

図 12 各 Ga/Na 比で成長した GaN 結晶の写真と鳥瞰電子顕微鏡写真

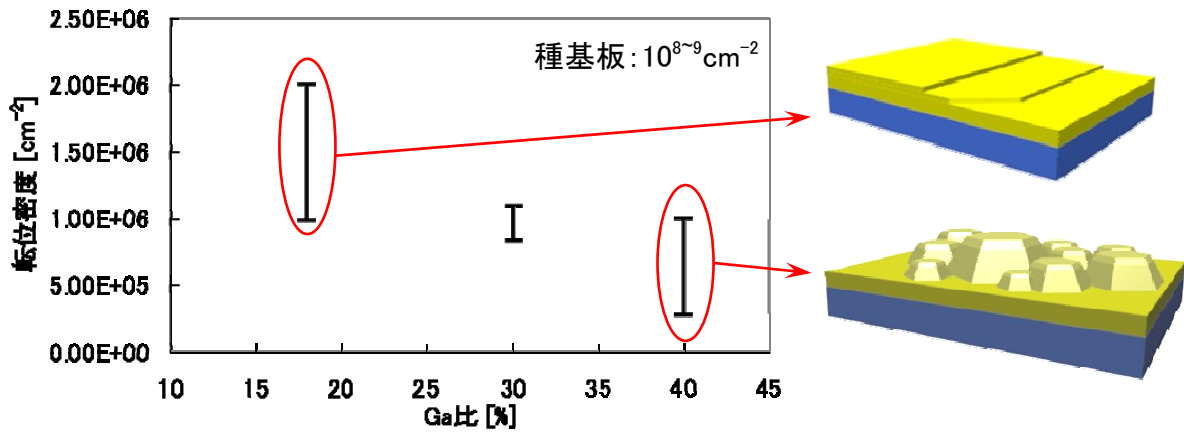


図 13 各 Ga/Na 比で成長した GaN 結晶の転位密度とモフォロジー

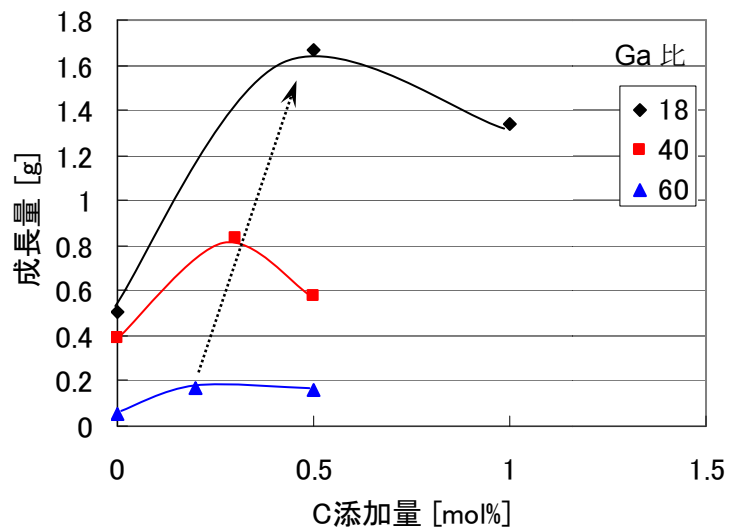


図 14 成長量の溶液組成・C 添加量依存性

図 14 は成長量(成長速度)の Ga 組成・C 添加量依存性である。成長量(成長速度)は、低 Ga 組成条件ほど増加することが明らかになった。

以上の結果より、前項で示した転位減少メカニズムにおける二段階成長は、Ga/Na 組成の時間変化により引き起こされると予測される。GaN の成長とともに溶液中の Ga が消費されるため、Ga/Na 組成は時間的に変化する。つまり、成長初期は Ga 組成が高いため(10-11)面が成長し、成長後期は Ga 組成が低下するため横方向成長が支配的になると考えられる。Na フラックス法での自発的な転位低減は以上のようなメカニズムで進行することが考えられる。

今後、低品質種基板上において、さらに転位密度が低いバルク GaN 単結晶成長を実現するためには、Ga 原料や Na の連続供給機構を導入し、転位が減少しやすい成長モード(高 Ga 組成)と高速成長が期待できる成長モード(低 Ga 組成)を人為的に制御することが必要である。また、今後、繰り返し成長などにより高品質種基板が作製されると、その場合は、転位減少よりも成長量(成長速度)の増大を優先する成長モードを維持することになると考えられる。

・育成圧力制御によるインクルージョン低減

インクルージョンの取り込み抑制に向けて育成条件(窒素圧力)と成長様式の相関を調べた。2 インチ以下の結晶成長では、攪拌を導入することでインクルージョンはほとんど取り込まれないことが明らかになっているが、本研究ではインクルージョンの取り込みに対する育成窒素圧力の影響を明確にするため、攪拌の無い小型育成炉を用いて調べた。

育成窒素圧力 2.7MPa~3.8MPa の各条件で成長した GaN 結晶のインクルージョン率を図 15 に示す。インクルージョン率は基板面積に対するインクルージョン混入領域の面積比率を表す。従来条件(>3.7MPa)では 40~60%の領域にインクルージョンが混入したが、育成窒素圧力の減少とともにインクルージョン率は低下し、2.7MPa の条件でインクルージョン率 5%以下を達成した。

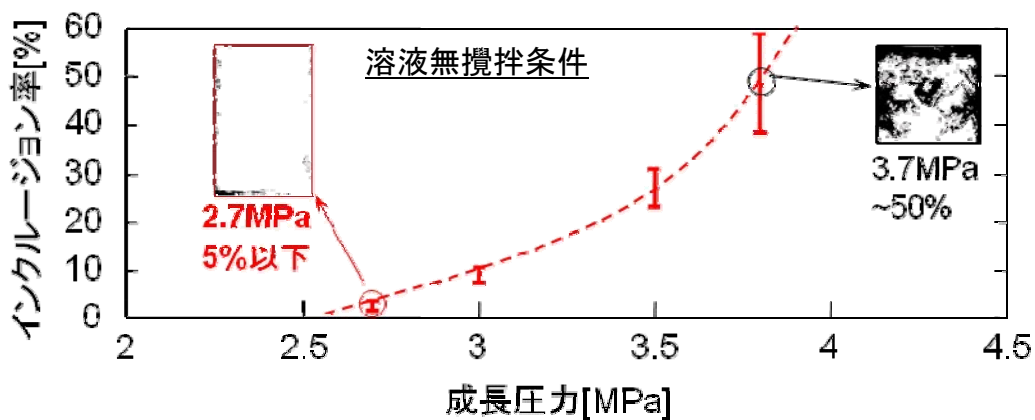


図 15 インクルージョン率の育成窒素圧力依存性

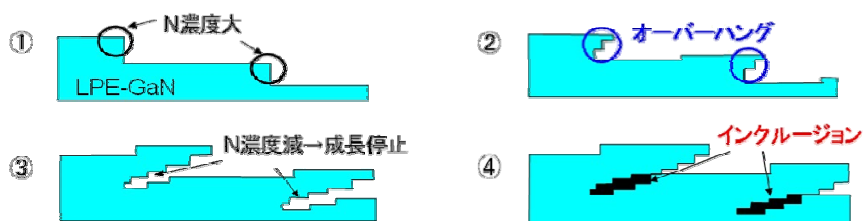


図 16 インクルージョンの混入モデル

図 16 は本研究より予想されるインクルージョンの混入モデルである。各圧力で成長した GaN 結晶表面の電子顕微鏡観察の結果、高圧条件で成長した GaN 結晶はステップ高さが高く、ステップ上部が張り出す現象(オ

オーバーハング、図 16②)が見られた。これは、ステップ上部と下部の窒素濃度の差に起因すると考えられる。オーバーハングが起こると張り出したステップによって溶液成分が覆われてインクルージョンとして結晶中に残留する(図 16④)。低圧条件ではステップ付近の窒素濃度分布が生じにくく、オーバーハングがほとんど起こらなかったため、インクルージョンが減少したと予測される。

以上の結果より、インクルージョンの低減には、溶液攪拌や低圧育成で実現される基板表面の窒素濃度均一化が重要であることが分かった。

核発生制御、熱対流攪拌、機械式揺動攪拌、溶液組成制御、窒素圧力制御で得られた知見をもとに、育成した2インチ有極性Ga₂O₃基板を図17に示す。これらの結晶は、2009年2月に東京ビッグサイトで開催された展示会ナノテク2009フェアにて展示された。

現在、2インチφ有極性基板上における転位密度は $10^4\text{cm}^{-2}\sim 10^5\text{cm}^{-2}$ 台とほぼ中間目標通りの値を達成しているが、今後、上記知見を更に検討することで転位密度の低減を目指していく。



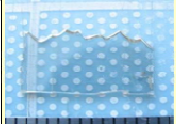
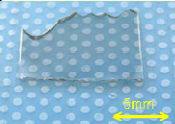



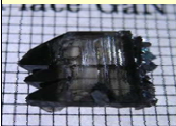
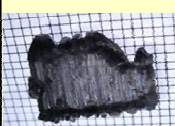
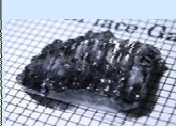
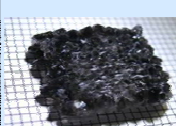

図 17 揺動式溶液攪拌法により育成した 2 インチ有極性 GaN 基板

・各種無極性種基板結晶上での成長

Na フラックス法により低転位無極性基板を得るため、様々な無極性面種基板上への LPE 成長を行い結晶性(X線ロッキングカーブ半値幅)と転位密度を比較した。使用した基板とX線ロッキングカーブ半値幅を表1(上段)に示す。種基板には以下に示す5種類の基板を使用した。

