件において、炭素無添加の時には、LPE成長量が少なく、大部分のGaが坩堝壁上での核発生で生じたGaN結晶成長に消費されたことが分かる。そこで、炭素を約2%添加すると自然核発生量が激減する。さらに、890℃と育成温度を高温にすると、図(b)に示すように1mol%程度の炭素添加によって、GaのGaNへの変換割合を90%と高く保ったまま、種基板以外での核発生抑制が可能であることが分かった。成長開始時間が正確には同定できないので算出は困難であるが、最近では炭素添加により、成長速度は30 μm/h程度以上に向上していると思われる。また、SIMS等の分析結果から、溶液に添加した炭素はGaN結晶中には取り込まれていない¹⁸⁾。なお、炭素添加効果のメカニズムについては未解明で現在、研究中である。

3. 溶液攪拌による溶液状態制御技術

これまで筆者らは、非線形光学結晶CsLiB₆O₁₀、有機非線形光学結晶DASTやタンパク質結晶の育成において、溶液を適度に攪拌することで、溶液状態を制御し、大型高品質結晶化を実現してきた⁹⁻¹⁰⁾。

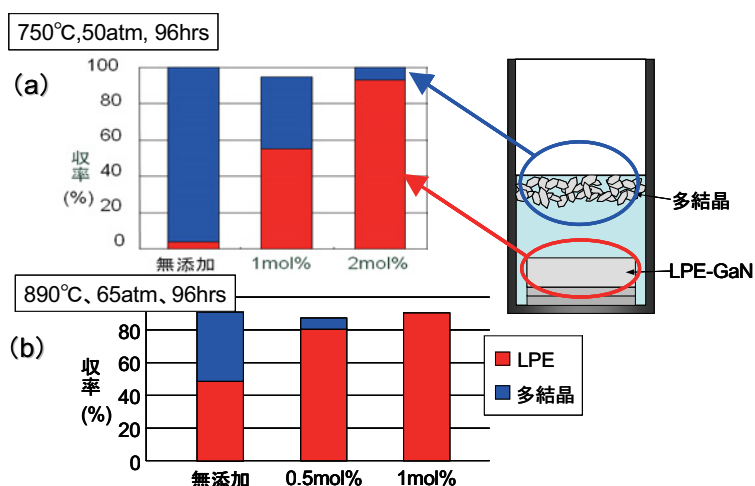


図8. 炭素添加による自然核発生の抑制効果：同じ炭素添加量においても、(a) 750℃の場合よりも(b) 高温時の方が自然核発生により生成される多結晶の抑制効果が大きくなること分かる。

そこで、Naフラックス法によるGaN結晶育成にも溶液攪拌を適用することを考えた。常圧での育成とは異なり、圧力容器内での結晶育成となるNaフラックス法において、溶液攪拌法を実施するのは簡単ではなく、工夫が必要となる。筆者らは、育成容器内の温度差印加による熱対流と容器の揺動で溶液攪拌を試み、結晶成長への影響を調べた。

当初、図1のマッフル炉において溶液攪拌を実施するために、育成容器の下部を加熱し、熱対流を発生させた。その結果、成長速度は、熱対流の導入により3倍近く向上する条件もあった¹⁹⁾。また、熱対流以外による溶液攪拌方法として、育成容器そのものを揺らす方法も検討した。マッフル炉をブランコのように揺らながら育成すると、図9に示すように、揺動速度（攪拌の強さ）によって成長表面のステップ間隔が長尺化し、成長速度も向上することが見出された。図6の転位減少プロセスからも、ステップ間隔が長尺化すれば転位減少が進むことから、溶液攪拌により高品質化が実現されることが理解できる。筆者らは、2インチサイズのGaN結晶を育成するため、図10に概略図を示す溶液攪拌機能を備えた結晶育成装置を開発した。この育成装置では、育成容器への温度差印加と容器の揺動が可能となっている。この装置により2インチサイズのGaN結晶（図11）が育成できている¹⁸⁾。炭素添加による核発生制御技術などの組合せにより、最近では厚さ2～3mm程度

のバルク状GaN結晶の育成が再現性良く実現できてきた。また、転位密度に関しても、溶液攪拌しながら厚膜結晶を育成することで、数ミリ程度のステップの中では $\sim 10^2/\text{cm}^2$ 程度の高品質を示し、高転位密度領域でも転位密度が $\sim 10^5/\text{cm}^2$ 未満のGaN結晶の育成が可能となってきている。また、種基板の設置位置などの溶液攪拌条件を検討することで、大面積においてもインクルージョンの含有面積が1%未満に低減できることも分かってきた。現在、シミュレーション等も活用し、溶液攪拌条件と育成したGaN結晶の品質等の相関を明らかにし、大型化・高品質化に向けた研究開発を進めている。

4. まとめと今後の展望

筆者らが研究開発してきたNaフラックス法における結晶核発生制御技術、及び溶液攪拌による溶

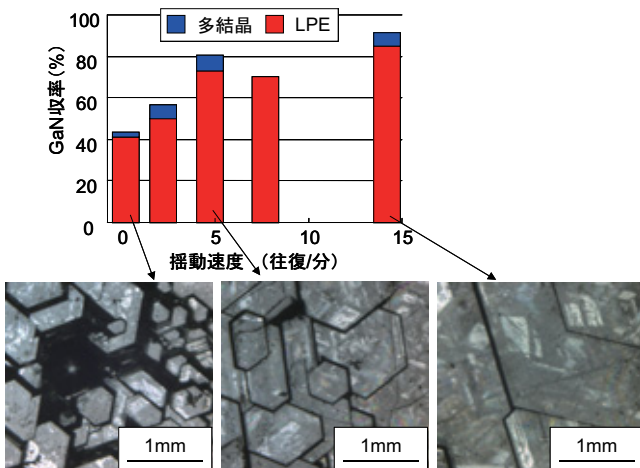


図9. 図1に示すマッフル炉をブランコのように揺動した場合の表面状態とGaNの収率（成長速度）：
揺動速度を早めると成長ステップの間隔が長尺化し、成長速度も向上する

