

Na 蒸気を利用した Na フラックス法による GaN 単結晶の育成

山田高広*¹, 山根久典*¹

Crystal Growth of GaN by the Na Flux Method Using Na Vapor

BY TAKAHIRO YAMADA AND HISANORI YAMANE

GaN single crystals were grown by heating a Ga melt in Na vapor at 720-800°C and 5 MPa of N₂ for 8-200 h. The Ga melt absorbed Na from the vapor and formed a Na-Ga melt. Transparent prismatic GaN single crystals grew spontaneously from the wall of a boron nitride crucible in the melt. The size of the prismatic GaN single crystals obtained at 800°C was 1.0-3.0 mm long and 0.3-1.0 mm wide. Full-width at half maximum (FWHM) of the X-ray rocking curve measured for (10.0) reflection of prismatic crystals was 24 arcsec. Seeded growth of GaN single crystals was performed at 780°C and N₂ pressure of 5 MPa by the Na flux method with Na vapor. Transparent crystals were grown on prismatic GaN seed crystals in a Na-Ga melt with a low Na fraction, in which spontaneous nucleation of GaN was inhibited. The thickness of the crystals grown on the seeds by heating for 400 h was approximately 150 μm in the directions perpendicular to the prismatic and pyramidal planes, implying the growth rate of 0.4 μm/h at least.

(Received December 14, 2007)

Keywords: GaN, Crystal growth, seeded growth, Na flux method, Na vapor

1 緒言

サファイア基板上に作製した窒化ガリウム (GaN) の発光薄膜デバイスが実用化 [1] されて久しい。既に GaN 基板を用いた発光ダイオードや半導体レーザーは製品として世の中に広く流通している。これら GaN をベースとした高効率、高性能薄膜デバイスの開発は現在も盛んに進められており、その特性は GaN 薄膜作製技術の向上とともに高まっている。しかし、異種基板上にヘテロエピタキシャル成長させた GaN 薄膜デバイスには、異種基板との格子定数や熱膨張係数差に起因する欠陥・転位が数多く存在する。異種基板を使用することの宿命ともいえるこの欠陥や転位はデバイスの特性や寿命に悪影響を及ぼすため、現状の GaN デバイスの特性向上には限界があり、パワーデバイスなどの次世代高機能デバイス作製の大きな障害となっている。こうした中、それらを解決する理想的なホモエピタキシャル基板として、欠損や転位密度が極めて低い GaN 単結晶の使用が期待されている。そのため、現在も様々な合成手法で GaN バルク単結晶育成の研究が進められている [2]。

我々は、以前よりナトリウム (Na) をフラックスに用いた GaN 単結晶の育成法を研究してきた [3,4]。この方法では、予め Na と Ga を混合した Na-Ga 融液を高圧窒素 (N₂) 雰囲気中で加熱することで融液中から GaN 単結晶が生成する (Na-Ga 混合融液法)。この Na-Ga 混合融液法は GaN 基板の液相エピタキシー (LPE) 成長に応用され、サファイア基板の上に中間層を設けて作製された GaN 膜を基板とし、その上に大面積で高品質な GaN 結晶が育成可能である事が、昨年、大阪大学のグループより報告された [5]。

我々は、最近、N₂ 雰囲気中 Na 蒸気下で Ga 融液を加熱することで、Ga 融液が気相から Na を取り込んで Na-Ga 融液を形成し、この融液より単結晶が生成する手法 [6-8] (Na 蒸気利用法) を見出した。この手法で得られた結晶は、従来の Na-Ga 融液法のそれとは異なり、結晶育成開始の初期から無色透明な結晶が成長する。本稿では、この Na 蒸気利用法による GaN 単結晶成長に関する最近の一連の研究結果を紹介する。

