

Naフラックス法で成長した自立GaN基板の構造的・電氣的評価

守山実希^{*1}, 久米川尚平^{*2}, 薬師康英^{*3}, 佐藤峻之^{*4},
山崎史郎^{*5}, 永井誠二^{*6}

Structural and Electrical Characterization of Free-standing GaN Substrates Grown by Sodium Flux Method

Miki Moriyama^{*1}, Shohei Kumegawa^{*2}, Yasuhide Yakushi^{*3}, Takayuki Sato^{*4},
Shiro Yamasaki^{*5}, Seiji Nagai^{*6}

要旨

ナトリウム (Na) フラックス法を用いて成長した2インチ窒化ガリウム (GaN) 基板について、構造的・電氣的評価を行った。マクロステップ形成や異常結晶成長に起因すると考えられるマクロ欠陥にNaインクルージョンが観察された。マクロ欠陥と基板の電氣的特性の関係を調べるため、GaN基板表面に直接形成したショットキーバリアダイオード (SBD) の特性を評価した。SBDの逆方向耐圧は基板に含まれるマクロ欠陥に強く影響されることが示された。最も高い逆方向耐圧が得られたダイオードの特性は、理論予想と良く一致した。

Abstract

Structural and electrical properties of 2inch free-standing GaN substrates grown by sodium (Na) flux method have been evaluated. Two types of macroscopic defects with Na inclusions, which could be due to macrostep formation and abnormal crystal growth, were observed. To understand effects of the defects on electrical properties of the substrate, characteristics of Schottky barrier diodes (SBD) directly fabricated on the substrate surface were investigated. It was observed that breakdown voltages of the SBD were strongly influenced by the existence of the macroscopic defects in the substrates. A diode with the highest breakdown voltage has ideal characteristics, which correspond well to the theoretical predictions.

*1 研究開発部 上席技師

*2 研究開発部

*3 研究開発部

*4 研究開発部

*5 研究開発部

*6 研究開発部 主担当員

1. はじめに

1-1. 窒化ガリウム基板の現状

窒化ガリウム (GaN) に代表される III 族窒化物半導体を利用した半導体デバイスは、異種材料であるサファイア基板上への「ヘテロエピタキシャル成長技術」が確立されて以来、目覚ましい進歩を遂げてきた¹⁾。ヘテロエピ成長技術開発のモチベーションは、「GaN 基板の不在」という技術的障壁の克服であった。もしも GaN 基板が早くに実現されていれば、ヘテロエピ技術への挑戦は不要となり、青色 LED の実用化はより早まっただろう。しかし、それと引き換えに低温堆積緩衝層を始めとする貴重な技術・知見が失われていたとすれば、その損失は計り知れない。我々は GaN がバルク結晶成長し難い物性（融液化に数万気圧が必要ななど）を持っていることに感謝しなければならない。

GaN 基板が実用化されて約十年が経過した今日では、もはやバルク成長の困難さを有り難がってはいられない状況になっている。最近では縦型パワーデバイスの高性能化でも注目されているように²⁾、デバイス性能の向上という観点から高品質 GaN 基板への期待は大きい。基板の製造技術は着実に進歩し、サファイア上エピ層の数百分の一以下という低転位密度の 2 インチ GaN 基板が入手可能になっている。本来であれば、青色 LED を筆頭に GaN 基板上デバイスへの移行が進んで良いはずだが、実用化の動きは鈍く、青色 LED でも一部の特殊用途を除いて GaN 基板の適用は進んでいない。その原因の大半は品質の問題ではなく、サファイア基板の 10 倍～100 倍という価格にある。青色 LED においては、基板の価格差をデバイス性能で取り返すことが不可能なほど、サファイア基板上 LED の高出力化と低価格化が進んでいる。GaN 基板でなければ実現不可能で代替の利かないデバイス（高出力青色レーザーダイオードなど）を除けば、基板のコストを劇的に下げない限り、実用デバイスへの GaN 基板適用を進めることは非常に難しい状況にある。

1-2. Na フラックス法への期待

GaN 基板上デバイス開発において、現時点での基板コストが問題なのは言うまでもないが、中・長期的な低コスト化への見通しが提示されておらず、低コスト基板を想定したデバイス開発のロードマップを描きづらいことも、製品開発の現場で

は切実な問題である。これまでの主流である気相法による基板製造のコスト低減には限界が見え始めていることから、新規 GaN 成長技術による飛躍的な低コスト化への道筋を示す必要がある。