- i) m-切り出し基板:5mm厚さの有極性 GaN 基板(HVPE 法で作製)を m 方向と垂直な面でスライスした基板。結晶性良好。大面積化が困難。
- ii) a-切り出し基板:5mm厚さの有極性 GaN 基板(HVPE 法で作製)を a 方向と垂直な面でスライスした基板。結晶性良好。大面積化が困難。
- iii) a-MOVPE 基板(ELO):r 面サファイア上に MOVPE+ELO 法で製膜した a-GaN 膜。大面積化可能。
- iv) a-MOVPE 基板(SELO):r 面サファイア上に MOVPE+SELO 法で製膜した a-GaN 膜。大面積化可能。
- v) m-HVPE 基板:HVPE 法で作製した m-GaN 自立基板。大面積化可能

表 I 各種基板と X 線ロックアップカーブ半値幅(上段)と各種基板上に成長した GaN 結晶の写真と X 線ロックアップカーブ半値幅(下段)

	m-切り出し基板	a-切り出し基板	a-MOCVD基板 (ELO)	a-MOCVD基板 (SELO)	m-HVPE基板
種基板					
XRC 半値幅	72 arcsec	52 arcsec	652 arcsec	1358 arcsec	830 arcsec
成長結晶					
XRC 半値幅	100 arcsec	46.8 arcsec	52.2 arcsec	102 arcsec	1300 arcsec

育成温度 850°C, 育成窒素圧力 40atm, 育成時間 96 時間, Sr 無添加の条件で各種基板上に LPE 成長を行った。表 I(下段)に成長した GaN 結晶写真と X 線ロックアップカーブ半値幅を示す。切り出し基板上に成長した GaN 結晶は透明, かつ表面モフォロジー, 結晶性(FWHM<100arcsec)ともに極めて良好であった。a-MOVPE 基板上に育成した結晶は個々のグレインの結晶性は良好(FWHM<100arcsec)であったが, グレイン同士の配向性が悪く, 切り出し基板上での育成と比較してグレインの開合が起こりにくいと言える。m-HVPE 基板上に育成した結晶はグレインサイズが小さく, グレイン同士の開合は起こらなかった。

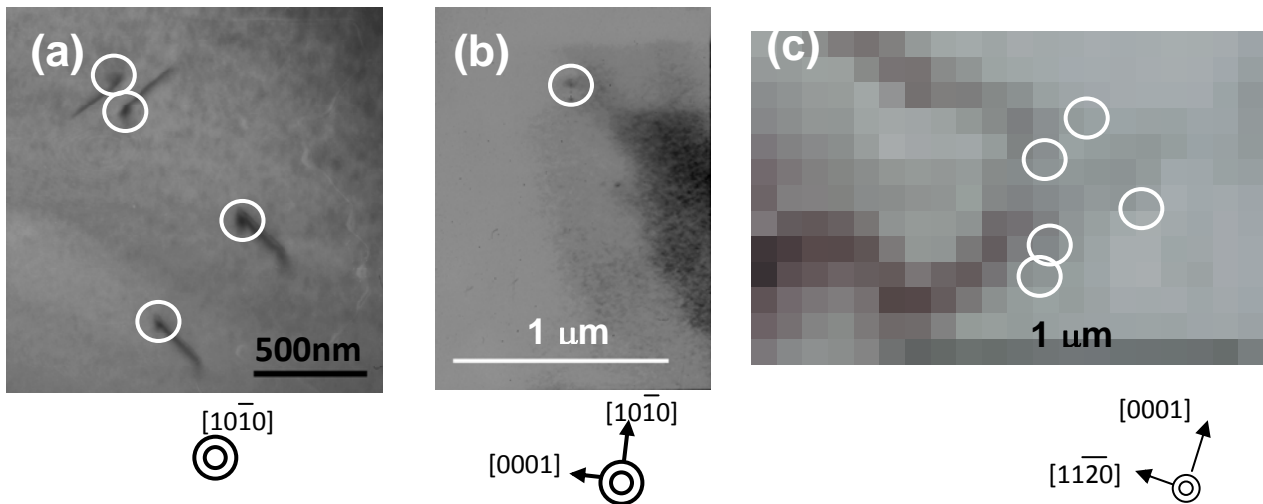


図 18 (a)m-切り出し基板上、(b)a-切り出し基板上、(c)m-HVPE 基板上に成長した GaN 結晶の表面 TEM 像

図 18 はそれぞれ m-切り出し基板、a-切り出し基板、m-HVPE 基板上に LPE 成長した結晶の表面 TEM 像である。白丸で示される暗点は転位を示している。TEM 像より見積もった転位密度は、a-切り出し基板、及び m-切り出し基板上に LPE 育成した結晶では、多いところでも $\sim 1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ であり、部分的には $< 10^6 \text{cm}^{-2}$ であった。一方、m-HVPE 基板上に LPE 育成した結晶では、多くの粒界が観測され、転位密度も $\sim 10^8 \text{cm}^{-2}$ であったが、m-HVPE 基板の転位密度は計測が困難なほど多数存在しているとみられることから、Na フラックス法により転位は低減していることが分かった。

これらの結果は、Na フラックス法を用いて無極性面成長を行った場合でも、有極性面成長と同様に転位密度が減少し、結晶性が改善されることを示す。特に、a 面、及び m 面成長において、種基板結晶の転位密度が低いほど、低転位無極性単結晶成長に有用であることが明らかになった。

・Sr 添加による成長方位制御

大面積化が容易な m-HVPE 基板を用いた場合、m 面がほとんど現れず、グレイン同士の開合も起こりにくい。そこで、成長方位制御元素である Sr を添加することで、m-HVPE 基板上 GaN 結晶のモフォロジー改善を試みた。フラックスに対する Sr の添加量を 0~30mmol%とし、各 Sr 添加量条件で成長した GaN 結晶のアスペクト比 (c 軸方向長さ/a 軸方向長さ)を 図 19 にプロットした。図 19 より、Sr 添加量の増加とともにアスペクト比が増大、つまり、m 面が広く出現することが確認された。

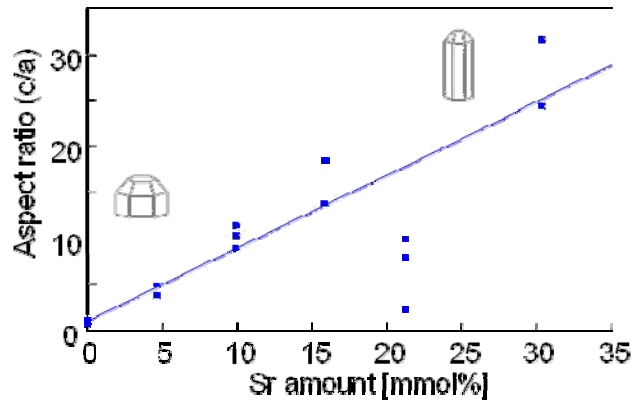


図 19 坩堝上に成長した GaN 結晶のアスペクト比の Sr 添加量依存性

・Sr-C 同時添加効果

Sr-C 添加系において、m 面 HVPE 自立基板上への無極性 GaN 結晶成長を行った。図 20 に、LPE 収率、坩堝壁上多結晶収率の Sr 添加量依存性を示す。Sr 添加量の増加とともに LPE 収率が減少し、15mmol%以上の Sr 添加量では、核発生抑制元素である C 添加に関わらず多結晶成長が顕著になった。アスペクト比、LPE 収率、多結晶収率を考慮すると、Sr 添加量は 5~10mmol%が適していることが分かった。

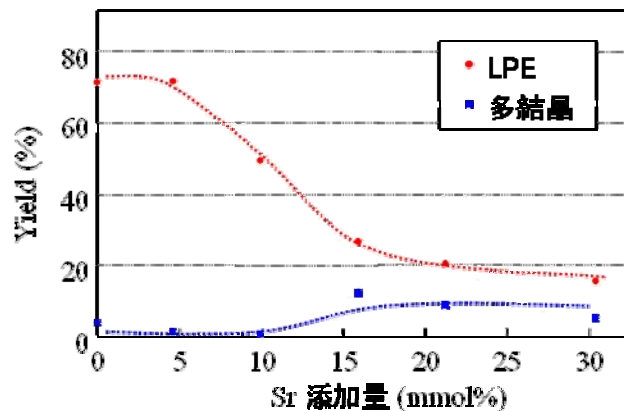


図 20 LPE 収率・多結晶収率の Sr 添加量依存性

図 21 は Sr 無添加、5mmol%添加の条件で成長した GaN 結晶写真、断面蛍光顕微鏡写真の比較である。m 面 HVPE 自立基板上に成長した GaN 結晶は Sr 添加有無に関わらず多数のグレインが集まったモフォロジーを形成した。Sr 無添加条件ではグレインサイズが小さく、m 面はほとんど現れなかった。一方、Sr 5mmol%添加では、無添加で成長した GaN 結晶と比較してサイズが大きく m 面が広く現れたグレインが成長した。

m 面 HVPE 自立基板と Sr 添加条件で成長した GaN 結晶の表面 CL 像をそれぞれ図 22(a), (b)に示す。CL 像より、m-HVPE 自立基板に見られた多数の粒界(図 22(a))は、GaN 結晶ではほとんど存在しなかった。図

22(b)において c 軸方向に垂直な暗線は積層欠陥であると考えられる。


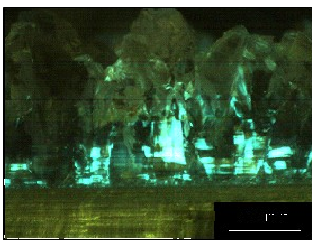

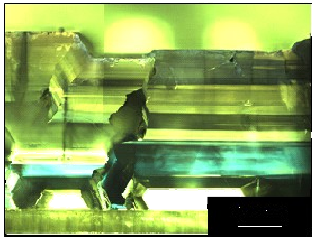
Sr添加量	結晶写真	断面蛍光像
無添加		 GaN 結晶 種基板
5 mmol%		 GaN 結晶 種基板

