



Title	低抵抗・低転位密度GaNウエハの実用化に向けた酸化物気相成長法に関する研究
Author(s)	滝野, 淳一
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/89476
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

低抵抗・低転位密度 GaN ウェハの実用化に
向けた酸化物気相成長法に関する研究

滝野 淳一

2021年12月

大阪大学大学院工学研究科

内容梗概

本論文は、省エネルギー社会の実現に向けて、低抵抗・低転位密度 GaN ウェハの実用化を目指した酸化物気相成長（OVPE）法に関する研究内容を纏めたものである。本研究では OVPE 法を用いて、低抵抗かつ低転位密度を両立した GaN 結晶のバルク成長技術の確立を目的として取組んだ。全編は以下の 7 章より構成される。

第 1 章では、現在の環境問題を中心とする社会背景を基に、ワイドバンドギャップ半導体の一つである GaN デバイスに対する期待を述べた。更に、省エネルギー社会の実現に向けて有望である GaN パワーデバイスが、社会に十分普及していない原因を述べ、その解決に向けた本研究の目的を説明した。

第 2 章では、開発技術である OVPE 法と他のバルク GaN 結晶成長技術のベンチマークを行った。各成長技術の特徴を俯瞰し、生産性・結晶品質・製造装置・技術成熟度の観点からベンチマークすることで、OVPE 法の優位性と実用化に向けた課題を明確化した。

第 3 章では、OVPE 法を用いた低抵抗かつ低転位密度を両立する結晶成長技術についての研究結果をまとめた。OVPE 法では低 V/III 比の成長条件の場合、半極性面から形成される多数のピットによって成長表面全体が覆われる。これによって、 $10^{20} \text{ atoms cm}^{-3}$ 台以上の高濃度な酸素添加を実現でき、 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台の低抵抗な GaN 結晶を得られることを示した。また、転位は各ピットの中心に収束され、僅か $50 \mu\text{m}$ の厚みの成長で $3.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ から $7.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ までの転位密度の低減が確認された。

第 4 章では、厚膜成長時において、成長表面に発生する多結晶の抑制を目的とした。ここでは、核発生頻度に注目し、気相種制御によって過飽和比をコントロールすることで多結晶の抑制に取組んだ。その結果、過飽和比の低減が多結晶抑制に効果的であることを明らかにした。また 2 インチおよび 4 インチの OVPE 製自立ウェハの作製結果に関しても報告した。OVPE 法は低抵抗（ $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台）かつ低転位密度（ 10^4 cm^{-2} 台）の GaN ウェハを作製できる技術であることを実証した。

第 5 章では、高速成長時において、成長表面に発生する多結晶の抑制を目的とした。本論では、“ウェハ上の温度勾配の制御”と“成長空間のパーティクルの抑制”に着眼し、その解決に取組んだ。その結果、 $200 \mu\text{m/h}$ を超える高速成長条件にて最大 1.4 mm 厚の 2 インチ OVPE 製バルク結晶を得ることに成功した。また、作製したバルク結晶をスライスし、2 枚の OVPE

製 GaN ウェハが割れることなく切り出された。よって本研究で開発した技術は、低抵抗かつ低転位密度のバルク結晶を作製でき、縦型パワーデバイス用 GaN ウェハの低コスト化に向けて有用であることを示した。

第 6 章では、OVPE 製 GaN ウェハ上に PN ダイオードを試作し、その特性を評価した。試作した PN ダイオードは 1.8 kV の高耐圧かつ $0.08 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ の低オン抵抗の特性を示した。オン抵抗に関しては、市販導電性 GaN ウェハ上に試作したダイオードと比較して、約 1/8 の低下が確認された。これは、OVPE 製ウェハが低抵抗かつ低転位密度であることに起因したフォトンリサイクリングの効果であると推察した。よって、OVPE 製 GaN ウェハは、縦型パワーデバイスの基本構造である PN ダイオードの特性向上に効果的であることを明らかにした。

第 7 章では、本研究で得られた成果を総括し、今後の課題と将来への展望を述べ、本論文の結論とした。

目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 現状の問題と課題	3
1.3 本研究の目的	6
1.4 本論文の構成	7
第 2 章 バルク GaN 結晶成長技術	11
2.1 はじめに	11
2.2 気相法によるバルク GaN 結晶成長技術	11
2.2.1 HVPE 法	11
2.2.2 THVPE 法	13
2.2.3 HFVPE 法	14
2.3 液相法によるバルク GaN 結晶成長技術	15
2.3.1 HNPS 法	15
2.3.2 Na-flux 法	15
2.3.3 Ammonothermal 法	16
2.4 OVPE 法によるバルク GaN 結晶成長技術の特徴と課題	16
2.4.1 OVPE 法による GaN 結晶成長	16
2.4.2 OVPE 法によって成長した GaN 結晶の品質	18
2.4.3 OVPE 法による GaN 結晶の厚膜化と成長速度の向上	20
2.5 バルク GaN 成長技術のベンチマーク	21
2.6 まとめ	24
第 3 章 低抵抗・低転位密度 GaN 結晶成長技術	27
3.1 はじめに	27
3.2 OVPE 法を用いて成長した 2D および 3D 成長モード結晶の作製	28
3.3 OVPE 法を用いて成長した 2D および 3D 成長モード結晶の評価	30
3.3.1 評価内容と評価方法	30
3.3.2 表面モフォロジーと不純物濃度	30
3.3.3 格子定数と曲率半径	34

3.3.4	キャリア濃度、移動度と比抵抗.....	36
3.3.5	転位密度.....	38
3.3.6	発光スペクトル.....	40
3.3.7	3D 成長モードの起源.....	41
3.4	まとめ.....	44

第4章 気相種制御による厚膜 GaN 結晶成長技術.....47

4.1	はじめに.....	47
4.2	厚膜成長時の多結晶の抑制.....	49
4.2.1	多結晶の抑制と核発生頻度.....	49
4.2.2	OVPE 法における過飽和比の算出.....	50
4.2.3	OVPE 法を用いた GaN 結晶成長の過飽和比制御.....	52
4.2.3.1	過飽和比制御した GaN 結晶の作製.....	52
4.2.3.2	過飽和比制御した GaN 結晶の評価と考察.....	53
4.3	3D 成長モードによる厚膜 GaN 結晶の作製と評価.....	57
4.3.1	3D 成長モードで形成されるファセット.....	57
4.3.2	ファセットと不純物濃度の関係.....	58
4.3.3	ファセットと転位密度の関係.....	59
4.3.4	膜厚と転位密度の関係.....	60
4.4	OVPE 法を用いて作製した自立 GaN ウェハ.....	64
4.4.1	2 インチ自立 GaN ウェハの作製.....	64
4.4.2	2 インチ自立 GaN ウェハの評価.....	66
4.4.3	4 インチ自立 GaN ウェハの開発.....	71
4.5	まとめ.....	73

第5章 温度勾配制御とパーティクル抑制による厚膜 GaN 結晶の高速成長技術.....77

5.1	はじめに.....	77
5.2	高速成長に向けた課題.....	77
5.3	ウェハ表面上の温度勾配と多結晶の関係.....	79
5.3.1	反応熱の排除と樹枝状多結晶の知見.....	79
5.3.2	気相中の核生成と多結晶の関係.....	83
5.3.3	従来の温度勾配と理想の温度勾配.....	83

5.3.4	実験条件.....	85
5.3.5	実験結果.....	85
5.4	成長空間のパーティクルと多結晶の関係.....	88
5.4.1	リアクタ内の寄生多結晶と成長結晶表面の多結晶の関係.....	88
5.4.2	実験条件.....	89
5.4.3	実験結果.....	90
5.5	成長速度の高速化と厚膜成長.....	92
5.5.1	成長速度の高速化と厚膜成長に向けて.....	92
5.5.2	実験条件.....	92
5.5.3	実験結果.....	92
5.6	バルク結晶の作製とスライス.....	94
5.7	まとめ.....	97
 第 6 章 OVPE 製 GaN ウェハのデバイス評価		99
6.1	はじめに.....	99
6.2	OVPE 製 GaN ウェハ上の MOVPE-GaN 成長層の評価.....	99
6.3	OVPE 製 GaN ウェハ上に作製した PN ダイオードの評価.....	103
6.4	まとめ.....	106
 第 7 章 結論		109
7.1	はじめに.....	109
7.2	本研究で得られた成果.....	109
7.3	将来への展望.....	113
 謝辞		115
 研究業績リスト		119

第1章 序論

1.1 研究背景

地球温暖化に代表される気候変動の抑制を目的として、温室効果ガスの排出低減が世界的に推進されており、国連気候変動枠組条約（COP）において各国の大幅な削減目標が宣言されている。我が国においても、第203回臨時国会における内閣総理大臣の所信表明演説において、「2050年カーボンニュートラル宣言」が発信されたように、脱炭素化に向けた動きが活発化している。図1.1に人為起源の各種温室効果ガスの排出割合を示す[1]。人為起源で排出される温室効果ガスの中で、二酸化炭素（CO₂）が最も多くの割合を占める。CO₂排出の内訳は化石燃料由来が大半であり、その削減が望まれている。したがって、化石燃料を利用しない再生可能エネルギーを資源とした発電方式への抜本的な転換が必要とされている。また、電力利用効率の向上に関連した研究開発が加速されており、環境省や経済産業省を中心に、多くの国家プロジェクトが発足し、産官学による連携が進められている。

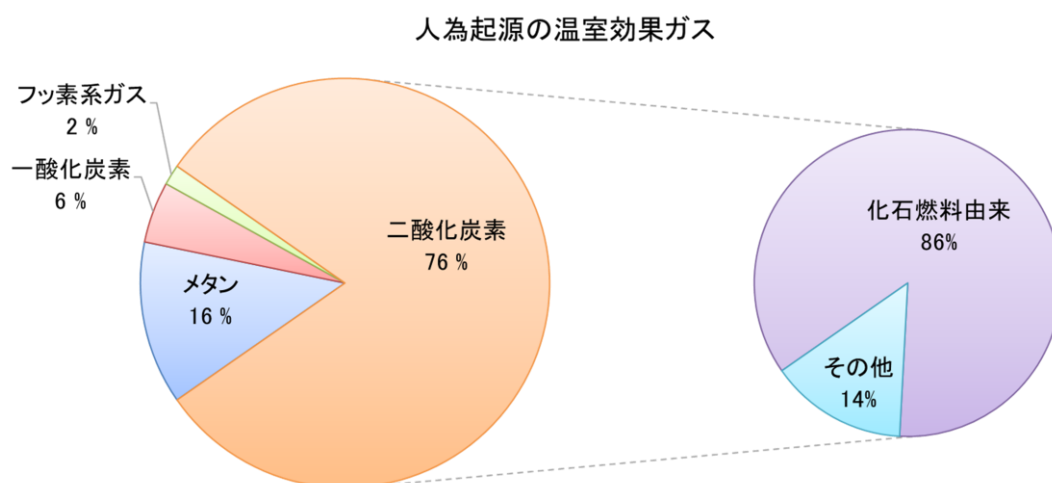


図 1.1 人為起源の温室効果ガスの排出割合.

省エネルギー社会の実現に向けた技術開発として、各種電気・電子機器に搭載されているシリコン（Si）を素材とした半導体パワーデバイスを、次世代半導体に置換えていく取り組みが始まっている。次世代半導体とは窒化ガリウム（GaN）や炭化珪素（SiC）、酸化ガリウム（Ga₂O₃）に代表されるワイドバンドギャップ（WBG）半導体である。WBG 半導体を用いたパワーデバイスは、その優れた物性値から Si デバイスと比較して、電力損失の大幅な削

減が期待されている。表 1.1 に Si と比較した WBG 半導体の代表的な物性値を示す[2,3,4]。パワーデバイスに適用した場合の各材料の性能指数として、Johnson 指数[5]、Keys 指数[6]、Baliga 指数[7, 8]、Baliga 高周波指数[7, 8]が挙げられる。各性能指数は以下の式 (1.1) ～ (1.4) で表すことができる。ここで、 E_c は絶縁破壊電界、 V_s が飽和電子速度、 ϵ は比誘電率、 μ は電子移動度、 λ は熱伝導率、 c は光速を表す。

Johnson 指数 (JM) は、高周波パワーデバイスの性能指標に用いられる。絶縁破壊電界 E_c と飽和電子速度 V_s が大きい材料を選定することで、高周波パワーデバイスの性能が向上することを意味する。

$$JM = \left(\frac{E_c V_s}{2\pi} \right)^2 \quad (1.1)$$

Keys 指数 (KM) は、パワーデバイスのスイッチング速度の性能指標であり、数値が大きいほど高速動作に有利となる。

$$KM = \lambda \left(\frac{c V_s}{4\pi\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.2)$$

Baliga 指数 (BM) は、パワーデバイス動作時のオン抵抗の小ささを示す指標であり、小さいほど導通損失の低減に有利であることを表す。

$$BM = \epsilon \mu E_c^3 \quad (1.3)$$

また Baliga 高周波指数 (BHM) は、高周波動作時の入力キャパシタンス損失の寄与を含めた指標となる。

$$BHM = \mu E_c^2 \quad (1.4)$$

表 1.1 に各材料に関する上記 4 つの性能指数を示す。ここでは、Si の性能指数で規格化した数値を記載した。WBG 半導体である SiC、GaN、Ga₂O₃、Diamond は、各種性能指数で Si を大きく上回り、パワーデバイスの高性能化に向けた非常に魅力的な材料である。WBG 半導体のポテンシャルを十分に引き出し、パワーデバイスの高性能化を目指すためには、各材料により構成される自立ウェハが必要である。4H-SiC は、近年 6 インチを超す大口径ウェハが市場に現れ始めた。β-Ga₂O₃ は引上げ法による融液からの結晶成長が可能であり、大口径かつ低コストを満たすウェハ製造技術が急速に確立してきている。次々世代半導体である Diamond は、近年 2 インチのウェハ作製が報告されており、今後の生産性向上が望まれる。GaN に関しても、2014 年にノーベル物理学賞を受賞した青色発光ダイオード (LED) に次

ぐ応用として、高性能パワーデバイスへの適用が期待されている。しかし、そのバルク結晶化技術の確立は難航しており、未だ 6 インチ以上の大口径、かつ低コストなウェハの普及には至っていない。本研究では、Si を凌駕する WBG 半導体の一つである GaN の高品質・大口径・低コスト化に向けた、新たな結晶成長技術の確立に取り組んだ。

表 1.1 Si と WBG 半導体の物性値と性能指数.

	Si [2]	4H-SiC [2]	GaN [2]	β -Ga ₂ O ₃ [3]	Diamond [4]
バンドギャップ[eV]	1.1	3.3	3.4	4.5	5.5
比誘電率: ϵ	11.8	10	9.5	12.4	5.7
絶縁破壊電界: E_c [MV/cm]	0.3	3	3.3	7	10
飽和電子速度: V_{sat} [10 ⁷ cm/s]	1	2	2.5	1.5	2.5
電子移動度: μ_e [cm ² /Vs]	1500	1000	1200	200	4500
熱伝導率: λ [W/cmK]	1.5	4.9	2.1	0.27	20
Johnson指数	1	400	756	1225	6944
Keys指数	1	5.0	2.5	0.2	30
Baliga指数	1	565	857	1780	53672
Baliga高周波指数	1	67	97	73	3333

1.2 現状の問題と課題

パワーデバイスの性能向上に向けて期待されている GaN であるが、その優位性を実証し、社会実装するためには問題がある。その問題は、高品質、大口径、かつ低価格な GaN ウェハが市場に普及していないことである[9]。GaN デバイスの構造は横型と縦型の二種類が存在する。横型では Si ウェハを用いて低コストに製造ができるため、既に電界効果トランジスタ (FET) の実用化が開始されている。しかしながら、耐圧を高くするためにはゲート・ドレイン間の距離を長くする必要があり、1 チップでの高耐圧化と面積小型化の両立はトレードオフの関係にあった。一方で、縦型デバイスにおける耐圧設計の主なパラメータは、ドリフト層の n 型キャリア濃度とその厚さである。したがって、耐圧を向上させる場合でも、1 チップの素子面積は大きくならず、高耐圧かつ小型なデバイスを作製することが可能となる[10]。よって、縦型構造の GaN デバイスが注目を集めている。しかしながら、高品質かつ大口径で低価格な GaN ウェハが流通しておらず、研究開発の速度は他の WBG 半導体である SiC や Ga₂O₃ と比較して鈍い。近年、社会実装に向けた信頼性試験が開始された段階であり、今後の実用化が期待されている。

縦型デバイスの性能向上に向けた GaN ウェハへの要求品質は、低電気抵抗と低転位密度を有することである。図 1.2 に縦型 GaN パワーデバイス (トランジスタ) 構造の一例を示す。縦型デバイスの抵抗値は、各抵抗成分が直列接続となるため、それらの和で表すことができ、オン抵抗 R_{on} は、表面のコンタクト抵抗を R_{SC} 、チャネル抵抗を R_{CH} 、ドリフト抵抗を R_{DRIFT} 、基板抵抗を R_{SUB} 、裏面のコンタクト抵抗を R_{BC} 、とすると $R_{on} = R_{SC} + R_{CH} + R_{DRIFT} + R_{SUB} + R_{BC}$ と表される。ここで 1000 V 以上の高耐圧設計を考えた場合、ドリフト層の不純物濃度を下げ、n 型キャリア濃度を極端に低減していくこととなる。よって、ドリフト抵抗成

分がオン抵抗 R_{on} に対して支配的になる。一方で 1000 V 以下の耐圧設計の場合、基板抵抗の占める割合は、例えば 600 V 設計において、市販 n 型 GaN 基板（比抵抗：約 $1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ ）を用いると、10~20 %程度となる。したがって、1000 V 以下の中耐圧領域の縦型 GaN デバイスを考えた場合、基板抵抗を低減することがオン抵抗 R_{on} を低減し、電力損失を抑制する上で重要となってくる。縦型デバイスにおける転位密度の影響は、デバイス駆動時の信頼性を低下させることである。ここで述べる信頼性低下とは、逆方向電圧印加時の転位を起点としたリーク電流の発生である [11, 12]。よって、転位密度を削減することで、デバイス性能の信頼性向上が期待されており、GaN パワーデバイスの実用化には、その低減が不可欠である。例えば、 10^4 cm^{-2} 台、 10^5 cm^{-2} 台、および 10^6 cm^{-2} 台の GaN ウェハを PN ダイオードに適用した場合、低転位密度であるほどリーク電流が低減する報告がなされており、 10^4 cm^{-2} 台以下の GaN デバイスの必要性が示唆されている[13]。当然、GaN デバイス層は下地に用いた GaN ウェハの転位密度を引き継ぐため、低転位密度の GaN デバイスを実現するためには、低転位密度な GaN ウェハを用いることが必要である。

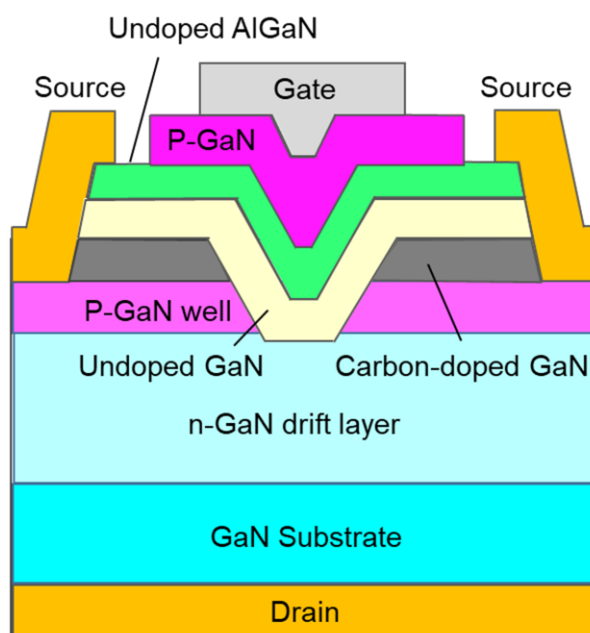


図 1.2 縦型 GaN トランジスタの構造.

GaN ウェハの抵抗値を低減する取組として、Si やゲルマニウム (Ge) を $10^{19} \text{ atoms cm}^{-3}$ 台以上と高濃度にドーピングし、キャリア濃度を向上する取組みが、ウェハ製造の主流技術である HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法で実施されている。高濃度の Si ドーピングにより、キャリア濃度が $3.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、比抵抗が $3.7 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ の低抵抗ウェハが報告されている[13]。しかしながら、図 1.3 に示すように、副生成物である窒化シリコン (SiN)

の発生に起因した未成長領域が生じるため、ウェハ生産用途としては不適であることが示唆された。その課題を克服するために、Ge ドーピングによる低抵抗化の取組みも行われている[15, 16]。副生成物の窒化ゲルマニウム (GeN) は、HVPE 法による GaN 成長では生じにくく、安定した成長が想定された。その結果、キャリア濃度が $7.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、比抵抗が従来の市販基板の約 15 % である $1.4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ の高濃度 Ge 添加 GaN ウェハが図 1.4 のように実証された[14]。このように Ge 添加により従来特性を改善する低抵抗 GaN ウェハは実現されたものの、1000 V 程度の中耐圧領域以下の縦型 GaN デバイスにおいて、ウェハ起因の電力損失を極限まで低減するためには、更なる低抵抗化が必要であった。よって、 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台に到達するような超低抵抗 GaN ウェハの作製技術の確立が望まれていた。

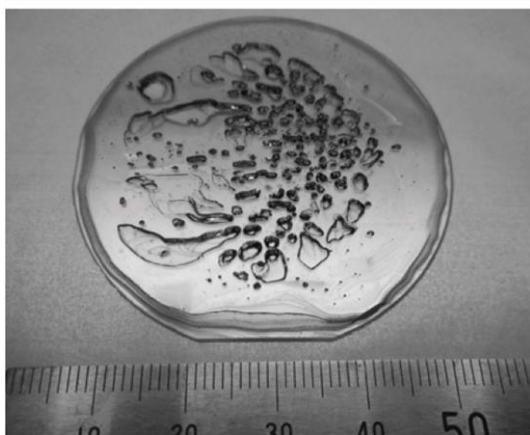


図 1.3 HVPE 法による Si ドープ GaN[14], Copyright 2016 by The American Ceramic Society.

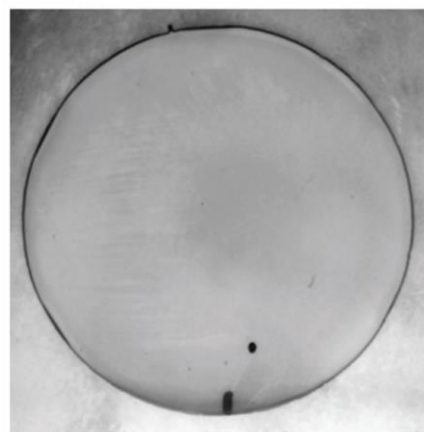


図 1.4 HVPE 法による Ge ドープ GaN[14], Copyright 2016 by The American Ceramic Society.

GaN ウェハの転位密度を低減する取組としては、HVPE 法を用いた GaN 結晶成長において、DEEP (dislocation elimination by the epitaxial-growth with inverse pyramidal pits) 技術[15, 16]、ELO (epitaxial lateral overgrowth) 技術[17, 18]、マスクレス 3D (maskless-3D) 技術[19]が開発されている。これらの技術は、斜めファセットを形成することで、転位欠陥同士を強制的に出会いやすくし、転位の合体や対消滅を促進することで 10^4 から 10^5 cm^{-2} 台の GaN 結晶作製が実現されている。Na-flux 法においては、MPS (multi-point seed) 技術を用いることで、 10^3 から 10^5 cm^{-2} 台の低転位密度化が報告されている[20-23]。当該技術は複数の GaN 微小種結晶をサファイア (Sapphire) 基板上に形成し、各々の微小種結晶を同時成長させることで、低転位の複数の GaN 微小結晶を成長させる。それらの GaN 微小結晶を会合させ大判化することで、低転位密度な GaN ウェハを実現している。また、アモノサーマル法においても 10^3 から 10^5 cm^{-2} 台の低転位密度化の報告がなされており、近年注目を集めている[24, 25]。

これらのように、GaN 結晶の低抵抗化と低転位密度化の取組みは、各社・各研究機関において実施されているが、それらを両立した口径 2 インチ以上のバルク GaN 成長の報告はなかった。つまり、高濃度ドーピングによる低抵抗化と、成長機構の工夫による転位密度の低減を同時に追求することは、ウェハ製造レベルのバルク GaN 成長の研究分野としては未開拓の領域であった。さらに、GaN ウェハの低価格化を実現するためには、原材料費および間接材料費を抑制し、低コストで GaN 結晶を製造する技術の確立が必要となる。低コスト化のための最も重要な技術は、GaN 結晶の大型成長技術であり、図 1.5 に示す Si ウェハのようにインゴットから多数枚を切出すことが理想的な生産方式である[26]。

以上をまとめると、次世代半導体である縦型 GaN パワーデバイスを実装させるための大きな課題は、「低抵抗かつ低転位密度を両立する高品質な GaN 結晶を大型に成長させる技術を確立すること」、である。

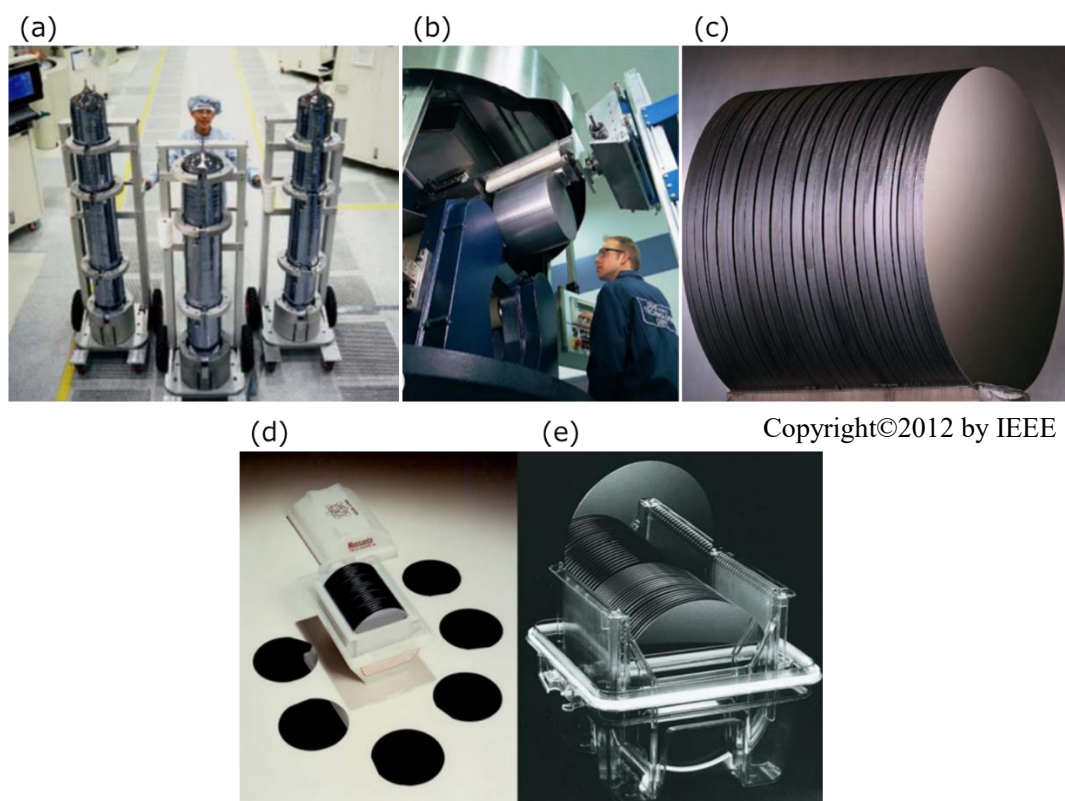


図 1.5 (a)成長後の Si インゴット、(b)スライス前の Si インゴット、(c)ワイヤスライス後の Si ウェハ、(d)および(e)研磨処理後の Si ウェハ[26].

1.3 本研究の目的

本研究では、酸化物原料を Ga 源として用いる酸化物気相成長（OVPE: Oxide Vapor Phase Epitaxy）法を用いて、「低抵抗かつ低転位密度を満たす GaN 結晶の大型成長技術の確立」を

目的として設定した。大阪大学（森研究室）とその連携機関、およびパナソニック株式会社の独自開発している OVPE 法は、GaN ウェハ作製時の結晶成長主流技術である HVPE 法と比較して、塩素系のガスを使用しないため、簡便な装置で長時間の結晶成長が可能である。したがって、間接材料費の抑制やメンテナンス頻度の低減に起因した稼働率の向上が可能であり、GaN 結晶製造の低コスト化に向けた有望な技術として期待されている。また、Ga 源が酸化物であり、結晶中への高濃度の酸素添加が比較的容易であった。GaN において酸素は n 型ドーパントであるため、結晶の低抵抗化に有用な元素である。一方で OVPE 製 GaN 結晶の転位密度は 10^6 cm^{-2} 台以上の高い値しか報告されていなかった。したがって、第一の取組みとして、結晶中への酸素の高濃度添加と転位密度の低減を両立する成長技術の確立を試みた。第二の取組みとして、OVPE 法では、厚膜化を目指して長時間成長させた際に、成長表面に異常成長（多結晶）が発生する問題が存在していた。本研究では、核生成頻度制御を中心として、異常成長の抑制方法を提案し、その解決を試みた。第三の取組みとして、OVPE 法を用いた低抵抗・低転位密度 GaN ウェハの生産性向上を目的に、結晶成長速度を産業展開可能な水準にまで引上げることを試みた。最後に、本技術を用いて作製した低抵抗・低転位密度を有する GaN ウェハ上に縦型 GaN パワーデバイスを作製し、性能向上の可否を評価した。

1.4 本論文の構成

本論文は、第 1 章から第 7 章の本文と、謝辞、および研究業績リストから構成されている。図 1.6 に本論文の構成を示す。



図 1.6 本論文の構成.

第 1 章では、低炭素化社会の実現に向けた GaN デバイスへの期待を述べ、GaN デバイス普及に向けた問題と課題を整理し、本研究の目的を論じた。第 2 章では、バルク GaN 成長技術を生産性、品質、製造装置、および技術成熟度の観点からベンチマークし、開発技術である OVPE 法の業界での位置付けを整理する。また、OVPE 法の将来性と開発課題を抽出する。第 3 章では、OVPE 法を用いた GaN 成長において、n 型ドーパントである酸素を高濃度に添加し、かつ転位の合体・消滅を促進する成長モードの調査に関して述べる。第 4 章では、多結晶の発生を抑制する成長条件を、化学熱力学解析を用いて探索した結果を述べる。また、OVPE 法によって作製した口径 2 インチおよび 4 インチの GaN ウェハの品質に関しても述べる。第 5 章では、高速成長時に発生する多結晶の低減効果を、ウェハ表面上の温度勾配制御とリアクタ内のパーティクル抑制に着眼し調査した内容を述べる。また、1 mm 厚を超えるバルク品の作製とそのスライスに成功した結果に関しても述べる。第 6 章では、OVPE 製 GaN ウェハを用いて作製した PN ダイオードの特性に関して述べる。第 7 章では、第 1 章から第 6 章をまとめ、本研究の結論を示す。

1.5 参考文献

- [1] R. K. Pauchauri, *et al.*: IPCC 第 5 次報告書 (2014).
- [2] M. Hikita, M. Yanagihara, Y. Uemoto, T. Ueda, T. Tanaka, and D. Ueda: *Panasonic Tech. J.* **55**, 2 (2009).
- [3] 東脇正高: *応用物理学会誌* **90**, 5 (2021).
- [4] 徳田規夫, 山崎聡, 猪熊孝夫: *精密工学会誌* **80**, 5 (2014).
- [5] E. O. Johnson: *RCA Rev.* **26**, 163 (1965).
- [6] R. W. Keys: *Proc. IEEE* **60**, 225 (1972).
- [7] B. J. Baliga: *IEEE Electron. Device Lett.* **10**, 455 (1989).
- [8] B. J. Baliga: *J. Appl. Phys.* **53**, 1759 (1982).
- [9] 富士経済: 2020 年版 次世代パワーデバイス&パワエレ関連機器市場の現状と将来展望 (2020).
- [10] T. Ueda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SC0804 (2019).
- [11] S. Usami, A. Tanaka, H. Fukushima, Y. Ando, M. Deki, S. Nitta, Y. Honda, and H. Amano: *Appl. Phys. Lett.* **112**, 182106 (2018).
- [12] B. Kim, D. Moon, K. Joo, S. Oh, Y. K. Lee, Y. Park, Y. Nanishi, and E. Yoo: *Appl. Phys. Lett.* **104**, 102101 (2014).
- [13] M. Kanechika, S. Yamaguchi, M. Imanishi, and Y. Mori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SC0222 (2019).
- [14] T. Yoshida, T. Suzuki, T. Kitamura, Y. Abe, H. Fujikura, M. Shibata, and T. Saito: *Proc. 39th International Conference on Advanced Ceramics and Composites* 129 (2016).
- [15] Y. Oshima, T. Yoshida, K. Watanabe, and T. Mishima: *J. Cryst. Growth* **312**, 3569 (2010).
- [16] Y. Oshima, T. Yoshida, T. Eri, M. Shibata, and T. Mishima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 7685 (2006).
- [17] S. Goubara, T. Matsubara, K. Yukizane, N. Arita, S. Fujimoto, T. Ezaki, R. Inomoto, K. Yamane, N. Okada, and K. Tadamoto: *J. Cryst. Growth* **478**, 123 (2017).
- [18] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, and A. Yamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L899 (1997).
- [19] T. Yoshida and M. Shibata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 071007 (2020).
- [20] M. Imanishi, K. Okumura, K. Nakamura, T. Kitamura, K. Kakinouchi, K. Murakami, M. Yoshimura, Y. Fujita, Y. Tsusaka, J. Matsui, and Y. Mori: *Appl. Phys. Express* **13**, 085510 (2020).
- [21] Y. Mori, M. Imanishi, K. Murakami, and M. Yoshimura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SC0803 (2019).
- [22] M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 05FA06 (2014).
- [23] M. Imade, M. Imanishi, Y. Todoroki, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Murakami, H. Takazawa, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori: *Appl. Phys. Express* **7**, 035503 (2014).
- [24] T. Hashimoto, E. R. Letts, D. Key, and B. Jordan: *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SC1005 (2019).
- [25] M. Bockowski, M. Iwinska, M. Amilusik, M. Fijalkowski, B. Lucznik, and T. Sochacki: *Semicond. Sci. Technol.* **31**, 093002 (2016).

[26] G. Fisher, M. R. Seachrist, and R. W. Standley: Proc. IEEE **100**, 1454 (2012).

第2章 バルク GaN 結晶成長技術

2.1 はじめに

Si デバイスが半導体産業を支える現代において、次世代半導体として GaN デバイスが注目を集めている。しかしながら、その社会実装が加速されない一つの原因は、高品質かつ大口径な GaN ウェハが当該デバイスの市場競争力を向上させる価格で普及していないからである。その問題を解決するためには、Si ウェハの製造方法のように、原料種を融解後、再度結晶化させる融液成長にて大型インゴットを形成し、多数枚のウェハを切出すことが考えられる。ところが、式 (2.1) のように GaN を固体から液体へと変化させる融点は、2300°C かつ 6 GPa (6 万気圧) の高温・高圧環境が必要であることが明らかとされており[1]、産業応用への高い障壁が存在した。また、本手法では 100 μm 程度の GaN 結晶しか得られていなかった[2]。



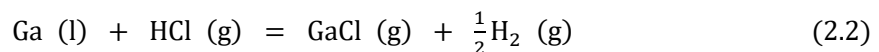
これらの状況から GaN 結晶の製造方法として、成長温度・成長圧力を低減する観点で、気相や液相といった希薄環境相における成長技術の研究開発が進められてきた。

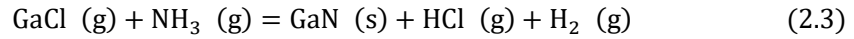
本章では、現在研究開発が進められているバルク GaN 結晶成長工法と本研究で用いた OVPE 法に関して各々の特徴を俯瞰し、生産性・結晶品質・製造装置・技術成熟度の観点から各技術のベンチマークを行うことで、当該研究技術の優位性と現状の課題を明確化する。

2.2 気相法によるバルク GaN 結晶成長技術

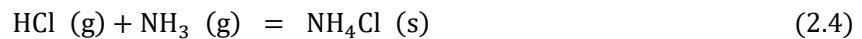
2.2.1 HVPE 法

HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法は、Ga 源に塩化ガリウム (GaCl) 、N 源にアンモニア (NH₃) を用いることで GaN 結晶を生成する手法である。Ga 源である GaCl は、液体 Ga に塩化水素 (HCl) を反応させることで式 (2.2) のように生成する。生成した GaCl と NH₃ から式 (2.3) の反応により GaN を成長させる。本手法の成長条件は、成長温度が 950 ~ 1050°C、1 気圧程度で実施されることが多い。本手法における開発の歴史は GaN 結晶成長の中では長く、1969 年に Maruska らが半導体としての評価が可能な大きさの結晶成長に初めて成功し、バンドギャップが 3.4 eV であり直接遷移型と報告したことを皮切りに[3]、GaN 結晶化における有望な成長技術として多くの研究開発がなされてきた。現在、市場に流通している GaN ウェハの多くは、本手法を用いて製造されたものである。





その最大の特徴は生産性にあり、現行の GaN 結晶成長技術の中では最高水準である 100 $\mu\text{m/h}$ 以上の高速成長を実現している。また、研究開発レベルでは 1.8 mm/h もの大きな値が報告されている[4]。そのような大きな成長速度にも関わらず、厚み 1 mm サイズを超える大型成長時でも、ピットの発生はあるものの安定した単結晶成長が可能である。GaN 結晶に関する報告の中では、最大の厚みである 5 mm 以上の厚膜化に成功している[5]。さらに大口径化の取組みも進められており、図 2.1 に示すように、口径 6 インチを超える大判成長が報告されている[6, 7]。一方で、HCl と NH₃ を用いることから、式 (2.4) の反応が生じ、固体の塩化アンモニウム (NH₄Cl) が副生成物として排気配管の低温領域 (200°C 以下の領域) に堆積する問題がある。この固体副生成物の堆積は排気配管の閉塞を生じる。よって、結晶大型化のための長時間成長や稼働率の向上を目指すためには、排気配管の構造や除害システムの工夫が必要となる。その結果、装置原価の上昇や保全・修理の煩雑さに起因した間接材料費や労務費の増加、ひいてはウェハ単価の増加を引起す可能性がある。



品質に関しては、低不純物濃度の結晶成長が可能であり、ドーパントの選択によって n 型と p 型の両タイプの結晶成長が可能であり、導電性結晶と半絶縁性結晶の作り分けができる。例えば導電性結晶では、第 1 章で述べたように、Ge 添加によって $1.4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ の低抵抗品が作製されており[8]、半絶縁性結晶では、GaN 中のドナーを補償するためにマンガン (Mn) を添加することで $10^7 \Omega \text{ cm}$ の高抵抗品が作製されている[9]。転位密度に関しても、その低減方法について第 1 章で触れたが、DEEP、ELO、Maskless-3D 等の各種技術開発が進められており、 $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ まで低減した 2 インチ GaN ウェハが Yoshida らによって近年報告された[10]。



図 2.1 (a)VAS 法によって作製された 2~6 inch サイズの HVPE 製 GaN 基板[6], copyright 2017 by the Japan Society of Applied Physics. (b)Tiling 法によって作製された 7 inch サイズの HVPE 製 GaN 基板[7], copyright 2017 by WILEY.

2.2.2 THVPE 法

THVPE (Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy) 法は、Ga 源に三塩化ガリウム (GaCl_3) を用い、N 源に NH_3 を用いる手法である[11, 12]。 GaCl_3 は式 (2.5) と (2.6) に示す 2 段階反応を用いて生成される。 GaN 生成反応は式 (2.7) で示され、1300°C 前後、1 気圧付近での成長が報告されている。種基板に GaN の N 面を用いることで、結晶表面での GaCl_3 の安定的な吸着が生じ、Ga 面上よりも良好な品質の成長結晶が報告されている[13]。また、N 面に成長させていることから、図 2.2 のように結晶端部の形状は逆錘型となり、口径を拡大できる技術としても期待されている。

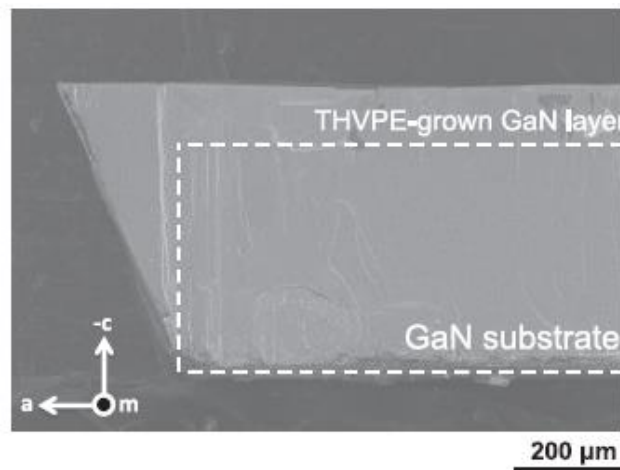
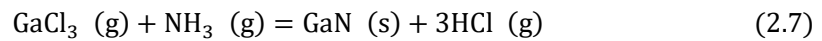
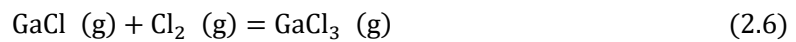


図 2.2 THVPE 法によって成長した GaN 結晶の断面 SEM 像[13],
copyright 2016 by Elsevier.

本手法は、HVPE 法よりも GaN 生成における Ga 源と N 源の反応性が大きく、GaN 結晶成長の駆動力を高めることができる。よって、主流技術である HVPE 法以上の成長速度の達成が期待されている。また、成長温度も HVPE 法より高いことから、良好な結晶性の GaN 成長が期待される技術でもある。

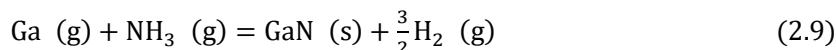
成長速度に関しては、種基板の結晶モザイク性を維持した 300 $\mu\text{m/h}$ の成長が Yamaguchi らにより報告されており、更なる高速成長を目指した開発が進められている[14]。一方で、本手法による自立 GaN ウェハの作製は、未だ報告されておらず、ウェハホルダーに設置し

ている Ga 面（成長面の裏面側）の分解抑制などの解決が今後の課題であると想定される。

品質に関しては、1300°C 以上の高温成長で HVPE 法と比較して遜色のない水準の低不純物濃度結晶ができています。本技術においても、ドーパントを選択することで導電性と半絶縁性の両製造が可能であると想定され、今後の報告が期待される。転位密度は $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 程度までの報告しかなく[14]、低転位化に向けた取組みも次の展開として必要な要素と考えられる。

2.2.3 HFVPE 法

HFVPE（Halogen-Free Vapor Phase Epitaxy）法は、Ga 源に Ga 蒸気を用い、N 源に NH_3 を用いる手法である。HVPE 法や THVPE 法と異なり HCl を用いないことから、排気配管での固体 NH_4Cl の生成が無く、簡便な装置で GaN 結晶成長が可能な手法として開発が進められている。Ga 源の Ga 蒸気は式 (2.8) に示すように液体 Ga を蒸発させることで得られる。本手法の GaN 成長反応を式 (2.9) に示す。当該技術の成長温度は 1100°C 付近であり、成長圧力は 1000 Pa 付近の減圧環境下で実施されている[15]。減圧環境にすることで、バルク成長を実現する所望の Ga 蒸気を生成することができる。



当該技術も 100 $\mu\text{m/h}$ 以上の高速成長が可能であると報告されており[16]、固体副生成物が生じないことによる装置保全の容易性と合わせて、GaN ウェハの製造コストを低減できる成長手法の一つとして期待されている。しかしながら、現状までに本手法で成長した GaN 結晶の自立ウェハの報告は無い。図 2.3 に HFVPE 法によって GaN ウェハ上に成長した 80 μm 厚 GaN 結晶の写真を示す[17]。バルク成長時の Ga-droplet 起因で発生する雑晶やピットなどの異常成長を口径 2 インチ以上の領域で均一に抑制し、安定した長時間の単結晶成長技術を確立することが今後の課題であると想定される。

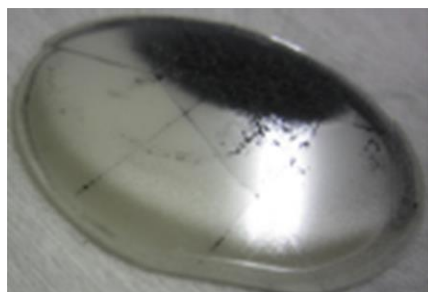


図 2.3 HFVPE 法によって成長した GaN 結晶の鳥瞰写真[17],
copyright 2018 by Elsevier.

2.3 液相法によるバルク GaN 結晶成長技術

2.3.1 HNPS 法

HNPS (High Nitrogen Pressure Solution) 法は、1600°C に加熱した液体 Ga に 1 ~ 2 GPa (1 万 ~ 2 万気圧) で窒素 (N₂) を溶解させることで GaN 結晶の成長を促進する手法である。本手法による GaN 成長の反応式は、式 (2.10) で示される。



本手法による GaN 成長は、気液界面から種基板に掛けて温度勾配を付けること、または成長容器中の N₂ 圧力を増加させることで成長の駆動力を向上できる。しかしながら、N₂ は三重結合であり結合力が強く、Ga 溶液中への窒素溶解量の増加は困難であった。よって、c 面方向の成長速度は 1 μm/h 未満といった小さな値であった[18]。また、1 ~ 2 GPa の超高压が必要であり、産業応用に向けた結晶の大口径・大型化に対応する成長装置の作製も難しく、近年の報告件数は減少してきている。

結晶品質は、酸素のオートドープにより 10¹⁹ cm⁻³ 台のキャリア濃度の結晶が実現されており、n 型 GaN 結晶の製造に優位な手法となっている。転位密度は 5 × 10⁴ cm⁻² の HVPE 製 GaN 基板上の成長で、10⁵ cm⁻² 台の結晶が実現されており、概ね種基板の値を維持している[19]。尚、この際の HVPE 製 GaN 基板は Ammonothermal 製 GaN 基板を種基板として用い、作製されている。一方で自発核生成させた微小結晶では、10³ ~ 10⁶ cm⁻² の値が報告されている[18]。

2.3.2 Na-flux 法

Na-flux 法は、HNPS 法における問題を解決するために、ナトリウム (Na) を添加することで窒素の結合力を低減し、その溶解量を促進することで GaN 結晶成長の駆動力を向上させる技術であり、1997 年に Yamane らによって報告された[20]。本手法による GaN 合成の反応は、式 (2.10) に示す HNPS 法と同様であるが、Na の効果によって成長温度を 800 ~ 900°C に、成長圧力を 2 ~ 4 MPa (20 ~ 40 気圧) まで低減することができる。更に炭素 (C) 添加により坩堝への GaN 寄生成長を抑制できることが発見され、その成長速度を c 面方向で 20 μm/h 程度まで向上できることが Kawamura らによって実証された[21]。この発見により大きく研究開発が進み、豊田合成株式会社から 6 インチサイズの Na-flux 製 GaN 結晶 (厚み : 500 μm、転位密度 : 10⁴ ~ 10⁶ cm⁻² ; GaN on サファイアテンプレート上成長) が 2015 年に報告された[22, 23]。更なる転位密度の低減と歪み (反り) の解消、および大口径化を目指して、MPS (Multi-Point Seed) 技術が近年考案された。10³ ~ 10⁵ cm⁻² までの転位密度の低減に成功し、格子面の曲率半径が 30 m を超える平坦な GaN 結晶が Imanishi らによって実現されている[24]。また、大口径化に関しても 8 インチ MPS 基板上の成長に成功している[25]。以上のように、本手法は、大口径かつ高品質な GaN 結晶の作製に優れた技術であるが、成

長速度が気相法と比較して低いことから、バルク GaN 結晶製造時の大口径・高品質な種ウェハとしての実用化が産業界から大きく期待されている。

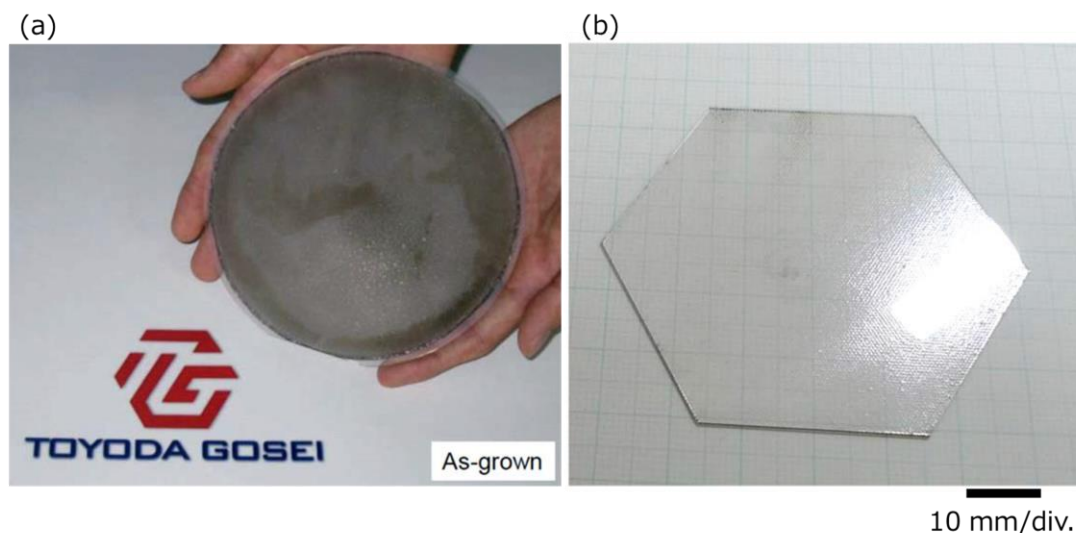


図 2.4 Na-flux 法によって作製された(a) 6 inch サイズの GaN on Sapphire テンプレート上の GaN 結晶[22](copyright 2015 by Elsevier)と(b) MPS 技術を用いて作製された 2inch サイズ GaN ウェハ[24] (copyright 2019 by IOP publishing).