*¹ 東北大学多元物質科学研究所

2 結晶作製方法

高純度アルゴン (Ar) ガス雰囲気 (O_2, H_2O 濃度 < 1 ppm) のグローブボックス内で、金属 Ga を入れた焼結 BN ルツボと金属 Na を入れた BN ルツボを上下に重ね、ステンレススチール製の高压容器内に配置した。反応容器の模式図を Fig. 1 に示す。その後、この容器を窒素ガス (N_2) ラインに繋ぎ、所定の温度で容器内の N_2 圧が所定の圧力となるように、 N_2 (純度 99.999%) を容器内に導入した。Na を入れた下部ルツボの底面下に熱電対を配置し、この熱電対で測定した温度を反応温度とした。ルツボをヒーターで $720-800^\circ C$ に加熱し、加熱中は N_2 圧を 5 MPa に保った。8-400 h の各加熱時間後、ヒーターへの通電を停止し、反応容器を室温まで徐冷した。

種結晶成長の実験では、Na フラックス法で合成した透明柱状 GaN 単結晶を種結晶として使用し、それらは上部ルツボ内底に開けた穴に差し込んで固定した。

得られた試料からアルコールで Na を、王水で Na-Ga 金属間化合物を溶解除去し、GaN 単結晶のみを取り出した。

得られた単結晶はウルツ鉱型の GaN であることを粉末 XRD 法で確認した。原料の Ga の重量および、生成物とそこから取り出した GaN 単結晶の重量から、GaN の収率と固化した Na-Ga 融液の Na 分率 ($r_{Na} = Na / (Na + Ga)$) を求めた。得られた GaN 単結晶は光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡で形態を観察し、X 線ロックアップカーブ測定を行ない、回折ピークの半値幅から結晶性を評価した。

3 自発核発生による GaN 柱状結晶の育成

3.1 GaN 収率の Ga 量依存性

上部ルツボに投入した Ga 量に対する GaN の収率の変化を Fig.2 に示す。 N_2 ガス圧力 5 MPa, $720^\circ C$ で 200 h 加熱して得られた GaN の収率は、Ga 量の増加とともに約 75% から 11% まで低下した。Ga が 0.15 g では底面の厚みが約 0.4 mm, 外側の厚みが約 1 mm の椀状の GaN 結晶集合体がルツボ底面上に得られ、その結晶集合体の内側と外皮表面には少量の Na および Na-Ga 金属間化合物が観察された。Ga が 0.45 g では、反応生成物の約 75% が Na-Ga 金属間化合物であった。ルツボ底面上では、中央部に直径 50-100 μm , 長さ約 0.3-0.8 mm の六角柱状の単結晶が数多く観察された。また、生成物の気液界面に近い領域には、ミリオーダーの大きさの骸晶状 GaN 単結晶が成長していた。Ga が 0.75 g になると、生成物のほとんどは Na-Ga 金属間化合物で構成され、融液とルツボ底との界面

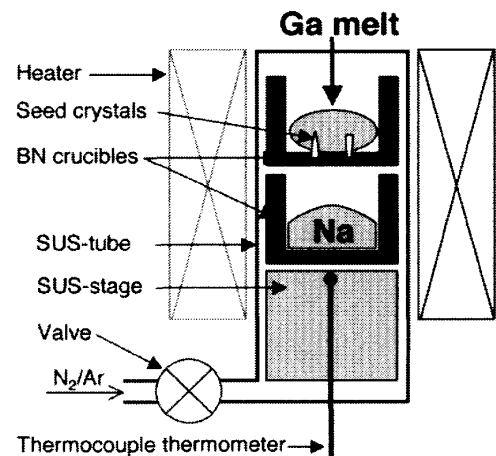


Fig.1 Schematic drawing of the apparatus for GaN single crystal growth by the Na flux method using a Na vapor. Ga and Na were separately charged in the upper and lower BN crucibles. Seed crystals were stuck on the bottom wall of the upper crucible [6].

