

	おおしま ゆういち
氏 名	大 島 祐一
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成19年3月14日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最 終 学 歴	平成11年3月 東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻博士課程前期課程修了
学 位 論 文 題 目	ポイド形成剥離法による GaN 自立基板の作製に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 八百隆文 東北大学教授 松岡隆志 東北大学教授 山根久典 東北大学助教授 曹 明煥

論 文 内 容 要 旨

独自のポイド形成剥離 (Void-Assisted Separation, VAS) 法を用いた、GaN 自立基板の作製に関する研究についてまとめた。VAS 法では、HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy)法による厚膜 GaN の成長過程において、厚膜 GaN と下地基板 (サファイア) との界面に微細なポイドを多数生じさせ、剥離犠牲層とする。ポイド量によって剥離犠牲層の強度を適切に制御すれば、小さな熱応力で下地基板を自然剥離することができる。この方法によって、直径 2 インチ以上の大面積を有する GaN 自立基板を、極めて高い再現性で作製することに成功した。図 1 に、得られた GaN 基板の外観写真を示す。世界最大の 3.2 インチの大面積 GaN 基板の剥離にも成功し、VAS 法の優れた剥離能力を実証した。また、VAS 法では、下地基板表面に熱凝集現象を利用して TiN ナノマスクを自己形成させる。これによる選択横方向成長 (Epitaxial Lateral Overgrowth, ELO) と、成長初期の微結晶形成密度の制御によって世界トップレベルの低転位密度を達成した。

VAS 法のようなアプローチでの GaN 自立基板の作製技術は過去に例が無い。極めて独創的な技術であるのと同時に、そのプロセスは簡便で、量産にも適している。実際、VAS 法による GaN 自立基板が既に製品化されている。以下、本論分の各章の概要を記す。

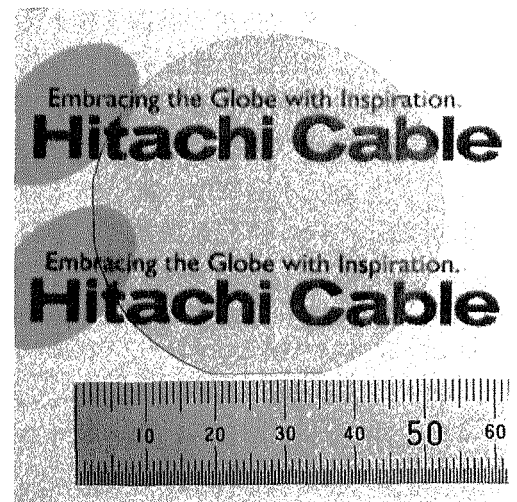


図 1. GaN 自立基板の外観

第 1 章

本研究の背景と目的について述べた。第一に、GaN 系デバイスの現状と将来について概観した。第二に、GaN のバルク成長の困難性について述べた。第三に、GaN のヘテロエピタキシャル成長に伴う問題を指摘し、GaN 自立基板の必要性を明確にした。第四に、従来の GaN の高品質化技術と自立基板作製技術を概観し、下地基板除去過程におけるクラックの発生の問題と、転位密度の低減が不

十分であるという問題点を指摘した。最後に、本研究の目的を定めた。

第2章

VAS法の構想について述べた。第一に、ポイドによる剥離と自己形成ナノマスクによる高品質化の基礎概念を述べた。第二に、その実現手段として、GaNのHVPE成長に「ポイド形成基板」を用いることを提案した。図2にポイド形成基板の模式図を示す。第三に、ポイド形成基板作製のための具体的なプロセスに関して考察を加えた。下地GaN層へのポイド形成は、 H_2 気流中熱処理によるエッチングで行うことを提案した。これによって、金属Gaを表面に残留させずにエッチングを行うことができる。また、ナノマスクの自己形成には、多結晶薄膜の熱凝集現象を利用することを考案した。ナノマスクの材料としては、プロセスの簡便性、窒化物半導体との相性、および物理的・化学的安定性の観点からTiNが最適と判断した。また、制御性良く熱凝集を起こすための最適なTi膜厚や熱処理方法について理論的・実験的な側面から検討を加え、最適条件を導出した。

