

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18808

研究課題名（和文）HVPE法によるGaNのpn接合周期構造の高速成長とSJダイオードの作製

研究課題名（英文）High speed growth of pn junction by HVPE for fabrication of SJ diod

研究代表者

本田 善央（Honda, Yoshio）

名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

研究者番号：60362274

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、HVPEにおいてpn周期構造を作製すること、およびイオン注入技術を用いた横型pn接合の作製とそのプロセス確立を目指して研究を行った。pn周期構造においては、HVPE成長炉内のMgメモリ効果の改善を行い、急峻なpn界面の作製に成功した。さらに、p-GaN上にn-GaNを成長した場合、SIMSによりMg濃度を計測すると、測定限界以下まで減少することを明らかとした。この成果から周期構造の作製への可能性を示した。また横型pn構造では、整流性を確認するとともに電流通電時の発光を確認したことから、pn接合が作製可能であると考えられる。一方で非常に抵抗値は高く、コンタクト抵抗に課題を残している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

GaN成長では、通常pn接合を作製する際はp層をトップにする。これはMgの炉内メモリが強く、Mgを使用した後の膜にMgが入り込むため、デバイスが作製困難となるためである。また、HVPE法ではMgのドーピング自体がこれまで困難であった。本研究により、HVPE法によりMgの濃度制御を確立することに加え、メモリ効果を改善することで、理想的なpn周期構造を作製するための基礎的な技術を獲得した。これにより、HVPE法の高速な成長速度を利用可能となる。本成果はpn周期構造を用いた超高耐圧GaNパワーデバイスを作製するための基幹技術となりうる可能性を有しており、学術的、社会的に大きな意義を有する。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated the fabrication of pn-periodic structures by HVPE and the fabrication of horizontal pn junctions using ion implantation and the establishment of the process. Regarding to pn-periodic structures, the Mg memory effect in the HVPE growth reactor was improved and steep pn interfaces were successfully fabricated. Furthermore, in the case of n-GaN grown on p-GaN, the Mg concentration was measured by SIMS, and it was found to decrease Mg concentration to below the measurement limit. This result indicates the possibility of fabricating periodic structures. In the horizontal pn structure, we confirmed the rectifying property and the luminescence during current flow, which suggests that pn junctions can be fabricated. On the other hand, the resistance is very high, leaving the contact resistance as an issue.

研究分野：窒化物半導体結晶成長

キーワード：窒化物半導体 pn接合 HVPE法 Mgドーピング SJ構造

1. 研究開始当初の背景

HVPE 法では、その成長速度の速さを活かし GaN 基板作製に利用されてきた。我々は、GaN の HVPE による、“pn ドーピングの制御技術”と“pn 接合技術”の開拓を 2017 年より実施してきたが、この技術開発を 2020 年に成功させ、pn ダイオード構造を世界に先駆けて作製した。研究開発当初、GaN のエピタキシャル成長は MOVPE が基本であった。HVPE 法による pn 制御技術の開発により、エピ技術に高速成長を融合させることを可能とし、新規デバイス作製技術創生の道が拓けた。本成長手法は、GaN デバイスの実用化技術として注目されており、2021 年から文科省の新規プロジェクトをスタートさせた。他方、申請者は GaN ナノコラムを利用した SJ 構造の作製を 2016 年より行った。本手法は不純物取り込みの均一性に問題があり失敗に終わったが、GaN における SJ への挑戦の第一歩であった。また、続けて GaN の分極効果を用いた横型の SJ 構造を用いた超高耐圧素子の開発も行っており、SJ 構造の作製手法を模索し続けてきた。このような背景のもと、HVPE の成功により実用的な速度の pn 接合周期厚膜構造作製技術が拓けたことで、新規手法での SJ ダイオード作製技術の開拓を開始した。

