

高耐圧縦型 GaN p-n 接合ダイオード作製  
に向けたハライド気相成長に関する研究

大西 一生



# 目次

第 1 章	序論.....	1
1.1	背景.....	1
1.2	ワイドバンドギャップ半導体.....	3
1.3	光デバイスとしての GaN の歴史.....	6
1.4	縦型 GaN パワーデバイスの現状.....	8
1.5	縦型 GaN パワーデバイスの課題.....	11
1.6	GaN パワーデバイス構造の成長手法.....	16
1.6.1	MOVPE 法.....	16
1.6.2	HVPE 法.....	18
1.7	GaN 結晶成長における Mg ドーピング技術.....	22
1.8	本研究の目的と本論文の構成.....	27
第 2 章	HVPE 成長手法および評価手法の概略.....	39
2.1	はじめに.....	39
2.2	HVPE 装置の概略.....	39
2.3	典型的な GaN 成長条件.....	41
2.4	HVPE 成長の熱力学解析.....	45
2.5	Hall 効果測定による電気的特性評価.....	48
2.6	まとめ.....	50
第 3 章	n 型 GaN ドリフト層成長条件の検討.....	52
3.1	はじめに.....	52
3.2	BCF 理論を用いた結晶成長モデル.....	55
3.3	SiCl <sub>4</sub> 供給比に対する Si 濃度およびキャリア濃度依存性.....	59
3.4	Si 添加 GaN ドリフト層の供給 V/III 比およびオフカット角度 依存性.....	61
3.4.1	Si 添加 GaN 表面モフォロジーの供給 V/III 比およびオフカット角度依存性... 61	
3.4.2	実効ドナー濃度の供給 V/III 比およびオフカット角度依存性.....	67
3.4.3	BCF 理論に基づいた成長モデルの構築の試み.....	69

3.5	まとめ	73
第4章	HVPE 法による p 型 GaN の作製	76
4.1	はじめに	76
4.2	MgO の特徴	79
4.3	MgO を用いた Mg ドーピング手法の探索	81
4.3.1	熱力学解析を用いた Mg ドーピングの予測	81
4.3.2	MgO 温度が Mg ドーピングに与える影響	84
4.3.3	HCl 供給分圧が Mg ドーピングに与える影響	86
4.4	Mg 添加 GaN の構造的特性評価	91
4.5	Mg 添加 GaN の光学的特性評価	93
4.6	Mg 添加 GaN の電気的特性評価	96
4.6.1	p 型 GaN の正孔濃度	96
4.6.2	p 型 GaN の正孔移動度	102
4.7	高 Mg 濃度 p 型 GaN 中に形成される構造欠陥の評価	104
4.8	HVPE 成長炉における Mg メモリー効果とその抑制手法の探索	108
4.9	まとめ	112
第5章	縦型 GaN p-n 接合ダイオードの作製	116
5.1	はじめに	116
5.2	p-n 接合界面における HVPE 成長手法の探索	118
5.3	縦型 p <sup>+</sup> -n 接合ダイオードの電気的特性	124
5.3.1	デバイス作製プロセス	124
5.3.2	J-V 特性	126
5.3.3	C-V 特性	128
5.4	アバランシェ降伏現象	130
5.5	縦型 p <sup>+</sup> -n 接合ダイオードにおける Schokley-Read-Hall 寿命の推定	133
5.6	逆方向リーク箇所の特定	136
5.7	まとめ	140
第6章	総括	144
	謝辞	147

研究業績.....	149
Appendix.....	155
A.1  p型 GaN 中における正孔の散乱機構 .....	155
A.1.1  はじめに .....	155
A.1.2  変形ポテンシャル散乱.....	157
A.1.3  圧電ポテンシャル散乱.....	157
A.1.4  極性光学フォノン散乱 .....	157
A.1.5  イオン化不純物散乱.....	158
A.1.6  中性不純物散乱.....	158
A.1.7  各散乱機構を考慮した移動度の算出 .....	158
A.2  p型 GaN 基板作製に向けた Mg 添加 GaN 厚膜の HVPE 成長 .....	160
A.2.1  はじめに .....	160
A.2.2  実験方法.....	160
A.2.3  Mg 添加 GaN 厚膜の表面および断面観察 .....	161
A.2.4  Mg 添加 GaN 厚膜の構造的特性評価.....	162
A.2.5  Mg 添加 GaN 厚膜の光学的特性評価.....	163

# 第1章 序論

---

## 1.1 背景

2019年に発生した新型コロナウイルス(Severe acute respiratory syndrome coronavirus-2: SARS-CoV-2)による感染症(COVID-19)は世界各地に拡大し、これまでの社会を一変させた。感染者数の増加によって医療現場の負担が大きくなる中、一部の国では強制力の高い都市のロックダウンが行われ、我が国でも外出の自粛を伴う緊急事態宣言が出されるようになった。このような状況下において、今までの生活様式を変えることを余儀なくされ、他者との身体的距離の確保、マスクの着用、および、手洗いの徹底等の“新しい生活様式”が推奨されるようになった。また、テレワークや遠隔・非接触技術などデジタル化が急速に拡大した。以上のように、SARS-CoV-2から人間の生命を守るとともにCOVID-19拡大の対応によるデジタル化の進展やデジタルトランスフォーメーションの必要性が高まっている。他方、世界の一次エネルギー消費量は経済成長と共に年々増加を続けている。一次エネルギーは石油換算で1965年の37億トンから2019年には139億トンに達した<sup>[1]</sup>。無尽蔵ではない化石エネルギーの使用は二酸化炭素を排出することから、化石エネルギーの使用は地球温暖化による気候変動の進行にも繋がる。また、消費電力も年々増加しており、1971年には4382 TWhであった消費電力は2018年には22315 TWhまで増加した<sup>[1]</sup>。今後、先に述べたデジタル化やデジタルトランスフォーメーションの発展に伴い、データセンターにおけるサーバーやネットワーク機器、データ通信によるさらなる消費電力の増大が予想される。このようにエネルギー消費量が増大していく中、脱炭素が叫ばれるようになった。脱炭素社会の実現に向けて2020年10月に日本政府は、2050年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする“2050年カーボンニュートラル宣言”を発表した。2021年4月現在では、125カ国・1地域が2050年までにカーボンニュートラルを実現することを表明している。

現在我々の使用する電子機器には数多くの半導体材料が使用されている。半導体の歴史は、1947年末にJ. BardeenとW. H. Brattainが点接触型のゲルマニウム(Ge)トランジスタを発

明したところから始まった<sup>[2]</sup>. W. Shockley は続く 1948 年に接合型のトランジスタを発明した<sup>[3]</sup>. その後, 金属-酸化膜-半導体電界効果型トランジスタ (Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor: MOSFET) や集積回路が発明され<sup>[4-6]</sup>, 急速に微細化および集積化し性能が向上していった. 半導体の黎明期には Ge が使用されていたが, 集積回路が作製される頃からその主役の座は珪素 (Si) となった. 現在, 半導体デバイスには Si 電子デバイスが主流となっている. Si は高純度で大口径な単結晶が得られる, n 型および p 型伝導制御が容易である, 熱酸化による高品質な酸化膜の形成が可能である, および, ナノメートルオーダーの微細加工による集積化が可能であるといった特徴から, 鉄道などの大電力システムや電化製品などの低電力システムまで Si デバイスが使用されている.

このように, 我々の生活には半導体が必要不可欠である. 上述の元素半導体の他に砒化ガリウム (GaAs) に代表される化合物半導体も受発光デバイスや電子デバイスとして広く使用されている. 化合物半導体の歴史は古く, 1952 年に Welker によって化合物が半導体の特性を示すことが発見されている<sup>[7]</sup>. 化合物半導体の 1 つである窒化アルミニウムガリウム ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) は, そのバンドギャップの大きさから紫外線発光ダイオード (Ultraviolet-light emitting diode: UV-LED) に応用され, 既に市販化されている. SARS-CoV-2 の不活性化には紫外線が有効であり, 特に波長 222 nm の紫外線が人体へのリスク無く有効であることが報告されている<sup>[7]</sup>. また, 波長 275 nm や  $280 \pm 5$  nm の UV-LED を用いた SARS-CoV-2 の不活性化が実証されている<sup>[8, 9]</sup>. このように, 小型で安価な紫外線 LED は SARS-CoV-2 殺菌用デバイスとして注目を浴びている. 一方で, 炭化珪素 (SiC) や窒化ガリウム (GaN) に代表される化合物パワー半導体は, 高電圧大電流を扱う範囲において従来の Si パワー半導体を超える高効率な電力変換を実現できることから, 消費電力や温室効果ガスの低減に貢献できる. そのため, これらの化合物半導体は次世代パワー半導体とも呼ばれており, 鉄道等の大電力変換システムへの応用が期待されている. 以上のように, 化合物半導体は新型ウイルス感染症やエネルギー問題の解決に果たす役割が大きい.

## 1.2 ワイドバンドギャップ半導体

ワイドバンドギャップ半導体とは, SiC, GaN, 酸化ガリウム ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), ダイヤモンド (C) 等の大きいバンドギャップエネルギーを有する半導体の総称である. 代表として, Si, GaAs, 4H-SiC, および, GaN の物性値を表 1.1 に示す. 半導体を用いたパワーデバイスには, Si 系デバイスが広く用いられている. しかしながら, Si 系デバイスの性能は既に物性限界に達しており, ユニポーラリミットにおいてはこれ以上の高耐圧化および低オン抵抗化は見込めない. 一方, 4H-SiC や GaN 等のワイドバンドギャップ半導体は Si と比べて約 1 桁高い絶縁破壊電界強度を有しているため, Si 系デバイスでは実現不可能な高耐圧・低オン抵抗のパワーデバイスの作製が可能となる. 絶縁破壊電圧 ( $V_B$ ) およびドーピング濃度 ( $N_D$ ) と絶縁破壊電界強度 ( $E_{\text{crit}}$ ) はそれぞれ式(1-1)および(1-2)の関係で結ばれている.

$$V_B = E_{\text{crit}} W_D / 2 \quad (1-1)$$

$$N_D = \varepsilon_s E_{\text{crit}} / q W_D = \varepsilon_s E_{\text{crit}}^2 / 2q V_B \quad (1-2)$$

ここで,  $W_D$ ,  $\varepsilon_s$ , および,  $q$  はそれぞれドリフト層膜厚, 半導体の誘電率, および, 電荷素量である. 上記の関係から, 通常, 特性オン抵抗 ( $R_{\text{on}A}$ ) は式(1-3)のように求められる.

$$R_{\text{on}A} = W_D / (q \mu N_D) = 4V_B^2 / (\varepsilon_s \mu E_{\text{crit}}^3) \quad (1-3)$$

$\mu$  は移動度である. 式(1-3)で示される  $R_{\text{on}A}$  と  $V_B$  の関係は“ユニポーラリミット”として知られている. Si, 4H-SiC, および, GaN におけるユニポーラリミットを図 1.1 に示す<sup>[11-13]</sup>. Si 系デバイスと同じ耐圧のデバイスを 4H-SiC や GaN を用いて作製する際に, 式(1-1)および式(1-2)に示すように, ドリフト層膜厚およびドーピング濃度をそれぞれ 1/10 倍および 100 倍にすることができる. その結果, 特性オン抵抗を約 1/1000 倍に低減することができるため, 導通損失の大幅な低減に繋がる. また, ワイドバンドギャップ半導体の真性キャリア密度は Si と比べて非常に低いため, 熱的に励起されるキャリアが少なく高温環境下においても安定した動作が可能となる. これは冷却機構の簡素化と省スペース化に繋がる. 以上のように, ワイドバンドギャップ半導体を用いたパワーデバイスは Si 系デバイスを凌駕する性能を有しているため, ワイドギャップ半導体デバイスの実用化によって電子機器の小型化や高効率化が可能となる.

ワイドバンドギャップ半導体の中で最もパワーデバイスに関する研究が進展している材料は SiC である. 特に結晶多形の 1 つである 4H-SiC が物性の観点からパワーデバイス用材料として魅力的であり, 研究が長年行われてきた. 既に 4H-SiC を用いたショットキーバリアダイオード



や MOSFET は鉄道や自動車等のインバータに採用されており、実用化されている。また、高耐圧・大電流動作に適したバイポーラデバイスに関しても研究が行われている。一方、GaN は長年青色 LED 等の光デバイスに関する研究が盛んに行われてきた。青色 LED を用いた白色 LED は既に社会に広く浸透しており、世界規模の省エネルギー化への貢献から、赤崎勇、天野浩、中村修二の 3 名が 2014 年のノーベル物理学賞を受賞した。他方、電子デバイスについても横型パワーデバイス、特に高電子移動度トランジスタ (High electron mobility transistor: HEMT) を中心に研究が行われてきた。1993 年に Khan らは GaN 上に  $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$  を積層させ、GaN 系で初めて HEMT を作製した<sup>[14]</sup>。これは 1979 年に富士通研究所の Mimura らによって発明された GaAs 系 HEMT を GaN 系に応用したものであり<sup>[15]</sup>、GaAs 系 HEMT と比べてチャネルの電子濃度を高めることができ、大電流動作が可能である。これは、AlGaN/GaN 積層構造において、GaN には自発分極が  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  にはピエゾ分極と自発分極がそれぞれ生じ、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  /GaN 界面に高濃度の 2 次元電子ガス (Two-dimensional electron gas: 2DEG) が蓄積されるためである<sup>[16]</sup>。そのため、GaN 系 HEMT は GaAs 系 HEMT と比べて 2DEG 濃度を高めることができ、大電流動作が可能となる。GaN 系 HEMT の一部は、小型無線基地局等に実用化されている。近年では、GaN 系 HEMT の高性能化に向けて、N 極性 GaN を利用した HEMT も研究されている<sup>[17]</sup>。以上のように、GaN は長らく光デバイスおよび横型パワーデバイスの研究が中心であった。しかしながら、縦型電子デバイスに必須である高品質な GaN 基板が実現されていないこともあり、縦型電子デバイス用途への研究は SiC と比べると発展途上である。

表 1.1. Si, GaAs, 4H-SiC, および, GaN の物性値.

	Si	GaAs	4H-SiC	GaN
Crystal structure	Diamond	Zincblende	4H	Wurtzite
Band structure	Indirect	Direct	Indirect	Direct
Lattice constant (Å)	5.43	5.65	$a = 3.09$ $c = 10.08$	$a = 3.19$ $c = 5.19$
Bandgap (eV)	1.12	1.42	3.26	3.42
Electron mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	1350	8500	1000 ( $\perp c$ ) 1200 ( $\parallel c$ )	1470 (Bulk) 2000 (2DEG)
Hole mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	500	400	120	30
Electron saturation velocity ( $\times 10^7$ cm/s)	1.0	0.70	2.2	2.7
Critical electric field (MV/cm)	0.3	0.4	2.5	2.5
Thermal conductivity (W/cmK)	1.5	0.46	4.9	2.0
Relative perittivity	11.9	12.8	9.7 ( $\perp c$ ) 10.3 ( $\parallel c$ )	9.5 ( $\perp c$ ) 10.4 ( $\parallel c$ )

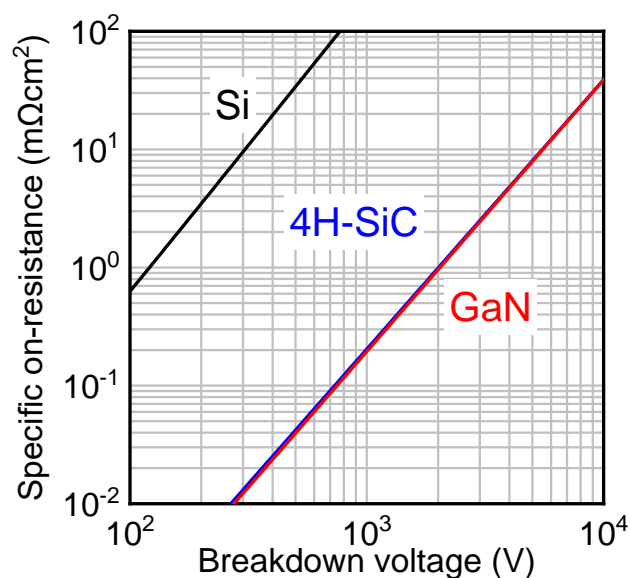


図 1.1. Si, 4H-SiC, および, GaN のユニポーラリミット.

各材料のユニポーラリミットは文献 11-13 を引用した.

### 1.3 光デバイスとしての GaN の歴史

GaN に代表される窒化物半導体とは、V 族を窒素とする化合物半導体である。この中でも、GaN、窒化アルミニウム (AlN)、窒化インジウム (InN)、および、それらの混晶は直接遷移半導体であり、その結晶構造としてウルツ鉱構造または閃亜鉛鉱型構造をとる。これらの構造において常温常圧下ではウルツ鉱型が最安定相であり、閃亜鉛鉱型構造は準安定相である。そのため、通常最安定相のウルツ鉱型構造がデバイスに利用される。ウルツ鉱型構造と閃亜鉛鉱型の結晶構造をそれぞれ図 1.2 (a) および (b) に示す。AlN、GaN、および、InN のバンドギャップエネルギーと  $a$  軸の格子定数との関係を図 1.3 に示す。AlN、GaN、および、InN のバンドギャップエネルギーはそれぞれ 6.0 eV、3.4 eV、および 0.7 eV であり、これらの混晶のモル分率を変化させることで紫外から赤外までをカバーできる受発光材料が作製できる。1960 年代から 1970 年代にかけて、赤色 LED および緑色 LED が開発されたが<sup>[19-21]</sup>、高効率な青色 LED が実現されていなかったため、青色発光デバイス用材料として GaN が注目され研究が行われた。1969 年に Maruska と Tietjen によって GaN の結晶成長が初めて報告された<sup>[22]</sup>。その後、金属-絶縁体-半導体 (Metal-Insulator-Semiconductor, MIS) 型の青色 LED が試作された<sup>[23]</sup>。しかしながら、その発光効率は非常に低く実用化には程遠かった。当時、高品質な結晶を成長させるためには格子整合する基板を使用することが鉄則だったが、GaN はホモエピタキシャル成長基板が存在しなかった。そのため、異種基板上に成長せざるを得なかった。GaN 成長用基板として熱的・化学的安定性からサファイア基板が広く使用された。このサファイアと GaN との間には大きな格子不整合率や熱膨張係数差があることから、サファイア基板上に成長される GaN 中には高密度の貫通転位や積層欠陥が含まれていた。また、残留ドナー濃度も非常に高く p 型伝導も得られていなかった。このように、高品質な GaN が得られないため GaN 研究は暗礁に乗り上げ、多くの研究者は GaN の研究から手を引いた。この状況を打破したきっかけは、1986 年の Akasaki, Amano らによる低温緩衝層技術の開発だった<sup>[24]</sup>。サファイア基板上に GaN を成長させる際に、GaN 成長温度と比べて低い温度で AlN を緩衝層として導入することによって、GaN の品質が劇的に向上することが見出された。その後、彼らは Mg がアクセプタとして添加された

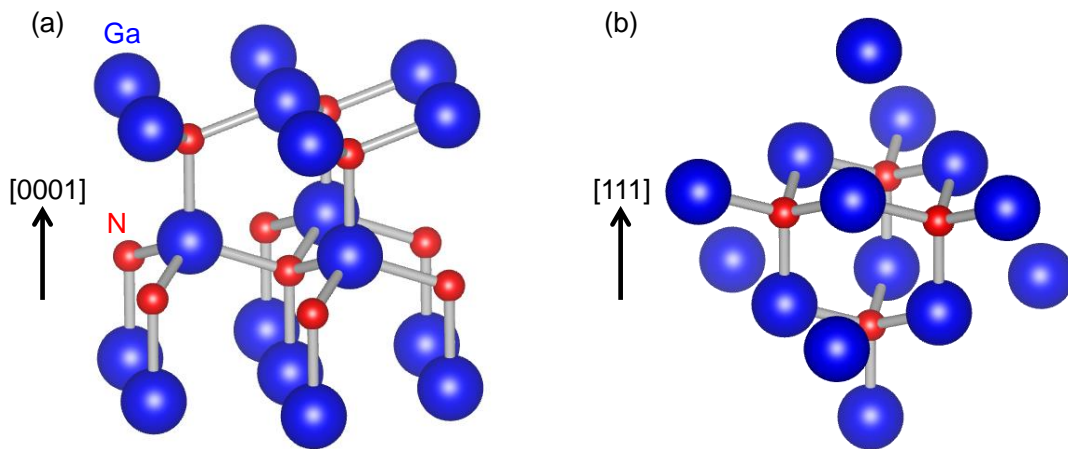


図 1.2. GaN の結晶構造: (a)ウルツ鉱型, (b)閃亜鉛鉱型.

ソフトウェア”VESTA”<sup>[18]</sup>を用いて結晶構造を描画した.

GaN に電子線を照射することで初めて p 型 GaN を実現し, p-n 接合型の青色 LED を作製した<sup>[25, 26]</sup>. これらの結果がブレークスルーとなり GaN 系光デバイスの研究は飛躍的に進展した. 発光層として不可欠な窒化インジウムガリウム ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) 薄膜の成長は当時の日本電信電話公社から報告された<sup>[27]</sup>. Nakamura らは Mg 添加 GaN に窒素奮起化でアニール処理をすることによって Mg が活性化し, p 型化することを見出した<sup>[28]</sup>. また, 彼らのグループは  $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}/\text{GaN}$  ダブルヘテロ構造の青色 LED の作製を通じて, 1 カンデラの高輝度青色 LED を報告した<sup>[29, 30]</sup>. その後, 青紫色レーザーダイオード (Laser diode: LD) も相次いで開発され実用化に至っている<sup>[31, 32]</sup>. 青色 LED の実現は黄色蛍光体と組み合わせた白色 LED の開発にも繋がった. 現在, 白色 LED は家庭用照明, TV や携帯電話のバックライト等に使用され, 我々の生活になくてはならない存在となっている.

低温緩衝層技術を用いて成長される GaN 中には,  $10^8\text{--}10^{10}\text{ cm}^{-2}$  の貫通転位が含まれている. この貫通転位密度は他の III-V 族半導体の LED と比べて 6 桁程度高い. 貫通転位はキャリアのライフタイムキラーとして働くことから<sup>[33, 34]</sup>, 当時の常識では光らないと認識されていた.  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  が高い発光効率を示すことは驚くべきことであった. これは, 結晶面内での高密度な InN モル分率の揺らぎによるキャリアの局在化と少数キャリアの拡散長が短く, 欠陥による非発光領域に到達する前に発光再結合が生じるためと報告されている<sup>[35-38]</sup>.

## 1.4 縦型 GaN パワーデバイスの現状

高電圧用途での使用には、高耐圧・大電流化が可能な縦型デバイスが望まれる。しかしながら、縦型デバイス作製に求められる高品質な GaN 基板が無く、異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長が主流であったことから研究は進んでこなかった。一方で、LD の長寿命化に向け、貫通転位密度の低い GaN 基板が求められていたことから、1990 年代後半から GaN 自立基板の開発が行われるようになった<sup>[39-43]</sup>。その後、GaN 自立基板の開発は進み、現在では高速度成長が可能なハライド気相成長 (Halide vapor phase epitaxy: HVPE) 法によって  $10^4$ – $10^6$  cm<sup>-2</sup> 台の貫通転位密度を有する 2"–6"φ の GaN 自立基板が報告されている<sup>[44, 45]</sup>。より高品質で大口径な GaN 基板作製に向けて、超臨界 NH<sub>3</sub> を利用したアモノサーマル法<sup>[46-48]</sup> や Ga-Na 融液を利用した Na フラックス法<sup>[49, 50]</sup>、また、これらの成長法と HVPE 法を組み合わせた GaN 自立基板の作製も行われている<sup>[51-53]</sup>。

GaN 自立基板の登場によって、縦型 GaN パワーデバイスの研究も進展した。2000 年に Johnson は GaN 自立基板を用いて縦型のショットキーバリアダイオードを作製し、450 V の耐圧と 20.5 mΩcm<sup>2</sup> の特性オン抵抗を報告している<sup>[54]</sup>。それ以降、GaN 自立基板を用いた縦型パワ

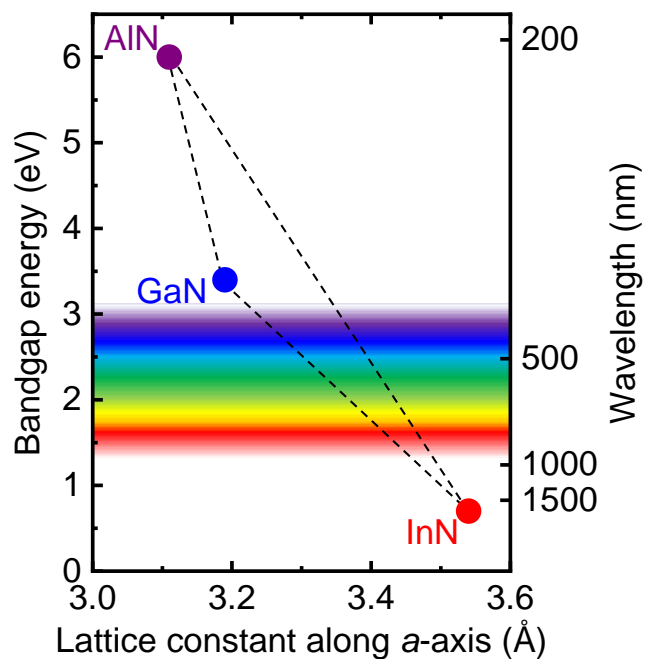


図 1.3. AlN, GaN, および, InN のバンドギャップエネルギーと格子定数の関係。

ーデバイスが次々報告されるようになった。2010年には1100 Vで $0.71 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ の縦型ショットキーバリアダイオードが報告された<sup>[55]</sup>。また、2017年にはCornell大からエピタキシャル成長によるジャンクションバリアショットキーダイオードが報告されている<sup>[56]</sup>。縦型p-n接合ダイオードに関してはAvogy<sup>[57-59]</sup>や法政大<sup>[60-63]</sup>、Cornell大<sup>[64]</sup>のグループから耐圧数kV級のデバイスが報告されており、2018年には、法政大から耐圧5000 Vの縦型p-n接合ダイオードが報告されている<sup>[63]</sup>。一方で、縦型GaNトランジスタに関しては様々な研究機関から報告されている。2007年にGaN自立基板上に $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}/\text{GaN}$ ヘテロ構造を積層させたヘテロ接合FET(Heterojunction FET: HFET)が報告された<sup>[65]</sup>。その後、UCSBから縦型GaN current aperture vertical electron transistor (CAVET)が報告されている<sup>[66]</sup>。2014年にはAvogyから1500 V、 $2.2 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ のHFETが報告された<sup>[67]</sup>。Panasonicは2016年に1800 Vで $1.0 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ のHFETを作製したと報告した<sup>[68]</sup>。また、MOSFETの動作実証も報告されている。2008年にGaN自立基板上に作製したトレンチMOSFETが報告された<sup>[69]</sup>。豊田合成のOkaらは耐圧1250 V、 $1.8 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ のトレンチMOSFETを報告している<sup>[70]</sup>。近年、富士電機からMgイオン注入によって作製したpボディ層を用いた1200 V、 $1.4 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ の二重イオン注入(Double-implanted: DI)プレーナMOSFETが報告されており<sup>[71]</sup>、イオン注入を活かした縦型パワーデバイスも今後進展していくと思われる。その他の構造として、MITからは耐圧が1000 Vを超えるFinFETが報告されている<sup>[72, 73]</sup>。縦型GaNパワーデバイスのベンチマークを図1.4に示す<sup>[55, 57-59, 64, 67-73]</sup>。このように、縦型パワーデバイスの研究は近年進展し、GaNのユニポーラリミットに近い性能を示すデバイスが報告されつつある。一方で、性能のさらなる向上や実用化に向けては解決すべき課題も多い。

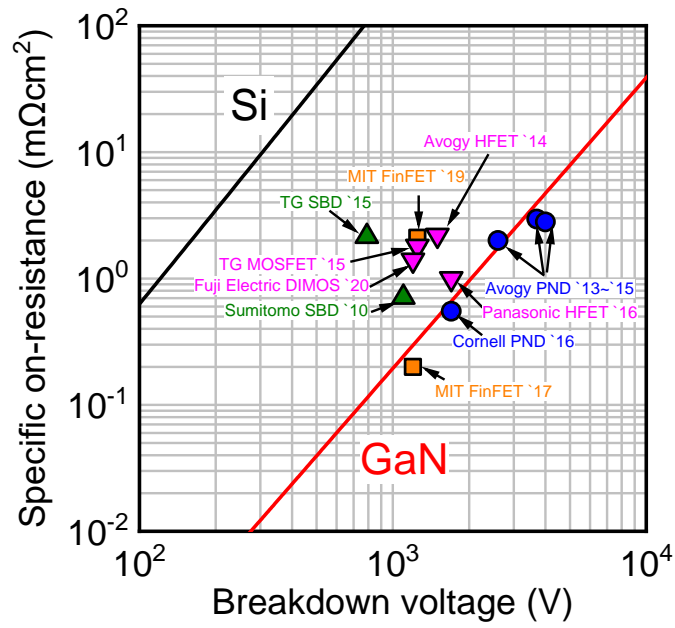


図 1.4. 縦型 GaN パワーデバイスのベンチマーク. 各機関からの報告値は文献 55, 57-59, 64, 67-73 を引用した. また, Si および GaN のユニポーラリミットはそれぞれ文献 11 および 13 から引用.