豊田合成では、次世代の III 族窒化物半導体デバイス実用化に向けた新規の GaN 基板製造技術として、「フラックス法」に着目している。ナトリウム (Na) をフラックスとして利用すると、GaN の液相成長に必要な圧力を、数万気圧から数十気圧へと大幅に低減できる³⁾。液相成長が実現できれば、従来の気相成長では成し得なかった高品質化・低コスト化の可能性が見えてくる。豊田合成は、2004 年から経済産業省/NEDO 主管の国家プロジェクトに参加し、大阪大学に設置された実験炉を用いて非極性面成長等の先端技術開発に取り組んできた。そこで得られた知見を生かし、2009 年からは独自に設計した小型高温高圧炉を用い、社内での成長実験を開始した。以来、国家プロジェクトでの先端的テーマと並行して、社内では Na フラックス法による量産実現を主眼とした技術開発に取り組んでいる。

1-3. Na フラックス法の課題

Na フラックス法は、GaN 基板の製造に利用できる様々な特徴を持つことが報告されており、要求される高い品質を実現し得るポテンシャルを持っている³⁾。しかし、量産半導体デバイス用基板は勿論、大型結晶の大量生産の実績がなく、実用化に対しては課題が多い。Na フラックス法をデバイス開発の立場から見た場合、実用化への最大の懸念は「Na による基板汚染」である。III 族窒化物半導体デバイスに対する Na の影響は明確にされていないが、Si デバイスプロセスにおいて Na の混入は禁忌とされ、徹底して排除すべき元素の一つとして知られている。その Na の高温溶液中で成長した結晶を半導体基板に使うとなれば、懸念を持って然るべきであろう。

Na フラックス法で成長した GaN（以下、NFx-GaN と略記する）に、Na インクルージョン*が存在するとの記述は多くの文献に記されている。しかし、二次イオン質量分析 (SIMS) による分析結果が検出限界以下であったとの報告⁴⁾以外に、インクルージョンを始めとする Na 汚染の詳細を記した

*一般に「インクルージョン」は、金属以外の成分も含めた結晶中の包含物・異物を指す

技術文献はほとんど無く、Na汚染がどのように問題となるのか、どこまで低減可能なのかは不明である。先に述べた懸念を払拭するには、NFx-GaNにおけるNa汚染の可能性について実験的に検証し、技術的裏付けのある対策によって安全性が実証されなければならない。

1-4. 目的

本報告では、豊田合成で開発中のNFx-GaN基板を用いて、Na由来の欠陥や、それらが引き起こす問題を調査した結果について述べる。Na汚染の形態には、以下の四つが想定される。

- 1) 結晶内のインクルージョン
- 2) 結晶格子中への固溶成分
- 3) 転位等の欠陥への偏析・析出
- 4) 基板表面の汚染

これら全ての汚染形態についての詳細な議論は本稿の域を超える。そこで本報告では、1)に挙げたインクルージョンとしてのNaと、それに付随して形成される組織・微細構造に対する評価結果について述べる(3-1節)。他の汚染形態と比べ、インクルージョンはNaの汚染量が圧倒的に多く、Na特有の問題が顕在化しやすいと予想される。次に、デバイス開発への適用という観点から、インクルージョンを含むNFx-GaN基板の問題を検証することを目的として、基板に直接形成されたショットキーバリアダイオード(SBD)の特性評価(3-2節)、およびMOCVDによるGaN成長を試みた結果(3-3節)について述べる。以上の結果から、NFx-GaN基板開発の指針を得ることが、本報告の主目的である。

第4章では、豊田合成における最近のNFx-GaN基板開発およびデバイス検討の成果について簡単に紹介し、今後の展望を述べる。

2. 方法

2-1. Naフラックス法による結晶成長

成長炉には、豊田合成が所有する回転攪拌機構付き小型高温高圧炉を用いた。アルミナ坩堝内に、原料となるGa、フラックスであるNa、種結晶、および自発核生成の抑制効果などが報告されている炭素⁹⁾を収納した後、炉内に搬送した。これらの作業は全てAr雰囲気グローブボックス中で実施された。種結晶には、気相法で成長した2インチ

GaN結晶を使用した。成長条件は、Naフラックス法としては標準的な750℃~900℃、30~50気圧という温度、窒素圧力範囲とした。40時間~60時間の加熱処理後、100℃以下になるまで炉内で除冷した後、坩堝を炉外へ取り出した。エタノールを用いてNaを除去する等の工程を経て、as grown結晶を取り出した。成長厚さは最低でも約0.6mmとした。機械加工により表裏面を平坦化加工し、NFx-GaN結晶のみから成る厚さ約0.35mmの自立基板を作製した。加工の最終仕上げには化学的機械研磨(CMP)を用いた。