2. 研究の目的

スーパージャンクション (SJ) は高耐圧半導体パワーデバイスにおける革命的構造である。pn 接合を周期的に横方向に並べるこの構造は、Si 製造技術の粋を集めた 3 次元デバイス作製技術の成せる業である。この構造を化合物半導体で作製すれば、Si を遥かに凌駕する究極の高耐圧デバイスが完成するはずであるが、加工技術の未熟さ故未だ実現していない。化合物半導体の中でも、GaN はハイパワー電子デバイス用材料の筆頭候補である。本材料では、内部の分極効果を利用した横型 SJ 構造が提案されており、高耐圧性能の一端が垣間見えている。しかしながら、この構造では分極を誘発するために、格子不整合系のヘテロ構造が必要であり、多数の積層構造の作製が困難である。そのため大電流化に難があり応用が限定されている。本研究は、これらの問題を新規結晶成長法の導入とプロセス技術の確立により解決し、GaN を用いた世界初の縦型 SJ 構造による超高耐圧ハイパワー SJ デバイスを目指すものである。

3. 研究の方法

図 1 に示すような GaN の pn 接合周期構造の作製を目的に、HVPE 成長に成長条件の最適化を行った。HVPE 装置では、III 族原料として GaCl、V 族原料として NH₃ を用いた。供給部に金属 Ga を設置し、HCl ガスを供給することで、GaCl ガスとして供給した。キャリアガスには N₂ を使い、Si、O₂ 濃度の低下を目的として少量の H₂ を供給した。Mg のメモリ効果の影響を除去するために、成長装置には n-GaN 成長部と p-GaN 成長部の 2 本のガス供給ノズルが装着されており、基板が成長中に自由に互いのノズルを行き来可能な構造とした。成長用基板としては GaN 基板、もしくは Sapphire/GaN テンプレート基板を利用した。基板を成長部に、金属 Ga を原料部にセットして、成長部の温度を 1050°C 程度、原料部温度を 850°C 程度に設定した。原料部から成長部までは最大 1m 程度の距離を有しているが、その間全区間を加熱するホットウォール形式の成長炉を用いた。この全区間加熱は、Mg メモリの低減効果もある。成長炉内は常圧とした。Si のドーピング原料としては、塩化シラン (SiH₃Cl)、Mg のドーピングには粒状の MgO を Ga と同じく原料部に配置し、HCl ガスの供給量により MgCl₂ として供給を行った。MgO に含まれる酸素は、成長中に膜内にはほぼ取り込まれないことは確認されている。得られた膜は SIMS で深さ方向の元素プロファイルを解析し、本手法の優位性の確認を行った。本構造のままでは、SJ として機能しないため、側面に n 層と p 層を形成する必要がある。本研究では、イオン注入により GaN 基板の断面に Mg と Si を打ち込み pn 接合の形成を実施した。また、p 型層を形成するための Mg のイオン注入は未踏の分野であり、より整合するためのプロセス技術の開拓として、結晶成長によりドーピングを行った GaN:Mg からの Mg の拡散現象による p 型層の作製を実施した。

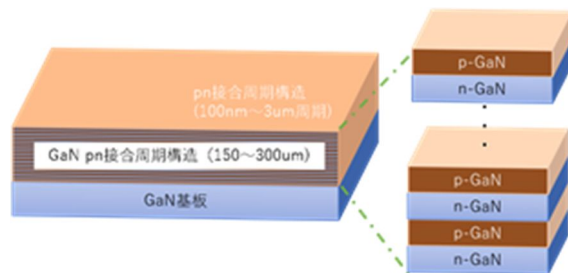


図 1 GaN pn 接合周期構造の模式図

4. 研究成果

(1) HVPE 法による pn 周期構造作製に関する研究

Mg は GaN 中で拡散しやすく、また炉内でメモリすることから、GaN:Mg を成長した後に、GaN 膜を成長すると、ノンドーピングにも関わらず、後から成長した GaN 膜に Mg がドーピングされてしまう。そのため、npn のように作製したときの上側の界面での Mg の制御がより重要となる。また、GaN 中の Mg の固溶限は $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度と知られている。固溶限以下の Mg は Ga サイトに入った Mg_{Ga} の形となり、比較的安定なサイトを作る。一方で、固溶限を超えた Mg

