
フラックス法による高品質窒化ガリウムの結晶成長

High Quality Crystal Growth of Gallium Nitride by Flux Method

皿山 正二*

Seiji SARAYAMA

岩田 浩和*

Hirokazu IWATA

要 旨

ナトリウム (Na) フラックスを用いた窒化ガリウム (GaN) 結晶成長技術の研究開発を進めている。本フラックス法では温度800℃、窒素圧力5MPa程度の成長条件下で高品質GaN結晶が成長可能となる。成長温度と窒素圧力を選ぶことにより、GaN結晶の分解と種結晶成長及び自発核成長の各成長モードを制御し、更に自発核成長領域では板状結晶と柱状結晶の形態制御を実現した。

自発核成長モードにおいて、板状結晶で転位密度 $<10^6\text{cm}^{-2}$ 、柱状結晶では観察出来ない程度の低転位密度の超高品質結晶を実現できた。結晶サイズは板状結晶で5～10mm程度、柱状結晶で長さ5mm・径1mm程度である。種結晶成長モードでは、リチウム (Li) 添加により表面平坦性を数 $10\mu\text{m}$ の凹凸から $1\mu\text{m}$ 以下の凹凸にまで向上させることが出来た。これらの結果は、他方式である気相成長法に比較して品質面で優れており、安熱法や高压溶液法等の他の液相成長方式に比較して結晶サイズは大きい。

ABSTRACT

We have studied the growth technique of Gallium Nitride (GaN) single crystals using Sodium (Na) (Flux Method). In this Flux Method high quality GaN crystals can be grown under the condition of proper temperature (about 800℃) and N_2 pressure (about 5MPa). Growth modes having decomposition, seed growth and self-nucleation growth can be controlled by the change of temperature and N_2 pressure, and moreover hexagonal platelet and prismatic crystals are obtained.

Dislocation density of the platelet crystals is less than 10^6cm^{-2} and that of the prismatic crystals is below measurable limit in the self-nucleation growth mode. The size of the platelet crystals is 5-10mm and the length and the diameter of the prismatic crystals are 5mm and 1mm respectively. By adding Lithium (Li) the surface roughness of GaN crystals can be improved to less than $1\mu\text{m}$ from tens of micrometers. These GaN crystals have higher quality than crystals grown by Vapor Phase Epitaxy Method, and are larger than crystals grown by other liquid phase growth methods (e.g. Ammonothermal Method and Super High Pressure Solution Method, etc.)

* 研究開発本部 中央研究所

Research and Development Center, Research and Development Group

1. 背景と目的

1-1 背景

近年、青色発光ダイオード（LED）や白色LEDや青紫色半導体レーザ（LD）など、窒化ガリウム（GaN）系材料を用いた半導体デバイスの応用進展が著しい。応用機器として、屋外用途では交通信号機や大画面ディスプレイ、パーソナル機器として携帯電話画面のバックライトやブルーレイディスク等の高密度光メモリ用光源等が挙げられる。

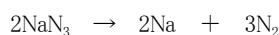
これらの現在実用化しているGaN系半導体デバイスは、主にサファイアやシリコンカーバイド（SiC）を基板として、その上にGaN系薄膜を有機金属気相成長（MOVPE）法や分子線エピタキシー（MBE）法によりヘテロエピタキシャル成長することにより実現している。この場合、基板とGaN系薄膜の熱膨張係数と格子定数が大きく異なるため、 10^9cm^{-2} 以上の高密度の転位がGaN系薄膜に生じる¹⁾。A. Usuiらは、サファイア基板上にGaN結晶を気相成長により横方向選択成長（ELO）させ、欠陥密度を低減させた²⁾。その後、このELO技術を用いてGaAs基板³⁾やサファイア基板⁴⁾上に数 $100\mu\text{m}$ のGaN厚膜結晶を成長させた後、基板剥離することにより、転位密度 $10^6\sim 10^7\text{cm}^{-2}$ 程度のGaN厚膜基板が得られているが、依然としてヘテロエピタキシャル成長の限界を大きく超える低転位密度化は実現出来ていない。この方式は一般にVPE（Vapor Phase Epitaxy）方式と呼ばれている（Table 1参照）。

一方、ポスト蛍光灯と目されている高演色性の白色LEDや高速高密度光メモリ用青紫色LD実現のためには、転位密度 10^4cm^{-2} 以下の高品質GaN基板の開発が必要である^{5,6)}。高品質GaN基板の実現を目指して、Table 1に示す各種技術が様々な研究機関で開発されている。

Table 1に示すように、GaNバルク結晶成長の手法は気相成長と液相成長に大別される。気相成長には、前述したVPE方式、Ga（ガリウム）蒸気とアンモニアや窒素ガスから直接合成する気相合成、GaN原料を昇華させ成長する昇華法がある。液相成長には、6万気圧で 2200°C の条件下でGaNを融液化して再結晶化させる融液成長と、溶媒に窒素やGaNを溶解させ成長させる溶液成長がある。溶液成長には、高温（ 1600°C ）のGa融液中に超高压（1～2万気圧）の窒素ガス下で窒素を溶解させGaNを成長する高压溶液法、本報告のフ

ラックス法、液体若しくは超臨界アンモニア中（数千気圧、数 100°C ）にGaNを溶解させ再結晶化させる安熱法がある。この内、VPE法は基板として $\phi 2$ インチ以上のサファイアやGaAsを用いることで、実用サイズの結晶が得られているが、基本的にはヘテロエピタキシャル成長であることから、前述したように 10^6cm^{-2} 程度の欠陥が残る。気相合成や昇華法ではサブmmオーダーの結晶しか実現していない。液相成長は気相成長に比較して高品質な結晶が得られるが、一般的に結晶サイズは小さい。融液成長と安熱法では結晶サイズは $100\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ である。高压溶液法ではmmオーダーの結晶が得られているが、その厚さは数 $10\mu\text{m}$ と薄く、取り扱いが困難である。更に融液成長、高压溶液法、安熱法では圧力あるいは温度が高いために、量産性に課題がある。

一方、フラックス法は1997年にH. Yamaneらにより初めて報告された結晶成長方法であり¹³⁾、アジ化ナトリウム（ NaN_3 ）と金属Gaを $600\sim 800^\circ\text{C}$ の温度に加熱することで、結晶サイズ $500\mu\text{m}$ 程度のGaN結晶が成長する。このとき 300°C 以上の温度で、