2-2. 結晶評価

種々の光学的観察法、X線回折(XRD)、カソードルミネッセンス(CL)、SIMSを用いてGaN結晶の構造的評価を実施した。光学的観察法は、低倍率のマクロ的観察と、光学顕微鏡による高倍率での観察に大別される。前者はデジタルカメラを用いた2インチ結晶全面の撮影であり、自然光下での外観撮影、基板の下側に設置された光源を利用した透過像撮影、および紫外線照射によるルミネッセンス像撮影を用いた。顕微鏡観察には、一般的な明視野・暗視野観察、蛍光顕微鏡観察などを用いた。XRD測定には、入射X線側にGe(220)4結晶、受光側にGe(220)アナライザ結晶を用いた。入射X線の照射幅は約0.25mmで一定であるが、長手方向(光軸と平行な方向)の幅は0.02mmから2mmのスリットを用いて調整した。

GaN結晶の電氣的特性評価には、ホール効果測定(van der Pauw法)とSBDの電気特性評価を用いた。SBDの評価方法は3-2節において説明する。

3. 結果および考察

3-1. 構造的評価

3-1-1. 光学的マクロ観察

開発初期の2インチas grown結晶の一例を図-1(a)に示す。冷却時に表面に形成される再成長層により、白濁と着色が生じている⁴⁾。しかし、異常成長による欠損や突起はなく、クラックも見られない。再成長層と種結晶が除去された研磨後の結晶を図-1(b)に示す。透過性は良好であるが、1mm径以下の黒点が全面に分散していた。通常の観察法では黒点の検出が難しいため、透過観察像(図-1(c))に画像処理

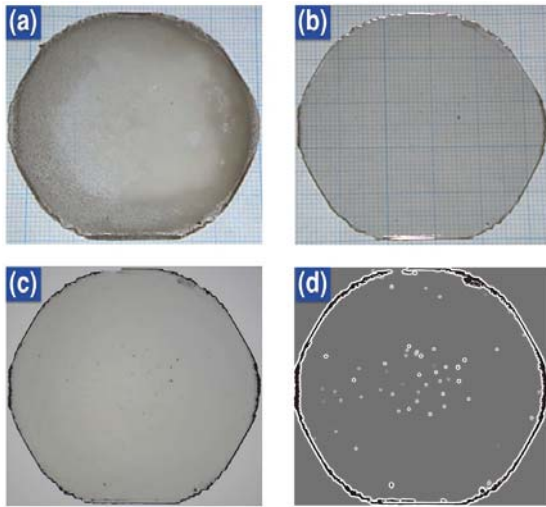


図-1
開発初期の2インチNFX-GaN結晶の光学的マ
クロ観察結果：(a) as grown結晶，(b) 研磨
後結晶，(c) 研磨後結晶の透過像，(d)
図-1(c)の画像処理像

を施し、黒点の分布を可視化した(図-1(d))。黒点は中央部に集中する傾向はあるが、面内に広く分散していた。可視光によるマクロ観察では、黒点以外の組織の検出は困難であったが、紫外光を照射すると黄色の発光を伴う鱗状組織が広範囲に観察された(図-2(a))。多い場合、鱗状組織は、2インチ面内の約40%の領域で観察された。

3-1-2. 光学顕微鏡による観察

光学顕微鏡を用いて鱗状組織を詳細に観察した。図-2(b)は、結晶内部にフォーカスを合わせて撮影された暗視野像である。特定の方向に並んだ直線状の界面(ファセット面)が形成されていることがわかる。断面観察により、ファセット面は表面に対して30度~40度の角度で傾斜していることがわかった。図-2(b)には金属光沢を持つ帯状組織が所々に観察される(同図の白枠内に例示)。これを高倍率で観察すると、帯状組織の内部には数 μm 径の微細粒が層状に配列している様子が見られる(図-2(c))。個々の微細粒は、Na-Ga原料が界面に取り残されて生じた金属包含物と考えられる。本報告では、個々の微細粒を金属包含物と呼び、金属包含物を含むマクロな組織や構造欠陥をインクルージョンと呼んで区別する^{*}。図-2に見られた「帯状インクルージョン」の形成量は、場所によって大きく異なる

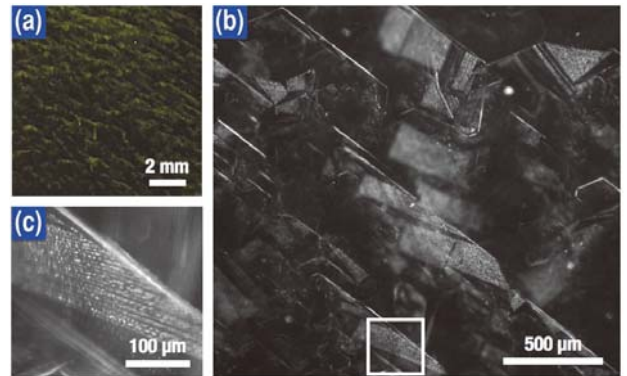


図-2
(a) 紫外光が照射されたNFX-GaNに見られる
鱗状組織，(b) 鱗状組織の暗視野光学顕微鏡
像，(c) 図-2(b)中に示した白枠領域の高
倍率観察像