2.3.3 Ammonothermal 法

Ammonothermal 法とは、超臨界状態または亜臨界状態の NH_3 中で GaN 原料を溶解させ、再結晶化させることで GaN 結晶を成長させる手法である。GaN 原料の溶解を促進させるために、塩基性鉍化剤や酸性鉍化剤が用いられている。成長温度と圧力は、 $200 \sim 750^\circ\text{C}$ 、 $100 \sim 600 \text{ MPa}$ ($1000 \sim 6000$ 気圧) での成長が報告されている[26, 27]。本手法は、HNPS 法と比較して成長圧力は低減できるものの、大口径化を目指した結晶製造炉の作製は困難を伴い、更なる低压成長の研究が進められている。本技術の成長速度は $10 \mu\text{m/h}$ 以下と低速である。一方で品質に関しては、転位密度が $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 、格子面の曲率半径が 65 m の高品質な GaN ウェハが報告されている[28]。このことから、本技術による GaN 結晶も、バルク成長時の種ウェハとして期待されるが、現状では口径 4 インチまでの報告しかなく、6 インチ以上の大口径化の実証が今後の課題と考えられる。

2.4 OVPE 法によるバルク GaN 結晶成長技術の特徴と課題

2.4.1 OVPE 法による GaN 結晶成長

OVPE 法は、Ga 源に酸化物である一酸化二ガリウム (Ga_2O) を用い、N 源に NH_3 を用いる手法である。Ga 源の生成は (2.11) または (2.12) の反応が用いられ、GaN 結晶の生成反応は式 (2.13) で表される。Ga 源の生成は $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、GaN 成長は $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ で行わ

れ、成長圧力は 1 気圧付近である。製造装置は横型や縦型の構造が採用されており、Ga 源生成部と GaN 生成部の独立した温度制御が可能な設計となっている。一例として、横型 GaN 結晶製造装置の概念図と外観写真を図 2.5 に示す。

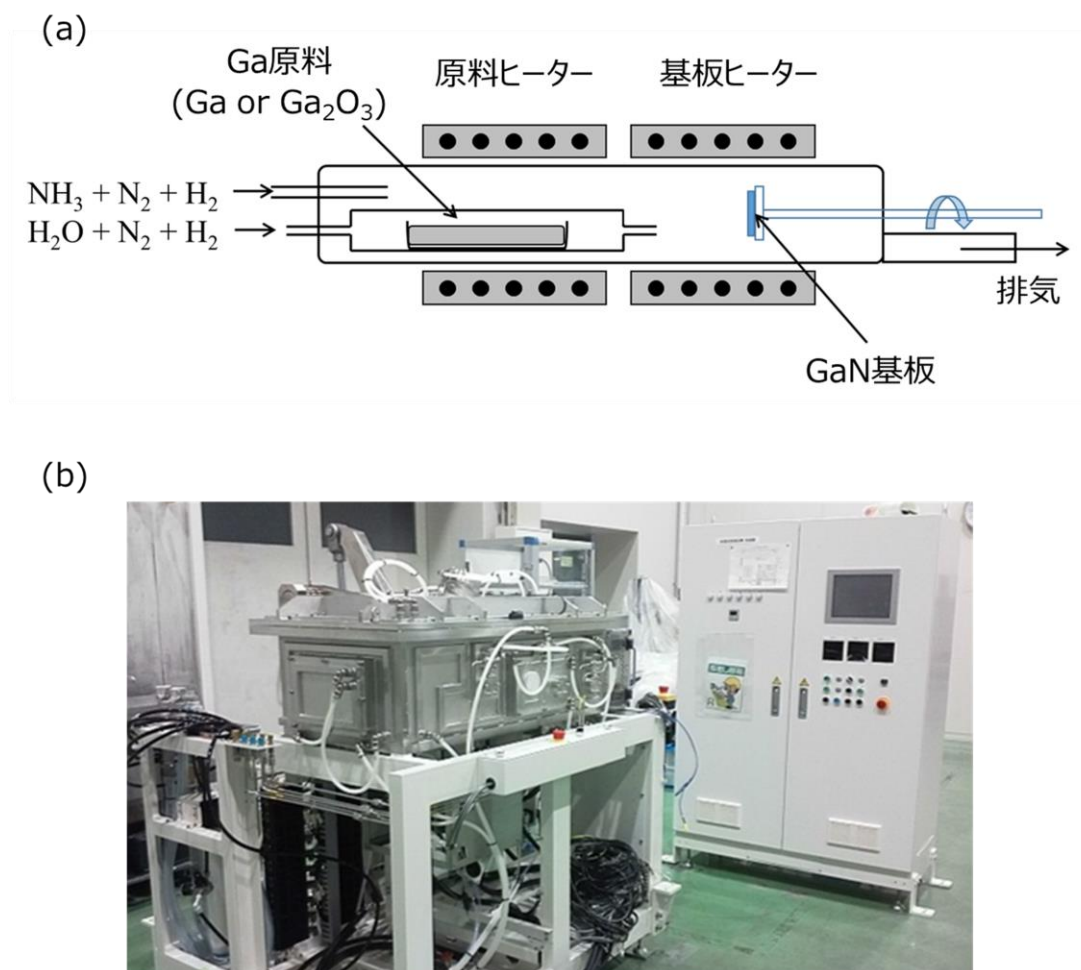
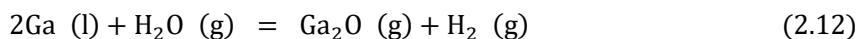
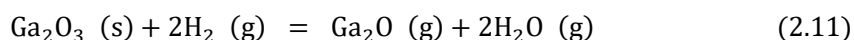
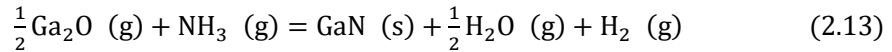


図 2.5 OVPE 法における横型成長装置の一例を示す(a) 概念図と(b) 装置の外観写真。

Ga 源の生成反応である、式 (2.11) と式 (2.12) を比較すると、Ga 原料に Ga_2O_3 を用いる場合、副生成物は H_2O ガスである一方で、Ga を用いる場合は H_2 ガスである。 H_2O ガスは GaN 結晶の品質悪化や、成長速度の低下を起こすため、式 (2.12) の反応を用いることが好ましい[29]。また、原料単価においても Ga の方が Ga_2O_3 より低価格であり、生産コスト低減の観点からも優位である。





本手法は、HCl を用いないことから、排気配管での固体 NH_4Cl の析出は生じない。また塩素系ガスに対する安全対策設備や腐食対応機構の導入も不要である。よって簡便な製造装置で GaN 結晶の長時間成長や連続運転が可能であり、修理や保全の簡易化が見込まれる。つまり、製造時の稼働率向上が見込まれ、GaN ウェハの製造コスト低減が期待できる。Ga 源の生成に式 (2.12) の反応を用いた GaN 成長技術は、大阪大学（森研究室）とその連携機関、およびパナソニック株式会社の独自開発技術であり、他機関からの報告は未だない。

2.4.2 OVPE 法によって成長した GaN 結晶の品質

本手法を用いた GaN 結晶成長では、Ga 源に酸化物を用いていることから、開発当初は結晶中への酸素混入量の超過による結晶モザイク性の低下や高密度の転位の発生が懸念されていた。しかしながら、2012 年の Imade らの報告で、HVPE 法を用いた GaN 成長よりも高温である 1200°C 成長の結果が発表され、高品質結晶の可能性が示唆された。当該報告では、 $40 \mu\text{m/h}$ の成長速度で $20 \sim 40 \mu\text{m}$ 厚の GaN 成長を実施し、種ウェハの結晶モザイク性を引継ぐ結果が得られている[30]。転位密度に関しては過去の報告事例は少ないものの、 $50 \mu\text{m/h}$ の成長速度で 1 時間成長した結晶の評価結果が報告されており、 N_2 と H_2 から構成されるキャリアガス中の H_2 濃度を向上することで、 $1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ の種基板を用いた場合に、成長結晶でも同等の値を維持できることが報告された[32]。次の展開として、転位密度が 10^6 cm^{-2} 台以下の種基板を用いて成長層での引継ぎを実証することと、HVPE 法や Na-flux 法のように転位密度を低減する新たな技術の開発が望まれていた。

また、OVPE 法における GaN 結晶成長では、結晶成長温度や V/III 比 (N 源と Ga 源の比) の変化により、結晶中への酸素混入量を制御できることが報告されていた。図 2.6 に 1200°C と 1250°C で成長させた GaN 結晶の表面モフォロジーを示す。成長速度の増加とともに、表面の凹凸が顕著になる傾向が確認された。また成長温度を高温化すると、平坦化し+c 面が表出する傾向も確認されている。例えば、図 2.6(b)と図 2.6(d)を比較すると、 1200°C 成長においては、成長速度 $41 \mu\text{m/h}$ で表面にピットが発生している一方で、 1250°C 成長では、成長速度 $40 \mu\text{m/h}$ でも表面のピットは確認されない。更に各成長温度での成長速度と酸素濃度の関係を図 2.7 に示す。高温化により結晶中の酸素濃度が低減する傾向が確認されていた。これは、成長温度を高温化すると+c 面での成長が主となることに起因する。図 2.8 に高 V/III 比と低 V/III 比の場合の表面モフォロジーを示す。高 V/III 比では+c 面を主とした成長となり、酸素濃度が $4.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。低 V/III 比では半極性面 $\{10\bar{1}1\}$ が表出し、 $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の高い酸素濃度の結晶が得られることが判った[31]。これらのように、成長条件によって成長モードの制御が可能であり、目的とするデバイス性能に合わせたドーピング量の GaN 結晶成長の可能性が示唆されていた。

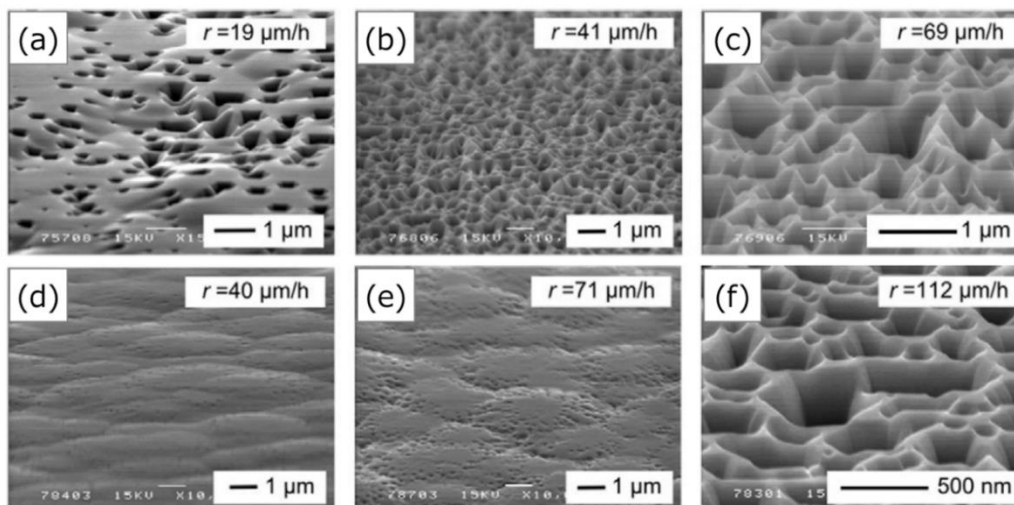


図 2.6 1200°C 成長時における成長速度(a) 19 $\mu\text{m/h}$ 、(b) 41 $\mu\text{m/h}$ 、(c) 69 $\mu\text{m/h}$ で 0.5 ~ 1 時間成長させた結晶表面の鳥瞰 SEM 像と、1250°C 成長時における成長速度(a) 40 $\mu\text{m/h}$ 、(b) 71 $\mu\text{m/h}$ 、(c) 112 $\mu\text{m/h}$ で 0.5 ~ 1 時間成長させた結晶表面の鳥瞰 SEM 像[30], Copyright 2012 by Elsevier.

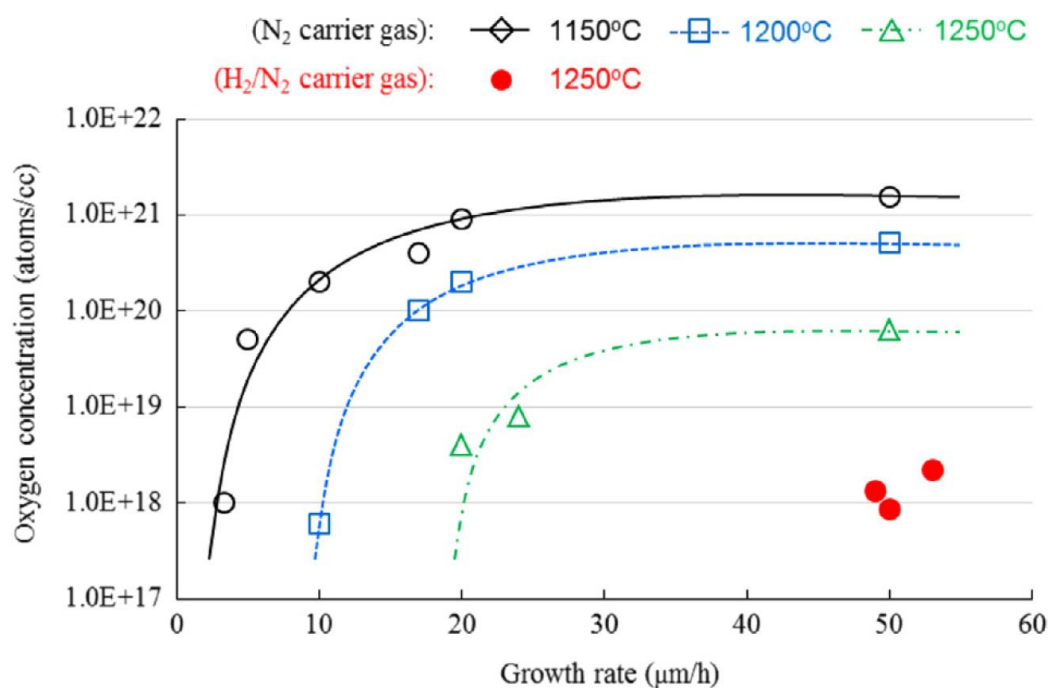


図 2.7 1150 ~ 1250°C で 0.5 ~ 1 時間成長させた結晶の成長速度と酸素濃度の関係を示すグラフ[32], Copyright 2014 by Elsevier.

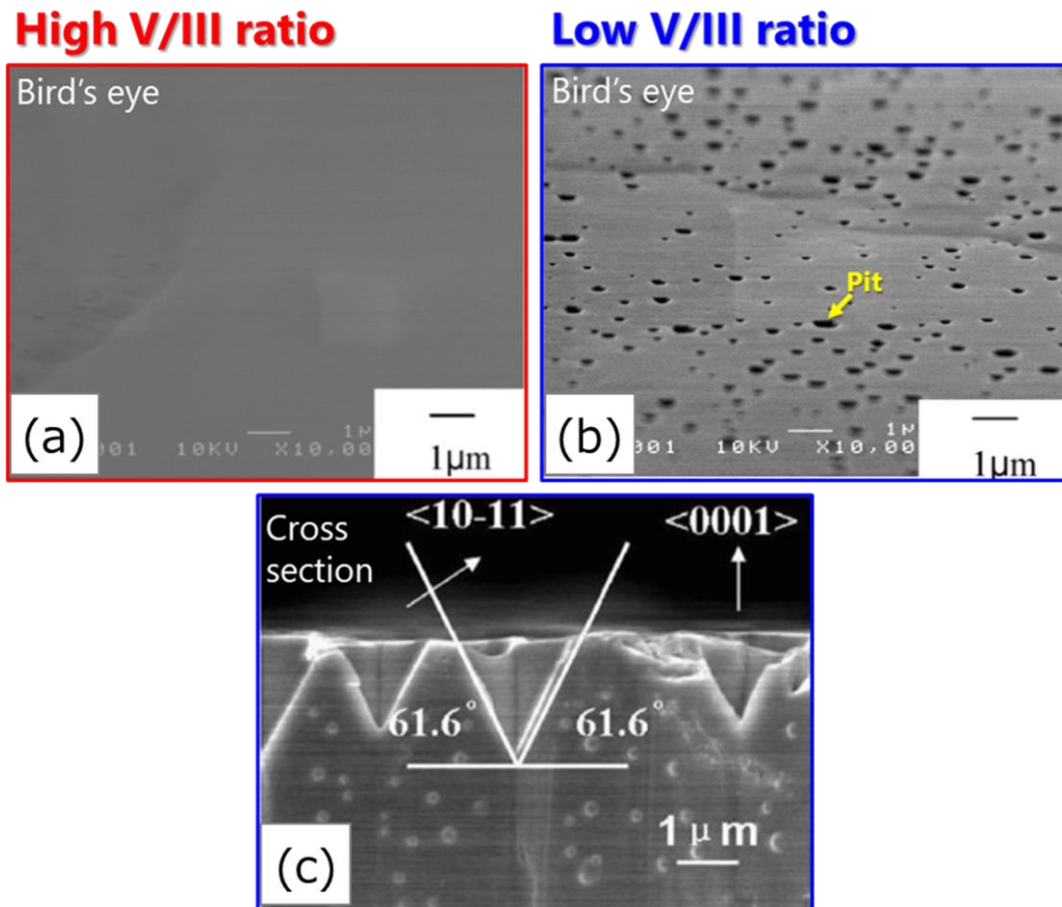


図 2.8 (a) 高 V/III 比と(b) 低 V/III 比で成長した結晶表面の鳥瞰 SEM 像. (c)低 V/III 比で成長した結晶のピットを含む断面 SEM 像 [31], Copyright 2011 by Elsevier.

2.4.3 OVPE 法による GaN 結晶の厚膜化と成長速度の向上

GaN ウェハを作製するためには、最低でも GaN を自立化できる程度の厚膜結晶が必要となる。本手法において、前項で述べたように厚み 100 μm 以下の成長では、結晶モザイク性や転位密度を種基板と同等に維持できる成長条件が明らかとなっていた。しかしながら、その条件を用いて厚膜成長を行うと、GaN の樹枝状成長が顕在化する問題が存在した。図 2.9 に口径 4 インチの GaN on Sapphire テンプレートウェハ上に作製した 10 μm 厚の OVPE 製 GaN 結晶と、2 インチ GaN ウェハ上に作製した 500 μm 厚の OVPE 製 GaN 結晶を示す。10 μm 厚の成長では異常成長は外観上見られないものの、500 μm 厚まで成長させると表面に樹枝状の異常成長（多結晶）が顕著に発生していた。以上より、OVPE 法を用いて高品質なバルク GaN 結晶を得るためには、樹枝状多結晶の抑制が必要であり、OVPE 製 GaN ウェハによって GaN デバイスの高性能化を実現するためには、解決しなければならない課題であった。

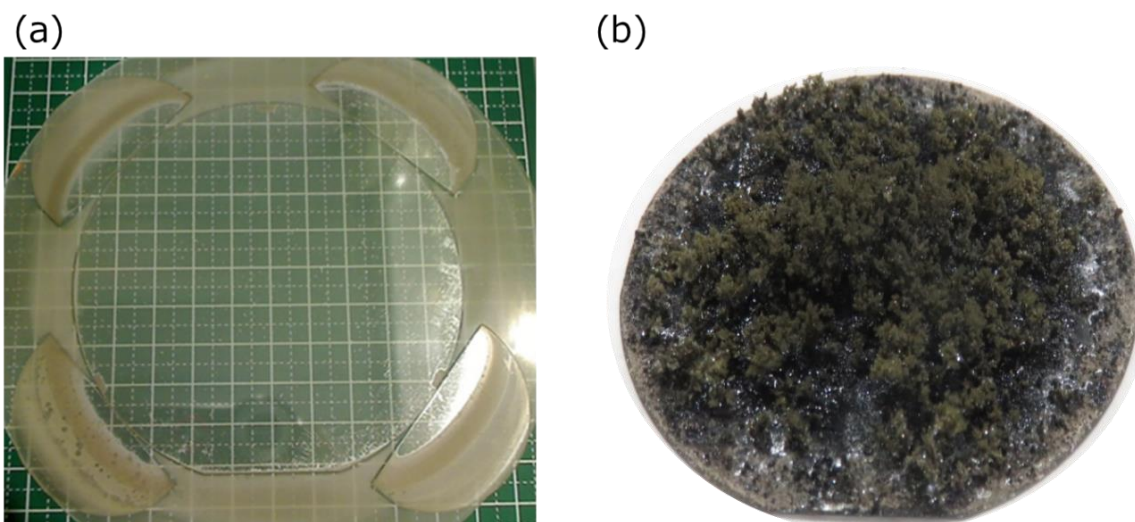


図 2.9 (a) 4 インチ GaN on Sapphire テンプレートウェハ上の 10 μm 厚 OVPE 製 GaN 結晶と(b) 2 インチ GaN ウェハ上の 500 μm 厚 OVPE 製 GaN 結晶.

また OVPE 法でも、他の気相成長法と同様に 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ を超える高速な成長条件が探索されていた。成長速度の向上において、厚膜化と同様の問題である多結晶の発生が存在した。例えば、成長温度 1200 $^{\circ}\text{C}$ における 60 分以下の成長で、成長速度を 69 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上にするると多結晶が発生すると報告されていた[30]。2014 年に種基板表面の研磨状態を改善すること、および成長前の基板表面のサーマルクリーニング条件を改良することで、その改善が確認され、180 $\mu\text{m}/\text{h}$ までの成長速度の向上が実証された[33]。尚、本報告においても成長時間は 15 分と短時間であり、成膜した結晶の厚みは僅か 45 μm であった。

2.5 バルク GaN 結晶成長技術のベンチマーク

前節までの各 GaN 結晶成長手法を生産性、品質、製造装置（温度・圧力）、および技術成熟度の観点からベンチマークした結果を表 2.1 に示す。第 1 章で述べたように、近年注目を集めている縦型 GaN パワーデバイスの社会実装に向けて必要とされるのは、『低抵抗かつ低転位密度を両立した大型 GaN 結晶の成長技術』である。液相成長法は、低転位密度を実現できる技術として主に高品質種ウェハとしての実用化が期待されている。中でも Na-flux 法は、大口径かつ低反りの GaN ウェハを作製できる観点から、パワーデバイス用高品質 GaN 種ウェハ製造の本命技術であると考えられる。一方で、先述の品質を満たす大型 GaN 結晶の製造には、生産性の観点から、成長速度を大きくできる気相成長法を用いた GaN 結晶成長が望まれる。気相成長法の中で、開発技術である OVPE 法の優位性をベンチマークから抽出すると、塩素系ガスを用いていないことから、連続運転・稼働率の観点で HVPE 法や THVPE 法と比較して優位であり、更に Ga 原料に酸化物を用いていることから、高酸素ドープによる低抵抗な GaN 結晶を成長モードの制御のみで実現できる可能性がある。また、

研究開発の歴史が浅く、技術的飛躍の余地が十分にある点も重要と考える。一方で課題をベンチマークから抽出すると、生産性に関しては、バルク結晶と呼ぶに値する結晶の厚膜化をまず実現すること、更にはその成長速度を向上させることが挙げられる。品質に関しては、低抵抗化と低転位密度化を同時に実現する未開拓の技術を確立することが課題として挙げられる。本研究ではこれらの課題解決を目標として設定した。また、ベンチマーク評価を基とした『縦型パワーデバイス用の低抵抗・低転位密度・大口径 GaN ウェハ』の理想的な製造フローを図 2.10 に示す。種ウェハとして Na フラックス製の大口徑 GaN ウェハを用い、バルク成長に OVPE 法を用いることで大口徑・低転位密度・低抵抗 GaN バルク結晶を形成する。最後にバルク結晶をスライスすることで多数枚の GaN ウェハを得ることができる。

表 2.1 バルク GaN 結晶成長技術のベンチマーク.

手法		気相法			
		HVPE	THVPE	HFVPE	OVPE
生産性	成長速度 [$\mu\text{m}/\text{h}$]	≤ 1800	≤ 300	≤ 100	≤ 180
	厚み [mm]	≤ 5.3	< 0.5	≤ 0.1	< 0.1
	口径 [inch]	6	2	2	2
	連続運転・稼働率	$\triangle$	$\triangle$	$\circ$	$\circ$
品質	n型不純物濃度 [cm^{-2}]	$10^{15} \sim 10^{17}$	$10^{15} \sim 10^{17}$	$10^{15} \sim 10^{17}$	$10^{17} \sim 10^{20}$
	転位密度 [cm^{-2}]	$> 10^4$	10^6	N.A.	10^7
製造装置	成長温度 [$^{\circ}\text{C}$]	950 ~ 1050	1200 ~ 1400	1100	1100 ~ 1400
	圧力 [MPa]	0.1	0.1	0.001	0.1
技術成熟度		$\odot$	$\triangle$	$\triangle$	$\triangle$

手法		液相法		
		HNPS	Na-flux	Ammono-thermal
生産性	成長速度 [$\mu\text{m}/\text{h}$]	< 1	< 30	< 10
	厚み [mm]	< 0.5	< 3	< 3
	口径 [inch]	2	6	4
	連続運転・稼働率	$\circ$	$\circ$	$\circ$
品質	n型不純物濃度 [cm^{-2}]	10^{19}	$10^{15} \sim 10^{17}$	$10^{17} \sim 10^{19}$
	転位密度 [cm^{-2}]	10^6	$> 10^3$	$> 10^3$
製造装置	成長温度 [$^{\circ}\text{C}$]	1600	800 ~ 900	300 ~ 750
	圧力 [MPa]	1000 ~ 2000	2 ~ 4	100 ~ 600
技術成熟度		$\odot$	$\circ$	$\circ$

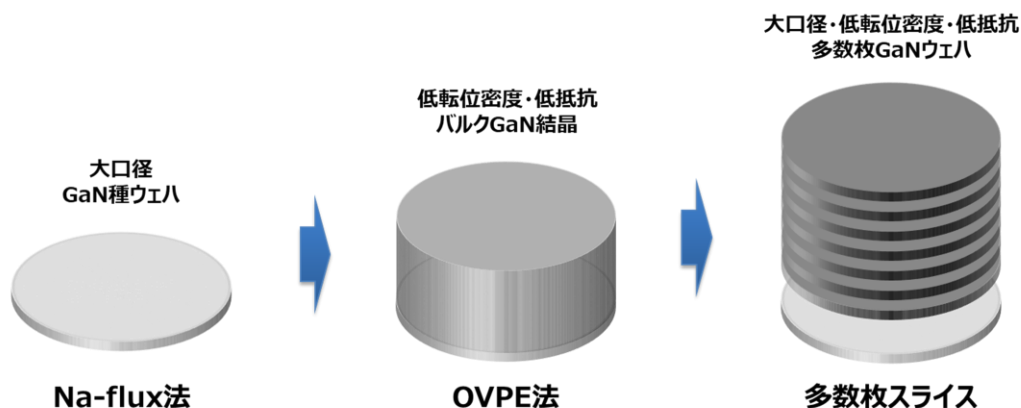


図 2.10 縦型パワーデバイス用 GaN 基板の理想的な製造フロー。

2.6 まとめ

本章では、バルク GaN 結晶成長における各技術に関してその特徴と現在の開発状況を述べた。次に、開発技術である OVPE 法の特徴と実用化への課題を明確化するために、OVPE 法による GaN 結晶成長反応に関して説明し、品質および生産性の観点で過去の研究結果から現在の立ち位置を整理した。さらに、OVPE 法以外の他の成長技術を含め、業界全体のベンチマークを行うことで、開発技術の将来性と開発課題を抽出した。その結果、将来性としての優位点は、高速成長に有利である気相法の中で、連続運転・稼働率の観点から生産性に優れていること、更に低抵抗 GaN 結晶作製を容易に実現できる可能性があることが挙げられた。また技術成熟度が浅く、ブレークスルーの余地が十分にある点も将来性として優位な点であると考えられる。一方で、縦型パワーデバイスの社会実装に向けて必要となる『低抵抗かつ低転位密度を両立した GaN 結晶のバルク成長技術』の確立をターゲットとした OVPE 法の課題は、①低抵抗かつ低転位密度を同時に実現する技術を確立すること、②多結晶化を抑制したバルク結晶成長技術を確立すること、③バルク結晶の高速成長技術を確立すること、と位置づけ、それらの達成を本研究の目標として設定した。さらに、OVPE 法によって作製した GaN ウェハを用いて、縦型パワーデバイスの基本構造である PN ダイオードを作製し評価することで、開発ウェハの優位性を検討した。

2.7 参考文献

- [1] J. Karpinski, J. Jun, and S. Porowski: *J. Cryst. Growth* **66**, 1 (1984).
- [2] W. Utsumi, H. Saitoh, H. Kaneko, T. Watanabe, K. Aoki, and O. Shimomura: *Nature Materials* **2**, 735 (2003).
- [3] H. P. Maruska and J. J. Tietien: *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969).
- [4] T. Yoshida, Y. Oshima, K. Watanabe, T. Tsuchiya, and T. Mishima: *Phys. Status Solidi C* **8**, 2110 (2011).
- [5] K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. MoChizuki, H. Namita, and S. Nagao: *J. Cryst. Growth* **311**, 3011 (2009).
- [6] H. Fujikura, T. Konno, T. Suzuki, T. Kitamura, T. Fujimoto, and T. Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 065502 (2018).
- [7] T. Yoshida, M. Imanishi, T. Kitamura, K. Otaka, M. Imade, M. Shibata, and Y. Mori: *Phys. Status Solidi B* **254**, 1600671 (2017).
- [8] T. Yoshida, T. Suzuki, T. Kitamura, Y. Abe, H. Fujikura, M. Shibata, and T. Saito: *ProC. Advances in Solid Oxide Fuel Cells and Electronic Ceramics* 129 (2016).
- [9] M. Iwinska, M. Zajac, B. Lucznik, M. Fijalkowski, M. Amilusik, T. SoChacki, E. Litwin-Staszewska, R. Piotrkowski, I. Grzegory, and M. BoCkowski: *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SC1047 (2019).
- [10] T. Yoshida and M. Shibata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 071007 (2020).
- [11] T. Yamane, K. Hanaoka, H. Murakami, Y. Kumagai, and A. Koukitu: *Phys. Status Solidi C* **8**, 1471 (2011).
- [12] K. Iso, D. Oozeki, S. Ohtaki, H. Murakami, and A. Koukitu: **58**, SC1024 (2019).
- [13] H. Murakami, N. Takekawa, A. Shiono, Q. T. Thieu, R. Togashi, Y. Kumagai, K. Matsumoto, and A. Koukitu: **456**, 140 (2016).
- [14] A. Yamaguchi, D. Oozeki, N. Kawamoto, N. Takekawa, M. Bulsara, H. Murakaami, Y. Kumagai, K. Matsumoto, and A. Koukitu: *Phys. State Solidi B* **257**, 1900564 (2020).
- [15] D. Nakamura, T. Kimura, and K. Horibuchi: *Appl. Phys. Express* **10**, 045504 (2017).
- [16] D. Nakamura and T. Kimura: *Appl. Phys. Express* **10**, 095503 (2017).
- [17] T. Kimura, K. Horibuchi, K. Kataoka, and D. Nakamura: *J. Cryst. Growth* **494**, 17 (2018).
- [18] S. Porowski and I. Grzegory: *J. Cryst. Growth* **178**, 174 (1997).
- [19] M. BoCkowski: *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 100203 (2014).
- [20] H. Yamane, M. Shimada, S. J. Clarke, and F. J. Disalvo: *Chem. Mater.* **9**, 413 (1997).
- [21] F. Kawamura, M. Morishita, M. Tanpo, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **310**, 3946 (2008).
- [22] Y. Mori, M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura, H. Yamane, F. Kawamura, and T. Kawamura:

- Hand book of Crystal Growth: Basic Techniques, ed. P. Rudolph 2nd ed., 505 (2015).
- [23] Y. Mori, M. Imanishi, K. Murakami, and M. Yoshimura: Jpn. J. Appl. Phys. **58**, SC0803 (2019).
 - [24] M. Imanishi, K. Murakami, T. Yamada, K. Kakinouchi, K. Nakamura, T. Kitamura, K. Okumura, M. Yoshimura, and Y. Mori: Appl. Phys. Express **12**, 045508 (2019).
 - [25] 守山実希, 藤森拓, 浅見慎也, 岩田康生, 佐藤峻之, 長島加奈, 福本滋, 山崎史郎, 永井誠二: 豊田合成技報 **62**, 31 (2020).
 - [26] M. BoCkowski, M. Iwinska, M. Amilusik, M. Fijalkowski, B. Lucznik, and T. SoChacki: Semicond. Sci. Technol. **31**, 093002 (2016).
 - [27] S. Schimmel, D. Tomida, T. Ishiguro, Y. Honda, S. Chichibu, and H. AmanoCrystals **11**, 356 (2021).
 - [28] K. Iso, H. Ikeda, T. MoChizuki, Y. Mikawa, and S. Izumitani: Appl. Phys. Express **13**, 085508 (2020).
 - [29] T. Sumi, Y. Taniyama, H. Takatsu, M. Juta, A. Kitamoto, M. Imade, M. Yoshimura, and Y. Mori: **54**, 051001 (2015).
 - [30] M. Imade, Y. Bu, T. Sumi, A. Kitamoto, M. Yoshimura, T. Sasaki, M. Isemura, and Y. Mori: J. Cryst. Growth **350**, 56 (2012).
 - [31] Y. Bu, M. Imade, H. Kishimoto, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Kitaoka, M. Isemura, and Y. Mori: J. Cryst. Growth **327**, 89 (2011).
 - [32] Y. Bu, M. Imade, A. Kitamoto, M. Yoshimura, M. Isemura, Y. Mori: J. Cryst. Growth **392**, 1 (2014).
 - [33] Y. Bu, A. Kitamoto, H. Takatsu, M. Juta, T. Sumi, M. Imade, M. Yoshimura, M. Isemura, and Y. Mori: Appl. Phys. Express **7**, 035504 (2014).

第3章 OVPE 法による低抵抗・低転位密度 GaN 結晶成長技術

3.1 はじめに

縦型パワーデバイスのオン抵抗低減や耐圧歩留まりの向上に向けて、低抵抗・低転位密度を有する GaN 結晶の作製技術が求められている。気相法による GaN 結晶成長技術を俯瞰すると、低抵抗化のためには、シリコン (Si) やゲルマニウム (Ge) といった n 型ドーパントを添加し GaN 結晶を高キャリア濃度にするアプローチが、主流技術である HVPE 法を用いて開発されている[1-3]。Si ドープでは、 $10^{19} \text{ atoms cm}^{-3}$ 台前半を超過すると窒化シリコン (SiN) による成長不良の発生が報告されていたが、Ge ドープでは成長不良を解決し、 $1.4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ の低抵抗化が達成されている[4]。一方で、低転位密度化に関しては、ELO や DEEP 技術のように、成長主面に対して斜めファセットの半極性面を形成し、強制的に転位の進行挙動に横方向成分を持たせるアプローチが取られた。本アプローチによって、転位同士の衝突による合体や対消滅の発生確率を向上させ、 10^4 cm^{-2} 台までの転位密度低減が実現されてきた[5]。しかしながら、品質において低抵抗と低転位密度を両立した GaN 結晶の報告は無く、更にそれらを同時に満たす成長技術の検討も未開拓の領域であった。

OVPE 法を用いた GaN 結晶成長技術において、V/III 比や成長温度の制御によって、 $10^{20} \text{ atoms cm}^{-3}$ 台の高濃度な酸素添加が報告されていたが[6, 7]、その電気特性に関する調査は過去に実施されていなかった。転位密度に関しては、 $10 \mu\text{m}$ 程度の薄膜成長では 10^6 cm^{-2} 台以下の低い値が報告されていたが[8]、それ以上の厚膜成長では最小で $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ の報告しかなく[9]、更なる低転位密度な GaN 結晶の実証が課題であった。ここで、OVPE 法における高酸素濃度の成長結晶に改めて注目すると、半極性面から形成されるピット (Pit) の存在が、図 3.1 のように表面の部分的な領域で確認されていた[6]。

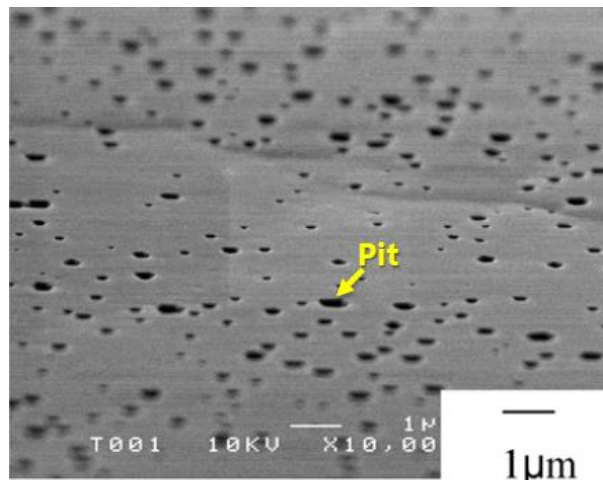


図 3.1 低 V/III 比で成長した OVPE 製 GaN 結晶表面の鳥瞰 SEM 像[6], copyright 2011 by Elsevier.

ここで、この半極性面の表出を積極的に活用することで、高酸素濃度の結晶が実現でき、かつ転位の伝搬挙動に横方向成分を印加することで低転位密度化が達成できないかと着眼した。本章では、上述の V/III 比を成長モードの制御因子とし、その高低を変化させた条件で成長結晶を作製し、その評価と考察を行った。

3.2 OVPE 法を用いて成長した 2D および 3D 成長モード結晶の作製

本章で議論する成長結晶は、V/III 比を制御因子とし、その高低差を付けて作製した。高 V/III 比では、2 次元的な成長が表面全体で促進され、低 V/III 比では、ピットによる 3 次元的な成長が表面全体で促進される。ここで 2 次元的な成長と 3 次元的な成長をそれぞれ 2D 成長モードと 3D 成長モードと名付ける。

本実験に用いた成長装置のリアクタ概念図を図 3.2 に示す。用いた成長装置は縦型であり、Ga 源である一酸化二ガリウム (Ga_2O) を生成する原料ゾーンと GaN 結晶を生成する成長ゾーンから構成されており、各々を独立に温度制御できる抵抗加熱ヒーターを備えている。リアクタの材質は石英とセラミックスから構成されており、原料ゾーンは 4 つのガス Line (Line 1~4) と液体 Ga を設置する充填容器 (Ga ボート) を備えている。成長ゾーンは回転機構を保有したウェハホルダーとホルダー上に載置された種ウェハを備えている。本実験における OVPE 法による GaN 結晶成長では、式 (2.12) に示した液体 Ga と H_2O から生成した Ga_2O を用いる反応システムを適用した。尚、本実験では Ga 原料の上流にて H_2 と O_2 を合成することで H_2O を生成し供給している。

本実験で用いた各原材料を次に説明する。Ga 原料として液体 Ga (6N)、N 源として NH_3 ガス (5N) を用いた。キャリアガスとして H_2 (7N) と N_2 (6N) を供給し、先述のように H_2O を生成するために酸素源として O_2 (6N) を供給した。種ウェハには、市販の HVPE 製 GaN ウェハ (+c 面; 400 μm 厚、 ϕ 2-inch) を用いた。その転位密度は $1\sim 5\times 10^6\text{ cm}^{-2}$ であり、シリコン濃度が $1\sim 3\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ の n 型導電性であった。本実験で用いた GaN 種ウェハの一例の外観写真を図 3.3 に示す。

本実験で用いた成長モード制御は、先述のように GaN 結晶成長時の V/III 比を変化させることによって実施した。成長結晶は、構造的特性と電気的特性の評価を行った。本実験では、原料ゾーンと成長ゾーンの温度を 1130°C と 1200°C と設定し、各々の導入ガス流量を表 3.1 に示す値とした。ここで、高 V/III 比の成長条件を条件 A、低 V/III 比の成長条件を条件 B とする。条件 A では、Line 1 から H_2 、 N_2 、 H_2O を 7.2 L/min、1.8 L/min、0.014 L/min 供給し、Line 2 から N_2 を 10 L/min 供給した。Line 3 からは、 H_2 と NH_3 を各々 10 L/min と 20 L/min、Line 4 から N_2 を 24 L/min 供給した。条件 B では、Line 1 から H_2 、 N_2 、 H_2O を 4 L/min、1 L/min、0.04 L/min 供給し、Line 2 から H_2 と N_2 を各々 2.5 L/min 供給した。更に Line 3 から N_2 と NH_3 を 13 L/min と 2 L/min 供給した。また Line 4 の供給量は、 H_2 と N_2 を各々 12.5 L/min とした。ここで、 H_2O ガスと Ga 原料である液体 Ga の接触面積が結晶成長中に一定であり反応率が安定している場合、式 (2.13) に示すように Ga_2O の生成量は、 H_2O の供給量に比

例することが分かる。したがって、本論での V/III 比は、NH₃ 供給量と H₂O 供給量の比で表した。高 V/III 比の条件は 1429 と設定し、低 V/III 比の条件は 50 とした。

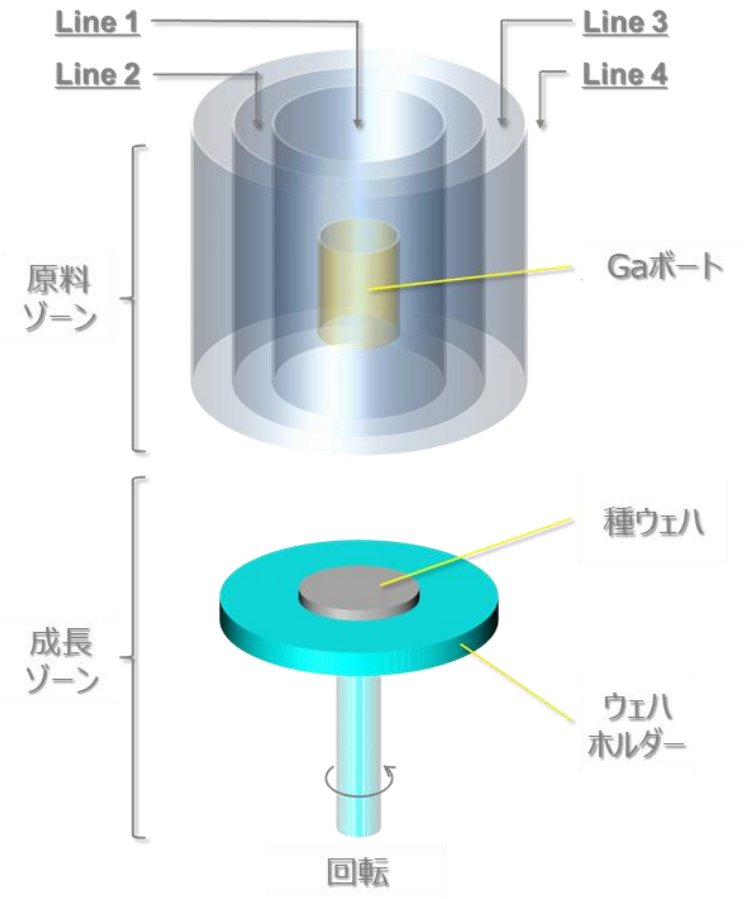


図 3.2 OVPE 法による GaN 結晶成長装置のリアクタ概念図.

表 3.1 本実験で用いた条件 A と条件 B における成長条件.

Condition	line 1 (L/min)	line 2 (L/min)	line 3 (L/min)	line 4 (L/min)	Temperature (°C)		V/III
	H ₂ + N ₂ + H ₂ O	H ₂ + N ₂	H ₂ + N ₂ + NH ₃	H ₂ + N ₂	Source zone	Growth zone	
A	7.2 + 1.8 + 0.014	0 + 10	10 + 0 + 20	0 + 24	1130	1200	1429
B	4 + 1 + 0.04	2.5 + 2.5	0 + 13 + 2	12.5 + 12.5	1130	1200	50

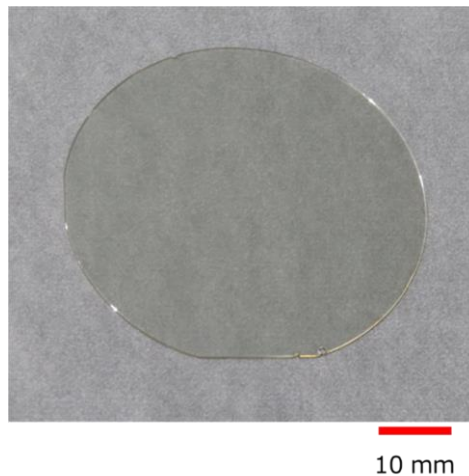


図 3.3 本実験で用いた GaN 種ウェハの鳥瞰写真.