図 21 Sr 無添加、5mmol%添加条件で成長した GaN 結晶写真と断面蛍光写真

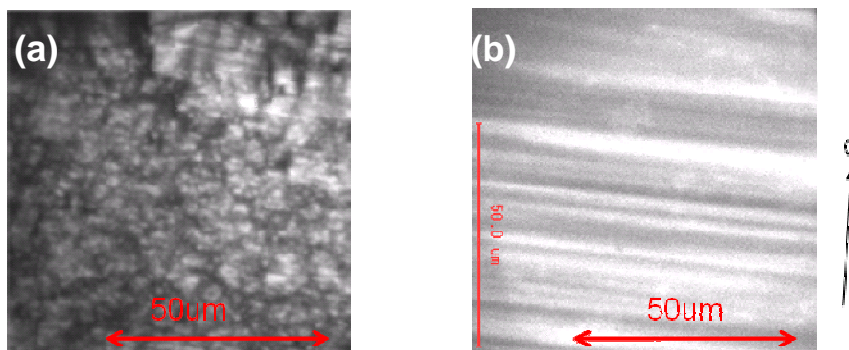


図 22 (a)m 面 HVPE 自立基板、(b)成長した GaN 結晶の表面 CL 像

以上の結果より、Sr は種基板の結晶性によらず、グレインの開合を促進する有用な添加物であることが分かった。

・無極性 a-GaN 自立基板、半極性(11-22)GaN 基板上への LPE 成長

様々な種基板結晶を用いるために、古河機械金属株式会社にて作製された a-GaN 自立基板((11-20)半値幅:464arcsec、“(2)大口径種結晶の開発”参照)、及び半極性面である GaN(11-22)上へ LPE 成長を行った結果を示す。a-GaN 自立基板を用いることで、グレインが開合し m 面が広く現れた無極性 GaN 単結晶の作製に成功した(図 23)。

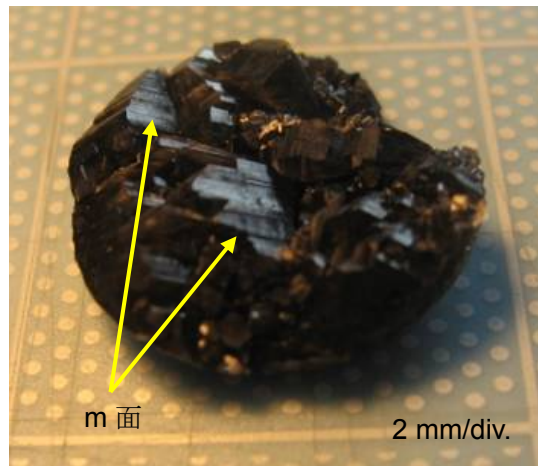


図 23 a-GaN 自立基板の上に成長した GaN 結晶写真

半極性(11-22)GaN 基板を用いた場合でも、グレインの開合が進行した透明な GaN 結晶が得られることが分かった(図 24)。今後、(11-22)GaN においてもデバイスの試作・評価を行い、有極性面・無極性面デバイスとの比較、検討を行う予定である。



図 24 (11-22)GaN 基板の上に成長した GaN 結晶写真

(2) 大口径種結晶の開発

Naフラックス LPE 法(以下、LPE 法とよぶ)においては、種基板結晶の品質が重要となる。ここでは、HVPE 法を用いて、LPE 法に適した無極性 GaN 基板結晶育成技術の開発を行っている。

{10-10} m 面サファイヤ基板の上にバッファ層を工夫することで、図 25 に示すように HVPE 法による m 面 GaN 成長に成功し、10mm 以上の方 m 面 GaN 結晶(図 25(a))を Na フラックス種結晶として合計 52 枚供給した。さらに、世界最大級となる $\phi 45\text{mm}$ の m 面自立基板の作製にも成功した(図 25(b))。また、図 26 に示すように、膜厚とともに結晶性の改善が期待されることから、 $\phi 2\text{inch}$ テンプレート(サファイヤ基板上の GaN 薄膜成長基板: 図 25(c))の作製も行った。さらに、SIMS 分析などの結果から、c 面より高濃度の Si や O 不純物混入が認められた。これらの不純物は LPE 成長に影響を及ぼすことが懸念されることから、反応管構造、材質などを工夫することで、図 27 に示すように、Si 濃度 $< 5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、酸素濃度 $< 2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ まで低減した。

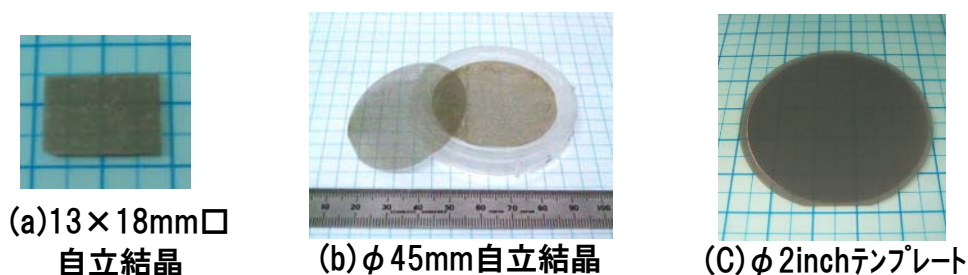


図25 HVPE法によるm面GaN結晶

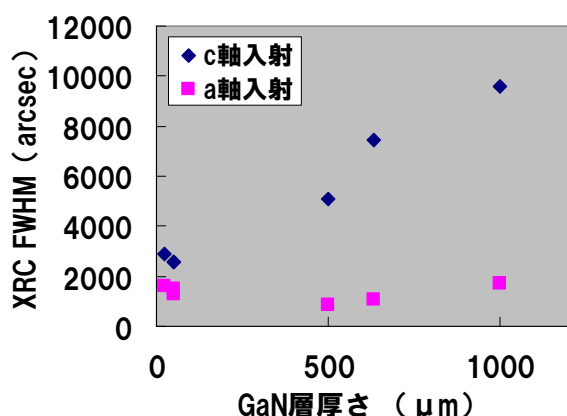


図26 m面GaN結晶XRC半値幅の膜厚依存性

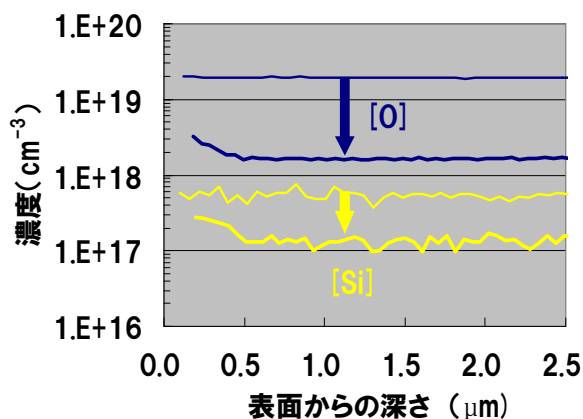


図27 m面GaN結晶の不純物濃度

m 面 GaN に加えて、{11-20} a 面 GaN 結晶の開発も進めている。現在まで、HVPE 厚膜成長により、図 28 に示すように、 $18 \times 13\text{mm}^2$ の a 面 GaN 自立基板の試作にも成功した。この自立結晶の XRC 半値幅を図 29 に示す。半値幅は 500arcsec 以下であり、良好な結晶性を有することがわかる。

さらに、半極性面 GaN 結晶の成長も試みた。図 30 はサファイヤ m 面上に HVPE 成長で作製した $\phi 2\text{inch}$ {11-22} 面 GaN テンプレートである。図 31 にはこの結晶の XRC を示したが、横方向成長(ELO)の適用などにより、さらに半値幅の狭い結晶も得られている。

以上の m 面、a 面、および {11-22} 面 GaN 結晶の XRC プロファイルを図 32 に比較して示した。これら無極性・半極性面 GaN 結晶を LPE 用種結晶として供給した。a 面 GaN 結晶の品質が比較的良好であるが、{11-22} 面 GaN 結晶もさらなる改善が期待できる。これらの高品質結晶の大口径化、自立化を進める。また、m 面 GaN 結晶に関しても、下地基板の傾斜カットや表面加工などを利用した品質改善を継続して行う。

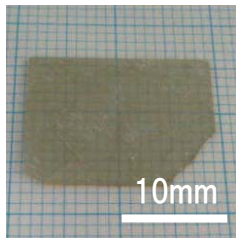


図28 13×18mm
a面GaN自立結晶

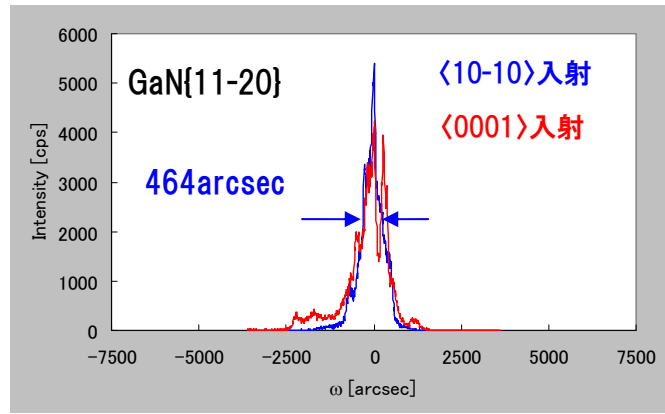


図29 a面GaN自立結晶のXRC

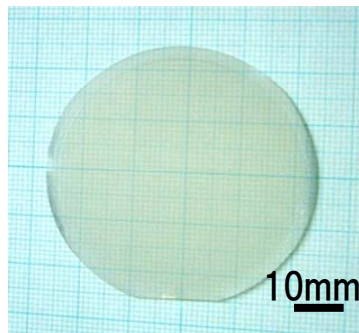


図30 φ2inch {11-22}面GaN
テンプレート

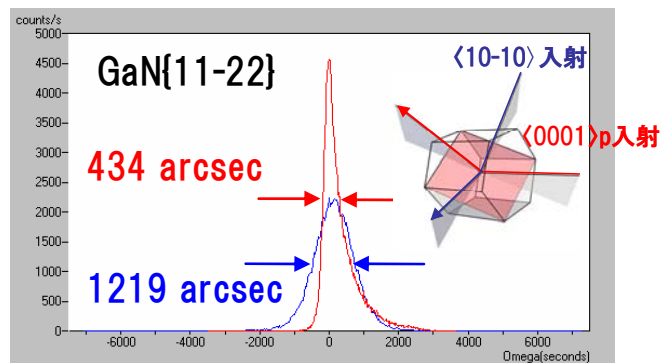
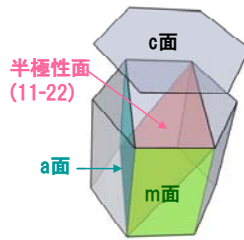