っており、インクルージョンを一切含まないファセット面形成領域も観察された。ファセット面形成領域は紫外光励起による黄色発光が観察されたことから、この領域ではNa以外の不純物元素の取り込み量が増加している可能性がある。これらの組織はマクロステップの形成によって生じると考えられる。

図-1に見られた黒点を蛍光顕微鏡で観察すると、多角形の外形を持つ異常成長粒と呼ぶべき組織が観察された(図-3)。粒状組織の内部および母相との界面には、図-2に見られた金属包含物と酷似した微小粒が観察される。こうした「粒状インクルージョン」の大きさや形状は多岐にわたり、複数の形成メカニズム、原因の存在が示唆される。顕微鏡観察を用いることにより、マクロ観察では識別困難な微小な粒状インクルージョンも多数観察されたが、その内部の金属包含物は僅かであった。粒状インクルージョンのサイズが大きいくほど、内部に存在する金属包含物の総量が多くなる傾向が認められた。

^{*}このような区別の仕方は一般的ではなく、本報告独自のものであるので注意されたい

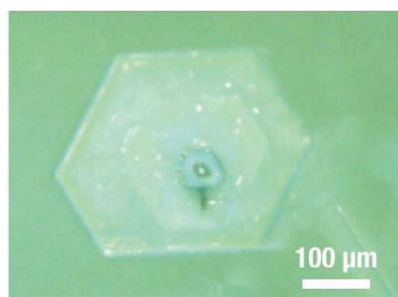


図-3 異常成長粒組織の蛍光顕微鏡像

3-1-3. XRDによる微細構造評価

前項の評価で鱗状組織が観察された領域Aと、鱗状組織が観察されなかった領域Bにおいて、XRDによる微細構造評価を行った。どちらの領域においても、入射X線側のスリットサイズを広げるほど半値幅 (FWHM) が増大し、スリットサイズ 0.5 mm以上では複数に分離した回折ピークが得られやすくなった。領域Aで測定されたGaN(002) ω スキャン回折プロファイルを図-4に示す (スリットサイズ: 2 mm)。プロファイルには少なくとも8個のピークが見られ、X線照射範囲内における複数の微細結晶 (ドメイン) の存在が示唆される。分離した回折ピークの数とプロファイル全体の幅には、領域A > 領域Bとなる傾向が見られた。これは図-2に示したファセット組織が反映された結果と理解できる。同様のピーク分離は市販GaN基板でも観察されることから、ドメイン形成の主原因は、ヘテロエピ成長で作製された結晶品質の低い種結晶を利用していることにある (結晶核同士の方が厳密には揃っていない) と考えられる。

領域Bにおいてスリットサイズ0.05 mmで測定された一連のGaN(004) ω スキャン結果を図-5 (a)に示す。同図は測定領域を光軸方向に0.4 mmずつ

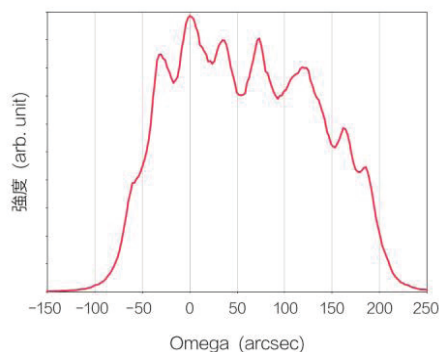


図-4 領域Aにおいてスリットサイズ2 mmで測定した(002) ω スキャン回折プロファイル

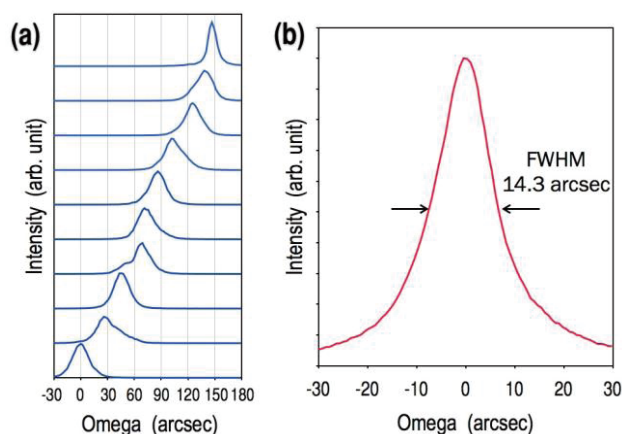


図-5 領域Bで測定された ω スキャン回折プロファイル: (a) 光軸方向に0.4 mm間隔で位置をずらして測定された(004) ω スキャン結果, (b) 最も狭い半値幅が得られた領域における(002) ω スキャン結果

