

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14138

研究課題名（和文）Naフラックス法を用いた無欠陥GaN結晶大口径化技術の研究開発

研究課題名（英文）Enlargement of defect-free GaN crystals by the Na-flux method

研究代表者

今西 正幸（Imanishi, Masayuki）

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：00795487

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：省エネルギー特性に優れたGaN系デバイスの信頼性を向上し、実用化するためにはGaN結晶の高品質化が必要である。本申請研究では、申請者らが最近見出した高品質GaN結晶成長技術を発展させ、更なる高純度化及び大口径化技術の確立に取り組んだ。これまで実現できなかった窒素濃度の高い薄液での持続成長を可能にし、高速成長を実現した。加えて、リチウム添加により結晶中酸素濃度を大幅に低減することに成功した。当該手法は将来の量産化プロセスにも十分適用可能な実用性の高い手法であると期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在GaN基板製造の主流となっているのはHVPE法であり、高純度かつ大口径のGaN結晶が得られているが、1cm角あたり10の6乗個程度の転位が残存してしまう。最も低転位化に成功している手法は、Naフラックス法同様の液相成長であるアモノサーマル法であり、1cm角あたり10の4乗個以下まで低転位化を実現しているが、不純物の低減が課題である。本研究において従来法では実現できなかった、1cm角あたり10の4乗個以下の低転位、高純度を全て同時に満たすことを可能にする手法を開発した。

研究成果の概要（英文）：In order to improve the reliability and practical use of GaN-based devices with excellent energy-saving characteristics, it is necessary to improve the quality of GaN crystals. In this application study, we developed the high-quality GaN crystal growth technology recently discovered by the applicants, and worked on the establishment of further high-purity and large-diameter technology. High-speed growth has been realized by enabling continuous growth in a thin liquid with a high nitrogen concentration, which had not been realized until now. In addition, we succeeded in significantly reducing the oxygen concentration in the crystal by adding lithium. This method can be expected to be a highly practical method that can be sufficiently applied to future mass production processes.

研究分野：結晶工学

キーワード：低転位 高純度化 ポイントシード 高速成長

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年低炭素社会実現のため、全ての電機設備・製品で発生する、電力の直流・交流変換時に於ける損失を低減することが強く求められている。電力変換には半導体を用いられるが、既存のシリコン半導体は性能的な限界に達しており、省エネルギー特性に優れた高効率半導体デバイスが必要となっている。現在、GaN系窒化物半導体は、理論的には半導体材料の中では最も省エネルギー特性に優れた光・電子特性を有しているものの、結晶品質が悪く、次長化に必要な信頼性の高いデバイスは得られていない。現在HVPE法と呼ばれる気相法でGaNウエハを作製する技術が実用化されており、6インチまでの大口径化に成功しているが、転位(結晶欠陥)密度が 10^6 cm^{-2} 台と品質の向上が課題である。近年アモノサーマル法では転位密度 10^4 cm^{-2} 以下までの低転位化に成功しているが、高不純物濃度($>10^{19} \text{ cm}^{-3}$)が原因でデバイス層において転位が増殖することに加え、口径も1inch程度とシリコンの様に大口径($>2 \text{ inch}$)無転位、高純度(不純物濃度 $<10^{18} \text{ cm}^{-3}$)のすべての要件を満たすGaN結晶成長技術は未だ確立されていない。無転位化を実現するためには、シリコンのネッキング技術と同様に1つの微小な種結晶からの横方向成長利用するのが最も有効な手段である。これまでもNaフラックス法を用いて当該手法にも取り組んでおり、無転位化に成功した。一方、図1(a)に示すように口径は5mm角程度であることに加え、酸素不純物が原因で黒色化が見られるなど、大口径化及び高純度化という課題を解決できずにいた。しかしながら、最近の研究で低液位フラックスの高窒素濃度領域にて成長させると結晶が高純度化(不純物濃度: $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)並びに透明化することを申請者が初めて見出した[図1(b)]。当該手法の問題は早期にGa原料が枯渇することであり、連続成長即ち大口径化ができないことであった。Ga原料を持続的に供給する機構を開発し、連続成長によりGaN結晶を大口径化することが残された課題である。