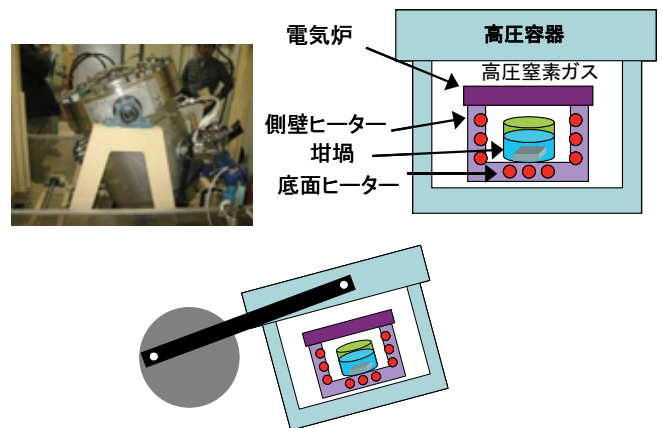


図10. 容器の揺動と温度差印加機構を備えた大型GaN結晶育成装置の概略図：
育成容器がモーターにより揺り動かされる



図11. 大型GaN育成装置により育成された3ミリ厚の2インチGaN結晶

液状態制御技術について説明させていただいた。これらの成果から、育成容器の大型化と溶液攪拌条件の最適化により、大型バルクGaN結晶の量産化技術の構築は原理的に可能であるように思われる。現在の平均的な成長速度（ $\sim 30 \mu\text{m/h}$ ）から考えると、水晶のサイズ（厚さ8センチ程度）のGa₂O₃結晶が2ヶ月で育成できる計算になる。勿論、そのためには長時間育成技術の確立が必要であるが、育成速度が遅いアモナーマル法（ $1 \sim 2 \mu\text{m/h}$ ）よりはNaフラックス法の方が、水晶と同様のビジネスモデルを構築できるのではないだろうか。

最近ではa面やm面といった無極性面上でのデバイス作製が非常に盛んになっているが、その基板となる無極性Ga₂O₃結晶育成に関しても、NaフラックスLPE法により、積層欠陥等の少ない高品質Ga₂O₃結晶育成が可能であることが示されてきた²⁰⁻²¹⁾。無極性Ga₂O₃結晶育成技術に関しては、NEDO「ナノエレクトロニクス半導体新材料・新構造技術開発－窒化物系化合物半導体基板・エピタキシャル成長技術の開発」プログラム（平成19年度～23年度）で研究開発を実施している。

<参考文献>

- 1) S. Porowski, *J. Cryst. Growth*, 166 (1996) 583
- 2) S. Porowski and I. Grzegory, *J. Cryst. Growth*, 178 (1997) 174
- 3) J. Karpinski, J. Jun and S. Porowski, *J. Cryst. Growth*, 66 (1984) 1
- 4) A. Yoshikawa, E. Ohshima, T. Fukuda, H. Tsuji, K. Oshima, *J. Cryst. Growth*, 260 (2004) 67
- 5) J. A. Jejjier, S. McKernan, A. P. Purdy, W. L. Gladfelter, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1003
- 6) D. R. Ketchum, J. W. Kolis, *J. Cryst. Growth*, 222 (2001) 431
- 7) H. Yamane, M. Shimada, T. Sekiguchi and F. J. DiSalvo: *Chem. Mater.*, 9 (1997) 413
- 8) 森勇介, 佐々木孝友: 応用物理, 第66巻, 第9号, 965 (1997)
- 9) 森勇介, 佐々木孝友: 応用物理, 第75巻, 第5号, 529 (2006)
- 10) 森勇介: 日本結晶成長学会誌, 第34巻, 第1号, 11 (2007)
- 11) M. Yano, M. Okamoto, Y.K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, pp.L1121-L1123, (1999)
- 12) F. Kawamura, T. Iwahashi, K. Omae, M. Morishita, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, pp.4-6, (2003)
- 13) F. Kawamura, H. Umeda, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, H. Okado, K. Arakawa and H. Mori: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, pp.2528-2530, (2006)
- 14) K. Motoki, T. Okahisa, S. Nakahata, N. Matsumoto, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, M. Ueno, Y. Kumagai, A. Koukitu, H. Seki, *J. Cryst. Growth*, 237-239 (2002) 912
- 15) A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, A.A. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) L899
- 16) Z. Yu, M.A.L. Johnson, J.D. Brown, N.A. El-Masry, J.W. Cook Jr. and J.F. Schetzina, *J. Cryst. Growth*, 195 (1998) 333
- 17) F. Kawamura, H. Umeda, M. Morishita, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki and Y. Kitaoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 43 (2006) L1136
- 18) F. Kawamura, M. Morishita, N. Miyoshi, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki and Y. Kitaoka: *J. Cryst. Growth*, in press.
- 19) R. Gejo, F. Kawamura, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka and T. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 12(2007) 7689
- 20) T. Iwahashi, Y. Kitaoka, M. Kawahara, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, R. Armitage and H. Hirayama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 4 (2007) L103
- 21) T. Iwahashi, Y. Kitaoka, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, R. Armitage and H. Hirayama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 10 (2007) L227