図31 {11-22}面GaNテンプレートのXRC



GaN結晶面

青 : ⊥c軸入射
赤 : //c軸入射
単位: arcsec

	m {10-10}面	a {11-20}面	{11-22}面
自立結晶 (500μm厚) 13x18mm ~φ45mm 			
テンプレート (25μm厚) φ2" 			

図32 各種GaN種結晶のXRC

(3) 高導電性窒化物単結晶基板の開発

・添加元素の検討

GaN 結晶の高導電性化を目指し、不純物添加検討用小型育成装置を用いて、n型不純物として期待される Si, Ge, Sn, O を微量添加した育成を検討した。それらの結果を下記に示す。

Si 添加:

小型炉標準条件において、Si を Ga に対して 0.03mol%, 0.07mol% 添加して育成を行った。図 33 に示すとおり、いずれも全く GaN が生成されず、種結晶(テンプレート)がすべてメルトバックした。Si は微量添加でも窒化を阻害し、フラックス法における n 型ドーパントとしては適さない。


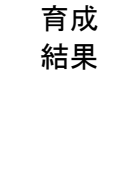
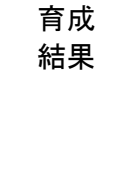
添加物 mol%	無添加	Si 0.03	Si 0.07
育成結果			
窒化率	83%	0%	0%

図 33 Si 添加条件で成長した GaN 結晶

Ge 添加:

小型炉標準条件において、Ge を Ga に対して 0.05mol%, 0.08mol% 添加して育成を行った。いずれの条件でも無添加の場合と同様に GaN が育成し、窒化率は 80% 程度であった。

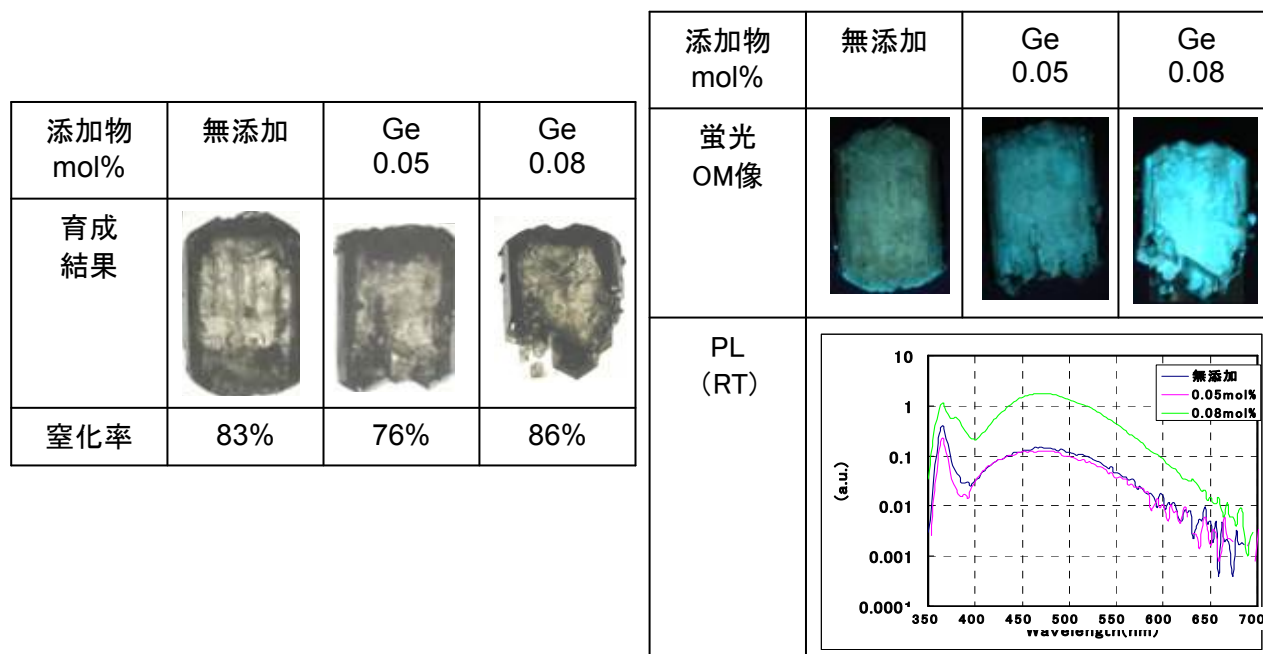


図 34 Ge 添加条件で成長した GaN 結晶

得られた結晶の蛍光顕微鏡像、PL スペクトルを図 34 に示す。0.05mol% 添加では、無添加のものと同様の結果であったが、0.08mol% 添加ではバンド端近傍の発光、及び、470nm 付近の deep レベルの発光強度が大幅に増大した。このことは、Ge 添加によりキャリア密度が増大している可能性が高く、n 型不純物として Ge は有望でありことが分かった。

Sn 添加:

小型炉標準条件において, Sn を Ga に対して 0.01mol%, 0.04mol%添加して育成を行った。いずれの条件でも無添加の場合と同様に GaN が育成し, 窒化率は 80%程度であった。

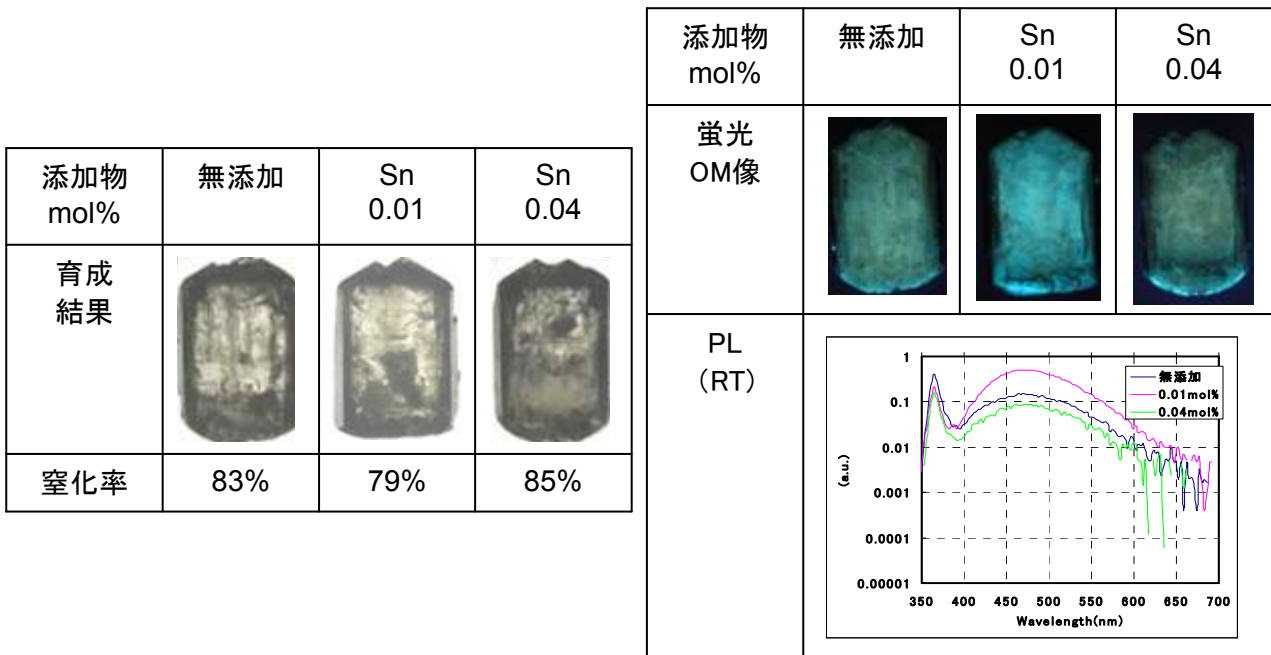


図 35 Sn 添加条件で成長した GaN 結晶

得られた結晶の蛍光顕微鏡像, PL スペクトルを図 35 に示す。両サンプルともに大きな発光強度の増大は見られず, n 型不純物として結晶中に高濃度で取り込まれていないものと考えられる。さらに添加量を上げて実験を行ったが, 窒化率が下がり始めるまで添加しても PL 強度の増大は確認できなかった。

O 添加:

酸素添加用の原料として Ga₂O₃ を用い, 小型炉標準条件において, Ga₂O₃ を Ga に対して 0.02mol%, 0.03mol% 添加して育成を行った。0.02mol%の添加で窒化率は 61%まで低下し, 0.03mol%添加では, 全く窒化しなかった。