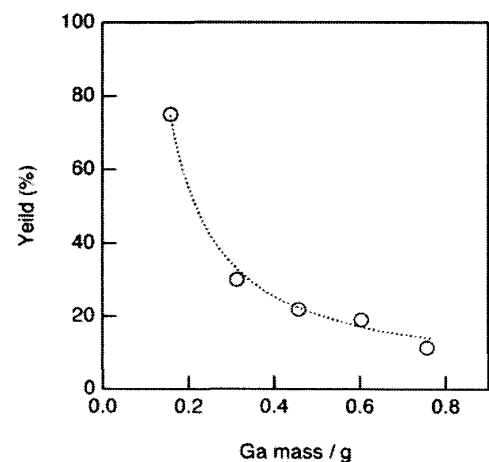


Fig.2 Yields of GaN prepared at $720^\circ C$ and 5 MPa of N_2 for 200 h versus Ga mass loaded in the BN crucible [6].

およびルツボ底の気液界面に近い融液縁辺部に、直径 10-50 μm 、長さ 100-150 μm の柱状 GaN 結晶で構成された厚みが約 250 μm の結晶集合体が少量生成した。

3.2 GaN 収率の温度依存性

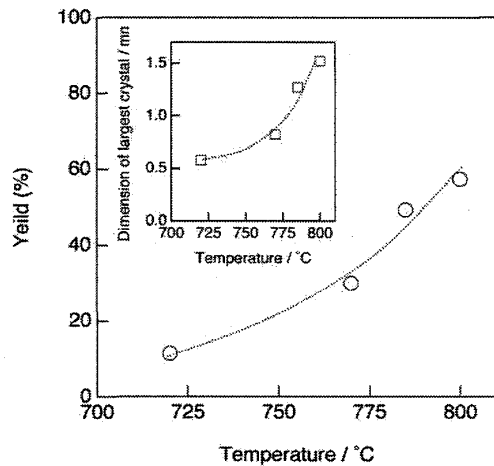


Fig.3 Yields of GaN prepared at 5 MPa of N_2 for 200 h with 0.75 g of Ga versus heating temperature. The inset presents the temperature dependence of the dimension of largest GaN crystal [6].

加熱温度に対する GaN の収率の変化を Fig.3 に示す。Ga 0.75 g を Na 蒸気の下、5 MPa の N_2 ガス雰囲気中で 200 h 加熱した場合、720°C での収率は 11% だが、加熱温度の上昇とともにその収率は増加し、800°C では 57% となった。収率増加の原因として、温度上昇に伴う結晶成長速度の増大が挙げられる。また、Ga に Na を蒸気で供給する本手法では、温度上昇に伴う Na 蒸気圧の上昇も Na-Ga 融液の形成時間に影響すると考えられる。

得られる結晶の大きさも、加熱温度とともに増大し (Fig.3 inset), 800°C で合成された試料では、長さが 0.5-1.5 mm の無色透明で柱状の GaN 単結晶が数多く観察された。これらの柱状結晶の光学顕微鏡写真および走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を Fig.4 に示す。柱状結晶の柱面は 10.0 面 (m 面) であり、この面の X 線回折ピークのロックンキングカーブ半価幅の値は 24 arcsec であった。この値は超高温高压溶液法で作製されたほぼ無欠陥の板状結晶の 00.2 や 22.0 回折で測定された半価幅 18-24 arcsec [9] に

匹敵する。さらに、試料中には 3 mm を超える長さの単結晶も観察されたが、その多くは包有物が入った骸晶状結晶であった (Fig.4(b)). 本結晶作製法で得られる試料の特徴は、反応初期の段階で BN ルツボ壁面に生成する GaN 単結晶が透明であることである。ルツボ界面に成長した GaN の微結晶集合体は、容易に BN ルツボ界面からはがすことができた。Na-Ga 融液を出発原料組成とした従来の Na-Ga 混合融液法では、初期に黒色微結晶は生成してルツボ壁面上に強く付着し、その後に透明な結晶が生成することと対照的であった [4].

