The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Na フラックス法による GaN 結晶の大口径化とその光学特性評価
Author(s)	今西, 正幸
Citation	大阪大学低温センターだより. 2020, 170, p. 2-7
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/76746
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

研究ノート

Na フラックス法によるGaN 結晶の大口径化とその光学特性評価

工学研究科　今西　正幸
E-mail：imanishi@eei.eng.osaka-u.ac.jp

１．概要

近年電気自動車が普及しつつあり、その中に搭載されるインバーター或いはコンバーター等に用いられるパワー半導体が注目されています。我々の研究室では、パワー半導体の１つである窒化ガリウム（GaN）結晶の高品質化及び大口径化に取り組んでいます。この研究ノートでは、近年取り組んでいるNa フラックス法におけるポイントシード技術を用いたGaN 結晶成長に加え、低温センターにおいて実施しているフォトルミネッセンス評価についてご紹介致します。

２．研究背景

GaN 系窒化物半導体は、半導体材料の中では最も優れた光・電子特性を有しており、LED等の青色発光デバイスとして実用化されています。近年では、電力損失がSi の1/10 以下のパワーデバイスをはじめ、携帯電話の1,000 倍の速度・通信容量を実現する超高速動作トランジスタや、高出力発光ダイオードやレーザーダイオード等の新技術開発が進められています。しかしながら、これらのデバイスには高品質かつ安価な下地結晶が必要であり、Si のような大口径・高品質インゴット（厚膜結晶）のGaN が存在しないことからその実現には至っていません。現在の市販GaN 結晶は、異種種結晶（サファイア、ガリウムヒ素等）上にハライド気相成長（HVPE）法によって作製されています[1]。この方法は、成長速度が速い（商用で200 μm/h 以上）という利点がある一方、図1(a)に示す様に異種結晶とGaN の格子定数の違いによる欠陥（転位）密度の高さ（～10^6 cm^{-2}）やその熱膨張係数差に起因するクラックの発生（図1(b)）などが大口径・高品質GaN ウェハ実現の原理的な障壁となっています。そこで、我々は液相成長法の１つであるNaフラックス法を用い、GaN結晶の高品質化及び大口径化に取り組んでいます。

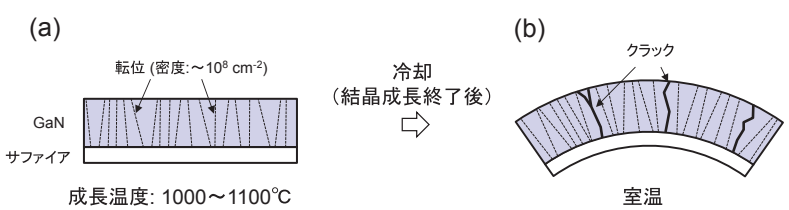

図1.HVPE 法によるサファイア基板上GaN 結晶成長の模式図

３．Naフラックス法の概要

本手法は、東北大学の山根教授らにより考案された手法であり[2]、GaとNaの溶液に2～4 MPa程度の窒素ガスを導入し、800℃以上に加熱することによりGaN結晶を成長する手法です。基本的な結晶成長原理は、金属ガリウムに高圧状態の窒素を印加する高圧合成法[3]と同じですが、金属Naを添加することで1/300程度の窒素圧力（30気圧）でGaN結晶成長が可能になります。他の気相

成長法と比較し、横方向への成長速度が速く（50 μm/h 以上）大口径化に適した手法です[4]。また、サファイア上に核発生しないという特徴を持ち、開口部を設けたサファイアマスクを用いた選択成長による低転位化（ポイントシード法）等が試みられています。

４．ポイントシード法による GaN 結晶の大口径化

結晶品質を根本的に向上するためには、サファイアとGaNの接触面積を大幅に小さくすることにより格子不整合に起因する応力を低減する必要があると考えました。そこで、テンプレート（GaN/Sapphire）上のGaN膜を20%以下の面積となるまで除去し、ドット状に成型したものを種結晶とするポイントシード法を提案しました（図2）[5,6]。本手法は、サファイアの上で結晶成長が生じない上に横方向（c軸と垂直方向）成長速度が大きいNaフラックス法の特徴を生かした手法であると言えます。現在本手法により、4インチ以上の大口径GaNウエハの作製に成功しており（図3）、その転位密度も10^2 -10^5 cm^{-2}程度と従来法に比較し、大幅に小さいことが分かりました。曲率半径に関しても100 m以上と従来のサファイア剥離手法に比較し、大幅な反りの抑制に成功しています。