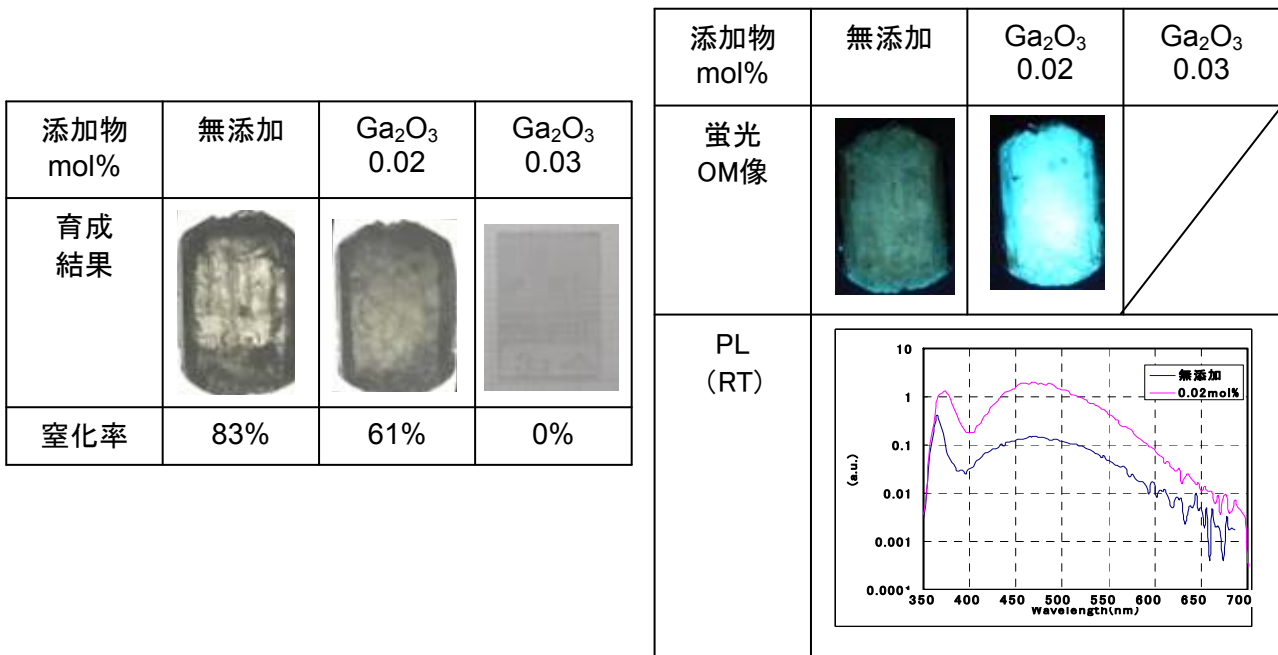


図 36 O 添加条件で成長した GaN 結晶

得られた結晶の蛍光顕微鏡像, PL スペクトルを図 36 に示す。Ga₂O₃ 0.02mol%添加でもバンド端近傍の発光, 及び, 470nm 付近の deep レベルの発光強度が大幅に増大し, キャリア密度が増大している可能性が高い。しかし, 上記のように酸素は窒化を阻害する傾向にあり, これ以上の酸素添加は困難であると思われる。

以上の検討結果をまとめると図 37 のようになる。育成阻害, PL 強度の観点から, n 型不純物として Ge が最も有望であるものと思われる。

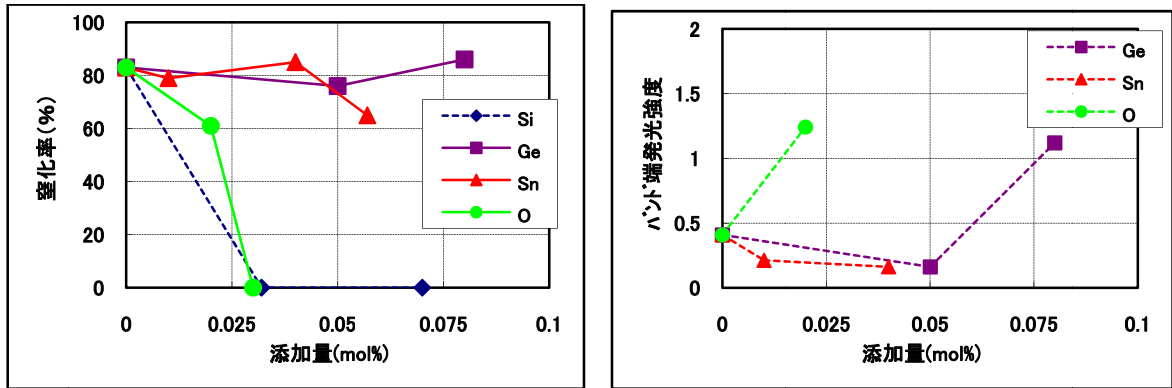


図 37 各種元素添加が GaN 結晶育成と発光特性に及ぼす影響

・Ge 添加による GaN 結晶育成

Ge の添加量と結晶中への取込量, 抵抗率を評価するため, まず, Ge 添加量と LPE 率の調査を行った。図 38 に示すように Ge が 0.19mol%までは LPE 率の低下は見られず, 得られた結晶も無色透明であった。Ge の添加量を 0.3mol%まで増大させると LPE 率の低下が見られ, それ以上の添加では結晶が着色した。

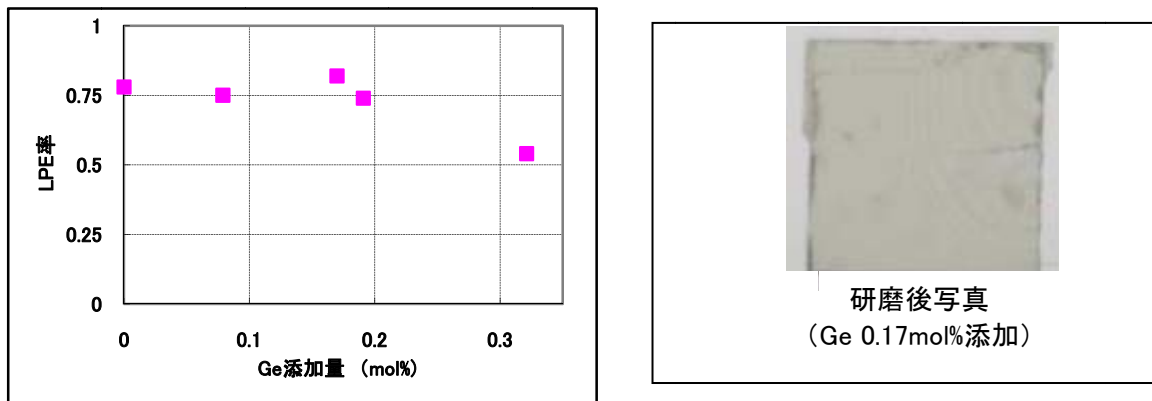


図 38 Ge 添加が GaN 結晶育成に及ぼす影響

SIMS 分析により, 結晶中への Ge 取込量を評価したところ, 取込量は添加量とともに増大し, 0.17mol%添加で $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 0.3mol%添加で $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であった。また, その他不純物として Si, O が確認され, Ge 0.30mol%添加では 10^{17} オーダー前半の Si, 10^{17} オーダー後半の O が検出された。

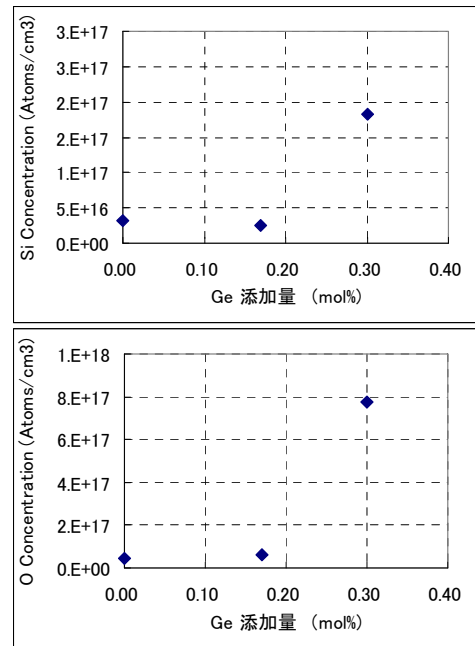
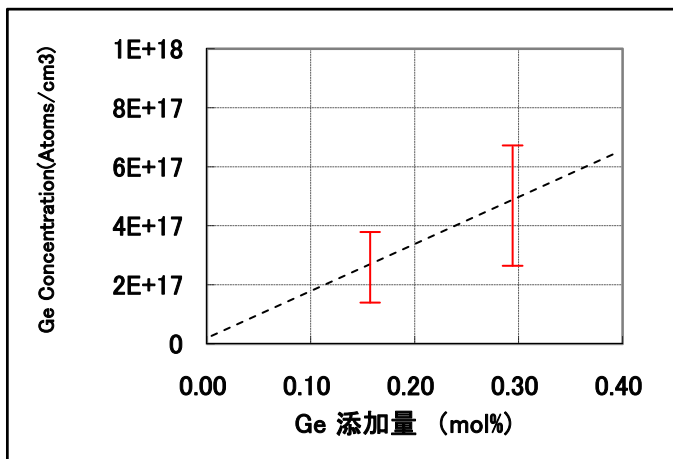


図 39 Ge 添加 GaN 結晶の不純物

ホール測定にて抵抗率を測定したところ、0.17mol%添加で $0.043 \Omega \cdot \text{cm}$ 、0.3mol%添加で $0.017 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。0.3mol%添加したものは結晶中に取り込まれた酸素の影響が大きいものと思われる。また、0.17mol%添加した結晶の XRC 評価を行ったが、無添加と同等の結果であった。