## 1.5 縦型 GaN パワーデバイスの課題

近年の研究開発から、縦型 GaN パワーデバイスはそのポテンシャルの高さを示しているが、依然として課題は山積みである。本節では、縦型 GaN パワーデバイスの課題について記す。縦型パワーデバイスの例として、縦型トレンチ MOSFET の模式図を図 1.5 に示す。

### 1. 基礎物性の解明

縦型 GaN パワーデバイス作製には、ドーピング特性、キャリア移動度、飽和ドリフト速度、結晶欠陥、および、絶縁破壊電界強度等の基礎物性の解明が重要となる。例えば、耐圧を求めするためには、衝突イオン化係数の値が必要となる。しかしながら、GaN ではその正確な値は不明だった。近年、試料構造の工夫<sup>[75, 76]</sup>や Frantz-Keldysh 効果<sup>[77, 78]</sup>の利用によって衝突イオン化係数が明らかとなった<sup>[75, 78]</sup>。Maeda らが報告した室温における GaN の衝突イオン化係数を図 1.6 に示す<sup>[78]</sup>。衝突イオン化係数が明らかになったことで、耐圧を正確に算出することができるようになり、所望の耐圧に必要なドリフト層の膜厚とドーピング濃度を設計することが可能となった。このように、基礎物性の解明も徐々に進んではいるが、縦型パワーデバイスにおいて電流が流れる  $c$  軸平行方向のキャリア移動度等明らかになっていない物性も多い。

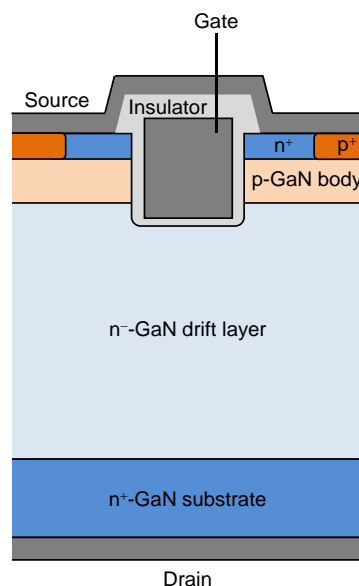
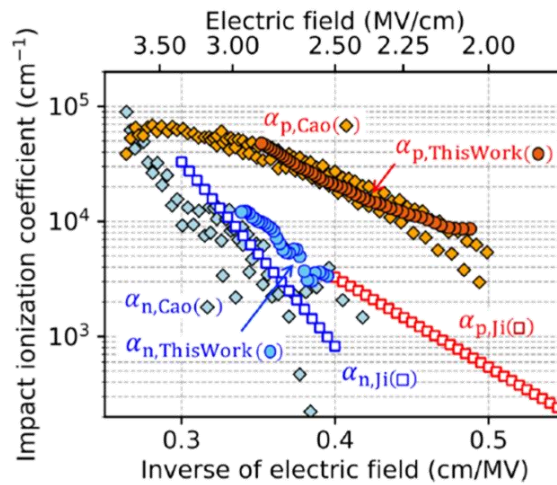


図 1.5. 縦型トレンチ MOSFET の模式図.





T. Maeda *et al.*, J. Appl. Phys. **129**, 185702 (2021).

図 1.6. 室温における GaN の衝突イオン化係数. 文献 78 から引用.

## 2. 高品質な GaN 基板の作製

現在では、貫通転位密度が  $10^4$ – $10^6$   $\text{cm}^{-2}$  の GaN 自立基板が市販されている<sup>[44, 45]</sup>. しかしながら、GaN 自立基板中の貫通転位密度は Si や SiC 基板と比べて未だ高い. 縦型 GaN デバイスにおいて、らせん転位またはらせん転位から変換されたナノパイプといった一部の転位が p-n 接合ダイオードの逆方向リーク電流を引き起こす要因 (キラー欠陥) となることが報告されていることから<sup>[79, 80]</sup>, 縦型デバイスの性能向上に向けて貫通転位の低減は重要となる. また, 現在広く使用されている GaN 自立基板は, サファイア等の異種基板上に結晶成長させることで作製されているため, 熱膨張係数差によって GaN に反りが生じる. この反りはウェハ内のオフ角分布を引き起こす要因であり, デバイス構造成長過程において表面モフォロジーや不純物の取り込み量がウェハ面内で不均一となる. その結果, デバイス特性がウェハ内でばらつき, 歩留まりの低下を招く<sup>[81, 82]</sup>. 以上より, 低貫通転位密度・低反りの GaN 基板が求められている. また, 基板抵抗は小さいほど望ましい. しかしながら, 現在市販されている n 型 GaN 自立基板のキャリア濃度は  $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  程度である. これはドーパントとして使用される Si の固溶限に律速されているためである. そのため, より低抵抗な基板の作製に向けて小さなイオン化エネルギーを有し, 固溶限の高い n 型ドーパントを使用する必要がある.

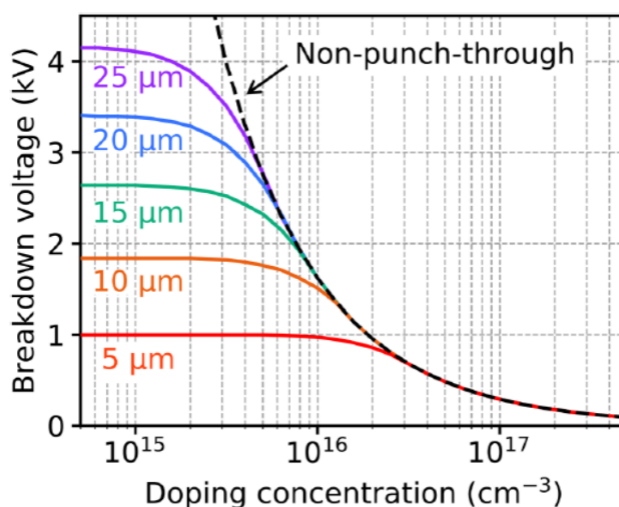
上記の課題を解決するために, Na フラックス法やアモノサーマル法を用いた低貫通転位密度・低反り GaN 基板の開発が行われており, 貫通転位密度が  $10^2$ – $10^3$   $\text{cm}^{-2}$  程度, 曲率半径が

100  $\mu\text{m}$ を超える GaN 基板も報告されている<sup>[46-50]</sup>. 一方, 低抵抗化に向けては Si と比べて固溶限の高い Ge を用いた n 型ドーピングが行われており<sup>[83, 84]</sup>, Ge 添加 GaN 自立基板は一部市販化されている. また, 酸化ガリウムを原料とした気相成長法によって酸素(O)濃度が  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  に達する低抵抗 GaN 自立基板も報告されている<sup>[85]</sup>.

### 3. エピタキシャル成長技術

デバイスの耐圧は, ドーピング濃度と膜厚によって決定される. 絶縁破壊電圧とドーピング濃度の関係を図 1.7 に示す<sup>[78]</sup>. 図 1.7 より, 高耐圧なデバイスの作製には低不純物濃度の厚膜 GaN ドリフト層が必要である. 例えば, 耐圧 10 kV のデバイスを作製するためにはドーピング濃度が  $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ , 膜厚が 100  $\mu\text{m}$  程度のドリフト層が求められる. デバイス構造の成長には, 一般的に有機金属気相成長 (Metalorganic vapor phase epitaxy: MOVPE) 法が用いられる. しかしながら, MOVPE 法によって成長させた GaN 中には, 有機金属に起因した炭素(C)が  $10^{15}$ – $10^{16} \text{cm}^{-3}$  程度混入する<sup>[86]</sup>. この C はキャリアを補償するため, 低ドナー濃度制御された GaN ドリフト層の MOVPE 成長は困難となる.

近年, 原料に C を含まない HVPE 法が GaN 縦型パワーデバイス構造の成長手法として注目されている<sup>[87, 88]</sup>. Fujikura らは, MOVPE 法と比べて 1 桁以上大きい成長速度を有する HVPE 法を用いて Si, O, および, C 不純物濃度が十分低く抑えられた GaN ドリフト層を成長させ,  $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$  のキャリア濃度の制御を行った<sup>[87]</sup>. また, HVPE 法によって成長させた n 型ドリフト層



T. Maeda *et al.*, J. Appl. Phys. **129**, 185702 (2021).

図 1.7. 絶縁破壊電圧とドーピング濃度の関係. 文献 78 から引用.

上に MOVPE 法によって p 型 GaN を成長させることによって 2 kV 耐圧の縦型 p-n 接合ダイオードを作製した<sup>[88]</sup>。以上より、2–3 kV 以上の高耐圧 GaN パワーデバイスの作製には HVPE 法が適していると考えられる。MOVPE 法および HVPE 法のそれぞれの特徴、現状、および、課題の詳細に関しては次節にて述べる。

#### 4. イオン注入技術

縦型パワーデバイスの作製には、局所的な伝導型制御が必要不可欠である。局所的な伝導型制御にはイオン注入法が用いられる。GaN へのイオン注入は古くから行われており<sup>[89, 90]</sup>、Si や Ge イオン注入による n 型層形成が既に可能となっている<sup>[91, 92]</sup>。一方で、イオン注入による p 型層形成は難しい。これは、p 型ドーパントとなる Mg イオン注入やその後のアニール時に形成される窒素空孔 ( $V_N$ ) に関連する欠陥がアクセプタを補償するためである。Mg イオン注入後の高温アニールは通常 1300 °C 以上で行われているが、GaN の N の平衡蒸気圧が非常に高いため<sup>[93]</sup>、大気圧下では GaN が分解し、 $V_N$  の形成や表面荒れが深刻となる。これらの課題を解決するために様々な手法が試みられている。Narita らは N の平衡蒸気圧が Ga 極性面と比べて低い N 極性面を利用し、Mg イオンと H イオンの共注入を行った<sup>[94]</sup>。Sakurai らは Mg イオン注入後のアニールを窒素雰囲気の下 1 GPa, 1400 °C で行うことによって N の脱離を抑制し、Mg イオン注入による p 型層形成とその高活性化を実証した<sup>[95]</sup>。また、この活性化アニール手法を用いたデバイス作製や量産化に向けたアニール温度低温化の検討も報告され始めている<sup>[96-98]</sup>。一方で、富士電機の Tanaka らはイオン注入のみによる 1200 V 耐圧の縦型 GaN DI プレーナ MOSFET を作製した<sup>[71]</sup>。その後、彼らはイオン注入後常圧下でアニールを施した Mg イオン注入層の明瞭な p 型形成を Hall 効果測定によって確認している<sup>[99]</sup>。このように、Mg イオン注入による p 型層形成技術はここ数年急激に進歩している。

## 5. MOS 界面の制御

消費電力とフェイルセーフの観点から、縦型パワーデバイスにはノーマリーオフ化が求められる。そのため、閾値電圧を正としゲート電圧印加時に電流が流れるようにする必要がある。ゲート電圧印加時におけるゲートからのリーク電流を十分に抑制するために MOS ゲートが求められる。ゲート絶縁膜の選定には、バンドギャップエネルギー、バンドオフセット、および、誘電率を考慮しなければならない。Si の場合、熱酸化によって良質な SiO<sub>2</sub>/Si 界面が得られる。一方、GaN においては Si と比べてバンドギャップエネルギーが約 3 倍高いことから絶縁膜の選定が限られる。GaN の場合、絶縁膜として Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[100]</sup>, SiO<sub>2</sub><sup>[101, 102]</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[103, 104]</sup>, HfO<sub>2</sub><sup>[105]</sup>等が検討されている。また、AlN と SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> の混合膜である AlSO<sup>[106]</sup>, AlNO<sup>[107]</sup>, HfSiO<sup>[108]</sup>も検討されている。ゲート絶縁膜の選定に加えて、MOS 構造の界面準位や界面固定電荷密度の低減による界面特性の改善も必要である。近年、Hashizume らは電極形成後のアニール処理によって Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN 界面特性が改善することを報告した<sup>[103]</sup>。このアニール処理は *c* 面だけでなく *m* 面での Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN 界面にも効果的<sup>[104]</sup>であることから、MOS 界面の形成に有効なプロセスと期待できる。MOS 構造に関する研究は未だ発展途上であるが、報告されている GaN MOS チャネル移動度は 100 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> 以上<sup>[101, 102]</sup>と 4H-SiC と比べて高く、今後の研究の進展に期待できる。

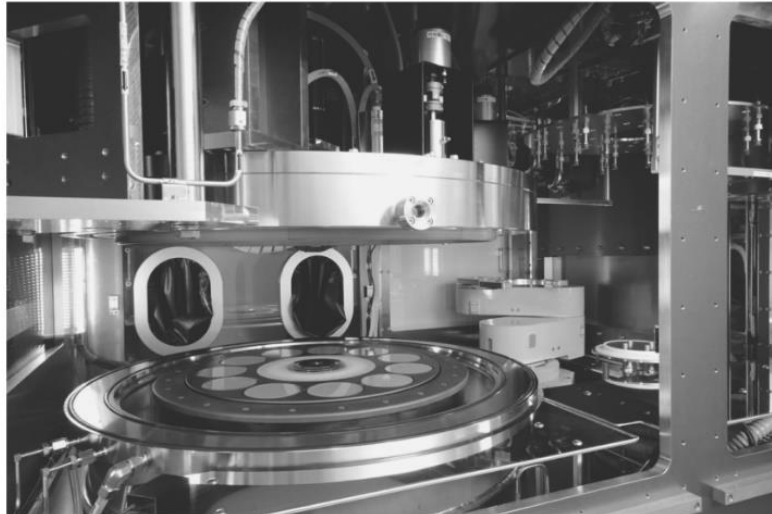
以上のように、GaN 縦型パワーデバイスの実用化に向けて多くの課題が存在する。この中でも、ドリフト層はデバイスの耐圧を決定づけるため、そのエピタキシャル成長技術の確立は喫緊の課題である。そこで、本論文では縦型パワーデバイス作製に向けたエピタキシャル成長技術に焦点を当て、HVPE 法による成長条件確立を目指した。

## 1.6 GaN パワーデバイス構造の成長手法

### 1.6.1 MOVPE 法

MOVPE 法は, III 族原料の有機金属と V 族原料の  $\text{NH}_3$  を基板上に供給し, 熱分解および化学反応によって結晶が成長する成長法である. MOVPE 法は, 現在 GaN 系デバイス構造の成長手法として最も広く用いられている. MOVPE 装置外観を図 1.8 に示す<sup>[109]</sup>. その特徴として, 混晶の組成制御が容易であること, 急峻なヘテロ界面が成長可能であること, および, 面内均一性が良く, 大面積あるいは多数枚成長が可能であるため大量生産に優れていることが挙げられる. これらの特徴から, LED, LD, および, HEMT の量産には MOVPE 装置が使用されている. また, 縦型 GaN パワーデバイスの作製にも MOVPE 装置が広く使用されている. しかしながら, MOVPE 法は III 族原料に有機金属を使用することから GaN 中に C が混入する. GaN 中において C は窒素位置を置換する状態  $\text{C}_\text{N}$  が安定状態であり,  $\text{C}_\text{N}$  は GaN 中のキャリアを補償する. Sawada らは MOVPE 法によって成長させた n 型 GaN の電気的特性を評価し, C と  $E_c - 0.6 \text{ eV}$  に形成される準位 (E3 トラップ) が補償アクセプタとなることを報告した<sup>[86]</sup>. また, Kanegae らは  $\text{C}_\text{N}$  が n 型 GaN 中において価電子帯上端から  $0.87 \text{ eV}$  の位置に形成するアクセプタ (H1 トラップ) であることを明らかにした<sup>[110]</sup>. 加えて, C は散乱要因としても働き移動度の低下も引き起こす<sup>[111]</sup>. このように C は n 型 GaN 中においてその電気的特性を低下させる. 一方で, p 型 GaN の電気的特性にも C が影響を与えることが知られている. Narita らは MOVPE 法によって成長させた C 濃度の異なる p 型 GaN の電気的特性を評価し, p 型 GaN 中において C が正孔を補償すること, 低温で支配的な散乱要因となることを報告した<sup>[112]</sup>. これらの報告にあるように, MOVPE 法による高耐圧縦型パワーデバイス作製に向けて, C 濃度の低減は必須である. C 濃度低減手法として, 高 V/III 比の条件を用いた GaN の MOVPE 成長が行われている<sup>[86, 113-115]</sup>. 高 V/III を用いる理由は, 上述の通り C の混入源が III 族原料であることと窒素位置を置換して混入するためである. C 濃度と V/III 比の関係を図 1.9 に示す. V/III 比を増加させることによって C 濃度が  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  程度まで低減することがわかる. V/III 比を一定以上高くするためには Ga 分圧を低くする必要があることから, 成長速度を低減させなければならない. したがって, 低 C 濃度の GaN を MOVPE 成長させるためには, C 濃度と成長速度はトレードオフの関係となり, 厚膜ドリフト層の成長において不利となる. 以上より, MOVPE 法による高耐圧縦型パ

ワーデバイスの作製には、いかに成長速度を落とさず結晶性を維持したままCの混入を防ぐかが鍵となる。そのためには、気相反応や表面反応等を含めた GaN の MOVPE 成長過程を解明することが重要である。



K. Matsumoto *et al.*, J. Semicond. **32**, 013003 (2011).

図 1.8. MOVPE 装置外観. 装置写真は文献 109 から引用.

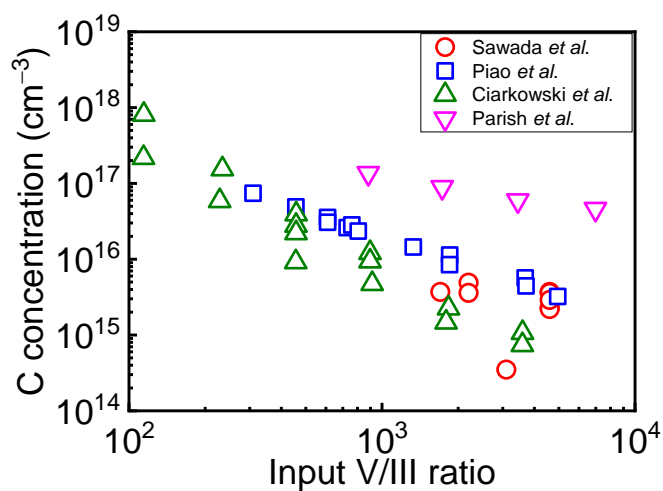


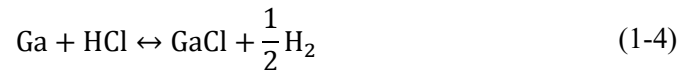
図 1.9. MOVPE 成長させた GaN 中の C 濃度の供給 V/III 比依存性.

文献 86, 113-115 の報告値を基に作成.

## 1.6.2 HVPE 法

HVPE 法は, III 族元素の塩化物ガスと, V 族原料を基板上に供給し, 化学反応によって結晶が成長する成長法である. GaN の HVPE 成長において, III 族原料として GaCl あるいは GaCl<sub>3</sub>, V 族原料として NH<sub>3</sub> が使用されている. V 族原料に水素化物を使用していることからハイドライド気相成長法とも呼ばれている. HVPE 法の最も大きな特徴は, 数百 μm/h 程度の大きい成長速度にある. これは, 塩化物と水素化物の蒸気圧が高いことから原料供給分圧を高くできることに起因する. また, 原材料にキャリアを補償する C を含まないことから, 低不純物濃度の GaN が成長可能となる.

一般的な HVPE 装置の模式図を図 1.10 に示す. HVPE 成長炉は III 族原料を生成する原料部と結晶を成長させる成長部で構成される. 原料部には, 金属 Ga が設置されている. 金属 Ga は HCl ガスと反応し, 以下に表す反応によって III 族原料の GaCl が生成される.



熱力学解析によると, 約 550 °C 以上の温度において上記反応によって選択的に GaCl が生成する<sup>[16]</sup>. しかしながら, 成長の再現性および成長速度の確保のために, GaCl の完全な生成が求められるため, 一般的に原料部の温度は 800–900 °C に加熱されている. 生成された GaCl ガスと NH<sub>3</sub> ガスは約 1,000 °C に加熱された成長部で混合し, 以下の化学反応によって, 基板上に GaN が成長する.

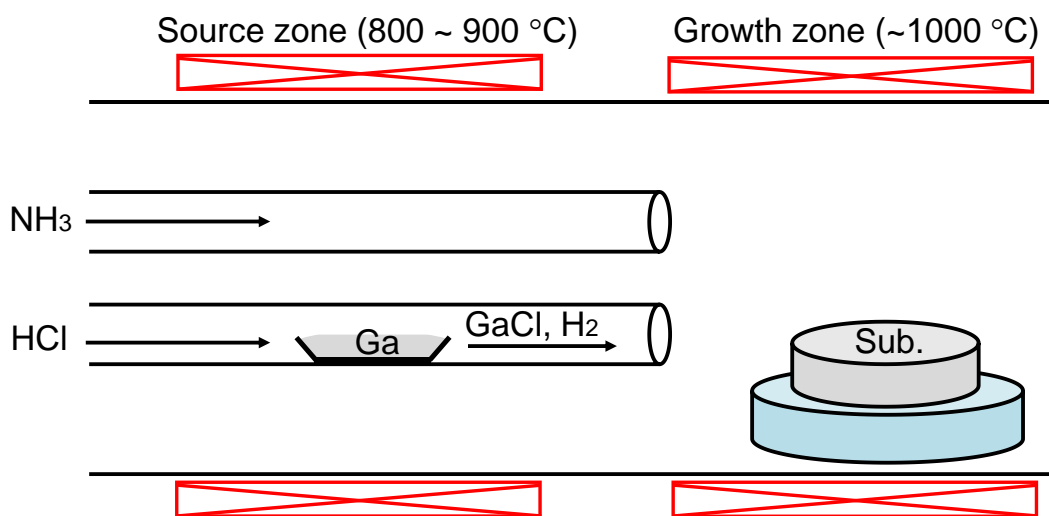
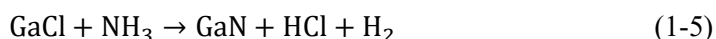


図 1.10. 典型的な HVPE 成長炉の模式図.



GaN 成長における HVPE 法の歴史は古く、1969 年に Maruska と Tietjen によって最初の GaN の結晶成長が HVPE 法によって行われた<sup>[22]</sup>。その後、1971 年に Pankove らが HVPE 法によって成長させた GaN を用いて MIS 型の青色 LED を作製した<sup>[23]</sup>。以上のように、窒化物半導体研究の黎明期は MOVPE 法ではなく HVPE 法が主流であった。現在、HVPE 法は GaN 自立基板の作製手法として最も広く使用されている<sup>[39-45]</sup>。以下に HVPE 法を用いた GaN 自立基板の作製手法を紹介する。

既に述べたように、GaN 自立基板は異種基板上に HVPE 法によって GaN を成長させ、その後異種基板を除去することによって疑似的に作製している。HVPE 法を用いて低転位密度の GaN 自立基板を作製するために、様々な転位低減技術が開発されてきた。Usui らは、サファイア基板上に成長させた GaN 層上に SiO<sub>2</sub> のストライプを選択成長マスクとして形成し、マスクの開口部から選択的に GaN を成長させることによって、GaN 中に伝搬する転位を抑制する選択横方向成長 Epitaxial lateral overgrowth (ELO)を行った<sup>[39]</sup>。この手法は、Nishinaga らが GaAs の低転位化のために開発した転位遮断手法(マイクロチャネルエピタキシー)を GaN に応用したものである<sup>[117]</sup>。Motoki らは、逆錘型の窪みを形成して結晶成長を行うと、転位が逆錘型の窪みの中心に集中し転位が低減することを見出した<sup>[41, 42]</sup>。この転位低減手法は Dislocation elimination by the epitaxial-growth with inverse-pyramidal pits (DEEP)と名付けられている<sup>[42]</sup>。DEEP 法による転位低減の模式図を図 1.11 (a)に示す<sup>[42]</sup>。DEEP 法を用いることによって貫通転位密度が  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ まで低減している<sup>[41]</sup>。

下地異種基板の除去に関する研究も盛んに行われている。Kerry らは、波長 355 nm の Nd:YAG の第 3 高調波レーザーを試料の裏面から照射し、GaN とサファイア界面付近の GaN 結晶が分解することで、GaN の自立化を行った<sup>[40]</sup>。この波長において、GaN のみレーザー光を吸収するため、裏面からの照射によって界面付近での分離が可能である。Motoki らは GaAs 基板上に DEEP 法を用いて低転位 GaN を成長させた後、王水を用いて GaAs を溶解させることによって GaN 自立基板を作製した<sup>[41, 42]</sup>。Oshima らは、簡便に GaN を剥離させる手法としてボイド形成剥離 (Void-assisted separation : VAS) 法を開発した<sup>[43]</sup>。VAS 法の模式図を図 1.11 (b)に示す<sup>[44]</sup>。また、VAS 法によって作製された GaN バルク結晶を図 1.12 に示す<sup>[44]</sup>。まず、サファイア基板上 GaN テンプレート上に真空蒸着によって Ti を堆積させる。その後、H<sub>2</sub> および NH<sub>3</sub> 雰囲気中で、アニール処理を 1000 °C 程度で行うことによって TiN ナノマスクが形成する。GaN 成長中



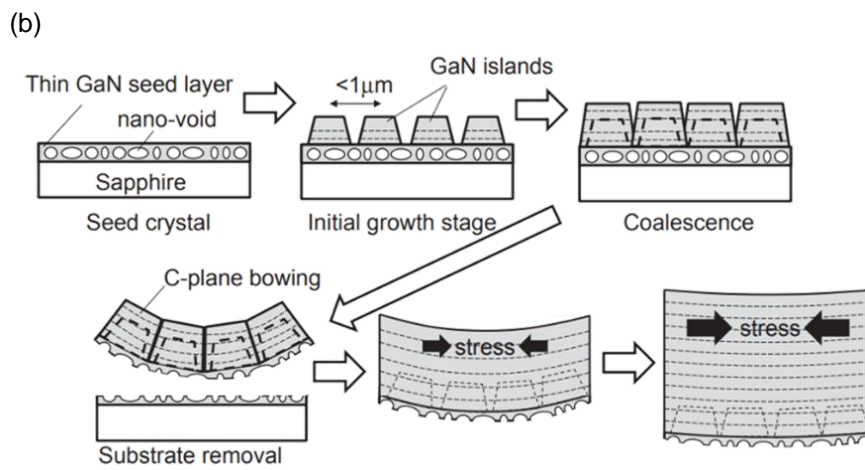
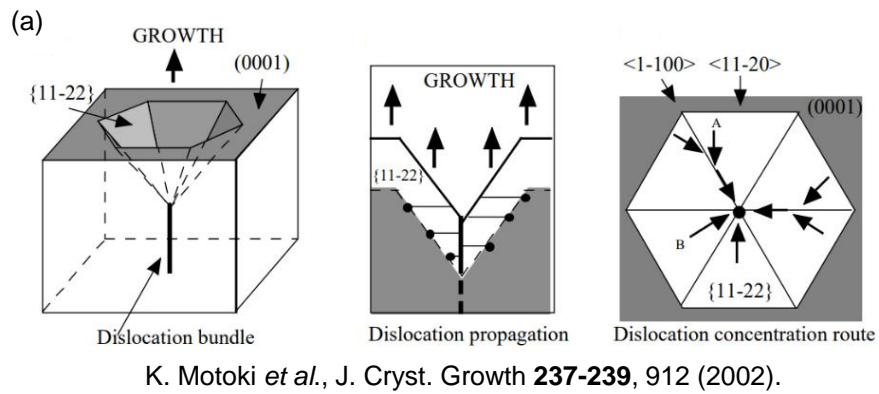
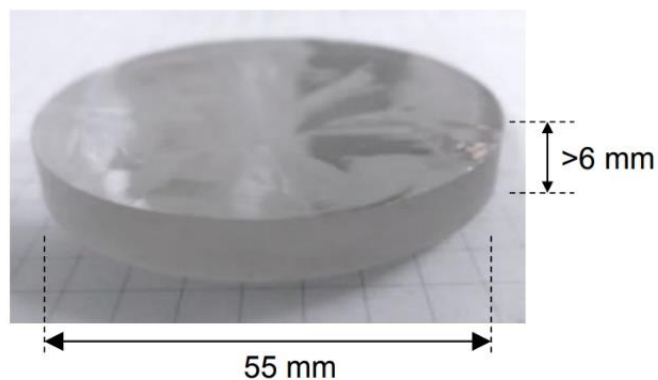


図 1.11. DEEP 法および VAS 法の模式図. 文献 42 および 44 から引用.



H. Fujikura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 065502 (2018).

図 1.12. VAS 法によって作製された GaN バルク結晶. 文献 87 から引用.

