

学位論文題名

Growth and Properties of GaN Crystals by
Carbothermal Reduction and Nitridation

(炭素熱還元窒化法による GaN 結晶の成長と特性)

学位論文内容の要旨

窒化ガリウム (GaN) は直接遷移型の広いバンドギャップ (約 3.4 eV) を持つ窒化物半導体であり、化学的に安定である。そのため、GaN は青色や紫外光の発光ダイオードやレーザーダイオードなどの発光デバイス、高発光性の蛍光体として利用されている。GaN を用いたデバイスは主にサファイア基板上に GaN 薄膜を作製して設計されているが、結晶構造と熱膨張率の違いにより生じる高密度の転位がデバイス性能を低下させる。それ故、GaN バルク体結晶上への GaN 薄膜作製による GaN デバイスの性能向上が期待されている。

GaN バルク体の結晶成長は、高压窒素法、ナトリウムフラックス法、安熱法等の液相法と HVPE 法や昇華法等の気相法で行なわれている。しかし、液相法を用いた成長は遅く ($<20 \mu\text{m}/\text{h}$)、高压 ($>10 \text{ MPa}$) が必要である。一方、気相法では成長速度は比較的速い ($100\text{-}1000 \mu\text{m}/\text{h}$) が、腐食性 HCl ガス又は高価な GaN 粉末を用いるなど課題がある。

炭素熱還元窒化 (CRN) 法は、 Ga_2O_3 の炭素熱還元で発生する Ga_2O ガスと NH_3 の気相反応に基づいており、1) 高压を必要としない、2) 高い腐食性を持つ HCl ガスを使用しない、3) 安価な Ga_2O_3 粉末を用いるなどの利点がある。これまで、この方法によるナノワイヤーやマイクロサイズの針状結晶、ホモエピタキシャル膜の作製が報告されているが、ミリメートルサイズの自立型バルク体結晶を育成した報告はない。また、この CRN 法を用いてイオンドーピングを行い、発光特性を制御した報告もない。

本論文では CRN 法を用いたミリメートルサイズの GaN バルク体結晶育成技術を確認し、得られた結晶の結晶性、光学特性を明らかにし、結晶中の不純物濃度を決定した。さらに、この成長法に基づいて、Ge ドープした GaN 微結晶を作製し、Ge のドーピングが光学特性に与える影響を明らかにした。

第一章は序論であり、GaN の特性、GaN を用いたデバイス、これまでに報告された GaN 結晶成長法及び評価法について詳述した。CRN 法の利点と問題点を述べ、本論文の目的及び構成を記述した。

第二章では、CRN 法を用いた結晶成長における基板と NH_3 濃度が結晶形態に与える影響について記述した。 Ga_2O_3 とグラファイト粉末を出発原料とし、バッチ式で $970\text{-}1060 \text{ }^\circ\text{C}$ で発生した Ga_2O ガスを、様々な濃度の NH_3 ガスで 24 分間窒化することで、GaN 微結晶をグラファイト基板上で成長させた。 NH_3 濃度を上げると、微結晶は 50 nm から $10 \mu\text{m}$ と大きくなった。サファイア基板を用いて同様の条件で成長を行うと、いずれの NH_3 濃度でも多結晶膜が成長した。

第三章では、GaN 結晶成長に対して成長温度と時間が結晶形態及び特性へ与える影響について

記述した。成長温度 (840-1200 °C) を高くし、時間 (5-120 min) を増加させると、グラファイト基板上の結晶は数ミクロンから数百ミクロンへと大きくなった。1090-1200 °C で成長時間を増すと結晶の数が減少したことから、結晶の分解が成長と同時に起こっていることを明らかにした。ラマン分光とカソードルミネッセンス (CL) 測定の結果、成長温度が高くなるにつれて GaN 結晶の結晶性と発光特性が向上することが分かった。1200 °C/2h の成長において、グラファイト基板の上部に位置する石英ガラス管の Ga₂O ガス出口で 1-3 mm の棒状結晶が成長した。

第四章では、Ga₂O ガス出口でミリメートルサイズの結晶が成長した結果を受け、Ga₂O ガス出口に設置した石英ガラスのつぼ中で高濃度の Ga₂O ガスと NH₃ の反応による大型 GaN 結晶成長を試みた。1200 °C/2h で Ga₂O 発生速度 12-15 μmol/min で結晶成長を行った結果、石英のつぼ中の壁面に多数の 1 mm 以上の六角柱状結晶が成長した。ロッキングカーブ測定から、この結晶は高結晶性であることが分かった。