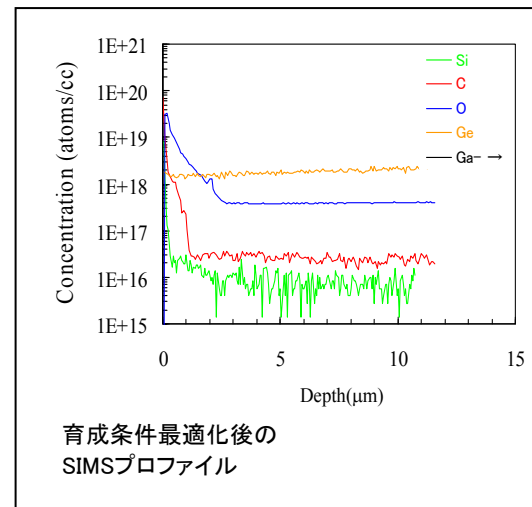
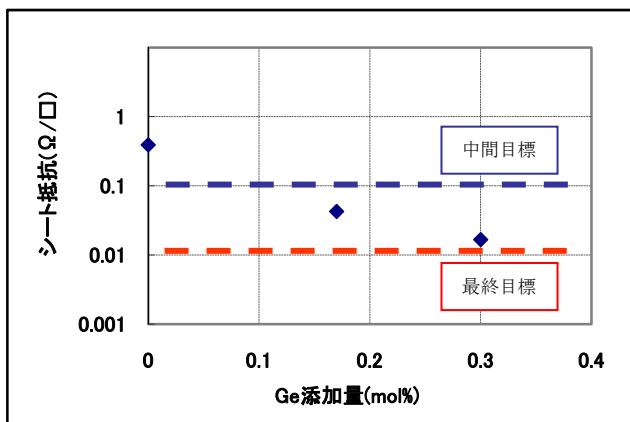


図 40 Ge 添加 GaN 結晶中の電気特性

さらに、カーボン量、育成温度の最適化を行った結果、結晶中への Ge 取込量 $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ を実現した。抵抗率は現在評価中である。また、無極性面の育成時に Ge を添加し、結晶中への Ge の取込を SIMS にて確認した。

以上の結果を基に、大型機械式揺動機能付 GaN 結晶育成装置を用いて、2 インチ自立基板上への Ge 添加 GaN 結晶育成を行った。揺動条件は反転揺動と1軸揺動の 2 パターンで行ったところ、図 41 に示す 2 インチ GaN 結晶が育成できた。今後、インクルージョンの評価、Ge 濃度分布を評価し、さらに揺動周期等を最適化していくことにより、大面積の n 型 GaN 結晶の育成技術確立し、高導電性 GaN 結晶をエピ G へ供給していく。

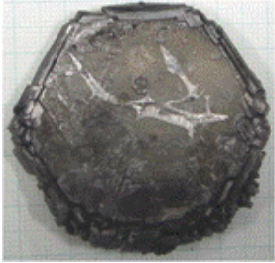


	揺動:1軸 Ge 0.15mol%	揺動:反転 Ge:0.15mol%	揺動:反転 Ge:0.15mol% (原料組成変更)
結晶写真 (育成後)			
窒化率	51% (38g)	74%(55g)	40%(18.3g)
LPE率	37%(28g)	34%(25g)	39%(17.7g)
平均膜厚	2.2mm	2.0mm	1.6mm

図 41 Ge 添加 2 インチ GaN 結晶

(4) 高抵抗化窒化物単結晶基板の開発

・高抵抗化に向けた添加元素の検討

残留キャリアをトラップする深い順位を形成するアクセプタの候補として、図 42 に示したように 2 価のアルカリ土類、遷移金属イオンのうち、気相法の文献などを参考に、Mg、Mn、Fe、Zn の 4 種類を検討した。

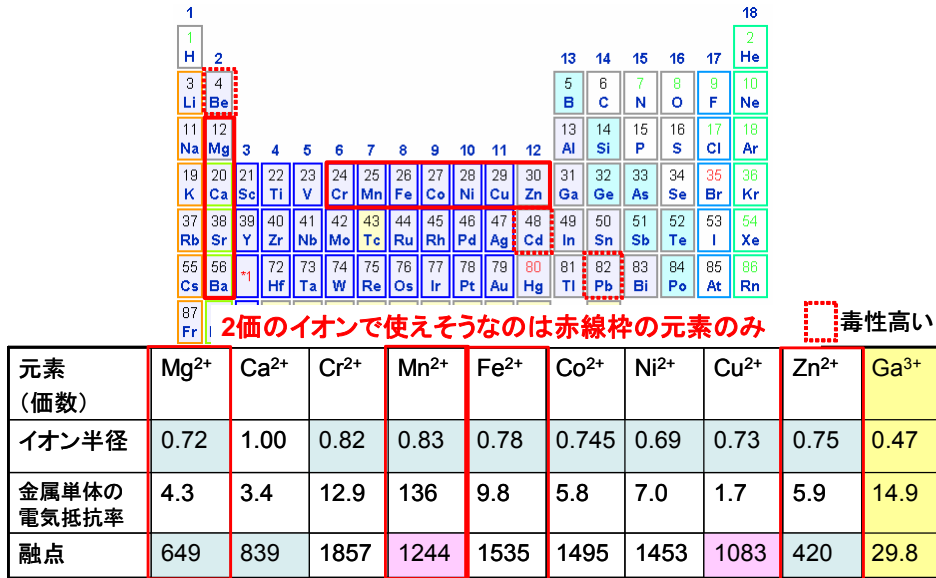
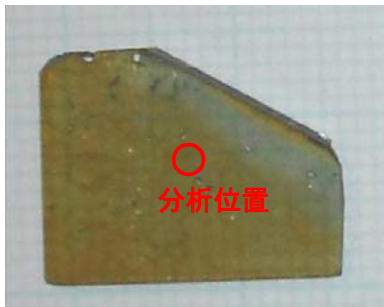


図 42 高抵抗化のための元素候補

・Mg 添加

Mg をごく微量 (0.8mg) 添加して育成した結晶の写真を図 43 に示す。結晶は黄色に着色していた。このサンプルを研磨し、6mm 角に切り出し、SIMS 分析とホール測定を行った。その結果、Mg 取込量は $10^{18} \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 台であり、残留キャリア濃度に対し過剰であった。また、Mg 濃度は成長に伴って減少しており、実効偏析係数は >1 であることがわかった。比抵抗は $80 \sim 100 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、ノンドープ ($0.2 \Omega \cdot \text{cm}$) に比べて 2 桁以上高抵抗化していることがわかった。



Mgを極微量(0.8mg)添加して育成したGaN結晶

	Mg添加		判定
	実測値		
	育成初期	育成後期	
Li	2.E+15	2.E+15	検出
C	3.E+16		検出されず
O	8.E+16		検出
Na	4.E+15	2.E+15	検出
Mg	2.E+19	6.E+18	検出
Al	2.E+17	3.E+17	検出
Si	5.E+16		検出
Ca	8.E+15	1.E+15	検出
In			
K	4.E+15	8.E+13	検出

	ノンドープ	
	実測値	判定
Li	2.E+14	検出
C	2.E+16	検出されず
O	1.E+17	検出
Na	6.E+14	検出されず
Mg	8.E+15	検出されず
Al	2.E+17	検出
Si	5.E+16	検出
Ca	6.E+16	検出
In	4.E+16	検出されず

■ ノンドープより増加
■ ノンドープより減少

図 43 Mg 添加実験

・Fe 添加実験

気相法にて高抵抗化の文献が多い Fe 添加をフラックス法にて検討した。純鉄のチップを細かく切断して、実験に用いた。得られた結晶を研磨し、6mm 角に切断し、顕微鏡(OM)観察、ホール測定、SIMS 分析を行った。透過光 OM 像より、インクルージョンが観察された。蛍光 OM 像より、不純物帯発光は弱いことがわかった。ホール測定の結果、比抵抗は $5.5 \Omega \cdot \text{cm}$ とノドープに比べて、約 25 倍に高抵抗化していることがわかった。Fe 濃度は $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であり、Si 濃度と同程度であった。酸素は検出下限以下であった。

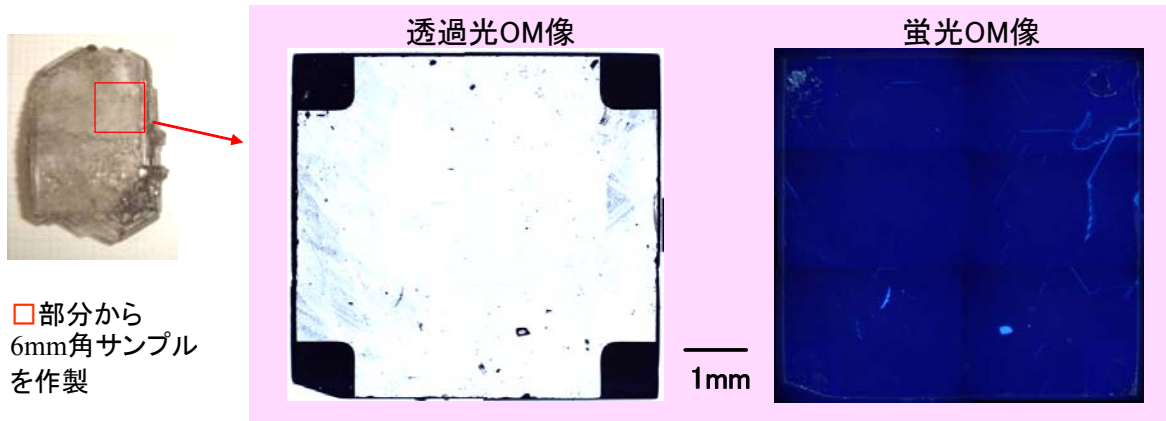


図 44 Fe 添加実験

Fe添加			ノドープ		
	実測値	判定		実測値	判定
Li	1.E+13	検出されず	Li	2.E+14	検出
C	1.E+16	検出されず	C	2E+16	検出されず
O	3.E+16	検出されず	O	1.E+17	検出
Na	4.E+14	検出されず	Na	6E+14	検出されず
Mg	4.E+15	検出	Mg	8E+15	検出されず
Al	1.E+17	検出	Al	2.E+17	検出
Si	5.E+16	検出	Si	5.E+16	検出
Ca	5.E+15	検出	Ca	6.E+16	検出
In			In	4E+16	検出されず
K	7.E+13	検出されず			
Fe	1.E+17	検出			