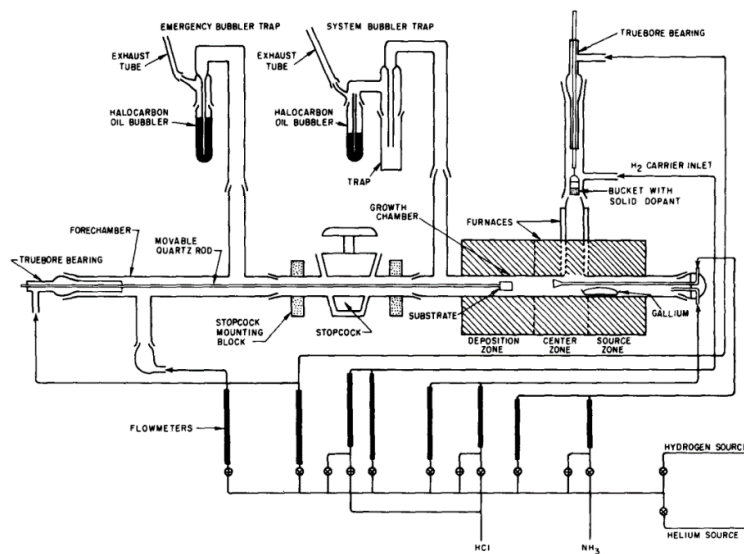
にこの TiN ナノマスク近傍でボイドが多数形成し、降温過程における熱応力によって GaN がサファイア基板から剥離し、自立化する。TiN ナノマスク上に GaN を成長させる手法は ELO の一種でもあるため、GaN の低転位化にも有効である。VAS 法を用いることによって、 $10^6 \text{ cm}^{-2}$  の貫通転位密度を有する GaN 自立基板が市販されている。最近、VAS 法によって作製された GaN 表面にピットを形成し意図的な三次元成長を行うことによって、転位の対消滅を促進し、 $10^4 \text{ cm}^{-2}$  台の低貫通転位密度の GaN 自立基板の作製も報告した<sup>[45]</sup>。

以上のように、HVPE 法は GaN 黎明期から使用され、自立基板作製手法としてその成長技術が発展した。近年、HVPE 法の大きい成長速度と残留 C 濃度が少ないといった優れた特徴から、ドリフト層の成長に HVPE 法が期待されており、縦型 GaN パワーデバイス構造の成長手法としても注目を集めている<sup>[87]</sup>。しかしながら、HVPE 法が縦型パワーデバイス構造の成長手法として適用された報告例は僅かである<sup>[88, 118, 119]</sup>。この理由として成長炉に使用される石英に起因した Si や O が GaN 中に意図せずドーピングされる点、p-n 接合ダイオードや MOSFET の作製に重要な p 型 GaN の HVPE 法による作製技術が確立されていない点が挙げられる。Si および O は GaN 中で浅いドナーとして働くため、ドリフト層の低ドーピング濃度制御が困難となりデバイスの高耐圧化が難しい。2017 年、SCIOCS の Fujikura らは石英を使用しない新規 HVPE 装置を開発し、残留 Si および O 濃度が極めて低い高純度の GaN を実現した<sup>[87]</sup>。彼らは作製した高純度 GaN に Si をドーピングすることによって、 $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  台のドーピング濃度の制御と、報告されている中で最も高い電子移動度 ( $1470 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  @室温) を有する n 型 GaN を成長させた<sup>[111]</sup>。また、彼らのグループは石英フリー HVPE 装置の改良によって、n 型 GaN 中の電子トラップ濃度の低減にも成功している<sup>[120]</sup>。このように、HVPE 法による n 型ドリフト層成長技術は SCIOCS 社を中心に検討されつつある。一方、HVPE 法を用いた p 型 GaN の信頼性のある報告はされていない。これは適切な Mg 原料が発見されていないためである。Mg ドーピングの詳細に関しては次節にて記す。以上より、縦型パワーデバイス構造への応用に向けた HVPE 成長技術の検討は活発化の兆しが見えているが、MOVPE 法と比べて遙かに遅れている。

## 1.7 GaN 結晶成長における Mg ドーピング技術

1.3 節でも述べたように Mg は GaN 中でアクセプタとして働くため、p 型伝導制御のためのドーパントとして使用される。本節では、GaN への Mg ドーピング技術の歴史について述べると共に、本研究での対象である HVPE 成長による Mg ドーピングの課題についても記す。

GaN へのアクセプタ不純物のドーピングは 1970 年代から HVPE 法を用いて行われていた<sup>[121, 122]</sup>。Maruska らによって行われた HVPE 法による Mg ドーピング手法を図 1.13 に示す<sup>[121]</sup>。金属 Mg は図 1.13 中の“BUCKET WITH SOLID DOPANT”に位置し、グラファイト製の坩堝に収められている。しかしながら、成長させた試料は p 型伝導性を示すことはなかった。これは、低温緩衝層を用いた高品質 GaN 成長が実現された後でさえも同様であった。Amano らは Zn をドーピングした GaN に電子線を照射すると試料の青色発光強度が 1 桁以上増大する現象を見出した。そこで、Zn と比べてイオン化エネルギーの小さい Mg をアクセプタ不純物として GaN にドーピングし、電子線照射を行うことによって低抵抗化し p 型伝導性制御を達成した<sup>[25]</sup>。この活性化手法は低速電子線照射 (Low-energy electron beam irradiation: LEEBI) と呼ばれている<sup>[25]</sup>。このように p 型 GaN は実現されたが、当時、Mg の活性化機構に関しては明らかとなっていなかった。他方、Nakamura らは Mg をドーピングした GaN を窒素雰囲気中でアニールすることによって低抵抗化し、p 型伝導を示すことを見出した<sup>[28]</sup>。彼らは p 型の発現機構を明らかにする



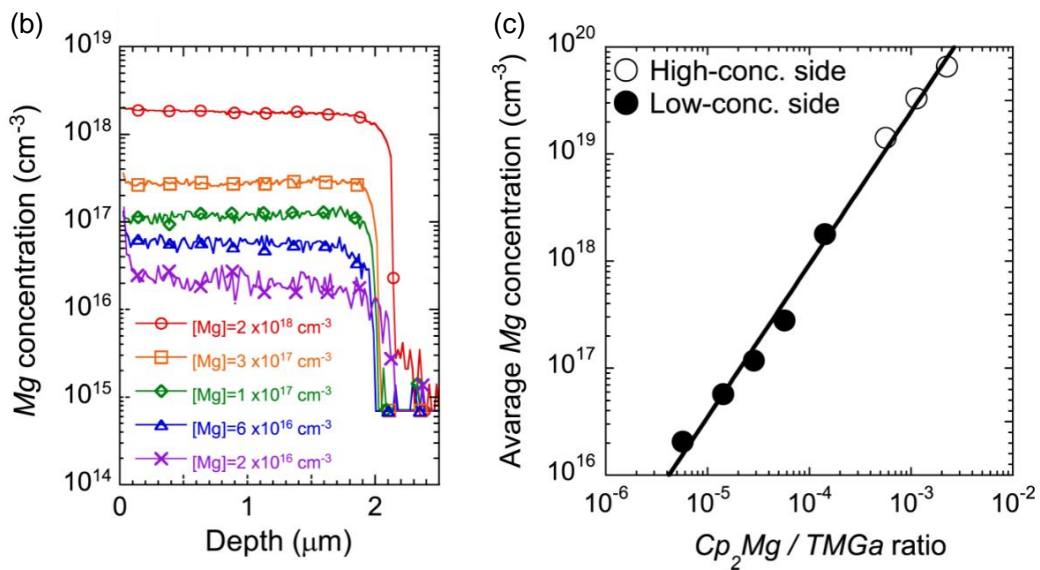
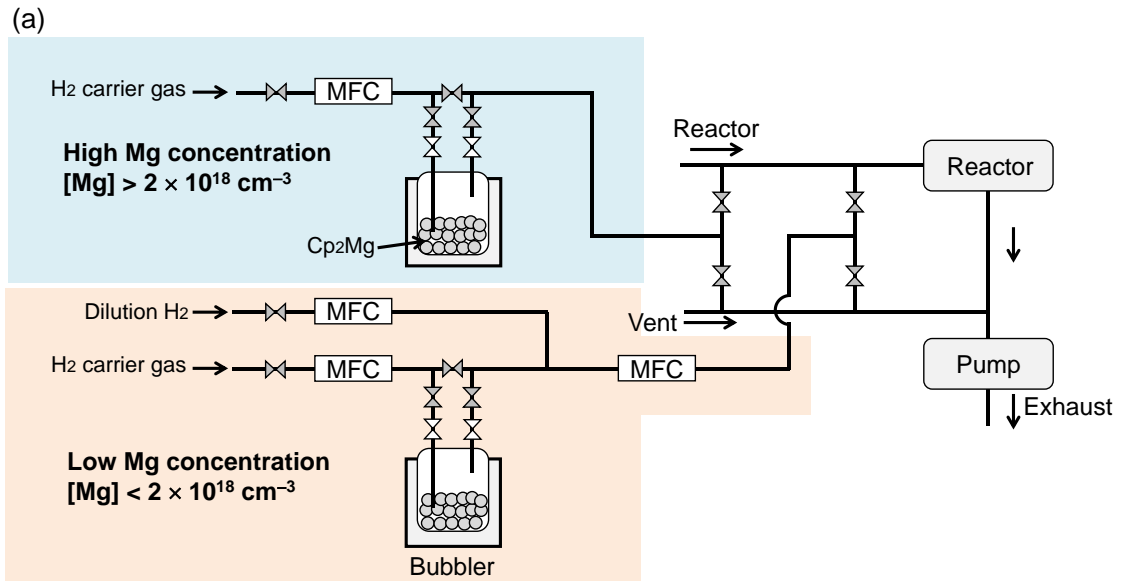
H. P. Maruska *et al.*, Mater. Res. Bull. 7, 777 (1972).

図 1.13. Maruska らによって行われた HVPE 法による Mg ドーピング手法の模式図<sup>[121]</sup>。

ため、p 型 GaN を窒素雰囲気中と NH<sub>3</sub> 雰囲気中とでアニール処理を行った<sup>[123]</sup>. その結果、窒素雰囲気中では抵抗率は同程度だったが、NH<sub>3</sub> 雰囲気中ではアニール温度の高温化に伴って抵抗率が増大した. この高抵抗化した試料を再度窒素雰囲気中でアニールすると抵抗率は再度低減した. このことから NH<sub>3</sub> が Mg の不活性化に寄与することが明らかとなり、H のパッシベーションによる Mg の不活性化が考えられた. その後、理論計算からも GaN 中において Mg–H 複合体が形成され Mg が不活性化されることが示され<sup>[124-126]</sup>, 現在では MOVPE 法で成長させた Mg 添加 GaN の活性化のために、アニール処理は不可欠な技術となっている. 一方で分子線エピタキシー法やスパッタ法等 MOVPE 法と比べて低い成長温度で Mg をドーピングした GaN には Mg–H 複合体が形成されず、活性化処理をすることなく p 型伝導を示すことが報告されている<sup>[127, 128]</sup>.

MOVPE 法で Mg をドーピングする場合、ドーパント原料として有機金属であるビス(シクロペンタジエニル)マグネシウム(Cp<sub>2</sub>Mg, 化学式: (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mg), ビス(エチルシクロペンタジエニル)マグネシウム(EtCp<sub>2</sub>Mg, 化学式: (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mg), ビス(メチロシクロペンタジエニル)マグネシウム(MeCp<sub>2</sub>Mg, 化学式: (CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mg) 等が広く使用されている. これらの原料は温度と圧力が管理されており、キャリアガスを送り込み飽和蒸気を取り出すことによって供給している. また、広範囲の濃度制御を達成するために、図 1.14 (a) に示すように希釈ラインが設置されている場合もある<sup>[129]</sup>. このように MOVPE 法によって成長させた Mg 添加 GaN の Mg 濃度の深さプロファイルおよび Mg 濃度の Cp<sub>2</sub>Mg/TMGa 比依存性をそれぞれ図 1.14 (b) および (c) に示す<sup>[129]</sup>. 深さ方向に均一な Mg 濃度プロファイルが

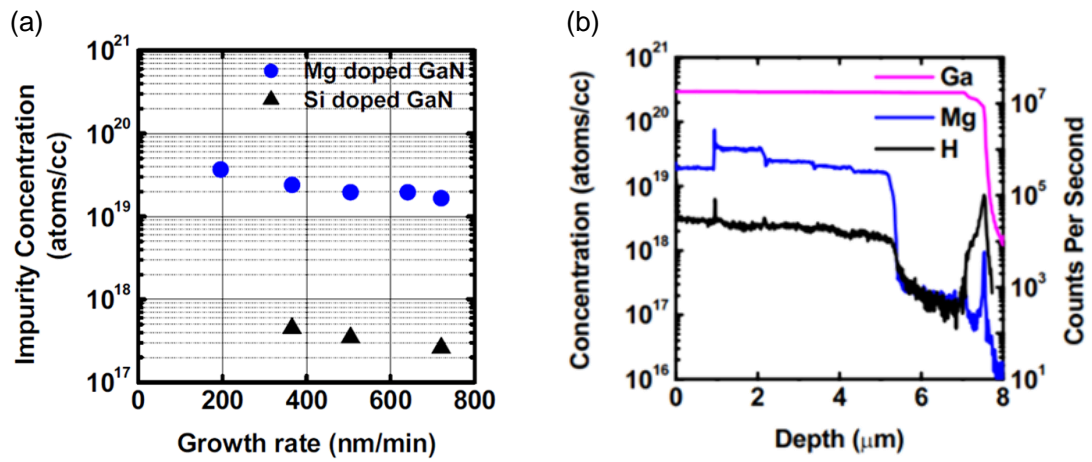
実現されている. また、その Mg 濃度は Cp<sub>2</sub>Mg/TMGa 比によって制御できることがわかる. このように MOVPE 法においては 10<sup>16</sup>–10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> 程度と広範囲の Mg 濃度制御が可能となっている<sup>[129, 130]</sup>.



T. Narita *et al.*, J. Appl. Phys. **128**, 090901 (2020).

図 1.14. MOVPE 法による Mg ドーピング. (a) Cp<sub>2</sub>Mg 供給手法の模式図, (b) Mg 濃度の深さプロファイル, および, (c) Mg 濃度の Cp<sub>2</sub>Mg/TMGa 比依存性. 供給手法の模式図は文献 129 を基に作成. また, Mg 濃度の深さプロファイルおよび Cp<sub>2</sub>Mg/TMGa 比は文献 129 から引用.

一方, HVPE 法による Mgドーピングには上述のように金属 Mgが使われてきた<sup>[121, 122]</sup>. しかしながら, p型伝導が示されたという信頼性の高い報告はなく, HVPE 法による Mgドーピングとその伝導制御技術は確立されていない. その原因は適切な Mgドーパント原料が見つからないことにある. ここでは, 知る限り唯一報告されている金属 Mgドーパントとして用いた p型伝導を紹介する. Usikovらは金属 Mgを原料に用いて HVPE 成長させた Mg添加 GaNについて報告した<sup>[131]</sup>, 彼らによって成長された Mg添加 GaN中の Mg濃度の成長速度依存性および Mg濃度と H濃度の関係をそれぞれ図 1.15 (a)および(b)に示す<sup>[131]</sup>. 金属 Mgの蒸気圧を用いてドーピングを行っているため, その Mg濃度は GaCl供給分圧を変化させることによって制御されており, その制御範囲は  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  台である. また, キャリアガスに水素を使用していないため, 添加した Mgは Mg-H複合体を形成しておらず, 脱水素アニールを行うことなく p型伝導を示したと報告している. しかしながら, Hall効果測定によるキャリア濃度の温度依存性等明確な p型伝導性とその伝導起因を示すデータが記載されておらず, それ以降 HVPE 法による p型伝導の報告はされていない. ドーパント原料としての金属 Mgの課題として以下の2点が挙げられる. 1点目は Mgの蒸気圧が非常に高いことである<sup>[132]</sup>. そのため, Mg蒸気圧を用いた Mg濃度の制御範囲は非常に狭くなる. これは, 縦型パワーデバイス作製において不利となる. 例えば, MOSFETの p型ボディ層には  $10^{17}\text{--}10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の Mg濃度制御が求められる. 一方で, コンタクト層には  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の Mg濃度が必要となる. このように,  $10^{17}\text{--}10^{20} \text{ cm}^{-3}$ までの Mg濃度を Mg蒸気圧のみで制御することは非常に困難であり, 成長速度や成長温度等別のパラメータを含めて制御する必要がある. 2点目は, Mgと石英の反応性の高さである<sup>[133]</sup>. Mgは石英との反応性が非常に高いことが知られている. 石英は HVPE 構成部材として広く用いられているため, この反応性の高さは装置運転時における安全性において問題となる. また, 石英と反応することによって意図せずドナー性不純物となる Siや Oの混入が生じる恐れもある. 以上の理由から, 金属 Mgはドーピング原料として不適切であり, 適切な Mgドーピング原料を探索し, HVPE 法における Mgドーピング技術を確立する必要がある.



A. Usikov *et al.*, Phys. Status Solidi C 5, 1829 (2008).

図 1.15. 金属 Mg を用いた Mg ドーピング. (a) Mg 濃度の成長速度依存性および (b) Mg 濃度と H 濃度の深さプロファイル. 図は文献 131 から引用.

## 1.8 本研究の目的と本論文の構成

縦型 GaN パワーデバイス作製に向けて、低ドーピング濃度の厚膜ドリフト層の成長は必要不可欠であり、その成長技術の確立が課題となる。本研究で用いる HVPE 法は高純度 GaN の高速成長が可能であるため、ドリフト層成長手法として期待されている。近年、パワーデバイス用途に適した GaN の HVPE 成長が報告されるようになったが、MOVPE 法と比べてその成長技術は発展途上である。また、HVPE 法をパワーデバイス構造に広く適用するためには、MOSFET や p-n 接合ダイオードで重要となる p 型 GaN も HVPE 成長できることが望ましい。しかしながら、HVPE 法による p 型 GaN 作製の信頼性のある報告はなく、その成長技術は確立されていない。これらの課題に対し、本論文では縦型パワーデバイス作製に向けた HVPE 成長技術の確立を目的に、n 型 GaN ドリフト層に適した HVPE 成長条件の知見獲得、HVPE 法による p 型 GaN の作製技術の確立、および、HVPE 法による縦型パワーデバイスの作製を試みた結果をまとめる。尚、本論文では Ga 極性面の GaN 自立基板および GaN テンプレートを用いた。

本論文は全 6 章で構成されている。以下に各章の概要を示す。また、本研究の流れと本論文の構成を図 1.16 に示す。

第 1 章では、現在の世界情勢を俯瞰し半導体の重要性を述べた後、本研究の対象である GaN の特徴と歴史について述べた。また、縦型 GaN パワーデバイスの現状と課題、結晶成長手法について述べた後、本研究の目的を提示した。

第 2 章では、本研究で使用した HVPE 装置の概要、典型的な成長プロセス、および、熱力学解析手法を示し、成長させた結晶の電気的特性評価に使用した Hall 効果測定の概要を述べる。

第 3 章では、HVPE 法による n 型 GaN ドリフト層成長について述べる。n 型ドーパント供給比に対するキャリア濃度または実効ドナー濃度依存性を評価し、本 HVPE 装置における伝導制御範囲を調べる。また、異なるオフカット角度を有する自立基板上に供給 V/III 比を変化させながら n 型 GaN を成長させ、その表面モフォロジーの変化を調べる。その結果を BCF 理論に基づいた成長モデルを立てることによって説明し、平坦な表面モフォロジーが得られる HVPE 成



長条件について議論する.

第4章では, HVPE法によるp型GaN作製手法の確立に向けて, MgOを用いたMgドーピングを提案する. 具体的にはMgOラインにHClを供給することによって, GaN中のMg濃度制御とそのp型伝導の発現を試みる. 異なるMgドーピング条件によってGaNをHVPE成長させ, 得られた結晶の表面モフォロジーおよびMg濃度を評価し, Mgドーピングメカニズムについて議論する. また, 成長させたMg添加GaNの表面モフォロジー, 構造的特性, 光学的特性, および, 電気的特性を評価し, HVPE法によって作製されるp型GaNの特性について議論する.

第5章では, HVPE法による縦型p-n接合ダイオードの作製に向けて, p-n界面におけるHVPE成長条件を検討する. また, 作製した縦型p-n接合ダイオードの電気的特性を評価し, その順方向特性, 電圧降伏現象, および, 逆方向リーク電流について議論する.

第6章では, 本論文で得られた知見を総括し, 今後の課題と将来展望について述べる.

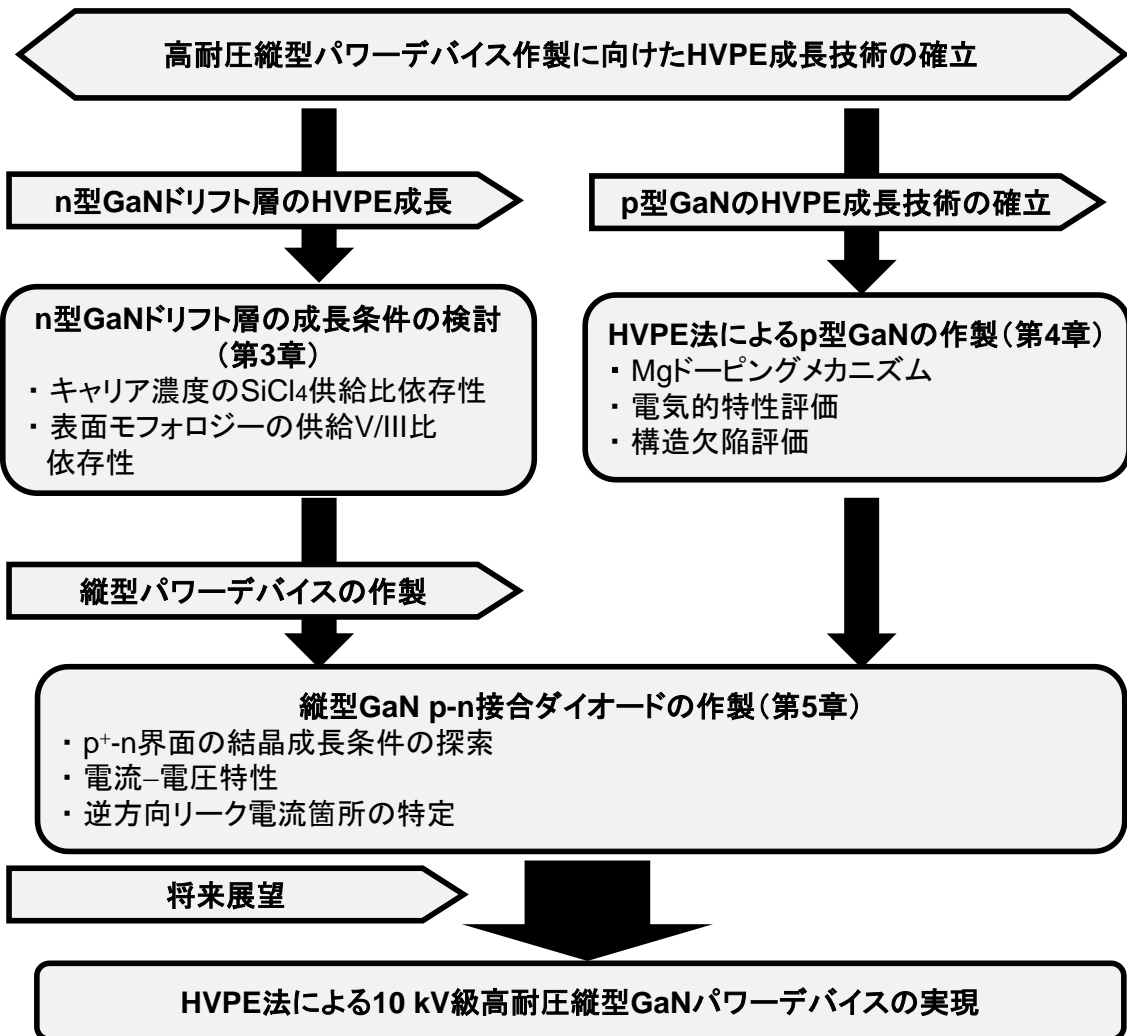


図 1.16. 本研究の流れと本論文の構成.

## 参考文献

- [1] 経済産業省 資源エネルギー庁 エネルギー白書 2021.
- [2] J. Bardeen, W. H. Brattain, *Phys. Rev.* **74**, 230 (1948).
- [3] W. Shockley, *Bell Syst. Tech. J.* **28**, 435 (1949).
- [4] D. Kahng and M. M. Atalla, “*Silicon-silicon dioxide field induced surface device*” (IRE-AIEE Solid-State Device Res. Conf., Caregie Inst. Of Technol., Pittsburgh, PA, 1960).
- [5] J. S. Kilby, US Patent, 3138743, 1959.
- [6] R. N. Noice, US Patent, 2981877, 1959.
- [7] H. Welker, *Z. Naturforsch.* **7a**, 744 (1952).
- [8] M. Buonanno, D. Welch, I. Shuryak, and D. J. Brenner, *Sci. Rep.* **10**, 10285 (2020).
- [9] H. Inagaki, A. Saito, H. Sugiyama, T. Okabayashi, and S. Fujimoto, *Emerging Microbes Infect* **9**, 1744 (2020).
- [10] Y. Saito, S. Wada, K. Nagata, H. Makino, S. Boyama, H. Miwa, S. Matsui, K. Kataoka, T. Narita, and K. Horibuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 080501 (2021).
- [11] B. J. Baliga, *Fundamentals of Power Semiconductor Devices* (Springer, Berlin, 2008).
- [12] T. Kimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 018002 (2019).
- [13] T. Maeda, Ph. D Thesis, Kyoto university (2020).
- [14] M. A. Khan, A. Bhattarai, J. N. Kuznia, and D. T. Olson, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1214 (1993).
- [15] T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii, and K. Nanbu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, L225 (1980).
- [16] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, and J. Hilsenbeck, *J. Appl. Phys.* **85**, 3222 (1999).
- [17] S. Wienecke, B. Romanczyk, M. Guidry, H. Li, E. Ahmadi, K. Hestroffer, X. Zheng, S. Keller, and U. K. Mishra, *IEEE Electron Device Lett.* **38**, 359 (2017).
- [18] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- [19] N. Holonyak and S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 82 (1962).
- [20] R. A. Logan, H. G. White, and W. Wiegmann, *Appl. Phys. Lett.* **13**, 139 (1968).

- [21] M. G. Craford, R. W. Shaw, A. H. Herzog, and W. O. Groves, *J. Appl. Phys.* **43**, 4075 (1972).
- [22] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969).
- [23] J. I. Pankove, E. A. Miller, D. Richman, and J. E. Berkeyheiser, *J. Lumin.* **4**, 63 (1971).
- [24] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- [25] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989).
- [26] I. Akasaki, H. Amano, M. Kito, and K. Hiramatsu, *J. Lumin.* **48**, 666 (1991).
- [27] N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, and A. Kasui, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2251 (1991).
- [28] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L139 (1992).
- [29] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L8 (1993).
- [30] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687 (1994).
- [31] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiryu, and Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L74 (1996).
- [32] S. Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiryu, T. Kozaki, M. Sano, H. Matsumura, and H. Uemoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L647 (2000).
- [33] A. H. Herzog, D. L. Keune, and M. G. Craford, *J. Appl. Phys.* **43**, 600 (1972).
- [34] W. A. Brantley, O. G. Lorimor, P. D. Dapkus, S. E. Haszko, and R. H. Saul, *J. Appl. Phys.* **46**, 2629 (1975).
- [35] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4188 (1996).
- [36] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, Sz. Fujita, S. Fujita, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 981 (1997).
- [37] Y. Narukawa, Y. Kawakami, Sz. Fujita, S. Fujita, and S. Nakamura, *Phys. Rev. B* **55**, 4 (1997).
- [38] S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B. A. Hakell, A. Chakraborty, T. Koyama, P. T. Fini, S. Keller, S. P. Denbaars, J. S. Speck, U. K. Mishra, S. Nakamura, S. Yamaguchi, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Han, and T. Sota, *Nature Materials* **5**, 810 (2006).
- [39] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, and A. A. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L899 (1997).

- [40] M. K. Kerry, R. P. Vaudo, V. M. Phanse, L. Görgens, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L217 (1999).
- [41] K. Motoki, T. Okahisa, N. Matsumoto, M. Matsushima, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, T. Hirano, M. Nakayama, S. Nakahata, M. Ueno, D. Hara, Y. Kumagai, A. Koukitu, and H. Seki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L140 (2001).
- [42] K. Motoki, T. Okahisa, S. Nakahata, N. Matsumoto, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, M. Ueno, Y. Kumagai, A. Koukitu, and H. Seki, *J. Cryst. Growth* **237-239**, 912 (2002).
- [43] Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, H. Sunakawa, K. Kobayashi, T. Ichihashi, and A. Usui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1 (2003).
- [44] H. Fujikura, T. Konno, T. Suzuki, T. Kitamura, T. Fujimoto, and T. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 065502 (2018).
- [45] T. Yoshida and M. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 071007 (2020).
- [46] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L. P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, and H. Hayashi, *J. Cryst. Growth* **310**, 3911 (2008).
- [47] Y. Mikawa, T. Ishinabe, S. Kawabata, T. Mochizuki, A. Kojima, Y. Kagamitani, and H. Fujisawa, *Proc. SPIE* **9363**, 936302 (2015).
- [48] D. Tomida, Q. Bao, M. Saito, R. Osanai, K. Shima, K. Kojima, T. Ishiguro, and S. F. Chichibu, *Appl. Phys. Express* **13**, 055505 (2020).
- [49] M. Imade, M. Imanishi, Y. Todoki, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Murakami, H. Takazawa, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Appl. Phys. Express* **7**, 035503 (2014).
- [50] Y. Mori, M. Imanishi, K. Murakami, and M. Yoshimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SC0803 (2019).
- [51] M. Bockowski, M. Iwinska, M. Amilusik, M. Fijalkowski, B. Lucznik, and T. Sochacki, *Semicond. Sci. Technol.* **31**, 093002 (2016).
- [52] 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).