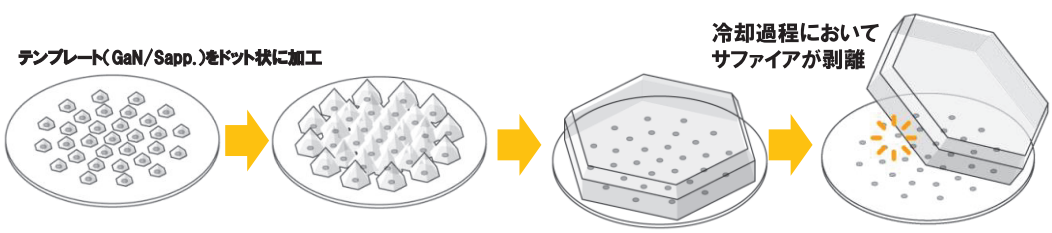

図2. ポイントシード法による低転位・大口径GaN結晶成長の模式図

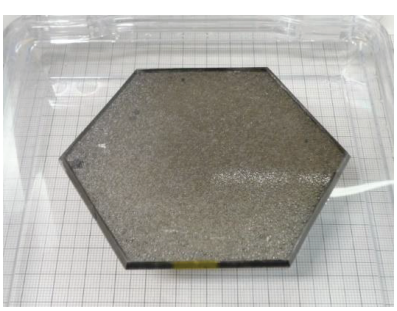

図3. ポイントシード法で得られた4インチGaNウエハ

近年では大量生産を目指し、HVPE法と組み合わせたハイブリット成長によるバルクGaN結晶の作製も試みております。Naフラックス法では上記の様に、低転位かつ大口径なGaN結晶が得られる利点がありますが、c軸方向への成長速度が30 μm/h程度と遅く、工業化の観点では更なる成長速度の向上が求められています。そこで、著者らは、Naフラックス法で作製した結晶を種結晶とし、200 μm/h以上の高速成長が実現されているHVPE法によるホモエピタキシャル成長を試みました。しかしながら当初、HVPE成長後において結晶中にクラックが発生、反りの増加、そして転位密度の増加（~10^7 cm^{-2}まで）と結晶品質の悪化に悩まされていました（図4）。著者は、これらの品質悪化が格子不整合の存在した場合に見られる現象と類似していることから、GaN結晶成長手法によって格子定数が異なっているのではないかと考えました。そこで、X線回折測定により、各結晶の格子定数を測定した結果、Naフラックスポイントシード法で作製したGaN結晶の格子定数が大きくなっていることが分かりました。放射光X線マイクロビーム（SPring-8）により、当該GaN結晶のc面セクター及び｛10-11｝面セクターの格子定数を測定した結果、｛10-11｝面セクターの格子定数が拡張しており、格子不整合の要因になっていることが分かりました。｛10-11｝面セクターにおける不純物濃度をSecondary ion

mass spectrometry（SIMS）により測定した結果、酸素濃度が~10^{19} atoms/cm^3程度とc面セクター（酸素濃度：~10^{17} atoms/cm^3）に比較し、100倍程度の濃度で酸素が混入しており、この酸素が格子定数拡張の原因であることが分かりました（図5）。