移動させながら測定された回折プロファイルである。移動に伴うピーク位置のシフトは、基板の形状等に起因した格子面の反りによる。シフト量から算出された曲率半径は約5 mとなった。個々の回折プロファイルの形状は一定ではなく、半値幅も異なっていることがわかる。図-5 (a)の測定では半値幅は12秒から30秒の範囲にあり、平均では約25秒となった。マクロ欠陥の少ない領域Bにおいても微細なドメインが形成されており、転位等の欠陥密度が数百 μm 周期で変化していることを示している。同図で最も半値幅の狭いプロファイルが得られた領域において、スリットサイズ0.1 mmを使用して測定されたGaN(002) ω スキャン結果を図-5 (b)に示す。計算で求めたX線照射面積は0.67 mm \times 0.25 mmであり、半値幅は約14秒となった。これは気相法で成長された通常の自立GaN結晶の半値幅30~40秒に比べ非常に狭く、スリットサイズ0.1 mm \times 0.1 mmで測定されたアモルファスGa_{0.99}Nの報告値16秒⁶⁾をも凌ぐ値である。

領域Aにおいても分離ピークの間隔は数十秒であり、結晶粒界と呼べるほどの明確な界面ではない。通常、この程度の方位差であれば面欠陥としてのデバイス特性に対する界面の影響は非常に小さいが、NFx-GaNにおいては界面に金属包含物が存在する場合があります。他の成長法とは異なる性質が発現する可能性は否定できない。

表－1 SIMS測定結果

元素	平均濃度 (cm ⁻³)	定量下限 (cm ⁻³)
Na	5E+14	3E+14
Mg	1E+15	2E+14
Si	< D.L.	5E+14
O	4E+16	1E+16
C	2E+16	1E+16

3-1-4. カソードルミネッセンスによる貫通転位密度評価

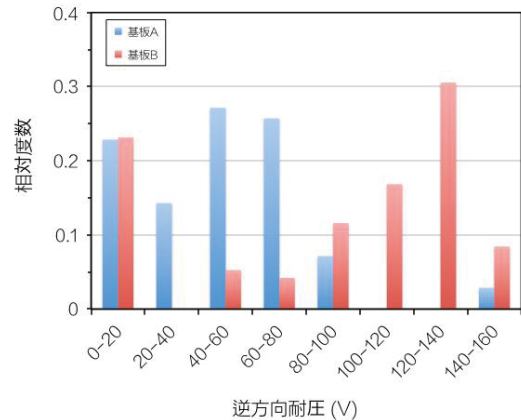
貫通転位密度を評価するため、カソードルミネッセンス (CL) 像のダークスポット密度 (DSD) を $50 \mu\text{m}$ の領域ごとに測定した。DSDは測定場所によって大きく異なり、約 $1\text{E}+5 \text{ cm}^{-2}$ から $7\text{E}+6 \text{ cm}^{-2}$ の値が得られた (平均すると 10^6 cm^{-2} 前半程度)。これらは別途実施したエッチピット密度の測定結果と良く一致した。

3-1-5. SIMSによる不純物評価

研磨後の領域BにおけるSIMS分析結果を表-1に示す。Naの濃度は森らの報告値⁴⁾に比べて僅かに高い値となった。CL評価結果によると、本評価に供したNFx-GaNの転位密度は、森らのサンプルの10倍~100倍多い可能性があり、転位への元素偏析がSIMSの分析結果に影響した可能性がある。転位へのNa偏析の有無およびそのデバイス性能への影響については、長期的には重要な課題になり得るものの、今回の検出量はインクルージョンに比べれば極微量であり、現状では無視できるレベルと考えてよいだろう。

3-2. 電氣的評価

ホール効果測定によりNFx-GaNの電気特性を評価したところ、キャリア濃度 $5\text{E}+16 \text{ cm}^{-3}$ のn型半導体であり、SBDの耐圧評価が可能な範囲であることがわかった。そこで、3-1節で評価したNFx-GaNから二種類の評価用小片基板を切り出し、SBD特性を比較した。基板A (約7 mm角) はマクロ欠陥が多い領域Aから採取し、基板B (約10 mm角) はマクロ欠陥がほとんどない領域Bから採取した。どちらの基板にもエピ層は成長せず、メタルマスクを利用して真空蒸着法で直径約 $200 \mu\text{m}$ のNi電極を基板表面に直接形成した。基板裏面に形成した電極と表面の電極間でI-V測定およびC-V測定