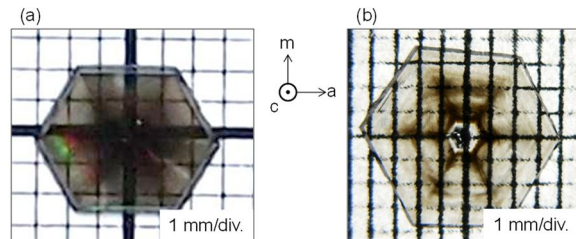


図 1(a)従来の結晶及び(b)低液位フラックスで成長させた結晶像

2. 研究の目的

本申請研究では無転位 GaN 結晶の高純度化及び大口径化基礎技術開発を行う。ポイントシードと呼ばれる微小な GaN 結晶を種結晶とし、横方向成長させることで無転位領域の拡大を目指す。最近開発した低液位フラックス成長では無転位、高純度化に成功したものの、原料が枯渇し、連続成長・大口径化が困難であった。そこで本申請研究ではセットアップを改良し、以下の2つの課題に取り組む。

(1) Ga原料が豊富な高液位フラックスにおいて窒素濃度の高い気液界面近傍で結晶成長させることで結晶を更に高純度化(酸素濃度 $<10^{18} \text{ cm}^{-3}$)する

(2) Ga原料を連続的に供給する機構を開発することで GaN 結晶の持続的成長(成長速度 $100 \mu\text{m/h}$ を維持)を実現し、大口径化の基礎技術を確立する

3. 研究の方法

初年度は、高純度化技術開発に加え、Ga供給機構といった連続成長機構の開発(a)に取り組んだ。申請時においては薄液領域に原料を供給する予定であったが、均一かつ十分な量のフラックスに一定間隔に結晶を浸漬し、原料を補充するという新たな仕組みを考案した。当該手法実現のため、昇降機構の開発を行った。高純度化(b)については酸素レス坩堝の探索、窒素溶解量の向上が必要であった。結晶中不純物である酸素は、坩堝として用いる酸化アルミニウムから溶け出していることが原因であり、酸素レス坩堝の探索が必要である。酸素レス坩堝としてはタンタルやタングステンといった金属坩堝の登用が適しているが、Na-Ga融液と反応しないことも必須法権である。初年度においては、タンタル及びタングステンがNa-Ga融液と反応しないかどうかについても検証を行った。窒素溶解量の向上に向けてはカルシウムやリチウムといった添加物の検討を行った。窒素溶解量の増減を確認するためには、その定量化技術の確立も必要である。初年度は電気抵抗測定を用いて窒素溶解量を測定する試みを行った(c)。

次年度は初年度に開発した機構を組み合わせた大型装置(図2に示す)の立ち上げを行った。結晶成長モニタリング・Ga供給機構を装置に実装し、1インチ口径のGaNウエハ作製を試みた(d)。初年度に開発した電気抵抗測定装置の改良も行った。

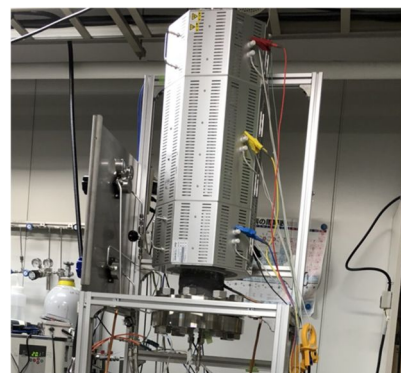


図 2 1インチ口径結晶成長炉

4. 研究成果

a. 原料連続供給機構開発

原料の連続供給機構として、結晶を薄液の状態保持し、かつ原料を補給するためのジグの開発を行った。ジグは円筒形状のアルミナ部材を加工して作製を行った。ジグ内のフラックスが多少の傾斜でも零れ落ちることが分かり、傾斜や振動を無くすためベアリングを設ける等の工夫を行った。結果、2 mm 程度の低液位で安定的に結晶成長を行う機構の作製に成功した。