- [53] K. Iso, H. Ikeda, T. Mochizuki, Y. Mikawa, and S. Izumisawa, *Appl. Phys. Express* **13**, 085508 (2020).
- [54] J. W. Johnson, J. R. LaRoch, F. Ren, B. P. Gila, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, J. -I. Chyi, C. C. Chuo, T. E. Nee, C. M. Lee, K. P. Lee, S. S. Park, and S. J. Pearton, *Solid-State Electron.* **45**, 405 (2001).
- [55] Y. Saitoh, K. Sumiyoshi, M. Okada, T. Horii, T. Miyazaki, H. Shiomi, M. Ueno, K. Katayama, M. Kiyama, and T. Nakamura, *Appl. Phys. Express* **8**, 081001 (2010).
- [56] W. Li, K. Nomoto, M. Pilla, M. Pan, X. Gao, D. Jena, and H. G. Xing, *IEEE Trans. Electron Devices* **64**, 1635 (2017).
- [57] I. C. Kizilyalli, A. P. Edwards, H. Nie, D. Disney, and D. B. Bour, *IEEE Trans. Electron Device* **60**, 3067 (2013).
- [58] I. C. Kizilyalli, A. P. Edwards, H. Nie, D. Bour, T. Prunty, and D. Disney, *IEEE Electron Device Lett.* **35**, 247 (2014).
- [59] I. C. Kizilyalli, T. Prunty, and O. Aktas, *IEEE Electron Device Lett.* **36**, 1073 (2015).
- [60] K. Nomoto, Y. Hatakeyama, H. Katayose, N. Kaneda, T. Mishima, and T. Nakamura, *Phys. Status Solidi A* **208**, 1535 (2011).
- [61] H. Hatakeyama, K. Nomoto, N. Kaneda, T. Kawano, T. Mishima, and T. Nakamura, *IEEE Electron Device Lett.* **32**, 1674 (2011).
- [62] H. Ohta, N. Kaneda, F. Horikiri, Y. Narita, T. Yoshida, T. Mishima, and T. Nakamura, *IEEE Electron Device Lett.* **36**, 1180 (2015).
- [63] H. Ohta, K. Hayashi, F. Horikiri, M. Yoshino, T. Nakamura, and T. Mishima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 04FG09 (2018).
- [64] K. Nomoto, B. Song, Z. Hu, M. Zhu, M. Qi, N. Kaneda, T. Mishima, T. Nakamura, D. Jena, and H. G. Xing, *IEEE Electron Device Lett.* **37**, 161 (2016).
- [65] M. Kanechika, M. Sugimoto, N. Soejima, H. Ueda, O. Ishiguro, M. Kodama, E. Hayashi, K. Itoh, T. Uesugi, and T. Kachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L503 (2007).
- [66] S. Chowdhury, B. L. Swenson, and U. K. Mishra, *IEEE Electron Device Lett.* **29**, 543 (2008).

- [67] H. Nie, Q. Diduck, B. Alvarez, A. P. Edwards, B. M. Kayes, M. Zhang, G. Ye, T. Pruntry, D. Bour, and I. C. Kizilyalli, *IEEE Electron Device Lett.* **35**, 939 (2015).
- [68] D. Shibata, R. Kajitani, M. Ogawa, K. Tanaka, S. Tamura, T. Hatsuda, M. Ishida, and T. Ueda, *IEDM Technical Digest*, pp. 10.1 (2016).
- [69] H. Otake, K. Chikamatsu, A. Yamaguchi, T. Fujishima, and H. Ohta, *Appl. Phys. Express* **1**, 011105 (2008).
- [70] T. Oka, T. Ina, Y. Ueno, and J. Nishii, *Appl. Phys. Express* **8**, 054101 (2015).
- [71] R. Tanaka, S. Takashima, K. Ueno, H. Matsuyama, and M. Edo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SGGD02 (2020).
- [72] Y. Zhang, M. Sun, D. Piedra, J. Hu, Z. Liu, Y. Lin, X. Gao, K. Shepard, and T. Palacios, *IEDM Technical Digest*, pp. 9.2.1 (2017).
- [73] Y. Zhang, M. Sun, J. Perozek, Z. Liu, A. Zubair, D. Piedra, N. Chowdhury, X. Gao, K. Shepard, and T. Palacios, *IEEE Electron Device Lett.* **40**, 75 (2019).
- [74] N. Tanaka, K. Hasegawa, K. Yasunishi, N. Murakami, and T. Oka, *Appl. Phys. Express* **8**, 071001 (2015).
- [75] L. Cao, J. Wang, G. Harden, H. Ye, R. Stillwell, A. J. Hoffman, and P. Fay, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 262103 (2018).
- [76] D. Ji, B. Ercan, and S. Chowdhury, *Appl. Phys. Lett.* **115**, 073503 (2019).
- [77] T. Maeda, T. Narita, M. Kanechika, T. Uesugi, T. Kachi, T. Kimoto, M. Horita, and J. Suda, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 252104 (2018).
- [78] T. Maeda, T. Narita, S. Yamada, T. Kachi, T. Kimoto, M. Horita, and J. Suda, *J. Appl. Phys.* **129**, 185702 (2021).
- [79] S. Usami, Y. Ando, A. Tanaka, K. Nagamatsu, M. Deki, M. Kushimoto, S. Nitta, Y. Honda, H. Amano, Y. Sugawara, Y.-Z. Yao, and Y. Ishikawa, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 182106 (2018).
- [80] S. Usami, A. Tanaka, H. Fukushima, Y. Ando, M. Deki, S. Nitta, Y. Honda, and H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SCCB24 (2019).
- [81] F. Horikiri, Y. Narita, T. Yoshida, T. Kitamura, H. Ohta, T. Nakamura, and T. Mishima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 061001 (2017).

- [82] I. C. Kizilyalli, P. Bui-Quang, D. Disney, H. Bhatia, and O. Aktas, *Microelectron. Reliab.* **55**, 1654 (2015).
- [83] Y. Oshima, T. Yoshida, K. Watanabe, and T. Mishima, *J. Cryst. Growth* **312**, 3569 (2010).
- [84] 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).
- [85] J. Takino, T. Sumi, Y. Okayama, M. Nobuoka, A. Kitamoto, M. Imanishi, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SC1043 (2019).
- [86] N. Sawada, T. Narita, M. Kanechika, T. Uesugi, T. Kachi, M. Horita, T. Kimoto, and J. Suda, *Appl. Phys. Express* **11**, 041001 (2018).
- [87] H. Fujikura, T. Konno, T. Yoshida, and F. Horikiri, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 085503 (2017).
- [88] H. Fujikura, K. Hayashi, F. Horikiri, Y. Narita, T. Konno, T. Yoshida, H. Ohta, and T. Mishima, *Appl. Phys. Express* **11**, 045502 (2018).
- [89] J. I. Pankove and J. A. Hutchby, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 6 (1974).
- [90] J. I. Pankove and J. A. Hutchby, *J. Appl. Phys.* **47**, 5387 (1976).
- [91] Y. Nakano and T. Kachi, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1468 (2001).
- [92] J. A. Fellows, Y. K. Yeo, R. L. Hengehold, and D. K. Johnstone, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1930 (2002).
- [93] J. Karpinski, J. Jun, and S. Porowski, *J. Cryst. Growth* **66**, 1 (1984).
- [94] T. Narita, T. Kachi, K. Kataoka, and T. Uesugi, *Appl. Phys. Express* **10**, 016501 (2017).
- [95] H. Sakurai, M. Omori, S. Yamada, Y. Furukawa, H. Suzuki, T. Narita, K. Kataoka, M. Horita, M. Bockowski, J. Suda, and T. Kachi, *Appl. Phys. Lett.* **115**, 142101 (2019).
- [96] M. Matys, T. Ishida, K. P. Nam, H. Sakurai, T. Narita, T. Uesugi, M. Bockowski, J. Suda, and T. Kachi, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 093502 (2021).
- [97] M. Matys, T. Ishida, K. P. Nam, H. Sakurai, K. Kataoka, T. Narita, T. Uesugi, M. Bockowski, T. Nishimura, J. Suda, and T. Kachi, *Appl. Phys. Express* **14**, 074002 (2021).
- [98] K. Hirukawa, K. Sumida, H. Sakurai, H. Fujikura, M. Horita, Y. Otoki, K. Sierakowski, M. Bockowski, T. Kachi, and J. Suda, *Appl. Phys. Express* **14**, 056501 (2021).



- [99] 田中亮, 高島信也, 上野勝典, 江戸雅晴, 堀田昌宏, 須田淳, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 14-B401-6 (2020).
- [100] F. Ren, M. Hond, S. N. G. Chu, M. A. marcus, M. J. Schurman, A. Baca, S. J. Pearton, and C. R. Abernathy, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3893 (1998).
- [101] H. Otake, K. Chikamatsu, A. Yamaguchi, T. Fujishima, and H. Ohta, *Appl. Phys. Express* **1**, 011105 (2008).
- [102] S. Takashima, K. Ueno, H. Matsuyama, T. Inamoto, M. Edo, T. Takahashi, M. Shimizu, and K. Nakagawa, *Appl. Phys. Express* **10**, 121004 (2017).
- [103] T. Hashizume, S. Kaneki, T. Oyobiki, Y. Ando, S. Sasaki, and K. Nishiguchi, *Appl. Phys. Express* **11**, 124102 (2018).
- [104] Y. Ando, K. Nagamatsu, M. Deki, N. Taoka, A. Tanaka, S. Nitta, Y. Honda, T. Nakamura, and H. Amano, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 102102 (2020).
- [105] Y. C. Chang, H. C. Chiu, Y. J. Lee, M. L. Huang, K. Y. Lee, M. Hong, Y. N. Chiu, J. Kwo, and Y. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 232904 (2007).
- [106] D. Kikuta, K. Ito, T. Narita, and T. Kachi, *Appl. Phys. Express* **13**, 026504 (2020).
- [107] T. Hosoi, K. Watanabe, M. Nozaki, T. Yamada, T. Shimura, and H. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SCCD16 (2019).
- [108] T. Nabatame, E. Maeda, M. Inoue, K. Yuge, M. Hirose, K. Shiozaki, N. Ikeda, T. Ohishi, and A. Ohi, *Appl. Phys. Express* **12**, 011009 (2019).
- [109] K. Matsumoto, K. Ikenaga, J. Yamamoto, K. Naito, Y. Yano, A. Ubukata, H. Tokunaga, T. Arimura, K. Cho, T. Tabuchi, A. Yamaguchi, Y. Harada, Y. Ban, and K. Uchiyama, *J. Semicond.* **32**, 013003 (2011).
- [110] K. Kanegae, H. Fujikura, Y. Otoki, T. Konno, T. Yoshida, M. Horita, T. Kimoto, and J. Suda, *Appl. Phys. Lett.* **115**, 012103 (2019).
- [111] H. Fujikura, T. Konno, T. Kimura, Y. Narita, and F. Horikiri, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 012103 (2020).
- [112] T. Narita, K. Tomita, Y. Tokuda, T. Kogiso, M. Horita, and T. Kachi, *J. Appl. Phys.* **124**, 215701 (2018).
- [113] G. Parish, S. Keller, S. P. Denbaars, and U. K. Mishra, *J. Elecron. Mater.* **29**, 15 (2000).

- [114] G. Piao, K. Ikenaga, Y. Yano, H. Tokunaga, A. Mishima, Y. Ban, T. Tabuchi, K. Matsumoto, *J. Cryst. Growth* **456**, 137 (2016).
- [115] T. Ciarkowski, N. Allen, E. Carlson, R. McCarthy, C. Youtsey, J. Wang, P. Fay, J. Xie, and L. Guido, *Materials* **12**, 2455 (2019).
- [116] 纈纈明伯, *応用物理* **81**, 471 (2012).
- [117] T. Nishinaga, T. Nakano, and S. Zhang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L964 (1988).
- [118] R. P. Tompkins, M. R. Khan, R. Green, K. A. Jones, and J. H. Leach, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **27**, 6108 (2016).
- [119] P. Kruszewski, P. Prystawko, M. Grabowski, T. Sochacki, A. Sidor, M. Bockowski, J. Jasinski, L. Lukasiak, R. Kisiel, and M. Leszczynski, *Mater. Sci. Semicond. Process* **96**, 132 (2019).
- [120] T. Kimura, T. Konno, and H. Fujikura, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 182104 (2021).
- [121] H. P. Maruska, W. C. Rhines, and D. A. Stevenson, *Mater. Res. Bull.* **7**, 777 (1972).
- [122] H. P. Maruska, D. A. Stevenson, and J. I. Pankove, *Appl. Phys. Lett.* **22**, 303 (1973).
- [123] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1258 (1992).
- [124] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4452 (1995).
- [125] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, *J. Appl. Phys.* **68**, 1829 (1996).
- [126] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 156403 (2012).
- [127] M. Malinverni, J. M. Lamy, D. Martin, E. Feltin, J. Dorsaz, A. Castiglia, M. Rossetti, M. Duelk, C. Velez, and N. Grandjean, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 241103 (2014).
- [128] Y. Arakawa, K. Ueno, A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka, *APL Materials* **4**, 086103 (2016).
- [129] T. Narita, H. Yoshida, K. Tomita, K. Kataoka, H. Sakurai, M. Horita, M. Bockowski, N. Ikarashi, J. Suda, T. Kachi, and Y. Tokuda, *J. Appl. Phys.* **128**, 090901 (2020).
- [130] T. Narita, N. Ikarashi, K. Tomita, K. Kataoka, and T. Kachi, *J. Appl. Phys.* **124**, 165706 (2018).
- [131] A. Usikov, O. Kovalenkov, V. Soukhoveev, V. Ivantsov, A. Syrkin, V. Dmitriev, A. Yu. Nikiforov, S. G. Sundaresan, S. J. Jeliazkov, and A. V. Davydov, *Phys. Status Solidi C* **5**, 1829 (2008).

[132] C. B. Alcock, V. P. Itkin, and M. K. Horrigan, *Can. Metall. Quart.* **23**, 309 (1984).

[133] I. Gutman, L. Klinger, I. Gotman, and M. Shapiro, *Scripta Mater.* **45**, 363 (2001).

## 第2章 HVPE 成長手法および評価手法の概略

---

### 2.1 はじめに

高耐圧縦型 GaN パワーデバイスの作製には、ドーピング濃度の低い厚膜ドリフト層が必須となる。デバイス作製には MOVPE 法が広く使用されるが、高耐圧縦型デバイス作製の観点からは必ずしも適切ではない。本論文では、MOVPE 法に代わる結晶成長手法として成長速度が大きく厚膜成長に適した HVPE 法を用いた。そこで、本章では、本研究に使用した HVPE 装置の概略を述べると共に典型的な成長プロセスを示す。また、HVPE 成長を予測するために使用される熱力学解析手法を紹介し、典型的な成長条件における熱力学解析結果を示す。

本研究で作製した p 型 GaN の電気的特性の評価に Hall 効果測定を使用した。そこで、Hall 効果測定を用いた Hall キャリア濃度および Hall 移動度の算出方法を示す。また、キャリア濃度の温度依存性について半導体統計と電荷中性条件に基づいて解析することによって、アクセプタ濃度、補償ドナー濃度、および、イオン化エネルギーをそれぞれ算出する手法を紹介する。

### 2.2 HVPE 装置の概略

本研究で使用する横型 HVPE 装置(太陽日酸 CSE 製 HVPE300: 名古屋大学 3 号機)の概略について説明する。本研究では、Ga 原料として純度 6.5N の金属 Ga, V 族原料として純度 5N の NH<sub>3</sub> ガスを用いた。Si ドーパントおよび Mg ドーパント原料として SiCl<sub>4</sub> ガスおよび純度 3N の固体 MgO を用いた。金属 Ga および固体 MgO ラインに HCl ガスを供給し反応させることによって、Ga 前駆体および Mg 前駆体としてそれぞれ GaCl ガスおよび MgCl<sub>2</sub> ガスを生成させた。キャリアガスには精製装置によって純化させた N<sub>2</sub> ガスおよび H<sub>2</sub> ガスを用いた。ガス流量は MFC によって制御される。HVPE3 号機の概略図を図 2.1 に示す。原料供給ノズルは III 族原料ライン(以下 A ライン)、バリアライン(以下 B ライン)、および、V 族原料ライン(以下 C ライン)からなる石英製三重管ノズルから構成される。A ラインは金属 Ga と MgO をそれぞれ設置する

ために分割されている。原料供給ノズルの周囲には、熱対流などによるガスの逆流を防ぐために、パージライン(以下 D ライン)が設けられている。基板は PBN コートされたグラファイト製のホルダーによって固定されており、原料供給ノズルに対し垂直に設置されている。本装置のリアクタは、前駆体生成のための原料部と GaN 成長部に分けられており、電気炉および高周波誘導加熱によってそれぞれ温度制御されているホットウォール式である。さらに、前駆体となる GaCl と MgCl<sub>2</sub> の生成をそれぞれ独立に行うために、原料部の電気炉は 2 個に分割されている。電気炉および成長部の温度はそれぞれ熱電対によって制御されている。金属 Ga に供給する HCl が 100% 反応するために、金属 Ga の温度は 850–900 °C に設定している。成長部の熱電対は原料供給ノズル下部に設置されており、熱電対で測定される温度と実際の基板表面の温度には約 150 °C の差が生じる。そのため、基板裏面に設置されている放射温度計によって測定される温度を表面温度とし、熱電対温度を較正している。リアクタを通過した原料は反応によって生じた NH<sub>4</sub>Cl を捕獲するトラップ、燃焼除害装置、および、スクラバーを通して排気される。成長圧力は大気圧(1 atm)である。成長膜の面内均一性を確保するために、ホルダーを 5 rpm で回転させている。成長可能な試料サイズは最大 2" φ である。

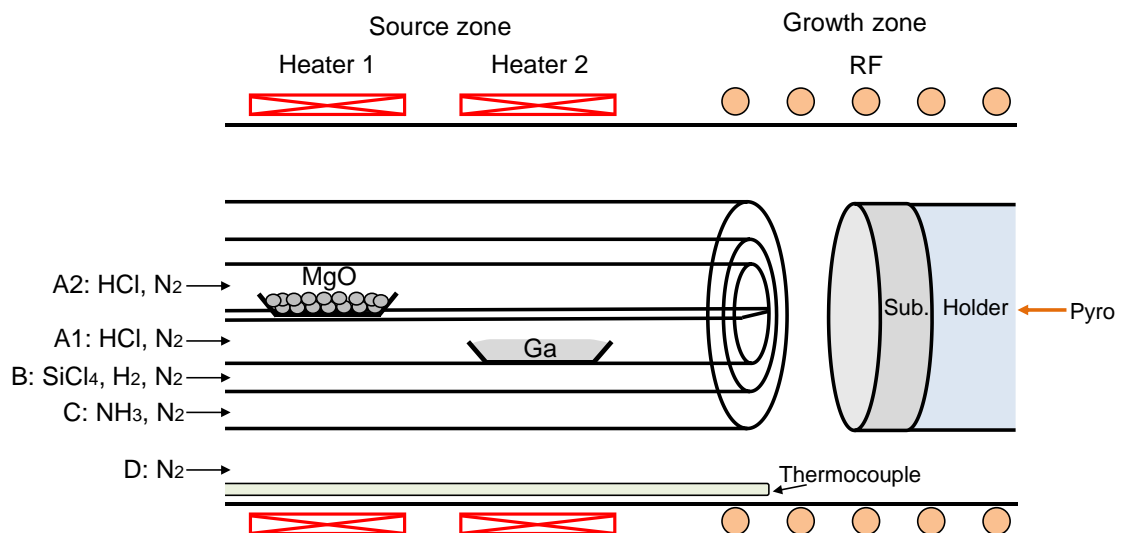


図 2.1. 横型 HVPE 装置(名古屋大学 3 号機)の模式図。

## 2.3 典型的な GaN 成長条件

本節では、HVPE3 号機における典型的な GaN 成長条件について述べる。GaN 成長条件を表 2.1 に示す。本装置では供給 V/III 比を 100 に設定している。一般的に、GaN の HVPE 成長は V/III 比が数十程度で実施される。しかしながら、本装置では、図 2.1 に示すように、三十管ノズルによって構成されるため、基板表面における実効 V/III 比は供給 V/III 比と比べて低いと考えられる。実際に、供給 V/III 比が 50 以下の条件で成長させると、非常に荒れた表面となることが確認できている。成長シーケンスを図 2.2 に示す。まず窒素および NH<sub>3</sub> 雰囲気中で成長温度まで昇温した後、温度を安定化させる。その後、成長開始直前に H<sub>2</sub> をキャリアガスとして導入し、GaN 成長を行う。本成長開始前に初期成長層として低速成長 (~3 μm/h) で GaN を 10 min 間成長させる。その後、HCl 供給量を増加し GaN を本成長させる。本研究では、縦型 GaN パワーデバイスの作製するため、2 インチウエハ内の膜厚分布を抑制することができる成長速度である 25–30 μm/h を本成長速度として設定している。成長終了後は、N の脱離を防ぐため窒素および NH<sub>3</sub> 雰囲気下で降温する。表 2.1 の条件を基準に異なる成長温度にて成長させた GaN 成長速度のアレニウスプロットを図 2.3 に示す。成長速度は成長温度に依らず同程度である。これは原料の供給で律速されている輸送律速領域で GaN が成長していることを示している。この領域で成長する結晶は擬熱平衡状態とみなすことができ、次節にて説明する熱力学解析を用いて成長を予測することができる。本研究では成長速度や表面モフォロジー等の兼ね合いから成長温度を 1050–1070 °C で GaN 成長を行った。また、本節以降に記述する成長条件にて示す供給分圧は、GaN 成長に影響を与える A, B, および、C ラインの合計流量から算出している。

本成長条件を用いてサファイア基板上 GaN テンプレート上に成長させた unintentionally doped GaN (UID-GaN) 中の不純物濃度の深さプロファイルを図 2.4 に示す。UID-GaN 中の残留 Si 濃度は  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  である。この Si は HVPE3 号機を構成する石英管に起因していると考えられる。一方、H, O, および、C 濃度は全て検出下限値以下である。SIMS 測定において一次イオンのラスタ面積を変化させた際の二次イオンの強度変化を用いて、試料中の不純物濃度とバックグラウンド成分を分離する手法であるラスタ変化法によって測定した O 濃度および C 濃度はそれぞれ  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  および  $7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  であった。MOVPE 成長させた GaN と比べて C 濃度が 1 桁以上低いことは HVPE 法の特長である。図 2.4(b) に着目してみる

と, SUS 管に起因した Fe, Cr, および, Mn 濃度は検出下限値以下または  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  である. また, B も検出下限値以下, Mg 濃度は  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  程度である. 一方, 残留 Al 濃度は  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  と高濃度混入している. 原因は特定できていないが, HVPE 装置内で使用しているアルミナ製の部材に起因していると思われる. Al の混入は懸念にはなるが, その他の不純物濃度はいずれも  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  以下であることから, 本 HVPE3 号機を用いて残留不純物濃度の低い高純度 GaN を得ることができる.

表 2.1. 本研究で用いた典型的な HVPE 成長条件.

Growth parameters		Initial GaN	GaN	
Temperature (°C)		1050–1070	1050–1070	
Pressure (atm)		1	1	
Growth rate ( $\mu\text{m/h}$ )		~3	25–30	
A1 (Ga zone)	N <sub>2</sub>	620	620	
	HCl	4	40	
A2 (MgO zone)	N <sub>2</sub>	660	660	
	HCl	0	0	
Flow rate (sccm)	B	0	0	
		H <sub>2</sub>	6000	6000
	C	N <sub>2</sub>	16000	16000
		NH <sub>3</sub>	4000	4000
	D	N <sub>2</sub>	12500	12500
Growth rate ( $\mu\text{m/h}$ )		3	~30	
Growth time (min)		10	60	

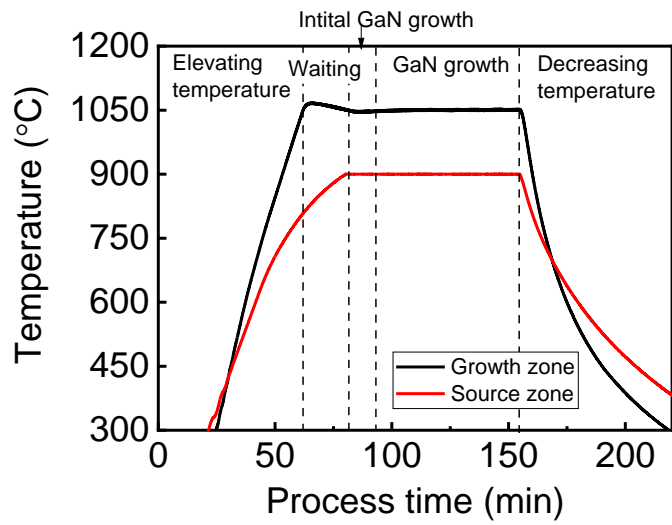


図 2.2. GaN の典型的な HVPE 成長シーケンス.

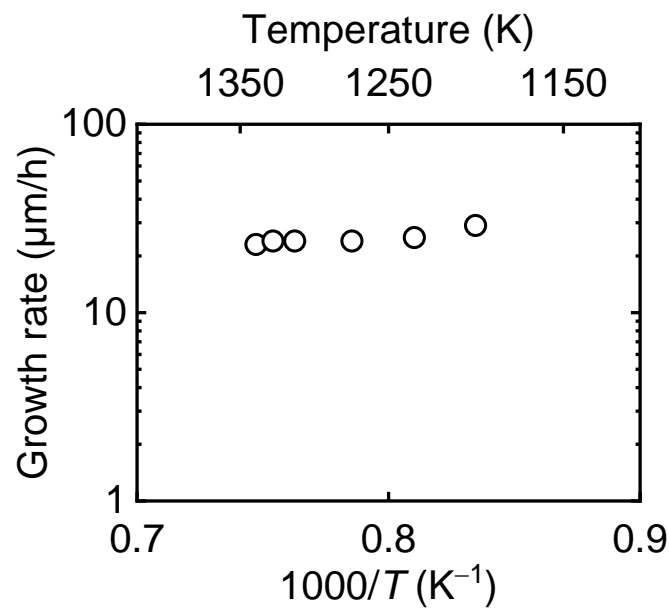


図 2.3. GaN 成長速度のアレニウスプロット.



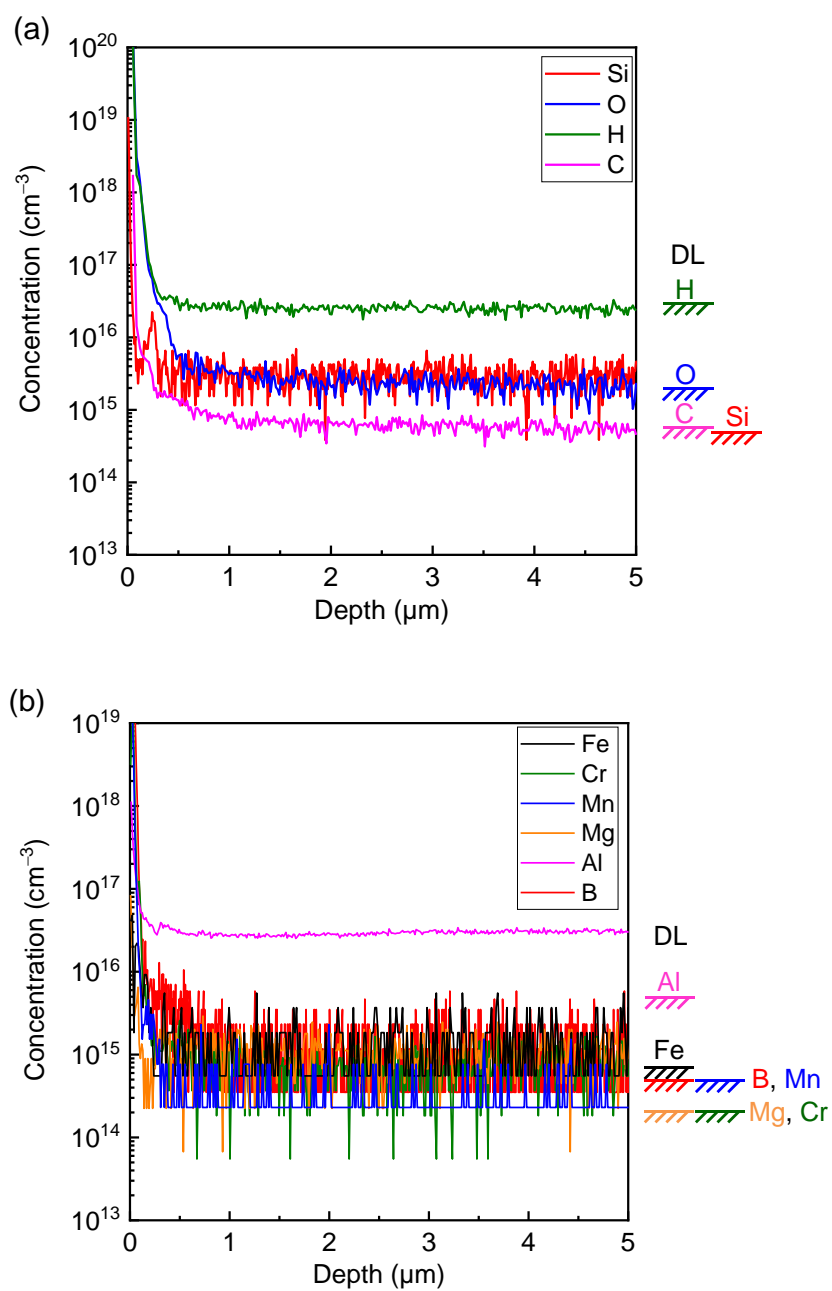
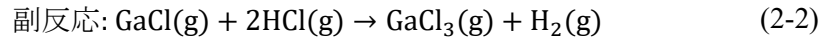
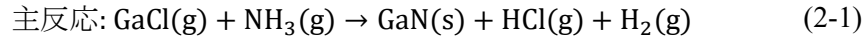


図 2.4. UID-GaN 中の不純物濃度の深さプロファイル: (a) Si, O, H, および, C, (b), Fe, Cr, Mn, Mg, Al, および, B.

## 2.4 HVPE 成長の熱力学解析

本節では, GaN の HVPE 成長における熱力学解析手法について記す. HVPE 法による GaN 成長の熱力学解析手法は Koukitu と Seki らによって提案されている<sup>[1]</sup>. 彼らは Si, InGaAsP, および, ZnSe の気相成長を予測するために適用した熱力学解析手法<sup>[2, 3]</sup>を窒化物半導体の気相成長にも適用し, 窒化物半導体の気相成長が熱力学的に制御可能であることを明らかにした. GaN 成長部における化学反応は前章式(1-4)で記した GaCl と NH<sub>3</sub> の反応の他に, 副反応が存在する.