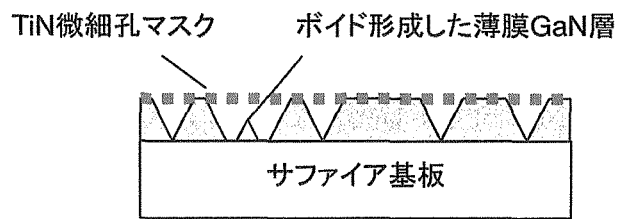


図2 ポイド形成基板の断面模式図

第3章

ポイド形成基板作製の実際と、関連するメカニズムの検証について述べた。第一に、構想に従ってポイド形成基板の作製プロセスを実施し、構想どおりに実現可能であることを確認した。第二に、ポイド形成基板に関連するメカニズムの検証を行った。下地GaN層へのポイド形成量は、熱処理時の H_2 分圧とともに増大し、 H_2 を用いない場合にはGaドロップレットが残留した。これらの事実は、下地基板へのポイド形成が、 H_2 によるGaNの分解と、生じたGaの H_2 による除去によって起こっていることを支持している。また、ポイド形成密度は下地GaN層の転位密度と概ね一致することを確認し、転位部分の優先的なエッチングによるポイド形成の機構を裏付けた。また、熱処理前後でTi原子数が保存されていることを膜体積の比較によって検証し、ナノマスク形成機構が熱凝集であることを確認した。さらに、Ti薄膜の窒化の進行に伴って熱凝集が大きく促進されることを見出し、窒化による表面エネルギー制御によって熱凝集を制御する構想の実現を裏付けた。

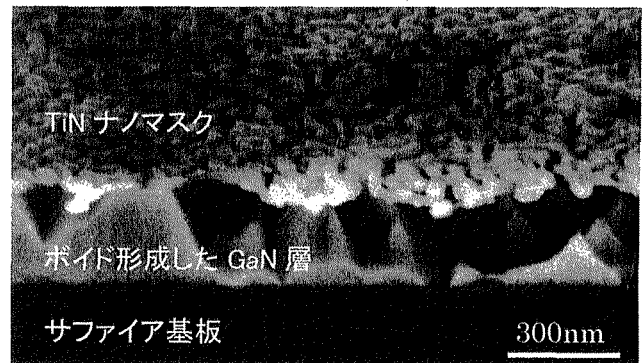


図3 ポイド形成基板の断面SEM像(鳥瞰図)

第4章

ポイド形成基板上へのGaNのHVPE成長過程、および基板剥離の機構と制御について述べた。第一に、ポイド形成基板を用いたGaNのHVPE成長と基板剥離の過程を明らかにした。GaNは下地GaN層を種結晶として成長を開始した。ナノマスク自体にGaNが核発生することはなかった。すなわち、TiNナノマスクがGaNの成長に対して十分な選択性をもつことを確認した。GaNはナノマスク開口を通過して表面に3次元微結晶を多数形成し、それらの微結晶が互いに結合することによって平坦な表面を形成することを明らかにした。また、ナノマスク開口部におけるGaN微結晶形

成の可否について、自由エネルギーの観点で考察し、GaN 微結晶の形成密度が過飽和度によって制御できる理由を説明した。すなわち、ナノマスクの開口が従来のマスクに比べてはるかに小さいので、微結晶の形成は表面エネルギー不利の影響を強く受ける。小さな開口ほど、微結晶形成に大きな過飽和度を必要とする。加えて、ナノマスクが自己形成であるために、開口径はある程度のゆらぎをもつ。そのため、微結晶形成に寄与できる開口の数が過飽和度によって変化する。この現象は、従来の ELO では起こりえない現象であり、自己形成ナノマスクを用いる VAS 法の大きな特徴である。第二に、基板剥離の機構と制御方法について述べた。ポイド形成基板上に成長した GaN 中には、ナノマスク直上に新たなポイド（上部ポイド）が形成されることを確認した。上部ポイドは、ナノマスク下部に残留したポイド（下部ポイド）と対になっていた。また、上部ポイドは GaN 微結晶の端に開口を持たず、微結晶内部に形成されていた。すなわち、下部ポイドの閉じ込めによって微結晶の N 極性面を分解させ、後天的に上部ポイドを形成させる構想の実現を裏付けていた。さらに、HVPE 成長のキャリアガス組成によって GaN 微結晶の横方向成長を制御し、界面のポイド量を制御することに成功した。適切なポイド量にすることにより、2 インチを大きく超えるサイズの GaN 厚膜を、クラックを生じることなく、高い再現性で剥離することに成功した。剥離界面の観察結果から、剥離は狙い通り上部ポイドを境に起こったことを確認した。