3.3 OVPE 法を用いて成長した 2D および 3D 成長モード結晶の評価

3.3.1 評価内容と評価方法

結晶品質の評価として、表面モフォロジー、成長速度、成長履歴、発光スペクトル、不純物濃度、格子定数、曲率半径、電気特性、および転位密度の評価を行った。表面モフォロジーは、走査型電子顕微鏡 (SEM) (JEOL; JSM-7610F) によって観察を行い、成長速度は重量変化から見積もった。成長履歴は 2 光子フォトルミネッセンス (2PPL) (Nikon; A1RMP) 観察によって確認した。発光スペクトルも 2PPL によって測定を行った。不純物濃度は、二次イオン質量分析法 (SIMS) (CAMECA; IMS-6f and IMS-7f) を用いて評価した。格子定数と結晶格子の曲率半径は X 線回折 (XRD) (Bruker; D8 DISCOVER) によって評価を行い、電気特性は Hall 効果測定 (TOYO; ResiTest 8300) を用いて室温にて評価を行った。転位密度に関しては、表面を化学機械研磨 (CMP; Chemical Mechanical Polishing) 処理した後の GaN 結晶を、450°C の NaOH と KOH (KOH : NaOH = 1 : 1) の混合融液中で 10 分間エッチングすることでエッチピットを表出させ、エッチピット密度から算出した[10]。

3.3.2 表面モフォロジーと不純物濃度

図 3.4(a)、(b)に HVPE 製 GaN 種ウェハ上に条件 A (高 V/III 比成長) および条件 B (低 V/III 比成長) で、3 時間成長させた OVPE 製 GaN 結晶のサンプル写真を示す。尚、本図に示すサンプルは、2 インチサイズで成長させた結晶から、1 cm 角サイズに切出した成長ウェハである。また、図 3.4(c)、(d)に各々の成長結晶の表面 SEM 像を示す。各結晶のサンプル写真から判るように、条件 A で成長した GaN 結晶は、下敷きである方眼紙の升目が確認できる程度に透明であり、一方で条件 B の GaN 結晶は黒色であった。また、図 3.4(a)に示す条件 A のサンプルでは、点線枠で囲む範囲において矢印で示すように異常点が存在し、多

結晶の発生が確認された。多結晶の発生理由は、次章の厚膜化の際に詳細を論じるが、成長の駆動力を決定する Ga_2O の過飽和比に因るところが大きい。条件 A の過飽和比は 605 であり、条件 B は 8 であった。条件 A において Ga_2O の過飽和比が大きく、核発生し易い条件となっていたことが多結晶発生の原因である。また、表面モフォロジーを確認すると、図 3.4(c)に示す条件 A の結晶は、ステップバンチングが観察できる程度に層状の 2 次元的 (2D) な成長となっており、図 3.2(d)に示す条件 B の結晶は、凹凸が発生し 3 次元的な成長となっていた。3 次元的 (3D) な凹凸構造を形成する結晶面に関して、次章でその詳細な観察結果を説明するが、この凹凸は半極性面である $\{11\bar{2}2\}$ と $\{30\bar{3}4\}$ から成ることが確認されている。ここで、2D と 3D の各モードで成長した GaN 結晶を 2D-OVPE-GaN、3D-OVPE-GaN と名付ける。本実験において、各結晶の成長速度は 2D-OVPE-GaN で $26\text{ }\mu\text{m/h}$ 、3D-OVPE-GaN で $60\text{ }\mu\text{m/h}$ であり、成長膜厚は各々 $78\text{ }\mu\text{m}$ と $180\text{ }\mu\text{m}$ であった。

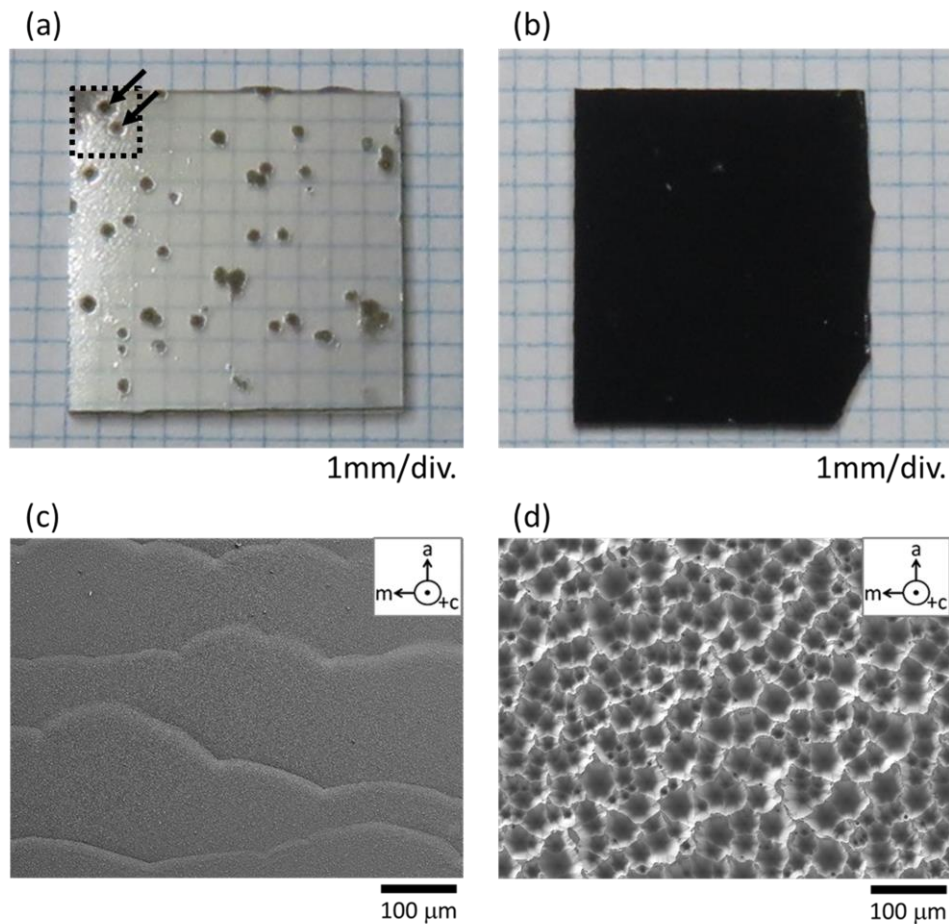


図 3.4 (a)条件 A を用いて成長させた GaN 結晶の外観写真. (b)条件 B を用いて成長させた GaN 結晶の外観写真. (c)条件 A を用いて成長させた GaN 結晶の表面 SEM 像. (d)条件 B を用いて成長させた GaN 結晶の表面 SEM 像.

各結晶の不純物濃度を SIMS によって評価した結果を次に述べる。測定試料は 3 時間成長させた結晶であり、表面の凹凸を除去するために機械研磨 (MP; Mechanical Polishing) 処理を施したものをを用いた。また、測定領域としては、 $75\text{ }\mu\text{m} \times 75\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で表面から深さ $10\text{ }\mu\text{m}$ までサンプリングし、表面不純物によるノイズ効果を除去するために、 $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 深さのサンプリングデータの平均値を不純物濃度として算出した。図 3.5 に各結晶の SIMS 測定データを示し、表 3.2 に $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 深さの平均値を示す。表 3.2 に示す測定結果のように、2D-OVPE-GaN の酸素濃度とシリコン濃度は、 $3.8 \times 10^{17}\text{ atoms cm}^{-3}$ と $1.4 \times 10^{19}\text{ atoms cm}^{-3}$ であり、炭素濃度は検出下限以下であった。一方で、3D-OVPE-GaN の酸素濃度とシリコン濃度は、 $4.8 \times 10^{20}\text{ atoms cm}^{-3}$ と $2.0 \times 10^{19}\text{ atoms cm}^{-3}$ であり、その結晶の炭素濃度も検出下限以下であった。ここから判るように 3D-OVPE-GaN の酸素濃度は、2D-OVPE-GaN と比較して極めて高濃度であることが確認された。これは、2D-OVPE-GaN は成長過程で主として(0001)極性面から構成され、一方で、3D-OVPE-GaN は $\{11\bar{2}2\}$ や $\{30\bar{3}4\}$ の半極性面から構成されていることに起因する。理想表面での (0001)極性面と半極性面を比較すると、(0001)極性面は Ga-rich 面であり、半極性面は N-rich 面となる。過去の報告によると、Ga-site と比較して N-site で酸素が容易に取り込まれることが示されており[11]、3D-OVPE-GaN の高濃度な酸素含有の理由に該当するものと考えられる。表 3.3 に(0001)、 $(11\bar{2}2)$ 、 $(30\bar{3}4)$ の理想表面での終端原子密度とダングリングボンド密度を示す。格子定数は、a 軸が $3.189\text{ }\text{\AA}$ 、c 軸が $5.185\text{ }\text{\AA}$ として算出した。(0001)は Ga 原子のダングリングボンドが 1 本である。一方、 $\{11\bar{2}2\}$ や $\{30\bar{3}4\}$ の N 原子のダングリングボンドは 1 または 2 本であり、N 原子に Ga 原子が結合した場合、Ga のダングリングボンドは 2 または 3 本となる。つまり、 $\{11\bar{2}2\}$ や $\{30\bar{3}4\}$ の方が(0001)より Ga 原子のダングリングボンドは多く、同等量の酸素原子が結晶表面に供給された場合、 $\{11\bar{2}2\}$ や $\{30\bar{3}4\}$ で酸素の脱離が生じ難くなる。以上より、 $\{11\bar{2}2\}$ や $\{30\bar{3}4\}$ から構成される 3D-OVPE-GaN は酸素濃度が高くなる。また、各面の概念図を図 3.6 に示す。

更に、2D および 3D モードのどちらの結晶においても、シリコンが高濃度に混入していることも特徴的である。これは、本実験ではリアクタの一部に石英材質を用いており、加えて 1130°C 以上に加熱していることから、石英に由来したシリコン成分の蒸発が原因であると考えられる。

表 3.2 2D-OVPE-GaN と 3D-OVPE-GaN の SIMS 分析結果.

Growth mode	Impurity(cm^{-3})		
	O	Si	C
2D	3.8×10^{17}	1.4×10^{19}	N.D.
3D	4.8×10^{20}	2.0×10^{19}	N.D.
Detection limit	5.0×10^{16}	1.0×10^{16}	2.6×10^{15}

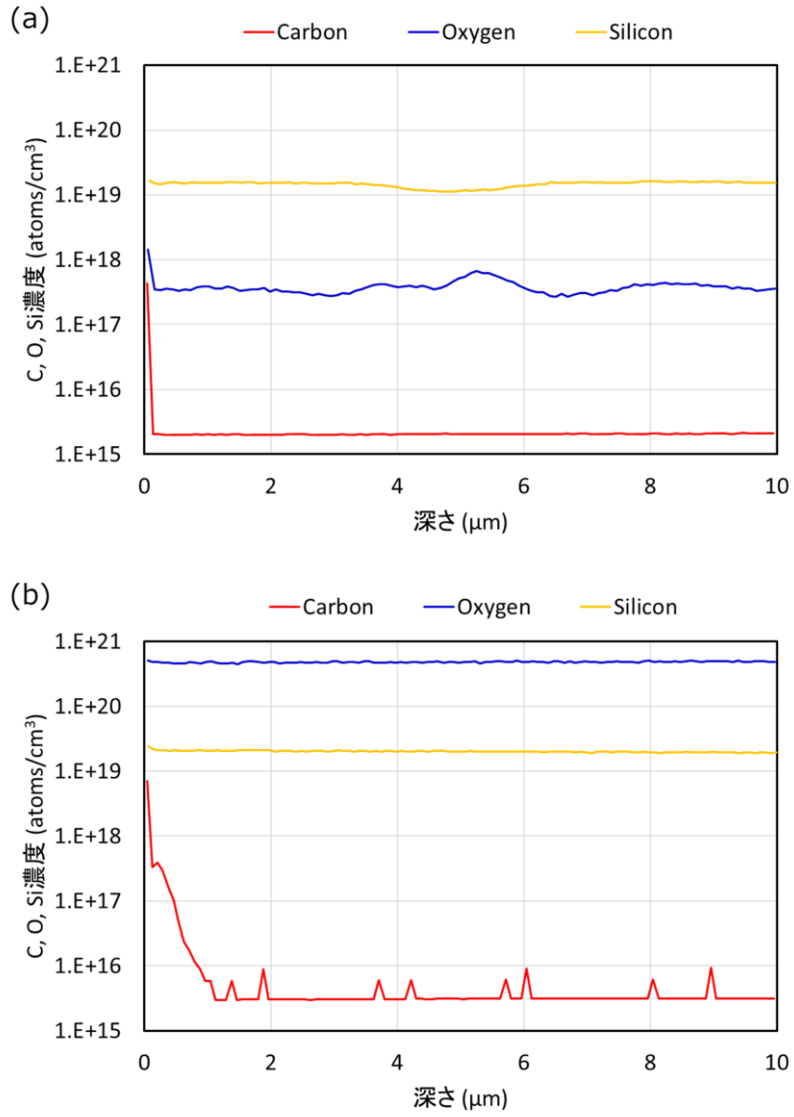


図 3.5 (a) 2D-OVPE-GaN と(b) 3D-OVPE-GaN の表面からの炭素、酸素、シリコン濃度.

表 3.3 理想表面における終端原子密度とダングリングボンド密度.

Ideal surface	Ga		N	
	Atoms ($\times 10^{15}$) (cm ⁻²)	Dangling bond ($\times 10^{15}$) (cm ⁻²)	Atoms ($\times 10^{15}$) (cm ⁻²)	Dangling bond ($\times 10^{15}$) (cm ⁻²)
(0001)	1.14	1.14	—	—
(11 $\bar{2}$ 2)	—	—	1.19	1.78
(30 $\bar{3}$ 4)	0.66	0.66	0.99	1.64

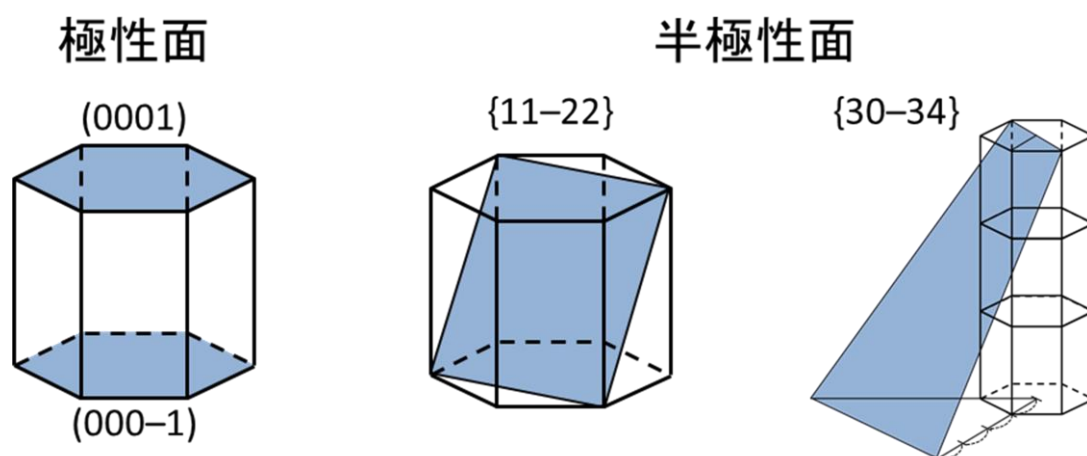


図 3.6 考慮した面を示す概念図.

3.3.3 格子定数と曲率半径

図 3.7(a)に 2D-OVPE-GaN と 3D-OVPE-GaN および種ウェハとして用いた HVPE-GaN の格子定数の測定結果を示す。測定検体は 3 時間成長させた結晶を用い、約 10 mm 角の大きさに切出した試料である。2D-OVPE-GaN の a 軸と c 軸の格子定数の平均値は、 $3.1895 \text{ \AA}$ と $5.1857 \text{ \AA}$ であり、これらの値は、HVPE-GaN ウェハと僅差であった。一方で、3D-OVPE-GaN の a 軸と c 軸の格子定数の平均値は、 $3.1898 \text{ \AA}$ と $5.1873 \text{ \AA}$ であり、 c 軸の格子定数が種ウェハである HVPE-GaN と比較して大きく拡張していた。この理由は、 a 軸格子定数は、種ウェハの拘束を受けてコヒーレントに成長しようとすることから 3D-OVPE-GaN と HVPE-GaN で大きな差は生じ難いと考えられる。対照的に c 軸方向では、種ウェハからの拘束を受けにくいため、高濃度に混入している酸素原子の影響により体積膨張が生じ、格子定数が大きくなったものと考えられる。酸素添加による体積膨張に関しては、Van de Walle らによって報告されている[12]。

図 3.7(b)に各結晶の曲率半径を見積もるために評価した 0002 GaN X 線ロッキングカーブ (XRC) のマッピング測定結果を示す。曲率半径は、測定位置の変化量 Δx と、測定した ω 値の変化量 $\Delta\omega$ を用いて表される式 (3.1) を用いて算出した。その結果、2D-OVPE-GaN と 3D-OVPE-GaN の曲率半径 R の各々の値は、下凸に 6.01 m と上凸に 7.82 m であった。一方で、各々の種ウェハの値は、それぞれ下凸に 8.27 m と 5.74 m であった。2D-OVPE-GaN と 3D-OVPE-GaN の反りに関する概念図を図 3.8 に示す。3D-OVPE において、その曲率半径は、下凸から上凸に変化しており、これは結晶中に含有した高濃度酸素による体積膨張の効果と考えられる。

$$R = \Delta x / \Delta \omega \quad (3.1)$$

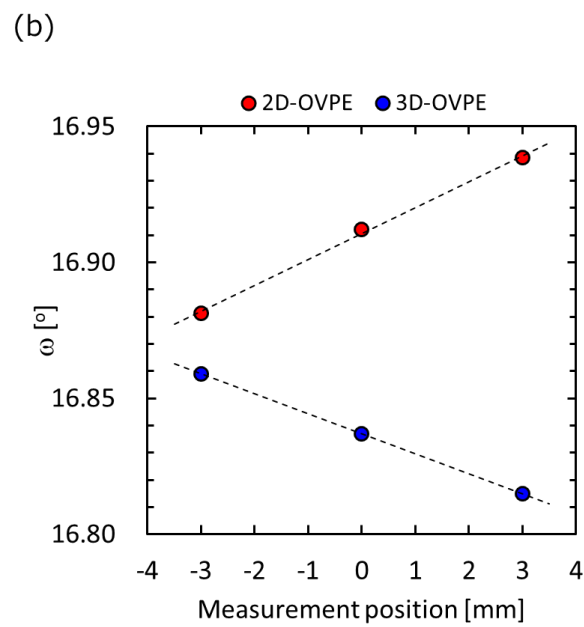
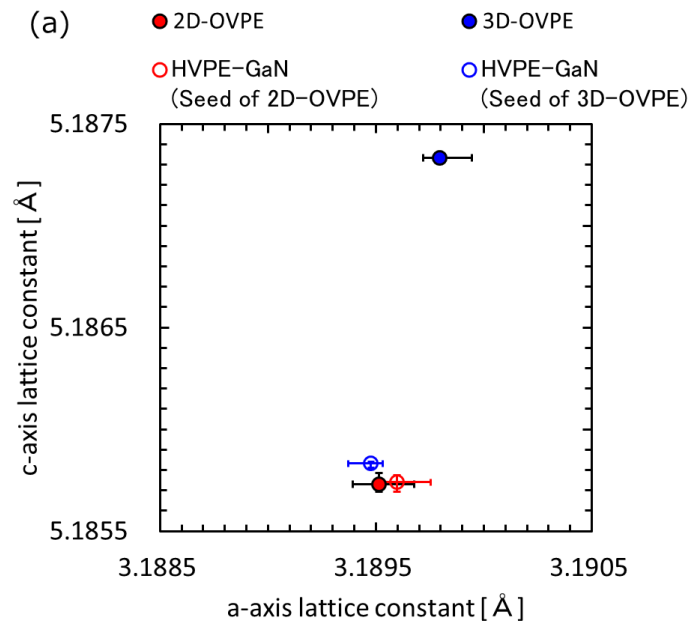


図 3.7 (a)2D-OVPE-GaN、3D-OVPE-GaN、および種ウェハとして用いた HVPE-GaN の a 軸格子定数と c 軸格子定数の測定結果. (b)2D-OVPE-GaN と 3D-OVPE-GaN の 0002 GaN X 線ロックングカーブ (XRC) のマッピング測定結果.

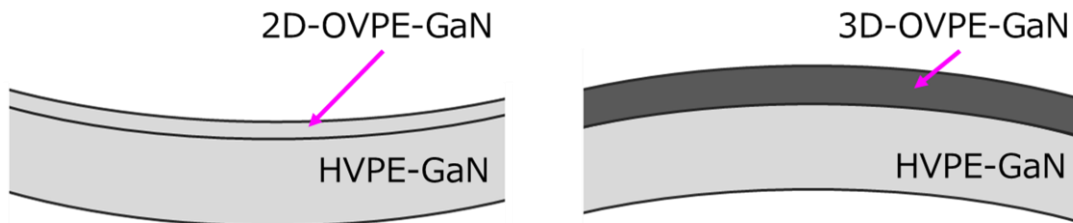


図 3.8 HVPE-GaN 上に成長した 2D-OVPE-GaN と 3D-OVPE-GaN の反りを示す概念図。

3.3.4 キャリア濃度、移動度と比抵抗

3 時間成長させた 2D-OVPE-GaN と 3D-OVPE-GaN のホール効果測定の結果を表 3.4 に示す。2D-OVPE-GaN のキャリア濃度、電子移動度、比抵抗はそれぞれ $1.19 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $2.96 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $3.14 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ であり、3D-OVPE-GaN では、 $7.51 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.28 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $9.77 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であった。ドーパントの活性化率は、 N_c をキャリア濃度、 N_d をドナー濃度（酸素濃度およびシリコン濃度）、 N_a をアクセプタ濃度（カーボン濃度）として、 $N_c/(N_d - N_a)$ として表され、2D-OVPE-GaN で 80 % であり、3D-OVPE-GaN で 15 % であった。この結果は、3D-OVPE-GaN の酸素含有による非常に高いキャリア濃度によって生じたものと想定される。すなわち、高濃度な自由電子によりフェルミ準位が上昇し、電荷中性条件を満たすためにカチオン空孔である Ga 空孔欠陥や Ga 空孔複合欠陥が自己補償効果によって発生した。その結果、活性化率が低下したものと考えられる[13-15]。図 3.9 に 2D-OVPE-GaN と 3D-OVPE-GaN、および他の成長手法である HVPE 法や MOVPE 法の結果も含めた不純物濃度とキャリア濃度の関係を示す。HVPE 法での Si ドーピングと MOCVD 法での Ge ドーピングのプロットは参考文献[13]のデータを参照した。ここから判るように、活性化率の低下は高濃度 Ge 添加でも同様に生じており、OVPE-GaN の活性化率の結果は、過去の報告の傾向と一致することが確認された。また電子移動度の傾向も HVPE-GaN における Si や Ge ドーピングの Fujikura らの傾向[16]と図 3.10 のように一致することが確認された。図 3.10 中の点線は、補償比 θ (N_a/N_d) が 0 の場合のキャリア濃度と電子移動度の関係を示す理論曲線である[17]。Ueno らの報告によると、補償比の増加に従い移動度は減少する。これらの結果から、キャリア濃度と移動度の関係における補償比は、HVPE-GaN と比較して 3D-OVPE-GaN は同等であることが分かる。これは、3D-OVPE-GaN の転位低減を主とした結晶品質改善によるものと想定されるが、今後の研究の進展による議論の展開が期待される。

表 3.4 2D-OVPE-GaN と 3D-OVPE-GaN のキャリア濃度、移動度、および比抵抗。

Growth mode	Carrier concentration (cm^{-3})	Mobility ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	Resistivity ($\Omega \text{ cm}$)
2D	1.19×10^{19}	2.96×10^2	3.14×10^{-3}
3D	7.51×10^{19}	1.28×10^2	9.77×10^{-4}

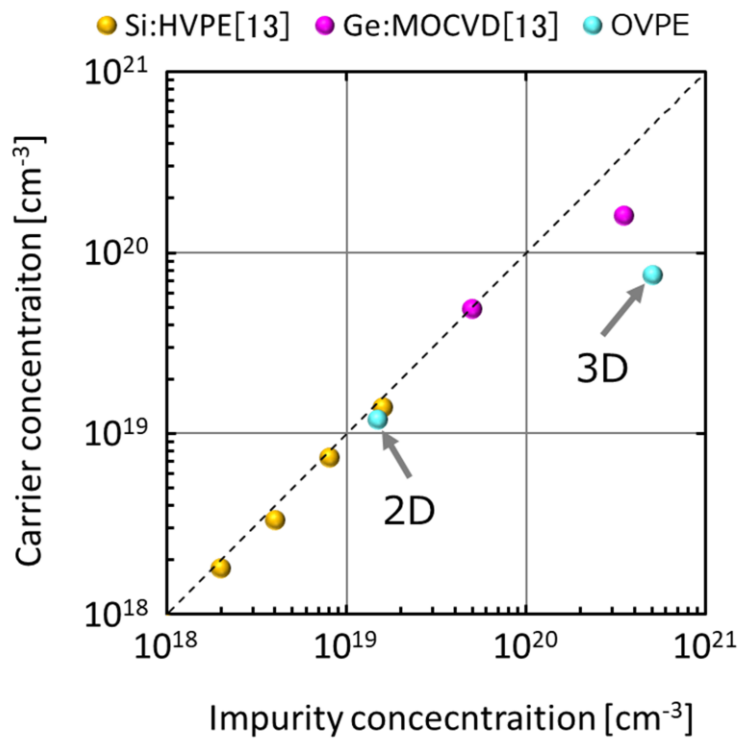


図 3.9 不純物濃度とキャリア濃度の関係を示すグラフ.

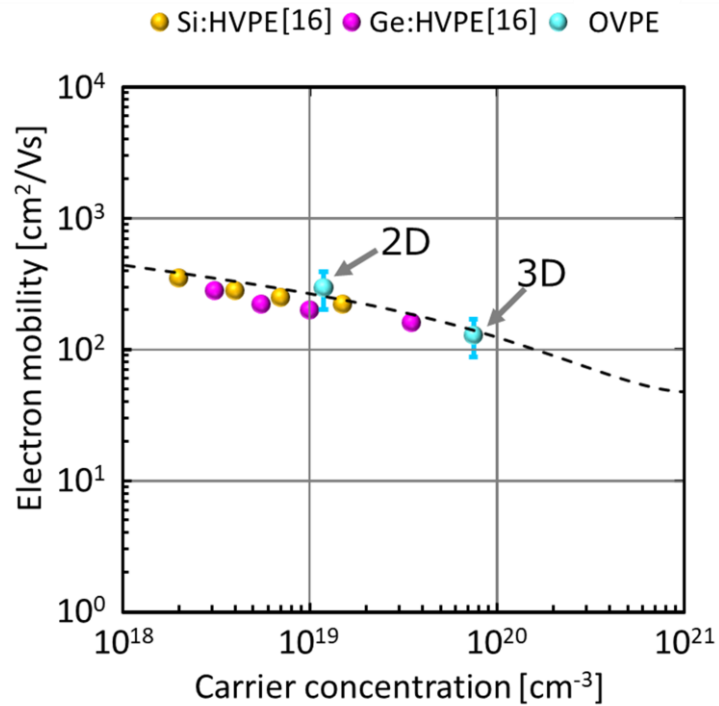


図 3.10 キャリア濃度と電子移動度の関係を示すグラフ.

3.3.5 転位密度

各成長モードの結晶の転位密度の評価結果を次に述べる。図 3.11 に転位密度の評価手順を示す。測定検体は 3 時間成長させた結晶を用い、2D-OVPE-GaN、3D-OVPE-GaN とともに表面研磨を行い成長厚 50 μm まで薄化した。その後、450°C に加熱した NaOH と KOH の混合融液でエッチングすることによって転位起因のエッチピットを表出させた。図 3.12(a) ~ (c) に、種ウェハとして用いた HVPE-GaN と厚さ 50 μm まで表面研磨した各成長モードの OVPE-GaN のエッチング後の表面 SEM 像を示す。

Dislocation density(D.D.) measurement

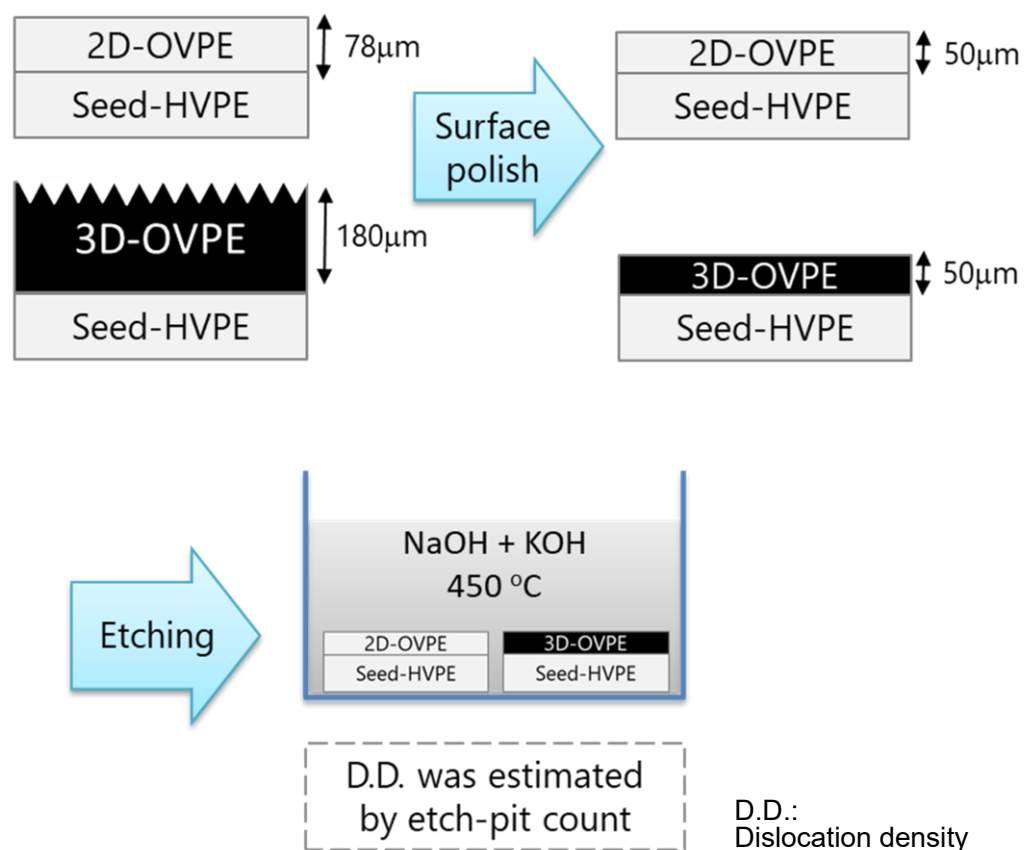


図 3.11 各結晶の NaOH と KOH の混合融液エッチングまでの実験手順.

表出したエッチピットから転位密度を見積もると、図 3.12(d)のように HVPE-GaN は $3.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であり、2D-OVPE-GaN と 3D-OVPE-GaN はそれぞれ $3.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ と $7.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。つまり 2D-OVPE-GaN は種ウェハである HVPE-GaN と同等の値であったが、3D-OVPE-GaN は、僅か $50 \mu\text{m}$ 厚の成長で種ウェハと比較して約 1/5 の転位密度の低減が確認された。これは、半極性面を主として表出する成長モードに起因すると考察され、HVPE 法で用いられている DEEP や ELO 等の転位低減技術と類似の効果を発現できることが明らかとなった。次の展開として、厚膜化による更なる転位密度の低減が期待されるが、その効果は第 4 章にて述べる。また、高キャリア濃度の 3D-OVPE-GaN では、アルカリ融液によって全ての転位がエッチングされていない懸念が存在した。エッチピットと転位の相関を確認するために、3D-OVPE-GaN 上にキャリア濃度が 10^{17} cm^{-3} 以下の MOVPE-GaN 薄膜を厚み $8 \mu\text{m}$ 成長させ、その表面の CL 暗点密度（加速電圧 5 kV、照射電流 6 nA）と 3D-OVPE-GaN のエッチピット密度を比較した。その結果に関しては、第 4 章で作製した結晶を基に詳細を述べるが、3D-OVPE-GaN のエッチピットと MOVPE-GaN の CL 暗点密度は同等であることが確認されている。尚、MOVPE-GaN の CL 暗点密度とエッチピット密度は同等であることも確認されている。

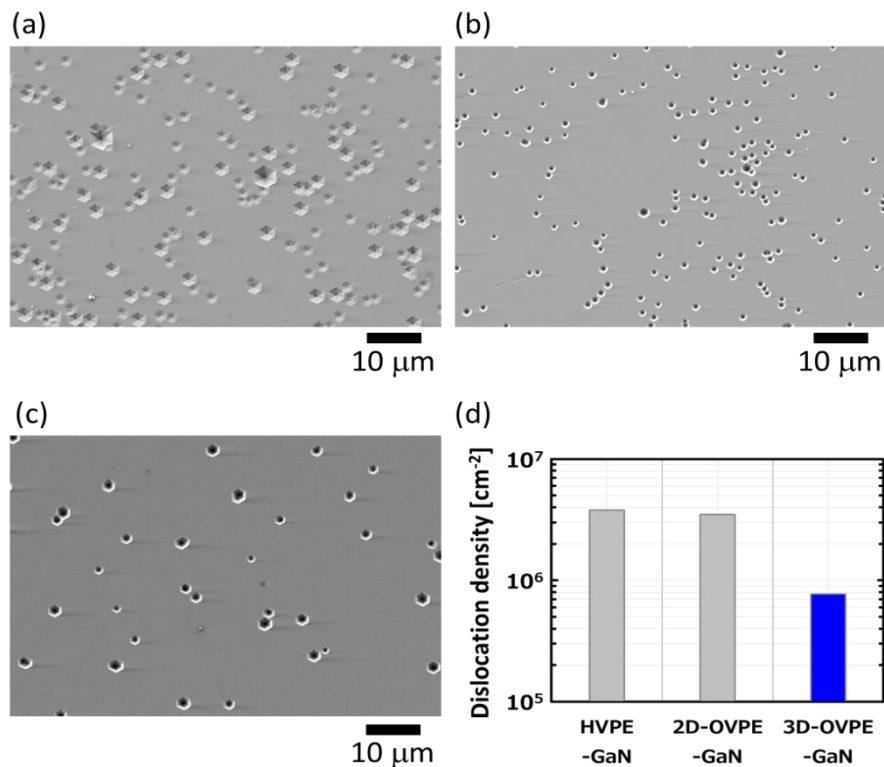


図 3.12 (a)種ウェハとして用いた HVPE-GaN、(b)2D-OVPE-GaN、(c)3D-OVPE-GaN の NaOH と KOH の 450 °C 混合融液によるエッチング後の表面 SEM 像。 (d)エッチピットから見積もった各結晶の転位密度を示すグラフ。

3.3.6 発光スペクトル

図 3.13 に 2D-OVPE-GaN と 3D-OVPE-GaN の室温での PL 発光スペクトルの測定結果を示す。測定検体は、前項と同様の表面研磨により成長層を 50 μm 厚残した結晶である。評価した結果、ピークトップのエネルギー、ピーク強度、そして半値幅 (FWHM; Full Width at Half of Maximum) は、2D-OVPE-GaN と 3D-OVPE-GaN でそれぞれ 3.418 eV と 3.492 eV、 $1.73 \times 10^7 \text{ cps}$ と $1.98 \times 10^5 \text{ cps}$ 、そして 93 meV と 236 meV であった。各結晶のピークトップは、理想的な GaN のバンドギャップである 3.39 eV より高エネルギー側にシフトしていた。これは主として高キャリア濃度で顕著に表れる Burstein-Moss 効果であると考えられる。よって 2D-OVPE-GaN よりも 3D-OVPE-GaN でピークトップが高エネルギー側にシフトしている。また、ピーク強度は 2D-OVPE-GaN より 3D-OVPE-GaN の方が約 1/100 程度となっており、加えて、半値幅も 3D-OVPE-GaN の方が大きかった。この原因は、図 3.9 を基に述べたように、3D-OVPE-GaN では Ga 空孔欠陥 Ga 空孔複合欠陥が 2D-OVPE-GaN と比較して多いため、キャリアの非輻射再結合確率が増加したことに起因すると推察される。

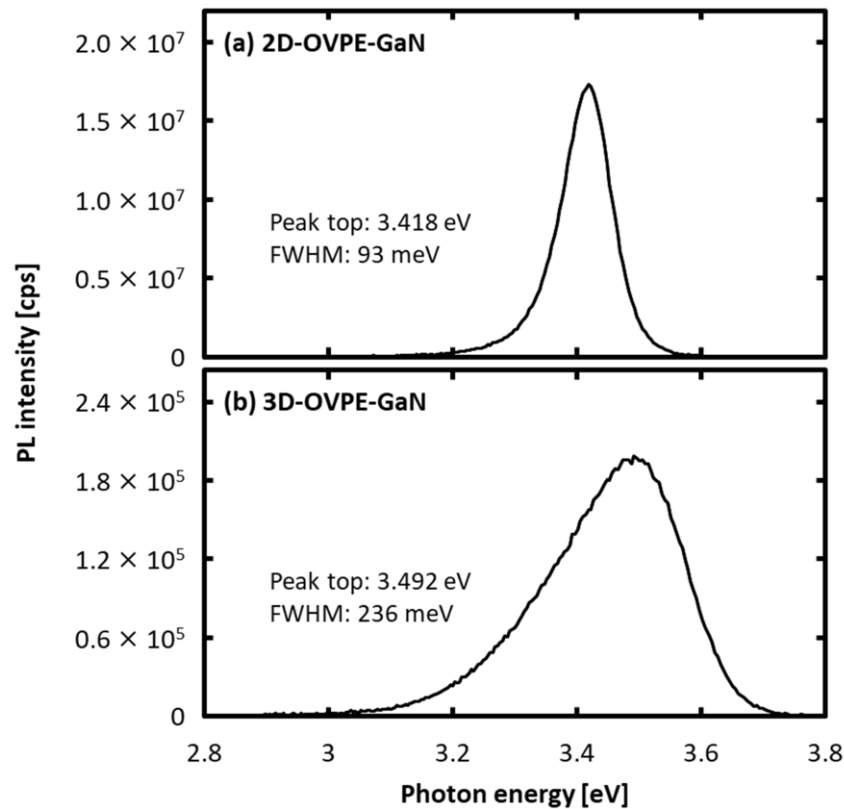


図 3.13 (a)2D-OVPE-GaN と(b)3D-OVPE-GaN の PL スペクトル。

3.3.7 3D 成長モードの起源

ここまでの結果から示された、低抵抗かつ低転位密度化を実現する 3D-OVPE-GaN 成長の成長ピットの起源を観察するために、種ウェハと成長層の界面を 2PPL によって評価した。種ウェハの HVPE-GaN を 20 μm の厚みまで薄化したサンプルを用い、裏面側から界面の観察を行った。結晶加工の概念図を図 3.14 に示す。

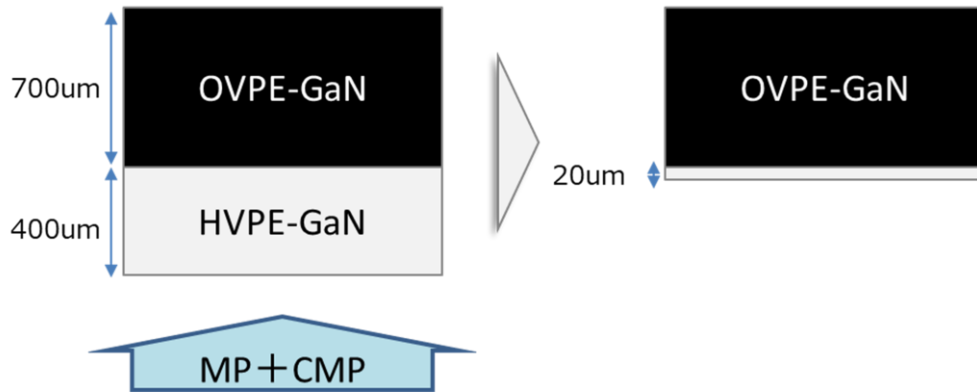


図 3.14 種ウェハ（HVPE-GaN）と成長層（3D-OVPE-GaN）界面を観察した結晶の加工方法を示す概念図.

図 3.15(a)～(d) に種ウェハ側から成長層にかけての 2 次元 PL 像を示す。最も界面に近い画像是図 3.15(b)であり、この深さ位置を原点 ($z=0$) と設定し、種ウェハ側を負と考え成長層側を正とすると、図 3.15(a)～(d)の各画像の位置は、 $z=-3\ \mu\text{m}$ 、 $0\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ 、 $4\ \mu\text{m}$ となる。図 3.15(a)と(b)に確認される dark spot (暗点) は種ウェハに存在する転位由来のものである。また、図 3.15(b)と(c)で確認される dark line (暗線) は、基底面転位であり、界面付近で確認されたことから、種ウェハと成長層間の応力で発生したものと考えられる。そして発生したピットの履歴が、図 3.15(c)と(d)の PL 像で撮影されており、その一つを白色の矢印で図示した。3D 成長モードでピットが発生した領域では極端に発光強度が低下していることが確認される。これは、図 3.9 で論じたように、高キャリア濃度による Ga 空孔やその複合欠陥の影響であると考えられる。さらに、図 3.15(c)と(d)を比較すると、OVPE-GaN の成長厚の増加とともにピットが拡張していることが分かる。ここで、HVPE-GaN 種ウェハの暗点密度と OVPE-GaN 成長層のピット密度をカウントすると、 $5 \times 10^6\ \text{cm}^{-2}$ と同等の値であった。このことから、ピットは転位を起点として発生していることが示唆された。次に、転位とピットの繋がりを直接観察することを目的として、図 3.15(a)で表される赤色と黄色の矢印で示された転位に注目し、それらの転位を含む断面の 2 次元 PL 像観察を行った。その断面 PL 像を図 3.16(e)と(f)に示す。これらの断面 PL 像は、 $z=-7\ \mu\text{m}$ から $z=6\ \mu\text{m}$ の深さ位置で等間隔に撮影した 150 点の 2 次元 PL 像を結合して作成されたものである。各断面 PL 像で見られる複数の横方向の縞線は、画像結合によるノイズである。これらの画像から判るように、

図 3.16(e)と(f)内の赤色や黄色の矢印で示される転位（これらの転位は図 3.15(a)内の赤色と黄色で示す転位と一致）の上部には、ピットが形成されていることが分かる。また、図 3.16(g)に明暗を反転させた 3 次元 PL 像を示す。この図で表されるように、ピットは主として転位の上で形成されていることが直接観察された。

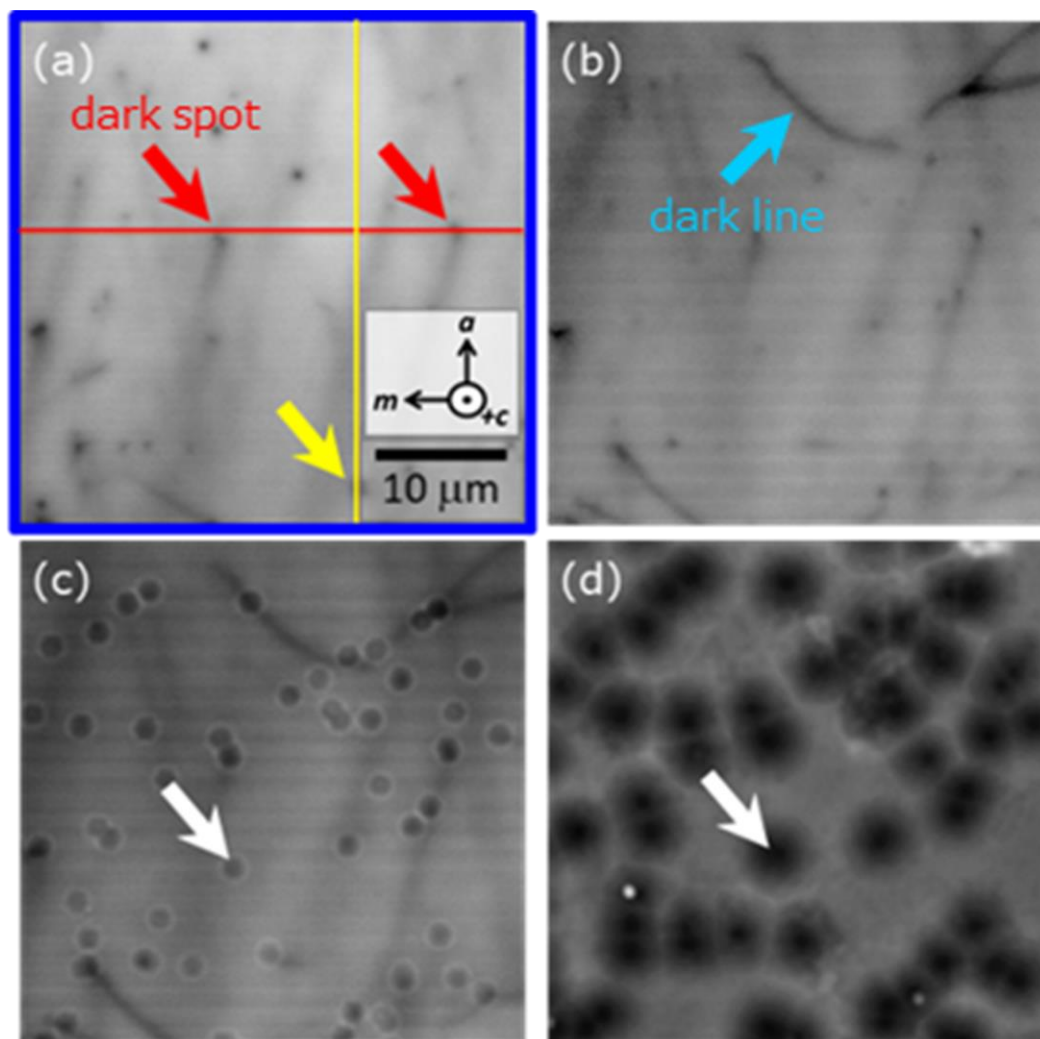


図 3.15 (a) HVPE-GaN 種ウェハ ($z = -3 \mu\text{m}$)、(b) HVPE-GaN 種ウェハと OVPE-GaN 成長層の界面付近 ($z = 0 \mu\text{m}$)、そして(c) $z = 1 \mu\text{m}$ と (d) $z = 4 \mu\text{m}$ の深さ位置の OVPE-GaN 成長層の 2 次元 PL 像。

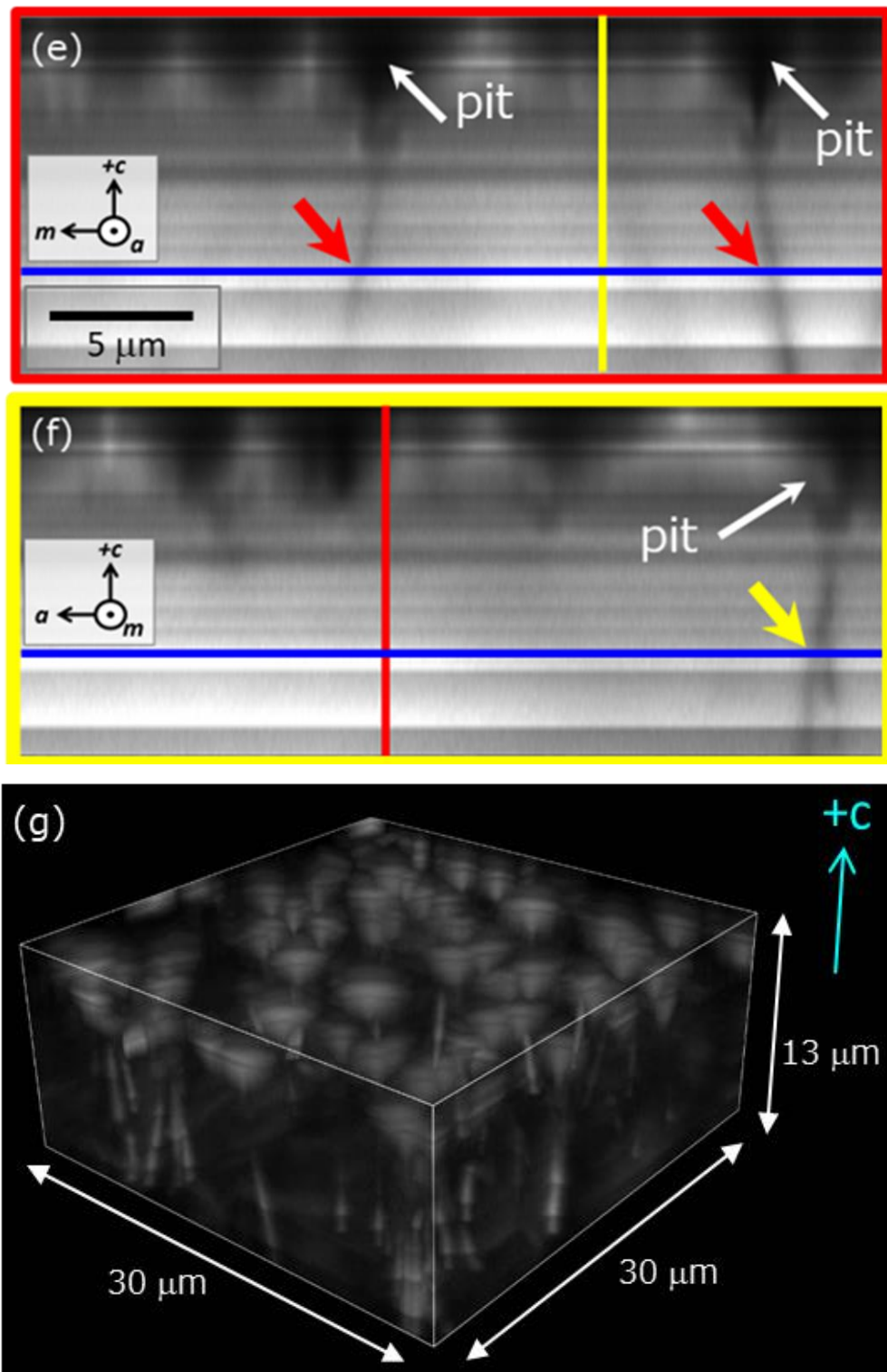


図 3.16 図 3.15(a)内の(e)赤色と(f)黄色の線上で抽出した断面 PL 像. (g) 種ウェハと成長層界面を含む領域 ($z = -7\mu\text{m}$ から $z = 6 \mu\text{m}$ の深さ位置) の明暗を反転させた 3 次元 PL 像.