式(2-1)および式(2-2)の平衡定数 $K_1(T)$ および $K_2(T)$ はそれぞれ以下のように記述できる<sup>[1]</sup>.

$$\log_{10} K_1(T) = \log_{10} \frac{P_{\text{HCl}} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{GaCl}} P_{\text{NH}_3}} = -2.01 + 3.1 \times 10^3/T - 3.11 \times 10^{-1} \log_{10} T \quad (2-3)$$

$$\log_{10} K_2(T) = \log_{10} \frac{P_{\text{GaCl}_3} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{GaCl}} (P_{\text{HCl}})^2} = -5.54 + 8.93 \times 10^3/T - 5.7 \times 10^{-1} \log_{10} T \quad (2-4)$$

$P_i$  は気相の化学種  $i$  の平衡分圧,  $T$  は絶対温度である. また, 系の束縛条件として反応管内の圧力が一定であることと GaN 成長におけるストイキオメトリの関係が適用される.

$$\sum_i P_i = P_{\text{GaCl}} + P_{\text{GaCl}_3} + P_{\text{NH}_3} + P_{\text{HCl}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{N}_2} \quad (2-5)$$

$$P_{\text{GaCl}}^\circ - (P_{\text{GaCl}} + P_{\text{GaCl}_3}) = P_{\text{NH}_3}^\circ - P_{\text{NH}_3} \quad (2-6)$$

ここで $P_i^\circ$ は化学種  $i$  の供給分圧である. 反応前後において, 系の塩素原子の水素と窒素原子における比 ( $A$ ) と水素原子の水素と窒素原子における比 ( $F$ ) は不変であることから,

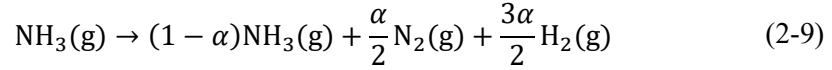
$$A = \frac{0.5P_{\text{GaCl}}^\circ}{P_{\text{H}_2}^\circ + 1.5P_{\text{NH}_3}^\circ + P_{\text{N}_2}^\circ} = \frac{0.5P_{\text{GaCl}} + 1.5P_{\text{GaCl}_3} + 0.5P_{\text{HCl}}}{P_{\text{H}_2} + 1.5P_{\text{NH}_3} + 0.5P_{\text{HCl}} + P_{\text{N}_2}} \quad (2-7)$$

$$F = \frac{P_{\text{H}_2}^\circ + 1.5P_{\text{NH}_3}^\circ}{P_{\text{H}_2}^\circ + 1.5P_{\text{NH}_3}^\circ + P_{\text{N}_2}^\circ} = \frac{P_{\text{H}_2} + 1.5P_{\text{NH}_3} + 0.5P_{\text{HCl}}}{P_{\text{H}_2} + 1.5P_{\text{NH}_3} + 0.5P_{\text{HCl}} + P_{\text{N}_2}} \quad (2-8)$$

の関係が成立する. 以上, 式(2-3)–(2-8)の6つの方程式を連立して解くことによって, 各化学種6つの平衡分圧が算出される.

平衡分圧の算出に当たり, 初期値として各化学種の供給分圧が必須となる. 本研究では, 原料部における Ga 金属と供給した HCl は 100% 反応すると仮定し, GaCl の供給分圧は HCl の供給分圧に等しいとした. また, NH<sub>3</sub> は熱力学的に 300 °C 以上ではほとんどが分解するが, 実

際には分解の割合は装置や成長条件に依存するため、分解率 $\alpha$ をパラメータとして導入した[4].



つまり、供給した  $\text{NH}_3$  分圧のうち実際に GaN 成長に寄与する  $\text{NH}_3$  の分圧は供給分圧の  $(1 - \alpha)$  倍である. HVPE 法において $\alpha$ の値は 0.03 程度と言われている. また、実際の HVPE 成長において  $\text{H}_2$  と  $\text{N}_2$  の混合ガスがキャリアガスとして使用される. そこで、キャリアガス中の水素分圧比である $F^\circ$ を導入した.

$$F^\circ = \frac{P_{\text{H}_2}^\circ}{P_{\text{H}_2}^\circ + P_{\text{N}_2}^\circ} \quad (2-10)$$

例として、前節で記した HVPE3 号機における典型的な GaN 成長条件を用いた熱力学解析結果を紹介する. 熱力学解析から求められた各化学種の平衡分圧の成長温度依存性、供給 V/III 比依存性、供給 GaCl 分圧依存性、および、 $F^\circ$ 依存性を図 2.5 に示す. 例えば、図 2.5(d) から、 $F^\circ$ の増加に伴って、GaCl の平衡分圧が増加し、GaCl 供給分圧に近くなることから、成長の駆動力が低下する. つまり、GaN の成長速度は小さくなると予測される. このように、熱力学解析によって各化学種の平衡分圧の成長条件依存性が明らかとなるため、成長の予測が容易となる.

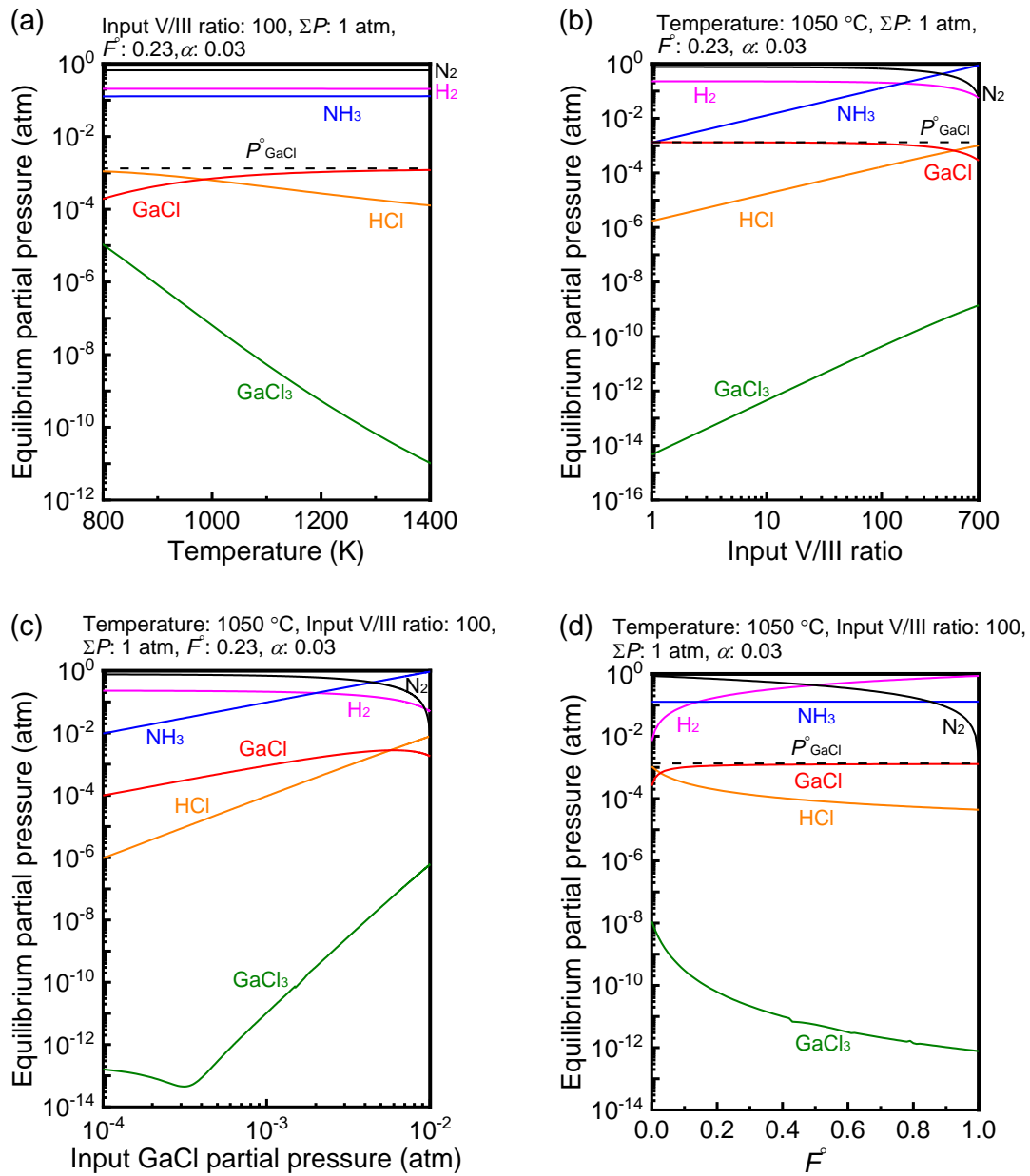


図 2.5. 平衡分圧の(a)成長温度依存性, (b)供給 V/III 比依存性,  
(c)供給 GaCl 分圧依存性, および, (d)  $F^0$  依存性.

## 2.5 Hall 効果測定による電気的特性評価

本研究では Mg が添加された GaN の伝導性を評価するために、Hall 効果測定 (東陽テクニカ, ResiTest8300) を行った。また、利便性から van der Pauw 法を用いて Hall 効果測定を行った。van der Pauw 法は四端子法の一つで、試料厚さが一定であり、電気伝導に異方性がない場合任意の試料形状の試料に適用できる。しかしながら、試料の対称性が悪いと測定誤差が生じる恐れがあるため、注意が必要となる。そこで、図 2.6 に示すように 6–7 mm 角程度の試料の四隅にオーミック電極を形成した試料を用いて測定を行った。図 2.6 に示す電極 1 から 2 に電流  $I_{12}$  を流した時の電極 3, 4 間に生じる電位差  $V_4 - V_3$  を用いて、抵抗  $R_{12,34} = (V_4 - V_3)/I_{12}$  を定義する。同様に、電極 2 から 3 に電流  $I_{23}$  を流した時の電極 4, 1 間に生じる電位差  $V_1 - V_4$  を用いて抵抗  $R_{23,41} = (V_1 - V_4)/I_{23}$  を定義する。この時、 $R_{12,34}$  と  $R_{23,41}$  には以下の関係が成立する。

$$\exp\left(-\frac{\pi R_{12,34}}{\rho_s}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_{23,41}}{\rho_s}\right) = 1 \quad (2-11)$$

$\rho_s$  はシート抵抗である。式(2-11)から  $\rho_s$  は以下のように求められる。

$$\rho_s = \frac{\pi(R_{12,34} + R_{23,41})}{2\ln 2} f\left(\frac{R_{12,34}}{R_{23,41}}\right) \quad (2-12)$$

ここで、 $f$  は  $R_{12,34}/R_{23,41}$  に関する関数であり、以下のように試料形状を補正する係数となる。

$$\frac{R_{12,34} - R_{23,41}}{R_{12,34} + R_{23,41}} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh}\left(\frac{\exp(\ln 2/f)}{2}\right) \quad (2-13)$$

試料形状が良い場合、つまり、 $R_{12,34}/R_{23,41} = 1$  の時、式(2-13)から  $f$  は 1 となる。式(2-12)から求められる  $\rho_s$  に膜厚  $d$  をかけることによって、比抵抗  $\rho$  が求まる。

$$\rho = \rho_s d = \frac{\pi d(R_{12,34} + R_{23,41})}{2\ln 2} f\left(\frac{R_{12,34}}{R_{23,41}}\right) \quad (2-14)$$

また、電極 1 から 3 (2 から 4) に電流を流し、磁束密度 ( $B$ ) を印加した時に電極 2 から 4 (1 から 3) にホール電圧 ( $V_H$ ) が生じる。 $V_H$  は以下のように表される。

$$V_H = R_H \frac{IB}{d} \quad (2-15)$$

$\rho_s$  はシート抵抗、 $d$  は試料の膜厚である。また、 $R_H$  は Hall 係数と呼ばれており、 $R_H$  の符号によって伝導型の判別ができる ( $R_H$  の符号が正ならば p 型、負ならば n 型である)。また、 $R_H$  と  $\rho_s$  を用いることによって、キャリア濃度 ( $p$ ) および移動度 ( $\mu$ ) はそれぞれ以下のように求められる。

$$p = \frac{\gamma_H}{qR_H} = \gamma_H \frac{IB}{qV_H d} \quad (2-16)$$

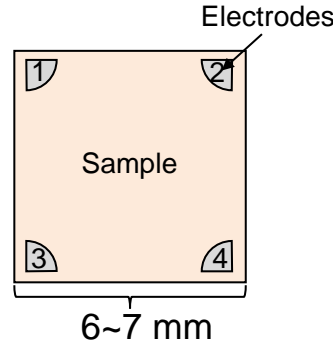


図 2.6. Hall 測定用試料の模式図.

$$\mu = \frac{1}{qp\rho} = \frac{1}{\gamma_H} \times \frac{V_H}{IB\rho_s} \quad (2-17)$$

$q$ は電気素量である。 $\gamma_H$ は Hall 散乱因子と呼ばれており、以下のように各種散乱機構の運動量緩和時間に依存する。

$$\gamma_H = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \quad (2-18)$$

ここで、 $\langle \quad \rangle$ は平均化を意味している。 $\gamma_H$ は不純物濃度や温度に依存するため、解析が困難となる。通常、 $\gamma_H$ を 1 と仮定することが多く、本研究では $\gamma_H$ を 1 として測定を行った。しかしながら、実際の $\gamma_H$ は 1 であるとは限らない。例えば、p 型 Si や p 型 4H-SiC では $\gamma_H$ が 1 以下であることが報告されている<sup>[5,6]</sup>。一方、本研究で扱う p 型 GaN の $\gamma_H$ は明らかとなっていない。 $\gamma_H$ を 1 と仮定して算出したキャリア濃度および移動度はそれぞれ Hall キャリア濃度および Hall 移動度として一般的に呼ばれており、真のキャリア濃度および移動度と区別されている。本論文では、今後 Hall キャリア濃度および Hall 移動度をそれぞれキャリア(電子または正孔)濃度および移動度と記述する。

温度を変化させながら、Hall 効果測定を行うことによって比抵抗、キャリア濃度、および、移動度の温度依存性を取得することができる。電荷中性と半導体のキャリア統計から記述される以下の関係式を用い得られたキャリア濃度の温度依存性をフィッティングすることによって、アクセプタ濃度( $N_a$ )、補償ドナー濃度( $N_d$ )、および、アクセプタのイオン化エネルギー( $\Delta E_a$ )を求めることができる。

$$p + N_d = \frac{N_a}{1 + \frac{gp}{N_v} \exp\left(\frac{\Delta E_a}{k_B T}\right)} \quad (2-19)$$

$$N_v = 2 \left( \frac{m_h^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2-20)$$

ここで,  $g(= 4)$ は縮退因子,  $N_v$ は価電子帯の有効状態密度,  $k_B$ はボルツマン定数,  $T$ は絶対温度,  $m_h^*$ は正孔の有効質量,  $\hbar$ はディラック定数である. 式(2-19)を導出するにあたり,  $p \gg n$  ( $n$ は電子濃度)と仮定している. また,  $N_d$ は全てイオン化しているものとしている. GaN 中の  $m_h^*$  は, 文献によって  $m_h^* = (0.9 - 2.2)m_0$  ( $m_0$ は自由電子の質量)と様々な値が使用されている<sup>[7-12]</sup>. 本研究では, 文献 12 で用いられている  $m_h^* = 2.04m_0$ を使用した.

## 2.6 まとめ

本章では, 本研究で使用した HVPE 成長装置および典型的な成長シーケンスの概要を述べ, GaN の HVPE 成長における熱力学解析手法を説明した. また, HVPE 法によって作製される p 型 GaN の電気的特性を評価するために使用した Hall 効果測定の原理および解析手法について説明した.

## 参考文献

- [1] A. Koukitu, S. Hama, T. Taki, and H. Seki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 762 (1998).
- [2] H. Seki and H. Araki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **4**, 645 (1965).
- [3] H. Seki and A. Koukitu, *J. Cryst. Growth* **98**, 118 (1989).
- [4] V. S. Ban, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 762 (1972).
- [5] B. Lax and J. G. Mavroides, *Phys. Rev.* **100**, 1650 (1955).
- [6] T. Asada, T. Okuda, T. Kimoto, and J. Suda, *Appl. Phys. Express* **9**, 041301 (2016).
- [7] M. Suzuki and T. Uenoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 3442 (1995).
- [8] J. S. Im, A. Moritz, F. Steuber, V. Härle, F. Scholz, and A. Hangleiter, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 631 (1997).
- [9] A. Kasic, M. Schubert, S. Einfeldt, D. Hommel, and T. E. Tiwald, *Phys. Rev. B* **62**, 7365 (2000).
- [10] A. V. Rodina, M. Dietrich, A. Göldner, L. Eckey, A. Hoffmann, A. L. Efros, M. Rosen, and B. K. Meyer, *Phys. Rev. B* **64**, 115204 (2001).
- [11] T. Narita, N. Ikarashi, K. Tomita, K. Kataoka, and T. Kachi, *J. Appl. Phys.* **124**, 165706 (2018).
- [12] M. Horita, S. Takashima, R. Tanaka, H. Matsuyama, K. Ueno, M. Edo, T. Takahashi, M. Shimizu, and J. Suda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 031001 (2017).



## 第3章 n 型 GaN ドリフト層成長条件の検討

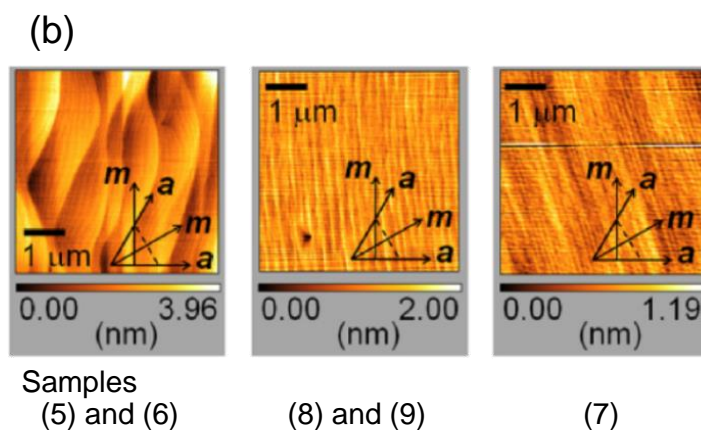
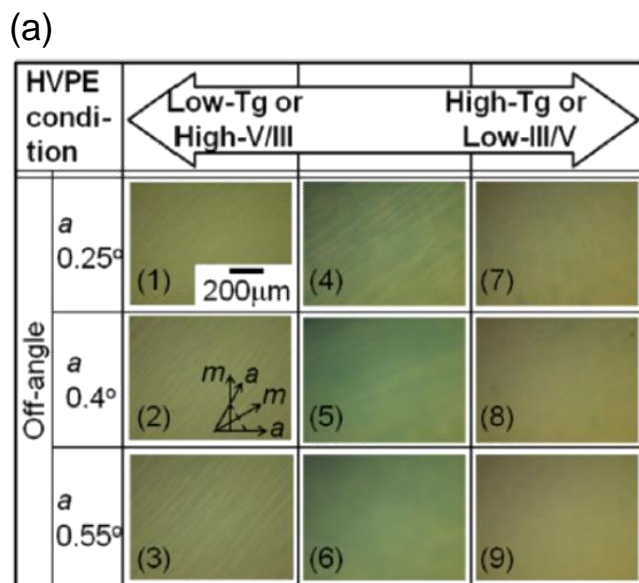
---

### 3.1 はじめに

1.5 節でも述べたように、縦型 GaN パワーデバイスの高耐圧化に向けて n 型 GaN ドリフト層の厚膜化と低ドーピング濃度制御は必須である。しかしながら、本研究開始当初、HVPE3 号機においてドナー不純物のドーピングは実施されておらず、本装置における n 型伝導制御範囲や取込率等が明らかとなっていなかった。GaN への n 型ドーパントとしては Si または Ge が広く用いられており、これら原料の供給分圧によるドーピング濃度制御が行われている。Fujikura らは独自に開発した石英フリーの HVPE 装置を用いることで、残留不純物濃度が  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  以下の極めて高純度な GaN 成長を実現し、 $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  台の実効ドナー濃度の制御を行っている<sup>[1]</sup>。

縦型 GaN パワーデバイス構造の結晶成長においては、伝導制御だけでなく表面平坦性の確保も重要となる。平坦な表面モフォロジーを得るために、Fujikura らは図 3.1 に示すように GaN 自立基板のオフカット角度と HVPE 成長条件を変化させ、ステップバンチングやステップの蛇行が抑制される成長条件を検討した<sup>[2]</sup>。その結果、成長温度を高くし、V/III 比を低くすることで成長原子が表面に吸着してから脱離するまでの拡散長が短くなり、ステップバンチングやステップの蛇行が抑制することができた<sup>[2]</sup>。しかしながら、定性的な議論のみにとどまっている。HVPE 法はその高速成長を活かした GaN 自立基板作製手法として用いられていることもあり、パワーデバイス構造に適した成長条件の知見が乏しい。一方、先行する SiC においては厚膜エピタキシャル層の成長条件が詳細に検討されている<sup>[3]</sup>。Kizilyalli らは MOVPE 法によって成長された縦型 p-n 接合ダイオードの表面モフォロジーと、その逆方向電流-電圧 ( $I$ - $V$ ) 特性の関係を報告した<sup>[4]</sup>。彼らの報告によると、図 3.2 に示すように表面モフォロジーが荒いほど逆方向リーク電流が増加することが明らかにされた<sup>[4]</sup>。このことから、パワーデバイス構造の成長手法として HVPE 法を縦型パワーデバイス構造に適用するためには、成長速度を維持しつつ表面平坦性を確保する成長手法の確立が必要である。

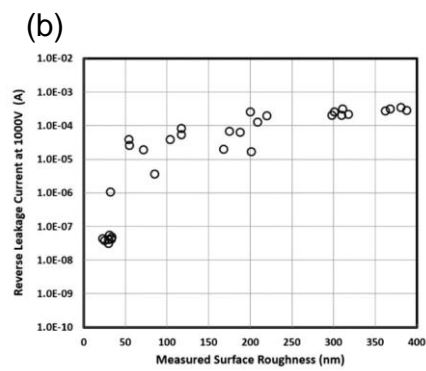
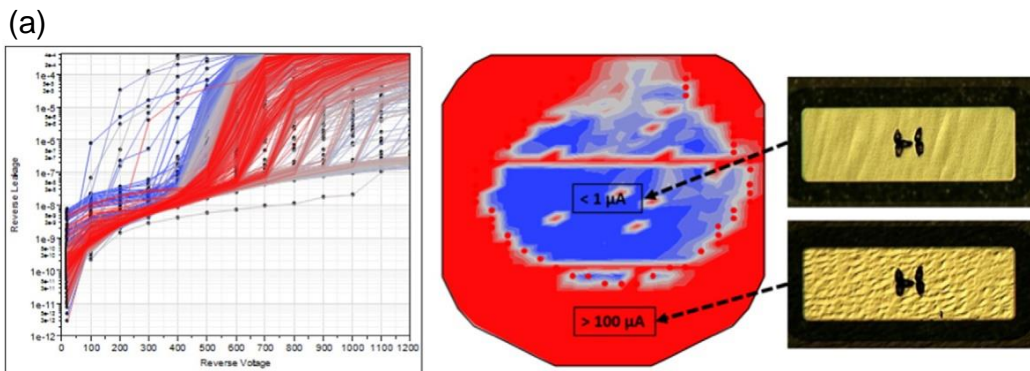
そこで、まず、 $\text{SiCl}_4$ を前駆体とする Siドーピングを行い、 $10^{15}\text{--}10^{18}\text{ cm}^{-3}$ の範囲における n 型伝導制御を試みた。その後、供給 V/III 比とオフカット角度を変化させながら得られた表面モフォロジーと成長条件との相関に対して結晶成長理論として広く知られている BCF 理論を適用し、大きい成長速度を確保しつつ表面平坦性を維持したまま GaN が HVPE 成長する指針の確立を試みた。



H. Fujikura and T. Konno, Appl. Phys. Lett. **113**, 152101 (2018).

図 3.1. (a) 表面モフォロジーのオフ角および成長条件依存性および

(b) 試料表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 像. 図は文献 2 から引用.



I. C. Kizilyalli *et al.*, *Microelectron. Reliab.* **55**, 1654 (2015).

図 3.2. (a)異なる表面モフォロジーを有する縦型 p-n 接合ダイオードの逆方向  $I-V$  特性 および (b) 逆方向リーク電流の表面粗さ依存性. 図は文献 4 から引用.

## 3.2 BCF 理論を用いた結晶成長モデル

2.4 節で記した熱力学解析は平衡論に基づくため、表面拡散のような非平衡状態を表すことができない。成長原子が表面を拡散し結晶に組み込まれることによって結晶が成長するような表面拡散を記述するモデルとして 1951 年に提唱された BCF 理論が広く知られている<sup>[5]</sup>。BCF は Burton, Cabrera, および Frank の頭文字をとっている。彼らは、結晶成長がらせん転位に起因するステップから行われ、ステップまで成長原子が表面拡散する過程および原子がステップに取り込まれる過程に成長が律速されているとし、成長速度を理論的に求めた<sup>[5]</sup>。BCF はらせん転位を仮定し提案された理論であるが、ステップ間における成長原子の表面拡散に対する取扱いが主要であることから、らせん転位以外のステップ源にも成立する。GaAs<sup>[6, 7]</sup>、SiC<sup>[8, 9]</sup>、および、AlN<sup>[10]</sup>等の結晶成長は BCF 理論でモデル化することができ、成長条件の指針が得られている。また、Akasaka らは GaN の MOVPE 成長において BCF 理論が成り立つことを実験的に示した<sup>[11]</sup>。一方で、本研究で扱う GaN の HVPE 成長においては、その報告が乏しく定性的な記述にとどまっている<sup>[3]</sup>。平坦な表面モフォロジーを得るために、基板オフカット角度を大きくすることは広く使用されている。本研究では基板のオフカット角度と表面モフォロジーとの関係の説明に BCF 理論の適用を行うことで、平坦な表面を有する厚膜ドリフト層のユニバーサルな成長指針を得ることを試みた。まず、表面にらせん転位がなくテラス幅  $\lambda_0$  の間隔で整列したステップ間での理想的な成長において説明する。理想的な結晶成長の模式図を図 3.3 に示す。ここで、 $J$ : 気相から成長表面に単位時間、単位面積あたりに到達する成長原子の数(フラックス)、 $J_s$ : 表面拡散フラックス、 $n_s$ : 成長表面の原子濃度、および、 $\tau_s$ : 成長原子が成長表面から気相へ蒸発するまでの平均時間である。成長表面への吸着から気相へ脱離するまでの拡散長である表面拡散長  $\lambda_s$  は以下のように表される。

$$\lambda_s = \sqrt{D_s \tau_s} \quad (3-1)$$

$D_s$  は拡散係数である。また、 $J_s(x)$  は次式で与えられる。

$$J_s(x) = -D_s \frac{dn_s(x)}{dx} \quad (3-2)$$

ステップとステップの間には成長原子の吸い込み口がないため、ステップ間では、フラックスに関して次の連続の式が成り立つ。

$$\frac{dJ_s(x)}{dx} - \left( J - \frac{n_s(x)}{\tau_s} \right) = 0 \quad (3-3)$$

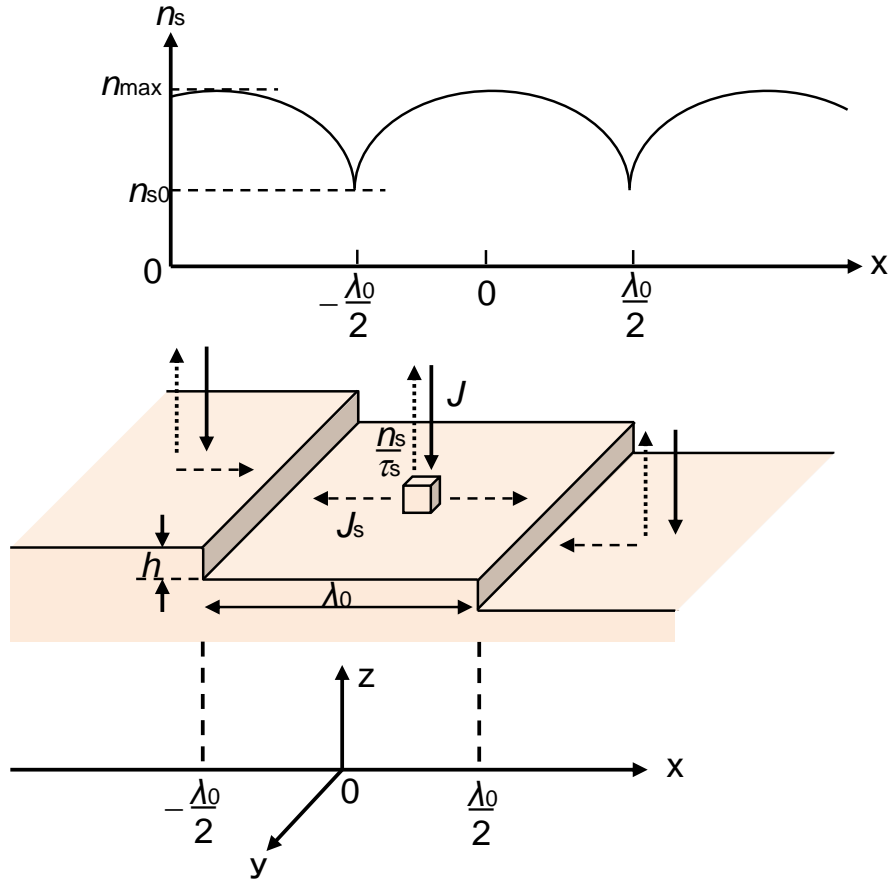


図 3.3. テラス幅  $\lambda_0$  の間隔で整列したステップ間での理想的な成長および原子濃度分布の模式図.