ノドープより増加
 ノドープより減少

図 45 Fe 添加 GaN 結晶の SIMS 分析結果

次に、鉄の添加量をさらに増やして、育成実験を行ったところ、テンプレートがメルトバックし、実験は失敗した。また、鉄チップでは、坩堝底に溶け残りが見られたため、溶けやすいように、砂鉄を用いて実験を行った(図 46)が、ドーピング量に差はなく、鉄の高濃度添加は困難であることが判明した。



	砂鉄(150ミクロン) (表面積:大)	顆粒 (表面積:小)
外観		
原料	溶け残りは見えず	溶け残りあり
ドーピング量	1×10^{17}	1×10^{17}

図 46 Fe 添加濃度増大検討結果

・Mn 添加

これまでに、日本ガイシ社内で高抵抗化に対する知見のあった、Mn 添加を検討した。Mn、SUS310S (Mn 含有オーテスナイト系ステンレス合金) を数 mg 添加して、育成した結晶を研磨し、6mm 角に切り出したサンプルのホール測定、SIMS 分析を行った(図 47)。Mn 濃度が高濃度ほど比抵抗が高くなり、 5×10^{18} で $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ が得られた(図 48)。一方で、Mn は偏析が大きく、成長厚さ方向(サンプルの表と裏)で 1 桁 Mn 濃度が異なることがわかった。

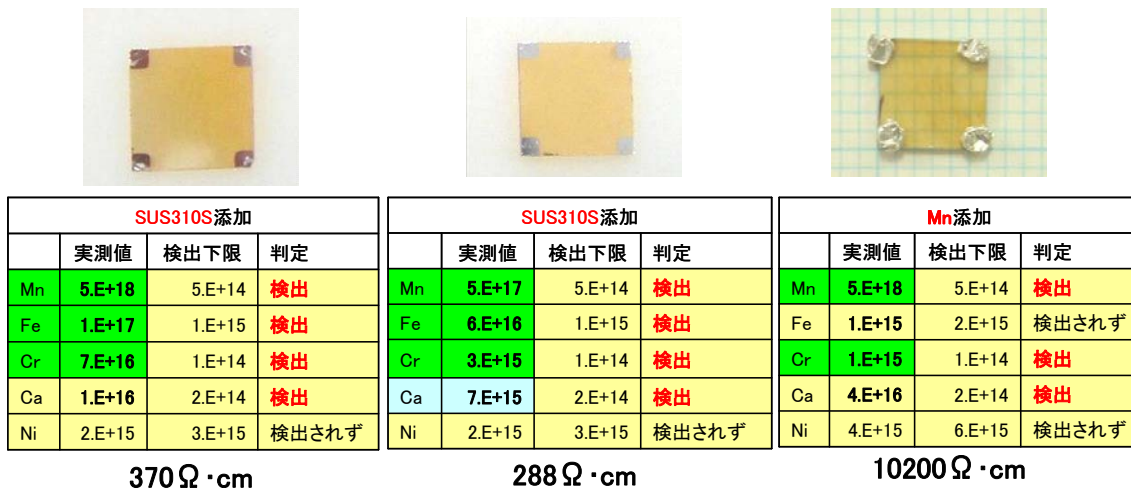


図 47 Mn 添加 GaN 結晶のサンプル外観、SIMS 分析結果と比抵抗

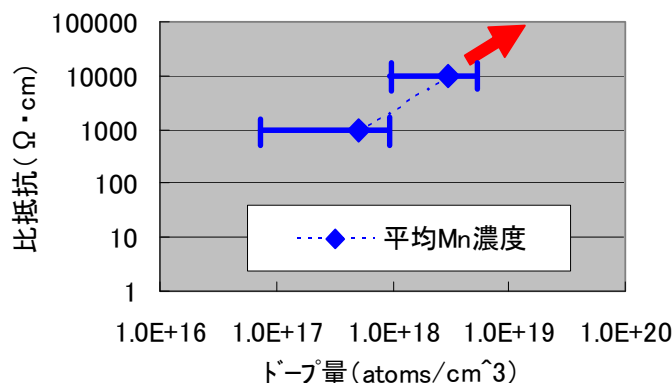


図 48 Mn 添加濃度と比抵抗の関係
(バーはサンプル表面と裏面の Mn 濃度を示す)

・Zn 添加

Zn 添加にて、プロジェクト最終目標を大幅に上回る、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ を達成した。以下、開発の経緯によって、詳細を述べる。

i) Zn 添加予備実験

これまでの知見から、亜鉛は窒化を阻害する元素であることがわかってきたため、まずは予備試験として、窒化阻害が起きない程度の微量を添加し、結晶育成実験を行った。得られた結晶を研磨し、6mm 角に切り出し、顕微鏡(OM)観察、ホール測定、SIMS 分析を行った。透過光 OM 像より、インクルージョンが中央部に観察された。蛍光 OM 像より、不純物帯発光は Fe 添加よりも強いことがわかった(図 49)。ホール測定の結果、比抵抗は $1.1 \Omega \cdot \text{cm}$ とノンドーブに比べて、約 5 倍に高抵抗化していることがわかった。SIMS 分析結果を図 50 に示す。Zn 濃度は $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ であり、Si 濃度と程度であった。酸素は検出下限以下であった。

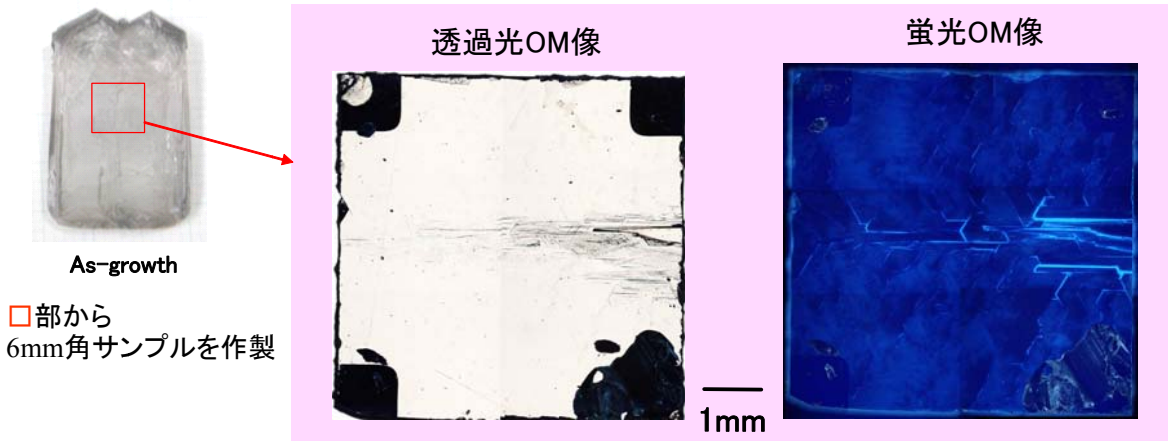


図 49 Zn 添加予備実験結果

Zn 添加			ノドープ		
	実測値	判定		実測値	判定
Li	1.E+13	検出されず	Li	2.E+14	検出
C	1.E+16	検出されず	C	2.E+16	検出されず
O	4.E+16	検出されず	O	1.E+17	検出
Na	4.E+14	検出されず	Na	6.E+14	検出されず
Mg	1.E+16	検出	Mg	8.E+15	検出されず
Al	1.E+17	検出	Al	2.E+17	検出
Si	4.E+16	検出	Si	5.E+16	検出
Ca	4.E+15	検出	Ca	6.E+16	検出
In			In	4.E+16	検出されず
Zn	3.E+16	検出			

ノドープより増加
 ノドープより減少

図 50 Zn 添加予備実験サンプルの SIMS 分析結果

ii) Zn 高濃度添加実験

亜鉛濃度を増加させると、窒化が阻害され、結晶成長ができなくなる問題点がみられた。しかしながら、添加濃度と育成圧力を最適化し、SIMS 分析により 10^{19} オーダーの濃度で亜鉛が添加された GaN 結晶を得ることに成功した。得られた結晶を研磨し、2端子法により、その比抵抗を測定したところ、目標値を大幅に上回る、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ という高い抵抗値を示した。図 51 にサンプルの外観と、電圧-電流特性、比抵抗の電圧依存性を示す。

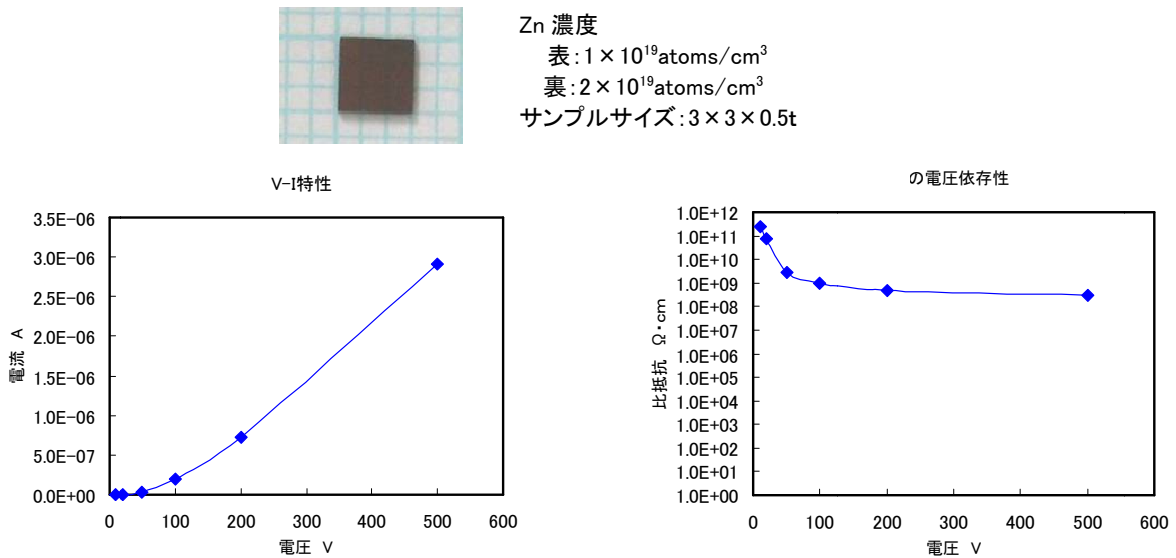


図 51 Zn 高濃度添加サンプルの GaN 結晶中の Zn 濃度および比抵抗測定結果

出発原料中の亜鉛濃度と比抵抗の関係、また、取り込まれた亜鉛濃度と比抵抗の関係を図 52 に示す。およそ 10^{18} 後半の亜鉛濃度で最終目標である $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ の比抵抗が得られることがわかった。