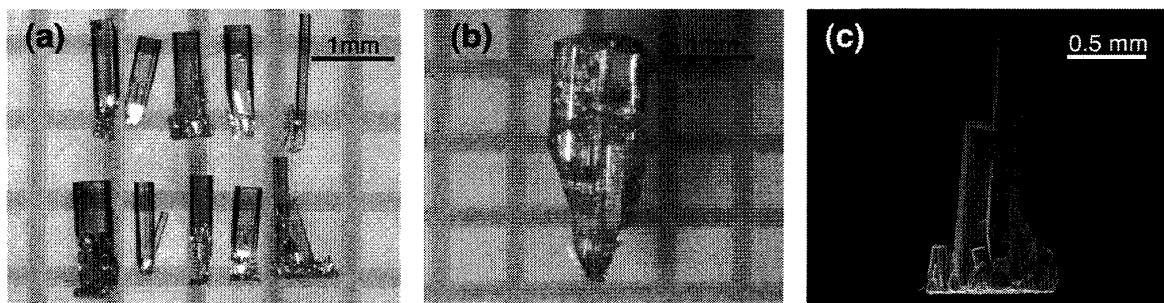


Fig.4 The micrograph images of transparent prismatic crystals (a) and a hopper crystal (b) prepared at 800°C and 5 MPa of N_2 for 200 h with 0.75 g of Ga. The SEM image of the transparent prismatic crystals (c) [6, 7].

3.3 結晶成長過程と融液組成の時間変化

Ga 量 0.75 g, 加熱温度 800°C, N₂ ガス圧力 5 MPa において, 各加熱時間で得られた GaN の収率と GaN を除いた反応生成物 (Na-Ga 融液の固化したもの) 中の Na のモル分率 (r_{Na}) を Fig.5 に示す. また, 各反応時間における試料断面の模式図を Fig.6 に示す.

原料の Ga 融液は Na 蒸気から Na を取り入れ, 加熱開始後 8 h では r_{Na} が約 0.17 の Na-Ga 融液を形成した. この r_{Na} は時間と共に増加した (Fig. 5). 加熱時間が 75 h 以上になると, 融液中で GaN の生成が続いているにもかかわらず, r_{Na} は 0.4-0.45 の一定値になった. 融液の組成比が一定値に保たれているこの状態は, Na-Ga 融液が存在する上部ルツボ付近を満たす Na 蒸気分圧と r_{Na} が約 0.40-0.45 の Na-Ga 融液の Na 蒸気圧が等しい状態であることが考えられる. ちなみに本実験に用いた高压容器内の温度勾配は, Na-Ga 融液のある上部ルツボの温度の方が Na のある下部ルツボより若干高温であると予想される. Na-Ga 融液中では GaN の生成により過剰になった融液中の Na が Na-Ga 融液から蒸気相に戻っていると考えられる. これらのことより, 75 h 以降の結晶成長は, ほぼ一定の融液組成条件下で継続されたことが分かる.

GaN の収率は, 加熱開始後 50 h までは 2% 以下と非常に少ないが, 75 h で急激に増加し, それ以降は加熱時間に比例したほぼ一定の増加が見られた. r_{Na} が低い Na-Ga 融液では GaN の生成速度が著しく遅くなることが従来の Na-Ga 混合融液法で指摘されている [10]. 本実験で加熱開始後 50 h まで GaN がほとんど生成しないのは, この期間の Na-Ga 融液の r_{Na} が低いことが原因しているものと考えられる.

本実験では, 結果の再現性とばらつきを確認するために, 25, 100, 200 h 加熱した実験を 2 度行なった. 200 h 加熱実験の結果には, 25, 100 h の実験では観察されなかった大きな相違が認められた. 200 h 後の r_{Na} は 0.45 と 0.86 と大きく異なり, 収率はそれぞれ 56, 96% であった. 後者の値は, r_{Na} が 0.40-0.45 の定常状態であった Na-Ga 融液を出入りする Na 量のバランスがなんらかの理由で崩れ, r_{Na} の値と GaN の生成量が急激に増加したことが予想される. 原料の Ga 融液は加熱直後より時間とともに Na を融液内に取り入れて Na-Ga 融液を形成するため, 融液量は時間とともに一旦増加するが, さらに時間が経過すると Na-Ga 融液中から GaN が生成するために融液量は減少に転じる (Fig.6). 200 h の 2 度目の合成実験後に得られた生成物中では, 固化した Na-Ga 融液量は, より短い加熱時間の生成物のそれと比較して著しく少なかった. 少量の融液では, 融液中の GaN 結晶と気相 (N₂) との距離が近く, 気相からの窒素の取り込みがより容易に起こり, GaN 結晶の生成が促進された可能性がある. GaN 生成速度の増加は融液中の Na 量 (r_{Na}) の増加をもたらし, r_{Na} の増加は GaN の生成速度を促進する [10].