3.4 まとめ

本章では、低抵抗かつ低転位密度を有する GaN 結晶成長技術の確立を目的に、OVPE 法における成長モード制御を中心として検討した。本論では、成長モードをV/III 比を操作することで変化させた。V/III 比が 1429 と 50 の条件で結晶成長を行い、各結晶の品質を評価した。

表面モフォロジーを評価した結果、高V/III 比ではステップバンチングが確認できる程度に 2 次元的な成長となっており、低V/III 比では凹凸を有した 3 次元的な成長となることが確認された。高V/III 比で成長した 2D-OVPE-GaN は、主として(0001)から成長表面が形成されており、結晶中に混入する酸素濃度は $3.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。低V/III 比で成長した 3D-OVPE-GaN は、 $\{11\bar{2}2\}$ や $\{30\bar{3}4\}$ から成長表面が形成されており、窒素サイトへの酸素置換が生じやすく、酸素濃度は $4.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。

また、2D-OVPE-GaN の a 軸と c 軸の格子定数は $3.1895 \text{ \AA}$ と $5.1857 \text{ \AA}$ であり、3D-OVPE-GaN は $3.1898 \text{ \AA}$ と $5.1873 \text{ \AA}$ であった。曲率半径は、2D-OVPE-GaN は下凸に 6.01 m である一方で、3D-OVPE-GaN は上凸に 7.82 m であった。種ウェハに用いた HVPE-GaN の曲率半径は下凸に約 $6 \sim 8 \text{ m}$ 程度であった。3D-OVPE-GaN では結晶中に酸素が高濃度に混入しており、格子定数の拡大が生じた。さらに格子定数が拡大することに起因して、曲率半径の上凸化が生じたと考えられた。

キャリア濃度は、2D-OVPE-GaN では、 $1.19 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、3D-OVPE-GaN では $7.51 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。3D-OVPE-GaN は、ドナー濃度に対して、キャリアの活性化率が 15%と低かったが、これは自己補償効果による Ga 空孔欠陥や、その複合欠陥の発生に起因すると考察した。また、各結晶の発光スペクトルを評価した結果、2D-OVPE-GaN と比較して 3D-OVPE-GaN の発光強度は約 1/100 と弱かった。また、その半値幅は 2D で 93 meV 、3D で 236 meV であり、これらの結果は、非輻射再結合中心である Ga 空孔系の欠陥によるものと考えられる。2D-OVPE-GaN と 3D-OVPE-GaN の比抵抗は、 $3.14 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ と $9.77 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であり、高濃度に酸素を含有する 3D-OVPE-GaN は極めて低抵抗な GaN 結晶であることが明らかとなった。

転位密度に関しては、 $50 \mu\text{m}$ の成長膜厚の 2D-OVPE-GaN と 3D-OVPE-GaN の評価を行った。種ウェハに転位密度が $1 \sim 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ の HVPE-GaN を用いたところ、2D-OVPE-GaN は $3.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であり種ウェハと同等であった。一方で、3D-OVPE-GaN は $7.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ と種ウェハから約 80%の低減が確認された。この結果から、3 次元的な成長によって、転位の+c 面に対する横方向への伝搬が促進され、合体や消滅確率を向上できることが示唆された。また 3D-OVPE-GaN を形成する成長ピットの起源を 2PPL によって観察した。その結果、転位を起点として成長ピットが形成されていることが確認された。

以上より、OVPE 法による GaN 結晶成長において、3 次元的な構造を有する成長モードを用いることで、 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台の低抵抗な GaN 結晶を作製できることが分かった。また、斜めのファセットに起因して転位の合体や対消滅が促進され、転位密度を低減できる成長手

法であることが明らかとなった。

3.5 参考文献

- [1] M. Iwinska, T. Sochacki, M. Amilusik, P. Kempisty, B. Lucznik, M. Fijalkowski, E. Litwin-Staszewska, J. Smalc-Koziorowska, A. Khapuridze, G. Staszczak, I. Grzegory, and M. Bockowski: J. Cryst. Growth **456**, 91 (2016).
- [2] M. Iwinska, N. Takekawa, V. Yu. Ivanov, M. Amilusik, P. Kruszewski, R. Piotrkowski, E. Litwin-Staszewska, B. Lucznik, M. Fijalkowski, T. Sochacki, H. Teisseyre, H. Murakami, and M. Bockowski: J. Cryst. Growth **480**, 102 (2017).
- [3] Y. Oshima, T. Yoshida, K. Watanabe, and T. Mishima, J. Cryst. Growth **312**, 3569 (2010).
- [4] T. Yoshida, T. Suzuki, T. Kitamura, Y. Abe, H. Fujikura, M. Shibata, and T. Saito: ProC. Advances in Solid Oxide Fuel Cells and Electronic Ceramics 129 (2016).
- [5] H. Geng, H. Sunakawa, N. Sumi, K. Yamamoto, A. Yamaguchi, and A. Usui: J. Cryst. Growth **350**, 44 (2012).
- [6] Y. Bu, M. Imade, H. Kishimoto, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Kitaoka, M. Isemura, and Y. Mori: J. Cryst. Growth **327**, 89 (2011).
- [7] M. Imade, Y. Bu, T. Sumi, A. Kitamoto, M. Yoshimura, T. Sasaki, M. Isemura, and Y. Mori: J. Cryst. Growth **350**, 56 (2012).
- [8] 滝野淳一, 隅智亮, Bu Yuan, 北本啓, 今出完, 吉村政志, 伊勢村政士, 森勇介: 応用物理学会学術講演会予稿集, 13P-H9-4 (2012).
- [9] Y. Bu, M. Imade, A. Kitamoto, M. Yoshimura, M. Isemura, and Y. Mori: J. Cryst. Growth **392**, 1 (2014).
- [10] L. Zhang, Y. Shao, Y. Wu, X. Hao, X. Chen, S. Qu, X. Xu: J. Alloys Compd. **504**, 186 (2010).
- [11] S. C. Cruz, S. Keller, T. E. Mates, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars: J. Cryst. Growth **311**, 3817 (2009).
- [12] C. G. Van de Walle: Phys. Rev. **68**, 165209 (2003).
- [13] M. Feneberg, S. Osterburg, K. Lange, C. Lidig, B. Garke, R. Goldhahn, E. Richter, C. Netzel, M. D. Neumann, N. Esser, S. Fritze, H. Witte, J. Blasing, A. Dadgar, and A. Krost: Phys. Rev. B **90**, 075203 (2014).
- [14] P. Boguslawski, Phys. Rev. B **56**, 9496 (2014).
- [15] F. Tuomisto, T. Kuittinen, M. Zajac, R. Doradzinski, and D. Wasik: J. Cryst. Growth **403**, 114 (2014).
- [16] H. Fujikura, T. Konno, T. Yoshida, and F. Horikiri: Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 085503 (2017).
- [17] K. Ueno, T. Fudetani, Y. Arakawa, A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka: APL Mater. **5**, 126102 (2017).

第4章 気相種制御による厚膜 GaN 結晶成長技術

4.1 はじめに

OVPE 法を用いた GaN 結晶成長では、3D 成長モードで $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台後半の低い電気抵抗率を有し、かつ 10^5 cm^{-2} 台後半の低い転位密度の結晶を作製できることを前章で述べた。また、種ウェハに用いた GaN の転位密度は $3.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であったが、OVPE-GaN では僅か $50 \mu\text{m}$ の成長で $7.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ まで低減できることがわかった。次の展開として、膜厚を $500 \mu\text{m}$ 以上に増加し、口径サイズが 2 インチ以上の自立 GaN ウェハの作製が考えられた。しかしながら、OVPE 法による GaN 成長では、厚膜化とともに図 4.1 に示すような樹枝状の多結晶（デンドライト）が発生し単結晶成長の進行を阻害する問題があった。

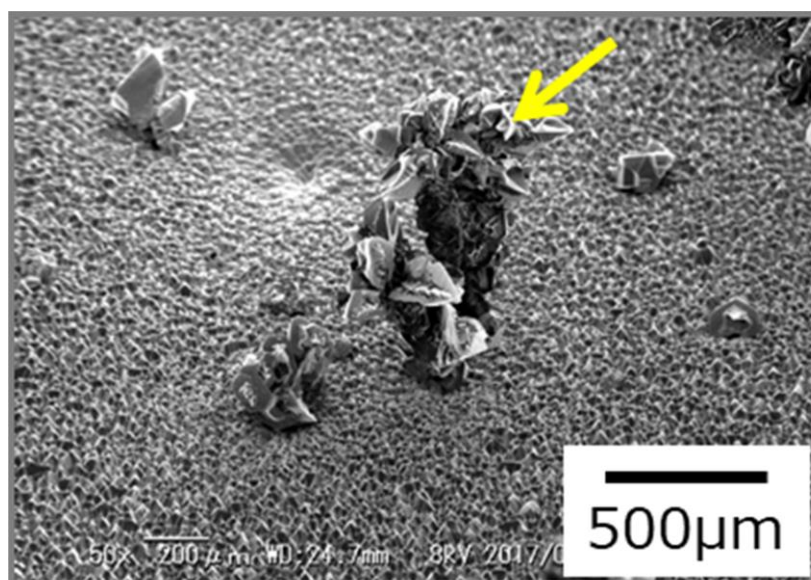


図 4.1 成長表面に発生した樹枝状多結晶を撮影した SEM 像。

この多結晶は、成長条件によって発生量に差はあるが、厚みが約 $100 \mu\text{m}$ の成長で目視観察できる程度となる。さらに、 $500 \mu\text{m}$ 程度の成長で図 4.2 のように顕著なものとなった。図 4.2(a)は成長後のウェハホルダーと成長結晶の写真であり、図 4.2(b)はウェハホルダーから取出した口径 2 インチの成長結晶の写真である。したがって、OVPE 法におけるバルク GaN 成長技術の確立を目指した場合、厚膜成長時に発生する多結晶の抑制は、解決しなければならない課題であった。図 4.3 に表面に樹枝状多結晶の発生した成長膜厚 $160 \mu\text{m}$ の結晶を切断し、断面方向から多結晶を観察した SEM 像の一例を示す。膜厚は $160 \mu\text{m}$ であるのに対して、多結晶は成長表面から 1mm 以上の高さであった。SEM 像から分かるように、樹枝状の多結晶はいくつかの結晶粒から形成されていることが確認された。このような特徴的な多結晶の発生は、HVPE-GaN では報告されていない。そこで著者は、OVPE-GaN 成長は HVPE-

GaN 成長と比較して、核発生しやすい成長条件になっているのではないかと着眼した。つまり、ウェハの搬送過程で付着した成長表面のパーティクルや、気相中で発生した GaN 核の付着等による異物を起点として、不均一核生成が発生し配向を伴わない多結晶が形成され、それが樹枝状に伸びていくと考えた。核発生に関しては、例えば Ga_2O_3 の結晶成長では、各反応系における平衡定数の大小から、その程度が議論されている[1]。OVPE-GaN と HVPE-GaN の平衡定数を算出した結果、図 4.4 に示すように OVPE-GaN の方が HVPE-GaN と比較して、平衡定数は十分に大きいことが分かった。よって、本章では OVPE-GaN における核発生頻度に注目し、気相種の制御と多結晶の発生に関して調査した結果を報告する。また、多結晶の発生を抑制し、厚膜成長した OVPE-GaN の結晶品質に関する調査結果と、2~4 インチ自立ウェハの試作結果を併せて報告する。

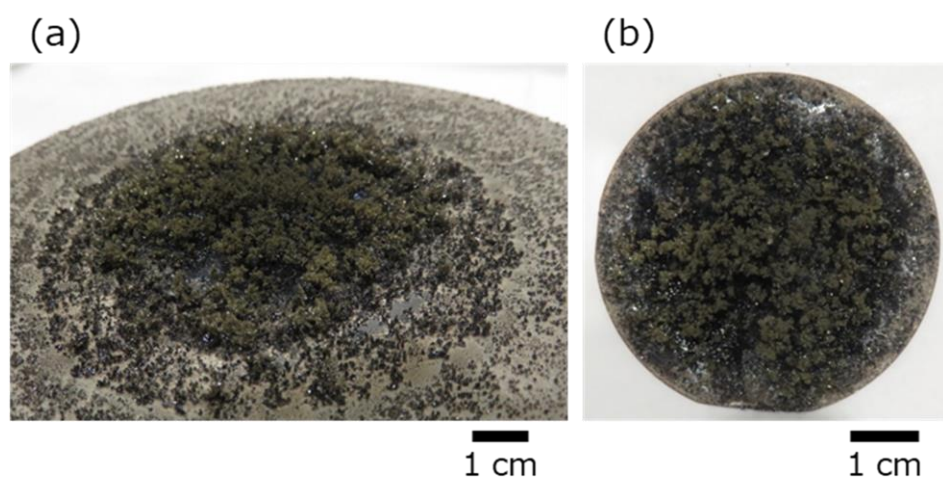


図 4.2 500 μm 厚成長後の(a)ウェハホルダー上の成長 GaN 結晶の鳥瞰写真と(b)ウェハホルダーから取出した後の口径 2 インチの成長 GaN 結晶。

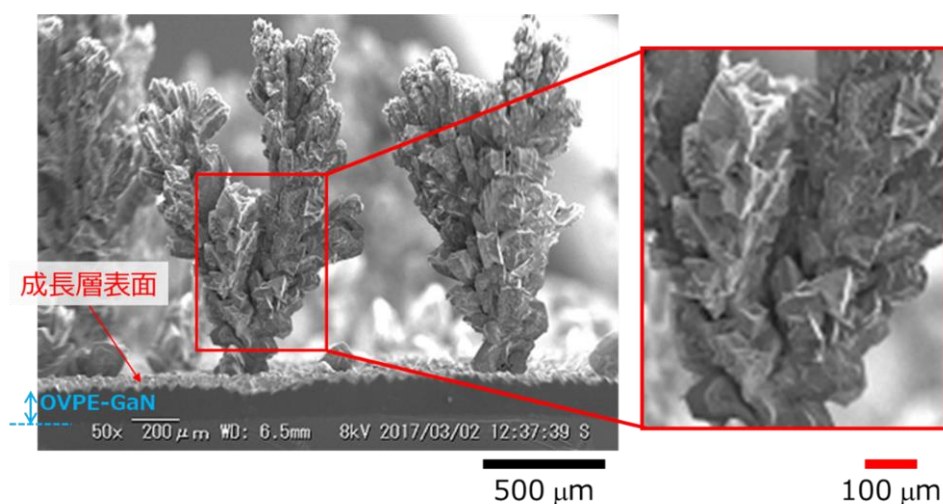


図 4.3 樹枝状多結晶が発生した膜厚 160 μm の OVPE-GaN の断面 SEM 像。

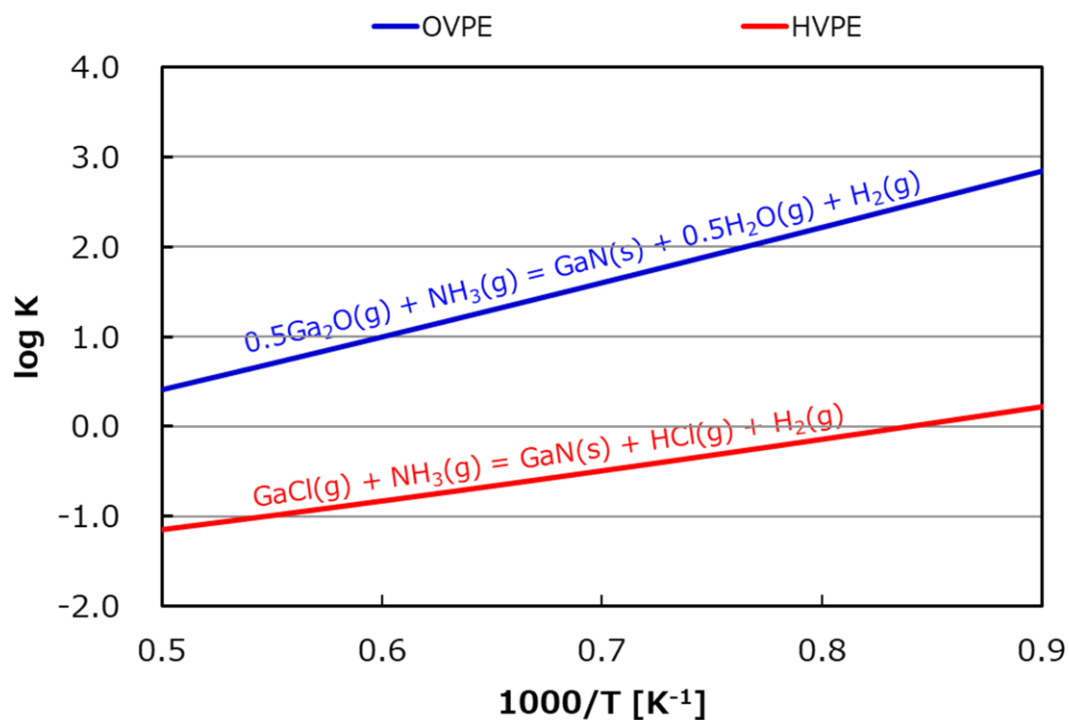


図 4.4 OVPE 法と HVPE 法による GaN 結晶成長の平衡定数 K と反応温度の関係。

4.2 厚膜成長時の多結晶の抑制

4.2.1 多結晶の抑制と核発生頻度

成長表面での多結晶を抑制するためには、OVPE 法による GaN 結晶成長反応の核発生頻度を低減する必要がある。核発生頻度 J は、式 (4.1) で示される[2]。

$$J = v_+ q_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (4.1)$$

ここで、 v_+ は結晶表面の単位表面積に毎秒入射する前駆体の気体分子数と結晶臨界核の表面積を掛け合わせたものであり、 q_1 はクラスター化せずに環境相中に存在する前駆体分子の密度である。 ΔG^* は臨界核生成の自由エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。式 (4.1) から、 ΔG^* が大きくなると核発生頻度 J は小さくなることが分かる。また、 ΔG^* は式 (4.2) で表される。

$$\Delta G^* = \frac{4 \cdot 4\pi\gamma^3 v^2}{3\Delta\mu^2} \quad (4.2)$$

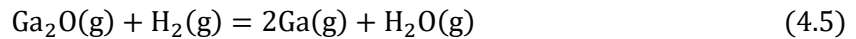
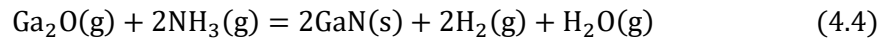
γ 、 v 、および $\Delta\mu$ は、表面エネルギー密度、クラスター中の分子 1 個の体積、および気相成長での核発生の駆動力である。式 (4.2) から、 ΔG^* を増加させるには、 $\Delta\mu$ を小さくする必要がある。更に、 $\Delta\mu$ は式 (4.3) として表すことができ、ボルツマン定数 k 、絶対温度 T 、供給分圧 p^0 、および平衡分圧 p^e から表される。

$$\Delta\mu = kT \log_e \frac{p^0}{p^e} \quad (4.3)$$

ここで絶対温度 T を固定して考えた場合、供給分圧 p^0 と平衡分圧 p^e から表される過飽和比 p^0/p^e を小さくすると $\Delta\mu$ も小さくなる。つまり、過飽和比 p^0/p^e に注目した場合、過飽和比 p^0/p^e の低減により核発生の駆動力 $\Delta\mu$ が小さくなり、臨界核生成の自由エネルギー ΔG^* は増加する。 ΔG^* が増加すると核発生頻度 J は抑制される方向となる。したがって、前節で述べた核発生頻度は、過飽和比の操作により変化させることができる。

4.2.2 OVPE 法における過飽和比の算出

OVPE 法における GaN 成長の駆動力を決定するパラメータは Ga_2O 分圧であることが過去に報告されている[3]。したがって、過飽和比 σ の算出を Ga_2O の供給分圧 ($P_{\text{Ga}_2\text{O}}^0$) と平衡分圧 ($P_{\text{Ga}_2\text{O}}^e$) から行った。 Ga_2O の供給分圧は、Ga 原料である液体 Ga の消費量と供給した各ガスの体積流量から見積もった。平衡分圧の算出は、化学熱力学解析を用いて実施した[4-7]。OVPE 法を用いた GaN 結晶成長で考慮した分子種は、 Ga_2O 、 NH_3 、 H_2O 、 H_2 、Ga、 N_2 の 6 種である。これら 6 種の平衡分圧を用いた 6 方程式から、各々の平衡分圧を算出できる。本稿で用いた平衡分圧を含む式は以下の 6 つである。本検討では、式 (4.4) と (4.5) の反応を考慮した。式 (4.4) は Ga_2O と NH_3 による GaN 結晶成長の反応式であり、式 (4.5) は Ga 源である Ga_2O ガスの H_2 ガスによる還元反応である。また、式の中に現れる P は各ガスの分圧であり、 P^0 は供給分圧、 P^e は平衡分圧である。



これらの化学反応式の平衡定数 K は、式 (4.6) と (4.7) のように表すことができる。ここで、 a_{GaN} は固体である GaN の活量であり、 $a_{\text{GaN}} = 1$ として考えた。

$$K_1 = \frac{a_{\text{GaN}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^e \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^e}{P_{\text{Ga}_2\text{O}}^e \cdot P_{\text{NH}_3}^e} \quad (4.6)$$

$$K_2 = \frac{P_{\text{Ga}}^e \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^e}{P_{\text{Ga}_2\text{O}}^e \cdot P_{\text{H}_2}^e} \quad (4.7)$$

また OVPE 法を用いた GaN 成長は全圧を 1 atm で実施していることから、式 (4.8) が成り立つ。全圧を一定と仮定した場合、供給分圧の総和と平衡分圧の総和は等式で表される。

$$\sum P = P_{\text{Ga}_2\text{O}} + P_{\text{NH}_3} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{Ga}} + P_{\text{IG}} \quad [\sum P = 1 \text{ (atm)}] \quad (4.8)$$

GaN 生成の化学量論関係から GaN 結晶中に取り込まれる Ga 原子と N 原子の比率は一定となり、式 (4.9) が成り立つ。ここでは供給分圧 P^0 と平衡分圧 P^e の差分が GaN 結晶中に取り込まれた物質と量と考えた。

$$0.5(P_{\text{Ga}_2\text{O}}^0 - P_{\text{Ga}_2\text{O}}^e) + (P_{\text{Ga}}^0 - P_{\text{Ga}}^e) = P_{\text{NH}_3}^0 - P_{\text{NH}_3}^e \quad (4.9)$$

また、系中の水素原子と酸素原子が固相に取り込まれないと仮定した場合、「水素（酸素）原子を含む分子と不活性ガス N_2 の和」と「水素（酸素）原子を含む分子の和」の比は、常に一定となる。つまり、式 (4.10) と (4.11) で表される F と A が反応の始状態（供給分圧）と終状態（平衡分圧）で一定となる。

$$F = \frac{1.5P_{\text{NH}_3} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2}}{1.5P_{\text{NH}_3} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{IG}}} \quad (4.10)$$

$$A = \frac{P_{\text{Ga}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{Ga}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{IG}}} \quad (4.11)$$

以上のように式 (4.6) から式 (4.11) で示した 6 つの方程式を用いて連立方程式を解き、各ガスの平衡分圧を求めることで、OVPE 法における GaN 結晶成長時の過飽和比 σ を算出することができる。過飽和比 σ を式 (4.12) に示す。

$$\sigma = \frac{P_{\text{Ga}_2\text{O}}^0}{P_{\text{Ga}_2\text{O}}^e} \quad (4.12)$$

4.2.3 OVPE 法を用いた GaN 結晶成長の過飽和比制御

4.2.3.1 過飽和比制御した GaN 結晶の作製

本実験に用いた成長装置は図3.2に示す縦型構造であり、Ga源であるGa₂Oを生成する原料ゾーンとGaN結晶を生成する成長ゾーンから構成されており、各々を独立に温度制御できる抵抗加熱ヒーターを備えている。リアクタの材質は石英、またはセラミックスから構成されており、原料ゾーンは4つのガスLine (Line1～Line4) と液体Gaを設置する充填容器 (Ga boat) を備えている。成長ゾーンは回転機構を有するウェハホルダーとホルダー上に載置された種ウェハを備えている。本実験では、液体Gaの上流にてH₂とO₂を合成することでH₂Oを生成し、Gaと生成したH₂Oの反応からGa₂Oガスを得ている。

本実験に用いた原材料は、Ga 原料として液体 Ga (6N)、N 源として NH₃ ガス (5N)、キャリアガスとして H₂ ガス (7N) と N₂ ガス (6N)、酸素源として O₂ ガス (6N) を用いた。種ウェハには、市販の HVPE 製 GaN ウェハ (+c 面、400 μm 厚、φ 2-inch) を用いた。種ウェハの転位密度は 1～5 × 10⁶ cm⁻²であった。また、シリコン濃度が 1～3 × 10¹⁸ atoms cm⁻³である n 型導電性の GaN ウェハであった。

前項で述べた化学熱力学解析を用いて、図 4.2 に示した多結晶が顕著に生じた GaN 結晶成長の過飽和比を算出すると 605 であった。本実験では、多結晶の発生を抑制することを目的に、過飽和比が 10 以下の範囲となるように成長条件を制御した。検証した 4 つの成長条件 (A～D) を表 4.1 に示す。原料部温度と成長部温度はそれぞれ 1130℃ と 1200℃ とした。また Line1 から供給するガス流量は、H₂、N₂、および H₂O をそれぞれ 4 L/min、1 L/min、0.04 L/min とした。条件 A～C では、Line2 の H₂ 供給量を 0 L/min から 5 L/min に増加させることで $P_{\text{Ga}_2\text{O}}^e$ を大きくし、過飽和比 σ を 9.71 から 6.02 に低減した。また条件 C と条件 D を比較すると Line2 の H₂ 供給量は条件 C で大きいものの、Line3 の NH₃ 供給量を条件 D では小さくすることで、過飽和比を 4.50 とした。また成長時間は 360 分とした。

作製した OVPE-GaN 結晶の品質として、結晶モザイク性を GaN(0002)および GaN(10 $\bar{1}$ 2) の X 線ロックングカーブ (XRC) 半値幅 (FWHM) から評価し、2 インチウェハにおける成長表面の多結晶領域の数を表面写真から評価した。

表 4.1 成長条件.

Sample	σ	Line1 (L/min)	Line2 (L/min)	Line3 (L/min)	Line4 (L/min)	Temperature (°C)	
		H ₂ +N ₂ +H ₂ O	H ₂ +N ₂	N ₂ +NH ₃	H ₂ +N ₂	Source zone	Growth zone
A	9.71	4+1+0.04	0+5	13+2	12.5+12.5	1130	1200
B	7.51	4+1+0.04	2.5+2.5	13+2	12.5+12.5	1130	1200
C	6.02	4+1+0.04	5+0	13+2	12.5+12.5	1130	1200
D	4.50	4+1+0.04	2.5+2.5	13.5+1.5	12.5+12.5	1130	1200

4.2.3.2 過飽和比制御した GaN 結晶の評価と考察

図 4.5 に過飽和比 σ を 9.71 から 4.50 に変化させた成長結晶の鳥瞰写真を示す。各結晶の成長膜厚は約 360 μm であり、成長速度は 60 $\mu\text{m/h}$ であった。これらの写真からわかるように、樹状の多結晶は観察されず、成長結晶の表面に白色の領域が存在する。図 4.6 に白色の領域を SEM 観察した結果を示す。これらの白色の領域は成長過程で生じた多結晶であることがわかった。図 4.7 に各条件と 2inch 領域の成長表面に発生した白色領域の多結晶数を評価した結果を示す。条件 A の成長結晶は多結晶数が 501 個、条件 B は 236 個、条件 C は 183 個、条件 D は 100 個であった。過飽和比の低減により多結晶数が抑制されることが確認された。ここで、条件 A から条件 D にかけて過飽和比が低減しているにも関わらず成長速度が低下しない理由は、ウェハ上への実質の供給 Ga₂O 分圧の低下に起因すると考える。ウェハ上への供給 Ga₂O 分圧が低下する理由は、過飽和比の増加に伴いウェハ上流の炉壁での寄生成長量や、気相中の核発生量が増加したことが原因と推察する。

図 4.7 に結晶モザイク性を評価するために、各条件によって成長した結晶と種ウェハの GaN(0002)と GaN(10 $\bar{1}$ 2)の XRC 半値幅の測定結果を示す。GaN 結晶のチルト成分を GaN(0002)の XRC から、ツイスト成分を GaN(10 $\bar{1}$ 2)の XRC から評価した。GaN(0002)の XRC 半値幅は、条件 A の成長結晶が 84 arcsec (種ウェハ (SW) : 57 arcsec)、条件 B が 67 arcsec (SW : 61 arcsec)、条件 C が 87 arcsec (SW : 63 arcsec)、条件 D が 73 arcsec (SW : 76 arcsec) であった。GaN(10 $\bar{1}$ 2)の XRC 半値幅は、条件 A の成長結晶が 64 arcsec (種ウェハ (SW) : 57 arcsec)、条件 B が 55 arcsec (SW : 65 arcsec)、条件 C が 70 arcsec (SW : 63 arcsec)、条件 D が 68 arcsec (SW : 88 arcsec) であった。以上より、条件 D の成長結晶の XRC 半値幅は種ウェハと比較して、同等または僅かな低減を示した。これは、図 4.6 で示したように、条件 D の成長結晶は発生した多結晶数が最も少なかったことに起因する。

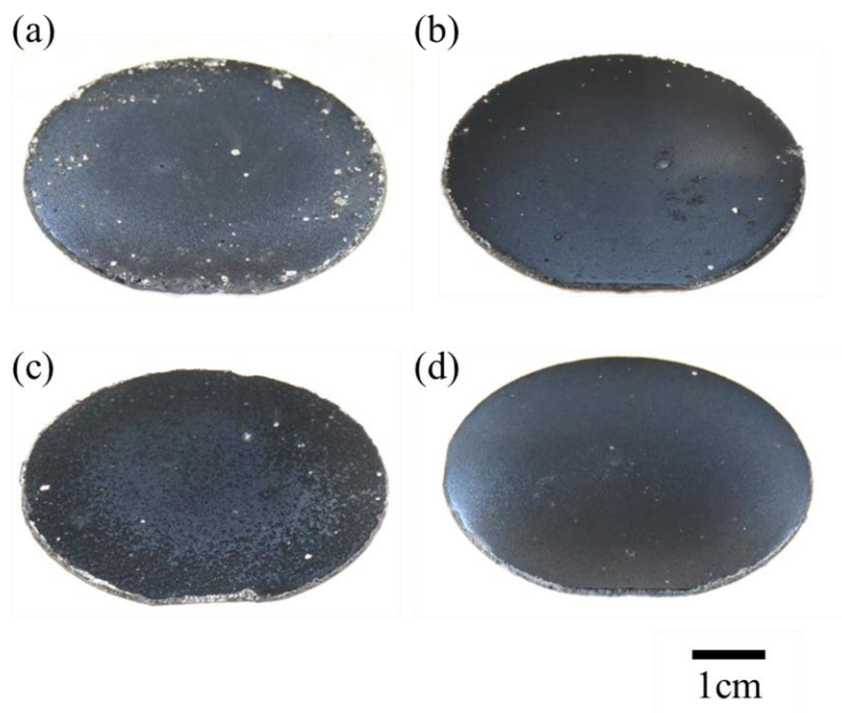


図 4.5 (a) サンプル A、(b)サンプル B、(c)サンプル C、(d)サンプル D の鳥瞰写真.

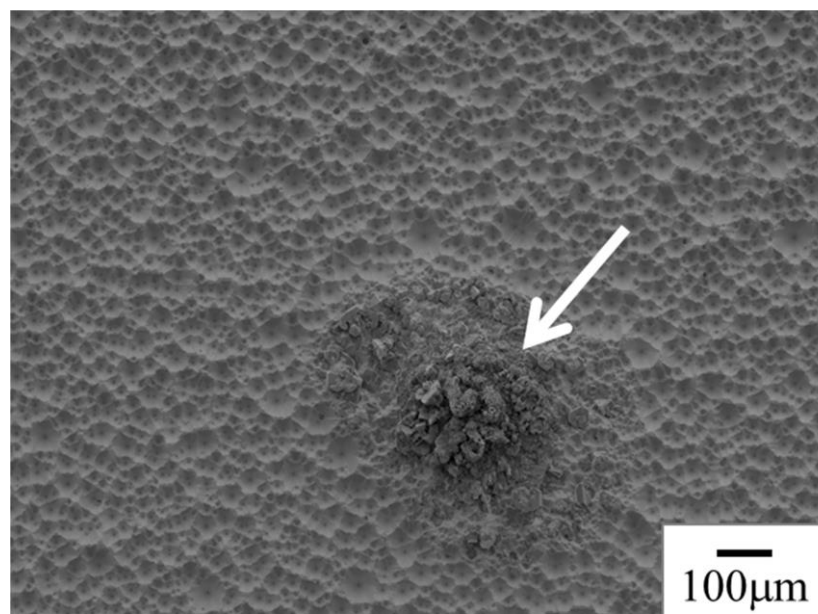


図 4.6 発生した多結晶領域の鳥瞰 SEM 像.

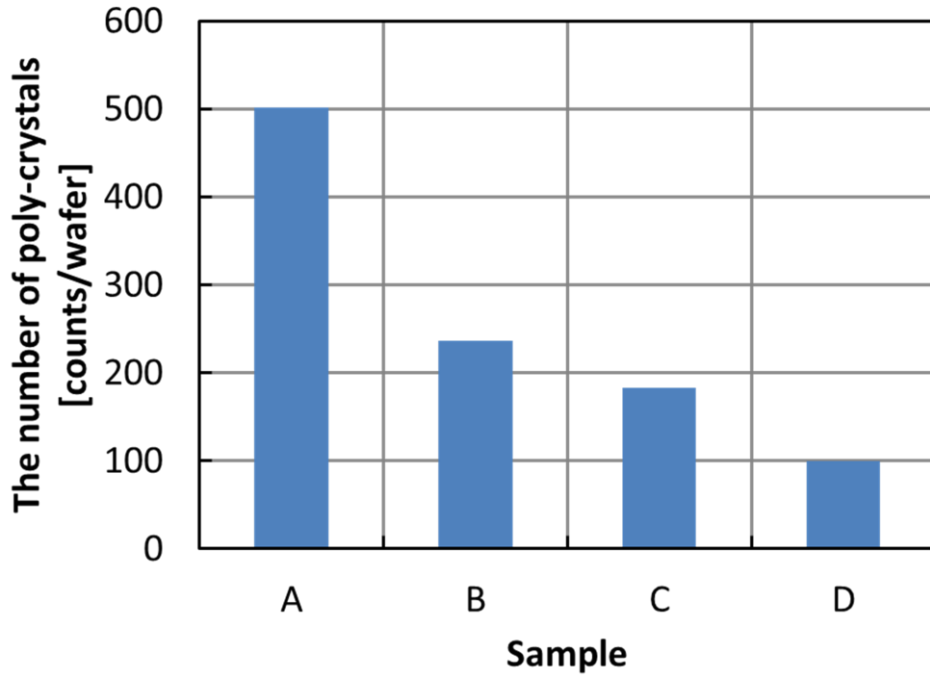


図 4.7 各サンプルと発生した多結晶数の関係.

さらなる成長速度の向上と高い結晶性の維持には、 Ga_2O の供給分圧と平衡分圧の比を保ちながらの増加が必要となる。これにより、低過飽和比を維持しつつ、成長の駆動力を増加させることができ、多結晶発生抑制と成長速度の向上を両立できる。例えば、成長温度が低温と高温の場合で、 Ga_2O の供給分圧を P_A^0 と P_B^0 ($P_A^0 < P_B^0$) とし、平衡分圧が P_C^e と P_D^e ($P_C^e < P_D^e$) の状態を考える。尚、 Ga_2O の供給分圧は成長温度と独立して制御可能である。過飽和比 σ が低温と高温で一定とすると、式 (4.13) の関係が成り立つ。

$$\frac{P_A^0}{P_C^e} = \frac{P_B^0}{P_D^e} = k (> 1) \quad (4.13)$$

成長の駆動力はそれぞれ、 $P_A^0 - P_C^e$ 、 $P_B^0 - P_D^e$ と表せることから、低温時と高温時で式 (4.14) と式 (4.15) の関係が満たされる。

$$P_A^0 - P_C^e = (k - 1)P_C^e \quad (4.14)$$

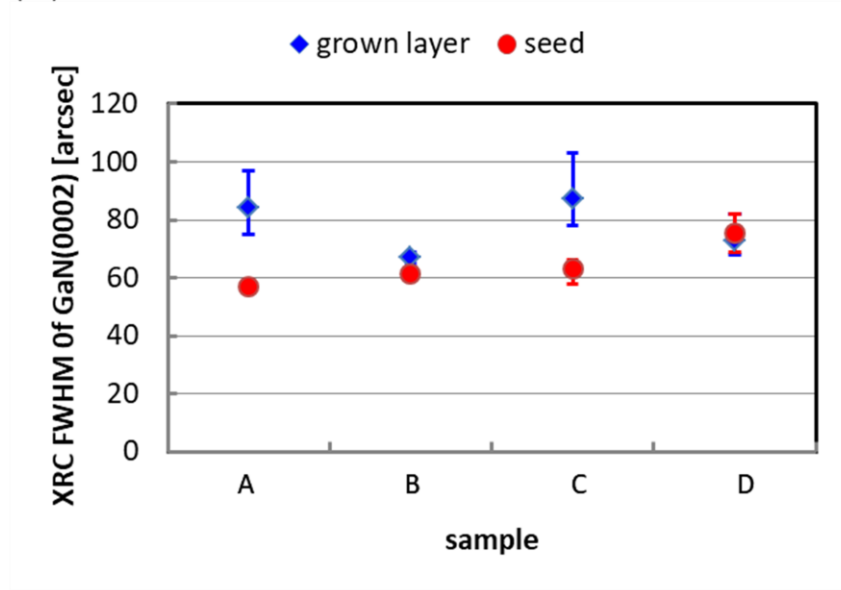
$$P_B^0 - P_D^e = (k - 1)P_D^e \quad (4.15)$$

ここで、 $P_C^e < P_D^e$ の関係より、式 (4.16) が満たされる。

$$P_A^0 - P_C^e < P_B^0 - P_D^e \quad (4.16)$$

以上より、多結晶を抑制することで結晶性を維持しつつ、成長速度を向上できることを過飽和比の観点から示した。

(a)



(b)

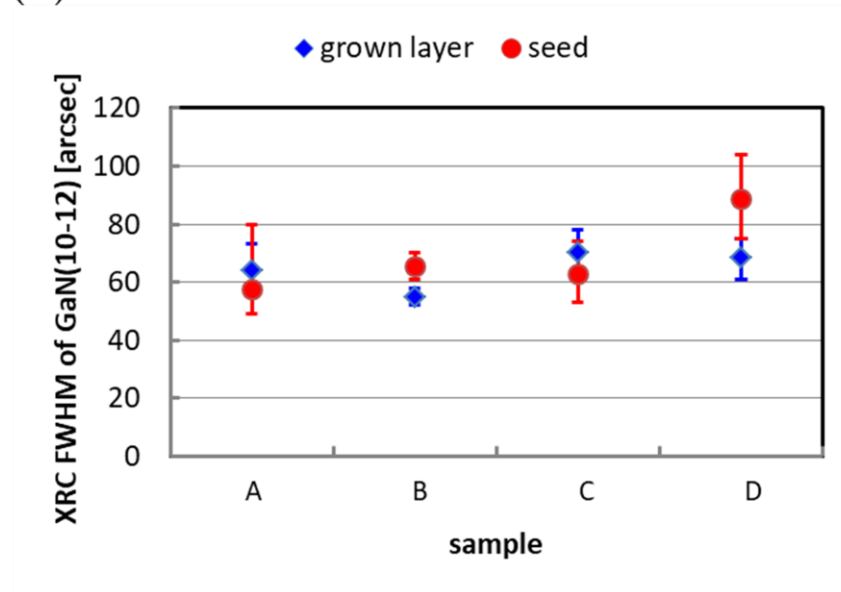


図 4.8 各サンプルと(a)GaN(0002)の XRC 半値幅、(b) GaN(10 $\bar{1}2$)の XRC 半値幅の関係.

4.3 3D 成長モードによる厚膜 GaN 結晶の作製と評価

4.3.1 3D 成長モードで形成されるファセット

ここでは3D 成長モードで形成されるファセットの観察結果に関して述べる。前節の条件 D にて 6 時間成長した GaN 結晶を分析した。図 4.9(a)に多数の逆錘状ピラミッド型をしたピットの一つを撮影した鳥瞰 SEM 像を示す。これらのピットは主として 3 つの面から形成されていた。それら 3 つの面を図 4.9(a)中に α 、 β 、 γ として示す。 α は a 面成分を含み、 β は m 面成分を含んでおり、 γ は α と β を繋ぎ合わせる面で構成されていた。a 面成分と m 面成分を含む α と β の面を特定するために、図 4.9(b)と(c)に示すようにピットの底を含む位置で結晶を切断し、断面からピットの角度を評価した。図 4.9(d)と(e)に断面 SEM 像から評価したそれぞれのピットの角度を示す。 α と β から形成されるピットの角度はそれぞれ 64° と 70° であった。すなわち、 α と β は(0001)から 58° と 55° 傾いており、 $\{11\bar{2}2\}$ と $\{30\bar{3}4\}$ であることが示唆された。

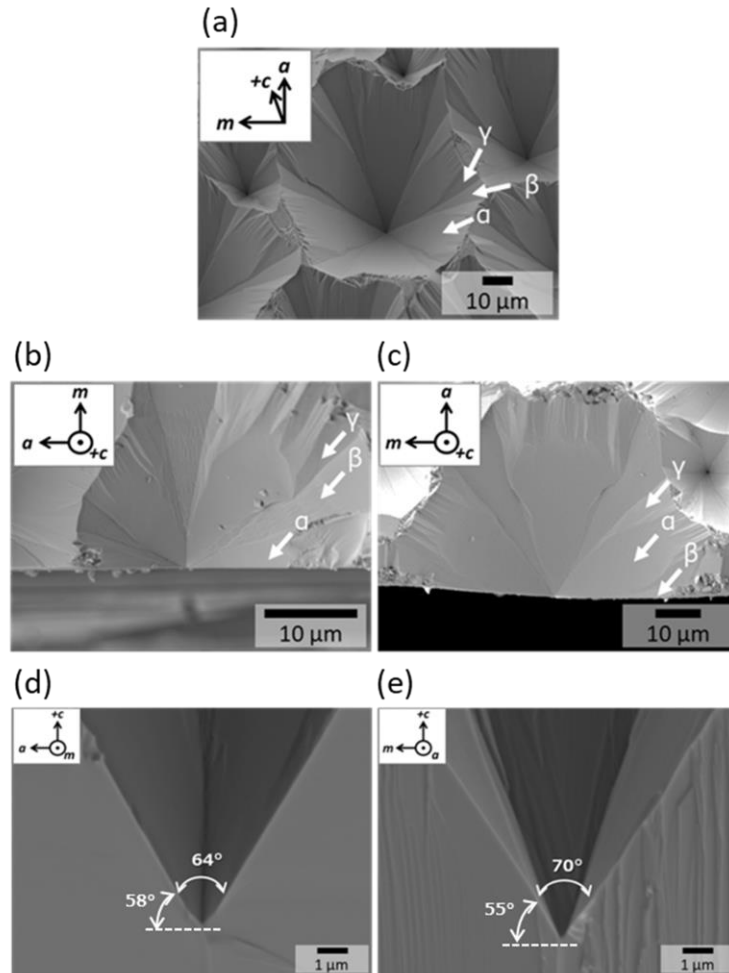


図 4.9 (a)as-grown 状態の 3D-OVPE-GaN の鳥瞰 SEM 像、ピット中心を含むように(b)m 面と(c)a 面で切断した領域の表面 SEM 像、および(b)と(c)のピットを断面方向から撮影した SEM 像((d)および(e)).