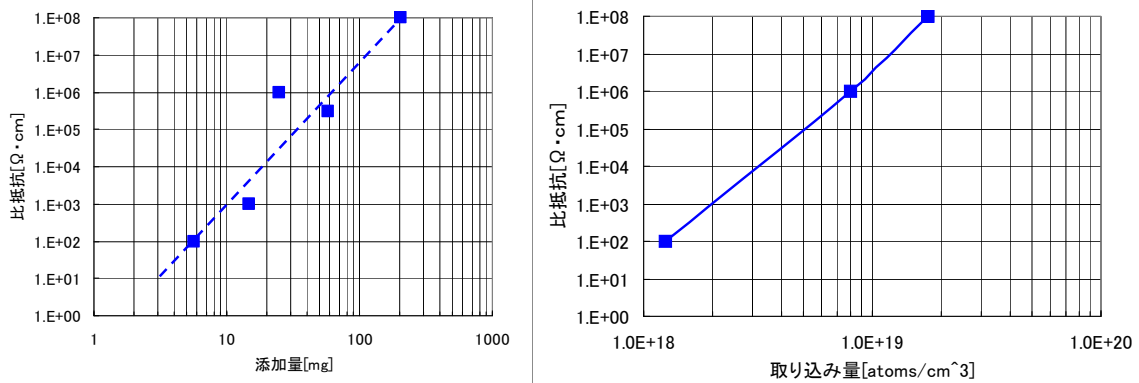
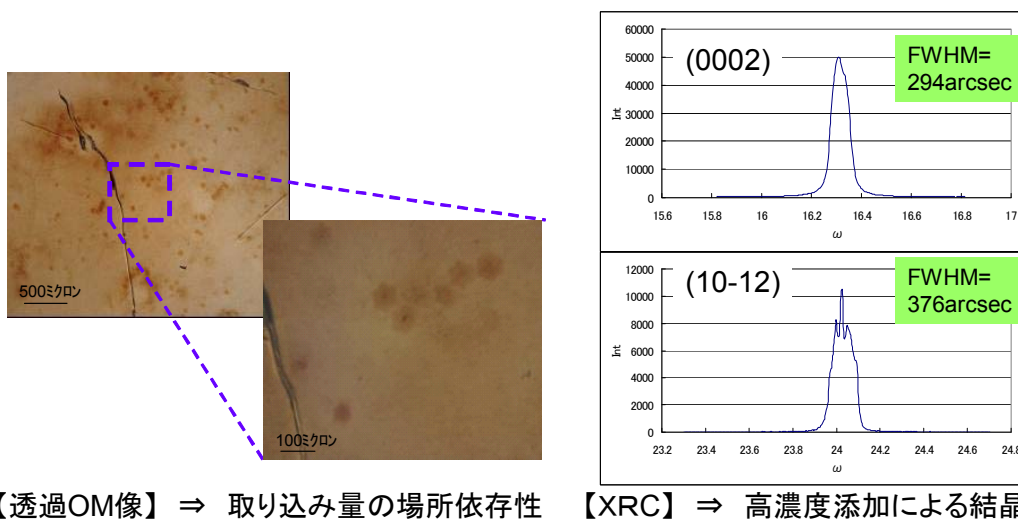


図 52 Zn 添加濃度と結晶中の取り込み量、比抵抗の関係

一方で、亜鉛濃度にムラがあることや、高濃度に添加するほど結晶性が劣化することが判明した(図 53)。今後の課題と対策は以下のとおりであり、現在取り組んでいる。①結晶中の Zn 濃度の均一性向上→攪拌促進、②高濃度添加時の結晶性劣化防止→ドーピング量の適正化、③結晶のサイズアップ→大型炉での育成。



【透過OM像】⇒ 取り込み量の場所依存性 【XRC】⇒ 高濃度添加による結晶性の劣化

図 53 Zn 添加結晶の残課題

iii) 大口径化検討

上述の小型炉で見出した $10^4 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ が期待される亜鉛濃度で、大型炉にて、 $\phi 44$ HVPE-GaN 自立基板を種基板にして育成を試みた。攪拌条件は 1 軸揺動(角度・周期 10 度・1rpm)とした。得られた結晶(研磨後)の外観を図 54 に示す。周辺部にインクルージョンが発生していることが見て取れるが、クラックのない 2 インチ級の結晶を得ることが出来た。結晶は茶色く着色した領域と、グレーに着色した領域に分かれていた。これから、亜鉛濃度が不均一であることが示唆された。この結晶の中央部とその周囲の計 9 箇所 of X 線ロックンガカーブを測定した(図 54 の赤丸)。中央部の(0002)、(10-12)反射の半値幅は、110 秒、108 秒であり、種基板の半値幅((0002): 100~130 秒、(10-12): 140~230 秒)とよりも若干半値幅が狭かった(図 55)。結晶格子の反りの曲率半径を測定したところ、約 4.2m であり、種基板のそれ(約 1.3m)よりも反りが低減していることがわかった。9 箇所の(0002)半値幅の平均値は 103 秒、標準偏差は 5.7 秒であり、結晶性についてはばらつきが少ないことがわかった。以上の結果から、1 軸揺動による攪拌を導入して、亜鉛添加時の結晶性の劣化は抑制できたが、依然として亜鉛濃度ムラが観察されることから、さらに攪拌強化する必要があることがわかった。

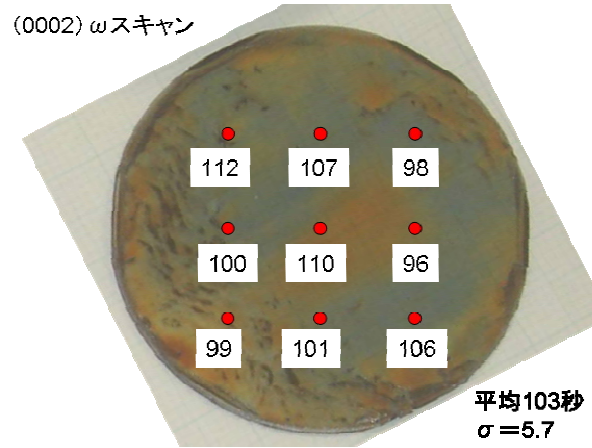


図 54 育成した $\phi 44$ 亜鉛添加 GaN 結晶(研磨後)と XRC 半値幅の分布

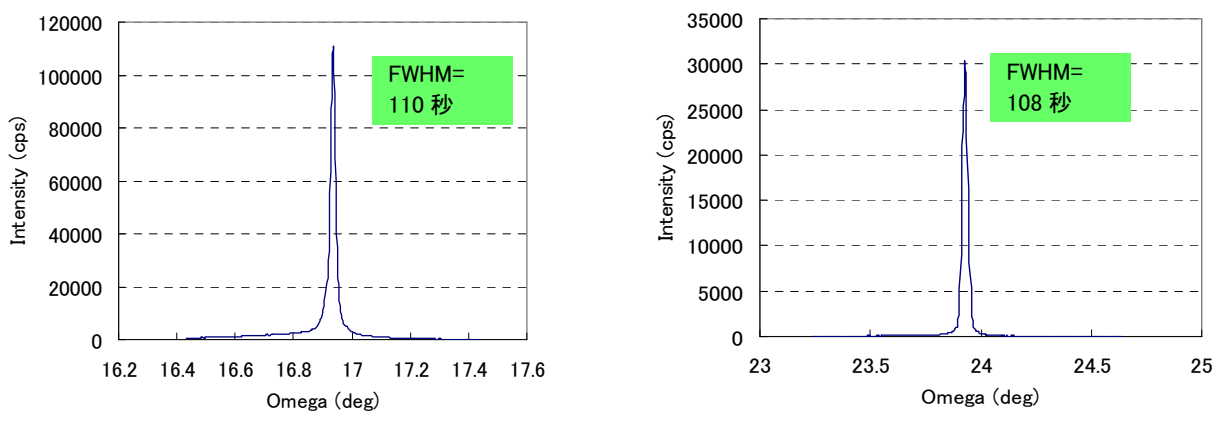


図 55 (0002) 反射、(10-12) 反射の X 線ロックアップカーブ測定結果

・まとめ

以上の高抵抗化を検討した結果を図 56 にまとめた。どの 2 価イオンでも、残留キャリア濃度以上添加することで高抵抗化すること、また、マンガンと亜鉛においては、結晶中の濃度が高濃度ほど高抵抗になる傾向があることがわかった。

	Fe	Mg	Zn	Mn	SUS310S	ノドープ°
ドーパ量	1×10^{17}	1×10^{19}	3×10^{16}	5×10^{17} 、 3×10^{18}	Mn 5×10^{17} Fe 6×10^{16} Cr 3×10^{15}	-
比抵抗	5.5	100	1.1	1000、 10200	288	0.2
残留 キャリア 濃度	6×10^{15}	7×10^{16}	1×10^{16}	測定不可	測定不可	4×10^{16}
極性	n型	不明	n型	不明	不明	n型

図 56 高抵抗化実験結果一覧

成果発表内訳

特許, 論文, 外部発表等の件数(内訳)

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表 (プレス発表等)
	国内	外国	PCT [※] 出 願	査読付き	その他	
H19FY	0 件	0 件	0 件	0 件	0 件	9 件
H20FY	4 件	0 件	0 件	1 件	0 件	10 件
H21FY	3 件	1 件	0 件	4 件	0 件	4 件

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)