いずれにせよ 200 h の結果は, 本合成手法での結晶生成プロセスの特徴である Na-Ga 融液の Na 比 r_{Na} が一定である状態は融液が存在する限り継続するのではなく, 結晶育成終盤の融液中の Ga 量が減少した状態において, 突発的に r_{Na} 値と結晶生成速度が急激に増加する状態に移行することを示している. 出発原料の Ga 融液量が多ければ, r_{Na} が変化しない時間は長くなると予想される. このことは, 3.1. 章で述べた GaN の収率が出発原料の Ga 量が少ない程増加する結果に対応している.

さらに前章で, Na-Ga 混合融液法と Na 蒸気利用法で生成する GaN 結晶の大きな違いとして, 結晶

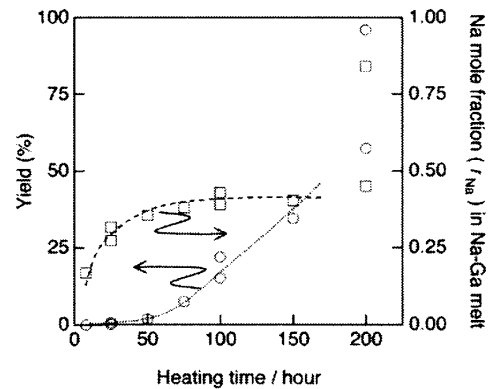


Fig.5 Yield of GaN in the sample prepared at 800°C and 5 MP of N₂ with 0.75 g of Ga (left vertical axis, open circle) and the Na mole fraction (r_{Na}) in the Na-Ga melt (right vertical axis, open square) versus heating time.

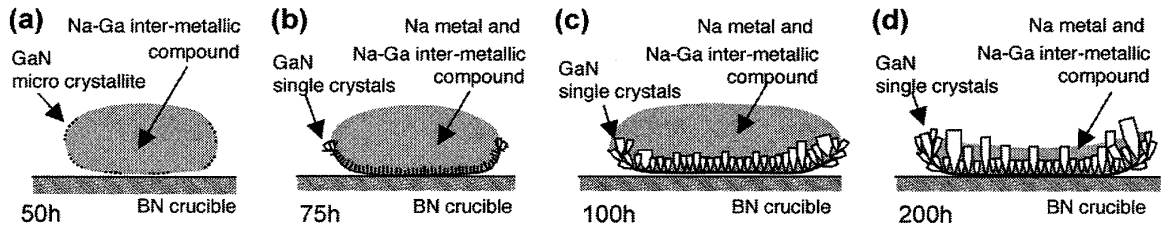


Fig. 6 Schematic illustration of cross-sections of the products prepared by heating for 50 h (a), 75 h (b), 100 h (c), and 200 h (d) at 800°C and 5 MPa of N_2 with 0.75 g of Ga and Na vapor [7].

生成初期にルツボ壁面上に析出する結晶が前者の場合は黒色で、後者では無色透明であることを挙げたが、その原因として融液中の Na 分率 (r_{Na}) の時間変化が考えられる。前者では加熱直後に Na-Ga 融液から結晶が生成し、窒素不足もしくは Ga 過剰の黒色結晶が最初に生成する [4] のに対し、後者の Na 蒸気利用法では、Ga 融液が時間ともに Na 蒸気とおそらくは窒素を融液中に取り込み、十分な窒素が溶存する Na-Ga 融液から結晶成長が始まることで透明高品質結晶が生成したと考えられる。