以上から、ステップで成長原子濃度が平衡になると仮定すると、 $n_s(x)$  に関して次の関係が成立する.

$$n_s(x) = J\tau_s + (n_{s0} - J\tau_s) \frac{\cosh(x/\lambda_s)}{\cosh(\lambda_0/2\lambda_s)} \quad (3-4)$$

$n_{s0}$  は平衡時の成長原子濃度である。 $n_s(x)$  分布の模式図を図 3.3 に示す。 $n_s(x)$  はステップにおいて最小値をとり、テラスの中央で最大になることがわかる。ここで表面過飽和度  $\sigma_s(x)$  はその定義から以下のように与えられる.

$$\sigma_s(x) = \frac{n_s(x) - n_{s0}}{n_{s0}} = \left( \frac{J\tau_s}{n_{s0}} - 1 \right) \left( 1 - \frac{\cosh(x/\lambda_s)}{\cosh(\lambda_0/2\lambda_s)} \right) \quad (3-5)$$

一方で、気相過飽和度  $\sigma$  は供給分圧  $P_{\text{GaCl}}^0$  と平衡分圧  $P_{\text{GaCl}}$  の相対差として定義される.

$$\sigma = \frac{P_{\text{GaCl}}^0 - P_{\text{GaCl}}}{P_{\text{GaCl}}} \quad (3-6)$$

$\sigma$  は成長の駆動力を表しており、2.4 節で記した熱力学解析を行うことによって求めることができ

る。また、表面に入る正味のフラックス $J_v (= J - n_s/\tau_s)$ は、以下のように表すことができる。

$$J_v = \frac{n_{s0}}{\tau_s} (\sigma - \sigma_s(x)) \quad (3-7)$$

式(3-4), (3-5), および, 式(3-7)から,  $\sigma_s(x)$ と $\sigma$ は以下のように結びつく。

$$\sigma_s(x) = \sigma \left( 1 - \frac{\cosh(x/\lambda_s)}{\cosh(\lambda_0/2\lambda_s)} \right) \quad (3-8)$$

図 3.3 からわかるように,  $\sigma_s(x)$ は $x = 0$ で最大値 $\sigma_{s,max}$ をとる。また, 気相から結晶表面までの濃度勾配や, 表面拡散による結晶表面上の吸着種の濃度勾配が存在するため, 一般的に表面過飽和度は気相過飽和度よりも低い。

実験的に得られる成長速度 $R_g$ はステップの移動速度 $v$ とオフ角によって与えられる。 $v$ はステップでの表面拡散フラックス $J_s(\lambda_0/2)$ を用いて以下のように表すことができる。

$$v = \frac{2J_s(\lambda_0/2)}{n_0} = \frac{2\lambda_0}{n_0} \left( J - \frac{n_{s0}}{\tau_s} \right) \tanh \left( \frac{\lambda_0}{2\lambda_s} \right) \quad (3-9)$$

ここで,  $n_0$ は表面の成長原子吸着サイトの密度である。本研究では, GaN 表面は理想的であるとした( $n_0 = 1.13 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )。式(3-5)および(3-9)から,  $v = \lambda_0 R_g/h$ を考慮することによって,  $\sigma_{s,max}$ は次の式で表すことができる。

$$\sigma_{s,max} = \alpha_{max} - 1 = \frac{\lambda_0 n_0 R_g \tau_s}{2\lambda_s h n_{s0}} \tanh \left( \frac{\lambda_0}{4\lambda_s} \right) \quad (3-10)$$

$\alpha_{max}$ は過飽和比と呼ばれている。 $\alpha_{max}$ がある臨界値 $\alpha_{crit}$ 以上となる場合, テラス上に結晶核が形成される。一方で,  $\alpha_{crit}$ より低い場合, ステップフローモードで結晶成長が進行する。式(3-10)を整理すると以下の臨界条件を与える基本式が得られる。

$$\frac{\lambda_0}{4\lambda_s} \tanh \left( \frac{\lambda_0}{4\lambda_s} \right) = \frac{(\alpha_{crit} - 1) h n_{s0}}{2n_0 R_g \tau_s} \quad (3-11)$$

$R_g$ ,  $\alpha_{crit}$ , および,  $n_{s0}/\tau_s$ がわかれば,  $\lambda_s$ を求めることができる。 $R_g$ は実験的に求めることができる。一方,  $\alpha_{crit}$ および $n_{s0}/\tau_s$ を求めることは困難である。本研究における成長条件では, 供給V/III比が1よりも高くIII族の分圧に律速されていることから,  $n_{s0}/\tau_s$ はHertz-Knudsen式から以下のように表すことができる<sup>[12]</sup>。

$$\frac{n_{s0}}{\tau_s} = \frac{P_{\text{GaCl}}}{\sqrt{2\pi m_{\text{Ga}} k_B T}} \quad (3-12)$$

$m_{\text{Ga}}$ はGa原子の質量( $1.16 \times 10^{-25} \text{ kg}$ )である。したがって, 熱力学解析から $P_{\text{GaCl}}$ を求めることによって,  $n_{s0}/\tau_s$ を求めることができる。

上記の理論は、らせん転位がない理想的なテラスとステップが存在する表面における結晶成長理論である。一方で、本研究で用いた GaN 自立基板の貫通転位密度は  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  であることから、成長表面にはらせん成分を有する転位が存在する(らせん成分を有する貫通転位の密度は  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  と推察される.)。そのため、実際の成長では、らせん成分を有する転位に起因するスパイラル成長とステップフロー成長の混在となる。そこで、スパイラル成長による影響を以下のように考慮した。らせん成分を有する貫通転位が存在する場合における結晶成長の模式図を図 3.4 に示す。 $r_0$  はスパイラルステップの臨界核半径であり以下のように表される。

$$r_0 = \frac{\gamma W}{k_B T \ln \alpha} \quad (3-13)$$

ここで、 $\gamma$  は核側面の単位体積当たりの表面自由エネルギー、 $W$  は核の体積である。本研究では、 $\gamma = 1.5 \text{ J/m}^2$  [13] および  $W = 2.29 \times 10^{-29} \text{ m}^3$  を用いた。式(3-13)から  $\alpha$  が高くなるに伴って  $r_0$  は小さくなるのがわかる。臨界核半径  $r_0$  とテラス幅  $\lambda_0$  の大小関係によって、スパイラル成長とステップフロー成長、どちらが支配的になるか決定する。 $2r_0 > \lambda_0$  の時、スパイラルヒロックが発達する前に基板オフカット角度に起因するステップからの成長が進行するため、ステップフロー成長が支配的となる。一方、 $2r_0 < \lambda_0$  の時、基板オフカット角度に起因するステップに飲み込まれる前にスパイラルヒロックが発達するため、スパイラル成長が支配的になる。本論文では、 $2r_0 = \lambda_0$  が成立する時の  $\alpha$  が臨界過飽和比  $\alpha_{\text{crit}}$  に対応するとし、式(3-11)を用いて  $2r_0 = \lambda_0$  におけるオフカット角度の気相過飽和度依存性を調べる。

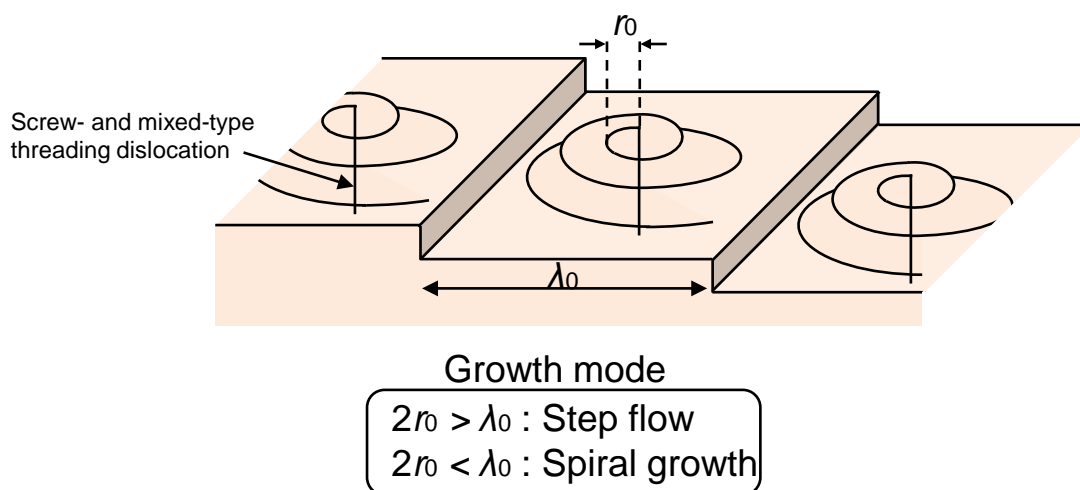


図 3.4. らせん成分を有する貫通転位が存在する場合における成長の模式図。

### 3.3 SiCl<sub>4</sub> 供給比に対する Si 濃度およびキャリア濃度依存性

GaN 中の n 型伝導制御に向けて、成長中に意図的に Si 前駆体を供給した。Si 前駆体として SiCl<sub>4</sub> を使用した。SiCl<sub>4</sub> は高温でも熱分解しづらく安定して存在することから、Si ドーピングガスとして用いられている。2.3 節に示した HVPE3 号機における典型的な HVPE 成長条件に基づき、GaN 成長中に SiCl<sub>4</sub> ガスを供給することによって Si ドーピングを行った。成長速度は 25–30 μm/h である。成長させた Si 添加 GaN のキャリア濃度および電子移動度を Hall 効果測定によって、実効ドナー濃度を水銀プローブによる容量–電圧 (C–V) 測定によってそれぞれ評価した。また、Si 濃度は二次イオン質量分析 (Secondary ion mass spectrometry: SIMS) 測定によって算出した。Si 添加 GaN のキャリア濃度、実効ドナー濃度、および、Si 濃度の Si 供給比  $R_{Si}$  依存性を図 3.5 に示す。Si 供給比  $R_{Si}$  は以下のように定義した。

$$R_{Si} = \frac{P_{SiCl_4}^0}{P_{SiCl_4}^0 + P_{GaCl}^0} \quad (3-14)$$

$P_{SiCl_4}^0$  および  $P_{GaCl}^0$  はそれぞれ供給 SiCl<sub>4</sub> 分圧および供給 GaCl 分圧である。また、図 3.5 に示す実線は、Si 濃度が  $R_{Si}$  のみによって決定される場合における濃度であり、以下のように Ga サイト密度と  $R_{Si}$  との積によって表される。

$$\text{Ideal concentration} = \text{Ga site density } (4.4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}) \times R_{Si} \quad (3-15)$$

Si 濃度、キャリア濃度、または、実効ドナー濃度が  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  台中盤程度までは、それらの値は

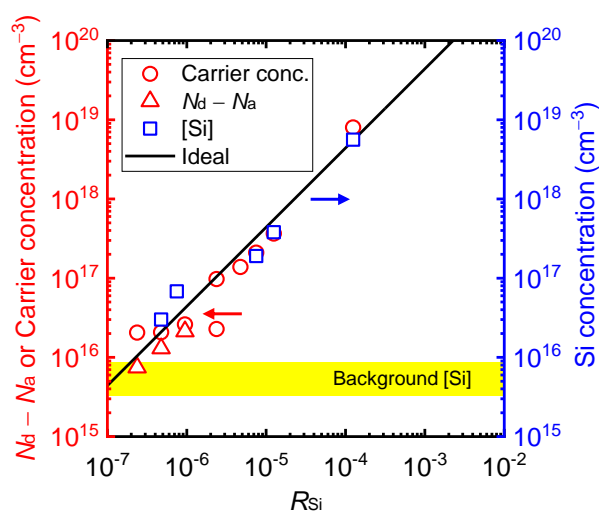


図 3.5. キャリア濃度、実効ドナー濃度、および、Si 濃度の  $R_{Si}$  依存性。



実線上に位置していることから、 $R_{Si}$ のみで制御できることがわかる。しかしながら、 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  台前半以下の領域では、キャリア濃度または実効ドナー濃度は実線上位置していない。これは、GaN中に混入する残留Si濃度または残留アクセプタ濃度の影響を受けているものと思われる。特に、本HVPE3号機は石英炉から構成されるため、図中黄枠で示すように残留Siが $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度混入する。この影響から、 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  台前半以下の制御は困難である。

次に、サファイア基板上GaNテンプレート上にHVPE成長させたSi添加GaNの電子移動度をHall効果測定を用いて調べた。Hall効果測定用試料は約7mm角の試料の四隅にインジウムでオーミック電極を形成している。測定手法としてvan der Pauw法を用いた。Hall効果測定から求めた電子移動度のキャリア濃度依存性を図3.6に示す。比較のために、SiまたはGeをドーパントとしたn型GaNの電子移動度の既報値も併せて示す<sup>[1, 14-16]</sup>。本研究で得られた電子移動度はHVPE法またはMOVPE法によって成長させたn型GaNの既報値と同程度だった。このことからHVPE3号機にて成長させたSi濃度 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  台前半までのn型GaN中では、アクセプタ不純物等による散乱の影響が小さいと考えられる。以上の実験結果に基づき、制御性と耐圧の関係から、本研究にてHVPE成長させるn型GaNのドナー濃度を $(2-3) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度とした。絶縁破壊電圧としては700–950Vに該当する。

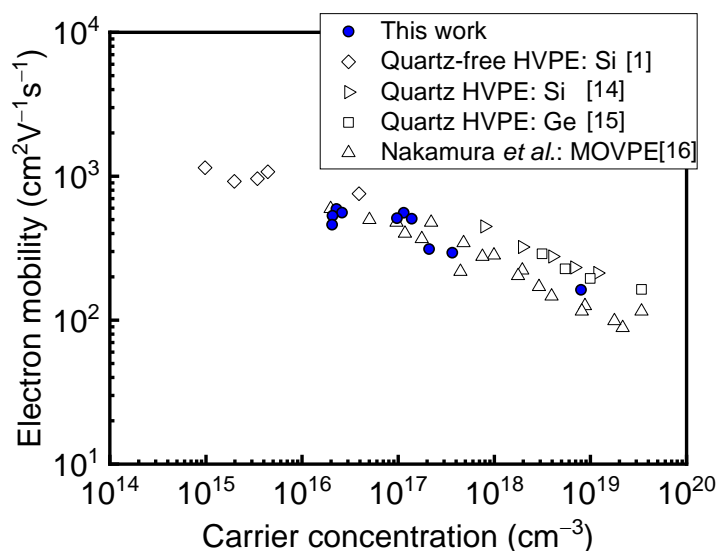


図 3.6. 電子移動度のキャリア濃度依存性. 本実験値は青丸で示している。

その他の実験値は HVPE または MOVPE における報告値を引用した<sup>[1, 14-16]</sup>。

### 3.4 Si 添加 GaN ドリフト層の供給 V/III 比およびオフカット角度依存性

#### 3.4.1 Si 添加 GaN 表面モフォロジーの供給 V/III 比およびオフカット角度依存性

3.1 節で述べたように, Fujikura らの報告から<sup>[2]</sup>, 低供給 V/III 比または高オフカット角度の基板上に成長した GaN の表面は平坦になることが予想される. そこで, 供給 V/III 比および基板オフカット角度に対する表面モフォロジーの変化を観察するために, *m* 軸方向に 0.2–0.7° のオフカット角度を有する n 型 GaN 自立基板上に供給 V/III 比を 75–500 の範囲に変化させながら Si 添加 GaN ドリフト層を成長させた. 試料構造および成長条件をそれぞれ図 3.7 および表 3.1 に示す. 成長温度である 1050 °C まで昇温した後, 成長初期層として Si 添加 GaN を成長させた. その後, HCl 供給分圧を増加した後, 膜厚 15 μm の Si 添加 GaN ドリフト層を成長させた. ドリフト層成長時に NH<sub>3</sub> 供給分圧を変化させることで, 供給 V/III 比依存性を調べた. この時, 総流量を一定に保つために, NH<sub>3</sub> 流量の変化に伴い, キャリアガスである窒素流量も変化させている. つまり, 供給 V/III 比の増加に伴い, H<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) 比は相対的に増加する. 成長させた n 型 GaN ドリフト層表面の微分干渉顕微鏡 (Differential interference contrast microscopy: DIC) 像の供給 V/III 比およびオフカット角度依存性を図 3.8 に示す. 供給 V/III 比 100 にて成長させた n 型 GaN の表面モフォロジーに着目する. オフカット角度 0.2° の GaN 自立基板上に成長させた Si 添加 GaN にはスパイラル成長によって形成されたと思われるヒロックが観察された. このヒロック密度は供給 V/III 比の増加に伴って高くなっている. 一方で, オフカット角度が大きくなるに伴い, ヒロック密度が低減し, 平坦なモフォロジーが得られた. この傾向は, 供給 V/III 比の増加と共に高角側にシフトし, 供給 V/III 比 500 の場合には, オフカット角度が 0.4° 時にもヒロックが観察された. オフカット角度をさらに大きくし, オフカット角度 0.7° の自立基板上ではバンチング状のモフォロジーがみられた. このように, オフカット角度の 0.1° の変化が表面モフォロジーに大きな影響を与えることがわかる.

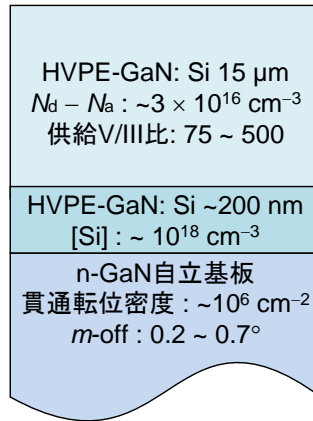


図 3.7. HVPE 試料構造.

表 3.1. 異なる供給 V/III 比における Si 添加 GaN の HVPE 成長条件.

Growth parameters	Initial n-GaN: Si	n-GaN: Si drift layer
Growth temperature ( $^\circ\text{C}$ )	1050	1050
Pressure (atm)	1	1
Ga temperature ( $^\circ\text{C}$ )	900	900
HCl (Ga zone) (atm)	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-3}$
SiCl <sub>4</sub> (atm)	$6 \times 10^{-9}$	$6.3 \times 10^{-10}$
$R_{\text{Si}}$	$6.0 \times 10^{-5}$	$4.9 \times 10^{-7}$
NH <sub>3</sub> (atm)	$1.3 \times 10^{-1}$	$(1.0\text{--}6.7) \times 10^{-1}$
Input V/III ratio	1333	75–500
H <sub>2</sub> /(H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> ) ratio	0.23	0.22–0.60
Growth rate ( $\mu\text{m/h}$ )	3	~30
Growth time (min)	10	25–30

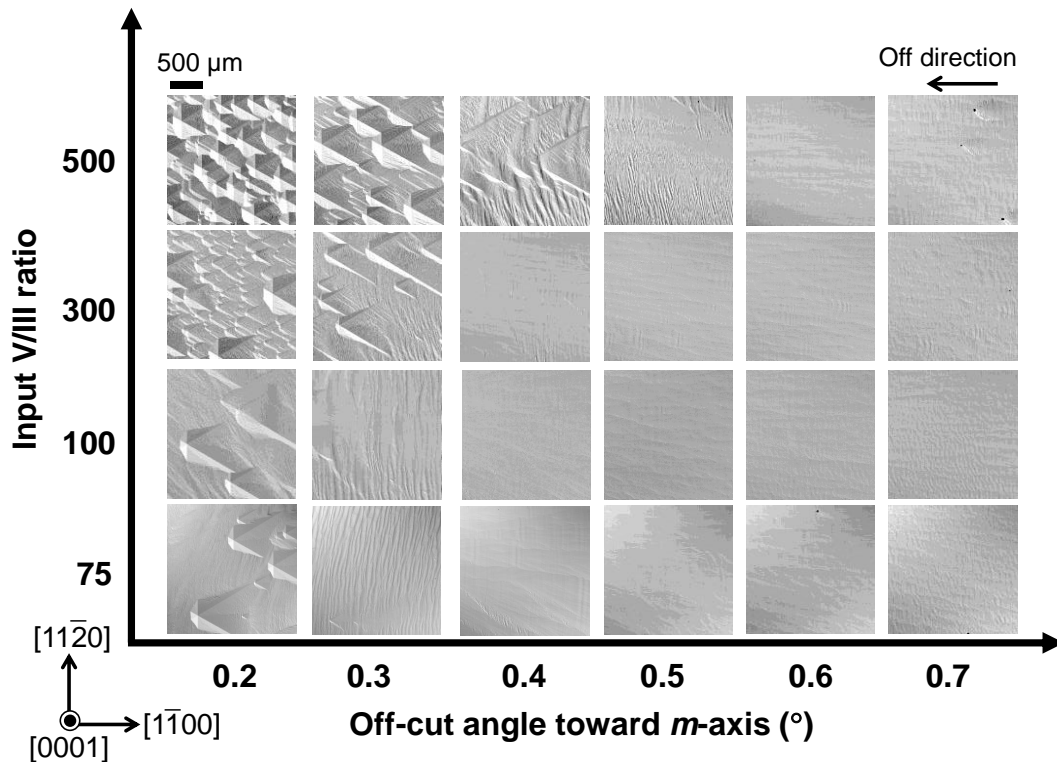


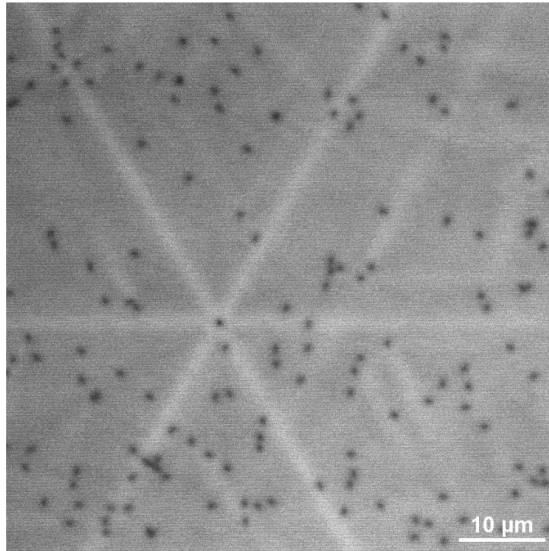
図 3.8. GaN 表面モフォロジーの供給 V/III 比およびオフカット角度依存性.

微分干渉顕微鏡を用いた表面モフォロジー観察から、小さいオフカット角度を有する n 型 GaN 自立基板上に HVPE 成長させた GaN 表面に観察されるマクロなヒロックはらせん転位を起点としたスパイラル成長に起因しているものと考えられる。スパイラルヒロックの場合、ヒロックの中心にはらせん成分を有する転位が観察される。そこで、マクロなヒロックの中心における転位の有無を観察するために多光子励起顕微鏡 (Multi-photon excitation photoluminescence: MPPL) による観察を行った。励起光源は波長 700 nm の Ti-sapphire レーザであり、検出した発光波長は  $370 \pm 18$  nm である。この波長は GaN のバンド端に相当する。m 軸方向に  $0.2^\circ$  および  $0.7^\circ$  のオフカット角度を有する n 型 GaN 自立基板上に供給 V/III 比 500 にて HVPE 成長させた GaN 表面の MPPL 像を図 3.9(a) および (b) にそれぞれ示す。図 3.9(a) および (b) 共に暗点が観測された。転位はキャリアの非輻射再結合中心として働くことから、MPPL 像で観測される暗点は転位である<sup>[17]</sup>。図 3.9(a) および (b) から得られた暗点密度はそれぞれ  $4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  および  $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  だった。これらの密度は自立基板の貫通転位密度 ( $3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  程度) と同程度であることから、HVPE 成長中における転位の増加は生じていないと考えられる。図 3.9(a) に

示すように、 $m$  軸方向に  $0.2^\circ$  のオフカット角度を有する  $n$  型 GaN 自立基板の上に成長させた GaN の表面 MPPL 像において、発光強度の大きい稜線が観察された。この稜線はヒロックのモフォロジーを反映している。ヒロックの中心において暗点が確認できることから、ヒロックはスパイラル成長によって形成されたと考えられる。一方、図 3.9 (b) に示すようにオフカット角度  $0.7^\circ$  を有する  $n$  型 GaN 自立基板の上に成長させた GaN 表面では、ヒロックを反映した MPPL 像が確認できなかった。これは、ステップフロー成長によって結晶成長が進行したためと考えられる。以上 MPPL 測定から、小さなオフカット角度を有する自立基板の上に成長させた GaN はスパイラル成長が支配的であり、オフカットを大きくすることによってステップフロー成長が進行することを確認した。このことから、図 3.8 にて観察されるヒロックはスパイラルヒロックであると結論できる。

以上の結果をもとに、供給 V/III 比および基板オフカット角度によるスパイラルヒロック密度の変化について考察する。図 3.8 で観察されるスパイラルヒロックの密度は  $10^2\text{--}10^3\text{ cm}^{-2}$  と GaN 自立基板中におけるらせん成分を有する貫通転位の密度(推定  $10^4\text{ cm}^{-2}$ )と比べて低い。これはあるスパイラルステップによる成長が周囲のスパイラルヒロックを巻き込みながら発達するためと考えられる。このスパイラルヒロック密度は供給 V/III 比の低下に伴い低くなった。これは気相過飽和度が低下するにつれてスパイラルヒロックの臨界核半径が大きくなり、臨界核に達する前にステップフロー成長が進行するためと考えられる。また、基板オフカット角度の増加、つまり、テラス幅を短くすることによってもスパイラルヒロック密度は低下した。これはテラス幅が短くなることによって基板オフカット角度によるステップフロー成長の影響が大きくなり、スパイラルヒロックが発達する前にステップフロー成長が進行するためと考えられる。

(a) Off-cut angle toward  $m$ -axis:  $0.2^\circ$   
Input V/III ratio: 500



(b) Off-cut angle toward  $m$ -axis:  $0.7^\circ$   
Input V/III ratio: 500

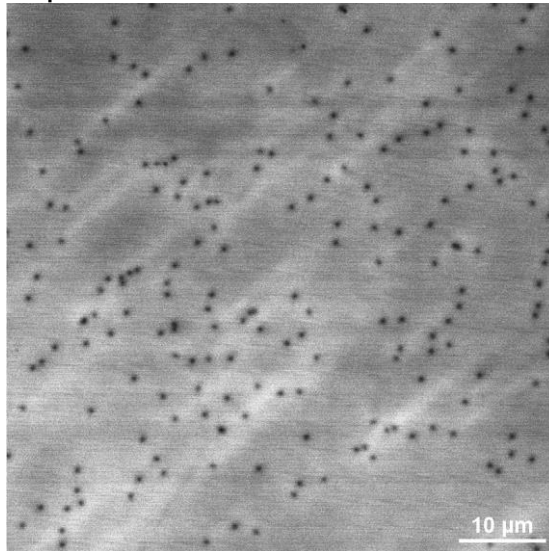


図 3.9.  $m$  軸方向に(a)  $0.2^\circ$ および(b)  $0.7^\circ$ のオフカット角度を有する n 型 GaN 自立基板上に供給 V/III 比 500 にて HVPE 成長させた Si 添加 GaN 表面の MPPL 像.