は格子間に入り Mg_i となり、不安定サイトのために容易に拡散をする。従って、Mg の原料を正確に制御して、Mg の拡散を制限する必要がある。そこで、初めに MgO に供給する HCl の供給量を変化することで Mg の濃度制御を行った。

図2に $MgCl_2$ の供給量に対する、固相中の Mg 濃度を示したものである。 $MgCl_2$ の供給量は熱力学計算から求めた分圧となっているが、供給 HCl 流量とほぼ比例している。深さ方向に、均一な Mg のドーピングが可能であり、供給量と固相に取り込まれる Mg の量には比例関係があった。600 まで上げた場合、 $MgCl_2$ の供給量は蒸気圧の低下とともに大きく低下する。固相中の Mg 量も $10^{17}cm^{-3}$ まで下げること成功しており、本実験により、Mg ドーピングは $10^{17}cm^{-3} \sim 10^{20}cm^{-3}$ まで制御することに成功した。現実的には原料部の温度を成長途中で変化することは困難であるため、希釈 HCl を用いるなど、温度変化を伴わない成長炉の設計が必要となる。ドーピングした膜に対して、電気的な特性を評価したところ、MOVPE 成長で得られた $GaN:Mg$ 膜とほぼ同じ特性が得られて、p 型伝導の実現が可能であることを示した。

ここまで Mg の制御が可能となり、次に Mg のドーピングにおけるその他の不純物の導入と、急峻性に関して評価を行った結果を示す。図3は UID- $GaN/p-GaN/UIN-GaN$ を作製したときの SIMS プロファイルである。Mg ドーピング量は $5 \times 10^{19}cm^{-3}$ 程度である。はじめに Mg 以外の元素プロファイルを見ると、Fe、Cr、Mn が検出されている。これらの元素は Mg をドーピングした p- GaN 層のみから検出されている。特に Fe に関しては、Mg に対して約 1 桁低い量が検出されていた。Mg と Fe の立ち上がりは極めて一致していることから、Fe が p- GaN 層成長時に Mg と同時に取り込まれたことが分かる。この原因は、現状明確には分かっていないが、 MgO 原料中に Fe が混入していることが一因であることを突き止めている。また、p- GaN 成長用ノズルにおいて Mg の先流しを実施すると Fe の混入が減少する結果が得られている。このことから、Fe が原料表面に偏析したものが成長初期に供給されることが想定される。偏析ではなく、 HCl を流す配管部材から供給される Fe が成長初期時に供給されている可能性もあるが、いずれにしても、これらの抑制には先流しが有効であることが明らかとなっているため、抑制は可能である。O に関しては、Mg の供給が過多であり、表面平坦性が乱れたことが混入の原因である。また、H に関しては、Mg と一緒に取り込まれることは、一般的に知られたことであり、成長手法を問わず、グローバルな結果が得られていることが分かった。

界面の急峻性に関して調査を行った。n- GaN / p- GaN の切り替えにおいては、図3に示した通り、急峻な立ち上がりを示した。一方で、p- GaN / n- GaN の切り替えでは表面方向に尾を引く形になっている。この様子に関して図3の表面付近の拡大図を図4に示す。また、参考のため、一般的な MOVPE で成長した p- GaN の表面方向への Mg の取り込まれ方に関するデータ[1]を示す。Mg の減少に関しては、一桁減少するのにおよそ 120 ~ 180 nm 必要であった。この状況は、MOVPE の参考文献と比較してもおおよそ同じ値である。成長中の拡散に起因するものの可能性があるが、表面方向では成長フロントに Ga 空孔 (V_{Ga}) が部分的に発生するため、この実験では、固溶限を超えてドーピングして存在する Mg_i が容易に成長フロントに拡散していつているものと推測される。この拡散は Mg の量を固溶限以下まで減少することで減らすことが可能であると考えられる。HVPE のサンプルでは、MOVPE でみられる L_3 の傾きがない。MOVPE の場合は、p- GaN と n- GaN を同じ場所で成長するため、成長炉内に Mg が付着するメモリが発生してしまい、原料の供給を止めた後も Mg が供給され続ける。この場合 $10^{17}cm^{-3}$ ほどの Mg が残留してしまい、n- GaN の作製が困難となる。一方で、HVPE のサンプルにおいては、500 nm 程度で $10^{17}cm^{-3}$ 以下まで Mg を減少させることが可能であった。さらにそれ以上の膜厚では、検出限界程度まで Mg を減衰させることが可能であり、n- GaN と p- GaN の成長ノズルを分離して、メモリ効果を無くした本手法が極めて有効であることが確認された。