4.3.2 ファセットと不純物濃度の関係

{11 $\bar{2}2$ }と{30 $\bar{3}4$ }に混入する酸素濃度を評価した。図 4.10(a)に表面研磨後の 300 μm 厚 OVPE-GaN の表面光学顕微鏡像を示す。多数のピットからなる 3D-OVPE-GaN の成長履歴を反映した模様が確認できる。また、図 4.10(a)の領域の酸素濃度を評価した SIMS マッピング結果を図 4.10(b)に示す。{11 $\bar{2}2$ }よりも{30 $\bar{3}4$ }で酸素濃度が高いことがわかる。各面における平均の酸素濃度は{30 $\bar{3}4$ }で $5.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、{11 $\bar{2}2$ }は $3.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。

これらの酸素濃度の相違を議論するために、各成長面の理想表面の N 原子密度を考慮することが挙げられる。a 軸格子定数を 3.189 Å、c 軸格子定数を 5.185 Å とし、理想表面での N 密度を算出すると、{11 $\bar{2}2$ }と{30 $\bar{3}4$ }で $1.19 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ と $9.89 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ であり酸素濃度の大小と逆の値であった。{11 $\bar{2}2$ }や{30 $\bar{3}4$ }の半極性面同士の比較では、成長雰囲気における各面での表面再構成を考える必要があることや[8][9]、各々の面上における成長中のステップやテラス構造は同一ではないことも議論すべき点と考える。それゆえ、このような半極性面同士の酸素濃度の相違を理解するための今後の研究の進展が期待される。

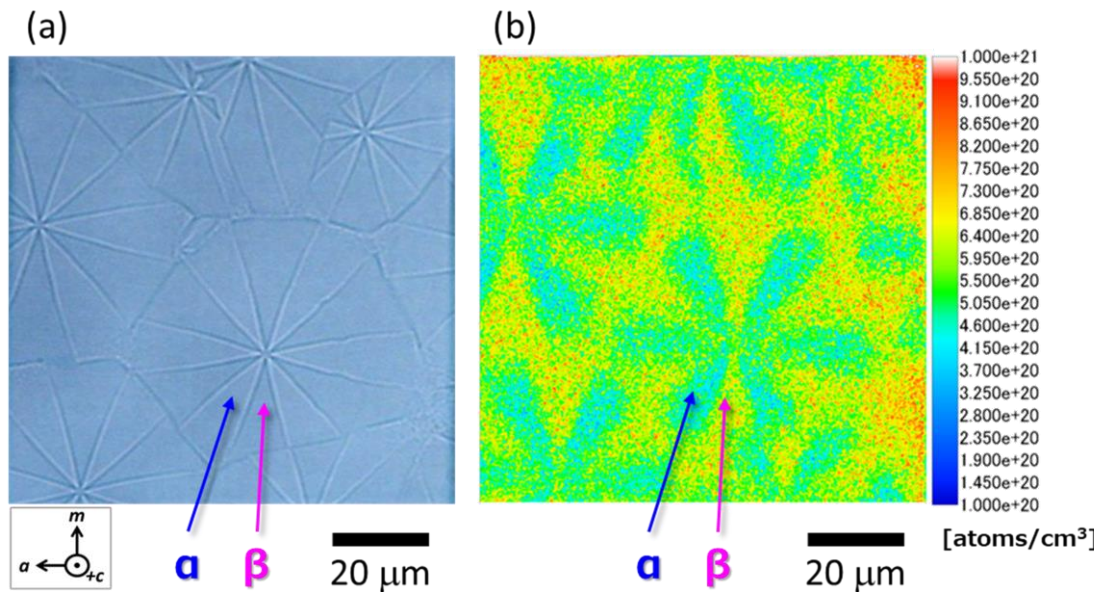


図 4.10 表面研磨後の 3D-OVPE-GaN の(a)光学顕微鏡像と(b)光学顕微鏡像に示す破線枠内の酸素濃度分布.

4.3.3 ファセットと転位密度の関係

前項と同様の 300 μm 厚に研磨された 3D-OVPE-GaN を用いて、NaOH と KOH の混合融液でエッチングを行った[11]。エッチング後の結晶表面を SEM と CL で観察した結果を図 4.11(a)と(b)に示す。図 4.11(a)において、黄色の矢印で指示されるエッチピットは、図 4.11(b)のピット履歴の中心と一致する。エッチピットから転位密度を算出すると $7.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であることがわかった。尚、種ウエハに用いた HVPE-GaN の転位密度は、 $1 \sim 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であった。ここで、3D-OVPE-GaN はキャリア濃度が極めて高く、エッチピットによってすべての転位がカウントできていない懸念があった。そこで、本結晶と同様の 300 μm 厚 3D-OVPE-GaN 上に、8 μm 厚の un-doped GaN (キャリア濃度 10^{17} cm^{-3} 以下) を MOVPE 法によって成長させ、表面の暗点密度から転位密度を見積もることで、3D-OVPE-GaN の転位密度を追加確認した。図 4.12(a)に積層した構造の断面概念図を示し、図 4.12(b)に 3D-OVPE-GaN 上の MOVPE-GaN の表面を観察した CL 像を示す。暗転密度から転位密度を見積もると $7.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であり、エッチピットからの転位密度評価と同等の値であることが明らかとなった。以上より、本エッチングは転位密度を見積もるに値する評価であることが分かった。3D 成長モードで転位が減少する理由は前章で述べたが、成長中に表出する面が主として $\{11\bar{2}2\}$ と $\{30\bar{3}4\}$ であり、転位はこれらの+c 面からの傾斜面方向に伝搬する。その結果、転位はピットの底部に収束され、転位の会合や対消滅が起きることで転位密度は低減される。また、上記のことから転位密度は、研磨後のピット履歴密度、あるいは成長後のピット密度を算出することでも評価できる。

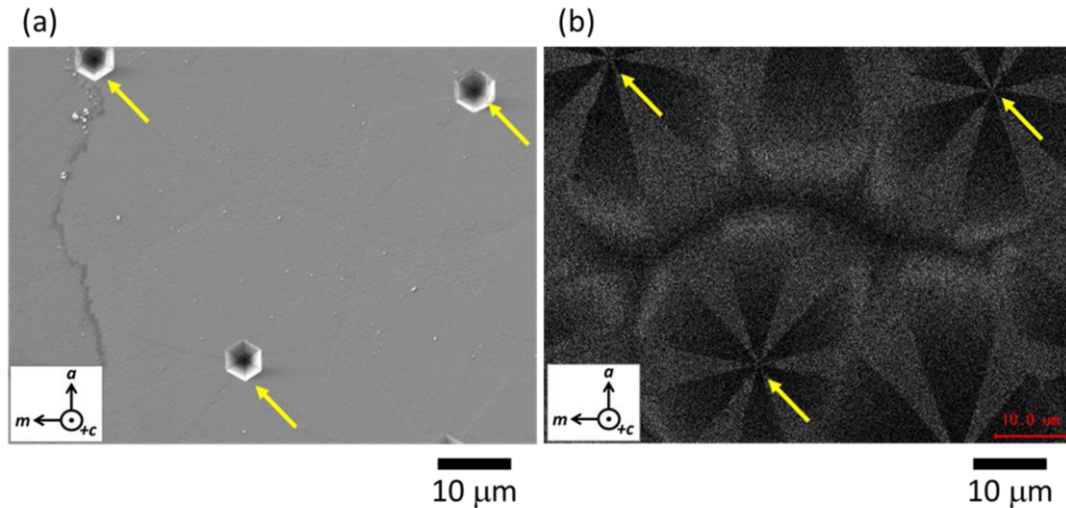


図 4.11 表面研磨後の 300 μm 厚 3D-OVPE-GaN を NaOH と KOH の混合融液によってエッチングした後の表面(a)SEM 像と(b)CL 像. 黄色の矢印はエッチピットの表出した位置を示す.

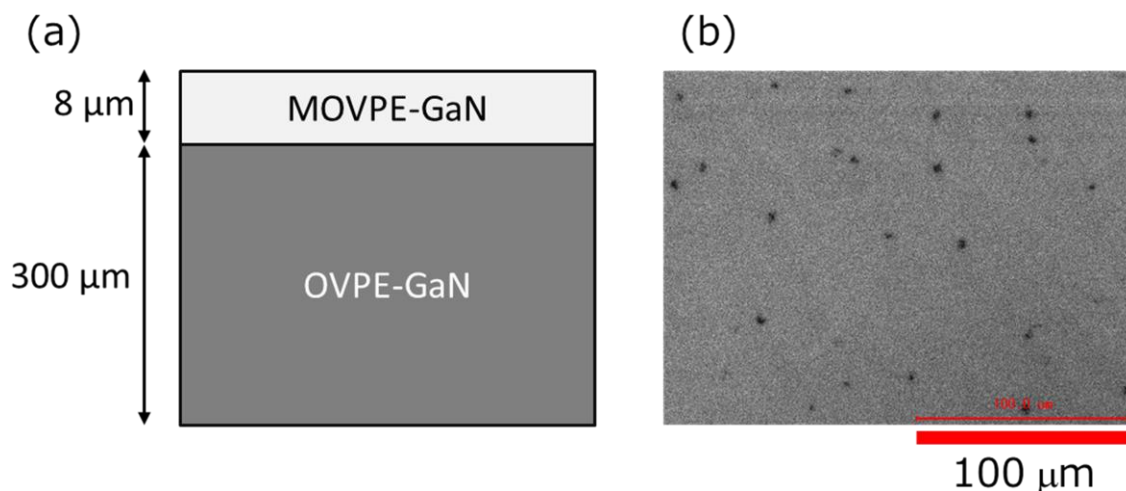


図 4.12 300 μm 厚 3D-OVPE-GaN 上に成長させた 8 μm 厚の MOVPE-GaN の(a)構造概念図と(b)表面 CL 像.

4.3.4 膜厚と転位密度の関係

3D-OVPE-GaN の成長膜厚と転位密度の関係を調査した。図 4.13 は OVPE-GaN 結晶の膜厚と転位密度の関係を示すグラフである。転位密度の評価は、CL 暗点密度、エッチピット密度、および成長ピット密度から見積もった。種ウェハには HVPE-GaN を使い、OVPE-GaN は表 4.2 の条件にて成長させた。Line3 のガス流量は、総流量が 15 L/min となるように設定した。参考として、r-FIELO 技術を用いた転位低減の結果も併せて示している[10]。OVPE-GaN の転位密度は、2PPL による暗点密度、NaOH と KOH の混合融液によるエッチング後のエッチピット密度、as-grown 結晶のピット密度から算出した。また、評価した OVPE-GaN の膜厚は約 1、50、200、300、400、700、1000 μm であった。OVPE-GaN の転位密度は、1 mm 厚の成長で 10^6 cm^{-2} の転位密度から $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ まで低減した。転位密度と膜厚の関係は、式 (4.17) と式 (4.18) で示す転位の減少モデルにより表すことができる。これらの式で、 ρ は転位密度、 K は転位の反応距離、 h は成長膜厚である。 $\hat{h}$ は膜厚 h_0 での転位密度 ρ_0 を用いて表すことのできるパラメータである[12]。 K は成長の厚みに依存せず、値が大きいほど転位密度の減少率が高いことを示す指標となる。

表 4.2 3D-OVPE-GaN の成長条件.

Line1 (L/min)	Line2 (L/min)	Line3 (L/min)	Line4 (L/min)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	
$\text{H}_2+\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$	H_2+N_2	N_2+NH_3	H_2+N_2	Source zone	Growth zone
4+1+0.04	2.5+2.5	13~14+1~2	12.5+12.5	1130	1200

$$\rho = \frac{1/K}{h + \hat{h}} \quad (4.17)$$

$$\hat{h} = (K\rho_0)^{-1} - h_0 \quad (4.18)$$

図 4.13 中の実線は、それぞれの実験結果から算出したフィッティングカーブである。フィッティングから最適化した各パラメータの値と決定係数 R^2 を図中に示している。両フィッティングカーブとも十分に高い決定係数 R^2 の値となっている。注目すべきは OVPE-GaN の転位の反応距離 K であり、HVPE-GaN の K よりも約 100 倍であった。3D 成長モードの OVPE-GaN は安定して半極性面から形成されるピットによって表面が覆われながら成長する。したがって、先述のようにピットの中心に向かって転位が収束し、合体や対消滅が進行する。さらに、これらのピット同士は成長中に会合が進み、結果としてさらなる転位密度の低減が生じる。以上より、3D-OVPE-GaN の転位反応距離 K は r-FIELO 技術を用いた HVPE-GaN よりも大きな値になったと考えられる。

さらに、転位の伝搬を観察するために 3D-OVPE-GaN の断面薄片化サンプルを作製した。サンプルの作製手順を図 4.14(a)に示す。まず 2 インチ HVPE-GaN ウェハ上に成長した OVPE-GaN 結晶を 5 mm × 5.3 mm の大きさに切出した。次に、5 mm 長の辺が 0.1 mm となるまで研削を行った。最後に 0.8 mm × 5.3 mm の面を両面 CMP 処理することでダメージ層を除去した。図 4.14(b)は作製したサンプルの外観写真である。黒色領域は OVPE-GaN、透明領域は HVPE-GaN である。

図 4.15(a)と(b)は薄片化サンプル全体を同じ視野で撮影した 0002 と $2\bar{1}\bar{1}0$ 回折の透過 X 線トポグラフィ (XRT) である。両イメージで転位と考えられる黒色の線が OVPE-GaN 中で減少しており、HVPE-GaN よりも OVPE-GaN で白色領域が拡大していることがわかる。0002 回折 XRT 像は c-type と (a+c)-type の転位を映し、 $2\bar{1}\bar{1}0$ 回折 XRT 像は a-type と (a+c)-type の転位を反映する。よって、3D-OVPE-GaN では、全てのタイプの貫通転位が低減していると示唆された。

また、HVPE-GaN と 3D-OVPE-GaN の界面で黒色層が確認されている。これは種ウェハと成長層の格子歪みが原因となり、基底面転位が集中していることを示唆する。基底面転位の観察は、図 3.15(b)や(c)に示した種ウェハと成長層界面近傍の PL 像でも確認されている。

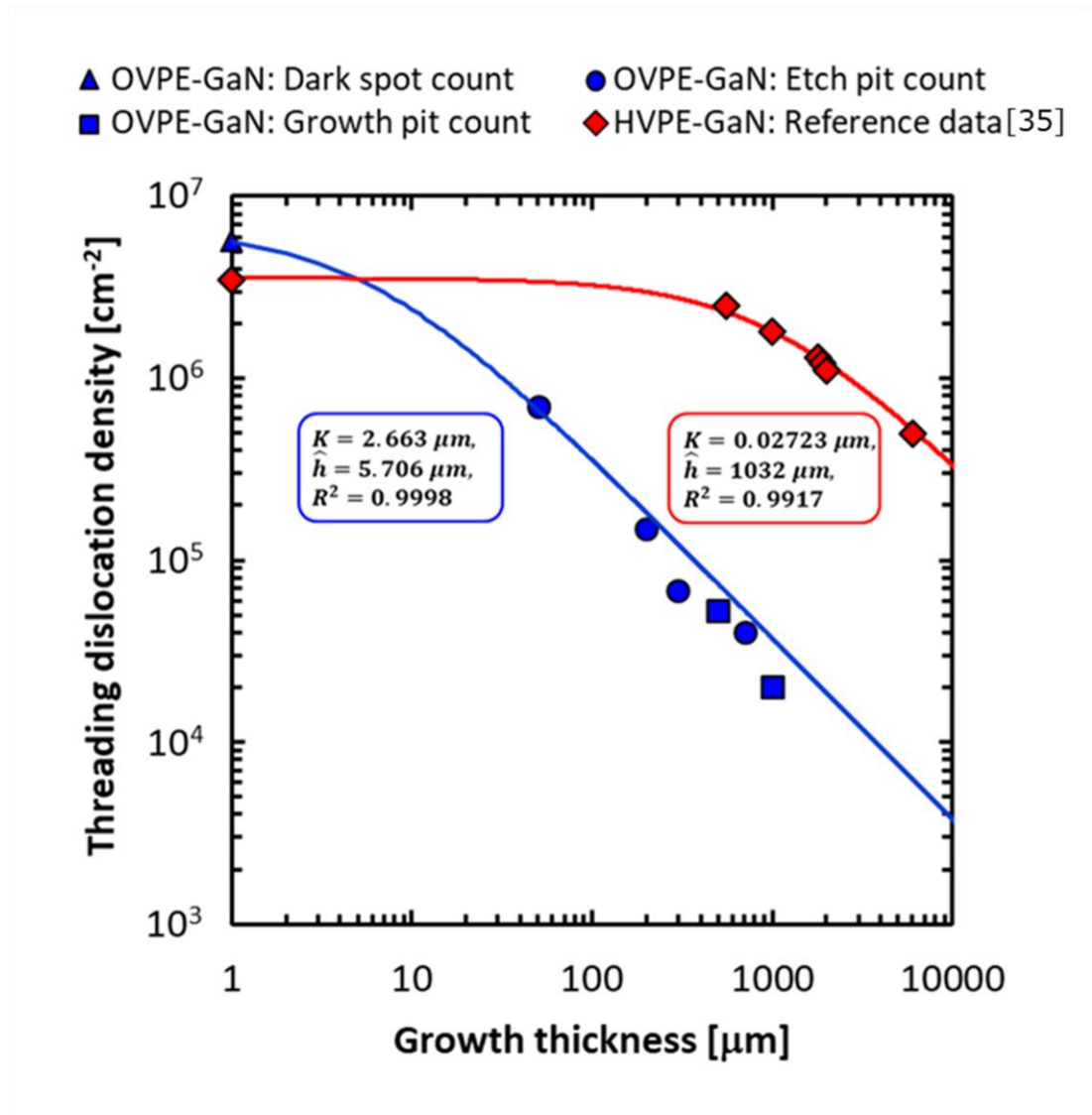


図 4.13 3D 成長モードを用いた OVPE-GaN 結晶と r-FIELD 技術を用いた HVPE-GaN 結晶の成長厚みと転位密度の関係.

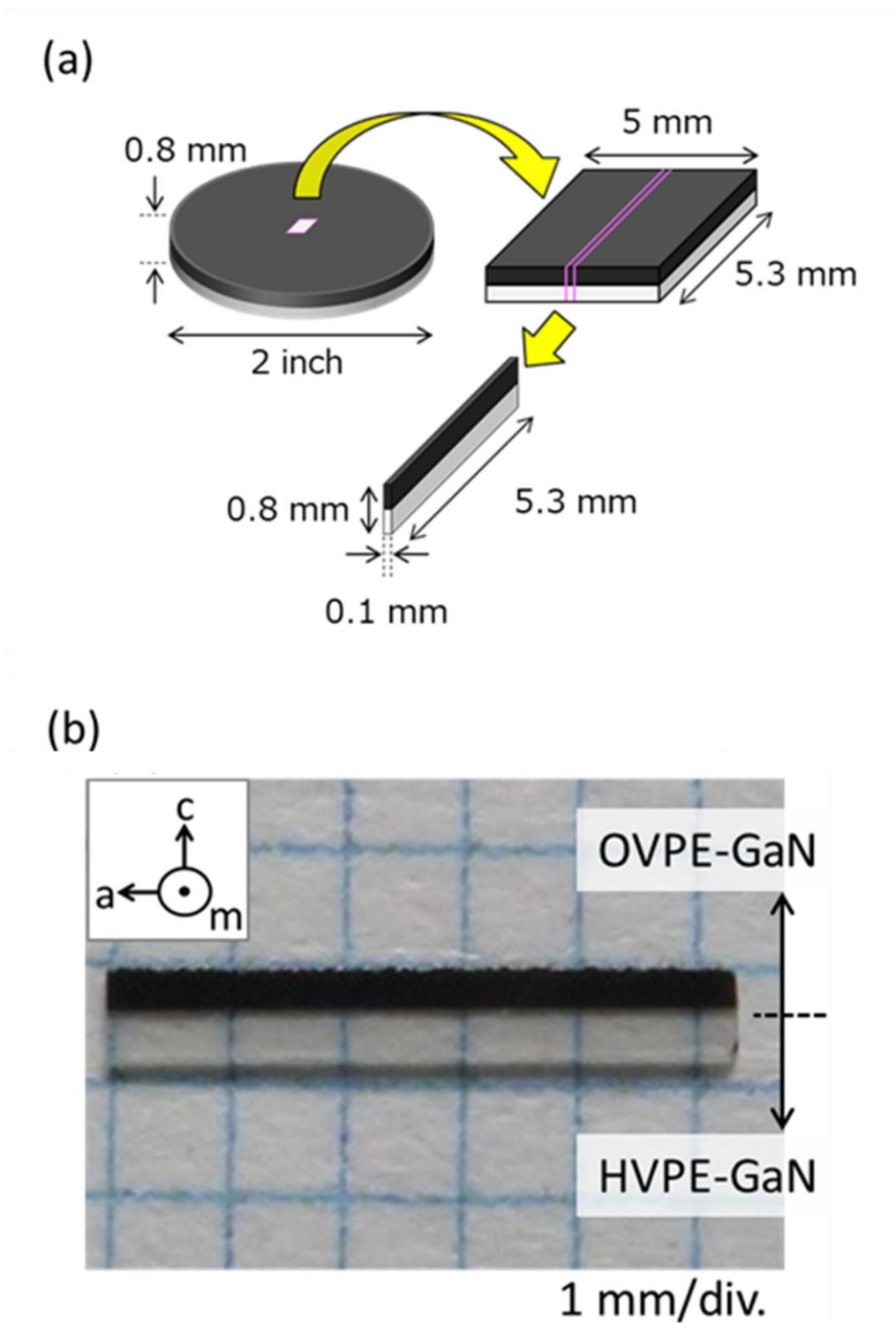


図 4.14 (a)薄片化サンプルの作製方法と(b)薄片化サンプルの外観写真.

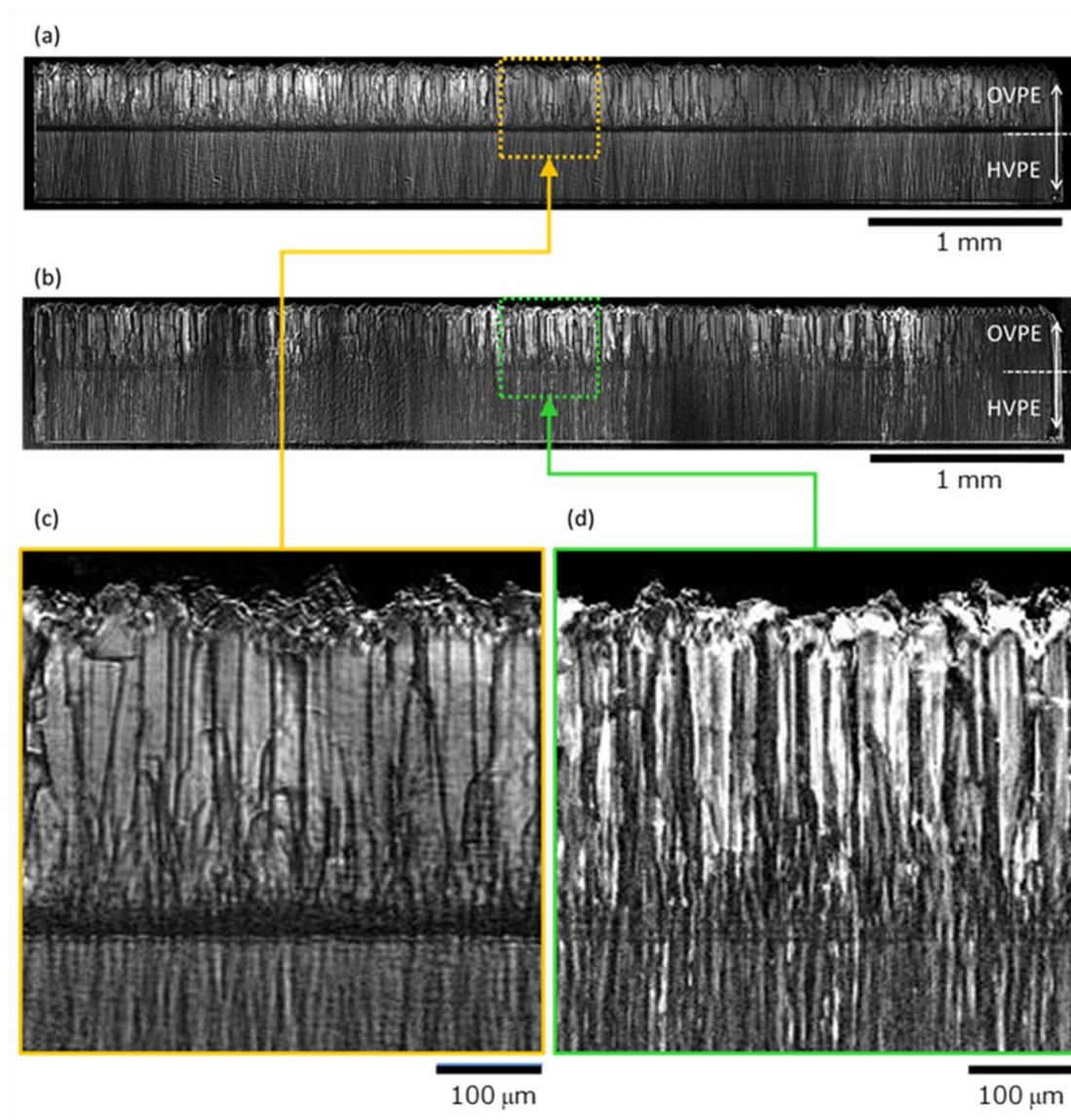


図 4.15 薄片化サンプル全体を撮影した(a) 0002回折と(b) $2\bar{1}\bar{1}\bar{0}$ 回折の透過 XRT 像.
(c)0002 回折と(d) $2\bar{1}\bar{1}\bar{0}$ 回折の透過 XRT 像の拡大像.

4.4 OVPE 法を用いて作製した自立 GaN ウェハ

4.4.1 2 インチ自立 GaN ウェハの作製

図 4.16 に示す手順で OVPE-GaN の自立ウェハを作製した。種ウェハには 2 インチ HVPE-GaN ウェハを用い、OVPE-GaN を 4.2 節で述べた条件 D によって 460 μm 厚成長させた。種ウェハの転位密度は $1 \sim 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であり、キャリア濃度は $1 \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の導電性ウェハであった。また、条件 D は 4.2 節の検討範囲で最も多結晶の発生が少なかった条件である。成長結晶の as-grown 表面を研磨することで Epi Ready 状態に仕上げ、最後に種ウェハを

除去することで $300\text{ }\mu\text{m}$ 厚の自立ウェハを作製した。作製した 2 インチ自立ウェハの外観写真を図 4.17 に示す。

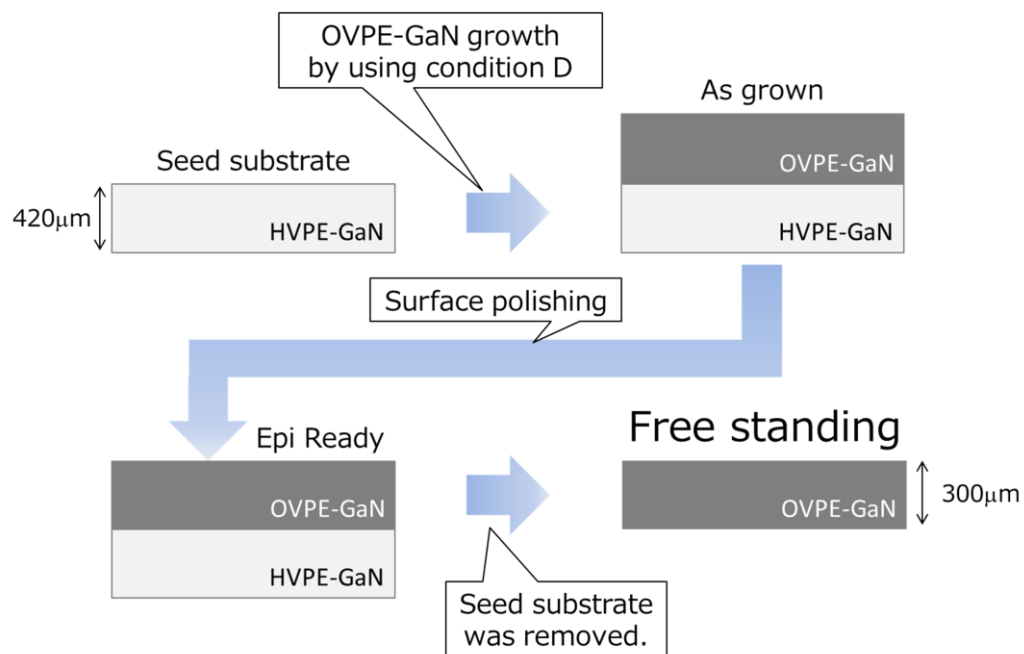


図 4.16 2 インチ自立 OVPE-GaN ウェハの作製手順.

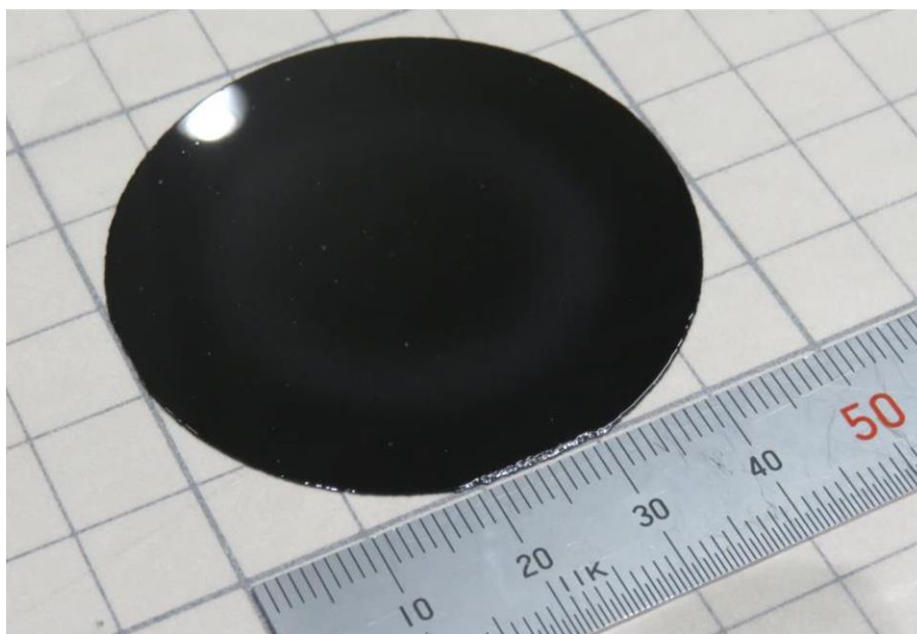


図 4.17 作製した 2 インチ自立 GaN ウェハ.

4.4.2 2 インチ自立 GaN ウェハの評価

作製した自立ウェハの不純物濃度、キャリア濃度、電子移動度、比抵抗、結晶格子の曲率半径、格子定数、および転位密度を評価した。結晶格子の曲率半径と格子定数は XRD を用いて評価し、不純物濃度は SIMS によって評価した。キャリア濃度、移動度、および比抵抗はホール効果測定から評価した。転位密度は、NaOH と KOH の混合融液エッチングにより表出したエッチピット密度から算出した。また、広範囲の転位密度分布の評価には、PL 像マッピングを用いた。

表 4.2 に OVPE-GaN ウェハの不純物濃度、キャリア濃度、電子移動度、比抵抗の評価結果を示す。水素濃度は $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ 、酸素濃度は $4.3 \times 10^{20} \text{ atoms cm}^{-3}$ 、シリコン濃度は $9.5 \times 10^{18} \text{ atoms cm}^{-3}$ 、炭素濃度は $3 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-3}$ 以下であった。酸素濃度が高い理由は、先述のように $\{30\bar{3}4\}$ や $\{11\bar{2}2\}$ の半極性面が表出して成長することに起因する。また、シリコン濃度が高い理由は、1130 °C に加熱する原料部リアクタに石英部材を用いており、石英成分の蒸発が原因である。キャリア濃度は、 $8.92 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度は $9.03 \times 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、比抵抗は $7.75 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であった。n 型ドーパントである酸素とシリコンから算出するキャリアの活性化率は 20.3% であり、第 3 章で述べた結果と同様の自己補償効果が表れている。

表 4.3 自立 OVPE-GaN ウェハの不純物濃度、キャリア濃度、移動度、および比抵抗。

Impurity(cm^{-3})	H	1.2×10^{17} (DL: 3×10^{16})
	O	4.3×10^{20} (DL: 5×10^{16})
	Si	9.5×10^{18} (DL: 1×10^{16})
	C	N.D. (DL: 3×10^{16})
Carrier concentration (cm^{-3})		8.92×10^{19}
Mobility (cm^2/Vs)		9.03×10
Resistivity ($\Omega \text{ cm}$)		7.75×10^{-4}

図 4.18 に 2 インチウェハ内で取得した GaN(0002)の XRC の測定位置とピークトップの ω 角度の関係を示す。種ウェハとして用いた HVPE-GaN ウェハは、m 軸方向と a 軸方向にそれぞれ凹型に 4.9 m と 5.8 m の結晶格子の曲率半径であった。一方で OVPE-GaN ウェハは、それぞれ凸型に 12.6 m と 9.1 m であった。

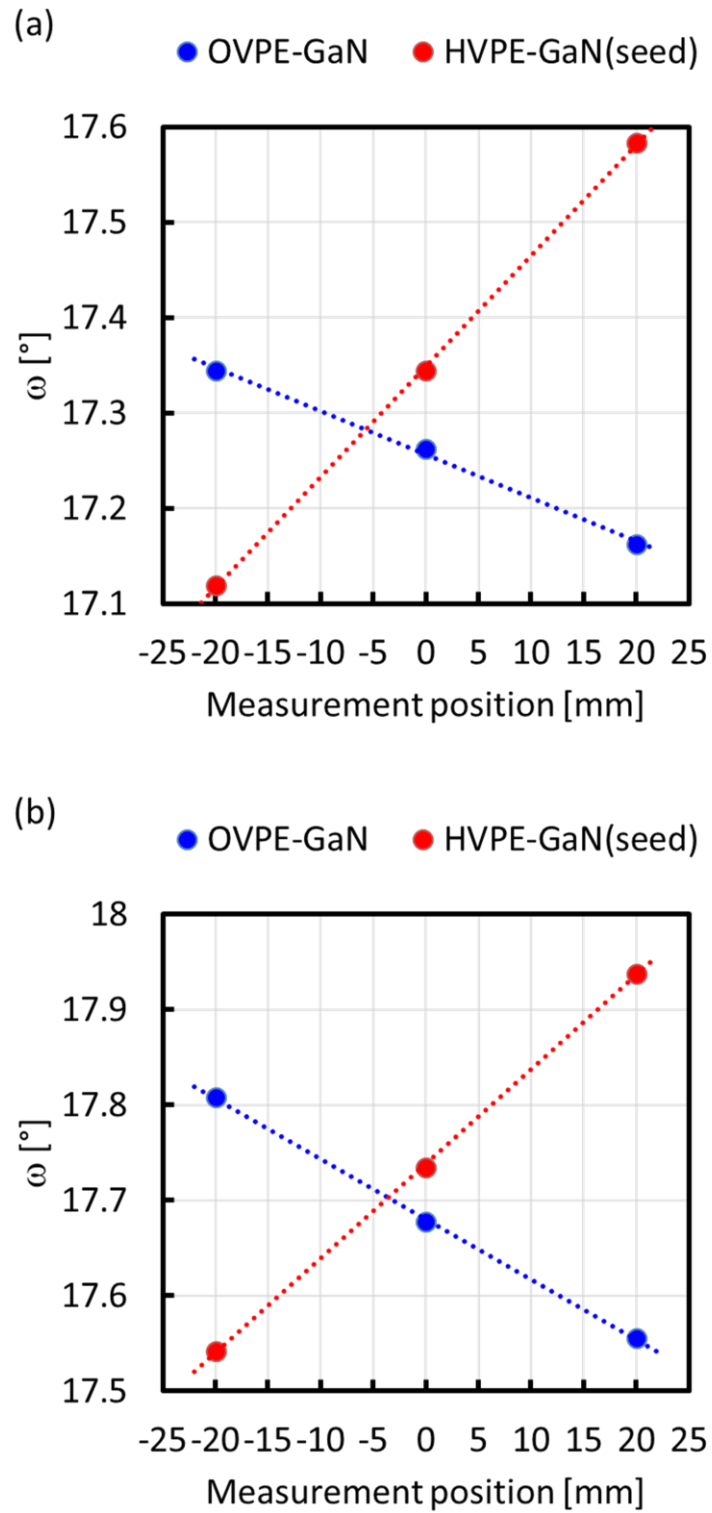


図 4.18 OVPE-GaN と HVPE-GaN の GaN(0002)の(a)m 軸方向と(b)a 軸方向の XRC 測定位置とピークトップ角度 ω .

次に OVPE-GaN ウェハと HVPE-GaN 種ウェハの格子定数を測定した。測定試料として、口径 2 インチの OVPE-GaN ウェハおよび HVPE-GaN ウェハを各々 24 枚ずつ準備し、各ウェハの面内 5 点を測定した。尚、OVPE-GaN ウェハは、条件 D を中心として過飽和比 5 未満となる他条件で作製したウェハも含む。面内 5 点の測定位置は、ウェハ中心を $[x \text{ (mm)}, y \text{ (mm)}] = [0 \text{ (mm)}, 0 \text{ (mm)}]$ とした場合、 $(14, 14)$ 、 $(14, -14)$ 、 $(0, 0)$ 、 $(-14, 14)$ 、 $(-14, -14)$ である。測定点の概念図を図 4.19 に示し、測定結果を図 4.20 に示す。a 軸格子定数と c 軸格子定数の平均値は、種ウェハとして用いた HVPE-GaN ウェハは $3.1894 \text{ \AA}$ と $5.1849 \text{ \AA}$ であり、一方で OVPE-GaN ウェハは $3.1896 \text{ \AA}$ と $5.1869 \text{ \AA}$ であった。この結果から分かるように、c 軸格子定数の相違は 0.039% であったが、a 軸格子定数の相違は僅か 0.006% であった。自立化したにも拘わらず a 軸方向の格子定数が変化していないことは残留応力によるものと想定されるが、その明確な原因は解明されておらず、今後の研究の進展が期待される。

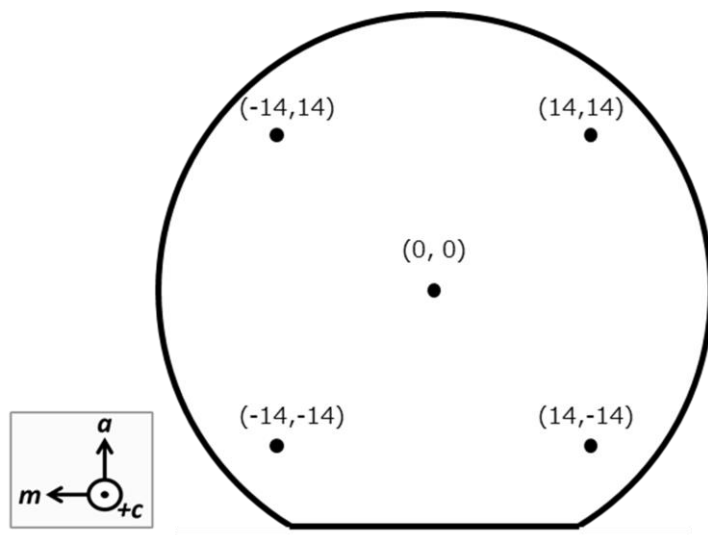


図 4.19 口径 2 インチ OVPE-GaN および HVPE-GaN ウェハの格子定数測定位置。

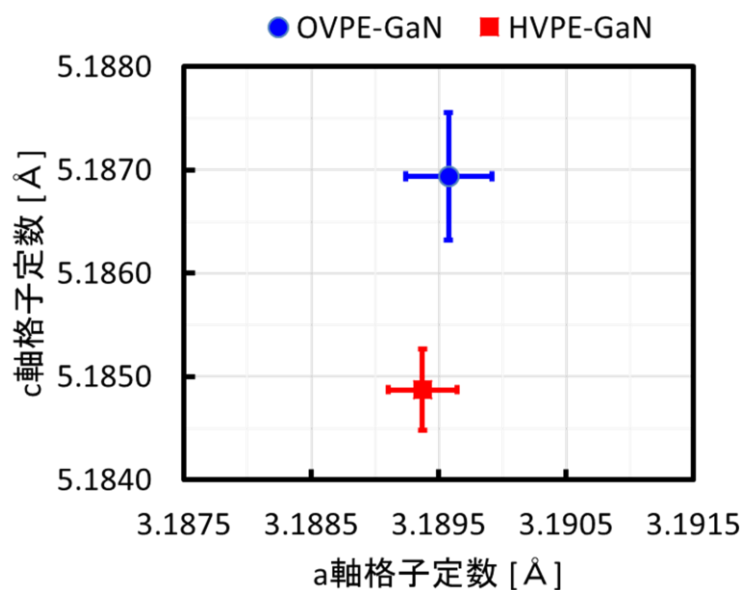


図 4.20 OVPE-GaN と HVPE-GaN の a 軸格子定数と c 軸格子定数.

図 4.21 にエッチピット表出後の OVPE-GaN ウェハの表面 SEM 像を示す。エッチングは 450°C に加熱した NaOH と KOH の混合融液により 10 分間実施した。エッチピット密度から転位密度を見積もると、 $8.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であり、HVPE-GaN 種ウェハと比較して大幅に転位密度を低減した GaN ウェハが作製された。また、図 4.22 に 1 mm × 3 mm の広い範囲で撮影した PL マッピング像を示す。図 4.11 で述べたように、ピット履歴を反映する花弁状の模様の中心に転位が存在する。よって、PL マッピング像を確認すると、3D-OVPE-GaN は広い範囲で均一に低転位密度であるとわかる。

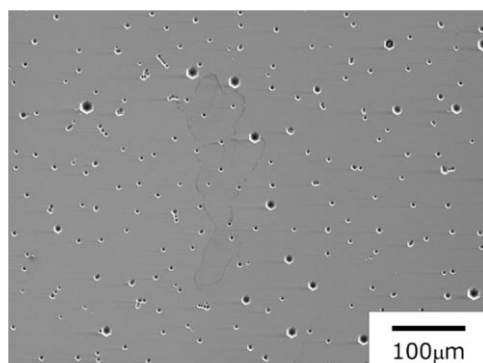


図 4.21 自立 3D-OVPE-GaN ウェハを NaOH と KOH の混合融液によってエッチングした後の表面 SEM 像.

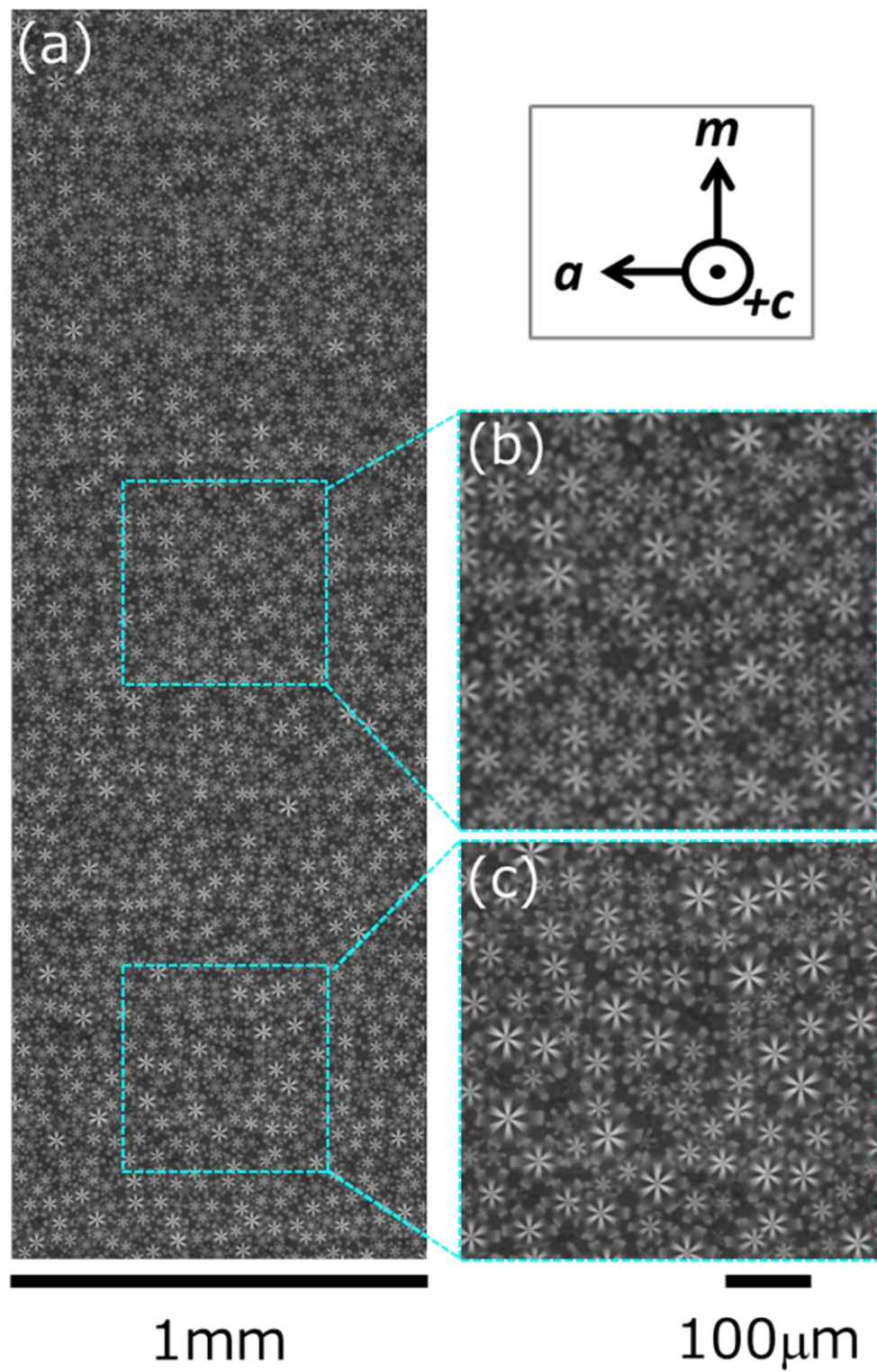


図 4.22 自立 3D-OVPE-GaN ウェハ表面の(a) 1 mm × 3 mm 範囲と(b), (c) 0.5 mm 角範囲における PL 像.

4.4.3 4 インチ自立 GaN ウェハの開発

さらに 3D-OVPE-GaN ウェハの大口径成長の開発も進めた。図 4.23 に口径 4 インチの 3D-OVPE-GaN ウェハの写真を示す。この際の 3D-OVPE-GaN の成長は、表 4.4 に示す条件を用い、成長炉は上述の実験と同様、内製縦型炉を用いた。種ウェハには市販の導電性 4 インチ GaN ウェハを用い、成長時間は 600 分とした。

表 4.4 口径 4 インチ GaN の 3D-OVPE-GaN 結晶の成長条件.

Line1 (L/min)	Line2 (L/min)	Line3 (L/min)	Line4 (L/min)	Temperature (°C)	
H ₂ +N ₂ +H ₂ O	H ₂ +N ₂	N ₂ +NH ₃	H ₂ +N ₂	Source zone	Growth zone
4+1+0.022	3.75+1.25	8.85+0.75	12.5+17.9	1180	1230

図 4.23 に as-grown 状態の成長結晶の写真と研磨加工後のウェハ写真を示す。3D-OVPE-GaN の成長厚は重量変化から見積もったところ 524 μm であり、成長速度は約 50 $\mu\text{m}/\text{h}$ であった。成長結晶の表裏面を研磨することで 300 μm 厚の 3D-OVPE-GaN を得た。4 インチ領域での転位密度を評価した結果を図 4.24 に示す。転位密度は、図 4.11 で示したように表面 PL 像の花弁状模様の密度から算出した。測定点は図 4.24(a)の概念図で示す位置を面内で 21 点測定した。表 4.5 が詳細な観察位置である。その結果、図 4.24(b)に示すように、転位密度は $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 前後であり、平均値は $1.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。ここから分かるように、4 インチ領域で均一な品質の GaN ウェハが実現できている。

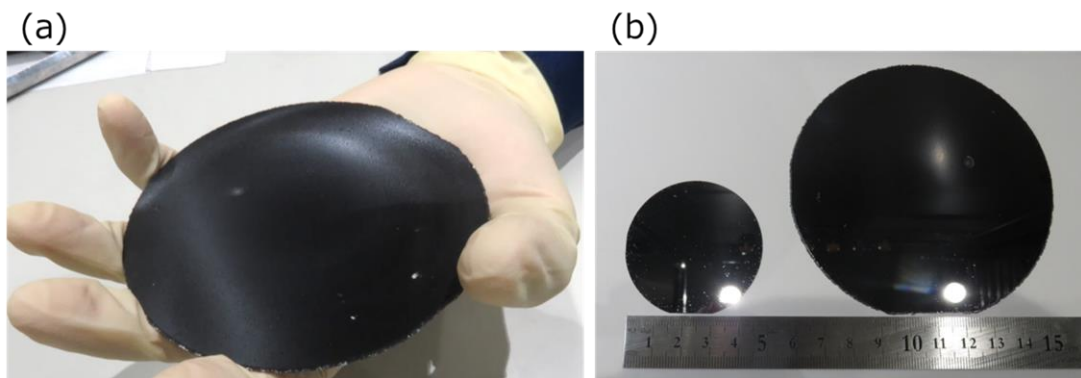


図 4.23 (a)as-grown 状態の口径 4 インチ 3D-OVPE-GaN と(b)研磨加工後の 4 インチ 3D-OVPE-GaN (比較として 2 インチウェハと並べて撮影).