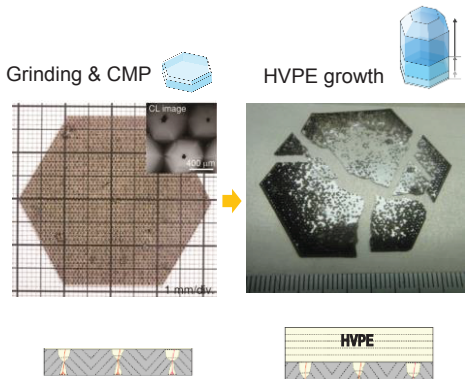

図4. HVPE成長前後におけるGaN結晶像。
成長後はクラックが発生。

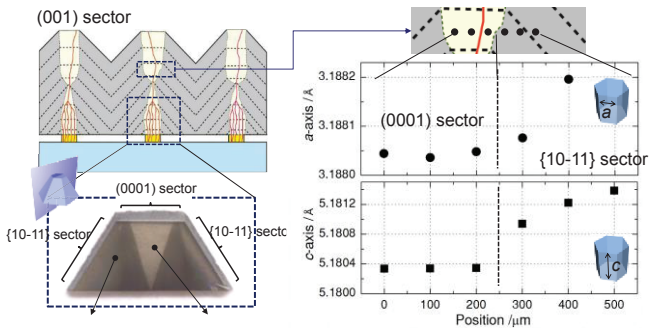

図5. 各成長セクターにおけるGaN結晶の格子定数

以上から、{10-11} 面セクターの酸素濃度を低減することが必要でしたが、坩堝材として用いているアルミナ（Al_2O_3）からの溶出がある以上、それは困難でした。そこで、ポイントシード上結晶において成長面制御を行い、表面全体が酸素の取り込みの少ないc面で構成された結晶を作製する技術開発に取り組みました。c面はNa-Ga融液中窒素濃度の高い条件において出現しやすいと報告されています[7]。当初、窒素圧力や温度といった一般的なパラメーターによる窒素濃度の増大を試みましたが、いずれの条件においてもc面が出現せず {10-11} 面が顕著に出現し、アプローチの大幅な変更が求められました。融液中の窒素は気液界面から拡散するため、気液界面近傍においては濃度が大きく、坩堝底付近においては小さいとされています。このことから、融液中の窒素濃度を根本的に増加させるためには、液位を極端に薄くし気液界面近傍での結晶成長を実現できないかと考えました。一方、単に液位を下げるだけではGa原料が少なくなってしまい、結晶成長を持続することができません。そこで、図6に示す様に成長中に結晶を一度融液から取り出し、濡れのみで成長させる技術（Flux Film Coated (FFC) 技術）を開発しました[8]。当該技術ではGa原料が枯渇する前に坩堝内に結晶を浸漬することで原料を補給でき、繰り返すことで成長を持続することが可能になりました。本手法で成長させたGaN結晶像を図7(a)に示しています。表面は全てc面で構成されており、平坦性の高い結晶が得られていました。成長初期段階においては{10-11}面が存在するため、アズグロウンの状態では着色が見られます。そこで、その成長初期領域を研削により除去した結果、図7(b)に示す様に極めて透明性の高い結晶を得ることに成功しました。当該結晶の格子定数をSpring-8にて測定した結果、格子定数の拡張は見られず均一性が極めて高いことが分かりました。本結晶上にHVPE成長を試みた結果、クラックの発生、大幅な反り・転位の増加は見られず、ホモエピタ