図－6 逆方向耐圧の相対度数分布

を行った。逆方向I-V測定において電流密度が 1 mA cm^{-2} 以上になる電圧を逆方向耐圧とした。

3-2-1. SBDの逆方向耐圧の分布

評価用基板AおよびB上に形成した全電極の逆方向耐圧のヒストグラム (相対度数分布) を図-6に示す。基板Bの耐圧は120 Vから140 V付近をピークとして高電圧側に分布しているが、基板Aは40 Vから80 V付近をピークとして低電圧側に分布しており、両者の分布は大きく異なっている。基板による耐圧分布の差は、基板品質の差に起因すると考えられ、マクロステップ界面や大量のインクルージョンは、デバイス特性に大きな影響を及ぼすことが示唆される。本測定における最大耐圧となる140 V強の分布は、基板Bでも10%弱であり、マクロ欠陥が少ないにも関わらず歩留まりは非常に悪かった。

耐圧20V以下の相対度数はどちらの基板でも2割程度であった。これらの電極では、数Vの電圧印加で 1 mA cm^{-2} を超える電流が流れるほどの激しいリークが生じていた。その原因は二つの基板で共通しており、前述の耐圧分布の違いを生み出す原因とは異なるものであると推定される。

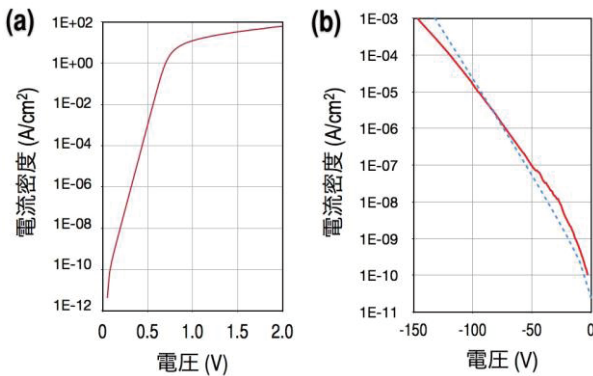


図-7

最も逆方向耐圧が高かった電極におけるI-V曲線：(a) 順方向，(b) 逆方向（青点線は理論計算値）

3-2-2. 高耐圧電極における電気特性と理論計算との比較

基板Bにおいて逆方向耐圧が140 V以上を示した電極の順方向I-V特性を図-7 (a)に示す。I-V曲線から算出した理想係数は1.02，バリア高さ $\Phi_{B,IV}$ は1.05 eVとなった。同電極のC-V測定結果から評価したドナー濃度は $3.8\sim 4.0E+16\text{ cm}^{-3}$ であり，ホール効果測定値に近い値となった。1/C²-Vプロットから拡散電位 V_{Diff} およびバリア高さ $\Phi_{B,CV}$ を見積もった結果， $V_{\text{Diff}}=0.96\text{ V}$ ， $\Phi_{B,CV}=1.07\text{ eV}$ となった。Schottky-Mottモデルによる金属/n型半導体界面のバリア高さ $q\Phi_B=q\Phi_M-\chi_S$ をNi/GaN界面について計算すると， $\Phi_B=1.04\text{ eV}$ であり，測定結果から得られたバリア高さと良く一致した（Niの仕事関数 $\Phi_M=5.15\text{ V}$ ，GaNの電子親和力 $\chi_S=4.11\text{ eV}$ を用いた）。

これらの値を用いて逆方向I-V曲線を計算し，測定結果と比較した（図-7 (b)）。熱電子放出（TFE）モデルによるHVPE-GaN上SBD特性の解析法を用いて計算した結果⁷⁾（電子の有効質量 $m_n=0.22m_0$ ，比誘電率 $\epsilon_S=9.5$ とした）は，逆方向耐圧が140 V以上になった電極の逆方向I-V曲線と比較的良好一致を示した。

図-5に示したように，マクロ欠陥が含まれない領域Bでも数百 μm 程度のエリアごとにドメインが存在し，回折プロファイルの半値幅も場所により異なっていた。今回のSBDの電極サイズはこれらのドメインと同程度であり，電極が結晶品質の高いドメイン上に形成された場合のみ，ほぼ理想的なデバイス特性が得られたと仮定すれば，領域Bで良好な回折プロファイルが得られる確率から，

図-6の分布の原因を説明することができる。すなわち，NFx-GaN上デバイス特性の歩留まり改善には，基板面内の ω スキャン回折プロファイル（≡結晶品質）の均一性向上およびドメインサイズの拡大が指針となる。

これ以外の歩留まり低下原因として，ドメインごとの不純物濃度の違い，微小な粒状インクルージョンや転位以外の格子欠陥の可能性もあり，研磨ダメージや表面汚染の影響も無視できない。特に今回はエピ層を成膜せずに電極を基板上に直接形成したため，研磨ダメージ等の影響が強く現れた可能性があり，耐圧20 V以下のリーク原因である疑いがある。デバイス特性と個々の欠陥との関係については，より詳細な調査・検証が必要である。