となり、成長温度では窒素圧力 $<10\text{MPa}$ と推定され、他の液相成長に比較して低温低圧での結晶成長が可能である。

Table 1 Bulk GaN crystal growth methods

方式		特徴
気相	VPE（Vapor Phase Epitaxy）	サファイアやGaAs等の基板上に気相により選択成長、厚膜化して転位密度 10^6cm^{-2} 台、結晶サイズは $\phi 2$ インチを実現 ^{3,4)} 。
	気相合成 ⁷⁾	1200°C 以上の高温下で金属Gaの蒸気と NH_3 、 N_2 からGaNを成長させる。結晶サイズ $<1\text{mm}$
	昇華法 ⁸⁾	GaN粉末を 1500°C 前後で昇華させ、低温部の種結晶に結晶成長させる。結晶サイズ $<1\text{mm}$
液相	融液成長 ⁹⁾	6GPa 、 2200°C 以上の高温高窒素圧力化で徐冷し、 $100\mu\text{m}$ 程度のGaN結晶が成長。
	高压溶液法 ^{10, 11)}	$1\sim 2\text{GPa}$ 、 1600°C の高温高压下で金属Ga中に窒素を溶解させ、mmオーダーの結晶が成長。
	溶液成長	NaやK等のアルカリ金属とGaからなる混合融液に窒素圧力 $<10\text{MPa}$ 、温度 800°C 前後で数mmのGaN結晶が成長。
	安熱法 ¹²⁾	超臨界若しくは亜臨界の NH_3 （ $\text{}$ ）にGaN原料を溶解、再結晶化させる。結晶サイズは $100\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 。

1-2 目的

以上述べたように、現時点ではデバイスニーズに適応可能な高品質（転位密度 10^4cm^{-2} 以下）でインチオーダーのGaNバルク結晶は存在しない。筆者らは実用的な結晶成長条件で高品質な単結晶が得られるGaN結晶の大型化を目指して研究

開発を行っている。本研究では、前述したH. Yamaneらによって開発されたフラックス法を更に発展させ、窒素源として N_2 （窒素ガス）及びフラックスとして金属Na（ナトリウム）を用いて、大型化と高品質化の両立を図っている。

本報告では、東北大学山根教授らとの共同研究結果を引用しながら、これまで得られた研究結果について述べる。

2. 技術

2-1 フラックス法とは

2-1-1 成長メカニズム

フラックス法によるGaN結晶成長は、高压溶液法との対比で次のように説明出来る。

Fig.1は、Karpinskiらが報告したGaNの平衡窒素圧力と温度の関係¹⁴⁾に、フラックス法によるGaN結晶成長条件を追記したものである¹⁵⁾。高压溶液法及びフラックス法の何れもGaN安定領域で成長していることが判る。

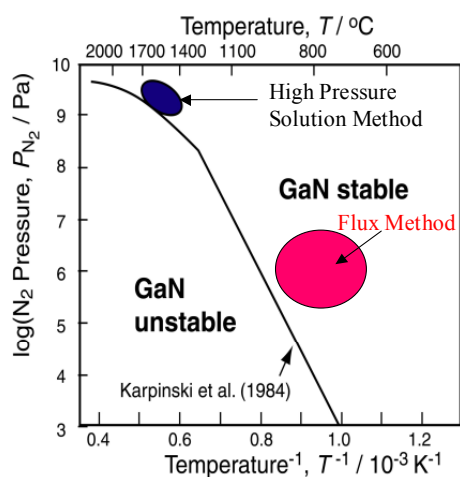


Fig.1 Solution growth phase diagram of GaN crystal.

高压溶液法では金属Gaに窒素を溶解させるために、1500～1600℃の温度と1GPa以上の N_2 圧力を必要としている。フラックス法ではNaを用いることで、GaN結晶成長に必要な温度、圧力を各々800℃前後、<100MPaに低減することができる。Naの役割はFig.2で示すように考えられている¹⁵⁾。

アルカリ金属であるNaは電気陰性度やイオン化エネルギー

が小さいために、NaとGaの混合融液表面の N_2 分子へ電子を移動し易い。 N_2 分子は結合性分子軌道まで電子が埋まっていることから、Naから移動した電子は反結合性軌道に入り、三重結合である N_2 の結合力は低下する。この結果、Na-Ga混合融液中にNが溶解することとなる。溶解したNは、 $(Ga_xN_y) \cdot (Na_z)$ の可溶種を形成し、GaNの過飽和状態の領域（坩堝内壁やGaN結晶表面）においてGaN結晶として成長することとなる。

このようにNaがあることで、超高压と高温の成長条件を低压低温にすることが可能となることから、フラックス法と呼ばれている。またフラックスとしてはNaのみならず、他のアルカリ金属としてK（カリウム）を用いることでもGaN結晶が成長可能であることも明らかとなっている¹⁶⁾。

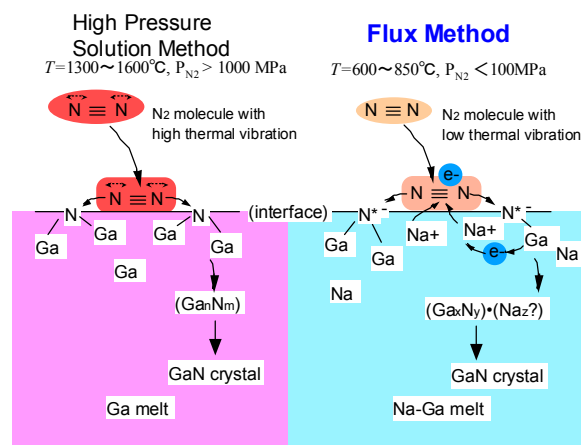


Fig.2 GaN crystal growth model by Na Flux Method.