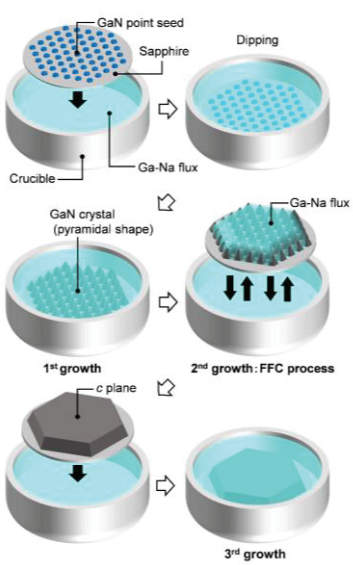

図6. FFC技術の模式図

キシャル成長に成功しました（図8）[9]。現在では、大口径化に取り組んでおり、4インチ口径の結晶を得ることにも成功しています。

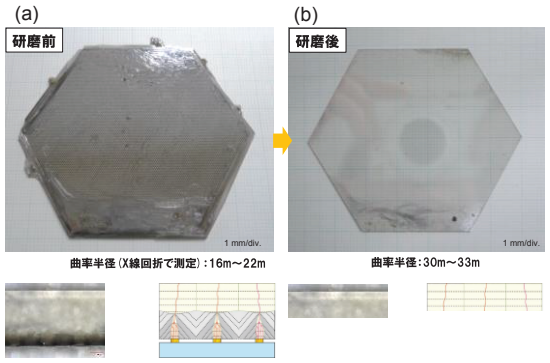

図7. FFC技術で得られた(a)アズグロウン結晶像及び(b)研磨後結晶像

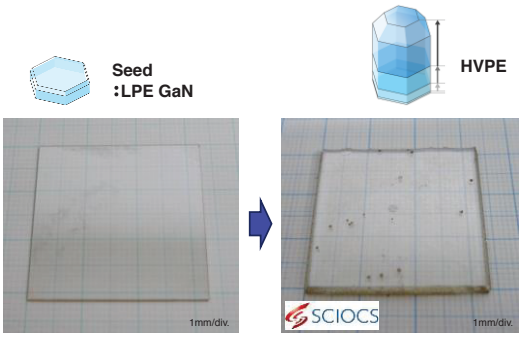

図8. FFC技術作製した結晶上HVPE成長で得られた厚膜GaN結晶像

5．フォトルミネッセンスを用いたGaN結晶の光学特性評価

GaN結晶に含まれる不純物やひずみの解析にはカソードルミネッセンスやフォトルミネッセンスといった発光スペクトルによる評価がしばしば用いられています。発光のスペクトルによる結晶評価では、評価対象である電子状態の熱的攪乱を防ぐために、極低温での測定が重要とされています。そこで、我々はHe-Cdレーザー装置を光源とした325 nm励起のフォトルミネッセンス装置を作製し、まず室温におけるバルクGaN結晶蛍光像の取得を試みました。冷却CCDイメージセンサーやバンド端発光（波長：365 nm）を透過する狭帯域バンドパスフィルター（Semrock FF01-356/30）を用いることで、バンド端発光像を取得することにも取り組みました。図9にポイントシード上GaN結晶断面（m面）における（a）420 nmより長波長領域における蛍光像、（b）全波長での発光像、及び（c）バンド端近傍の発光像を示している。c面、{10-11}面、及び{10-12}面で成長したセク

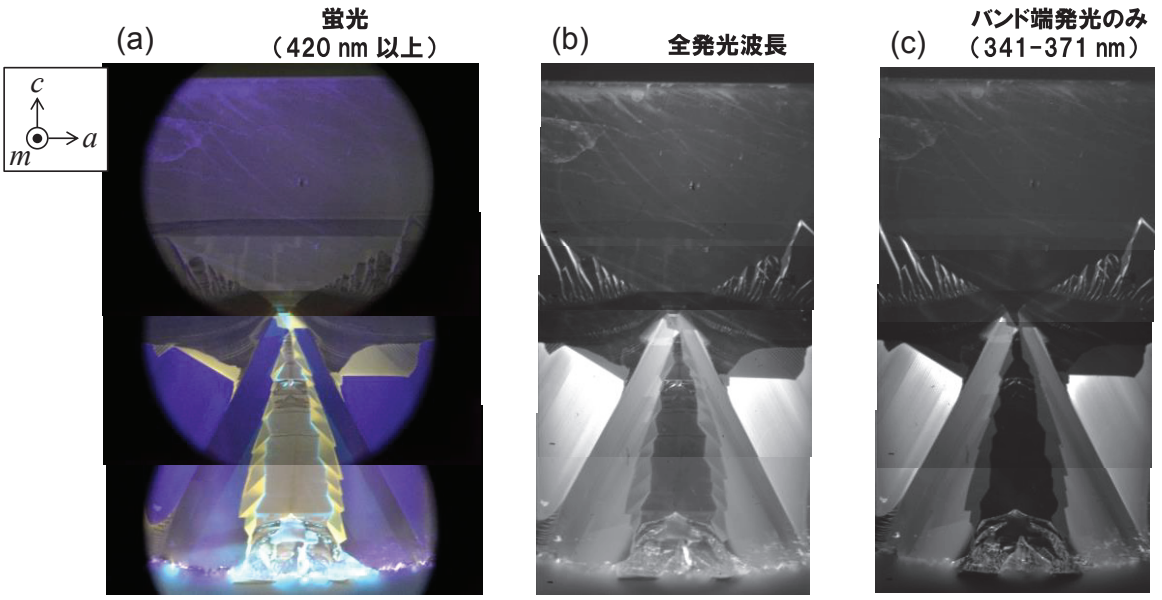

図9. ポイントシード上GaN結晶断面（m面）における（a）420 nmより長波長領域の可視領域における蛍光像、（b）全波長での発光像、及び（c）バンド端近傍の発光像

ターごとに発光波長が異なることが分かりました。発光波長の違いは不純物取り込み量の違いに起因している。冷却CCDを用いて取得した同位置におけるPL発光像（図9(b)及び(c)）より同じ{10-11}面セクターにおいてもバンド端発光強度の異なる領域が存在することも分かりました。酸素不純物は浅いドナー準位を形成するため、その濃度分布は蛍光像で捉えることができない一方、バーステイン・モスシフトによりバンド端発光波長が短波長側にシフトすることに加え[10]、発光強度が増大するため、発光強度のコントラストから酸素濃度分布を推定可能であることが分かりました。