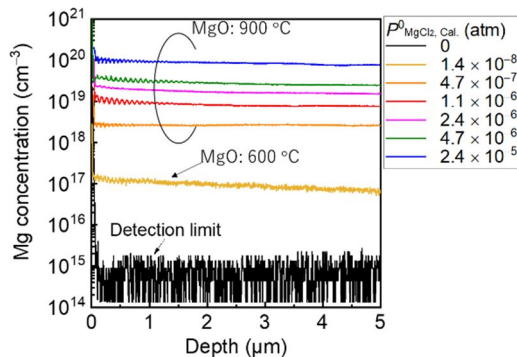


図2 SIMS による各 Mg 供給量に対する固相中の Mg 濃度の深さ依存性

(2) 横型 SJ 構造のプロセス検討

本研究では図5に示すように、pn 周期構造の両端に電極を作製するために、 GaN の側面である、m 面へのプロセスが必要である。図に示すように n- GaN と p- GaN お作製

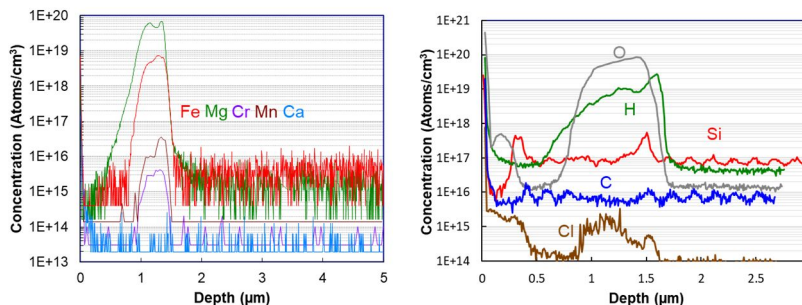


図3 npn- GaN 構造の SIMS 解析による深さ方向の (左図)Mg,Fe の解析、(右図) O,Si の解析

する必要があるため、そのプロセスの確立が必要である。(1)で説明したHVPEの結晶成長実験と並行して実験を行うために、図5の中図のようなGaN基板を用いたトレンチ構造へのプロセスを試みた。このような構造を作製するためには図5の右図のように、トレンチに対して、角度を付けてイオン注入をする必要がある。ところが、これまでの先行研究では、イオン注入によるp-GaNの実現は極めて困難であることが知られている。そのため、Mgはイオン注入ではなく、拡散により導入する手法を確立させることとした。さらに、これまでc面でのプロセスは実施してきているものの、m面でのプロセスはほとんど見聞がない。そこで、m面へのMg注入・拡散に関する実験から実施した。

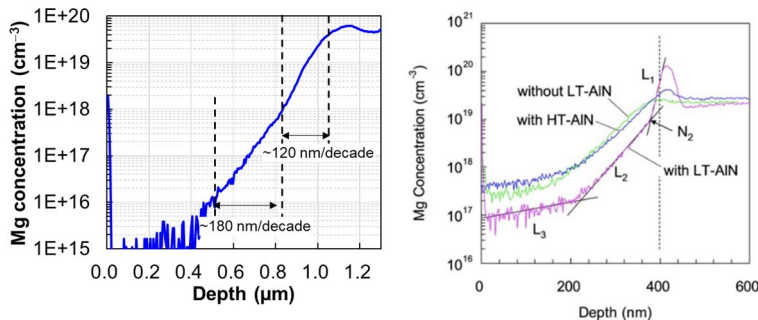


図4 SIMSによるMgの拡散の解析(左図)本研究の結果、(右図)MOVPE法の比較サンプル[1]