b. 高純度化

b-1. 添加物による窒素溶解量の向上

GaN 結晶中において酸素不純物は窒素サイトに置換で存在していると報告されている。窒素欠陥を抑制することで、酸素不純物の混入を抑制できる可能性がある。本研究において、リチウム不純物の添加を試みたところ、図 3 に示すように結晶の黒色化が抑制され、透明な結晶を得ることに成功した。結晶の透明性と酸素濃度には相関があり、酸素濃度も減少していることが期待できる。そこで、二次イオン質量分析 (SIMS) 測定により結晶中の酸素不純物濃度を測定した。図 4 に酸素濃度の Li 添加濃度依存性を示している。Li 0.3mol% の添加により、酸素濃度が $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度まで減少していることが分かり、申請時に目的としていた酸素濃度低減に成功した。一方、リチウムの添加により、フラックス内に多結晶が発生することが新たな問題として生じた。多結晶の原因として、リチウムの添加により坩堝材であるアルミナに対するフラックスの濡れ性が向上し、メナスカ領域が増加したことが原因であると考えられる。そこで、次節において坩堝材料を検討した結果について報告する。

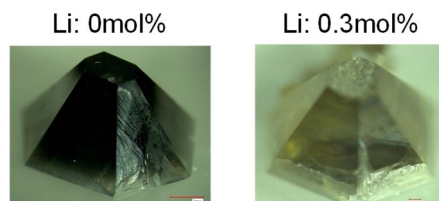


図 3 リチウム添加により透明化した GaN 結晶像

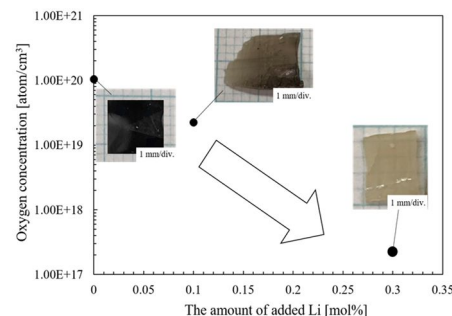


図 4 酸素濃度の Li 添加濃度依存性

b-2. 酸素レス坩堝の検討

多結晶が発生する要因について分析したところ、イットリア坩堝に対してフラックスが濡れやすいことが影響しており、坩堝の材質を変更することで低減できるのではないかと考えた。Na-Ga 融液と反応性が低く、高純度な材質は限られているが、比較的 Ga 金属と反応しづらく、高純度化も可能なタンタルを坩堝材として提案した。夕従来のアルミナ坩堝を用いて育成した結晶に比べ、透明性の極めて高い GaN 結晶を得ることに成功した。イットリア坩堝においても透明性の高い GaN 結晶は得られるが多結晶収率が高く、Ga 原料が多結晶によって消費されるために従来のポイントシード上結晶と同サイズの結晶を得ることが困難であった。標準の窒素圧力は 4.0 MPa であるが、より低圧の 3.0 MPa での成長も試みたが、多結晶を完全に抑制することは困難であった。今回のタンタル坩堝を使用した育成では、多結晶をほぼ 0 まで低減したことに加え、c 軸高さも 2.5 mm 程度と十分なサイズの結晶が得られていることが分かった。

c. 窒素溶解量測定技術開発

申請者はこれまでにまず成長速度を決める要因である窒素溶解量を定量化する手法の開発に取り組んだのに加え、溶解挙動を解析し窒素溶解量を飛躍的に向上させることができる条件を見出すことを目的としてきた。窒素溶解量の測定方法として Ga-Na 溶液の微小な電気抵抗値を測定できる 4 端子測定法を新たに提案した(図 5)。まず、窒素雰囲気及び不活性ガスであるアルゴン雰囲気において Ga-Na 溶液の電気抵抗を測定し、電気抵抗の変化が窒素の溶解によるものかを検証した。その関係の下に、溶液温度や添加物濃度といったパラメータと窒素溶解量の関係を調査し、最も窒素濃度を高める手法の調査を行った。