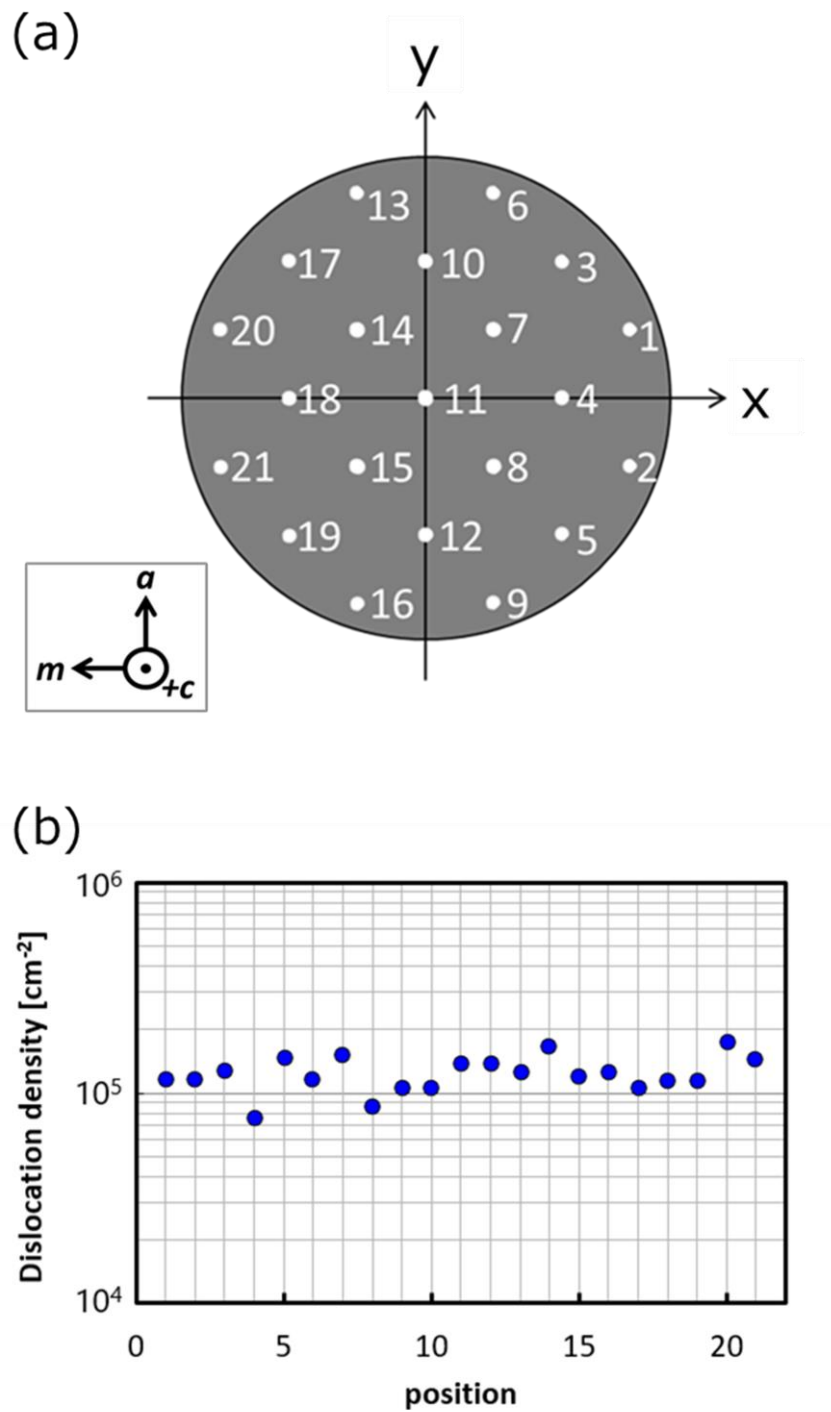


図 4.24 4 インチ 3D-OVPE-GaN ウェハの転位密度の(a)測定位置と(b)測定結果.

表 4.5 4 インチ 3D-OVPE-GaN ウェハ表面の転位密度測定結果.

観察点	x (mm)	y (mm)	転位密度 (cm^{-2})
1	42	14	1.2×10^5
2	42	-14	1.1×10^5
3	28	28	1.3×10^5
4	28	0	7.7×10^4
5	28	-28	1.5×10^5
6	14	42	1.1×10^5
7	14	14	1.5×10^5
8	14	-14	8.5×10^4
9	14	-42	1.0×10^5
10	0	28	1.1×10^5
11	0	0	1.4×10^5
12	0	-28	1.4×10^5
13	-14	42	1.2×10^5
14	-14	14	1.6×10^5
15	-14	-14	1.2×10^5
16	-14	-42	1.3×10^5
17	-28	28	1.0×10^5
18	-28	0	1.1×10^5
19	-28	-28	1.1×10^5
20	-42	14	1.7×10^5
21	-42	-14	1.4×10^5

4.5 まとめ

本章では、厚膜成長時に発生する樹枝状多結晶の抑制を目的に、OVPE 法を用いた GaN 結晶成長における核発生頻度に注目し、その抑制にまず取り組んだ。核発生頻度を決定する過飽和比の操作を、気相種の供給量制御により行い、発生する多結晶との関係を調査した。また、多結晶の発生を抑制し、厚膜成長した OVPE-GaN の結晶品質に関する調査と、2~4 インチの OVPE 製 GaN ウェハの試作結果に関しても併せて報告した。

本論では、 H_2 ガスと NH_3 ガスの供給量を変化させることで、過飽和比 σ を 9.71 から 4.50 の範囲で制御して 3D-OVPE-GaN 結晶を作製し評価した。その結果、過飽和比の低減と共に、結晶表面に発生する多結晶の減少が確認された。これは上述のように、結晶表面での核発生の抑制、およびウェハ上流の炉壁や気相中での核発生が抑制されたことに起因すると考えられる。また、成長結晶の結晶モザイク性を GaN(0002)と GaN(10 $\bar{1}$ 2)の XRC 半値幅から評価した。その結果、最も過飽和比の低かった $\sigma=4.50$ の条件において、種ウェハと同等以下の XRC 半値幅であることが確認された。さらに、過飽和比を抑制し、かつ成長の駆動力を向上させるためには、成長温度を高温化させることが有用であることを導出した。

次に、3D-OVPE-GaN の厚膜結晶の結晶評価を行った。鳥瞰、表面、および断面 SEM から表出している面を分析したところ、 $\{11\bar{2}2\}$ および $\{30\bar{3}4\}$ 、またそれらを繋ぎ合わせる面から構成されていることが分かった。また、各面に混入する酸素濃度の分布を研磨後の結晶の表面 SIMS マッピングにより評価した。 $\{11\bar{2}2\}$ は $3.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\{30\bar{3}4\}$ は $5.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、互いに 20 乗台以上の高濃度な酸素含有であることが確認された。

転位密度を評価するために、表面研磨した 3D-OVPE-GaN のアルカリ融液エッチング後の表面 SEM 像の観察を行った。エッチピットから厚み 300 μm の 3D-OVPE-GaN 転位密度を算出すると、 $7.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であった。また、同一領域の表面 CL 像を確認するとエッチピットの表出している箇所は、花卉状の発光の中心位置であることが分かった。このことから、転位は、成長過程で発生する成長ピットの中心に収束されていることが確認された。また、8 μm 厚の MOVPE-GaN を成長させた表面の CL 観察を行ったところ、転位起因の暗点密度は、 $7.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であることが確認され、エッチピット密度と同等であることが明らかとなった。以上より、3D-OVPE-GaN の転位密度は、エッチピット評価、花卉状模様密度評価、成長ピット密度評価および MOVPE 成長後の暗点密度評価により評価できることが分かった。

3D-OVPE-GaN の成長膜厚と転位密度の関係を次に調査した。3D-OVPE-GaN では 1 mm 厚の成長で $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ まで転位密度が低減することが確認された。また 3D-OVPE-GaN では、測定データから算出した転位の反応距離 K が 2.663 μm と大きな値であった。これは、半極性面から形成されるピットによって表面全域が覆われながら成長し、先述のように成長ピットの中心に向かって転位の収束が進むこと、さらにはピット同士の成長過程での会合が進むことに起因する。

気相種制御による過飽和比制御で多結晶の抑制が実現できたので、300 μm 厚の 2 インチ自立 OVPE-GaN ウェハを作製した。作製したウェハの不純物濃度を測定したところ、酸素濃度は $4.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、キャリア濃度は $8.92 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。比抵抗は $7.75 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であり、低抵抗な GaN を実現できていることが確認された。また転位密度も、エッチピット評価から見積もったところ $8.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であり、低転位密度であることが分かった。さらに PL マッピング像からピット履歴、つまり単一の転位に対応する花卉状模様の分布を評価すると、面内で均一な花卉状模様となっており、均一な転位密度であることが示

唆された。大口径化にも取組み、4 インチの自立 OVPE-GaN ウェハの作製もできており、転位密度は面内全域で $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 前後と均一であり、その平均値は $1.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。

以上より、気相種制御による過飽和比のコントロールによって、厚膜 GaN 結晶を成長できることが明らかとなった。さらに 3 次元的な成長モードを用いた 3D-OVPE-GaN では、低転位密度かつ低抵抗な GaN ウェハを作製できることが実証された。

4.6 参考文献

- [1] 熊谷義直, 後藤健: 日本結晶成長学会誌**48**, **3**, 05 (2021).
- [2] 黒田登志雄: 結晶は生きている(サイエンス社) P. 66 (1984).
- [3] M. Imade, Y. Bu, T. Sumi, A. Kitamoto, M. Yoshimura, T. Sasaki, M. Isemura, and Y. Mori: J. Cryst. Growth **350**, 56 (2012).
- [4] A. Koukitu, N. Takahashi, and H. Seki: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L1136 (1997).
- [5] A. Koukitu, S. Hama, T. Taki, and H. Seki: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 762 (1998).
- [6] A. Koukitu, T. Taki, and H. Seki: J. Cryst. Growth **197**, 99 (1999).
- [7] A. Koukitu, and Y. Kumagai: J. Phys.: Condens. Matter **13**, 6907 (2001).
- [8] T. Kawamura, T. Akiyama, A. Kitamoto, M. Imanishi, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Morikawa, Y. Kangawa, and K. Kakimoto: J. Cryst. Growth **549**, 125868 (2020).
- [9] T. Akiyama, Y. Seta, K. Nakamura, and T. Ito, Phys. Rev. Mater. **3**, 023401 (2019).
- [10] H. Geng, H. Sunakawa, N. Sumi, K. Yamamoto, A. Yamaguchi, and A. Usui: J. Cryst. Growth **350**, 44 (2012).
- [11] L. Zhang, Y. Shao, Y. Wu, X. Hao, X. Chen, S. Qu, and X. Xu: J. Alloys Compd. **504**, 186 (2010).
- [12] S. K. Mathis, A. E. Romanov, L. F. Chen, G. E. Beltz, W. Pompe, and J. S. Speck: J. Cryst. Growth **231**, 371 (2001).

第5章 温度勾配制御とパーティクル抑制による厚膜 GaN 結晶の高速成長技術

5.1 はじめに

GaN デバイスの社会実装に向けて、GaN ウェハの低コスト生産技術の確立は必要不可欠である。GaN ウェハの低コスト化を実現するためには、Si や GaAs、SiC ウェハの作製方法と同様に、図 5.1 に示すように大型 GaN 結晶をワイヤソーやレーザーによってスライスし、多数枚のウェハを効率よく生産する必要がある。よって、大型 GaN 結晶の生産効率向上や、スライスにおけるカーフロス低減は低コスト化に向けた重要な開発項目である。中でも、GaN 結晶の生産性向上の一つの手段である高速成長技術は、結晶成長分野において盛んに研究が進められている。バルク GaN 結晶成長の主流技術である HVPE 法では、 $100\text{ }\mu\text{m/h}$ 以上での成長が実施されており、GaN 結晶成長技術の中では最も高い成長速度が実現されている[1]。一方で OVPE 法では、ウェハ生産時における成長速度は $60\text{ }\mu\text{m/h}$ 程度であり、HVPE 法と比較して低い値であった。

本章では、OVPE 法を用いた GaN 結晶成長において、成長速度の向上に向けた課題を整理しその対策に関して論じ、最終的に $200\text{ }\mu\text{m/h}$ の高速成長を実現した結果に関して述べる。

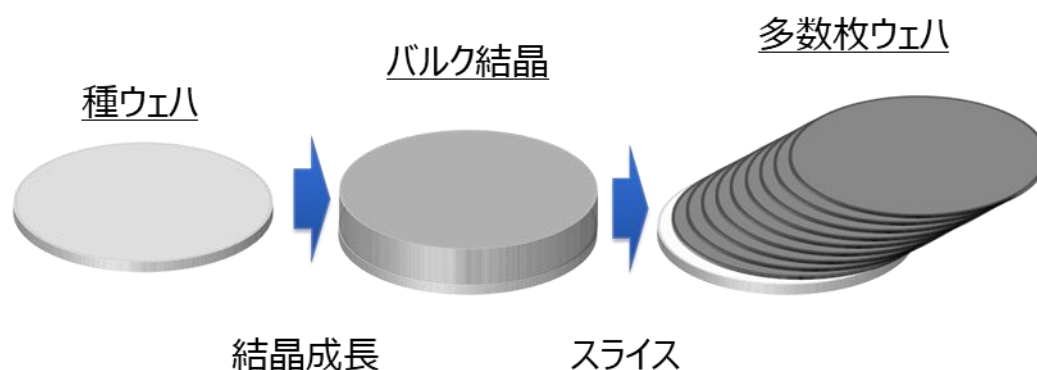


図 5.1 種ウェハ上にバルク成長を行い多数枚ウェハをスライスにより切出す一連のプロセスフローを示す概念図。

5.2 高速成長に向けた課題

図 4.4 に示す内製の縦型リアクタを用いて、表 5.1 に示す 2 条件で結晶成長させた結果を述べる。2 条件を条件 A1 と B1 とした。Line1 から H_2 、 N_2 および H_2O をそれぞれ 4 L/min 、 1 L/min 、 0.04 L/min または 0.05 L/min 供給し、Line2 から H_2 と N_2 を 2.5 L/min ずつ供給した。Line3 から N_2 と NH_3 を 13.5 L/min と 1.5 L/min 供給した。また Line4 から H_2 と N_2 を各

12.5 L/min 供給した。原料部温度を 1150°C、成長部温度を 1200°C とし、成長時間は 3 時間で行った。種ウェハには転位密度が $1 \sim 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ の 2 インチ導電性 GaN ウェハを用いた。

表 5.1 GaN 結晶の成長条件 A と B.

Condition		A1	B1
Line1 (L/min)	H ₂ +N ₂ +H ₂ O	4+1+0.04	4+1+0.05
Line2 (L/min)	H ₂ +N ₂	2.5+2.5	2.5+2.5
Line3 (L/min)	N ₂ +NH ₃	13.5+1.5	13.5+1.5
Line4 (L/min)	H ₂ +N ₂	12.5+12.5	12.5+12.5
Temperature (°C)	Source zone	1150	1150
	Growth zone	1200	1200
Super saturation ratio		3.52	3.41

図 5.2(a)と(b)に条件 A1 で成長させた GaN 結晶の表面、および鳥瞰写真を示す。また、図 5.2(c)と(d)に条件 B1 で成長させた GaN 結晶の表面、および鳥瞰写真を示す。これらの写真から分かるように、条件 A1 では表面に発生する多結晶が少なかった。一方で、条件 B1 では無数の多結晶の発生が確認される。

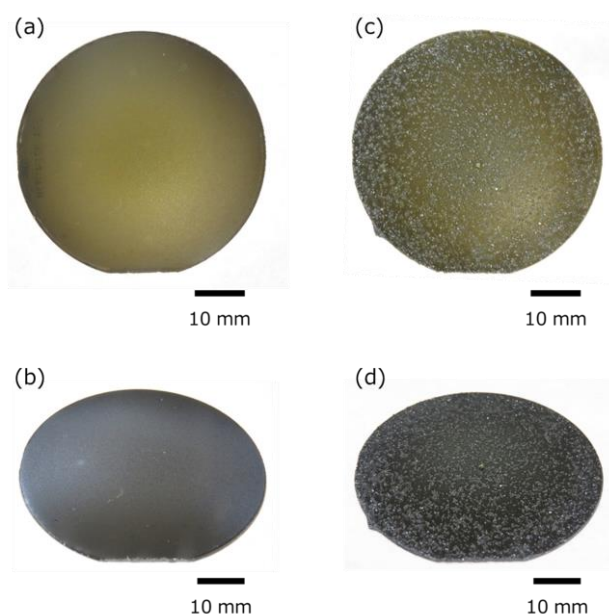


図 5.2 条件 A で成長した GaN 結晶の(a)表面写真と(b)鳥瞰写真. および条件 B で成長した GaN 結晶の(c)表面写真と(d)鳥瞰写真.

また、図 5.3 に各結晶の表面 SEM 像を示す。成長ピット密度から見積もる転位密度は、条件 A1 で $2.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 、条件 B1 で $1.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。ともに膜厚の増加と共に転位密度は減少していることが示唆され、ミクロに見た場合の結晶品質の向上が確認される。

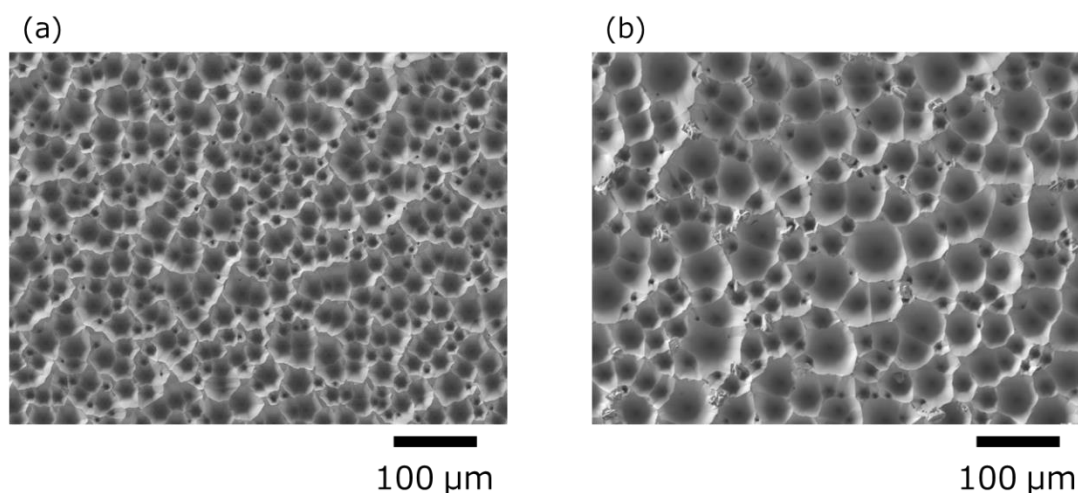


図 5.3 (a)条件 A と(b)条件 B で成長した OVPE-GaN の表面 SEM 像.

重量変化から見積もった条件 A1 と条件 B1 の成長速度は、 $59 \mu\text{m/h}$ と $79 \mu\text{m/h}$ であった。これらの結果から分かるように、成長速度を約 $60 \mu\text{m/h}$ より大きくした場合、表面に点在して発生する多結晶数が顕著に増加する問題があった。つまり、OVPE 法を用いた GaN 成長において、結晶の表面全体で高い品質を維持しつつ、成長速度を増加させるためには、表面に発生する多結晶を抑制することが課題として挙げた。ここで、両条件のウェハ表面における成長時の過飽和比を計算したところ、3.52 と 3.41 であった。よって、過飽和比としてはウェハ表面では十分に低減できており、多結晶の発生原因は、ウェハ表面の高い核発生頻度以外であることが示唆された。

そこで著者はこの解決に向けて、「ウェハ表面上の温度勾配」にまず注目し、さらに「成長空間のパーティクル」にも注目した。

5.3 ウェハ表面上の温度勾配と多結晶の関係

5.3.1 反応熱の排除と樹枝状多結晶の知見

OVPE 法による GaN 結晶成長で発生する多結晶は、過飽和比が比較的に高い場合、図 4.1 や図 4.2 で示した樹枝状であることが特徴であった。前項の条件 B の $79 \mu\text{m/h}$ で成長した結晶表面の多結晶が発生している領域の表面 SEM 像を図 5.4 に示す。図 5.4 の SEM 像でも、配向を伴わない微小な結晶によって構成される樹枝状の多結晶が、表面上方に向かって成長していることが分かる。

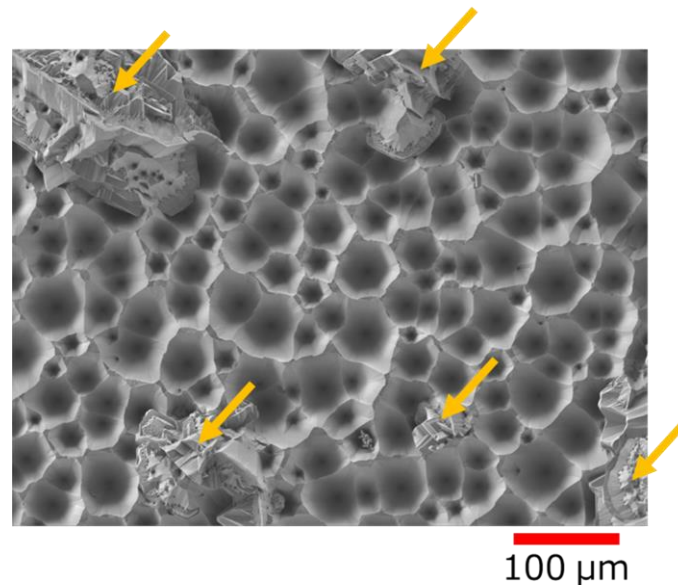


図 5.4 条件 B で成長した GaN 結晶表面に発生した多結晶の SEM 像. 矢印で示す箇所が微小結晶から構成される樹枝状の多結晶.

ここから、樹枝状の多結晶であることに注目して、その発生原因を考察した。樹枝状結晶（デンドライト）の発生原因として、マリンズ・セケルカの不安定性が報告されている[2]。図 5.5 に結晶と環境相の温度勾配の概念図を示す。図 5.5 を基に、結晶化反応が発熱反応の場合における結晶表面での成長のメカニズムに関して述べる。図中の点線は等温度線を表し、赤矢印は熱の流れを表している。図 5.5(a)は結晶表面の温度 T_i が環境相と比較して高い場合を示しており、結晶表面からの距離が離れるにつれて温度が低下している状態を示す。この場合、成長の駆動力が正で、かつ表面全域で駆動力が均一であると、環境相側に向かって平坦面を維持したまま速度 V で結晶成長が行われていく。ここで、熱の拡散は、結晶および環境相の熱勾配によって生じる熱拡散流に従う。したがって、反応熱は表面全域から環境相に向かって均一に拡散していく。次に、図 5.5(a)の状態から図 5.5(b)のように結晶表面の一部が温度の低い環境相に突出した場合を考える。結晶表面の温度が均一に T_i で維持されていた場合、突起先端と環境相中の T_1 の温度位置との間隔は小さくなる。突出部の先端が最も温度勾配が大きくなり、熱拡散流が最大となる。つまり突起部先端で最も温度の放出が大きくなるので、他の領域の結晶表面と比較して温度が低下する。温度の低下によって成長の駆動力が大きくなるので、先端はさらに速度を増して成長する。この一連の現象によって、樹枝状結晶が形成される。次に、図 5.5(c)と(d)に示す結晶表面から内部にかけて温度が低下する場合を考える。図 5.5(c)から図 5.5(d)のように温度の高い環境相側に一部が突出した場合、熱の拡散は、結晶表面から結晶内部に生じる。表面から内部にかけて、最も勾配の小さい領域は突起の先端であり、反応熱の排除が生じにくく、最も温度の高い領域となる。つまり、

突起の先端が最も成長の駆動力が小さく、結晶の成長速度は、平坦部の方が大きくなる。結果として、平坦部の成長が突起部に追いつき、樹枝状成長の発生は生じない。

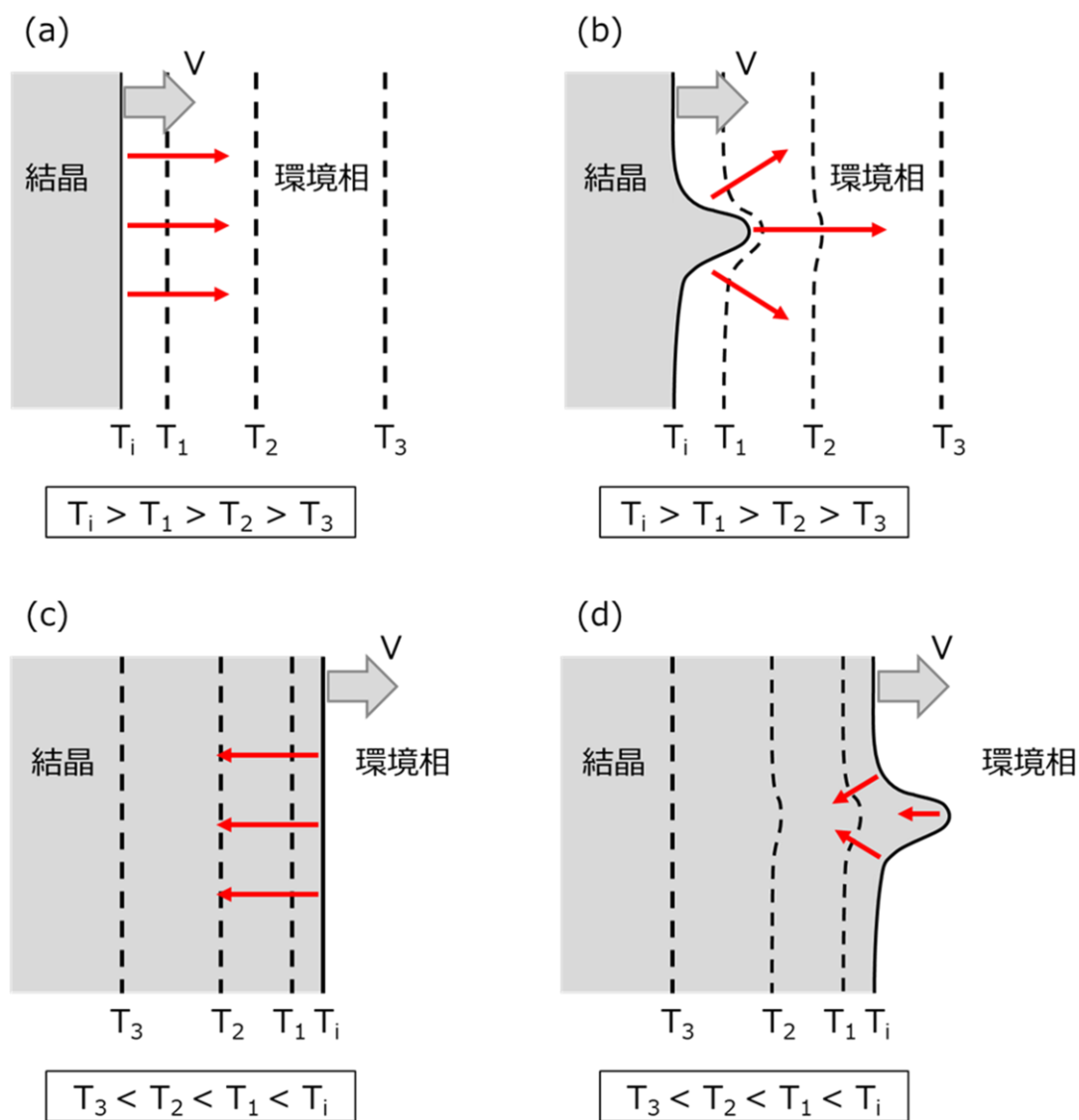


図 5.5 固相に対して環境相の温度が低く (a) 結晶表面に突起がない場合と (b) 結晶表面に突起がある場合. 固相に対して環境相の温度が高く (c) 結晶表面に突起がない場合と (d) 結晶表面に突起がある場合.

半導体結晶における樹枝状成長の抑制に関して、高温化学気相堆積（HTCVD : High Temperature Chemical Vapor Deposition）法を用いた SiC 結晶成長で報告されている[3]。HTCVD 法では、式 (5.1) の反応を用いて SiC 結晶を成長させており、エンタルピー変化量は成長温度の 2300 °C 付近で -700 kJ/mol 程度となり発熱反応となる。

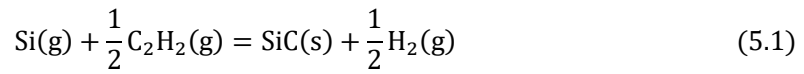


図 5.6 に HTCVD 法によって成長した SiC 結晶の一例を示す。図 5.6(a)は SiC 結晶表面から裏面に掛けての温度勾配が 2°C/mm で成長した SiC 結晶の外観写真である。また、図 5.6(b)は温度勾配が 14°C/mm で成長した外観写真である。図 5.6(a)では、ウェハ全面で樹枝状結晶が成長しており、図 5.6(b)では表面が光沢を示す程度に鏡面であることが分かる。

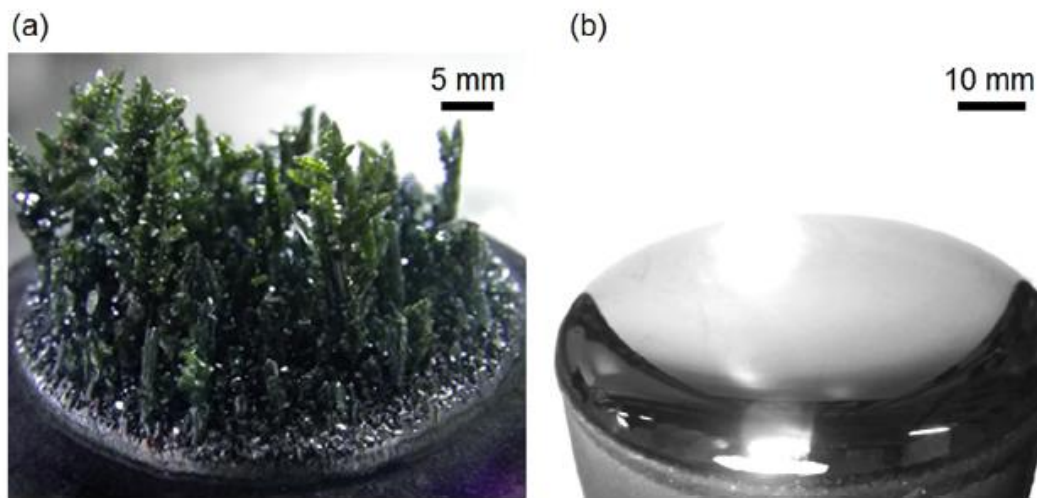


図 5.6 HTCVD 法を用いた SiC 成長における(a)低温度勾配時と(b)高温度勾配時の SiC 結晶写真[3], Copyright 2016 by Elsevier.

これらの結果から、発熱反応の場合、裏面側からの熱排出を促進すると、マリニズ・セケルカの不安定性を抑制でき、安定した単結晶成長が可能となる。図 5.7 に OVPE 法と HVPE 法による GaN 結晶成長反応と HTCVD 法による SiC 結晶成長反応のエンタルピー変化量 ΔH の計算結果を示す。OVPE-GaN の成長温度は 1100~1300°C であり、その範囲の ΔH は-250 kJ/mol 程度である。また、HVPE-GaN の成長温度は一般的に 900~1100°C であり、その範囲の ΔH は-90 kJ/mol 程度である。さらに、HTCVD-SiC の成長温度は 2100~2400°C であり、 ΔH は-700 kJ/mol 程度である。結晶成長を実施する温度範囲で比較した場合、OVPE-GaN は HTCVD-SiC と比較して約 0.4 倍の単位生成物質量あたりの発熱量であるが、一方で OVPE-GaN を HVPE-GaN と比較すると、同等の GaN 生成量の場合、約 2.8 倍の発熱量であることが分かる。以上より、OVPE-GaN では、GaN 成長の主流技術である HVPE-GaN と比較して結晶化の発熱量が大きく、結晶表面上の温度勾配を制御し、結晶裏面側への熱排除を HVPE-GaN 以上に考慮しなければならない可能性が示唆された。

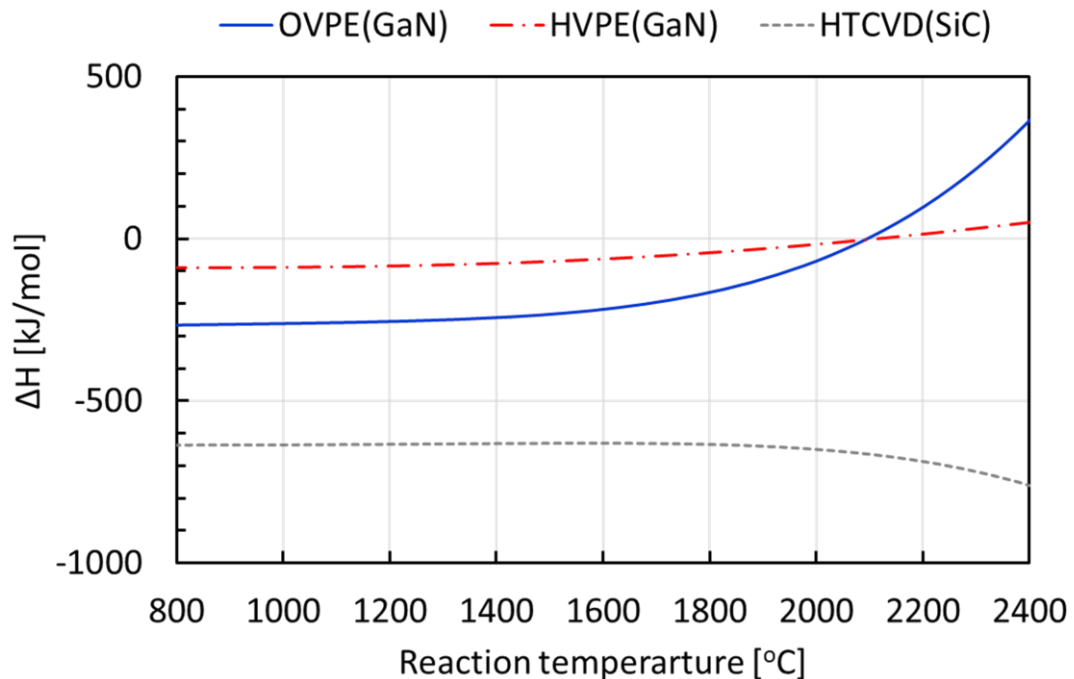


図 5.7 OVPE 法および HVPE 法を用いた GaN 結晶生成と HTCVD 法を用いた SiC 結晶生成時のエンタルピー変化量 ΔH の反応温度に対する関係。実線が OVPE-GaN 生成反応、一点鎖線が HVPE-GaN 生成反応、破線が HTCVD-SiC 生成反応。

5.3.2 気相中の核生成と多結晶の関係

第 4 章で述べたように、過飽和比の低減により結晶表面の多結晶が抑制される。ここで結晶表面のみならず、結晶表面上の気相空間における過飽和比を考える。一般的に、結晶表面での不均一核発生に比べて、一様な環境相である気相中での均一核発生は、エネルギー的に生じにくいことが分かっている[4]。しかし、その核発生頻度の大小に関しては、各々の場合で過飽和比によって議論することができる。表 5.1 に示す条件 B の供給ガス分圧を用いて算出した反応温度と過飽和比の関係を図 5.8 に示す。過飽和比は反応温度の高温化により低減することが分かる。よって、気相中の核発生頻度は気相温度を高温化することで低減することができ、気相温度の高温化によって結晶表面の多結晶を抑制できる可能性がある。

5.3.3 従来の温度勾配と理想の温度勾配

前項までの議論を基に、図 5.9 に従来の温度勾配と理想の温度勾配を示す。図 5.9(a)に示すように従来の温度勾配では結晶表面の温度を T_c とした場合に、結晶裏面側からの加熱が支配的であり、ウェハ表面上の温度は T_c より低温となっていた。しかしながら、上述のように、結晶表面の多結晶の発生を抑制するためには、図 5.9(b)のように表面温度 T_c と比較し

て、表面上の温度を高温にすることが重要であると考えられた。よってここでは、結晶表面上の温度勾配と、成長結晶表面の多結晶の発生数の関係を調査した。

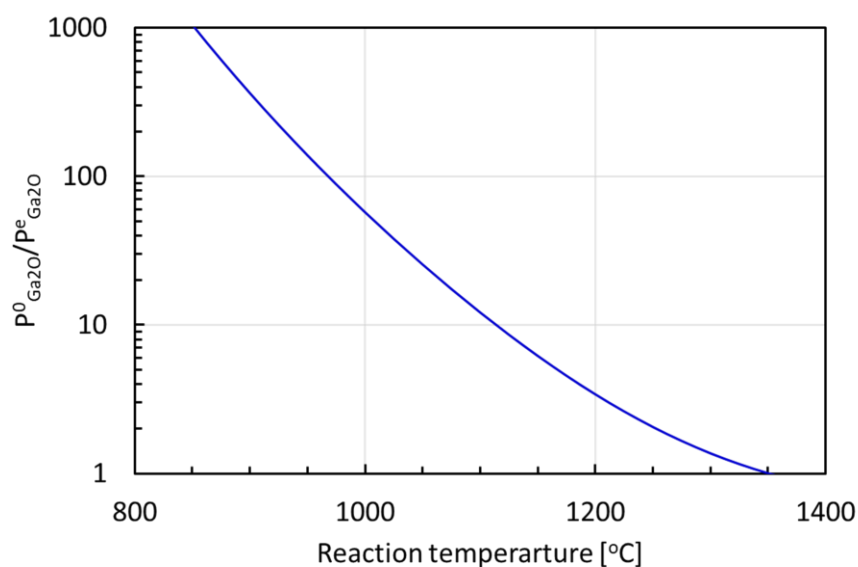


図 5.8 反応温度と Ga_2O ガスの過飽和比($P^0_{\text{Ga}_2\text{O}}/P^e_{\text{Ga}_2\text{O}}$)の関係. 表 5.1 条件 B の各ガスの供給分圧を用いて過飽和比を算出.

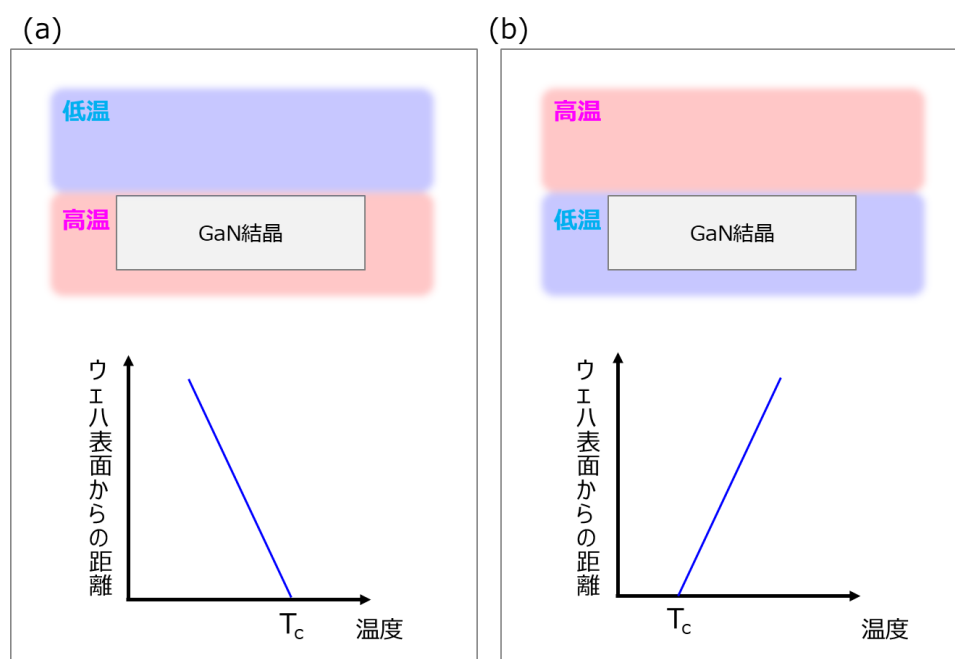


図 5.9 ウェハ表面上の(a)従来の温度勾配と(b)理想の温度勾配の概念図.

5.3.4 実験条件

OVPE 法を用いた GaN 結晶成長において、結晶表面上の温度勾配と結晶表面に発生する多結晶量の関係を調査した。実験条件を表 5.2 に示す。各条件でガス流量は統一して実験を行った。Line1 から H₂、N₂ および H₂O を 4 L/min、1 L/min、および 0.06 L/min 供給した。Line2 から H₂ と N₂ を 3.75 L/min と 1.25 L/min 供給した。Line3 から N₂ と NH₃ を 8.85 L/min と 0.75 L/min 供給した。Line4 から H₂ と N₂ を 19.5 L/min と 17.4 L/min 供給した。原料部の温度は 1140°C で統一した。また、本実験の調査対象であるウェハ表面上の温度勾配は、[(気相温度) - (固相温度)] が、条件 A2 で -0.4°C/mm、B2 で 0.9°C/mm、C2 で 3.5°C/mm、D2 で 4.7°C/mm、E2 で 5.9°C/mm となるように設定した。尚、各温度勾配は原料ゾーンと成長ゾーンに備えるヒーターの設定温度を変化させ制御した。その際のウェハ表面の温度は条件 A2 が 1194°C、B2 が 1183°C、C2 が 1211°C、D2 が 1224°C、E2 が 1213°C となった。成長時間は 360 分で実施した。種ウェハには市販の 2 インチ導電性自立 GaN ウェハを用いた。種ウェハの転位密度は $1 \sim 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であり、キャリア濃度は $1 \sim 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。

結晶表面に発生する多結晶は、PL マッピングによる異常発光点のカウントにより発生した多結晶領域の数を定量化した。尚、カウントした多結晶領域サイズの検出下限値は 10 μm である。結晶モザイク性は XRD 測定による (0002) と (10 $\bar{1}$ 2) の X 線ロックングカーブ (XRC) の半値幅により評価した。各サンプルにおいて、2 インチウェハ面内を 5 点ずつ評価した。評価位置は、ウェハ中心を $[x(\text{mm}), y(\text{mm})] = [0(\text{mm}), 0(\text{mm})]$ とした場合、(14, 14)、(14, -14)、(0, 0)、(-14, 14)、(-14, -14) となる。

表 5.2 温度勾配制御における結晶成長条件.

Condition		A2	B2	C2	D2	E2
Line1 (L/min)	H ₂ +N ₂ +H ₂ O	4+1+0.06	4+1+0.06	4+1+0.06	4+1+0.06	4+1+0.06
Line2 (L/min)	H ₂ +N ₂	3.75 + 1.25	3.75 + 1.25	3.75 + 1.25	3.75 + 1.25	3.75 + 1.25
Line3 (L/min)	N ₂ +NH ₃	8.85 + 0.75	8.85 + 0.75	8.85 + 0.75	8.85 + 0.75	8.85 + 0.75
Line4 (L/min)	H ₂ +N ₂	19.5 + 17.4	19.5 + 17.4	19.5 + 17.4	19.5 + 17.4	19.5 + 17.4
Temperature (°C)	Source zone	1140	1140	1140	1140	1140
	Wafer surface	1194	1183	1211	1224	1213
Temperature gradient over the wafer [(Vapor phase) - (Solid phase)] (°C/mm)		-0.4	0.9	3.5	4.7	5.9

5.3.5 実験結果

図 5.10 に成長結晶の外観写真を示す。図 5.10(a)が条件 A2、(b)が B2、(c)が C2、(d)が D2、(e)が E2 で作製したものであり、重量変化から見積もった成長層の厚みは約 400 μm であった。結晶表面に確認される白色の点は多結晶である。

図 5.11 に気相・固相間の温度勾配と成長結晶表面に発生した多結晶密度の関係を示す。気相・固相間の温度勾配が -0.4°C/mm で多結晶密度は 25.7 個/cm²、0.9°C/mm で 9.3 個/cm²、

3.5°C/mm で 3.2 個/cm²、4.7°C/mm で 2.2 個/cm²、5.9°C/mm で 1.6 個/cm² であった。図 5.11 から分かるように、温度勾配の増加に伴って、発生する多結晶密度は低減した。

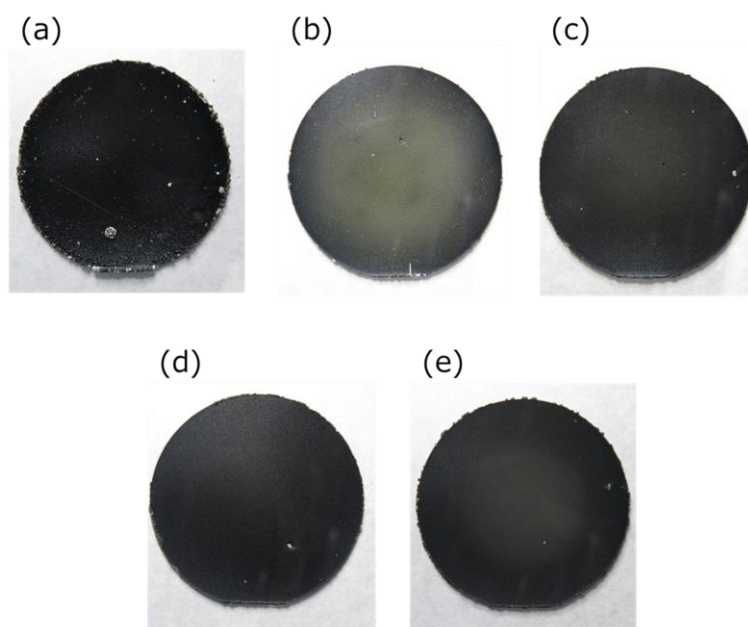


図 5.10 条件 A2～E2 で成長した GaN 結晶の表面写真. (a)条件 A2、(b)条件 B2、(c)条件 C2、(d)条件 D2、(e)条件 E2 の成長結晶.