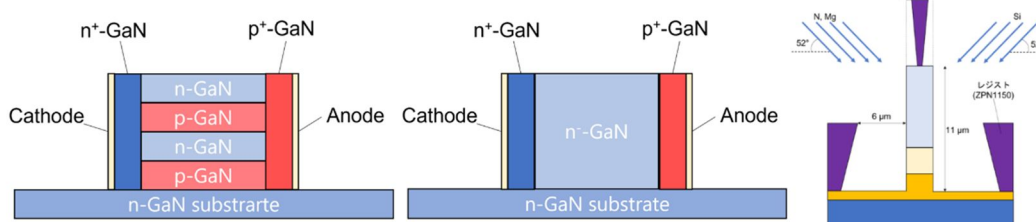


図5 本研究で作製する構造と斜めイオン注入プロセスの概念図

図6に示すように、m面GaNを用いてp-n接合ダイオードを作製した。Mgを注入領域を得るために、m面GaN上にEB蒸着にて50nmの金属Mgを堆積したのち、1300℃、5minのアニールをすることで、Mgを拡散させた。その後、ICP-RIEにてメサ構造を形成したのち、表面に残っているMgとGaNが融解して析出したMgGaN層の除去を行い、Ni/Au電極を作製した。裏面にはTi/Al/Ti/Au電極を作製した、縦型の導通を計測した。図7に断面のSEM像を示す。表面の白く見える部分が、Mgが拡散して形成されたp-GaNとなる。Mg直接蒸着による拡散では、表面のMgが融液し部分的に偏析しながら凝集するため、面内の均一性に難がある。この像からもp-GaNの膜厚に大きなムラが出来てしまっているため、改善の必要がある。図8にはこのようにして作製したp-nダイオードのI-V特性を示している。比較のためにc面に作製した構造も示す。まず順方向からは立ち上がり電圧が0.5V程度と、p-n接合ダイオードとしては低く、界面においてリーク電流が大きいことを示唆している。また、逆方向を見ても、リーク電流がm面のサンプルは多く、プロセスにおいて大きな問題である。リーク電流は多いものの、整流性は観察されていることから、部分的にp-n接合の作製が成功していると言える。イオン注入によるコンタクト抵抗が高く、電流がほとんど流れないため、評価は不可能であったが、Mgの拡散は一つ有望な手法であると言える。

この手法と同様に、c面メサの側面にも同様のプロセスを施しI-V測定を計測した。作製した構造を図9に示す。初めにメサエッチングを行い、Mg蒸着と高温拡散アニールを実施した。反対面にはSiを斜め方向からイオン注入にてドーピングし、1300℃、5minのアニールを行っている。最後に素子分離のために、試料に対して垂直にNをイオン注入にて打ち込んでいる。得られたI-V特性を図10に示す。C面と同様に順方向では立ち上がりは早いですが、いくつかの変曲点が見られており、部分的にpn接合が形成されていると考えられる。しかしながら、リーク電流密度は高く、プロセスの改善が必要である。また、逆方向からも高いリーク電流が観測された。このことから、本プロセスではまだ問題を抱えていることが明らかである。Siのドーピングに関してはイオン注入技術が確立されており、問題はほぼないであろう。従って、Mgのドーピング技術の確立が残された課題となっている。

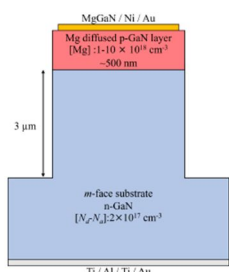


図6 m面上p-nダイオードの模式図

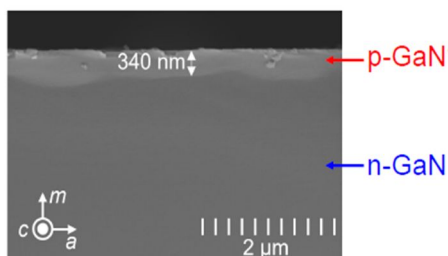


図7 m面GaNへのMg拡散後のSEM断面像

リーク電流が観測された。このことから、本プロセスではまだ問題を抱えていることが明らかである。Siのドーピングに関してはイオン注入技術が確立されており、問題はほぼないであろう。従って、Mgのドーピング技術の確立が残された課題となっている。