第五章では、CRN 法による長時間 (2-8 h) の結晶成長とその結晶の評価について記述した。出発原料の連続供給によって 8 h、約 12-15 μmol/min の速度で発生した Ga₂O ガスを、1180 °C で NH₃ 窒化すると、最大 2.3 X 0.9 X 0.9 mm³ の六角柱状結晶を石英ガラス坩堝中で得ることができ、この成長速度は最大約 0.3 mm/h と見積もられた。X 線回折の結果、結晶はウルツ型構造 (a=0.3189 (1)nm and c=0.5184(1) nm) であり、高結晶性 (ロッキングカーブピークの半値幅:約 30 arcsec) であることを明らかにした。以上の結果から、CRN 法によって高い結晶成長速度で高結晶性の GaN 結晶が得られることがわかった。SIMS 分析とラマン分光分析の結果、結晶中には高濃度の酸素 (10²⁰-10²¹ atoms/cm³) が含まれ、主に窒素位置を置換していることが示唆された。この結晶の CL 測定の結果、バンド端の発光が最大 120 meV 高エネルギー側にシフトすることが明らかとなり、このシフトは第一原理計算に基づき、高濃度酸素が電子構造に影響を与えるためと推察した。

第六章では、CRN 法を利用した GaN 微結晶への Ge ドープ法と CL 特性について記述した。Ga₂O₃ と GeO₂ の同時炭素熱還元によって生じた Ga₂O と GeO ガスをアンモニアによって 1000-1180 °C で同時窒化することで、1-10 μm の Ge ドープ GaN 微結晶を石英ガラス基板上に作製することができた。1180 °C で作製すると、Ge ドープの有無に関わらずバンドギャップ付近に非常に強い発光を示しめず結晶を作製することに成功した。ドープしていない GaN 結晶で観察された欠陥由来と考えられる青色発光は、Ge ドープによって非常に弱くなることが分かった。さらに、GeO ガス供給量を増すにつれバンドギャップ付近の発光が 3.42 eV へとシフトすることを見出した。

第七章は総括である。本論文では、CRN 法によるミリメートルサイズの GaN バルク体結晶育成技術と Ge ドーピングした GaN 微結晶作製技術を確立できた。この方法で得られた GaN バルク体結晶は、高濃度の酸素を含み、高結晶性であり、バンドギャップ付近の発光を示すことを明らかにし、さらに、この CRN 法は他の方法と比較すると結晶の成長速度が非常に高いことを示した。これらの成果から、本 CRN 法が高結晶性 GaN バルク体結晶育成と GaN 結晶へのイオンドーピング法として有望な技術であることを明示した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 嶋 田 志 郎
副 査 教 授 吉 川 信 一
副 査 教 授 高 橋 順 一

学 位 論 文 題 名

Growth and Properties of GaN Crystals by Carbothermal Reduction and Nitridation

(炭素熱還元窒化法による GaN 結晶の成長と特性)

本研究は、炭素熱還元窒化 (CRN) 法によるミリメートルサイズの GaN バルク結晶育成技術確立し、得られた結晶の結晶性、光学特性を明らかにし、結晶中の不純物濃度を決定すると共に、Ge をドーピングした GaN 微結晶を作製し、その光学特性を詳細に検討したものである。

窒化ガリウム (GaN) は直接遷移型の広いバンドギャップ (約 3.4 eV) を持つ窒化物半導体であり、化学的に安定であるため、青色や紫外光の発光ダイオード・レーザーダイオードなどの発光デバイス、高発光性の蛍光体として利用される。GaN を用いたデバイスは主にサファイア基板に GaN 薄膜を作製することで設計されているが、結晶構造と熱膨張率の違いにより生じる高密度の転位がデバイス性能を低下させる。それ故、GaN バルク結晶上への GaN 薄膜作製によるデバイスの性能向上が期待されている。GaN バルク結晶成長は、高圧窒素法、ナトリウムフラックス法、安熱法等の液相法と HVPE 法や昇華法等の気相法で行なわれている。しかし、液相法を用いた成長は遅く (<20 $\mu\text{m}/\text{h}$)、高圧 (>10 MPa) が必要である。一方、気相法では成長速度は比較的高い (100-1000 $\mu\text{m}/\text{h}$) が、腐食性 HCl ガス又は高価な GaN 粉末を用いるなどの課題がある。