2-1-2 結晶成長装置～原料供給と加熱方式の検討

当初のフラックス法は、前述したように NaN_3 と金属Gaをステンレスチューブの反応容器に封入し、電気炉内で加熱することでGaN結晶を成長していた。しかしこの場合には、 NaN_3 の分解により生じる窒素が原料となるため、窒素の圧力変動や枯渇により、結晶サイズ $\leq 1\text{mm}$ 程度にとどまっていた。更に反応容器からのCr等の溶出、原料中の不純物の問題もあった。

そこで我々は山根らと共同で、原料を高純度窒素ガス（6N up*）と高純度金属Ga（7N）及びフラックスとして高

* 6N up: 純度>99.9999%, 7N: 純度>99.99999%

純度金属Na (3N up : >99.95%) を用い、BN (窒化ホウ素 : ボロンナイトライド) を坩堝として用いた結晶成長方法を新たに開発した。このとき窒素ガスの導入方法¹⁷⁾と坩堝形状の工夫¹⁸⁾、及びNa純度の結晶成長に及ぼす影響¹⁹⁾を明らかにすることにより結晶サイズ拡大を可能とした。これらの経緯¹⁵⁾をFig.3に示す。

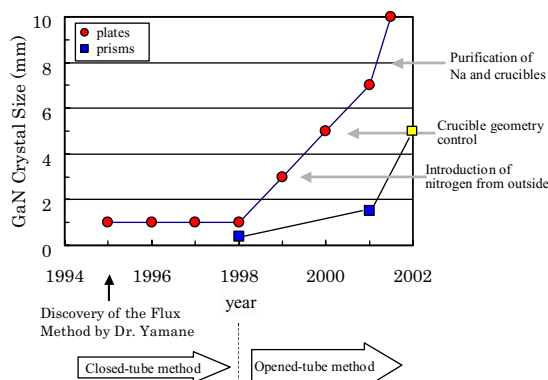


Fig.3 Progress of GaN crystal size.

このように NaN_3 を用いずに外部から窒素ガスを導入することから、この成長方式を外部窒素導入法と呼ぶ。Fig.4に外部窒素導入法の装置模式図を示す。外部窒素導入法により窒素圧力を一定に制御することが可能となり、安定した結晶成長が可能となった。

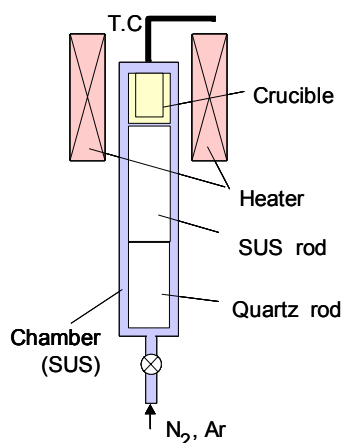


Fig.4 Outer heating type apparatus for Flux Method. Nitrogen is introduced from outside.

これまで説明した結晶成長で用いた装置は、外径1/2～1インチのステンレスチューブを反応容器とし、この反応容器を電気炉で加熱する構成となっていた。この加熱方式を外熱

方式と呼ぶ。外熱方式では耐圧性と耐熱性の点で、内部に入れる坩堝サイズに制限 (外径20mm程度) があった。結晶の更なる大型化のためには坩堝サイズを大きくする必要があり、新たに内熱方式と呼ばれる加熱方式を開発した (Fig.5)。内熱方式では耐圧性と耐熱性をそれぞれアウターチャンバーとインナーチャンバーに機能分離することにより、坩堝サイズを外径40mm程度に拡大することが可能となった。この結果、2-2で後述するように柱状のGaN結晶のサイズ拡大を実現した。

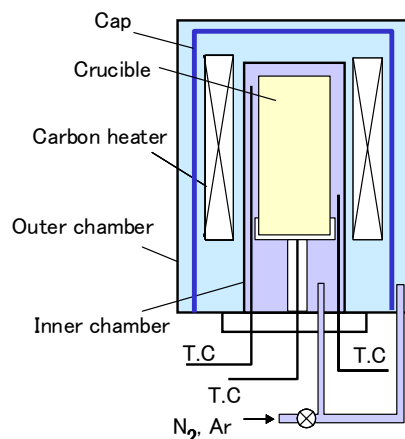


Fig.5 Inner heating type apparatus for Flux Method. Nitrogen is introduced from outside.

2-2 フラックス法での成長モード制御

外部窒素導入法により窒素圧力と成長温度を独立制御することが可能となり、フラックス法における窒素圧力と成長温度がGaN結晶に与える影響を調べた²⁰⁾。Fig.6にその結果を示す。窒素圧力が低く成長温度が高い領域 (領域③) では、GaN結晶は成長せずに溶解する。一方、窒素圧力が高く成長温度が低い領域 (領域①) では、多核成長モードとなる。この二つの領域の間の領域 (領域②) で、種結晶にのみ成長する種結晶成長モードがあることが判った。

このことはNa-Ga混合融液中のGaNの過飽和度に依存して、成長モードが変わると考えると説明できる。初期の状態から温度と窒素圧力が所定の状態になると、混合融液中への窒素の溶解が始まる。このとき混合融液中の温度が低く、窒素圧力が高い場合には、混合融液のGaN飽和溶解量は小さいが窒素溶解速度は大きく局所的に過飽和度が大きくなり多核発生し易くなると考えられる。この状態が領域①であり、多数の

結晶核が発生し、その結晶核に対してGaN結晶成長が進行して、各結晶が大きくなっていくと考えられる。領域②ではGaNの過飽和度が小さくなり、自発核が発生せずに種結晶領域にのみGaN結晶が成長すると考えられる。更に領域③では、混合融液中への窒素の溶解度が小さくGaN結晶が成長せず、GaN結晶が混合融液中に存在する場合には、このGaN結晶が溶解するものと考えられる。

また、領域①の多核成長モード内で、窒素圧力が高く成長温度が低い領域（領域①-1）では板状結晶が支配的に成長し、窒素圧力が低く成長温度が高い領域（領域①-2）では柱状結晶が支配的に成長することも判っている。板状結晶の主面はC面であり、柱状結晶の軸方向はC軸であることが判っていることから、窒素の溶解度が高いほどC面が支配的な成長が促進されるものと考えられる。

領域③においてGaNが溶解することから、水晶の結晶成長で用いられる水熱合成と同様に、溶解再結晶化によるGaN結晶成長も可能である²¹⁾。

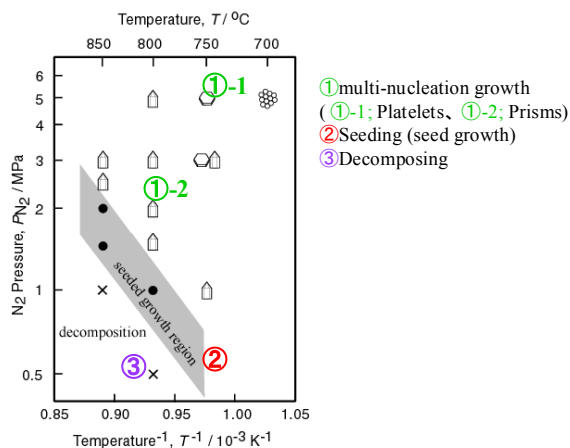


Fig.6 Flux Method P_{N_2} -T diagram of GaN crystal.