3.4 GaN 柱状結晶への種結晶成長

Na 蒸気利用法では透明結晶が結晶育成初期から析出することから、種結晶上への透明高品質結晶の成長を期待し、同手法を用いた種結晶成長を試みた。種結晶には Na フラックス法で合成した透明柱状結晶を用い、これを上部 BN ルツボ底部に開けた穴に差し込んで固定した (Fig.1)。上部ルツボと下部ルツボにはそれぞれ Ga 1 g と Na 2 g を入れ、780°C において N_2 ガス圧力 5.0 MPa で 250 h 加熱した。加熱後、種結晶を入れた上部ルツボで得られ生成物のほとんどは自発核発生した GaN 結晶であり、その収率はほぼ 100% であった。加熱後も下部ルツボには Na が残存していたことから、加熱中は容器内の Na の蒸気圧はほぼ一定であったと考えられる。

Fig. 7 に加熱後の上部ルツボ内で成長した GaN 種結晶の光学顕微鏡写真を示す。ルツボ底面の穴に埋まっていた部分にあ

る種結晶の下部先端に変化は観察されなかった。一方、種結晶の融液に露出していた部分は横手方向の幅が約 500 μ m から 1 mm 以上に増加した。結晶成長速度が加熱時間中一定であると仮定したときの結晶柱面に垂直方向の結晶成長速度は約 1.0 μ m/h と見積もられた。ただし、種結晶成長が確認された部分はルツボ底面から高さ約 500 μ m の領域で、それよりも上部では、自発核発生した GaN 結晶が種結晶に付着している様子が観察された。これらのことは、加熱中に結晶生成条件が、種結晶成長が可能な条件から自発多核発生が起きやすい条件へと変化したことを示唆している。

次に、Ga 2g, Na 1g をそれぞれのルツボに入れ、 N_2 ガス圧力 5 MPa において加熱温度 780°C で 400 h 加熱した種結晶育成実験を行なった。上部ルツボで得られた生成物はほとんどが Na-Ga 金属間化合物であり、その金属間化合物を覆うように生成物の表面の一部に GaN 微結晶が生成していた。生成した GaN と Na-Ga 金属間化合物の重量から求めた GaN の収率は約 7 mol% であり、固化した Na-Ga 金属間化合物中の Na 比 (r_{Na}) は 0.15 であった。加熱後、下部ルツボには Na が残存しておらず、圧力容器内を満たしていた Na の蒸気圧は加熱途中で Na-Ga 融液の 780°C における Na の蒸気圧まで減少したことが推測される。

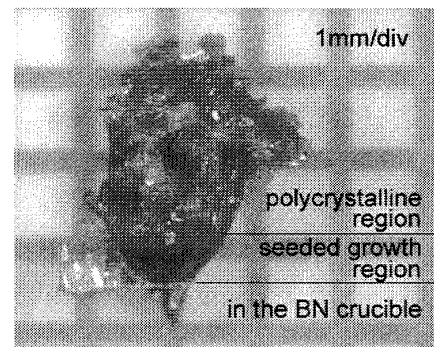


Fig. 7 Optical micrograph of GaN crystals grown on a GaN seed at 740°C and 5 MPa of N_2 for 250 h with Ga of 1g.

ルツボ底に固定した GaN 種結晶と加熱後のその結晶の光学顕微鏡写真を Fig.8(a), (b) に示した. 種結晶とその上に成長した結晶は, 主な反応生成物である Na-Ga 金属間化合物を酸で溶解除去した後に, ルツボ底に固定されたままの状態を取り出された. 種結晶のルツボ内に埋まっていた部分には変化はなく, 融液に露出していた部分に結晶が成長した. 若干褐色を帯びて入るものの, 種結晶の内包物が透けて見えるほど透明であった. 成長した結晶の SEM 像には平坦な結晶成長面が観察されたものの, ルツボ底面付近で成長した結晶部分には, いくつかの三角形のエッチピットが観察された (Fig.8(c)).