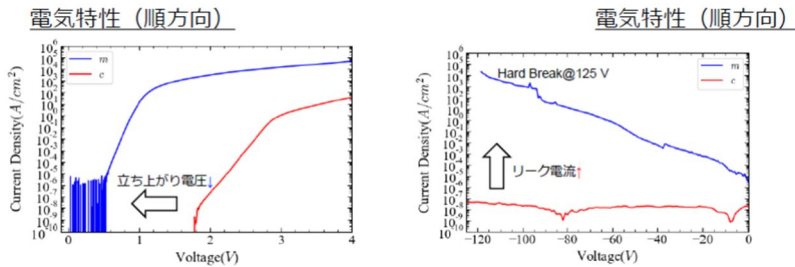


図8 m面用いたMg拡散により作製したp-n接合のI-V測定

最後に Mg のドーピング技術に関して、イオン注入や金属 Mg による拡散などの技術はまだ問題を抱えていることが分かったため、別のアプローチを実施した。先にも述べたように Mg のドーピングは固溶限があり固溶限を超えて取り込まれた Mg の拡散は比較的容易である。そこで、結晶成長により高濃度の Mg をドーピングした膜を作製し、その Mg を用いて拡散を行い、p 型層を作製する手法を試みた。側面の再成長は均一性が得るのが困難であるのに対して、拡散を用いることで均一性を得ることが目的である。本実験は、c 面を用いた実験であり、m 面での適用は残された課題となっている。

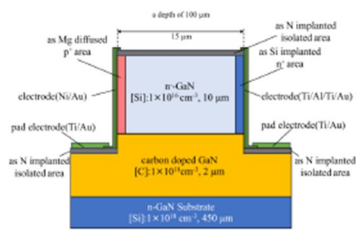


図9 c面メサを用いたp-nダイオードの模式図

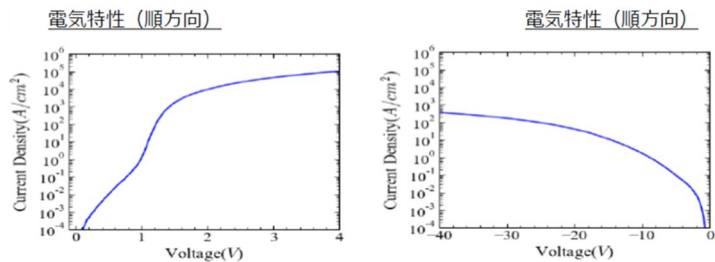


図10 c面メサを用いたMg拡散により作製したp-n接合のI-V測定

初めに UID-GaN に GaN:Mg を成長した。Mg の濃度は 10^{20}cm^{-3} である。この基板を $1300 \cdot 5 \text{ min}$ 、 $1100 \cdot 180 \text{ min}$ の 2 種類の条件でアニールを行い、Mg の拡散を試みた。図 11 に As grown と、それぞれの温度で Mg を拡散させたサンプルの SIMS による濃度プロファイルを示す。表面の 100 nm はドーピング層であり、Mg は格子間に多く存在すると考えられる。アニールを実施すると、500 nm 程度まで $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 程度の濃度で均一にドーピングが可能であった。本手法を用いると、物性値で決まる極めて均一なドーピング濃度を得ることが出来ると期待される。拡散のフロントエンドにおいては、通常の拡散で表されるような現象が起きていることが確認された。このようなプロファイルの時間依存性から拡散係数をプロットしたものが右図になる。温度が異なるため、拡散係数自体は高温の方が高いが、この拡散係数が Mg の密度によって大きく異なることが確認された。この境界がおよそ固溶限付近であることは特筆すべきことである。この様子から、この拡散のメカニズムは、高濃度の格子間 Mg_i が結晶中の V_{Ga} や Ga と交換されながら固溶限まで拡散する場合、活性化エネルギーが小さく拡散が早い、固溶限を Mg が超えられなくなるため、拡散のフロントエンドでは格子間 Mg_i は減少し、Ga と Mg_{Ga} の交換による拡散に代わっていると考えられる。この時の活性化エネルギーは大きいことから、拡散のスピードは遅くなる。フロントエンドでの拡散によって減少した Mg は速やかに格子間原子から供給されるため、一定のプラトーを形成すると考えられる。以上のように、Mg の拡散のメカニズムを本研究では明らかにした。本手法は本研究の p-GaN 作製だけでなく、JFET や JTE 構造など多くの電子デバイスプロセスへの応用が考えられ、大きな成果であると考えられる。