以上のように、窒素圧力と温度を制御することにより、自発核発生による多核成長、種結晶成長及び溶解再結晶化の成長モード制御が可能であり、更には多核成長において板状結晶と柱状結晶の結晶形態制御が可能となった。以下の2-3および2-4において、各領域で得られるGaN結晶について詳説する。尚、多核成長モードでの結晶成長を自発核成長と呼ぶ。

2-3 自発核成長

2-3-1 実験方法

Fig.4あるいはFig.5の結晶成長装置内に設置した坩堝の断面模式図をFig.7に示す。Fig.7(a)は結晶成長開始前の状態を示しており、BN坩堝内にNa-Ga混合融液が保持されている。この状態で温度700～800℃、 N_2 圧力3～8MPa、成長時間100～300時間保持することで、Fig.7(b)のように坩堝内にGaNが自発核成長する。

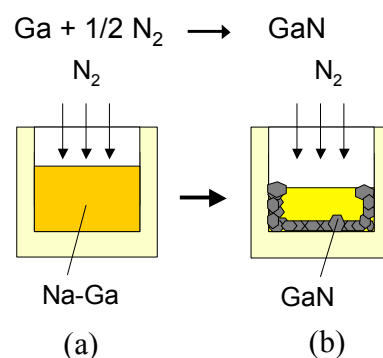


Fig.7 Cross-sectional view of the crucible shown in Fig.4 or Fig.5.

2-3-2 結晶形態

Fig.8に自発核成長した結晶の顕微鏡写真を示す。(a)は板状結晶であり、(b)は柱状結晶である。それぞれ窒素圧力(a) 4MPa, (b) 8MPa、成長温度(a) 775℃, (b) 800℃であり、Fig.6の①-1と①-2の領域に対応している。

(a)の板状結晶は径3～4mmで、その主面はC面即ち(0001)面であり、六角板形状となっている。一方(b)の柱状結晶は径0.5mmで長さ2mmであり底面がC面の六角柱形状となっており、先端が結晶面方位{10-11}の斜めのファセットで形成されている。

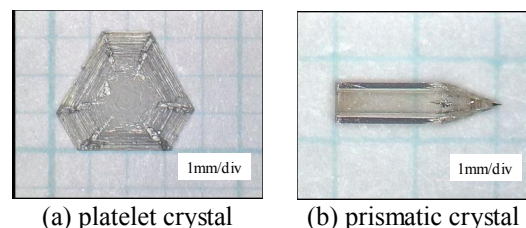


Fig.8 Micrographs of GaN crystals grown by Flux Method at the self nucleate growth mode.

以上、結晶形態の成長温度と窒素圧力依存性について述べたが、次にフラックス法による結晶成長のもう一つのキーパラメータであるNaモル量比の結晶形態に与える影響について述べる。

成長温度775℃、窒素圧力4MPa、成長時間300時間と一定にし、Naモル量比 r_{Na} を0.4, 0.62, 0.67と変化させた。ここで、Naモル量比 r_{Na} は次の式で表される。

$$r_{\text{Na}} = [\text{Na}] / ([\text{Na}] + [\text{Ga}])$$

ここで[Na]と[Ga]はそれぞれNaとGaのモル量である。

得られた結晶の顕微鏡写真をFig.9に示す。Naモル量比が大きくなることで板状結晶が成長し易い、即ちC面が支配的な成長となる。一方、Naモル量比が小さくなると柱状結晶や先端が結晶面方位 $\{10\bar{1}1\}$ の斜めのファセットが成長し易くなる。

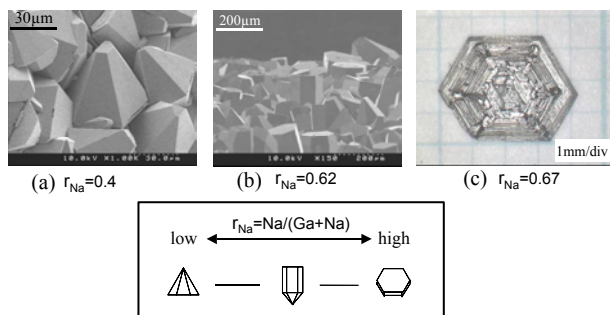


Fig.9 Micrographs showing morphological changes of GaN crystals at various r_{Na} s.

以上の結晶形態に関してまとめると、窒素圧力及びNaモル量比が大きい場合C面が支配的な成長となり、窒素圧力及びNaモル量比が小さくなるに従い、c軸方向の成長速度が速くなり、c軸に平行な $\{10\bar{1}0\}$ 面やc軸に対して30° 傾いた $\{10\bar{1}1\}$ 面が現れる。この模式図をFig.10に示す。

この結晶形態の変化には2-2で既に述べたように、Na-Ga混合融液中の窒素の溶解度が影響していると考えられる。窒素圧力やNaモル量比が大きいほど、混合融液中への窒素の溶解度が高くなる。この結果、c面方向の成長速度が早くなるものと考えられる。

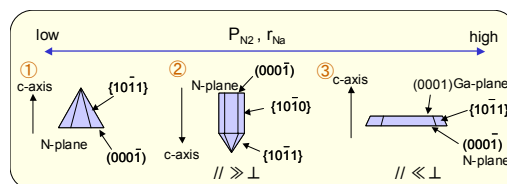


Fig.10 Schematic model for morphology change of GaN crystals at various P_{N_2} and r_{Na} .