3-3. インクルージョンを含む基板の高温プロセス適応性の検証

前節では，NFx-GaN上に直接電極を形成したが，通常のデバイスはMOCVD装置などを用いた基板上へのエピ成長が不可欠である。高温プロセスにおけるNa汚染の問題を明らかにするため，インクルージョンを大量に含むNFx-GaN上にMOCVD法で3 μm 厚のn-GaN層を成長した。図-8 (a)に示す成長前の基板には，点線で囲った領域に層状インクルージョンが集中して存在している。この基板の上に約1000 $^{\circ}\text{C}$ でn-GaNを成長すると，インクルージョン領域に集中して着色のある多角形の異常組織が多数観察された（図-8 (b)）。これらは，結晶内部の金属包含物（主にNa）が加熱により気化し，内圧上昇によって基板が破壊された痕跡と考えられる。多角形組織の輪郭はクラックになっていた。破壊痕は基板裏面にも観察された。これ

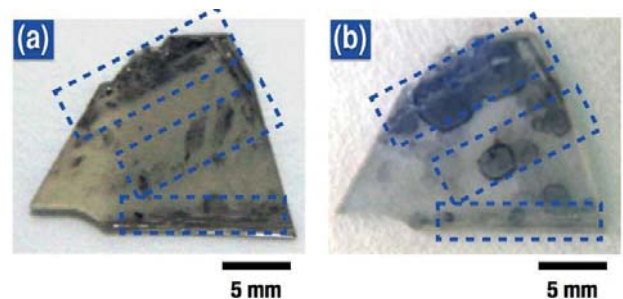


図-8

インクルージョンを大量に含むNFx-GaN結晶片上へのエピ成長試験例：(a) エピ成長前の研磨済み結晶片（画像処理によりコントラストを強調），(b) MOCVDによるGaNEピ成長後の結晶片

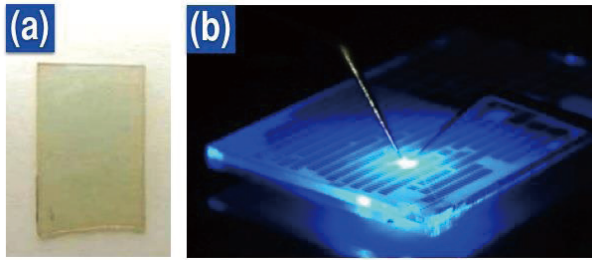


図-9
インクルージョンフリーのNFx-GaN基板を用いた青色LED試作例：(a) MOCVDによるLEDデバイス構造成長後の基板，(b) 電極形成後，素子を発光させている様子

らの破壊が生じると，微量ではあるがNaが放出され，エピ膜やMOCVDチャンバー内の汚染が懸念される．このレベルの汚染を起こし得る基板では，検討に使用できる装置が著しく制限される．こうした観点から，豊田合成ではインクルージョンフリーを保証できるレベルの品質改善を最優先の開発課題として，Naフラックス成長技術開発を行ってきた．図-8の熱処理実験から，高温で破裂に至るインクルージョンの種類を特定し，発生メカニズムの理解に基づく本質的な解決手法の確立に取り組んできた．図-9はNFx-GaN基板にMOCVDで多重量子井戸構造を含む青色LEDデバイス構造を作製し，素子形成，特性評価まで実施した例である．エピ後の基板に破裂痕などは無い（図-9(a)）．素子の軸上光度の面内バラツキも少なく，良好なLED特性が得られている．

本節の実験は極端な例ではあるが，NFx-GaN基板に含まれるNaが様々な不具合の原因となる可能性の一つを示すものである．たとえ微量なNaでも，場合によっては実用化を阻害する致命傷となる危険性があることを忘れてはならない．どの程度の汚染レベルまで許容されるのかにより難易度は左右されるが，本報告で示したインクルージョンに関して言えば，形成メカニズムを正しく理解した上で対処すれば，不具合の発生確率を実用可能なレベルに低減することは，決して不可能ではない．現在では，社内のNFx-GaN基板上デバイス検討において，図-8のような致命的な不具合は，一切起きていないことを強調しておきたい．