CRN 法は、 Ga_2O_3 の炭素熱還元で発生する Ga_2O ガスと NH_3 ガスの気相反応に基づいており、この方法によるナノワイヤーやマイクロサイズの針状結晶、ホモエピタキシャル膜作製が報告されているが、ミリメートルサイズの自立バルク結晶を育成した報告はない。また、CRN 法を利用してイオンドーピングを行い、発光特性を制御した研究もない。以下に本論文の各章ごとの概要を記述する。

第一章は序論であり、GaN の特性、GaN を用いたデバイス、これまでに報告された GaN 結晶成長法及び評価法について詳述した。CRN 法の利点と問題点を述べ、本論文の目的及び構成を記述した。

第二章では、CRN 法を用いた結晶成長における基板と NH_3 濃度が結晶形態に与える影響について記述した。 Ga_2O_3 とグラファイト粉末を出発原料とし、970-1060 $^\circ\text{C}$ で発生した Ga_2O ガスを、様々な濃度の NH_3 ガスで窒化することで、GaN 微結晶をグラファイト基板上で成長させた。 NH_3 濃度を上げると、微結晶の厚さは 50 nm から 10 μm と増した。

第三章では、GaN 結晶成長に対して成長温度と時間が結晶形態及び特性へ与える影響について記

述した。成長温度 (840-1200 °C) 及び時間 (5-120 min) を増加させると、グラファイト基板上の結晶は数ミクロンから数百ミクロンへと大きくなった。ラマン分光とカソードルミネッセンス (CL) 測定の結果、成長温度が高くなるにつれて GaN 結晶の結晶性と発光特性が向上することを明らかにした。1200 °C/2h の成長において、石英ガラス管の Ga₂O ガス出口で 1-3 mm の棒状結晶が成長した。

第四章では、Ga₂O ガス出口に設置した石英ガラスるつぼ中で高濃度の Ga₂O ガスと NH₃ の反応による大型 GaN 結晶成長を試みた。1200 °C/2h で Ga₂O 発生速度 12-15 μmol/min で結晶成長を行った結果、石英るつぼ中壁面に多数の 1 mm 以上の六角柱状結晶が成長した。ロッキングカーブ測定から、この結晶は高結晶性であることを明らかにした。

第五章では、CRN 法による長時間 (2-8 h) の結晶成長とその評価について記述した。出発原料の 8 時間の連続供給によって、約 13 μmol/min の速度で発生した Ga₂O ガスを 1180 °C で NH₃ 窒化すると、最大 2.3 X 0.9 X 0.9 mm³ の六角柱状結晶を石英ガラス坩堝中で得ることができ、成長速度は最大約 0.3 mm/h と見積もられた。X 線回折の結果、この結晶はウルツ型構造 (a=0.3189(1)nm, c=0.5184(1) nm) であり、高結晶性 (ロッキングカーブピークの半値幅:約 30 arcsec) であった。SIMS 分析の結果、結晶中には高濃度の酸素 (10²⁰-10²¹ atoms/cm³) が含まれ、主に窒素位置を置換していることが示唆された。CL 測定の結果、バンドギャップが最大 120 meV 高エネルギー側にシフトし、このシフトは第一原理計算結果に基づき、高濃度の酸素が電子構造に影響を与えるためと推察した。

第六章では、CRN 法を利用した GaN 微結晶への Ge ドープと CL 特性について記述した。Ga₂O₃ と GeO₂ の同時炭素熱還元によって生じた Ga₂O と GeO ガスを NH₃ によって 1000-1180 °C で同時窒化することで、1-10 μm の Ge ドープした GaN 微結晶を石英ガラス基板上に作製した。ドープしていない GaN 結晶で観察された欠陥由来の青色発光が、Ge ドープによって非常に弱くなることが分かった。さらに、GeO ガス供給量を増すにつれバンドギャップ付近の発光が 3.42 eV へとシフトすることを見出した。

第七章は本論文の総括である。

これを要するに、著者は、CRN 法によるミリメートルサイズの GaN バルク結晶育成技術及び GaN 結晶への Ge イオンドーピング法を確立し、得られた GaN バルク結晶が、高結晶性で高濃度の酸素を含み、バンドギャップ付近で高発光を示すことを明らかにし、さらに、この CRN 法が他の方法と比較すると高い結晶育成速度であることを示した。これらの成果は、高結晶性 GaN バルク結晶の工業的育成法と GaN 結晶へのイオンドーピング技術に対して貢献するところ大なるものがある。よって、著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。