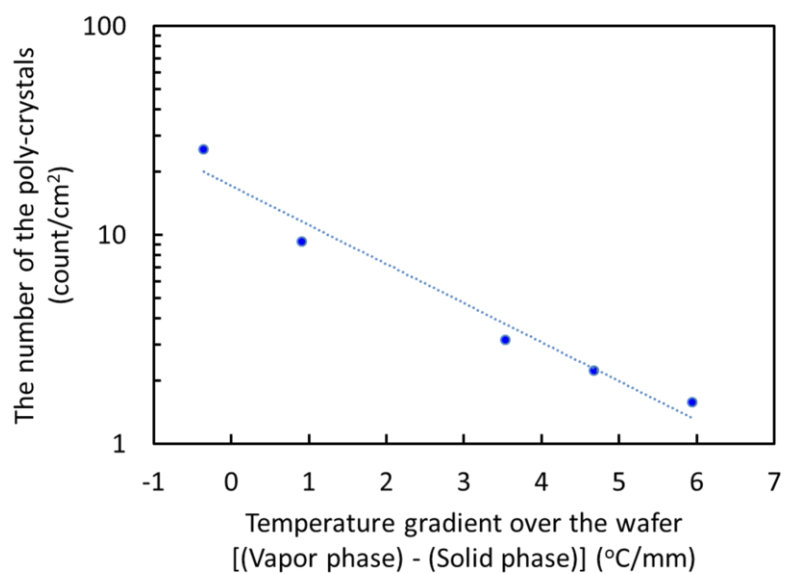


図 5.11 ウェハ上の温度勾配と成長結晶表面に発生した多結晶数の関係.

表 5.3 と図 5.12 に気相・固相間の温度勾配と XRD 測定による(0002)と(10 $\bar{1}2$)の XRC-FWHM の関係を示す。これらの結果から、(0002)および(10 $\bar{1}2$)の半値幅の平均値は、温度勾配の増加による明らかな向上は確認されなかった。一方で標準偏差は、温度勾配が $-0.4^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ と $5.9^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ の場合を比較すると、(0002)で 93 %、(10 $\bar{1}2$)で 83%の低減が確認された。この結果から、温度勾配の増加は、面内の結晶モザイク性のばらつきを低減し、安定した成長を促進すると考えられる。

表 5.3 ウェハ表面上の温度勾配と、面内 5 点で測定した GaN(0002)および(10 $\bar{1}2$)の XRC 半値幅の平均値と標準偏差.

Condition		A2	B2	C2	D2	E2
Temperature gradient over the wafer [(Vapor phase) – (Solid phase)] ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$)		-0.4	0.9	3.5	4.7	5.9
(0002)	FWHM (arcsec)	147	190	156	181	134
	Standard deviation (arcsec)	19.3	6.2	15.1	13.0	1.4
(10 $\bar{1}2$)	FWHM (arcsec)	95	116	92	109	90
	Standard deviation (arcsec)	13.0	8.9	8.3	8.8	2.2

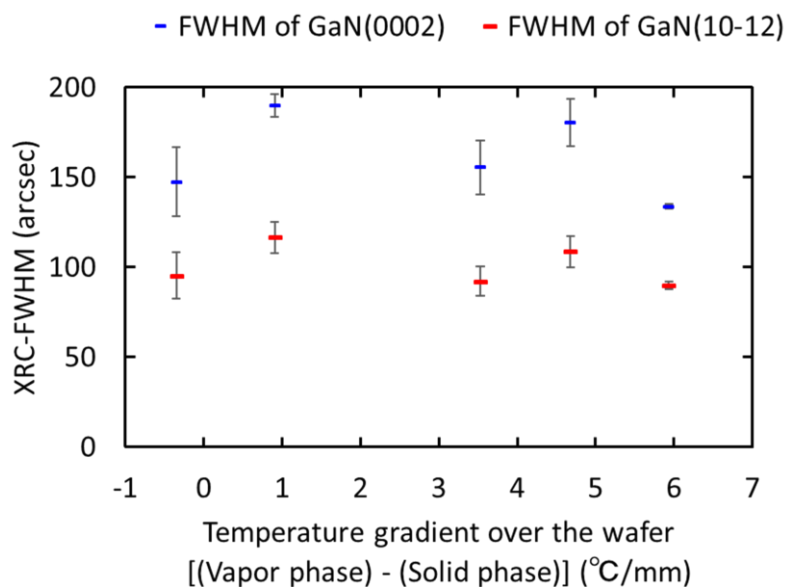


図 5.12 ウェハ表面上の温度勾配と GaN(0002)および(10 $\bar{1}2$)の XRC 半値幅の関係.

以上より、気相・固相間の温度勾配の増加は、成長結晶表面に発生する多結晶数を低減し、面内の結晶モザイク性のばらつきを低減することが分かった。したがって、OVPE 法を用いた GaN 結晶成長において、温度勾配の増加は安定した単結晶成長に優位であることが明らかとなった。なお、ウェハ表面の温度勾配の増加によって濃度勾配の低減は生じないことから、本検討では、濃度勾配ではなく温度勾配によって多結晶が低減したものとする。

5.4 成長空間のパーティクルと多結晶の関係

5.4.1 リアクタ内の寄生多結晶と成長結晶表面の多結晶の関係

OVPE 法による GaN 結晶成長において、成長空間のパーティクル（炉壁に寄生成長した多結晶）と成長表面の多結晶の関係について、過去に調査が行われていた[5]。過去の報告では、成長空間に存在する寄生多結晶の増加により、成長結晶表面に生じる多結晶も増加することが報告されていた。

GaN 成長プロセスの後に、リアクタ壁に付着した寄生多結晶を水素ベーク処理により除去した後、および処理を実施しなかった後に、20 μm 厚の成長を行った GaN 結晶の表面 SEM 像を図 5.13 に示す。成長前にベーク処理を実施した結晶の表面では多結晶が発生していない。一方で、成長前にベーク処理を実施していない結晶の表面では、図 5.13(b)中の矢印で示すように配向を伴わない多結晶の発生が確認された。尚、ベーク処理を実施した場合の、成長前のリアクタに付着する寄生多結晶の密度は 0 個/ mm^2 であるのに対して、ベーク処理を実施していない場合では、リアクタの寄生多結晶は 25 個/ mm^2 であった。寄生多結晶と成長結晶表面の多結晶の発生モデルを図 5.14 に示す。炉壁に付着した寄生多結晶がウェハ表面上に飛散することで、成長結晶表面に多結晶が発生すると考えられた。以上より、OVPE 法を用いた GaN 結晶成長において、リアクタに発生する寄生多結晶を抑制することが、成長結晶表面に生成される多結晶の抑制に有効であることが示唆されていた。ここでは、寄生多結晶を抑制する手段に関して検討を行った。

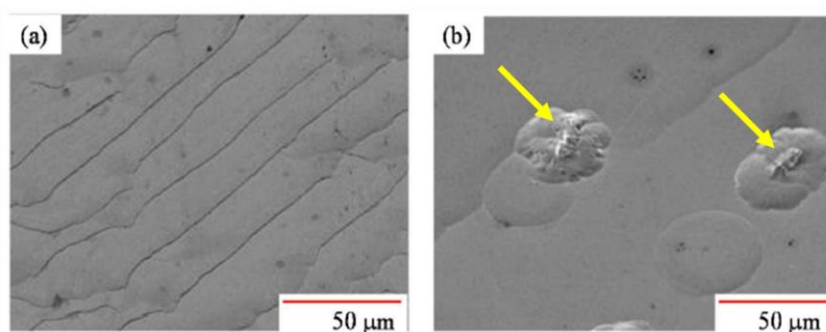


図 5.13 (a)リアクタのベーク処理を実施し、リアクタ壁の寄生多結晶を除去した後に成長させた GaN 結晶表面の鳥瞰 SEM 像と(b)ベーク処理を実施せずに成長させた GaN 結晶表面の鳥瞰 SEM 像[5].

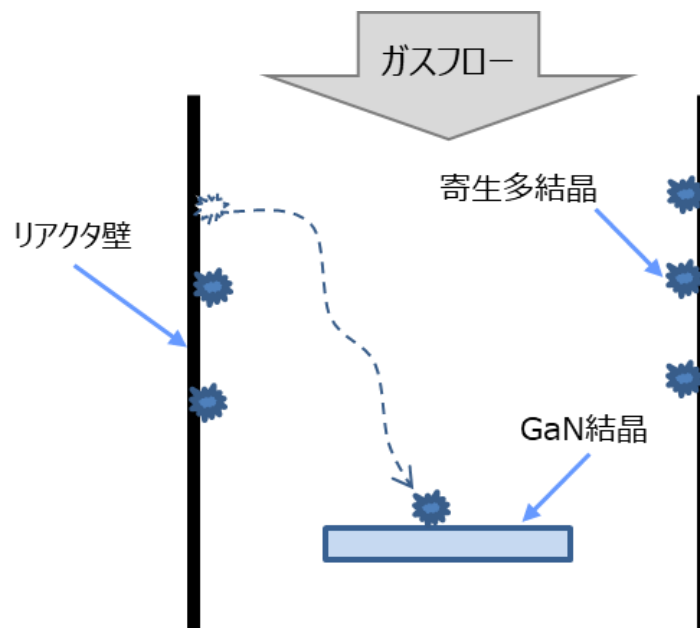


図 5.14 リアクタ壁に発生する GaN 寄生多結晶とその飛散によって生じる成長 GaN 結晶表面の多結晶発生モデル。

5.4.2 実験条件

図 5.15 に OVPE 法によって GaN 結晶成長を実施した後のリアクタ内部の写真を示す。図 5.15(a)は、用いたリアクタ内部の概念図である。図 5.15(b)は概念図に示す赤枠領域の拡大写真である。また図 5.15(c)は、リアクタ下流側からリアクタ内部を撮影した写真である。図 5.15(b)および(c)に示すように、リアクタ壁には多結晶が付着していた。このように多結晶が成長過程でリアクタ壁に付着してしまうと、ウェハ表面に飛散する可能性がある。飛散した場合、図 5.14 に示すように成長表面に付着し、多結晶の起源になる。よって、成長中に発生するリアクタ壁の寄生成長も抑制する必要があった。ここでは、成長過程での寄生多結晶の抑制を目的に、リアクタに用いる材質と寄生多結晶の発生量の関係を調査した。

リアクタ壁の寄生成長を抑制するためには、壁部に到達する Ga_2O ガスと NH_3 ガスの分圧を低減し、核発生の起きない状態にすることが考えられた。しかしながら、枚葉型縦型成長炉における大口径 GaN 成長を考えた場合、ガスの拡散を抑制することと、ウェハ表面上のガス分圧の均一性を向上することは相反する関係であった。そこで、リアクタに NH_3 の分解触媒となる材質を適用し NH_3 ガスを N_2 ガスと H_2 ガスに乖離させ、壁部での Ga_2O ガスとの反応を防ぐことで核発生の抑制ができないかと考えた。

NH_3 ガスの分解触媒としては、活性金属を用いることが有効である。そこで、本実験では、

リアクタの構成部材を SiC と Mo で比較検討した。ウェハ温度を 1200℃ とし、種ウェハ上の GaN 成長速度が 70 μm/h となるように Ga₂O、NH₃、およびキャリアガス（H₂ と N₂ の混合ガス）を供給し、リアクタ壁に付着した寄生成長 GaN の質量を比較した。

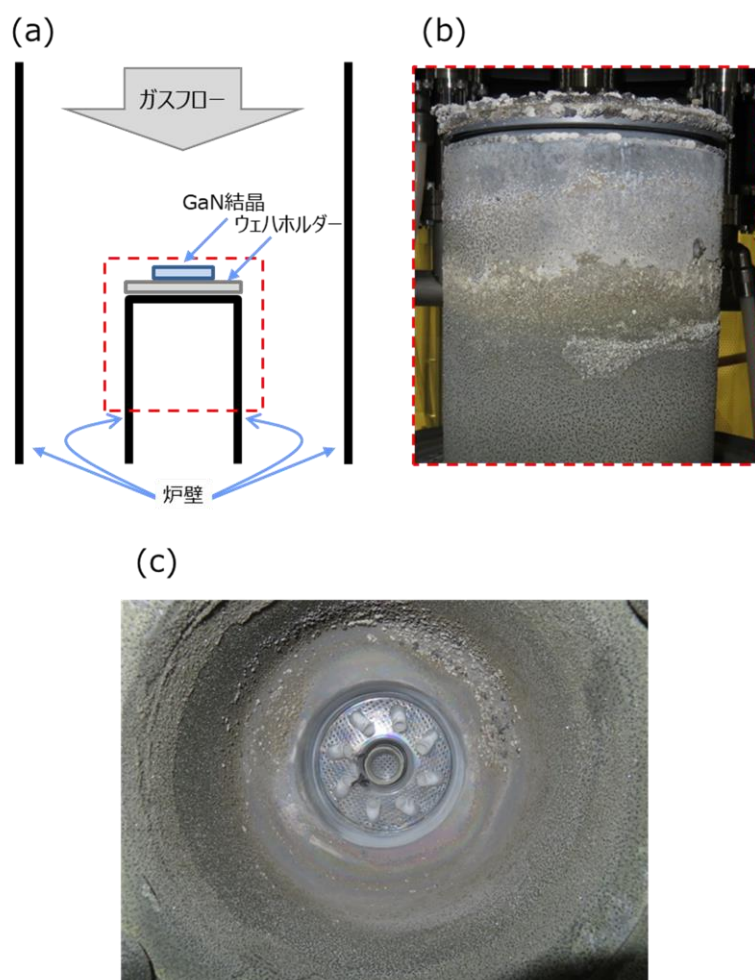


図 5.15 (a)成長リアクタの概念図と(b)成長リアクタ赤枠内の拡大写真、およびリアクタ下流側から内部を撮影した写真.

5.4.3 実験結果

図 5.16 に実験後のリアクタ内部を下流側から撮影した写真を示す。図 5.16(a)のように、SiC を用いたリアクタでは GaN 寄生成長によって、壁部に粉末状堆積が生じている。一方で、図 5.16(b)に示す Mo リアクタの場合、GaN 寄生成長の堆積量が低減していることが分かる。また、各リアクタに堆積した GaN 寄生成長量の測定結果を図 5.17 に示す。SiC から Mo に変更することで、寄生成長量が 92 %低減した。これは、上述のように、Mo 表面で NH₃ の分解反応 ($2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$) が促進され[6]、反応に寄与する N 源が大幅に減少し、GaN

の核発生頻度が低下したためと考えられる。したがって、リアクタ材質に Mo を用いることは、GaN の寄生成長を抑制する観点で、有用であることが示された。

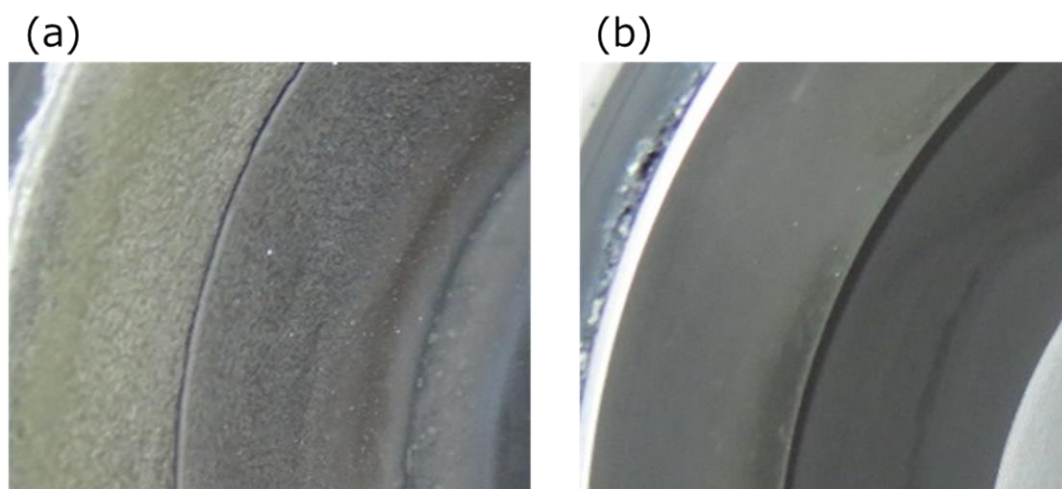


図 5.16 成長実験後のリアクタ内部を下流側から撮影した写真. (a)SiC リアクタと(b)Mo リアクタ. SiC リアクタには粉末状の GaN 寄生多結晶が付着.

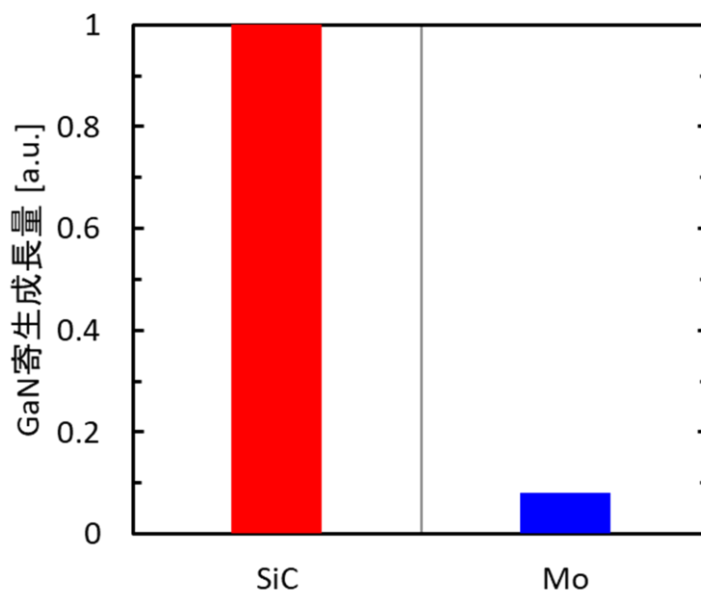


図 5.17 リアクタ部材に SiC を用いた場合と Mo を用いた場合の GaN 寄生成長量の関係を示すグラフ (SiC 部材を用いた場合の成長量で規格化).

5.5 成長速度の高速化と厚膜成長

5.5.1 成長速度の高速化と厚膜成長に向けて

前節までで、GaN 結晶表面の多結晶の抑制には、結晶表面上の温度勾配を気相側で高く制御することが重要であり、かつリアクタ壁部の寄生多結晶を抑制するためには、リアクタ材質に Mo を適用することが有用であることを述べた。これら二つの手段を併せて用いることで、更なる多結晶の低減に基づいた GaN 成長速度の向上が実現できないかと考えた。ここでは、抽出した各条件を用い、厚膜成長した GaN 結晶の評価結果を報告する。

5.5.2 実験条件

リアクタには図 3.2 に示す縦型構造を用い、表 5.3 の成長条件にて GaN 成長を行った。Line1 から H₂、N₂ および H₂O を 27 L/min、0.5 L/min、0.36 L/min 供給した。Line2 からは、H₂ と N₂ を 8.44 L/min と 2.81 L/min 供給した。また Line3 からは、H₂、N₂ および NH₃ を 10.5 L/min、13.1 L/min、4.06 L/min 供給し、Line4 から H₂ と N₂ を 14.07 L/min と 20.14 L/min 供給した。Ga 原料を 1030°C、GaN 結晶を 1170°C に加熱し、GaN 結晶上の温度勾配を [(気相温度) - (固相温度)] が 8.5°C/mm となるように設定した。またリアクタ材質には Mo を採用し、成長時間は 195 分とした。種ウェハには、市販の導電性 2 インチ GaN ウェハを用いた。成長結晶の成長膜厚と成長速度は重量変化量から見積った。また不純物濃度は SIMS 分析から、キャリア濃度、および比抵抗はホール効果測定により評価した。また、表面研磨後のウェハから転位密度と結晶モザイク性の評価を行った。

表 5.3 高速かつ厚膜成長条件.

Condition		
Line1 (L/min)	H ₂ +N ₂ +H ₂ O	27+0.5+0.36
Line2 (L/min)	H ₂ +N ₂	8.44+2.81
Line3 (L/min)	H ₂ +N ₂ +NH ₃	10.5+13.1+4.06
Line4 (L/min)	H ₂ +N ₂	14.07+20.14
Temperature (°C)	Source zone	1030
	Growth zone	1170
Temperature gradient on the wafer surface (°C/mm)		8.5
Reactor material		Mo

5.5.3 実験結果

成長結晶の鳥瞰写真を図 5.18 に示す。鳥瞰写真のように、従来の問題であった成長表面の多結晶は生じていないことが確認された。重量変化から見積もったところ、3D-OVPE-GaN の厚みは 672 μm であり、成長速度は 206 μm/h であった。不純物濃度を測定した結果、酸素濃度は $5.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、シリコン濃度は $7.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。一方で炭素濃度は検出下限以下であった。表 5.4 に示すように第 3 章で述べた 2D-OVPE-GaN や 3D-OVPE-GaN のシリコン濃度は $1.4 \sim 2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。本結晶でシリコン濃度が低減した理

由は、リアクタ材質を石英から Mo に変更したからである。また表 3.2 に示す 3D-OVPE-GaN では、酸素濃度が $4.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と本結晶より低濃度であった。Imade らによると、OVPE-GaN では成長速度の向上によって酸素濃度が増加すると報告されており、過去の結果と一致する[7]。この原因は、成長速度を向上させるために Ga_2O の供給量を増加しているからである。つまり、成長空間への酸素原子の供給量が増加するため、結晶中への酸素混入量も増加する。キャリア濃度は、 $1.54 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、比抵抗は $5.21 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であった。また、PL 像の花弁状模様の密度から転位密度を見積もると、 $1.7 \sim 2.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。結晶のモザイク性を XRC 半値幅から評価した。図 5.19 は種ウェハに用いた HVPE-GaN と試作した OVPE-GaN の GaN(0002)の XRC 測定結果であり、図 5.20 は、GaN(10 $\bar{1}$ 2)の結果である。GaN(0002)の半値幅は、HVPE-GaN が 66 arcsec であり OVPE-GaN が 49 arcsec であった。GaN(10 $\bar{1}$ 2)の半値幅は、HVPE-GaN が 96 arcsec であり OVPE-GaN が 45 arcsec であった。XRC 半値幅の結果から、種ウェハに用いた HVPE-GaN と比較して、OVPE-GaN は良好な結晶モザイク性であることが確認された。

表 5.4 成長モード、リアクタ材質、および成長速度と不純物濃度の関係。

Growth mode	Reactor material	Growth rate ($\mu\text{m}/\text{h}$)	Impurity(cm^{-3})		
			O	Si	C
2D	SiO_2	26	3.8×10^{17}	1.4×10^{19}	N.D.
3D	SiO_2	60	4.8×10^{20}	2.0×10^{19}	N.D.
3D	Mo	206	5.1×10^{21}	7.2×10^{17}	N.D.



図 5.18 206 $\mu\text{m}/\text{h}$ で成長した 672 μm 厚の 3D-OVPE-GaN 結晶。

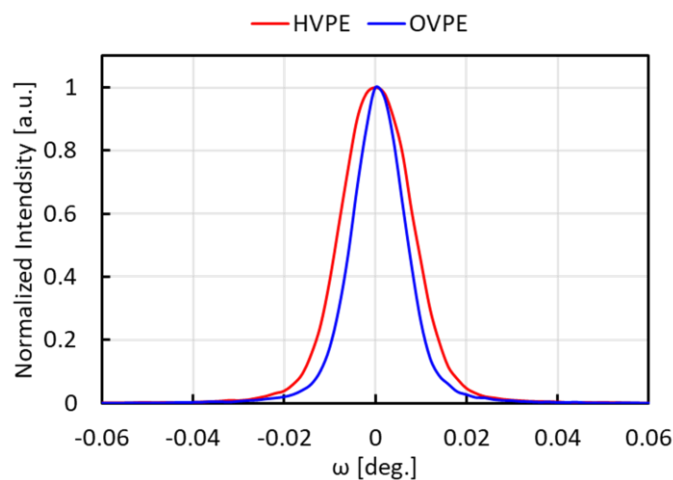


図 5.19 種ウェハに用いた HVPE-GaN と試作した OVPE-GaN の GaN(0002)の XRC.

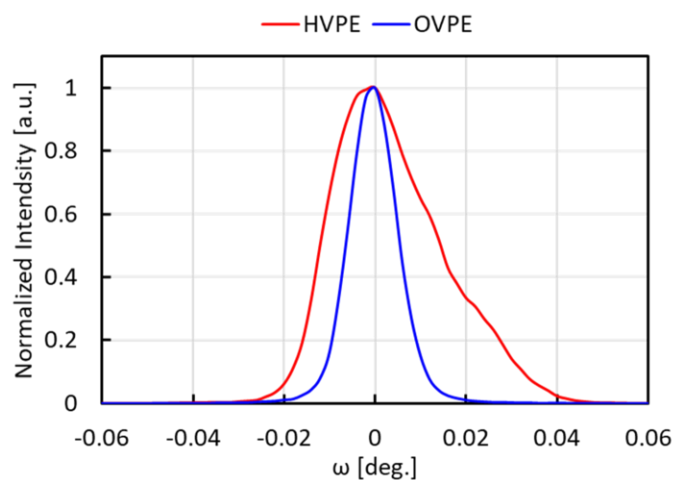


図 5.20 種ウェハに用いた HVPE-GaN と試作した OVPE-GaN の GaN(10 $\bar{1}$ 2)の XRC.

5.6 バルク結晶の作製とスライス

表 5.3 に示す条件を用いて 390 分間の成長を行った。種ウェハには市販の導電性 2 インチ GaN ウェハを用いた。図 5.21 に試作した結晶の写真を示す。面内の成長厚みを点接触厚み測定器で測定したところ、中心位置で成長厚みが 1.43 mm であり、中心から 20 mm 離れた位置で 1.31 mm の厚みであった。図 5.21 の結晶外観からも分かるように、1 mm 厚を超えたバルク OVPE-GaN においても、表面に発生する多結晶は確認されなかった。また、成長時間を延長することで、更なる厚膜化も可能である。



図 5.21 OVPE 製 1.3 ~ 1.4 mm 厚の口径 2 インチバルク GaN 結晶.

OVPE 製バルク GaN 結晶を図 5.22 に示す厚みでワイヤソーを用いてスライスした。スライス後の GaN 結晶を図 5.23 に示す。図 5.23 に示すように、2 枚の OVPE-GaN および種ウェハとして用いた HVPE-GaN の 3 枚のウェハがスライスによって割れることなく得られた。このように、OVPE 法による GaN 結晶成長技術を用いて複数枚の GaN ウェハが作製できることを実証し、本技術を産業展開可能な水準まで引き上げることに成功した。さらに図 5.24 に示すように、成長厚が 100 μm 以下の薄膜ではあるが口径 6 インチの GaN on Si 種ウェハ上の均一成長にも成功している。よって、大口径化の余地が十分にある工法と考えられる。

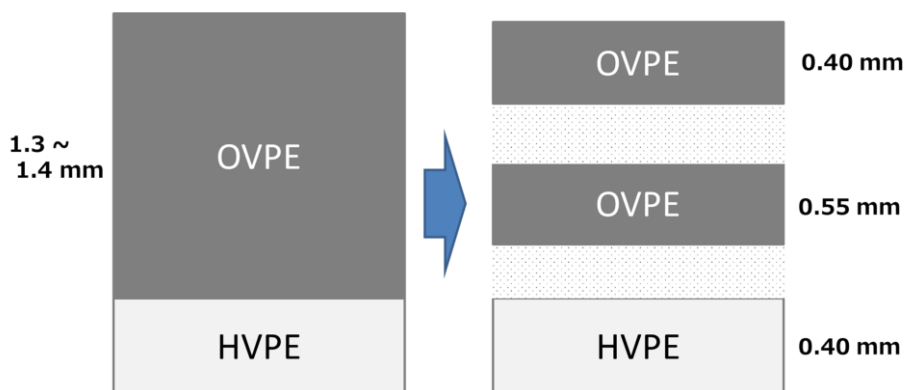


図 5.22 OVPE 製バルク GaN 結晶のワイヤソースライス概念図.

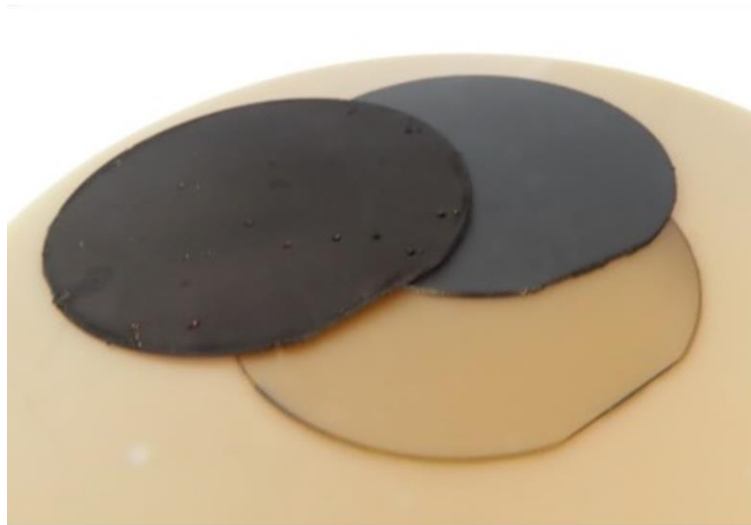


図 5.23 OVPE 製バルク GaN 結晶からスライスによって得られた 2 枚の 2 インチ OVPE-GaN ウェハと種ウェハの 2 インチ HVPE-GaN ウェハ.

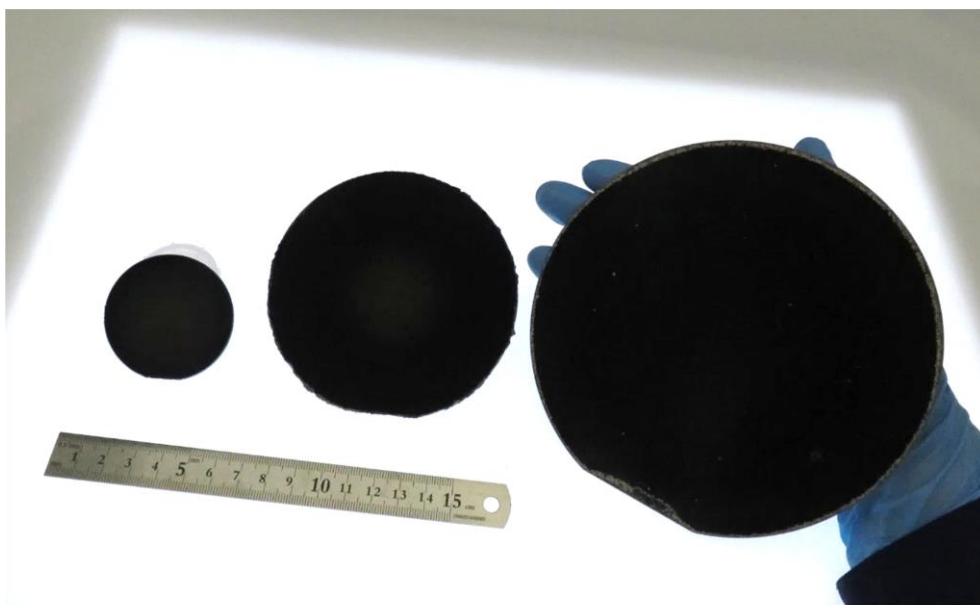


図 5.24 2 インチ、4 インチ、および 6 インチ OVPE-GaN 結晶.

5.7 まとめ

本章では、成長速度の高速化を目的に、「ウェハ表面上の温度勾配」と「成長空間のパーティクル」に注目し、成長結晶表面に発生する多結晶を抑制し、成長速度の向上を実現した。

ウェハ表面上の温度勾配制御では、ウェハ上の「気相温度」をウェハ表面の「固相温度」より高くすることで多結晶の低減が可能であり、結晶モザイク性のばらつきも安定化することが示された。これは、マリンズ・セケルカの不安定性の抑制や、気相中の核発生の抑制が寄与していると考えられる。

成長空間のパーティクル抑制に関しては、リアクタの材質に Mo を採用した。活性金属である Mo によって炉壁での GaN の寄生成長が抑制され、炉壁に発生する GaN 多結晶が SiC をリアクタに用いた場合と比較して 92%低減した。リアクタ壁に発生する GaN 多結晶は、成長中にウェハ上に飛来し多結晶起源になる。よって、Mo リアクタの採用は、GaN 成長時の多結晶抑制に効果的であることが示唆された。

これらの結果を併せ、ウェハ表面上の温度勾配を制御し、Mo を用いたリアクタで高速 GaN 結晶成長を実施した。その結果、成長速度 206 $\mu\text{m/h}$ で厚み 672 μm の 2 インチ OVPE 製 GaN 結晶が得られた。成長結晶の表面には多結晶の発生は無く、上述のアプローチが OVPE 法における多結晶発生の低減には極めて効果的であることが示された。また、成長結晶の品質を評価したところ、比抵抗は $5.21 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であり、転位密度は $1.7 \sim 2.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。よって 200 $\mu\text{m/h}$ を超える高速成長時でも、低抵抗かつ低転位密度の GaN 結晶を作製できることが示された。さらに 200 $\mu\text{m/h}$ を超える高速成長条件によって、最大 1.4 mm 厚の GaN バルク結晶を作製した。1.4 mm 厚の結晶でも表面に多結晶の発生は無く、更なるバルク成長が可能であることが示唆された。さらに、ワイヤソーを用いて GaN 結晶のスライスを行った。スライスの結果、2 枚の OVPE-GaN ウェハと種ウェハに用いた 1 枚の HVPE-GaN が割れることなく切り出された。以上より、OVPE 法は低抵抗かつ低転位密度を有し、かつ複数枚の GaN ウェハを切出すことが可能なバルク GaN 成長技術であることを、世に初めて実証した。

5.8 参考文献

- [1] T. Yoshida, Y. Oshima, K. Watanabe, T. Tsuchiya, and T. Mishima: Phys. Status Solidi C **8**, No. 7-8 (2011).
- [2] W.W.Mullins and R.F.Sekerka: J.Appl.Phys.**34**, 323 (1963).
- [3] Y. Tokuda, E. Makino, N. Sugiyama, I. Kamata, N. Hoshino, J. Kojima, K. Hara, and H. Tsuchida: J. Cryst. Growth, **448**, 29 (2016).
- [4] 黒田登志雄: 結晶は生きている(サイエンス社) P. 66 (1984).
- [5] 重田真実: 大阪大学工学研究科 修士論文(2015).
- [6] S. Tsuchiya and A. Ozaki: Bulletin of the chemical society of Japan **42**, 344 (1969).
- [7] M. Imade, Y. Bu, T. Sumi, A. Kitamoto, M. Yoshimura, T. Sasaki, M. Isemura, and Y. Mori: J. Cryst. Growth **350**, 56 (2012).

第6章 OVPE 製 GaN ウェハのデバイス評価

6.1 はじめに

OVPE 法による 3 次元成長モードを用いた GaN 結晶成長技術は、低抵抗（比抵抗： $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台）かつ低転位密度（ 10^4 cm^{-2} 台）の品質を実現でき、かつ $200 \mu\text{m/h}$ 以上の高速成長を達成できることが示された。一方で、3D-OVPE-GaN のように $10^{20} \text{ atoms cm}^{-3}$ 以上の酸素添加をした GaN ウェハ上では、MOVPE-GaN 成長時に不純物の拡散、転位の増殖やクラックの発生が懸念された。そこで本章では、第一に MOVPE 法によって un-doped GaN を 3D-OVPE-GaN ウェハ上に成長させ、それらの問題が発生するか否かを調査した。次に、PN ダイオードを 3D-OVPE-GaN ウェハ上に作製し、一般的な導電性 GaN ウェハを用いた場合と比較してデバイス特性が向上するか検証した。

6.2 OVPE 製 GaN ウェハ上の MOVPE-GaN 成長層の評価

OVPE 製 GaN ウェハ上の MOVPE-GaN 成長層の品質評価を行った。OVPE 製 GaN ウェハの結晶成長条件は表 4.1 に示す条件 D を用い、約 $500 \mu\text{m}$ 厚の成長を行なった。その後、表裏面を研磨することで $300 \mu\text{m}$ 厚の 3D-OVPE-GaN の自立ウェハを作製した。作製した口径 2 インチのウェハの一例を図 6.1 に示す。

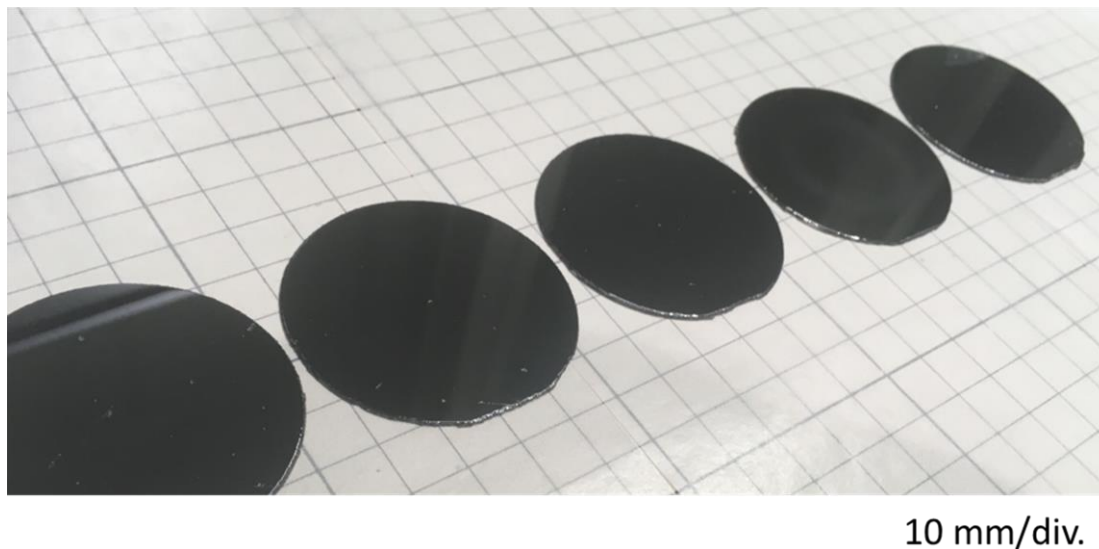


図 6.1 OVPE 法による 3 次元成長モードを用いて作製した 2 インチ GaN 自立ウェハ。

作製した OVPE 製 GaN ウェハから一枚を抽出し、品質評価を行った。不純物濃度は、酸素濃度が $4.3 \times 10^{20} \text{ atoms cm}^{-3}$ 、水素濃度が $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ 、炭素濃度が $2.6 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-3}$

cm^{-3} 以下（検出下限以下）、そしてシリコン濃度が $9.5 \times 10^{18} \text{ atoms cm}^{-3}$ であった。キャリア濃度、移動度、および比抵抗は、 $8.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $9.0 \times 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $7.8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であった。さらに転位密度をアルカリ融液エッチングにより評価したところ、 $8.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であった。このように高酸素濃度かつ高キャリア濃度、および低転位密度であることが 3D-OVPE-GaN ウェハの特徴である。作製した OVPE-GaN ウェハ上に、 $8 \mu\text{m}$ 厚の un-doped GaN を成膜した。成膜した MOVPE-GaN の不純物濃度を SIMS 分析により評価し、クラックの有無を SEM によって観察した。転位密度は CL 観察による暗点密度から見積もった。

図 6.2 に MOVPE-GaN 表面側から OVPE-GaN ウェハ側にかけて取得した深さ方向の不純物濃度を示す。各測定元素の検出下限値は、酸素が $6.0 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-3}$ 、水素が $2.0 \times 10^{16} \text{ atoms cm}^{-3}$ 、炭素が $2.0 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-3}$ 、シリコンが $7.0 \times 10^{14} \text{ atoms cm}^{-3}$ であった。MOVPE-GaN 層 $1 \sim 7 \mu\text{m}$ 深さの各不純物濃度の平均値は、酸素、水素、シリコンが検出下限以下であり、炭素が $8.1 \times 10^{14} \text{ atoms cm}^{-3}$ であった。一方で、OVPE-GaN ウェハ層の不純物濃度は、酸素が $5.0 \times 10^{20} \text{ atoms cm}^{-3}$ 、水素が $2.5 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ 、シリコンが $1.5 \times 10^{19} \text{ atoms cm}^{-3}$ 、炭素が $2.0 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-3}$ 以下（検出下限以下）であった。以上より、酸素や他の高濃度な OVPE-GaN ウェハの不純物は、MOVPE-GaN 層に拡散しないことが確認された。

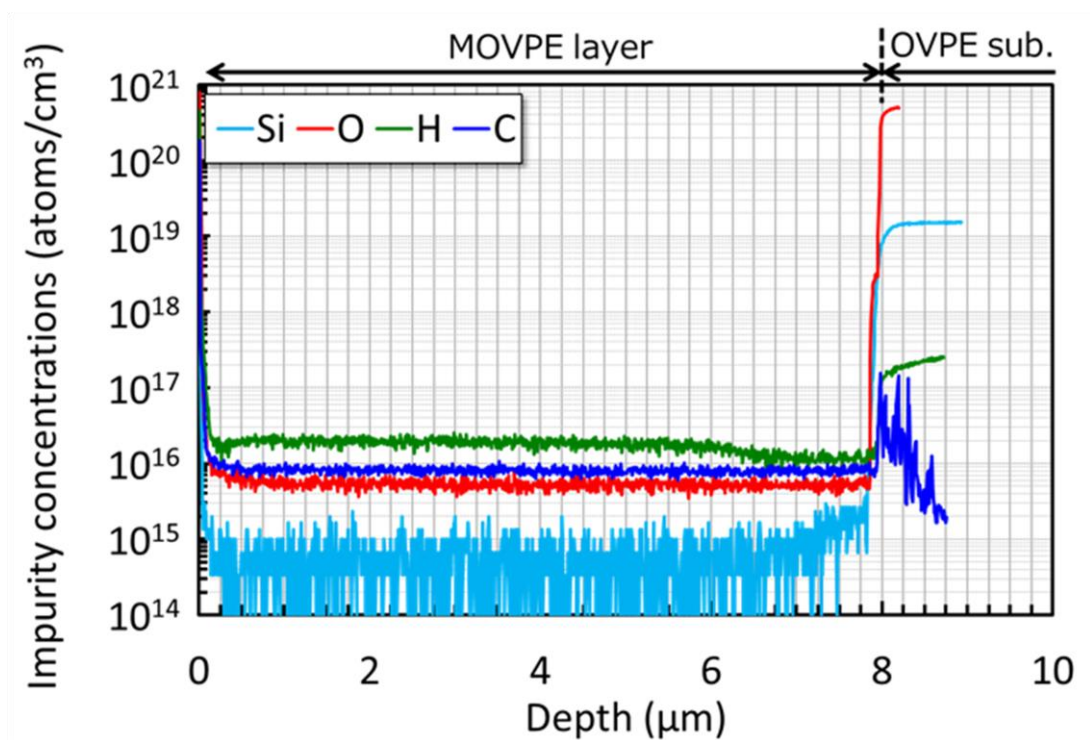


図 6.2 MOVPE-GaN 層の表面から OVPE-GaN ウェハにかけての深さ方向の不純物濃度。

図 6.3 に MOVPE-GaN を成膜した後の OVPE-GaN ウェハの写真を示す。目視検査したところクラックの発生は確認されなかった。ミクロなクラックと転位密度を確認するために、SEM および CL により観察を行った。図 6.4 と図 6.5 に MOVPE-GaN 層表面の SEM 像と CL 像を示す。図 6.3 に示すように m 軸方向を x 、 a 軸方向を y とし、2 インチウェハの中心を $[x \text{ (mm)}, y \text{ (mm)}] = [0 \text{ (mm)}, 0 \text{ (mm)}]$ とした場合、図 6.4 および図 6.5 の観察位置は $(14, 14)$ $(14, -14)$ $(0, 0)$ $(-14, 14)$ $(-14, -14)$ である。図 6.4 の SEM 像から分かるように、MOVPE-GaN 層にクラックは確認されなかった。また、図 6.5 の CL 像の暗点から転位密度を見積もった。図 6.5 の(a)から(e)の順で、各位置の転位密度は、 $5.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 、 $7.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 、 $4.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 、 $5.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 、 $5.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であった。これらの結果から、OVPE-GaN ウェハ上の MOVPE-GaN 層では、クラックの発生はなく、さらに転位密度は種ウェハの転位密度と同等であることが確認された。

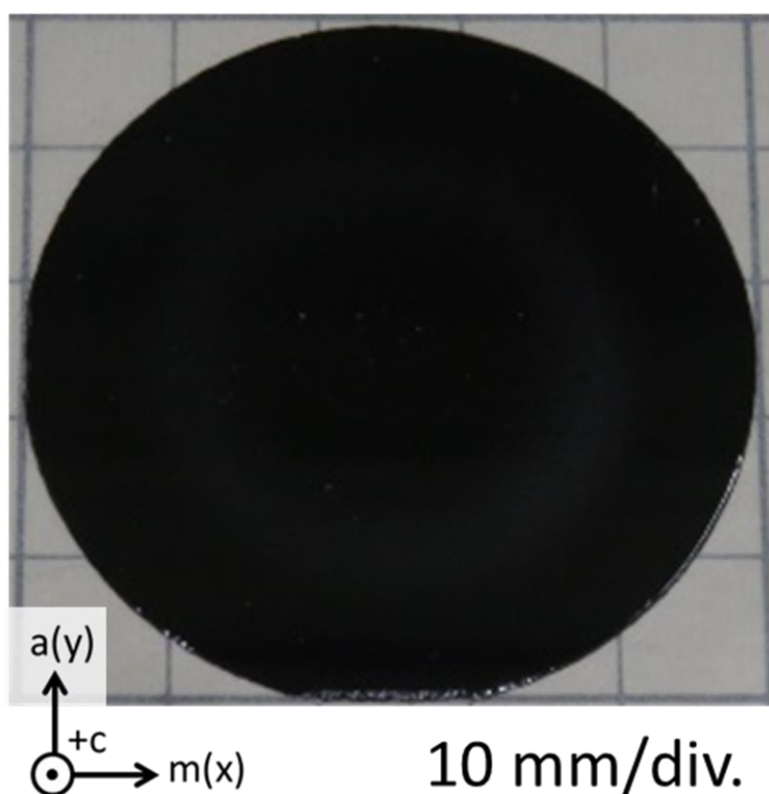


図 6.3 MOVPE-GaN 成膜後の OVPE-GaN ウェハ。

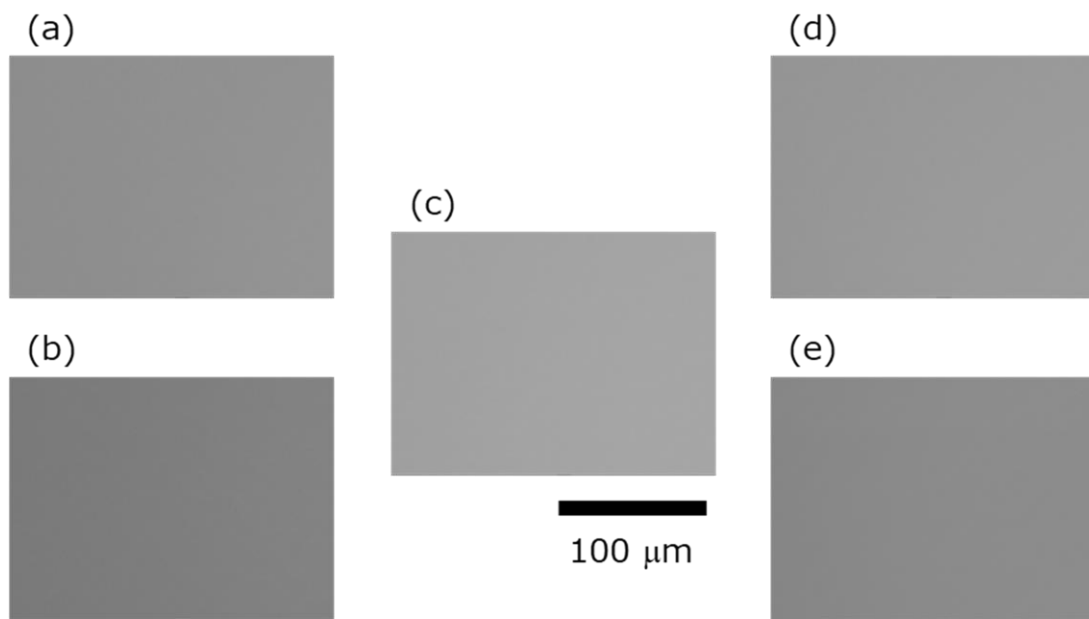


図 6.4 (a)[x (mm), y (mm)] = (-14, 14)、(b) (-14, -14)、(c) (0, 0)、(d) (14, 14)、(e) (14, -14) の SEM 像.