第 5 章

VAS 法によって得られた GaN 自立基板の諸特性、および高品質化の機構について述べた。第一に、転位密度が $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 程度と、従来の ELO と比較して非常に小さいことと、転位の分布が均一であることを確認した。X 線ロッキングカーブ (X-ray rocking curve, XRC) の半値幅も非常に狭く、低転位密度であることを裏付けていた。第二に、低転位化の機構を調査した。成長初期過程試料の XRC 測定と、GaN 自立基板断面のラマン散乱測定とから、成長初期の 3 次元成長過程で顕著な結晶性の向上が起きていることを明らかにした。TEM 観察により、3 次元成長過程のファセット面による転位の屈曲や、マスクによる伝播遮断が起きていることを確認した。すなわち、

VAS 法においても、基本的には従来の ELO と同様の原理で低転位が起きている。しかし、従来の ELO とは異なり、微結晶の会合部での明瞭な転位発生は観察されなかった。これが、従来の ELO よりも小さな転位密度が得られた理由のひとつと考えられる。ポイド形成基板上の成長初期過程試料では、従来の ELO 試料で見られるような (0002) XRC のピーク分離が観察されなかった。この結果は、GaN 微結晶の横方向成長部とナノマスクとの接触面積が少なく、それらの間のストレスによる結晶軸の傾きが抑制されていることを示唆している。第三に、VAS 法 GaN 自立基板の諸特性の測定を行った。主な結果をまとめて表 1 に示す。電気的特性は、ホール測定により、縦型デバイス用途に十分な低抵抗化が可能であることを確認した。また、電子移動度が従来の報告値に比べて大きいことを確認した。熱伝導率の測定はレーザフラッシュ法によって行い、世界トップレベルの高熱伝導率

表 1. VAS 法による GaN 自立基板の諸特性

特性	値
転位密度 [cm^{-2}]	1×10^6
キャリア濃度 [cm^{-3}]	1×10^{18}
キャリア移動度 [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]	441
抵抗率 [$\text{m}\Omega \text{cm}$]	18
質量密度 [cm^{-3}]	6.076
比熱 [$\text{Jg}^{-1} \text{K}^{-1}$]	4.22×10^{-1}
熱伝導率 [$\text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-1}$]	($c_{//}$) 2.0
	(c_{\perp}) 2.0
線膨張係数 [K^{-1}] (25-300°C)	($c_{//}$) 7.2×10^{-6}
	(c_{\perp}) 5.0×10^{-6}
屈折率 ($\lambda = 385 \text{ [nm]}$)	2.58
吸収係数 ($\lambda > 385 \text{ [nm]}$)	$< 1.4 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$

をもつことを確認した。しかも、従来の報告と異なり、高キャリア濃度領域でも熱伝導率の低下が非常に小さいことも明らかにした。高キャリア濃度と高熱伝導率を大型結晶で両立したことは、デバイス応用上非常に重要である。また、デバイス設計において、線膨張係数の信頼性の高いデータは欠かせない。線膨張係数を、試料の外形寸法の温度変化からはじめて直接測定した。さらに、デバイス応用に十分な、良好な形状特性をもつことを確認した。

従来手法との比較

VAS 法と従来の代表的な GaN 自立基板作製方法との比較を表 2 に示す。VAS 法の剥離原理は、ポイドによる自然剥離である。自然剥離なので、レーザ剥離等と異なり、剥離のための工程を特に設ける必要が無い。また、VAS 法ではポイドの密度の制御が可能のため、剥離の制御性、再現性が高い。3 インチを超える大型基板の剥離にも成功した。さらなる大径化への対応も容易と考えられる。一方、レーザ剥離は、クラックの抑制条件が極めて狭く、15x15 mm²以上のサイズの GaN 自立基板は殆ど得られていない。不安定基板を用いた自然剥離法では、2 インチクラスの結晶が得られることもあるが、剥離原理が不安定下地基板の腐食であるため、剥離の再現性はあまり高くないと考えられる。腐食による分解生成物による不純物汚染の問題もある。

また、VAS 法における転位密度の低減方法は、TiN ナノマスクを用いた ELO である。ナノマスクの形成工程は熱処理による自己形成である。フォトリソグラフィによる微細加工を必要とする従来の ELO に比べて、格段に簡便である。さらに、従来の ELO よりも高品質な結晶が得られた。マスクと成長初期微結晶との接触（ストレス）が少ないため、横方向成長部の結晶軸の傾きが抑制されている可能性がある。さらに、転位密度が均一である。そのため、デバイス作製において、使用箇所を選ぶ必要が無い。また、乱れの少ない、良好な劈開面が得られるという優れた特長がある。