2-3-3 坩堝サイズ効果

この自発核成長において結晶サイズを拡大するために、幾何学的選別作用²²⁾の適用を検討した。幾何学的選別作用は鉱物や単結晶成長等で多核発生し、その後の継続的な結晶成長において優先核が生き残り、結晶サイズが拡大するものである。そのためには結晶成長が継続する必要がある。本フラックス法の場合には、Na-Gaの混合融液量を増やすこと及び結晶が大きく成長しても十分な空間が確保されている必要がある。そこで2-1-2で述べた内熱方式の結晶成長装置を用いて、坩堝サイズを拡大し、柱状結晶の成長モードにて結晶成長を行った。

その結果をFig.11に示す。坩堝A, B, Cはそれぞれ内径φ16, 30, 37mmである。それに対して成長した結晶サイズは、坩堝Aでは径0.1mm, 長さ0.5~1mm, 坩堝Bでは径0.3mm, 長さ1~2mm, 坩堝Cでは径0.7mm, 長さ3~5mmとなっている。明らかに坩堝サイズ拡大に伴い、結晶サイズも拡大していることが判る。この結果から、フラックス法によるGaN結晶成長の自発核成長モードにおいても、幾何学的選別作用が働き、優先核が成長することが考えられる。

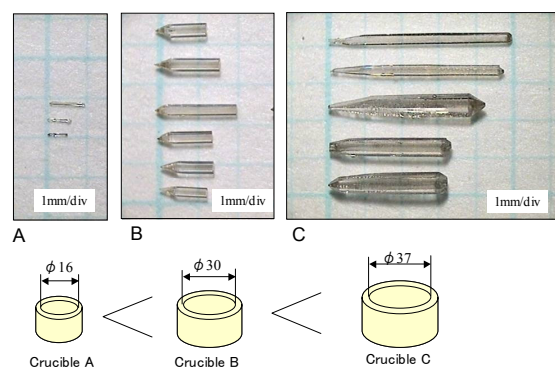


Fig.11 Photographs of obtained prismatic crystals at different crucible sizes.

2-3-4 結晶性評価

自発核成長で得られた板状結晶のエッチピット密度 (EPD: Etch Pits Density) 評価を行った。エッチング液は硫酸 (H_2SO_4) と磷酸 (H_3PO_4) の混酸 (1:1), 230°C である。エッチング後のエッチピットの顕微鏡写真をFig.12²³⁾に示す。リファレンスとして、サファイア基板上にMOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) 法によりGaN薄膜を約 $1\mu\text{m}$ 成長したものを用い、これら二つの試料は同時にエッチングした。

Fig.12 (a)はフラックス法により成長したGaN板状結晶で、(b)がサファイア基板上のGaN薄膜である。試料(a)のGaN板状結晶はステップとテラス領域があり、ステップ近傍にエッチピットが観察されるが、テラスには殆どエッチピットは観察されない。このエッチピットが観察されるステップ近傍でもEPDは 10^5cm^{-2} 台である。一方、試料(b)のGaN薄膜のEPDは 10^8cm^{-2} 台と高密度の結晶欠陥を有していることが判る。

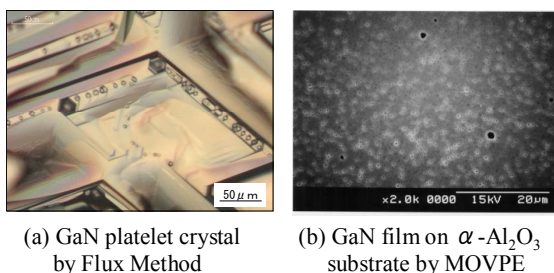


Fig.12 Photographs of etch pits in GaN crystal.

以上のことからフラックス法により成長した板状結晶は、ステップ近傍の結晶欠陥の多い領域においても、サファイア基板上に成長したGaN薄膜と比較して、数桁小さいEPDとなっており、高品質であると言える。

次に板状結晶のTEM (透過型電子線顕微鏡) 観察結果をFig.13に示す。Fig.13 (a)を拡大したものが(b)である。この板状結晶は平坦化するために、表面を研磨している。そのため表面から $1\mu\text{m}$ の領域で研磨によるダメージ層が生じており、それが転位となって観察されている。一方、このダメージ層より深い領域では転位は観察されていない。このことから本来フラックス法で自発核成長したGaN板状結晶の転位密度は、 $<10^6\text{cm}^{-2}$ と見積られる。この結果は、EPDの結果とほぼ一致している。

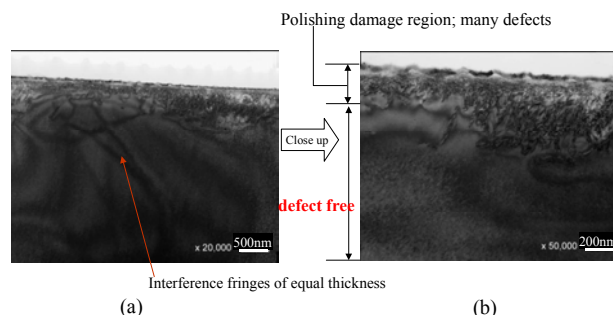


Fig.13 TEM images of platelet crystal after polishing.

次に板状結晶の特性評価結果を高圧溶液法^{10, 11)}と比較してTable 2に示す²⁴⁾。板状結晶のX線ロッキングカーブの半値全幅は $45\sim 55\text{arcsec}$ である。電気的特性は導電型がn型であり、電気抵抗率は $0.04\Omega\text{cm}$ 、キャリア濃度 $n = 1\sim 2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、移動度 $100\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ である。何れの値もこれまで最も高品質なバルク結晶と言われてきた高圧溶液法と比較して、結晶性の点で同等あるいはそれ以上であると言える。

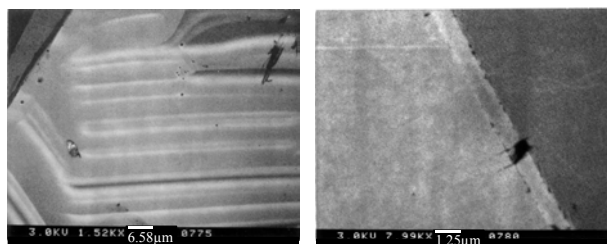
Table 2 Properties of GaN platelet single crystals

	the present study	High Pressure Solution Method
FWHM of X-ray rocking curve (0002)	45 - 55 arcsec (6 - 10 mm size)	30 - 120 arcsec.
electrical properties		
electrical resistivity	0.04 Ωcm	—
(RT) carrier concentration (n-type)	$1 - 2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$	$10^{19} - 10^{20}\text{cm}^{-3}$
mobility	$100\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$30 - 90\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