GaN 種結晶の横手方向の長さは $270\mu\text{m}$ から $530\mu\text{m}$ に増加した. 加熱の間, 一様な速度で結晶成長が持続していたと仮定して見積もられた結晶成長速度は $0.4\mu\text{m}/\text{h}$ であった. この結晶の柱面に対して 10.0 の X 線回折ピークのロッキングカーブ半値幅を測定したところ, その値は 360 arcsec で, 種結晶で測定した値 24 arcsec よりも増加した. この値は, 十分な結晶性を保った種結晶成長が起こらなかった以外に, プリズム面が 10.0 (m) 面から外れていることも影響している可能性がある.

本実験では 2 つの異なる条件で種結晶への結晶成長を試みた. その結果, 種結晶成長が一部観察されたものの自発核発生した GaN 結晶が多量に種結晶に付着した事例と, 種結晶の形状を保ち, 着色はしているものの透明な結晶が成長した事例が観察された. 2 つの条件の最も大きな違いは, 上部ルツボに入れた金属 Ga 量と下部ルツボに投入した Na 蒸気源である金属 Na の量である. 前者では, 高い Na 蒸気圧下で, 少量の Ga が Na 蒸気を取り入れて形成した Na-Ga 融液中で結晶が育成され, 後者は前者の 2 倍量の Ga 融液から形成された Na-Ga 融液中で結晶が育成し, その融液付近の Na 蒸気圧は加熱途中で著しく減少したものと考えられる.

これまでの章で明らかになったように, Na 蒸気利用法では Na-Ga 融液の r_{Na} が生成する結晶やその形態, 結晶成長速度に大きな影響を及ぼす. 前者では加熱中に Na-Ga 融液の r_{Na} が急激に増加し, 種結晶成長する条件から自発核発生が起きやすい条件へと変化したことが, 後者では加熱途中で Na 蒸気圧が減少したことで, Na-Ga 融液の r_{Na} の増加が抑えられ, 種結晶成長条件が加熱終了時まで持続したことが推測される. 後者の場合, 加熱終了時の Na-Ga 融液の r_{Na} は 0.16 と小さく, 結晶成長速度が前者と比較して小さいのはそのためだと考えられる.

Na 蒸気利用法による GaN 結晶育成では, 結晶育成パラメータである Na-Ga 融液組成 (r_{Na}) を Na の蒸気圧を用いて制御することが, 良質な結晶を持続的に成長させるために必要で, 今後の重要な課題であると考えられる. 従来の Na-Ga 混合融液法では, 育成ルツボのスケールを大きくすることで, 育成結晶サイズは大きくなる [4] ことが報告されている. また最近では, 気相法で合成された GaN 基板上に液相エピタキシー (LPE) 成長を行なう研究が活発に行われている [5]. 今後, 本稿で紹介した Na 蒸気利用法も Na-Ga 混合融液法と同様, GaN 結晶育成技術としての応用利用が期待される.