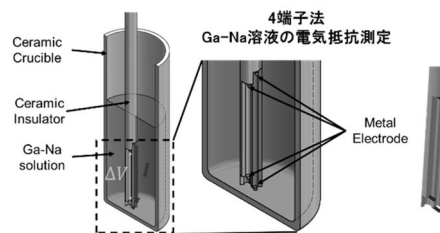


図 5 4 端子法による電気抵抗測定

不活性ガスであるアルゴン及び窒素ガス雰囲気下の Ga-Na 溶液の電気抵抗を測定した結果、Ga-Na 溶液に難溶なアルゴンの場合は抵抗値が徐々に飽和していくのに対し、窒素の場合には飽和せずに線形に増加していくことが明らかになった。申請者は、抵抗値の線形増加が、加圧に伴う Ga-Na 溶液中の窒素溶解量の増加を示している可能性を見出した。これを検証するために、抵抗が低い状態の溶液と高い状態の溶液で結晶成長を行った結果、抵抗の高い状態により成長速度の大きい結晶が得られ、電気抵抗により窒素溶解量を測定可能であることを実証した。

d. 高速成長・大口径化

薄液育成における液位や温度圧力条件を最適化した結果、145 $\mu\text{m}/\text{h}$ までの高速成長に成功した。当該成長条件を用い、結晶の大型化にも取り組んだ結果、図 6 に示すように径 1mm のポイントシードから径 20mm 以上の GaN ウエハを得ることに成功し、当初の目標を達成すること

に成功した。

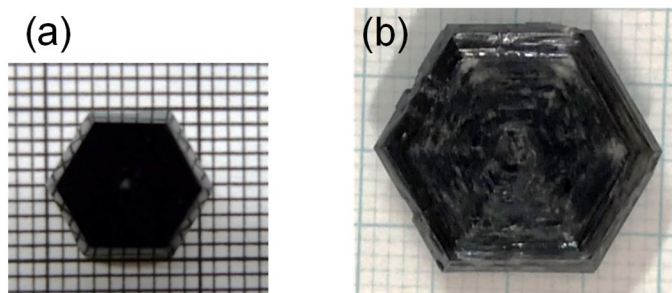


図 6 (a)従来の Na フラックス法及び(b)本研究で得られた GaN 結晶像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Ricksen Tandryo, 糸澤孝一, 村上航介, 北村智子, 山田拓海, 今西正幸, 吉村政志, 森勇介
2. 発表標題 Naフラックス法におけるGaN結晶成長速度とGa-Na融液電気抵抗の関係
3. 学会等名 第2回結晶工学 × ISYSE合同研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 糸澤 孝一, Ricksen Tandryo, 村上航介, 中村幸介, 今西正幸, 吉村政志, 森勇介
2. 発表標題 Naフラックス法における炭素添加のNa-Ga融液電気抵抗に与える影響
3. 学会等名 第2回結晶工学 × ISYSE合同研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ricksen Tandryo, 糸澤孝一, 村上航介, 山田拓海, 北村智子, 今西正幸, 吉村政志, 森勇介
2. 発表標題 Dynamic温度成長条件によるNaフラックス中の窒素高濃度化
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 糸澤 孝一, Ricksen Tandryo, 村上航介, 今西正幸, 吉村政志, 森勇介
2. 発表標題 Naフラックス法における電気抵抗測定を用いた結晶成長に伴う溶液状態変化のモニタリング
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----