次にフラックス法により成長した板状結晶と柱状結晶のカソードルミネッセンス観察結果をFig.14に示す。この写真は電子線をエリアスキャンして、波長 365nm の発光を分光して観察している。転位は非発光の再結合センターとなることから、転位が存在する領域ではダークスポットとして観察される。従ってダークスポットから転位密度を評価することが出来る。

Fig.14 (a)は板状結晶、(b)は柱状結晶のそれぞれのカソードルミネッセンス像である。(a)の板状結晶ではダークスポットが数個観察され、ダークスポット密度は約 $2 \times 10^5\text{cm}^{-2}$ である。この値は前述したEPD評価の値とほぼ一致する。一方(b)の柱状結晶において、ダークスポットは観察されないことから、板状結晶と比較しても高品質な結晶であると言える。このフラックス法により成長したGaN柱状結晶に関しては、Skrommeらも光学的評価²⁵⁾を実施しており、他の手法で

成長した結晶に比較しても優れた品質であると評価している。



(a) Platelet Crystal

(b) Prismatic Crystal

Fig.14 Cathode Luminescence images of platelet and prismatic crystals.

2-4 種結晶成長

2-4-1 これまでの経緯，課題と目的

フラックス法を用いた種結晶成長に関しては，最初に我々のグループ（東北大とリコー）からの報告²⁰がある．前述したFig.6のP-T図の領域②において種結晶成長したGaN結晶の顕微鏡写真をFig.15に示す．成長条件は，成長温度850℃，窒素圧力2MPaであり，(a)のP-T図において種結晶成長領域である．(b)は結晶成長前の種結晶，(c)は成長後の結晶，(d)は(c)の断面写真である．この結果から種結晶上に結晶成長していることが判る．しかし種結晶成長はしているものの，この結晶のX線ロックアップカーブの半値全幅は486arcsec.と種結晶の数十arcsec.と比較して結晶品質は悪化している．また種結晶は無色透明であったが，種結晶成長後結晶は黒色であった．これは窒素圧力を下げたことによる，窒素欠損の増大，あるいは窒素サイトへの不純物の置換等が考えられる．

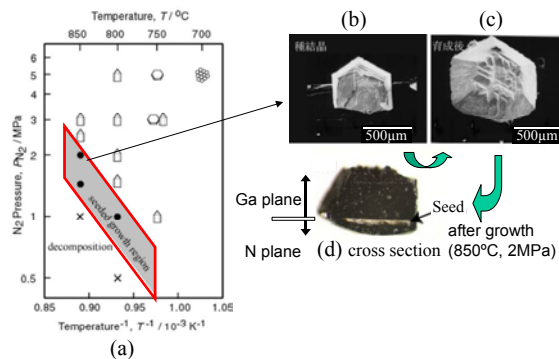


Fig.15 P-T diagram and photographs of GaN crystals for seed growth region. (a) P-T diagram, (b) crystal before seed growth, (c) crystal after seed growth and (d) cross-section of crystal(c).

その後，F. Kawamuraらは種結晶として，サファイア基板上GaN薄膜を用いて，その基板上にフラックス法GaN結晶を成長させることで高品質化の可能性を示した²⁶．用いた基板であるGaN薄膜のEPD $1.3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ に対して，その上に成長したフラックス法GaN結晶のエッチピットは観察されなかったと報告している．しかしその表面の凹凸は数100 μmある²⁷．

我々はフラックス法による種結晶成長として，種結晶に対するエピタキシャル成長且つ表面平坦性の向上を目的に新しい種結晶成長方法の研究開発を実施した．

2-4-2 実験方法及び結果

Fig.16に示すように坩堝の底面に種結晶を置き，成長条件として，温度725～825℃，窒素圧力1～5 MPa，Naモル量比 $\text{Na}=\text{Na}/(\text{Na} + \text{Ga})$ ；0.3～0.9で結晶成長した．ここで種結晶として，サファイア基板上GaN薄膜（MOVPE法で成長）を用いた．サファイア基板はC面（0001）を用いており，その上に成長したGaN結晶もC面である．

キーパラメータを窒素圧力とNaモル量比と捉え，それぞれの表面モフォロジーに対する影響を調べた．

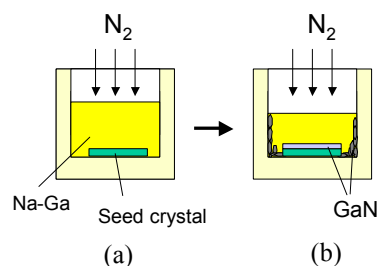


Fig.16 Schematic cross section of crucible for seed growth.

最初に窒素圧力依存性について結果を示す。Fig.17に窒素圧力を0.5～4MPaに変化させ成長したGa₂N結晶のSEM写真を示す。このとき、成長温度775℃とNaモル量比0.67は一定とした。(a), (b), (c), (d)はそれぞれ0.5, 1, 1.5, 4MPaの表面写真であり、(e), (f)はそれぞれ(a), (b)の断面写真である。

(a)と(b)は膜状に成長しており、基板と同じ結晶方位で種結晶成長している。一方(c)と(d)は多核成長しており、基板とは異なる結晶方位で成長している。(a)と(b)は種結晶成長しているものの、断面写真(e)と(f)から判るように、その表面の凹凸は大きい。これは{10-11}の結晶面が成長しているためである。

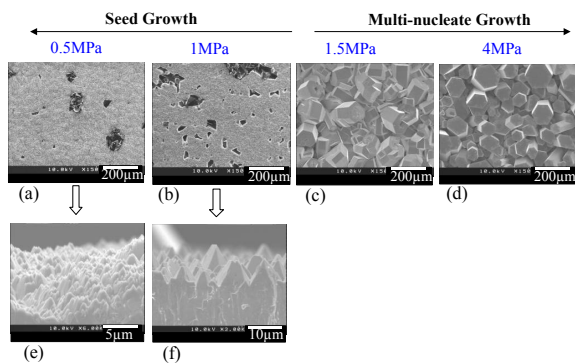


Fig.17 SEM images of GaN crystals at various P_{N_2} . (a), (b), (c) and (d) are 0.5, 1, 1.5 and 4MPa, respectively. (e) and (f) are cross-section of (a) and (b).