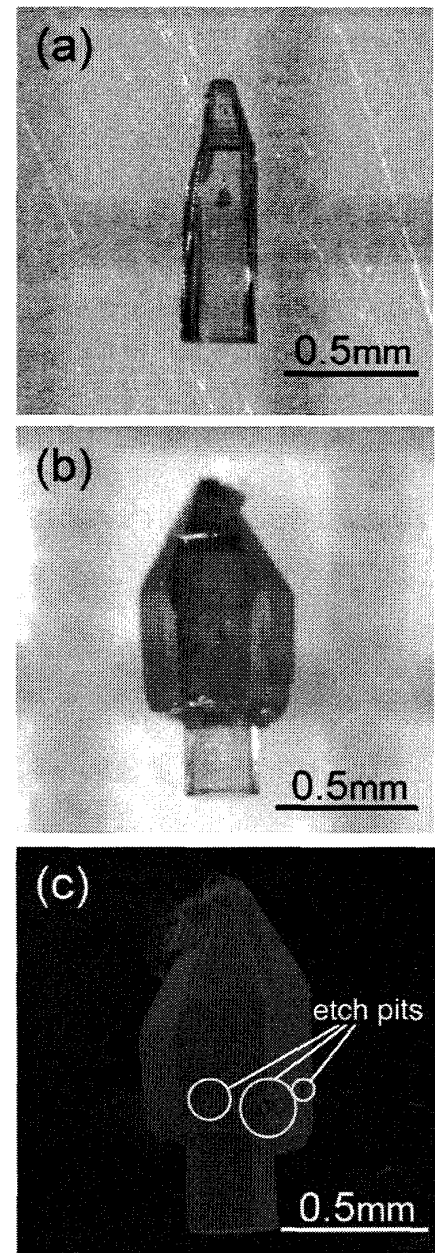


Fig.8 Optical micrograph of the seed crystal (a) and the optical micrograph (b) and SEM image (c) of GaN which grew on the seed crystal at 780°C and 5 MPa of N_2 for 400 h with Ga of 2 g [8].

4 まとめ

Ga 融液が Na 蒸気から Na を取り込み Na-Ga 混合融液になることを利用した新しい Na フラックス法 (Na 蒸気利用法) を開発し, GaN のバルク単結晶育成を行った. GaN の収率は Ga 量が少ないほど, また合成温度が高いほど, 高くなる傾向があった. 得られた結晶の中には, 長さ 1 mm を超える透明六角柱状結晶が多く観察された. その柱面について測定された 10.0 反射の X 線ロックンングカーブの半値幅は 24 arcsec で, 本手法で生成した結晶が非常に高い結晶性を有することを明らかにした. Na-Ga 融液中の Na / (Na+Ga) モル分率 (r_{Na}) は, 融液加熱時間とともに 0 より徐々に増加し, 0.4-0.45 で一定の値となった. この組成が一定の融液中で結晶成長が進むプロセスを明らかにした. 結晶育成初期の段階で BN ルツボ壁面上に晶析する GaN 単結晶は透明で, 初期に黒い結晶が晶析する Na-Ga 混合融液法とは大きく異なっていた. Na 蒸気利用法では, 結晶生成の初期段階から透明な高品質結晶が生成するのに十分な窒素が融液中に溶存していたことが考えられる. この Na 蒸気利用法を種結晶成長に応用し, 種結晶上に透明結晶を成長させることにも成功した.

謝辞

本研究の一部は, 科学技術振興調整費マッチングファンドの支援を受けて行われた. また結晶の X 線ロックンングカーブ測定は株式会社リコーの皿山正二氏・岩田浩和氏の協力を得て行われた.

文献

- [1] Nakamura, S.; Senoh, M.; Iwasa, N.; Nagahama, S.: Jpn. J. Appl. Phys., **34** L797 (1995).
- [2] Denis, A.; Goglio, G.; Demazeau, G.: Mater. Sci. Eng., **R50** 167 (2006).
- [3] Yamane, H.; Shimada, M.; Clarke, S.J.; DiSalvo, F.J.: Chem. Mater. B, **9** 413 (1997).
- [4] Yamane, H.; Aoki, M.; Yamada, T.; Shimada, M.; Goto, H.; Makino, H.; Yao, T.; Sarayama, S.; Iwata, H.; DiSalvo, F.J.: Jpn. J. Appl. Phys., **44** 3157 (2005).
- [5] Kawamura, F.; Umeda, H.; Morishita, M.; Kawahara, M.; Yoshimura, M.; Mori, Y.; Sasaki, T.; Kitaoka, Y.: Jpn. J. Appl. Phys., **45** L1136 (2006).
- [6] Yamada, T.; Yamane, H.; Iwata, H.; Sarayama, S.: J. Cryst. Growth, **281** 242 (2005).
- [7] Yamada, T.; Yamane, H.; Iwata, H.; Sarayama, S.: J. Cryst. Growth, **286** 494 (2006).
- [8] Yamada, T.; Yamane, H.: Jpn. J. Appl. Phys., **45** L898 (2006).
- [9] Porowski, S.: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., **4S1** G1.3 (1999).
- [10] Yamane, H.; Kinno, D.; Shimada, M.; Sekiguchi, T.; DiSalvo, F.J.: J. Mater. Sci., **35** 801 (2000).
- [11] Iwata, H.; Sarayama, S.: Ricoh Technical Report, **30** 9 (2004).