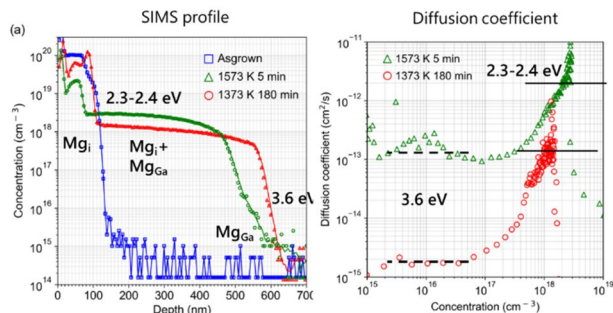


図11 MOVPEによる成長した高濃度Mgからの(左図)Mgの拡散、(右図)拡散係数のMg濃度依存性

参考文献

[1] K. Tomita *et al.*, J. Appl. Phys. **104**, 014906 (2008).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ohnishi Kazuki, Fujimoto Naoki, Nitta Shugo, Watanabe Hirotaka, Lu Shun, Deki Manato, Honda Yoshio, Amano Hiroshi	4. 巻 132
2. 論文標題 Tuning the p-type doping of GaN over three orders of magnitude via efficient Mg doping during halide vapor phase epitaxy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 145703 ~ 145703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0122292	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Itoh Yuta, Lu Shun, Watanabe Hirotaka, Deki Manato, Nitta Shugo, Honda Yoshio, Tanaka Atsushi, Amano Hiroshi	4. 巻 15
2. 論文標題 Substitutional diffusion of Mg into GaN from GaN/Mg mixture	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 116505 ~ 116505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ac9c83	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lu Shun, Deki Manato, Kumabe Takeru, Wang Jia, Ohnishi Kazuki, Watanabe Hirotaka, Nitta Shugo, Honda Yoshio, Amano Hiroshi	4. 巻 122
2. 論文標題 Lateral p-type GaN Schottky barrier diode with annealed Mg ohmic contact layer demonstrating ideal current-voltage characteristic	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 142106 ~ 142106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0146080	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Y. Itoh, S. Lu, H. Watanabe, M. Deki, S. Nitta, A. Tanaka, Y. Honda, and H. Amano
2. 発表標題 Highly effective activation of Mg-diffused p-type GaN using MgGaN
3. 学会等名 IWN2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤佑太, 川崎晟也, 権熊, 島村健矢, 成田周平, 渡邊浩崇, 出来真斗, 新田州吾, 本田善央, 田中敦之, 天野浩
2. 発表標題 Mg 熱拡散法を用いた縦型 GaN p-n 接合ダイオードの作製
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大西 一生, 川崎 晟也, 藤元 直樹, 新田 州吾, 渡邊 浩崇, 本田 善央, 天野 浩
2. 発表標題 ハライド気相成長法による縦型 GaN p-n 接合ダイオードの作製
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022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
研究分担者	田中 敦之 (Tanaka Atsushi) (30774286)	名古屋大学・未来材料・システム研究所・特任准教授 (13901)	
研究分担者	新田 州吾 (Nitta Shugo) (80774679)	名古屋大学・未来材料・システム研究所・特任准教授 (13901)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------