4. 最近の成果と今後の展望

本章では，豊田合成におけるNFx-GaN基板開発の最近の取り組みについて，簡単に紹介する．

小型高温高圧炉の改良条件で成長された2インチ結晶を図-10に示す．図-1(d)と同様の画像処理による粒状インクルージョンの評価結果は，面内に4個であった．小型炉で得られた様々な知見やノウハウを大型炉に適用することにより，2インチ結晶の多数枚同時成長が実現された．図-11に示した9枚の基板は，多数枚同時成長されたNFx-GaN結晶であり，結晶成長から研磨，ベベリング，洗浄工程までを，全て社内の研究開発工程で実施した例である．現在は2インチ結晶の14枚同時成長が可能な環境が整備されており，as grown結晶におけるクラック，異常成長，雑晶による不良は，ほぼ解決されている．豊田合成に設置されている大型炉は，2インチ結晶約100枚を収納可能な大きさであり，将来的にはさらなる生産性の向上が見込める．



図-10
小型高温高圧炉で成長された厚さ0.35 mmのノンドープ2インチNFx-GaN結晶（研磨後）



図-11
大型高温高圧炉で多数枚同時成長した結晶に対して，研磨・ベベリングから洗浄までを社内の開発工程で実施し，作製されたGeドープ2インチNFx-GaN自立基板



図-12

大型高温高圧炉で6インチサファイア基板上に成長された厚さ0.6 mmのNFx-GaN結晶 (as grownのため表面再成長層による着色が見られる)

大型炉では、大口径化技術も検討されている。図-12は6インチサファイア基板上へ成長されたクラックフリーのNFx-GaN結晶 (as grown) である。着色は図-1 (a) で説明した表面再成長層によるものである。GaN層の厚さは約0.6 mmであり、熱歪みによってサファイア基板ごと大きく反っているが、割れはもちろんクラックも発生していない。これは、NFx-GaN中に微小クラックやインクルージョンのような機械的強度の弱い部分が少ないことを示している。現在は、この結晶をサファイア基板から剥離/研磨し、大口径の自立GaN基板を製造する技術の開発が進められている。

デバイス用基板に要求される低抵抗化については、ゲルマニウム (Ge) ドーピングにより市販GaN基板と同等の抵抗率が得られている。低抵抗NFx-GaN上にエピ成長されたドナー濃度約 $1E+16 \text{ cm}^{-3}$ のGaN層上で、市販GaN基板上と同等のSBDデバイス特性が得られているなど、2インチ基板の品質は、第3章に述べた開発初期の基板に比べて飛躍的に改善されている。

5. おわりに

本報告では、主にNaに着目してNFx-GaN結晶における構造的・電氣的特徴とデバイス成長時の問題について述べた。開発段階のNFx-GaNにおいては、Na由来の組織・欠陥が多く観察され、インクルージョンとしてのNa汚染が顕著であった。これらのマクロ欠陥を大量に含む基板では、基板上に直接形成したSBDの特性が著しく低下したが、

マクロ欠陥を含まない領域では、理論予想に近いSBD特性が得られ、X線回折測定の結果を考慮すると、局所的には極めて高い結晶品質が実現されていることが明らかとなった。インクルージョンを含む結晶は、高温プロセス中に基板の破裂を伴う致命的な問題を生じさせた。以上の結果から、Naインクルージョンの発生につながる欠陥・組織形成と、ドメイン形成による結晶品質の不均一性の二つを低減することが、NFx-GaN基板上デバイス開発の最優先課題にすべきであるという指針を得た。

社内製NFx-GaNの品質が向上していると言っても、現状の2インチ面内の結晶品質の均一性は市販基板には及ばない。実用化には、面内の品質バラツキの本質的な改善手法を確立し、図-5に示したような理想的な結晶品質が広範囲で得られる大口径NFx-GaN基板を実現しなければならない。それまでに解決すべき問題は山積しているが、Naフラックス法のGaN成長メカニズムに対する理解は、急速に進んでいる。一日も早く低コストGaN基板実用化の可能性を具体的に提示できるよう、基板開発とデバイス開発の両面から研究開発に邁進していく所存である。

なお、4章の成果の一部は、NEDOプロジェクト「次世代照明等の実現に向けた窒化物半導体等基盤技術開発 (次世代高効率・高品質照明の基盤技術開発)」による研究委託を受けて実施された。

参考文献

- 1) 天野浩, 赤崎勇, 応用物理 第68巻, 第7号 (1999) p768
- 2) T. Oka et al., Appl. Phys. Express, 7 (2014) p021002
- 3) 森勇介, 豊田合成技報 Vol.50, No.1 (2008) p2
- 4) 森勇介, 機能材料, Vol.32, No.7 (2012) p10
- 5) 森勇介ら, 「次世代パワー半導体」 p99
- 6) D. Ehrentraut et al., Technology of Gallium Nitride Crystal Growth, Springer (2010) p146
- 7) J. Suda et al., Appl. Phys. Express, 3 (2010) p101003

著 者



守山実希



久米川尚平



薬師康英



佐藤峻之



山崎史郎



永井誠二