蛍光像において、異なる波長での発光が見られたため、分光器を導入し室温及極低温におけるPL発光スペクトルの取得を試みました。極低温でのスペクトルからは自由励起子による発光と束縛励起子による発光を分離して捉えることができるため、光特性のより詳細な分析が可能となります。そこで液体Heを用いた極低温環境下においても同様の測定を実施しました。図10にバルクGaN結晶の室温及び6.5 KにおけるPL発光スペクトルを示しています。室温においては、バンド端近傍の発光のみ見られたが、6.5 Kの測定ではバンド端発光波長が短波長側にシフトしていることに加え、長波長側に複数のピークが存在することが分かりました。バンド端発光波長のシフトは低温により格子間隔が小さくなったことが寄与していると考えられますが複数のピークについては今後調査していく予定です。

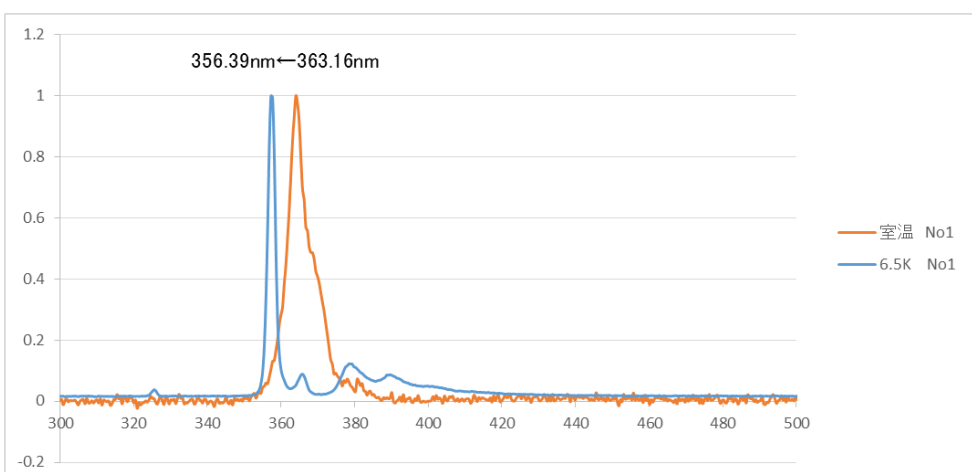

図10. 室温及び低温（6.5 K）におけるバルクGaN結晶のPL発光スペクトル

参考文献

[1] T. Yoshida, Y. Oshima, K. Watanabe, T. Tsuchiya, and T. Mishima: Phys. Stat. Sol. C **8** (2011) 2110.

[2] H. Yamane, M. Shimada, T. Sekiguchi, and F. J. Disalvo: Chem. Mater. **9** (1997) 413.

[3] M. Bockowski, I. Grzegory, S. Krukowski, B. Lucznik, M. Wroblewski, G. Kamler, J. Borysiuk, P. Kwiatkowski, K. Jasik, and S. Porowski:J. Cryst. Growth **270** (2004) 409. I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, J. Cryst. Growth **98** (1989) 209.

[4] Y. Mori, M. Imade, M. Maruyama, and M. Yoshimura:ISGN-6, K-Mo-1 (2015).

[5] M. ImadeM. Imade, M. Imanishi, Y. Todoroki, H. Imabayshi, D. Matsuo, K. Murakami, H. Takazawa, A. kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori
Appl. Phys.Express **7** (2014) 035503-1-3.

[6] 今西正幸, 森勇介,(Masayuki Imanishi, Yusuke Mori)“Naフラックス法による高品質バルクGaN結晶育成”(Grows of Hight-quality Bulk GaN Crystals by the Na-flux Method), CERAMICS JAPAN, Vol.53, No.12, p.846-848(2018.12.1発行)

[7] H. Yamane, M. Aoki, T. Yamada, M. Shimada, H. Goto, T. Goto, H. Makino, T. Yao, S. Sarayama, H. Iwata, and F. Disalvo, Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) 3157.

[8] M. Imanishi, K. Murakami, T. Yamada, K. Kakinouchi, K. Nakamura, T. Kitamura, K. Okumura, M. Yoshimura and Y. Mori, Appl. Phys. Express **12** (2019)045508.

[9] T. Yoshida, M. Imanishi, T. Kitamura, K. Otaka, M. Imade, M. Shibata and Y. Mori, Phys. Stat. Solidi B, **254** (2017) 1600671-1.

[10] M.Feneberg, S. Osterburg, K. Lange, C. Liding, B. Garke, and R. Goldhhn, Phys. Rev. B **90** (2014)075203.

共同研究者

村上航介（技術職員）、久保等（特任研究員）