次に、表面モフォロジーのNaモル量比依存性について述べる。Fig.18にNaモル量比を0.3～0.67に変化させ成長したGa₂N結晶のSEM写真を示す。このとき、成長温度775℃と窒素圧力4MPaは一定とした。(a), (b), (c)はそれぞれ $r_{Na} = 0.3, 0.4, 0.67$ の表面写真であり、(d), (e)はそれぞれ(a), (b)の断面写真である。

(a)と(b)は膜状に成長しており、基板と同じ結晶方位で種結晶成長している。一方(c)は多核成長しており、基板とは異なる結晶方位で成長している。(a)と(b)は種結晶成長しているものの、断面写真(e)と(f)から判るように、その表面の凹凸は大きく{10-11}の結晶面が成長している。

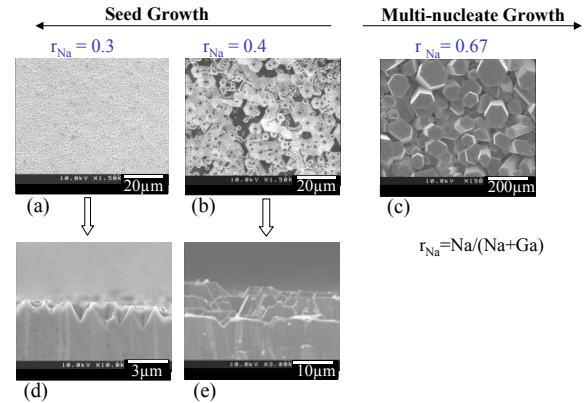


Fig.18 SEM images of GaN crystals at various r_{Na} s. (a) $r_{Na}=0.3$, (b) $r_{Na}=0.4$, (c) $r_{Na}=0.67$, (d) and (e) are cross-sectional images of (a) and (b) respectively.

以上のまとめたものをFig.19に示す。横軸に窒素圧力、縦軸にNaモル量比をとると、グラフ右上では多核成長し、グラフ右下では種結晶成長していることが判る。これは、窒素圧力とNa量比が大きくなるとNa-Ga混合融液への窒素溶解度が高くなり、混合融液中のGa₂N過飽和度が高くなることにより、多核成長し易くなり、逆にこれらのパラメータが小さくなると種結晶成長し易くなるものと考えられる。

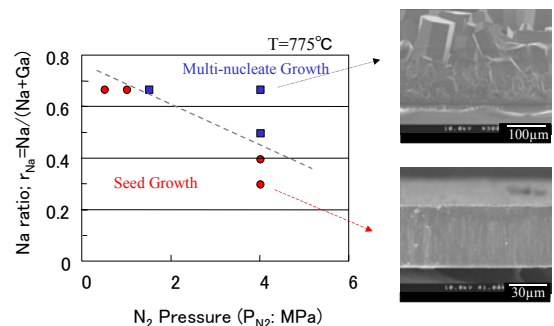


Fig.19 Effect of P_{N_2} and r_{Na} on crystal morphology.

このように基板と同じ結晶方位で種結晶成長はしているものの、{10-11}面が成長することにより、表面の平坦性は悪いという課題が残る。基板と同じ結晶方位で種結晶成長させるためには、窒素の溶解度が小さくなる条件にすれば良いが、Fig.10で前述したように窒素の溶解度が小さくなると{10-11}の結晶方位面が成長し易くなる。逆にC面(0001)が支配的な成長モードにするためには、窒素の溶解度を大きくする必要があるが、その場合には多核成長してしまう。即ち基板と同じ結晶方位での種結晶成長と表面の平坦性はトレード

ドオフの関係にある。

我々のグループではこれまで、フラックス法の自発核成長において添加剤を用いることで成長する結晶方位の異方性を変えることが可能であることを見出していた^{21, 28)}。この中でLiを添加することによりC面が成長し易くなることが判っていた。そこで種結晶成長にもこれを応用展開し、Li添加により基板と同じ結晶方位での種結晶成長と表面平坦性の両立を図ることとした。

2-4-3 Li添加による表面平坦性の改善

Fig.18の(b)の成長条件 ($r_{\text{Na}} = 0.4$, $T = 775^\circ\text{C}$, $P_{\text{N}_2} = 4\text{MPa}$) に対してLiを添加した。Liは Li_3N として添加している。Fig.20に表面SEM像としての結果を示す。(a), (b), (c), (d)はそれぞれ Li_3N 添加量が0, 0.1, 0.13, 0.2mmolに対応している。(a)に対して、Liを添加した(b)と(c)は表面平坦性が改善しているが、添加量を多くした(d)は多核成長していることが判る。(e)と(f)はそれぞれ(a)と(c)の拡大したものである。(a), (b)及び(c)は基板と同じ結晶方位で成長する種結晶成長となっている。

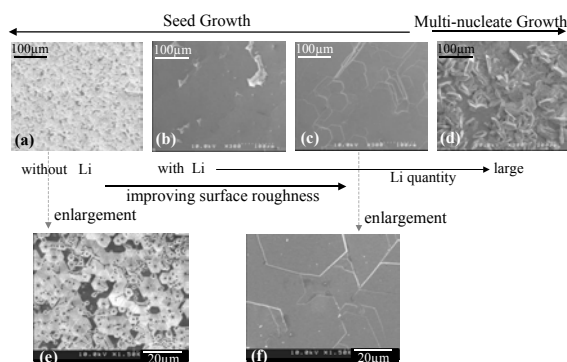


Fig.20 SEM images of GaN crystals at various quantities of Li additive. Quantities of Li are (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.13 and (d) 0.2mmol respectively. (e) and (f) are enlarged views of (a) and (c).

Fig.21にFig.20 (c)の断面SEM像とそれから評価した表面荒さを示す。(a)はLi添加無し、(b)はLi添加したものである。Li添加無しでは $\{10\cdot11\}$ 面が成長し、表面の凹凸は $10\sim20\mu\text{m}$ と大きい。Li添加することによりC面(0001)面が支配的な成長となり、表面平坦性を大幅に改善することが出来た。

Li添加により成長速度の結晶方位異方性が高まり、C面が支配的な成長が促進されたと考えられる。

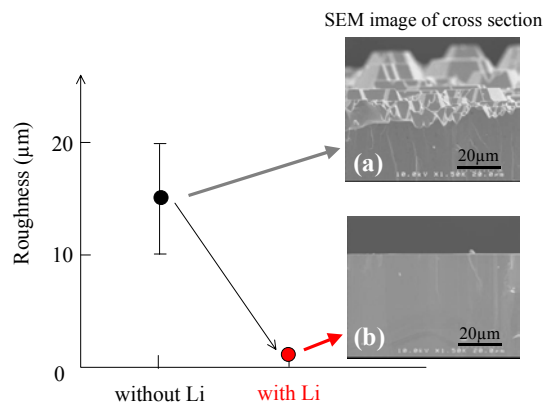


Fig.21 Surface roughness on GaN crystals without and with Li additives.