よりミクロスケールでの表面モフォロジーを観察するために、AFM による微視的領域の表面観察を行った。供給 V/III 比 100 で成長させた GaN の表面 AFM 像を図 3.10 に示す。150 × 150 μm<sup>2</sup>における AFM 像に着目する。オフカット角度が 0.2°の場合、白矢印で示すマイクロな三次元成長島とマクロステップが混在するモフォロジーを有していた。このマイクロな三次元島の密度は 10<sup>6</sup>–10<sup>7</sup> cm<sup>-2</sup>であった。GaN 中のらせん成分を有する貫通転位の密度は全体の貫通転位密度と比べて約 2 桁低いことが知られている。このことから、試料に存在するらせん成分を有する貫通転位の密度は 10<sup>4</sup> cm<sup>-2</sup>と思われる。したがって、マイクロな三次元島はらせん転位に起因したスパイラルヒロックとは考えにくい。今後、三次元島形成についてより詳細な調査が必要である。このマイクロな三次元成長島の密度はオフカット角度が大きくなるにつれて低減し、オフカット角度が 0.5°の時、平坦な表面となった。次に、5 × 5 μm<sup>2</sup>および 1 × 1 μm<sup>2</sup>における AFM 像に着目する。オフカット角度が 0.2°および 0.3°の時、蛇行したステップが観察された。一方で、オフカット角度が 0.5°および 0.7°と大きくすることによって、ステップは直線となり、明瞭なステップ-テラス構造が観察された。このステップ高さは 0.26 nm と GaN の c/2 軸長に対応していた。以上より、AFM 観察においてもオフカット角度を大きくすることによって、マイクロな三次元島が抑制されステップフロー成長が実現できることが確認された。

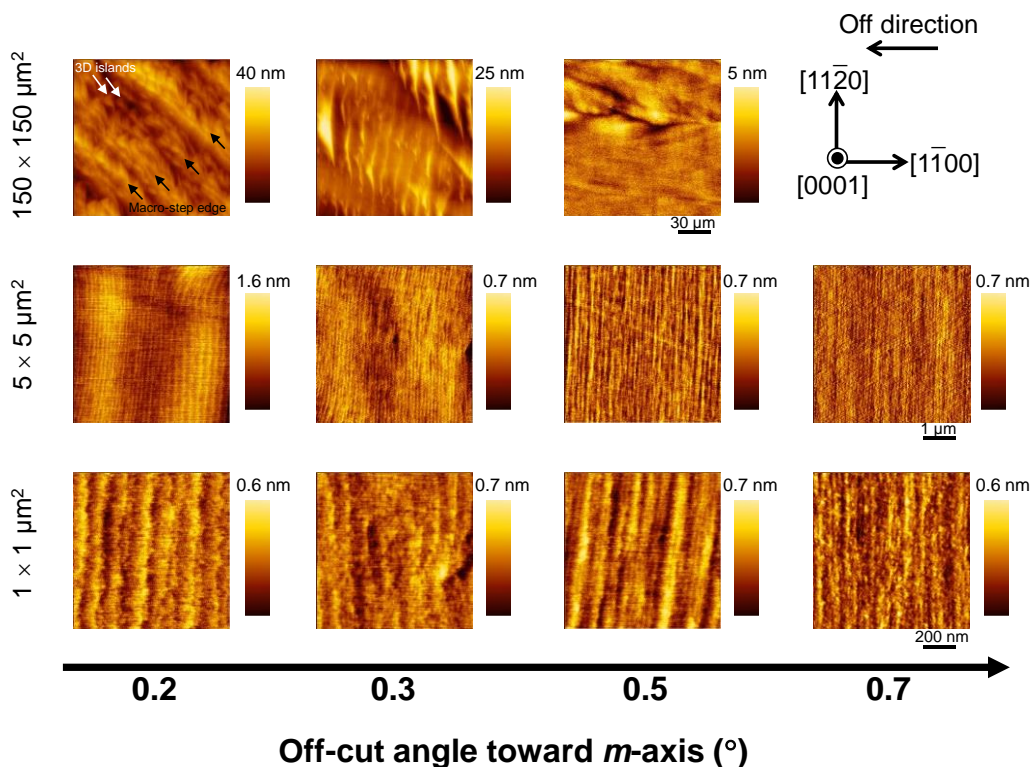


図 3.10. 供給 V/III 比 100 にて HVPE 成長させた Si 添加 GaN 表面の AFM 像。

### 3.4.2 実効ドナー濃度の供給 V/III 比およびオフカット角度依存性

前項で述べたように異なる V/III 比およびオフカット角度で成長させた Si 添加 GaN の表面モフォロジーは成長条件およびオフカット角度に依存することがわかった。O や C 等の不純物の取り込みは表面モフォロジーの影響を受けるため、実効ドナー濃度が成長条件やオフカット角度に依存する可能性が疑われる。そこで、非接触  $C-V$  測定装置 (Semilab 製, 210CV) を用いて各条件にて成長させた Si 添加 GaN の実効ドナー濃度を評価した。実効ドナー濃度を算出するにあたり、GaN の誘電率  $\epsilon_{\text{GaN}} = 10.4\epsilon_0$  とした。各供給 V/III 比にて成長させた n 型 GaN の実効ドナー濃度のオフカット角度依存性を図 3.11 に示す。実効ドナー濃度は供給 V/III 比およびオフカット角度に依存せず、どの条件においても実効ドナー濃度  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  だった。このため オフカット角度および供給 V/III 比による C 濃度の変化は少ないと考えられる。また、ドナーとなる Si や O の取り込みに関しても、 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  台以上の変化はないと思われる。MOVPE 法の場合、オフカット角度が小さいほど補償アクセプタである C が取り込まれやすいため、図 3.12 および図 3.13 に示すように実効ドナー濃度がオフカット角度に依存することが報告されている<sup>[18, 19]</sup>。一方、HVPE 法においては C 濃度が非常に低いため、図 3.13 に示すようにオフカット角度に対する実効ドナー濃度の変化は見られない<sup>[19]</sup>。本実験結果も実効ドナー濃度は約 1 桁高いものの、図 3.13 と同様の傾向を示している。このことから、基板オフカット角度による C または O 濃度の取り込み量の変化は  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  よりも小さいと考えられる。

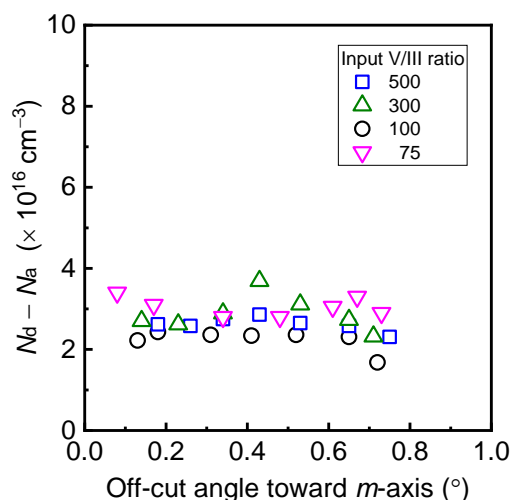
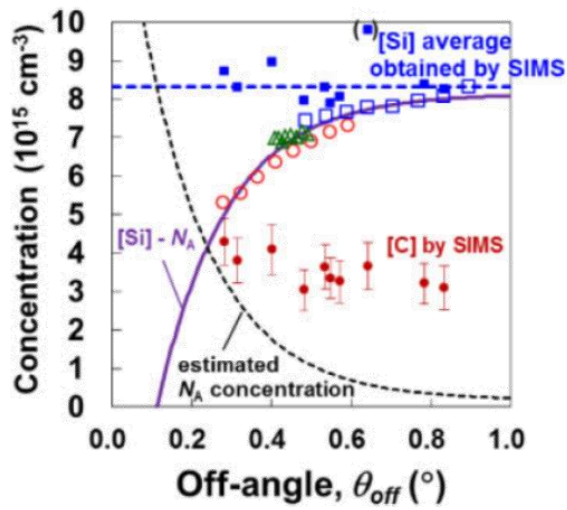


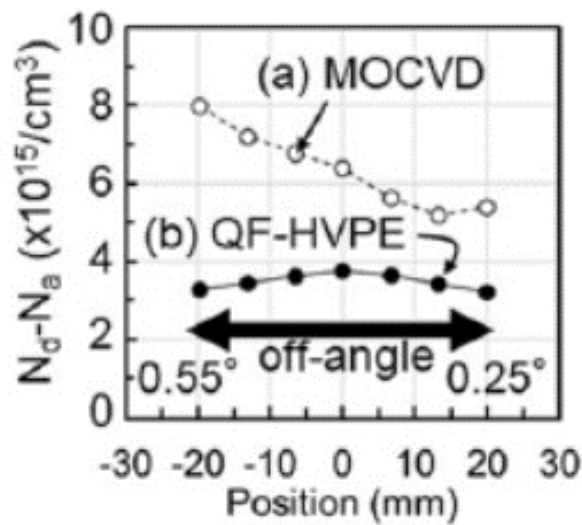
図 3.11. 異なる供給 V/III 比にて成長させた Si 添加 GaN の実効ドナー濃度のオフカット角度依存性.





F. Horikiri *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 061001 (2017).

図 3.12. MOVPE 成長させた n 型 GaN 中の Si 濃度, C 濃度, および, 実効ドナー濃度のオフカット角度依存性. 図は文献 18 から引用.



H. Fujikura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **117**, 012103 (2020).

図 3.13. HVPE 法および MOVPE 法によって成長させた n 型 GaN 中の実効ドナー濃度のオフカット角度依存性. 図は文献 19 から引用.

### 3.4.3 BCF 理論に基づいた成長モデルの構築の試み

3.4.1 項で示したように、供給 V/III 比または基板オフカット角度によって表面モフォロジーは大きく異なった。平坦な表面を安定して得るためには、得られた結果を用いて成長モデルを立てることが望ましい。そこで、3.2 節で述べた BCF 理論に基づく結晶成長モデルによる説明を試みた。まず、3.4 節で説明した  $2r_0 = \lambda_0$  が成立する時の表面モフォロジーを図 3.14 青枠で示す表面モフォロジーとした。この表面モフォロジーに対応するオフカット角度を臨界オフカット角度と定義し、各供給 V/III 比に対する臨界オフカット角度を調べた。尚、3.4.1 項で述べたように図 3.8 に示す表面モフォロジーの供給 V/III 比依存性  $H_2/(H_2 + N_2)$  比が異なっていた。そこで、 $H_2/(H_2 + N_2)$  比を 0.22–0.23 に調整し、供給 V/III 比を変化させ HVPE 成長させた試料も用意した。各供給 V/III 比および  $H_2/(H_2 + N_2)$  比における臨界オフカット角度を表 3.2 に示す。供給 V/III 比の増加に伴って臨界オフカット角度が大きくなっている。

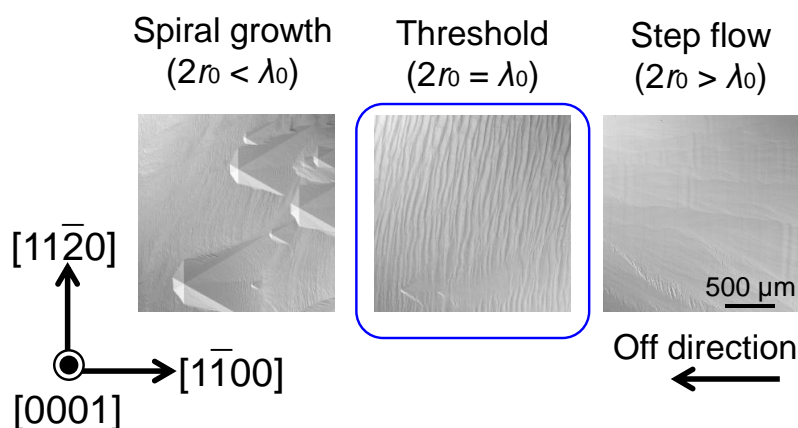


図 3.14. スパイラル成長, モード遷移時, および, ステップフローモードにおける表面モフォロジー.

表 3.2. 供給 V/III 比および  $H_2/(H_2 + N_2)$  比に対する臨界オフカット角度.

Input V/III ratio	$H_2/(H_2 + N_2)$ ratio	Critical miscut off-angle (°)
75	0.22	0.30
100	0.23	0.30
300	0.11	0.51
300	0.22	0.49
300	0.33	0.36
500	0.22	0.62
500	0.60	0.50

次に, 2.4 節に示した熱力学解析を用いて各 HVPE 成長条件における熱力学解析を行った. GaCl の平衡分圧および算出した気相過飽和度の供給 V/III 比依存性をそれぞれ図 3.15 (a) および (b) に示す. 実線は各  $H_2/(H_2 + N_2)$  比 ( $F^\circ$ ) における計算値である. また, 表 3.2 に示す供給 V/III 比および  $H_2/(H_2 + N_2)$  比における GaCl の平衡分圧および気相過飽和度は赤丸で示してある. 算出した気相過飽和度を用いて, 臨界オフカット角度の気相過飽和度依存性を図 3.16 に示す. 気相過飽和度が高くなるに伴って, 臨界オフカット角度が大きくなっていることがわかる. これは, 気相過飽和度が高くなるにつれて臨界核半径が小さくなり, スパイラル成長が進行しやすくなることからオフカット角度を大きくする必要があることを意味している. ここで, 式 (3-6), (3-11), (3-12), および, (3-13) を用いて, 臨界オフカット角度  $\theta_{\text{crit}}$  と気相過飽和度  $\sigma$  の関係を以下に導く. テラス幅はステップ高さと比べて非常に大きいため  $\theta_{\text{crit}} \approx h/\lambda_0$  と近似すると,  $\theta_{\text{crit}}$  は以下のように表される.

$$\theta_{\text{crit}}(\alpha_{\text{crit}} - 1)/\tanh\left(\frac{h}{4\lambda_s\theta_{\text{crit}}}\right) \approx \frac{n_0 R_g \sqrt{2\pi m_{\text{Ga}} k_B T}}{2\lambda_s P_{\text{GaCl}}^0} (\sigma + 1) \quad (3-16)$$

臨界過飽和比  $\alpha_{\text{crit}}$  は 3.2 節で述べたように,  $2r_0 = \lambda_0$  における過飽和比であることから, 式(3-13)より以下の関係で表される.

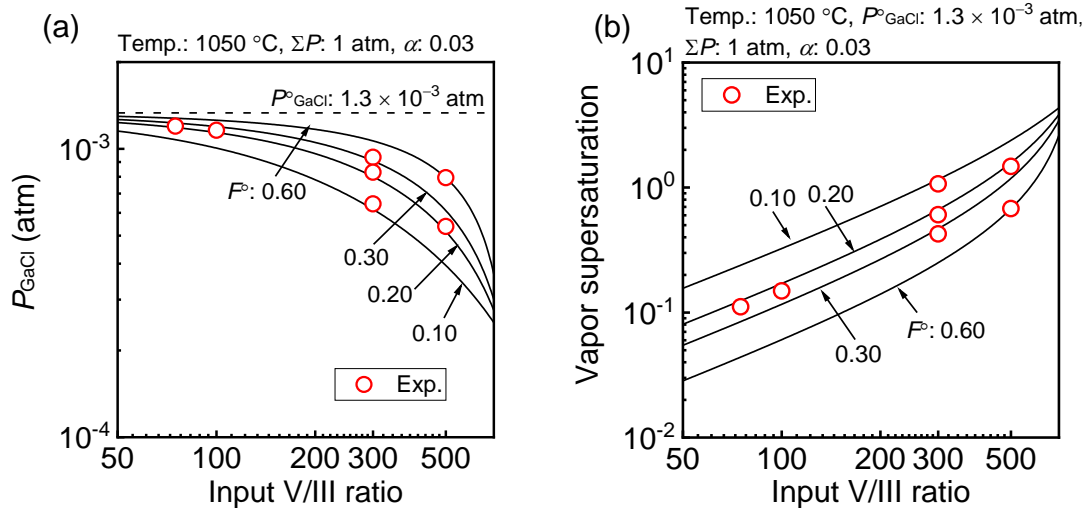


図 3.15. 熱力学解析によって算出した (a) GaCl の平衡分圧および (b) 気相過飽和度の供給 V/III 比依存性.

$$\alpha_{\text{crit}} = \exp\left(\frac{2\gamma W}{hk_{\text{B}}T}\theta_{\text{crit}}\right) \quad (3-17)$$

式(3-17)を式(3-16)に代入することによって、 $\theta_{\text{crit}}$ と $\alpha_{\text{crit}}$ の関係は

$$\theta_{\text{crit}} \left\{ \exp\left(\frac{2\gamma W}{hk_{\text{B}}T}\theta_{\text{crit}}\right) - 1 \right\} / \tanh\left(\frac{h}{4\lambda_s\theta_{\text{crit}}}\right) = \frac{n_0 R_{\text{g}} \sqrt{2\pi m_{\text{Ga}} k_{\text{B}} T}}{2\lambda_s P_{\text{GaCl}}^0} (\sigma + 1) \quad (3-18)$$

と表される。 $\lambda_s$ をフィッティングパラメータとして式(3-18)を用いてフィッティングした結果を図 3.16 中実線にて示す。フィッティングから、 $\lambda_s$ は 0.07 nmと見積もられた。Akasaka らによる GaN の MOVPE 成長において、 $\tanh(\lambda_0/4\lambda_s) \approx 1$ と報告されていることから<sup>[11]</sup>、GaN の表面拡散長はテラス幅と比べて非常に短いと予測される。フィッティングによって見積もられた $\lambda_s$ はテラス幅(20–70 nm 程度)と比べて約 2 桁短いため、Akasaka らの報告と整合する。 $\sigma = 0$ における $\theta_{\text{crit}}$ は 0.35°だった。つまり、本研究で用いた成長温度 1050 °C、成長速度 30  $\mu\text{m}/\text{h}$ の成長条件下において安定したステップフロー成長を実現するためには、オフカット角度を 0.4°以上に保つ必要がある。

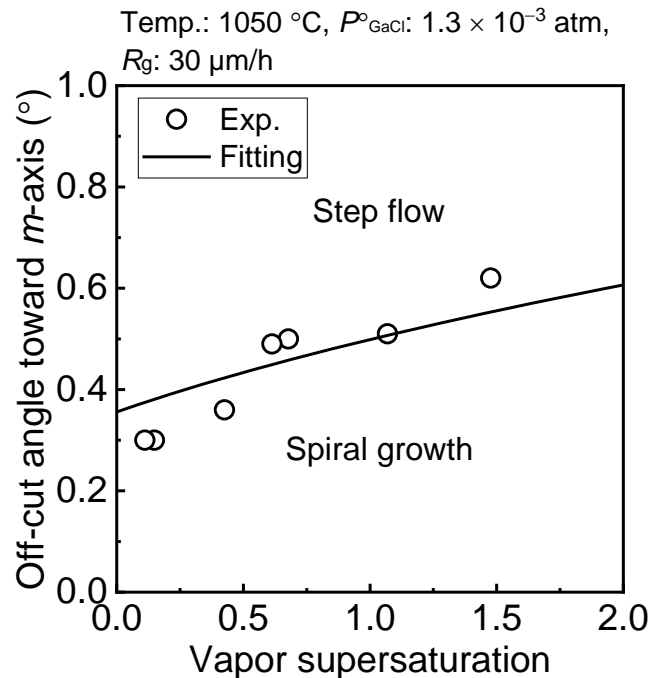


図 3.16. 臨界オフカット角度の気相過飽和度依存性.

最後に、臨界オフカット角度の供給 V/III 比依存性を図 3.17 に示す。実験値を点にして示す。また、得られた $\lambda_s$ を用いて式(3-18)から算出した結果を実線にて示す。臨界オフカット角度の計算に当たり、前述の結果から $\tanh(\lambda_0/4\lambda_s) \approx 1$ とした。また、 $\alpha_{crit}$ は1に近いので、 $\alpha_{crit} \approx 1 + 2\gamma W\theta_{crit}/hk_B T$ と近似した。計算結果の傾向は実験結果の傾向を反映している。図中、実線の上側の領域がステップフロー成長、下側の領域がスパイラル成長であることを示す。図 3.17 から、低オフカット角度にてステップフロー成長を実現するためには、キャリアガスとして水素を使用する、または供給 V/III 比を 100 以下にすればよいことがわかる。Fujikura らの先行研究では、オフカット方向は異なるが、V/III 比を低くすれば表面が平坦になることから<sup>[2]</sup>、本モデルによる説明が期待できる。以上のように、BCF 理論を適用することによって、成長モードと供給 V/III 比の関係を説明するモデルが得られた。本モデルを他の実験パラメータの依存性にも適用することで、ステップフロー成長が得られる HVPE 成長条件を予測することができる。しかしながら、本モデルは Ehrlich Schwoebel Barrier<sup>[20,21]</sup>を考慮していないことに注意が必要である。

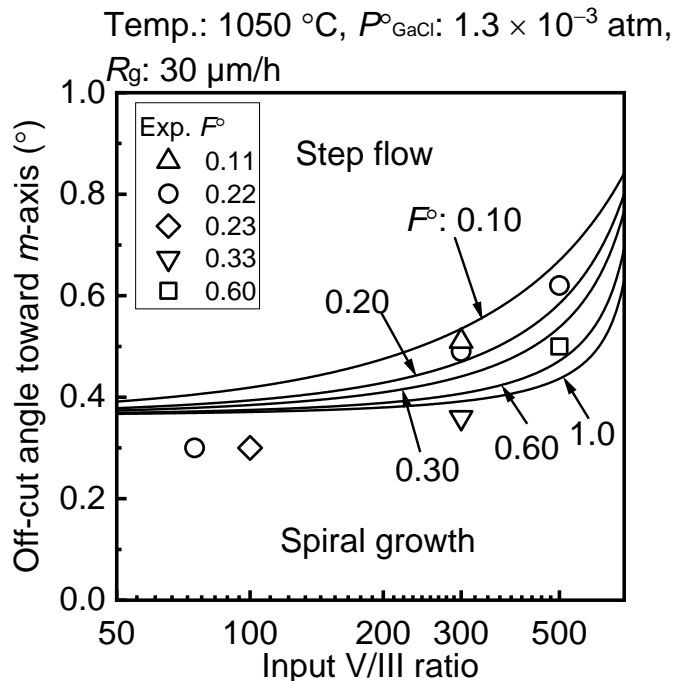


図 3.17. 臨界オフカット角度の供給 V/III 比依存性。

### 3.5 まとめ

本章では, HVPE 法による n 型 GaN ドリフト層成長技術の確立を目的に, n 型伝導制御および平坦な表面を成長させる条件の検討を行った.  $\text{SiCl}_4$  を Si 前駆体として使用し, HVPE3 号機における n 型伝導を試みるとともにその伝導制御範囲を調べた. また, 平坦な表面を成長させるためにオフカット角度と供給 V/III 比を変化させて Si 添加 GaN を成長させ, その表面モフォロジーと実効ドナー濃度をそれぞれ調べた. これらの結果から, BCF 理論を用いることによって表面モフォロジーの供給 V/III 比およびオフカット角度依存性を説明することを試みた. 以下に本章で得られた知見を述べる.

- Si 濃度, キャリア濃度, および, 実効ドナー濃度は  $10^{16}$ – $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  までの範囲において  $R_{\text{Si}}$  によって制御できた. しかしながら,  $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$  以下においては, 残留ドナー濃度または残留補償アクセプタ濃度の影響のため  $R_{\text{Si}}$  による制御ができなかった. 10 kV 耐圧の縦型パワーデバイス作製に向けて, 実効ドナー濃度を  $10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$  以下にすることが必要であることから, 残留不純物濃度のさらなる低減が必須となる.
- オフカット角度および供給 V/III 比を変化させて Si 添加 GaN を成長させ, その表面モフォロジーと実効ドナー濃度をそれぞれ調べた. 平坦な表面モフォロジーを得るためには, オフカット角度を大きくする, または, 供給 V/III 比を低くすることが有効だった.
- 実効ドナー濃度はオフカット角度およびオフカット角度に依存せず, その濃度は  $3 \times 10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$  であった. HVPE 法では原理的に C が混入しないため, ドナー濃度と比べて C 濃度が非常に少なく, オフカット角度に対する C 濃度の依存性が非常に小さいことを示している.
- 供給 V/III 比およびオフカット角度に対する表面モフォロジーの変化を説明するために BCF 理論を使用した. 気相過飽和度に対する臨界オフカット角度の依存性は, BCF 理論を用いた成長モデルによって説明することができた. これらの結果から, ステップフローモードにて GaN が成長する成長条件を予測することができる.

## 参考文献

- [1] H. Fujikura, T. Konno, T. Yoshida, and F. Horikiri, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 085503 (2017).
- [2] H. Fujikura and T. Konno, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 152101 (2018).
- [3] H. Tsuchida, I. Kamata, T. Miyazawa, M. Ito, X. Zhang, and M. Nagano, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **78**, 2 (2018).
- [4] I. C. Kizilyalli, P. Bui-Quang, D. Disney, H. Bhatia, and O. Aktas, *Microelectron. Reliab.* **55**, 1654 (2015).
- [5] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **243**, 299 (1951).
- [6] T. Nishinaga and K-I. Cho, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L12 (1988).
- [7] T. Shitara and T. Nishinaga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 1212 (1989).
- [8] T. Kimoto and H. Matsunami, *J. Appl. Phys.* **75**, 850 (1994).
- [9] T. Kimoto and J. A. Cooper, *Fundamentals of Silicon Carbide Technology* (Wiley, Singapore, 2014).
- [10] I. Bryan, Z. Bryan, S. Mita, A. Rice, J. Tweedie, R. Collazo, and Z. Sitar, *J. Cryst. Growth* **438**, 81 (2016).
- [11] T. Akasaka, Y. Kobayashi, and M. Kazu, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 141902 (2010).
- [12] J. O. Hirschfelder, C. F. Curties, R. B. Birs, and M. G. Mayer, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (Wiley, New York, 1954).
- [13] A. Kimura, N. Futagawa, A. Usui, and M. Mizuta, *J. Cryst. Growth* **229**, 53 (2001).
- [14] Y. Oshima, T. Yoshida, T. Eri, M. Shibata, and T. Mishima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 7685 (2006).
- [15] Y. Oshima, T. Yoshida, K. Watanabe, and T. Mishima, *J. Cryst. Growth* **312**, 3569 (2010).
- [16] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2883 (1992).
- [17] T. Tanikawa, K. Ohnishi, M. Kanoh, T. Mukai, and T. Matsuoka, *Appl. Phys. Express* **11**, 031004 (2018).
- [18] F. Horikiri, Y. Narita, T. Yoshida, T. Kitamura, H. Ohta, T. Nakamura, and T. Mishima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 061001 (2017).

- [19] H. Fujikura, T. Konno, T. Kimura, Y. Narita, and F. Horikiri, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 012103 (2020).
- [20] G. Ehrlich and F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.* **44**, 1039 (1966).
- [21] R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey, *J. Appl. Phys.* **37**, 3682 (1966).



## 第4章 HVPE 法による p 型 GaN の作製

### 4.1 はじめに

GaN の p 型ドーパントとして唯一実用化されている Mg は, Ga サイトに入ることによって価電子帯上端から約  $245 \pm 25$  meV 離れた位置に準位を形成する<sup>[1]</sup>. そのため, 室温において Mg アクセプタは完全にイオン化せず正孔濃度は  $N_a$  と比べて低くなる. 一般的に半導体中の不純物濃度が高くなると, 不純物ポテンシャルの遮へいが顕著となる. これに伴って基底状態のエネルギーが上昇し, キャリアはイオン化しやすくなる. また, ドーピング濃度が高くなることでドーパント間の距離が短くなり, 隣り合った不純物原子のクーロンポテンシャルが重なりあうようになる. このため, イオン化エネルギーはさらに低下する. Si や Ge において, イオン化エネルギーは不純物濃度の  $1/3$  乗に比例するモデルが提案されている<sup>[2, 3]</sup>. Götz らは p 型 GaN においてこのモデルを適用し, イオン化エネルギーの  $N_a$  依存性を以下のように表した<sup>[4]</sup>.

$$\Delta E_a = \Delta E_{a,0} - f(N_a - N_d)^{1/3} \quad (4-1)$$

$$f = \Gamma \left( \frac{2}{3} \right) \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_s} \quad (4-2)$$

$\Delta E_{a,0}$  は Mg のアクセプタ準位と等しい. 式(2-16), (2-17), (4-1), および, (4-2)を用いて算出

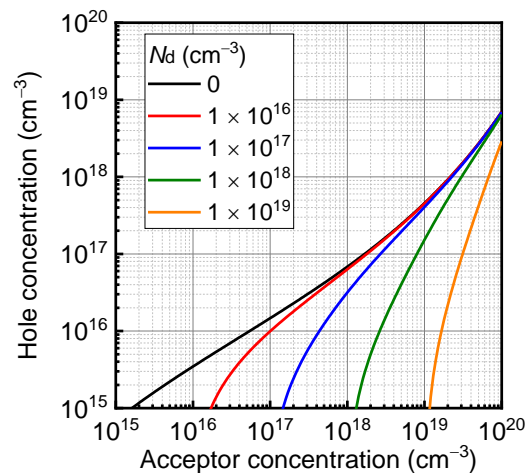
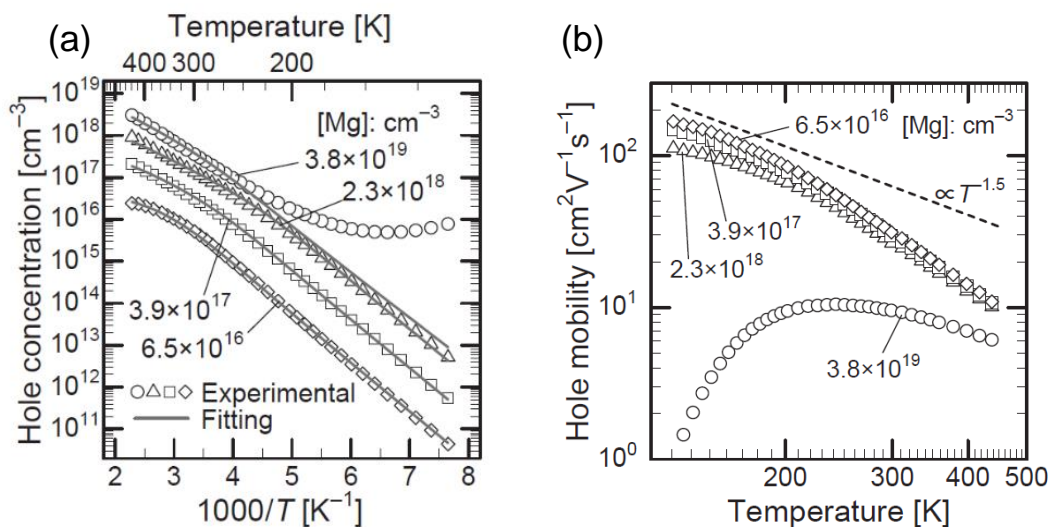


図 4.1. 各補償ドナー濃度による正孔濃度のアクセプタ濃度依存性.

した正孔濃度の  $N_a$  依存性を図 4.1 に示す. p 型 GaN: Mg では, Mg のイオン化エネルギーが高いために,  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上の高正孔濃度を得ることが難しいことがわかる. 窒化物半導体は光デバイスへの応用を目指した研究開発が進められていたこともあり, この正孔濃度をいかに高め抵抗を低くすることに力が注がれてきた.

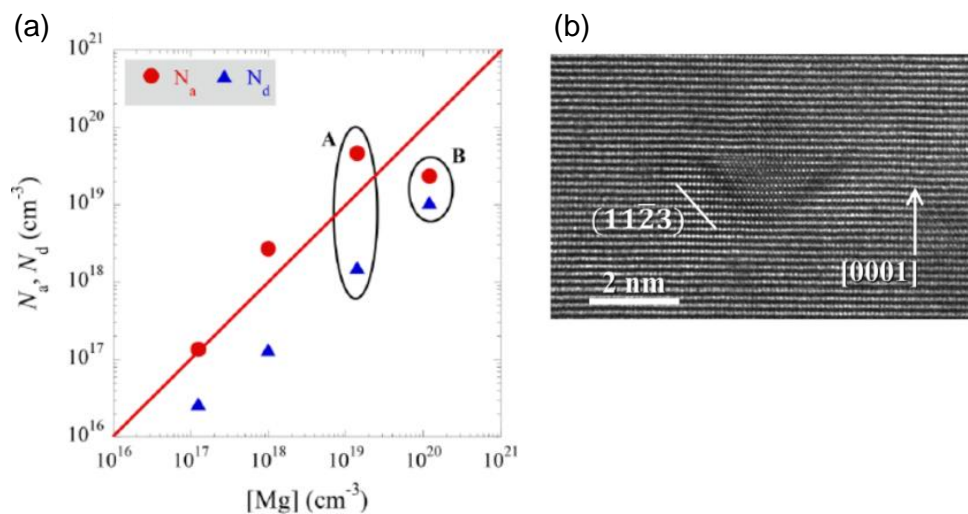
一方, 縦型 p-n 接合ダイオードや MOSFET 等のパワーデバイスの作製には p 型 GaN の幅広いドーピング濃度の制御が必須である. 例えば, MOSFET の p 型 GaN ボディ層には  $10^{16}$ – $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  程度の Mg 濃度が求められる一方で, コンタクト層には  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  を超える Mg 濃度が必要となる. 近年, パワーデバイス応用を目指した研究が活発化する中で, MOVPE 法による低 Mg 濃度制御とその特性が報告されるようになった<sup>[5, 6]</sup>. Horita らは Mg 濃度が  $10^{16}$ – $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の p 型 GaN の電気的特性を Hall 効果測定を用いて評価し, 図 4.2 に示すように正孔濃度および正孔移動度の温度依存性を詳細に調べた<sup>[5]</sup>. Narita らは Mg 濃度  $10^{16}$ – $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の均一な制御を可能にし, 図 4.3(a) に示すように  $N_a$  および  $N_d$  の Mg 濃度依存性を報告している<sup>[6]</sup>. 特に, Mg が  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ドーピングされる時に見られる  $N_a$  低下の原因として, 図 4.3(b) のように GaN 中に形成されるピラミッド状の極性反転領域 (Pyramidal polarity inversion domain: PID) (0001)



M. Horita *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 031001 (2017).

図 4.2. MOVPE 成長させた p 型 GaN の (a) 正孔濃度および (b) 正孔移動度の温度依存性.