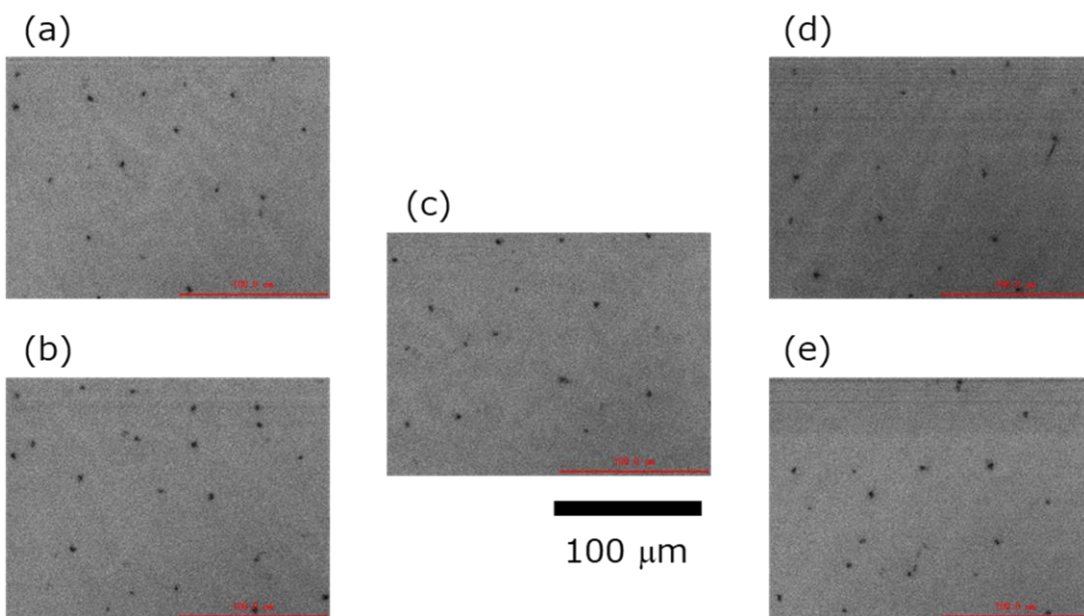


図 6.5 (a)[x (mm), y (mm)] = (-14, 14)、(b) (-14, -14)、(c) (0, 0)、(d) (14, 14)、(e) (14, -14) の CL 像.

MOVPE-GaN 層と OVPE-GaN ウェハの格子定数を比較評価した。評価位置は図 6.4 や図 6.5 と同様の 5 点である。OVPE-GaN ウェハの a 軸格子定数は $3.1893 \text{ \AA}$ であり、c 軸格子定数は $5.1863 \text{ \AA}$ であった。一方で、MOVPE-GaN 層の格子定数は、a 軸格子定数は $3.1892 \text{ \AA}$ であり、c 軸格子定数は $5.1843 \text{ \AA}$ であった。格子定数の平均値の不整合度は、c 軸が 0.039% であり a 軸は 0.003% であった。したがって、c 軸格子定数と比較して a 軸格子定数の歪みは僅かであり、その結果、MOVPE-GaN 層ではクラックの発生や転位密度の増加が生じなかったと考えられる[1, 2]。

6.3 OVPE 製 GaN ウェハ上に作製した PN ダイオードの評価

OVPE 製 GaN ウェハの縦型 GaN パワーデバイスへの適用を検討するために、図 6.6 に示す PN ダイオード（耐圧 $1.5 \sim 2.0 \text{ kV}$ ）を試作した。市販の導電性 GaN ウェハ（転位密度： $1 \sim 4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 、キャリア濃度： $1 \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）も参照用として用いた。各成長層は MOVPE によって形成され、上層から $p^{++}\text{-GaN}$ ($\text{Mg} : 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 30 nm)、 $p^+\text{-GaN}$ ($\text{Mg} : 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $0.5 \text{ }\mu\text{m}$)、 $n^-\text{-GaN}$ ($\text{Si} : 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $13 \text{ }\mu\text{m}$)、 $n^+\text{-GaN}$ ($\text{Si} : 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $2 \text{ }\mu\text{m}$) とした。成膜後、p 層の Mg 活性化を目的に N_2 雰囲気中で 700°C 、30 分のアニールを実施した。PN ダイオードのメサ構造は、誘導結合プラズマ (ICP) ドライエッチングを用いて形成し、その後、メサ構造表面にスピン・オン・ガラス (SOG) 膜と SiO_2 膜を堆積した。SOG 膜は熱硬化を目的に N_2 雰囲気中で 350°C 、30 分アニールを実施した。コンタクトホールはウェットエッチングにより形成し、 $p^{++}\text{-GaN}$ 表面上にリフトオフプロセスによって円形の Pd アノード電極を形成した。本実験ではアノード電極径が $60 \text{ }\mu\text{m}$ と $100 \text{ }\mu\text{m}$ の 2 種類のダイオードを作製した。Ti/Al のフィールドプレート電極を SiO_2 膜とアノード電極上に蒸着し、GaN ウェハ裏面側 (-c 面側) にもカソード電極として Ti/Al 膜を蒸着した。試作した PN ダイオードの逆方向耐圧、順方向電流密度、および特性オン抵抗を評価した。

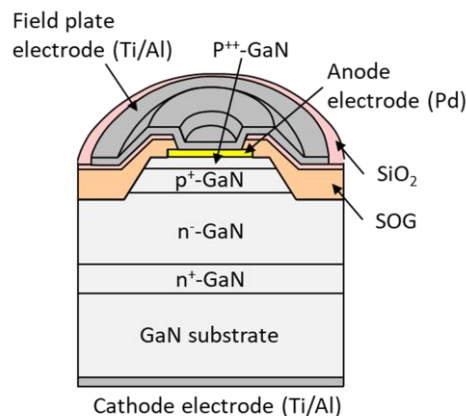


図 6.6 試作した PN ダイオードの構造。

図 6.7 に OVPE-GaN ウェハと HVPE-GaN ウェハ上に試作した PN ダイオード（アノード電極径：60 μm ）の逆方向 I-V 特性を示す。OVPE-GaN を用いたダイオードでは $10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ 以下の低い電流密度が 1.8 kV の電圧まで維持され、高い耐圧を得られることが確認された。一方で、HVPE-GaN ウェハ上のダイオードは、僅かながらに低い逆方向耐圧となった。この要因は、メサ構造や表面モフォロジー等のプロセスばらつきが想定される。また、測定したダイオードは、10 μA のコンプライアンス電流値に到達する前に破壊された。

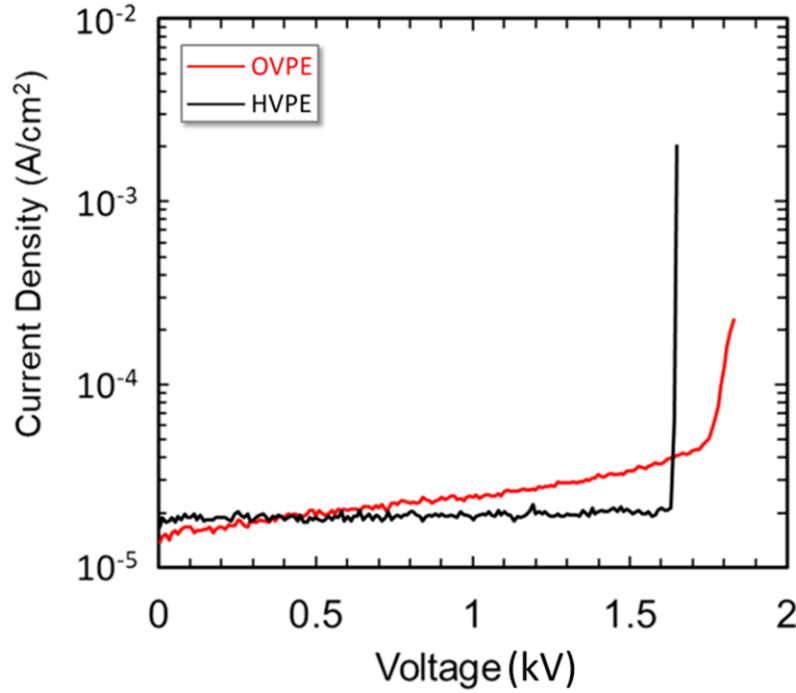


図 6.7 OVPE-GaN ウェハと HVPE-GaN ウェハ上に試作した PN ダイオードの逆方向 I-V 特性（アノード電極径 60 μm ）。

図 6.8 にアノード電極径 100 μm の PN ダイオードの順方向電圧に対する電流密度と特性オン抵抗の関係を示す。約 2.7 V の順方向電圧までは理想因子 n は 2 に近い値となり再結合電流が支配的であることが分かる。ここで理想因子 n は、式 (6.1) を基に抽出した。 J は電流密度、 J_s は逆方向飽和電流密度、 e は電気素量、 V_F は順方向印加電圧、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度（300K）、 n は理想因子である。

$$J = J_s \exp\left(\frac{eV_F}{nkT}\right) \quad (6.1)$$

その後、2.7 V 以上で拡散電流が主要となり $n=1$ に近くなる。よって理想的な PN 接合のダイオードが作製できていると確認された。

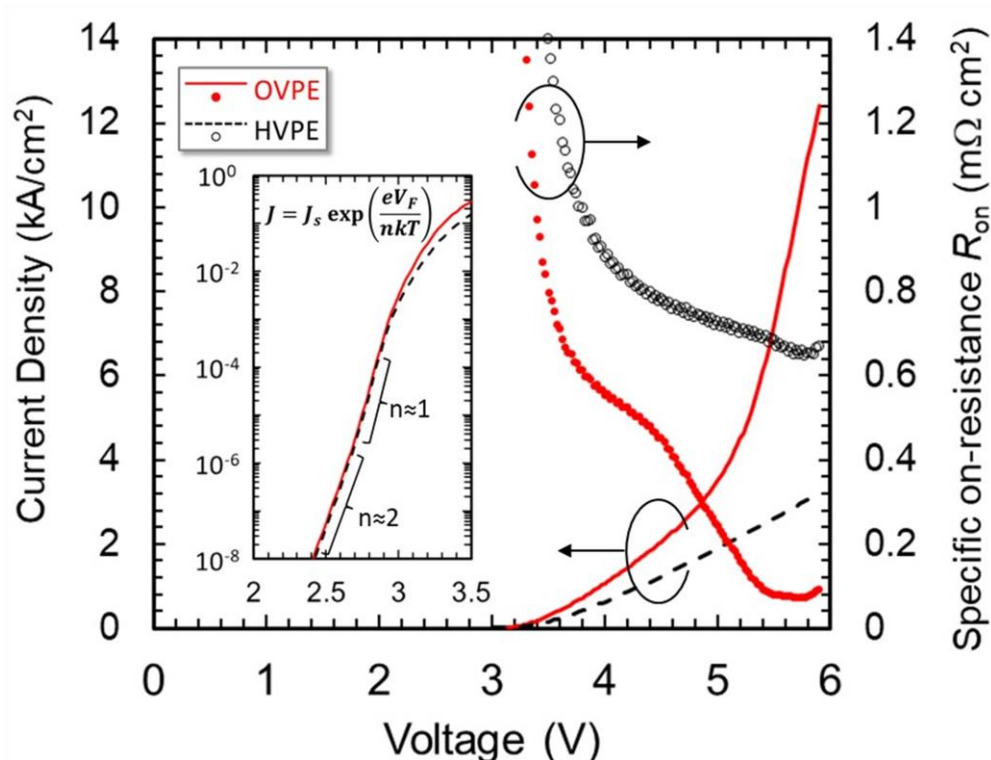


図 6.8 OVPE-GaN ウェハと HVPE-GaN ウェハ上に試作した PN ダイオードの順方向 I-V 特性 (アノード電極径 100 μm).

OVPE-GaN ウェハを用いた PN ダイオードの電流密度は、3 V 以上の領域で、印加電圧の増加に従い HVPE-GaN ウェハを用いた場合よりも顕著に大きくなっている。また、特性オン抵抗は、OVPE-GaN ウェハを用いた場合では約 4.5 V から急激に低下していることがわかる。印加電圧が 5.5 V 時には、HVPE-GaN ウェハの場合は 0.68 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ であるのに対して、OVPE-GaN ウェハの場合では 0.08 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ と極めて低い値を示した。サンプル作製は MOVPE 成長で両ウェハ上に同時に行われていることから、形成した p 層の厚みと Mg 濃度も同等であり、両ダイオードにおけるアノード電極のコンタクト抵抗に有意な差はなかった。したがって、OVPE-GaN ウェハを用いて作製した PN ダイオードにおけるオン抵抗の低減は電導度変調によるものと考えられる。OVPE-GaN ウェハが低転位密度であり、かつ高キャリア濃度であることに起因し、高効率なフォトンリサイクリングが生じた[3-5]。つまり、OVPE-GaN ウェハを使用した場合、PN 接合領域近傍で転位密度が少ないことから、電子・正孔の再結合が頻度高く生じた。その結果、フォトンにより励起される形で p 層のアクセプタ活性化率が向上した[6, 7]。活性化率向上の結果、正孔が増加し、電気的中和性を保つために n 層側から電子が供給された。キャリア濃度が高い OVPE-GaN ウェハ

の場合は、電子の供給も有意に行われたものと推察される。つまり、正孔と電子の潤沢な供給がこの一連の現象によって生じ、オン抵抗が低減したものと考えられる。また、5.8 V以上の領域におけるオン抵抗の増加は熱の影響と考えられる。図 6.9 に他機関から報告されているデータと合わせて、耐圧とオン抵抗をベンチマークした結果を示す。グラフ中の点線は、単膜での GaN ユニポーラリミットを算出した値である。OVPE-GaN を用いた PN ダイオードでは、ユニポーラリミットを大幅に超えた値が記録されており、電導度変調の発生がこの結果からも示唆される。

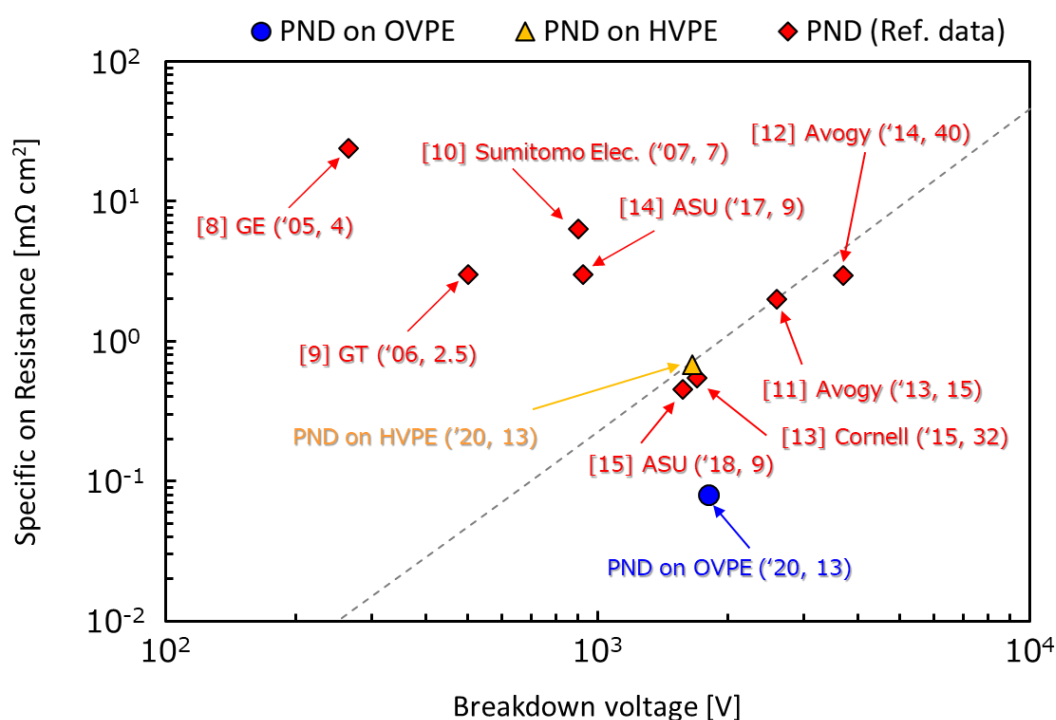


図 6.9 PN ダイオードにおける耐圧と特性オン抵抗の報告値と本研究で得られた値のベンチマーク。カッコ内の値は、文献の出版年とドリフト層の厚み (μm)。

6.4 まとめ

本章では OVPE 製 GaN ウェハ上の MOVPE-GaN の品質調査と PN ダイオードの評価を行った。その結果、OVPE-GaN ウェハは、酸素濃度が $4.3 \times 10^{20} \text{ atoms cm}^{-3}$ と高濃度に含有しているが、MOVPE-GaN 層には拡散しないことが明らかとなった。また、MOVPE-GaN 層でクラックは発生せず、さらに CL 像の暗点から見積もった転位密度は、面内で均一に 10^4 cm^{-2} 台であった。よって、OVPE-GaN ウェハの転位密度と同等であり、種ウェハと成長層界面での転位増殖は無かった。OVPE-GaN を用いて試作した PN ダイオードは、逆方向 I-V 測定を行った結果、1.8 kV の耐圧を示し、高耐圧デバイスを作製可能であることが示された。順方

向 I-V 測定では、印加電圧が 3 V を超える領域で、OVPE-GaN を用いた PN ダイオードでは、大幅な電流密度の増加が確認された。印加電圧 5.5 V 時では、特性オン抵抗が $0.08 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ と極めて低い値を示し、HVPE-GaN を用いた場合と比較して約 1/8 であった。これは、OVPE-GaN ウェハの、高いキャリア濃度と低い転位密度の効果であり、高効率なフォトンリサイクリングの発現が推察された。

以上より、OVPE-GaN ウェハを PN ダイオードに適用した場合、高耐圧な特性を示すことができ、かつ低オン抵抗化に優位であることが確認された。

6.5 参考文献

- [1] M. Imanishi, T. Yoshida, T. Kitamura, K. Murakami, M. Imade, M. Yoshimura, M. Shibata, Y. Tsusaka, J. Matsui, and Y. Mori, *Cryst. Growth Des.* **17**, 3806 (2017).
- [2] B. Lucznik, B. Pastuszka, I. Grzegory, M. Bockwski, G. Kamler, E. L. Staszewska, and S. Porowski, *J. Cryst. Growth* **281**, 38 (2005).
- [3] K. Mochizuki, *Vertical GaN and SiC Power Devices* (Artech House, Boston, MA, 2018), p 211.
- [4] K. Mochizuki, K. Nomoto, Y. Hatakeyama, H. Katayose, T. Mishima, N. Kaneda, T. Tsuchiya, A. Terano, T. Ishigaki, T. Tsuchiya, R. Tsuchiya, and T. Nakamura, *IEEE Trans. Electron Devices* **59**, 1091 (2012).
- [5] K. Mochizuki, K. Nomoto, Y. Hatakeyama, H. Katayose, T. Mishima, N. Kaneda, T. Tsuchiya, A. Terano, T. Tsuchiya, R. Tsuchiya, and T. Nakamura, in *Proc. IEDM*, Dec. 2011, pp. 26.3.1-26.3.4.
- [6] K. Mochizuki, T. Mishima, K. Nomoto, A. Terano, and T. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 08JN10 (2013).
- [7] K. Mochizuki, T. Mishima, Y. Ishida, Y. Hatakeyama, K. Nomoto, N. Kaneda, T. Tsuchiya, A. Terano, T. Tsuchiya, H. Uchiyama, S. Tanaka, and T. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 08JN22 (2013).
- [8] X. A. Cao, H. Lu, S. F. LeBoeuf, C. Cowen, S. D. Arthur, and W. Wang: *Appl. Phys. Lett.* **87**, 5, 053503 (2005).
- [9] J. B. Limb, D. Yoo, J.-H. Ryou, W. Lee, S. C. Shen, and R. D. Dupuis: *Electron. Lett.* **42**, 22, 1313 (2006).
- [10] Y. Yoshizumi, S. Hashimoto, T. Tanabe, and M. Kiyama: *J. Cryst. Growth* **298**, 875 (2007).
- [11] I. C. Kizilyalli, A. P. Edwards, H. Nie, D. Disney, and D. Bour: *IEEE Trans. Electron Devices* **60**, 10, 3067 (2013).
- [12] I. C. Kizilyalli, A. P. Edwards, H. Nie, D. Bour, T. Prunty, and D. Disney: *IEEE Electron Device Lett.* **35**, 2, 247 (2014).
- [13] K. Nomoto, Z. Hu, B. Song, M. Zhu, M. Qi, R. Yan, V. Protasenko, E. Imhoff, J. Kuo, N. Kaneda, T. Mishima, T. Nakamura, D. Jena, and H. G. Xing: *IEDM Tech. Dig.*, 971 (2015).
- [14] H. Fu, X. Huang, H. Chen, Z. Lu, X. Zhang, and Y. Zhao: *IEEE Electron Device Lett.* **38**, 6, 763 (2017).
- [15] H. Fu, K. Fu, X. Huang, H. Chen, I. Baranowski, T. Yang, J. Montes, and Y. Zhao: *IEEE Electron Lett.* **39**, 7, 1018 (2018).

第7章 結論

7.1 はじめに

本論文では、省エネルギー社会の実現に向けて、酸化物気相成長（OVPE）法を用いた低抵抗・低転位密度 GaN のバルク成長技術と、OVPE 製 GaN ウェハのデバイス応用に関する研究について報告した。本論では、OVPE 法を用いた 3 次元（3D）成長モードによって、低抵抗（比抵抗： $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台）かつ低転位密度（転位密度： 10^4 cm^{-2} 台）を有する GaN 結晶が得られることを示した。また低抵抗・低転位密度の OVPE 製自立 GaN ウェハは 2～4 インチサイズまで作製されており更なる大口径ウェハの実証が期待される。ウェハに供給する気相種の制御や、ウェハ上の温度勾配を制御すること、さらにリアクタ材質への Mo の適用によって成長表面での多結晶の発生を無くし、最大 1.4 mm 厚の 2 インチ GaN バルク結晶が実現された。作製した GaN バルク結晶のスライスにより、OVPE 製 GaN ウェハ 2 枚と種ウェハの HVPE 製 GaN ウェハ 1 枚を割れなく切出すことに成功した。OVPE 製 GaN ウェハを用いて作製した PN ダイオードを評価した結果、耐圧 1.8 kV かつオン抵抗 $0.08 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ であり、高耐圧かつ低オン抵抗のダイオードが試作できることを示した。耐圧とオン抵抗の関係を各機関からの報告値とベンチマークした結果、GaN ユニポーラリミットを大幅に凌駕する優れた特性であることが明らかとなった。これは OVPE 製 GaN ウェハが高キャリア濃度かつ低転位密度であることに起因すると推察された。

以上より、本研究で開発した 3D-OVPE-GaN 成長は、縦型パワーデバイスの性能を向上させる低抵抗かつ低転位密度の品質を有し、かつ複数枚の切出しが可能なバルク成長技術であることを実証した。本章では、本研究で得られた成果を総括し、将来への展望および社会実装に向けて残された課題を述べ、結論とする。

7.2 本研究で得られた成果

第 1 章では、地球温暖化を中心とした気候変動問題に対する社会課題を踏まえ、WBG 半導体に期待される省エネルギー効果を述べた。WBG 半導体の一つである GaN を用いたパワーデバイスが社会実装に至っていない原因の一つは、高品質、大口径かつ低価格な GaN ウェハが市場に普及していないことである。その問題を解決するためには、「低抵抗かつ低転位密度を両立する高品質な GaN 結晶を大型に成長する技術を確立すること」が必要であると論じた。よって、酸化物気相成長（OVPE）法を用いた GaN 結晶成長技術に関する本研究の目的として、下記の 4 点を挙げた。

<本研究の目的>

- ・ n 型ドーパントである酸素の高濃度添加と転位密度低減を両立する GaN 成長技術の確立
- ・ 異常成長を抑制した厚膜 GaN 結晶成長技術の確立
- ・ 低抵抗かつ低転位密度を保有した厚膜 GaN 結晶の高速成長技術の確立

・OVPE 製 GaN ウェハを用いた PN ダイオードの試作および評価

第 2 章では、バルク GaN 結晶成長技術のベンチマークを行い、OVPE 法の特徴と実用化への課題を明確化した。その結果、下記の 3 点が優位性として挙げられた。

- ・高速成長に有利である気相法の中で、連続運転・稼働率の観点で生産性に優れていること
- ・低抵抗 GaN 結晶を容易に作製できる可能性があること
- ・技術成熟度が浅いため、技術的飛躍の余地が十分にあること

一方で、第 1 章で論じた「本研究の目的」を縦型パワーデバイスの社会実装に向けた GaN ウェハ実現への OVPE 法の課題として記載した。

第 3 章では、OVPE 法を用いた低抵抗かつ低転位密度を有する GaN 結晶成長技術の確立を目的に、成長モード制御に関する議論を行った。V/III 比の高低差をつけ成長モードを変化させた GaN 結晶を作製し、成長結晶の評価を行った。

表面モフォロジー評価からは、高V/III比では2D成長であり、低V/III比では3D成長であることが確認された。また各成長モードの酸素濃度を評価した結果、2D成長したGa₂N(2D-OVPE-GaN)は、酸素濃度が $3.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、3D成長(3D-OVPE-GaN)では、 $4.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。以上より、3D成長によるOVPE-GaNは高酸素濃度であることが確認された。

各結晶のキャリア濃度は、2D-OVPE-GaNは $1.19 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、3D-OVPE-GaNでは $7.51 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。よって、3D-OVPE-GaNは、高濃度酸素によって、高キャリア濃度であることが明らかとなった。また、3D-OVPE-GaNは、ドナーである酸素濃度に対して、キャリアの活性化率は15%と低い値であった。この要因は、自己補償効果によってGa空孔やその複合欠陥が生じたことに起因すると推察した。

2D-OVPE-GaNと3D-OVPE-GaNの比抵抗は、 $3.14 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ と $9.77 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であった。よって、3D-OVPE-GaNは、一般的な市販の導電性Ga₂Nウェハが、 $1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ であることを考えると、極めて低抵抗であることが分かった。

また、50 μm 厚の各成長結晶の転位密度を評価した。種ウェハには $1 \sim 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ の転位密度を有するHVPE製Ga₂Nウェハを用いた。2D-OVPE-GaNは $3.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ と種ウェハと同等の値であったのに対して、3D-OVPE-GaNは $7.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であり、種ウェハから約80%低減したことを確認した。よって、3D-OVPE-GaNでは、斜めのファセットに起因した転位の合体や消滅が促進されることが示唆された。さらに、3D-OVPE-GaNの斜めのファセットを形成する起源が、種ウェハに存在する転位を主とすることが2PPLによる評価によって明らかとなった。

以上より、3D-OVPE-GaN成長は、高酸素濃度による低抵抗な品質を示し、斜めファセットを表出した成長に起因にして、転位密度が低減する技術であることを明らかとした。

第4章では、厚膜成長時に発生する多結晶を中心とする異常成長の抑制を目的とした、気相種制御による厚膜成長技術に関する研究結果を報告した。過飽和比が核生成頻度の決定因子の一つであることを抽出し、ここでは過飽和比と成長表面に発生する多結晶数の関係を調査した。過飽和比を決定する平衡分圧の算出には、熱力学解析を用いた。過飽和比を9.71 から 4.50 の範囲で変化させ 3D-OVPE-GaN を成長させた結果、過飽和比の低減と共に成長結晶表面に発生する多結晶数が減少することが示された。

低過飽和比条件を用いて、口径 2 インチ、厚み 300 μm の自立 OVPE-GaN ウェハを作製した。作製したウェハの品質を評価した結果、酸素濃度は $4.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、キャリア濃度は $8.92 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。比抵抗は $7.75 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であり、低抵抗な GaN が実現できていることが確認された。また転位密度は、エッチピット評価から見積もったところ $8.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であった。更に本論では、4 インチの OVPE-GaN ウェハの作製結果に関しても言及し、面内で均一に $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 前後の転位密度であることを報告した。

また本章では、3D-OVPE-GaN の成長膜厚と転位密度の関係に関する調査結果も報告した。成長厚が 1 mm 厚で $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ までの転位密度の低減が確認されており、転位の反応距離 K は 2.663 μm と大きな値が示された。これは、半極性面から形成されるピットによって表面全体が覆われながら成長し、ピットの中心に向かって転位の収束が進むこと、およびピット同士の会合が進むことに起因する。

さらにピットを形成する面を確認したところ、 $\{11\bar{2}2\}$ および $\{30\bar{3}4\}$ 、またそれらの面を繋ぎ合わせる面から形成されていることが分かった。 $\{11\bar{2}2\}$ および $\{30\bar{3}4\}$ に含有されている酸素濃度を評価した結果、 $\{11\bar{2}2\}$ は $3.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\{30\bar{3}4\}$ は $5.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、互いに 20 乗台の高酸素濃度であることが確認された。

第5章では、高速成長時に発生する多結晶の低減を目的とした、温度勾配制御とパーティクル抑制による厚膜 GaN 結晶の高速成長技術に関する研究結果を報告した。

温度勾配制御では、「気相温度」を「固相温度」より高くすることで、多結晶の低減が確認され、面内の結晶モザイク性のばらつきも抑制された。また、リアクタ材質に Mo を採用することで、リアクタ壁部に生成される寄生多結晶が大幅に低減できることを明らかにした。リアクタ壁の寄生成長量は、材質に SiC を用いた場合と比較して 92 % の低減が確認されている。

以上の結果を用いて、ウェハ表面上の温度勾配を制御し、Mo を用いたリアクタにより高速成長の実験を実施した。その結果、成長速度 206 $\mu\text{m/h}$ で厚み 672 μm の 2 インチ OVPE 製 GaN 結晶が得られた。成長結晶の表面には多結晶の発生は無く、OVPE 法における高速成長と多結晶抑制を両立する極めて重要なアプローチであることが明らかとなった。成長結晶の品質を評価した結果、比抵抗は $5.21 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であり、転位密度は $2.1 \sim 2.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。よって 200 $\mu\text{m/h}$ を超える高速成長時でも、低抵抗かつ低転位密度の GaN 結晶を作製できることが実証された。また高速成長条件により、1.4 mm 厚の結晶を作製ス

ライスを行った。尚、1.4 mm 厚においても表面に多結晶が発生しないことが確認されている。ワイヤソーを用いてスライスした結果、口径 2 インチの 2 枚の OVPE-GaN ウェハと種ウェハに用いた 1 枚の HVPE-GaN ウェハが割れなく得られた。以上より、3D-OVPE-GaN 成長技術は、低抵抗かつ低転位密度を両立し、さらに複数枚スライスが可能な GaN バルク成長技術であることを世界で初めて実証した。

以上の本研究成果を、表 2.1 のベンチマークに反映した結果を表 7.1 に示す。本研究において開発した 3D-OVPE は、HVPE 法に次ぐ厚膜化を 200 $\mu\text{m/h}$ の高速成長で実現できる技術である。また、成長時間を延長することで、更なる厚膜化も可能である。口径に関しても 4 インチまでの自立ウェハの作製に成功した。さらに 3D-OVPE の品質は、他の技術と比較して高キャリア濃度、低抵抗であり、かつ低転位密度であることが実証された。さらに、口径 6 インチの GaN on Si 種ウェハ上の均一成長にも成功している。よって、今後の技術進化の余地が十分にある工法と考えられる。

表 7.1 本研究によって開発された 3D-OVPE 技術と他技術のベンチマーク。

手法		気相法				
		HVPE	THVPE	HFVPE	OVPE (従来)	3D-OVPE (本研究)
生産性	成長速度 [$\mu\text{m/h}$]	≤ 1800	≤ 300	≤ 100	≤ 180	200
	厚み [mm]	≤ 5.3	< 0.5	≤ 0.1	< 0.1	1.4
	口径 [inch]	6	2	2	2	2~4
	連続運転・稼働率	$\triangle$	$\triangle$	$\circ$	$\circ$	$\circ$
品質	n型不純物濃度 [cm^{-2}]	$10^{15} \sim 10^{17}$	$10^{15} \sim 10^{17}$	$10^{15} \sim 10^{17}$	$10^{17} \sim 10^{20}$	$10^{20} \sim 10^{21}$
	転位密度 [cm^{-2}]	$> 10^4$	10^6	N.A.	10^7	$> 10^4$
製造装置	成長温度 [$^{\circ}\text{C}$]	950 ~ 1050	1200 ~ 1400	1100	1100 ~ 1400	1200
	圧力 [MPa]	0.1	0.1	0.001	0.1	0.1
技術成熟度		$\odot$	$\triangle$	$\triangle$	$\triangle$	$\triangle$

第 6 章では、OVPE 製 GaN ウェハ上の MOVPE-GaN の品質調査と PN ダイオードの試作を行った。その結果、MOVPE-GaN 層には OVPE-GaN からの酸素の拡散は生じないことが明らかとなった。また、クラックの発生は無く、転位密度は OVPE-GaN を引きついで面内で均一に 10^4 cm^{-2} 台であることが分かった。

PN ダイオードを試作した結果、耐圧 1.8 kV、オン抵抗 $0.08 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (印加電圧 5.5V 時) を実証した。オン抵抗は、市販の導電性 GaN ウェハを用いた場合と比較して、約 1/8 の低下を示し、これは OVPE-GaN ウェハが低抵抗かつ低転位密度であることに起因した、フォトンリサイクリングの高効率化によるものと考察した。さらに、耐圧とオン抵抗の関係を他機関からの報告と併せてベンチマークした結果、良好な値が得られていることを確認した。

以上より、第 1 章および第 2 章で論じた本研究の目的は、第 3 章から第 6 章の取組によって、すべての内容が達成された。

7.3 将来への展望

本研究によって、低抵抗かつ低転位密度を有した GaN バルク結晶成長の基礎技術が確立した。また作製した OVPE 製 GaN ウェハは縦型デバイスの基本構造である PN ダイオードに応用したところ、高耐圧かつ低オン抵抗な特性を示した。今後の主要な展開として、6 インチ以上の大口径化を実証することが第 1 の課題である。大口径化には、装置のスケールアップが必要不可欠であるが、複雑な構造体を成すリアクタ部材（例えば SiC コート製 C や Mo）の作製可否がポイントとなる。さらに結晶成長設備や生産プロセスの改良によって、高効率な生産システムを構築し、他材料のウェハと比較して価格競争力を確保することが第 2 の課題である。また、それらの取組みと平行して、ワーキングサンプルをデバイス開発企業・機関に供給し、デバイス生産プロセスを確立することが第 3 の課題である。これらの課題解消に向けた取組みを効率よく実行し、また新たに判明する問題を早期に解決していくことで、高性能 GaN パワーデバイスが市場参入機会を得て、社会に実装されを考える。本研究成果がその実現の一端を担うことを切に願いながら本論文の結びとする。

謝辞

本研究は大阪大学工学研究科電気電子情報工学専攻にて実施された内容です。ご指導、およびご鞭撻を賜りました森勇介教授に心より感謝の意を表するとともに御礼の言葉を申し上げます。

本論文の作成にあたり、直接のご指導、ご助言を賜りました片山竜二教授、今西正幸准教授に深く感謝いたします。

大学在学中にご指導とご高配を賜りました片山光浩教授、尾崎雅則教授、近藤正彦教授、森伸也教授、廣瀬哲也教授、大岩顕教授、山崎順教授、斗内政吉教授、河仲準二教授、山本和久教授、ほか諸先生方に厚く御礼申し上げます。

中井徳太郎事務次官（環境省）、相澤寛史室長（環境省）、加藤聖室長（環境省）、古来隆雄氏（元環境省）には、環境省プロジェクトを通じて、本技術に対する研究開発の意義を極めて高い視座から講じていただきました。政府の第一線でご尽力されている皆様からの心強いお言葉により、高いモチベーションを絶えず保ち続けられ、本技術の進化に結び付けることができました。ここに感謝の意を表します。

額綱明伯特別招へい教授（東京農工大）、村上尚准教授（東京農工大）には、OVPE 法による GaN 結晶成長の多結晶低減に関して、化学熱力学および結晶学的観点でたくさんのご相談をさせていただきました。また、熱力学解析に関しては大変親切にご教示いただき、研究開発の大幅な加速を実現できたと思います。OVPE-GaN のバルク成長の実現は、両先生方のご指導が無ければ決して到達できなかった成果だと思います。ここに感謝の意を表します。

今出完氏（現 Ram Research）には、修士課程時代、社会人として共同研究を開始後、さらには社会人博士課程に進学してからもたくさんのご指導をいただき、たくさんの議論をさせていただきました。研究開発能力の向上はもちろんのこと、困難な課題を乗り越えるための精神力を鍛えられたのも、多くのご指導によるものと感じています。ここに感謝の意を表します。

田村聡之氏（パナソニック株式会社）、柴田大輔氏（パナソニック株式会社）、小川雅弘氏（パナソニック株式会社）、半田浩之氏（パナソニック株式会社）には、OVPE 法を用いた GaN ウェハ開発の指針を決定する際から議論いただき、超高濃度酸素添加を目指す心強い

後押しをいただきました。デバイス側からの助言が無ければ決して判断できなかった内容です。ここに感謝の意を表します。

柴田真佐知氏（株式会社サイオクス）、乙木洋平氏（株式会社サイオクス）、吉田丈洋氏（現太陽日酸株式会社）、堀切文正氏（株式会社サイオクス）には、OVPE 製 GaN ウェハ上への MOVPE 成長、および OVPE 製 GaN ウェハの評価をご協力いただき、たくさんの議論をさせていただきました。ここに感謝の意を表します。

三島友義教授（法政大学）、太田博氏（法政大学）、浅井直美氏（法政大学）には、OVPE 製 GaN ウェハを用いた GaN デバイスの作製・評価をご協力いただきました。また低抵抗・低転位密度 GaN ウェハのデバイス特性に関して多くのご教示をいただきました。ここに感謝の意を表します。

天野浩教授（名古屋大学）には、環境省プロジェクト会議を通じて GaN 結晶成長・デバイスに関して多くのご知見をご教示いただきました。ここに感謝の意を表します。

津坂佳幸准教授（兵庫県立大学）には、放射光施設 Spring-8 で OVPE 製 GaN 結晶の測定をご協力いただき、また多くのご知見をご教示いただきました。ここに感謝の意を表します。

酒井朗教授（大阪大学）、藤平哲也准教授（大阪大学）には、GaN 結晶欠陥に関して多くの議論をさせていただき、また多くのご知見をご教示いただきました。ここに感謝の意を表します。

碓井彰招へい教授（大阪大学）には、GaN 成長における VPE でのご知見・ご経験をもとに、OVPE 法開発に対するたくさんのご助言をいただきました。また、実データをもとにした多くの議論もさせていただき、開発加速に結び付けることができました。ここに感謝の意を表します。

守山実希氏（豊田合成株式会社）には、OVPE 法、Na フラックス法の垣根を越えて、GaN 結晶成長に関する多くの議論をさせていただきました。ここに感謝の意を表します。

岡山芳央氏（パナソニック株式会社）、信岡正樹氏（パナソニック株式会社）には、社会人博士としての道を希望した際、迷わないご快諾をいただきました。社内での後押しがなければ本研究の完遂は決して実現できませんでした。ここに感謝の意を表します。

本研究の OVPE 法による GaN 結晶成長技術の開発において、円滑な協働開発体制を推進

いただきました宇佐美茂佳助教（大阪大学）、北本啓氏（現公認会計士）に感謝の意を表します。

本研究の成長実験を遂行するにあたり、多大なるご助力をいただきました松野俊一氏（パナソニック株式会社）、布袋田暢行氏（パナソニック株式会社）、金谷国通氏（パナソニック株式会社）、隅智亮氏（パナソニック株式会社）、倉本くり氏（エース設計産業株式会社）、谷舞千栄氏（パーソルエクセル HR パートナーズ株式会社）、勝元裕之氏（株式会社アウトソーシング）に感謝の意を表します。

本研究の結晶加工を遂行するにあたり、多大なるご助力をいただきました旭雄大氏（パナソニック株式会社）、横山信之氏（パナソニック株式会社）、大森健志氏（パナソニック株式会社）、村岸勇夫氏（元パナソニック株式会社）に感謝の意を表します。

本研究の OVPE 法による GaN 成長の立上期に苦楽を共にしました山下富生氏（パナソニック株式会社）、桑原涼氏（パナソニック株式会社）、多田昌弘氏（パナソニック株式会社）、甲斐隆行氏（パナソニック株式会社）、北川大氏（パナソニック株式会社）、石橋明彦氏（パナソニック株式会社）、大野啓氏（パナソニック株式会社）、上田章雄氏（パナソニック株式会社）、文本氏（現株式会社デンソー）、細川敬介氏（現大阪大学）に感謝の意を表します。

本研究の OVPE 法による GaN 成長の基礎データ取得にあたり、多大なるご助力をいただきましたト淵氏、重田政実氏、高津啓彰氏、谷山雄紀氏、山口洋平氏、群司祥和氏、津野慎太郎氏、石橋桂樹氏、神山将大氏、清水歩氏、三船浩明氏、川波一貴氏、櫻井悠貴氏、小林大也氏（大阪大学）、坂本有輝氏（大阪大学）に感謝の意を表します。

本研究は、ここに記しきれない多くの方々のご協力、ご指導、およびご鞭撻によって遂行されました。ここに感謝の意を表します。

最後に、本研究を取組むにあたり、社会人博士としての進学を認めてくださった、多くの皆様に感謝の意を表し、結びといたします。

滝野 淳一

研究業績リスト

学術論文（筆頭）3件

1. Junichi Takino, Tomoaki Sumi, Yoshio Okayama, Masaki Nobuoka, Akira Kitamoto, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori:
“Development of a 2-inch GaN wafer by using the oxide vapor phase epitaxy method”,
Japanese Journal of Applied Physics 58, SC1043 (2019).
2. Junichi Takino, Tomoaki Sumi, Yoshio Okayama, Akira Kitamoto, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura, Naomi Asai, Hiroshi Ohta, Tomoyoshi Mishima, and Yusuke Mori:
“Extreme reduction of on-resistance in vertical GaN p-n diodes by low dislocation density and high carrier concentration GaN wafers fabricated using oxide vapor phase epitaxy method”,
Applied Physics Express 13, 071010 (2020).
3. Junichi Takino, Tomoaki Sumi, Yoshio Okayama, Akira Kitamoto, Shigeyoshi Usami, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori:
“Floral design GaN crystals: low-resistive and low-dislocation-density growth by oxide vapor phase epitaxy”,
Japanese Journal of Applied Physics 60, 095501 (2021).

国際会議発表（著者登壇分）4件

1. Junichi Takino, Tomoaki Sumi, Yoshio Okayama, Masaki Nobuoka, Akira Kitamoto, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori:
“Development of a 2-inch GaN wafer by using the oxide vapor phase epitaxy method”,
International Workshop on Nitride Semiconductor 2018, GR15-7, November 2018, Japan.
2. Junichi Takino, Tomoaki Sumi, Yoshio Okayama, Masaki Nobuoka, Akira Kitamoto, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori:
“Low resistive and low dislocation GaN wafer produced by OVPE method”,
Compound Semiconductor Week 2019, ThD1-4, May 2019, Japan.
3. Junichi Takino, Tomoaki Sumi, Yoshio Okayama, Masaki Nobuoka, Akira Kitamoto, Masayuki Imanishi, Masashi Yoshimura, Naomi Asai, Hiroshi Ohta, Tomoyoshi Mishima, and Yusuke

Mori:

“Vertical GaN p-n diodes on low dislocation and low resistive GaN wafer produced by OVPE method”,

13th International Conference on Nitride Semiconductors, F01.05, July 2019, America.

4. Junichi Takino: “High-quality GaN wafers fabricated by OVPE method toward high-performance vertical GaN power devices”,
GaN Consortium Webinar on Crystal Growth and Analysis, July 2020, online.

国内会議発表（著者登壇分）7件

1. 滝野淳一、隅智亮、ト淵、北本啓、今出完、吉村政志、北岡康夫、佐々木孝友、伊勢村雅士、森勇介：
「酸化ガリウム原料を用いて成長した GaN 結晶の転位密度評価」、第 72 回応用物理学会学術講演会 30a-ZF-1、2011 年 8 月、山形
2. 滝野淳一、隅智亮、ト淵、北本啓、今出完、吉村政志、北岡康夫、佐々木孝友、伊勢村雅士、森勇介：
「Ga₂O を用いた気相成長法により育成した GaN 結晶の転位密度評価」、第 41 回結晶成長国内会議 03pB05、2011 年 11 月、茨城
3. 滝野淳一、隅智亮、ト淵、北本啓、今出完、吉村政志、伊勢村雅士、森勇介：
「Na フラックス製 GaN 自立基板上への Ga₂O を用いた GaN 気相成長」、第 73 回応用物理学会学術講演会 13p-H9-4、2012 年 9 月、愛媛
4. 滝野淳一、隅智亮、ト淵、北本啓、今出完、吉村政志、秦雅彦、伊勢村雅士、森勇介：
「Na フラックス製 GaN 自立基板上への Ga₂O を用いた GaN 気相成長」、第 42 回結晶成長国内会議 09aC07、2012 年 11 月、福岡
5. 滝野淳一、隅智亮、岡山芳央、信岡政樹、北本啓、今出完、今西正幸、吉村政志、森勇介：
「OVPE 法によるバルク GaN 結晶成長技術の現状と展望」、第 46 回結晶成長国内会議 27a-C04、2017 年 11 月、静岡
6. 滝野淳一、隅智亮、岡山芳央、信岡政樹、北本啓、今西正幸、吉村政志、森勇介：
「OVPE 法による低抵抗・低転位 GaN とそのデバイス特性」、ワイドギャップ半導体

光・電子デバイス第 162 委員会 第 116 回研究会、2019 年 12 月、愛知

7. 滝野淳一、隅智亮、岡山芳央、信岡政樹、北本啓、今西正幸、吉村政志、森勇介：
「OVPE 法による低抵抗・低転位 GaN とそのデバイス特性」、結晶成長の科学と技術 第
161 委員会 第 113 回研究会、2020 年 1 月、静岡

特許出願（筆頭）3 件

1. 名称：III 族窒化物基板および III 族窒化物結晶の製造方法
発明者：滝野淳一、隅智亮、岡山芳央、森勇介、吉村政志、今西正幸、北本啓
出願人：国立大学法人大阪大学、パナソニック株式会社
公開番号：特開 2020-7202
出願日：2018 年 7 月 11 日
2. 名称：III 族窒化物結晶の製造方法
発明者：滝野淳一、隅智亮、森勇介、吉村政志、今西正幸、北本啓
出願人：国立大学法人大阪大学、パナソニック株式会社
公開番号：特開 2020-125221
出願日：2019 年 2 月 4 日
3. 名称：III 族窒化物結晶の製造方法及び製造装置
発明者：隅智亮、滝野淳一、森勇介、吉村政志、今西正幸、北本啓
出願人：パナソニック IP マネジメント株式会社
公開番号：特開 2020-132435
出願日：2019 年 2 月 12 日
4. 名称：III 族窒化物基板
発明者：滝野淳一、隅智亮、岡山芳央、森勇介、吉村政志、今西正幸、北本啓
出願人：パナソニック株式会社
公開番号：特開 2021-50107
出願日：2021 年 4 月 1 日