3. まとめと今後の展開

フラックス法によるGaN結晶成長について、その特徴を述べ、これまでの技術の進展を我々の実験結果も含めて説明した。フラックス法は原理的に溶液成長の一種であり、他の手法と比較しても低温低压で高品質な結晶が成長出来た。外部窒素導入法や加熱方式等の方式や装置上の工夫により、結晶サイズの拡大を実現した。窒素圧力と成長温度を制御することにより、自発核成長と種結晶成長の成長モード制御及び自発核成長での結晶形態制御を可能とした。自発核成長で得られた結晶の品質は、これまで高品質と言われてきた高压溶液法と同等あるいはそれ以上であり、特に柱状結晶の結晶性は優れていることが判った。種結晶成長ではLi添加によりこれまで困難であった、表面モフォロジーの改善を実現することが出来た。

今後は自発核成長での更なる結晶サイズ拡大を図り、デバイス応用可能な高品質GaN結晶の実現を目指すと共に、種結晶成長での結晶品質の定量的評価によりその技術的ポテンシャルを明らかにしていく。

謝辞

本研究は東北大学山根久典教授との共同研究に基づき実施したものであり、山根久典教授並びに東北大学島田昌彦前教授(現秋田工業高等専門学校長)及び山根研究室、島田研究室の関係者の多大なる御指導、御鞭撻を頂いた。関係各位に感謝致します。

参考文献

- 1) S. D. Lester et al.: High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 66, (1995), 1294
- 2) A. Usui et al.: Thick GaN Epitaxial Growth with Low Dislocation Density by Hydride Vapor Phase Epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, (1997), L899.
- 3) K. Motoki et al.: Preparation of Large Freestanding GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy Using GaAs as a Starting Substrate, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, (2001), L140
- 4) Y. Ohshima et al.: Preparation of Freestanding GaN Wafers by Hydride Vapor Phase Epitaxy with Void-Assisted Separation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, (2003), L1.
- 5) 天野浩：短波長可視・紫外発光デバイス開発と半導体ヘテロエピタキシー, *応用物理*, 71, (2002), 1329.
- 6) 竹谷元伸他：GaN系半導体レーザにおける転位密度と信頼性の関係, 秋季第63回応用物理学会関係連合講演会予稿集, (2002), 27a-YH-11
- 7) H. Shin et al.: Growth and decomposition of bulk GaN: role of the ammonia/nitrogen ratio, *J. Cryst. Growth*, 236, (2002), 529
- 8) S. Kurai et al.: Homoepitaxial Growth of GaN on Thick GaN Substrates Prepared by Sublimation Method, *Proceedings of TWN'95*, Nagoya, (1995), B-6.
- 9) W. Utumi et al.: Congruent melting of gallium nitride at 6 GPa and its application to single-crystal growth, *Nature Materials*, 2, (2003), 735.
- 10) S. Porowski and I. Grzegory: Thermodynamical properties of III-V nitrides and crystal growth of GaN at high N₂ pressure, *J. Cryst. Growth*, 178, (1997), 174
- 11) T. Inoue, Y. Seki, O. Oda: Growth of Bulk GaN Single Crystals by the Pressure-Controlled Solution Growth Method, *The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology*, (2000), T-B-12, 341.
- 12) D. R. Ketchum and J. W. Kolis: Crystal growth of gallium nitride in supercritical ammonia, *J. Cryst. Growth*, 222, (2001), 431
- 13) H. Yamane et al.: Preparation of GaN Single Crystals Using a Na Flux, *Chem. Mater.*, 9, (1997), 413.
- 14) J. Karpinski, J. Jun and S. Porowski: Equilibrium pressure of N₂ over GaN and high pressure solution growth of GaN, J. Jun and S. Porowski, *J. Cryst. Growth*, 66, (1984), 1
- 15) 山根久典, 青木真登, 皿山正二：フラックス法によるGaN単結晶の育成, *応用物理*, 71, 5, (2002), 548
- 16) H. Yamane et al.: Zinc-Blende-Type Cubic GaN Single Crystals Prepared in a Potassium Flux, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, (2000), L146.
- 17) M. Aoki et al.: Growth of GaN single crystals from a Na-Ga melt at 750°C and 5MPa of N₂, *J. Cryst. Growth*, 218, (2000), 7.
- 18) M. Aoki et al.: Morphology and Polarity of GaN Single Crystals Synthesized by the Na Flux Method, *Cryst. Growth & Design*, 1, (2001), 119
- 19) M. Aoki et al.: GaN single crystal growth using high-purity Na as a flux, *J. Cryst. Growth*, 242, (2002), 70
- 20) M. Aoki et al.: Conditions for seeded growth of GaN crystals by the Na flux method, *Materials Letters*, 56, (2002), 660
- 21) M. Aoki et al.: Dissolution and Recrystallization of GaN in Molten Na, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, (2003), 7272.
- 22) 砂川一郎：結晶～成長・形・完全性, 1, 共立出版, (2003), 142.
- 23) 皿山正二他：フラックス法によるGaN結晶成長, 日本結晶成長学会バルク成長分科会第55回研究会予稿集, (2002).
- 24) H. Yamane et al.: CRYSTAL GROWTH OF GaN FROM A SODIUM MELT, 21st Century COE Joint International Workshop on Bulk Nitrides, (2003).
- 25) B. J. Skromme et al.: Optical Characterization of Bulk GaN Grown by a Na-Ga Melt Technique, *J. Crystal Growth*, 246, (2002), 299
- 26) F. Kawamura et al.: Growth of a Large GaN Single Crystal Using the Liquid Phase Epitaxy (LPE) Technique, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, (2003), L4.
- 27) 森勇介, 川村史朗, 佐々木孝友：LPE法による高品質GaNの育成, 東北大学金属材料研究所研究会, (2003).
- 28) M. Aoki et al.: Influence of the 3d-Transition-Metal Additives on Single Crystal Growth of GaN by the Na Flux Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, (2003), 5445.