表 2. VAS 法と従来法との比較

	VAS 法	K. Motoki <i>et al.</i> [1]	M. K. Kelly <i>et al.</i> [2]
剥離原理	ポイドによる自然剥離	不安定下地基板の腐食による自然剥離	レーザ剥離 (GaN の熱分解)
剥離工程	不要	不要	要
剥離再現性	高	中	低
基板サイズ [inch]	> φ3	φ2	0.6x0.6
不純物汚染	無	有	無
転位密度低減方法	TiN ナノマスクによる ELO	SiO ₂ マスクによる ELO	
マスク形成工程	熱処理による自己形成	フォトリソグラフィによる微細加工	
転位密度 [cm ⁻²]	1x10 ⁶	1x10 ⁵ - 1x10 ⁹	5x10 ⁶
転位密度の均一性	高	低	中

[1] K. Motoki, T. Okahisa, N. Matsumoto, M. Matsushima, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, T. Hirano, M. Nakayama, S. Nakahata, M. Ueno, D. Hara, Y. Kumagai, A. Koukitu and H. Seki: Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) L140.

[2] M. K. Kelly, O. Ambacher, R. Dimitrov, R. Handschuh and M. Stutzmann: Phys. Status Solidi (a) 159 (1997) R3.

論文審査結果の要旨

GaN 系窒化物半導体 (一般式 $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$) デバイスは、発光ダイオード等として、既に広く普及している。次世代光ディスク用レーザダイオードとしても徐々に市場に広がりつつある。超高輝度の固体白色光源や、RF パワーデバイスとしても有望である。これらのデバイスの実現および高性能化のためには、エピタキシャル膜の高品質化が必須である。GaN 自立基板の使用はそのための手段の本命であり、その登場が切望されてきた。本論文は、独自のボイド形成剥離法による GaN 自立基板の作製に関してまとめたものであり、以下の 6 章から構成されている。

第 1 章は総論であり、本研究の背景および目的を述べている。第一に、GaN 系デバイスの現状と将来を概観した。第二に、GaN の融液成長の困難性について述べた。第三に、GaN のヘテロエピタキシーに伴う諸問題を指摘した。第四に、GaN の従来の高品質化技術と自立基板作製技術を概観し、下地基板除去過程におけるクラック発生の問題と、転位密度の低減が不十分であるという問題点を指摘した。最後に、本研究の目的が述べられている。

第 2 章は 本研究独自のボイド形成剥離法の構想が述べられている。第一に、ボイドによる剥離と自己形成マスクによる高品質化の基礎概念が述べられている。第二に、その実現手段として、HVPE-GaN の窒素極性面の分解によるボイド形成と、多結晶薄膜の熱凝集を利用したマスクの自己形成のアイデア (ボイド形成基板の使用) が述べられている。第三に、具体的な工程に関して理論的・実験的な側面から検討を加えている。

第 3 章は、ボイド形成基板作製の実際と、関連するメカニズムの検証について述べている。第一に、構想に従ってボイド形成基板の作製プロセスを実行し、構想どおりに実現可能であることを確認した。第二に、ボイド形成基板に関連する機構の検証を行い、構想の実現を裏付けた。

第 4 章はボイド形成基板上への GaN の成長過程、および剥離の機構と制御について述べている。第一に、ボイド形成基板上の GaN の成長と、基板剥離の過程を明らかにした。第二に、基板剥離の機構と制御方法について述べている。ナノマスク直上の新たなボイド (上部ボイド) の形成を確認し、構想の実現を確認した。さらに、HVPE 成長時のキャリアガス組成による界面ボイド量の制御に成功した。これによって直径 3 インチを超える GaN 厚膜を、クラックを生じることなく、高い再現性で剥離することに成功した。

第 5 章は VAS 法によって得られた GaN 自立基板の諸特性、および高品質化の機構について述べている。第一に、転位密度が $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 程度と、従来の ELO と比較して小さく、均一性も高いことを確認した。第二に、マスクによる転位の伝播遮断や、ファセットによる屈曲による転位低減機構を TEM 観察により確認した。また、従来の ELO と異なり、微結晶会合部での明瞭な転位発生は認められなかった。これが良好な転位密度が得られた一因と考えられる。第三に、VAS 法 GaN 自立基板の諸特性の測定を行い、エピタキシャル成長用基板として優れた特性を有することを確認した。

第 6 章は総括であり、各章の成果をまとめている

以上、要するに本論文は、斬新なアプローチによって従来に無い大型で高品質な GaN 自立基板を実現したものである。産業界はもとより、応用物理学および結晶工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。