図は文献 5 から引用.



T. Narita *et al.*, J. Appl. Phys. **124**, 165706 (2018).

図 4.3. MOVPE 成長させた p 型 GaN の (a)  $N_a$  および  $N_d$  の Mg 濃度依存性および (b) 高 Mg 濃度ドーピング時に形成される PID. 図は文献 6 から引用.

界面への Mg の偏析を挙げている。また、低 Mg 濃度制御時における C によるキャリア補償についても明らかにした<sup>[7]</sup>。

このように、MOVPE 法においてはパワーデバイス用途への p 型 GaN の研究が進んでいるが、HVPE 法による p 型ドーピング技術が確立されていないことから、p 型伝導に関する報告は非常に少ない。そのため、HVPE 法による縦型 p-n 接合ダイオードはもちろん、HVPE の特長を活かした p 型 GaN 基板も実現していない。

そこで、本章では、HVPE 法による p 型 GaN 作製技術の確立を試みた。まず、Mg ドーピング原料として酸化マグネシウム (MgO) に着目し、Mg ドーピング手法とその濃度制御を探索した。作製した Mg 添加 GaN の構造的特性、光学的特性、および、電気的特性を XRD 測定、フォトルミネッセンス (Photoluminescence: PL) 測定、および、Hall 効果測定を用いてそれぞれ評価した。また、高濃度 Mg ドーピング時において GaN 中に形成される PID についても調べた。MOVPE 法による Mg ドーピングの特徴として、Mg ドーピング後に成長炉内に Mg 残留し、その後の結晶成長中に意図せず Mg が混入する Mg メモリー効果が知られている<sup>[8]</sup>。そこで、HVPE 法においても同様な Mg メモリー効果の存在を調べ、その抑制手法を探索した。

## 4.2 MgO の特徴

Mgドーピング原料として Mg が広く使用されてきたが, Mg はその蒸気圧の高さおよび石英との半の製の高さかドーピング原料として適切ではない. そこで, 本研究では Mgドーピング原料として MgO を用いた. MgO の特徴について説明する. MgO は高い熱伝導性とその絶縁性から熱伝導性フィラーとして用いられている. また, その単結晶は強磁性トンネル接合膜の成長用基板として広く使用されている. 本研究で使用した単結晶 MgO 粒の外観を図 4.4 に示す. 単結晶 MgO の純度は 99.9 %であり, 不純物として Al(0.007%), Fe(0.008%), および, Ca(0.02%)を含んでいる. MgO は塩化ナトリウム型構造の結晶構造を有し, その融点は約 2800 °C である. Ga, Mg, および, MgO の蒸気圧曲線を図 4.5 に示す<sup>[9, 10]</sup>. MgO の蒸気圧は Ga および Mg と比べて非常に低く, 石英の蒸気圧と同程度である. 特に, 1700 °C における MgO の蒸気圧と 1000 °C における Ga の蒸気圧が同程度であることがわかる. これは, GaN 成長温度において MgO の蒸気圧に起因した意図しない Mgドーピングを防ぐことが可能であることを意味し, ガス供給分圧のみで容易に Mg 濃度を制御できることが期待できる. また, HVPE 成長炉を構成する石英と MgO の反応性は石英と Mg との反応性に比べて低いため, 装置稼働における安全性も保障することができる<sup>[11, 12]</sup>. 以上の特徴から MgO は Mgドーピング原料として魅力的である. 本研究では, HCl を MgO ラインに供給し, MgO と HCl との反応によって生成される MgCl<sub>2</sub> を前駆体とする Mgドーピングを目指した.



図 4.4. MgO 粒の外観.

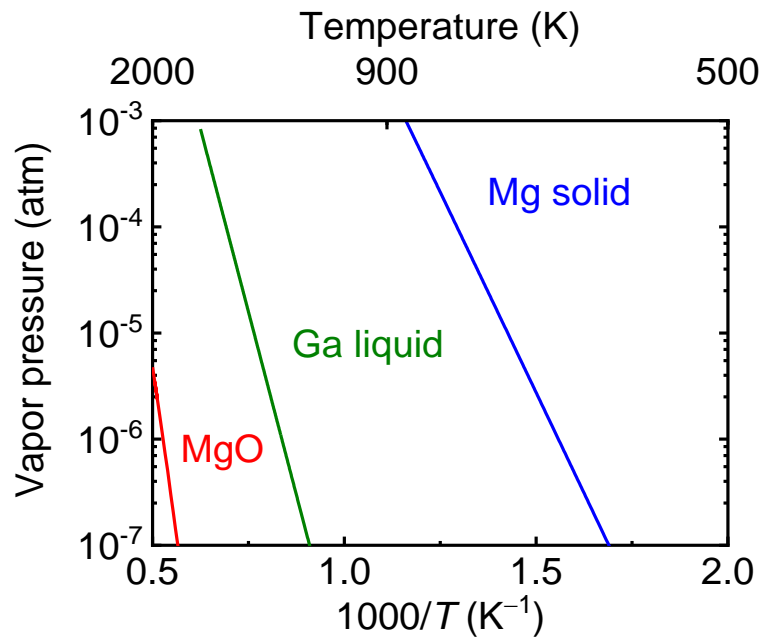


図 4.5. Ga, Mg, および, MgO の蒸気圧曲線. 各材料の蒸気圧曲線は文献 11 および 12 の値を用いた.

## 4.3 MgO を用いた Mg ドーピング手法の探索

### 4.3.1 熱力学解析を用いた Mg ドーピングの予測

本項では, Mg ドーピング原料として MgO の有用性について調べるために, Kimura らが第一原理計算を組み合わせた熱力学解析によって予測した結果について述べる<sup>[13]</sup>.

熱力学解析の詳細を以下に説明する. 基本的には第 2 章で述べた GaN の HVPE 成長における熱力学解析と同様である. MgO と HCl の反応によって生成される化学種として MgCl, MgCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>3</sub>, (MgCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, および, H<sub>2</sub>O を選定した. それらの化学種のギブズエネルギーを NIST-JANAF の熱力学データ<sup>[15]</sup>または第一原理計算を用いて算出し, 熱力学解析を行った. 熱力学解析から算出された各化学種の平衡分圧の温度依存性および供給 HCl 分圧依存性をそれぞれ図 4.6(a) および (b) に示す. MgO と HCl の反応によって生成される MgCl, MgCl<sub>2</sub>, および, (MgCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> の中で計算した全ての温度域ならびに HCl 分圧域において MgCl<sub>2</sub> の平衡蒸気圧が最も高いことがわかった. これは, MgO と HCl は以下の反応が支配的であることを示している.

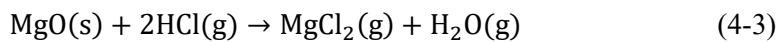
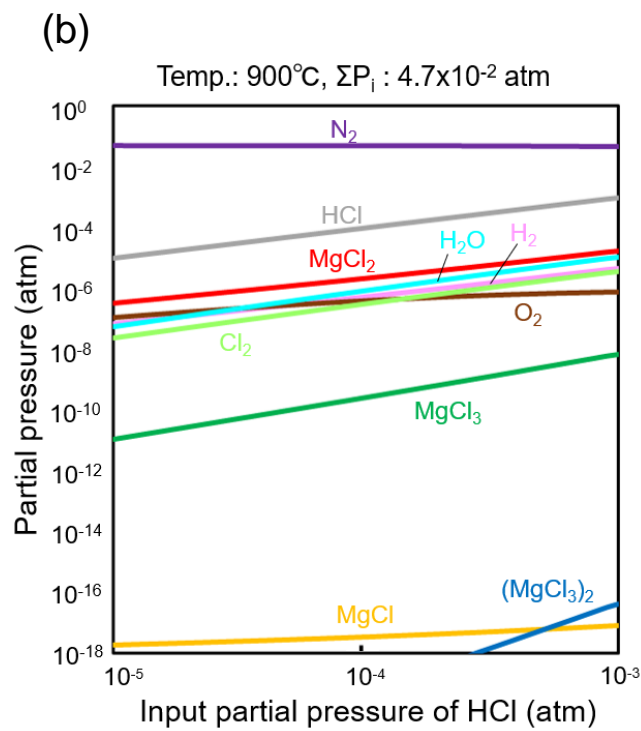
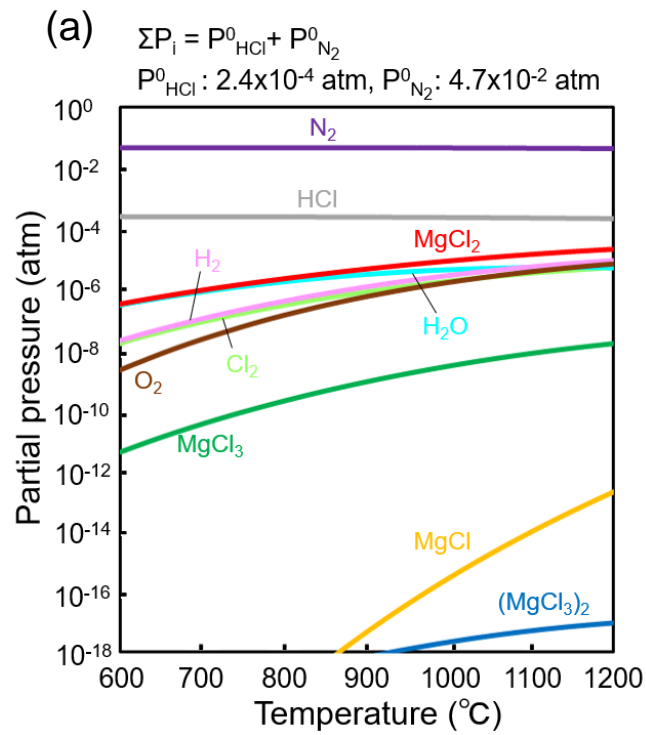


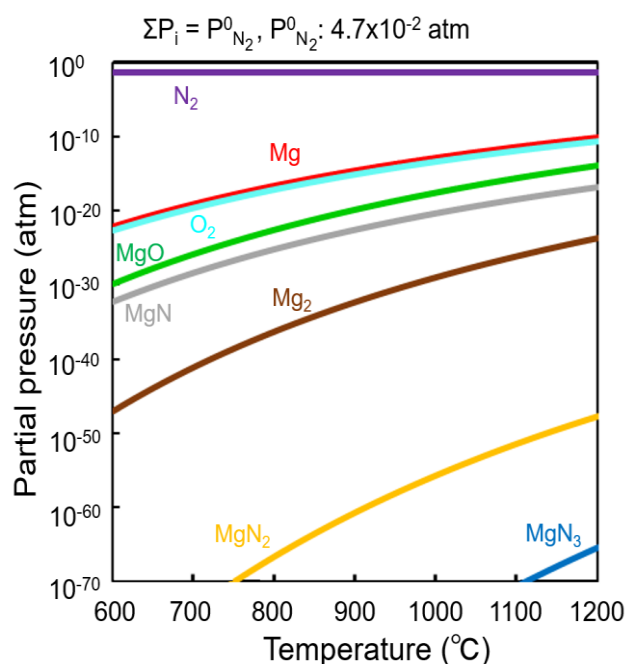
図 4.6(a) から生成される MgCl<sub>2</sub> の平衡分圧は MgO 温度の増加とともに高くなっていることがわかる. これは, 温度の増加と共に式 (4-3) の反応が促進されることを示している. また, HCl 供給分圧が同じ場合, MgO 温度の増加に伴って Mg 濃度は増加すると推測される. また, MgCl<sub>2</sub> の平衡分圧は HCl 供給分圧によっても制御できることが図 4.6(b) からわかる.



T. Kimura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **59**, 088001 (2020).

図 4.6. MgO 原料部における平衡分圧の (a) MgO 温度依存性および (b) HCl 供給分圧依存性. 図は文献 13 から引用.

また, Kimura らは窒素雰囲気中における MgO と窒素の反応についても熱力学解析を行った. MgO と N<sub>2</sub> との反応で生成される化学種は Mg, Mg<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, MgN, MgN<sub>2</sub>, および, MgN<sub>3</sub> である. 上述の方法と同様に解析した結果を図 4.7 に示す. 生成する化学種の中で Mg が最も平衡蒸気圧が高いことがわかる. しかしながらその平衡分圧は MgO 温度が 900 °C の時 10<sup>-15</sup> atm 程度である. この値は, 図 4.6(a) に示される MgCl<sub>2</sub> の平衡分圧と比べて 10 桁程度小さい. つまり, 窒素雰囲気中における MgO の蒸気圧から混入する Mg の影響はほとんど無視できることが示唆される. この熱力学解析結果は, 前項で述べた HCl 供給分圧が 0 atm の時 GaN 中の Mg 濃度は検出下限値以下であることを支持している. 以上から, MgO は窒素雰囲気中において分解することなく安定して存在しており, Mg ドーピング制御に有利であることが示された. 次項以降では, 実際に実験を行うことによって, MgO を用いた Mg ドーピングについて調べた.



T. Kimura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **59**, 088001 (2020).

図 4.7. 窒素雰囲気中における平衡分圧の MgO 温度依存性.

図は文献 13 から引用.



### 4.3.2 MgO 温度が Mg ドーピングに与える影響

本項では, MgO の温度が MgO と HCl の反応性および Mg ドーピングに与える影響を調べるため, MgO の原料温度を変化させて Mg 添加 GaN を成長させた. 成長条件を表 4.1 に示す. 下地基板として, サファイア基板上に MOVPE 法を用いて成長させた膜厚 4.5  $\mu\text{m}$  の GaN テンプレートを使用した. まず, 成長温度である 1065–1075  $^{\circ}\text{C}$  まで昇温した後, HCl および  $\text{NH}_3$  をそれぞれ  $1.0 \times 10^{-4}$  atm および  $1.3 \times 10^{-1}$  atm 供給し, 成長初期層として膜厚 200 nm の GaN を成長させた. その後, HCl 供給分圧を  $1.3 \times 10^{-3}$  atm に増加し, 膜厚 25–30  $\mu\text{m}$  の Mg 添加 GaN を成長させた. この時, 同時に MgO ラインに HCl を  $8.3 \times 10^{-5}$  atm 供給することによって Mg ドーピングを行った. 成長させた試料の外観および表面 DIC 像を図 4.8 に示す. MgO 温度 600  $^{\circ}\text{C}$  の条件の下 Mg をドーピングした GaN は茶褐色の着色がみられており, 表面は荒れていることがわかる. 一方, MgO 温度を 800–900  $^{\circ}\text{C}$  に昇温することによって, 試料は青みを帯び鏡面の表面が得られた. 表面 DIC 像から MgO 温度の増加と共に, ヒロックが高密度になっていることがわかる. 試料中の Mg 濃度を調べるために SIMS 測定を行った. SIMS 測定から算出した Mg 濃度の深さプロファイルを図 4.9 に示す. MgO 温度 600  $^{\circ}\text{C}$  の条件の下で成長させた試料においては鏡面が得られなかったため SIMS 測定は未実施である. MgO 温度が 800  $^{\circ}\text{C}$  から 900  $^{\circ}\text{C}$  に増加するに伴って, Mg 濃度が  $9.4 \times 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  から  $1.6 \times 10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$  へと増加した. これらの結果から, MgO と HCl の反応は温度の増加に伴って促進されることがわかる. MgO 温度 600  $^{\circ}\text{C}$  においてドーピングした場合, MgO と HCl の反応が不十分であるため, 未反応の HCl が成長炉に供給され GaN 表面をエッチングしたと考えられる. 一方, MgO 温度を 800–900  $^{\circ}\text{C}$  と高くしたことによって, MgO と HCl との反応が促進し, 未反応の HCl による GaN へのエッチングが抑制され鏡面が得られた. また, MgO の高温化に伴い生成される  $\text{MgCl}_2$  ガスの分圧も増加した結果, Mg 濃度が高濃度となった. 以上より, MgO と HCl の反応は温度に律速されており, MgO 温度の高温化によって MgO と HCl との反応率が増加し, Mg ドーピング制御を容易となった. この傾向は, 前項で記した熱力学解析結果と一致する. 次項では, MgO と HCl との反応率が大きい 900  $^{\circ}\text{C}$  で Mg ドーピングを行った.

表 4.1. 異なる MgO 温度における Mg 添加 GaN の HVPE 成長条件.

Growth parameters	Initial GaN	Mg-doped GaN
Growth temperature (°C)	1065–1075	1065–1075
Pressure (atm)	1	1
Ga temperature (°C)	850	850
MgO temperature (°C)	600, 800, 900	600, 800, 900
HCl (Ga zone) (atm)	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-3}$
HCl (MgO zone) (atm)	0	$8.3 \times 10^{-5}$
NH <sub>3</sub> (atm)	$1.3 \times 10^{-1}$	$1.3 \times 10^{-1}$
Input V/III ratio	1333	100
H <sub>2</sub> /(H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> ) ratio	0.23	0.23
Growth rate (μm/h)	3	25–30
Growth time (min)	10	60

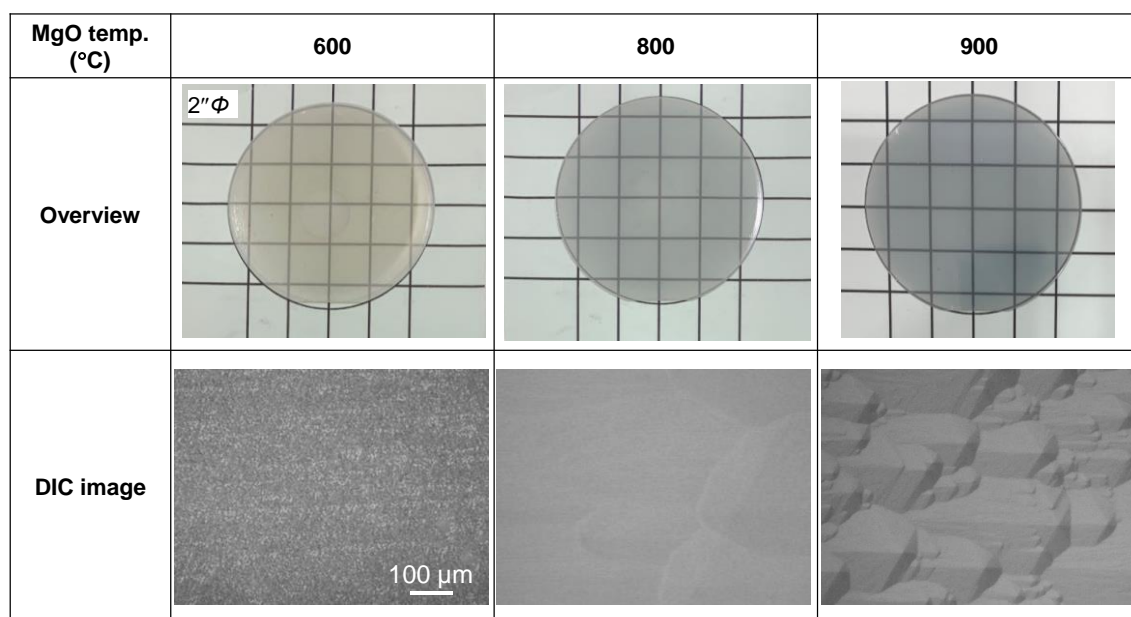


図 4.8. 各 MgO 温度で Mg ドーピングした GaN の外観および表面 DIC 像.

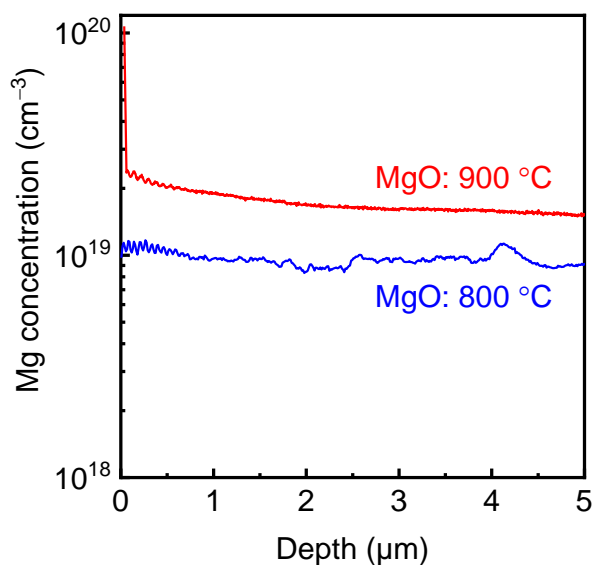


図 4.9. 各 MgO 温度における Mg 添加 GaN 中の Mg 濃度の深さプロファイル.

### 4.3.3 HCl 供給分圧が Mg ドーピングに与える影響

本項では, MgO ラインに供給する HCl 分圧制御による Mg 濃度の制御可能性と MgO 蒸気圧による Mg ドーピングの影響を調べるために, HCl 供給分圧を変化させ Mg 添加 GaN を成長させた. 成長条件を表 4.2 に示す. 下地基板としては前項と同様にサファイア基板上に MOVPE 法によって作製された GaN テンプレートを使用した. テンプレートの GaN 膜厚は  $4.5 \mu\text{m}$  である. まず窒素と  $\text{NH}_3$  雰囲気中の下で  $1065 \text{ }^\circ\text{C}$  まで昇温した. その後, キャリアガスとして  $\text{H}_2$  を III 族原料に HCl を供給し, GaN の初期成長を開始した. HCl 分圧および  $\text{NH}_3$  分圧はそれぞれ  $1.0 \times 10^{-4} \text{ atm}$  および  $4 \text{ slm}$  である. その後, Ga に供給する HCl 分圧を  $1.3 \times 10^{-3} \text{ atm}$  に増加し, 膜厚  $23\text{--}30 \mu\text{m}$  の Mg 添加 GaN を成長させた. Mg ドーピング時に MgO ラインに供給する HCl 分圧を  $(0.0\text{--}3.3) \times 10^{-4} \text{ atm}$  の範囲で変化させることで, Mg 添加 GaN の HCl 供給分圧依存性を調べた. 成長後の試料外観を図 4.10 に示す. 全ての試料において鏡面が得られた. HCl 供給分圧が  $4.0 \times 10^{-5} \text{ atm}$  の場合, 成長させた GaN は青みを帯びていた. HCl 供給分圧の増加と共に GaN の着色は変化し, HCl 供給分圧が  $3.3 \times 10^{-4} \text{ atm}$  の条件で成長させた GaN は黄色に着色していた. これは HCl 供給分圧の変化によって GaN 中の O 濃度が変化した可能性を示唆している. 各 HCl 供給分圧で成長させた Mg 添加 GaN の表面 DIC 像を図 4.11 に示す. HCl 供給分圧が  $0 \text{ atm}$  の時, マクロステップが観察される. 一方, HCl 供給分圧の増加に

伴い、ヒロックが高密度に形成された。また、HCl 供給分圧が  $3.3 \times 10^{-4}$  atm の時、非常に荒れた表面が観察された。MgO を設置せずに HCl を  $3.3 \times 10^{-4}$  atm 供給した際には、表面モフォロジーは荒れていなかったことから、この荒れたモフォロジーは GaN への Mg の混入による影響と言える。次に、各 HCl 供給分圧で成長させた GaN 中の Mg 濃度を SIMS 測定によって評価した。各試料中の Mg 濃度の深さプロファイルおよび Mg 濃度の HCl 供給分圧依存性をそれぞれ図 4.12 (a) および (b) に示す。HCl 供給分圧が 0 atm の時、Mg は SIMS の検出下限値 ( $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) 以下だった。これは、MgO の蒸気圧によって混入する Mg は無視できることを示している。一方、HCl を供給することによって Mg がドーピングされ、HCl 供給分圧の増加とともに Mg 濃度が増加していることがわかる。また、Mg 濃度は深さ方向に同程度であることから Mg が深さ方向に対し均一にドーピングされていることがわかった。図 4.12 (b) に示すように Mg 濃度は HCl 供給分圧と明確な相関関係があり、Mg 濃度が HCl 供給分圧によって制御可能であることがわかる。この結果は、4.3.1 項で記した熱力学解析結果とよく一致しており、MgO と HCl の反応が熱力学的平衡であることを示している。

表 4.2. HCl供給分圧を変化させた Mg 添加 GaN の HVPE 成長条件.

Growth parameters	Initial GaN	Mg-doped GaN
Growth temperature (°C)	1065	1065
Pressure (atm)	1	1
Ga temperature (°C)	850	850
MgO temperature (°C)	900	900
HCl (Ga zone) (atm)	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-3}$
HCl (MgO zone) (atm)	0	$(0.0-3.3) \times 10^{-4}$
NH <sub>3</sub> (atm)	$1.3 \times 10^{-1}$	$1.3 \times 10^{-1}$
Input V/III ratio	1333	100
H <sub>2</sub> /(H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> ) ratio	0.23	0.23
Growth rate (μm/h)	3	23–30
Growth time (min)	10	60

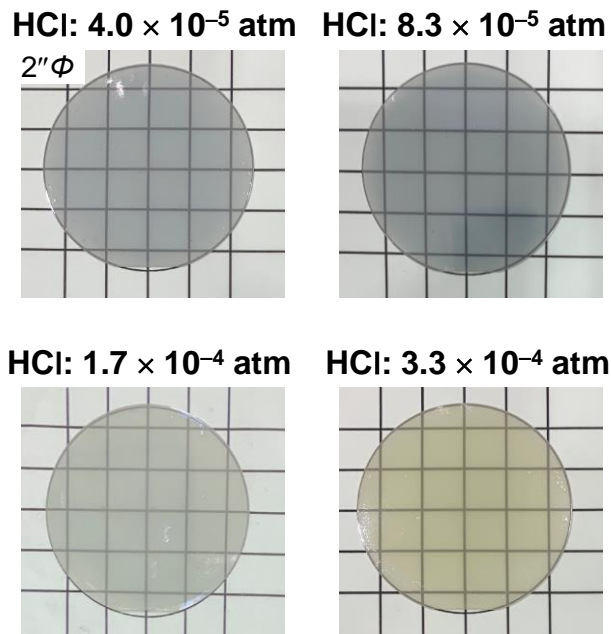


図 4.10. Mg 添加 GaN 外観の HCl 供給分圧依存性.

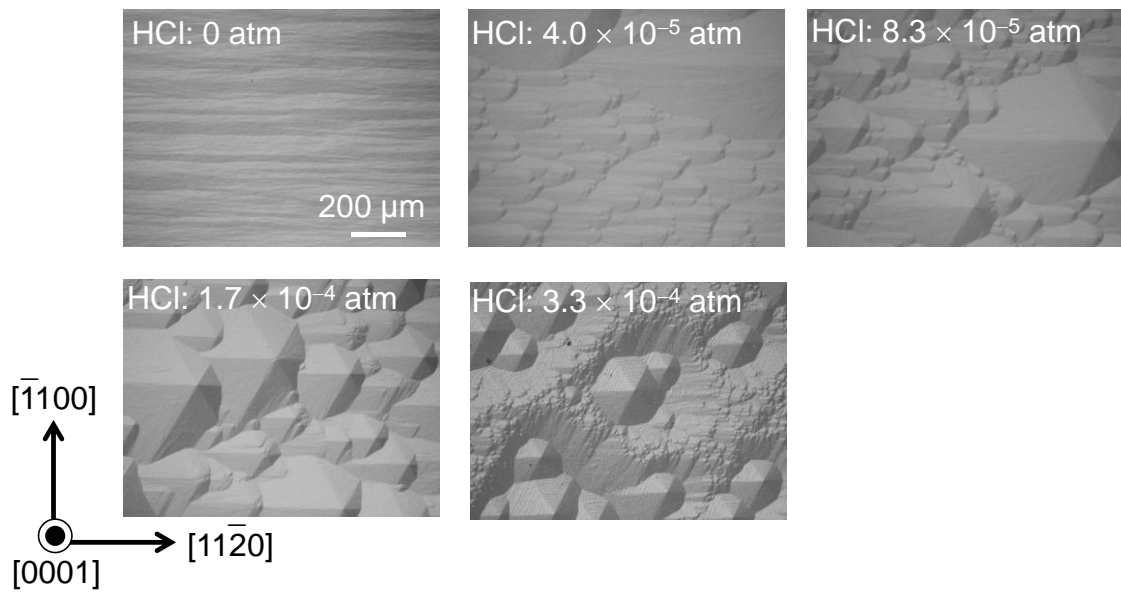


図 4.11. Mg 添加 GaN 表面 DIC 像の HCl 供給分圧依存性.

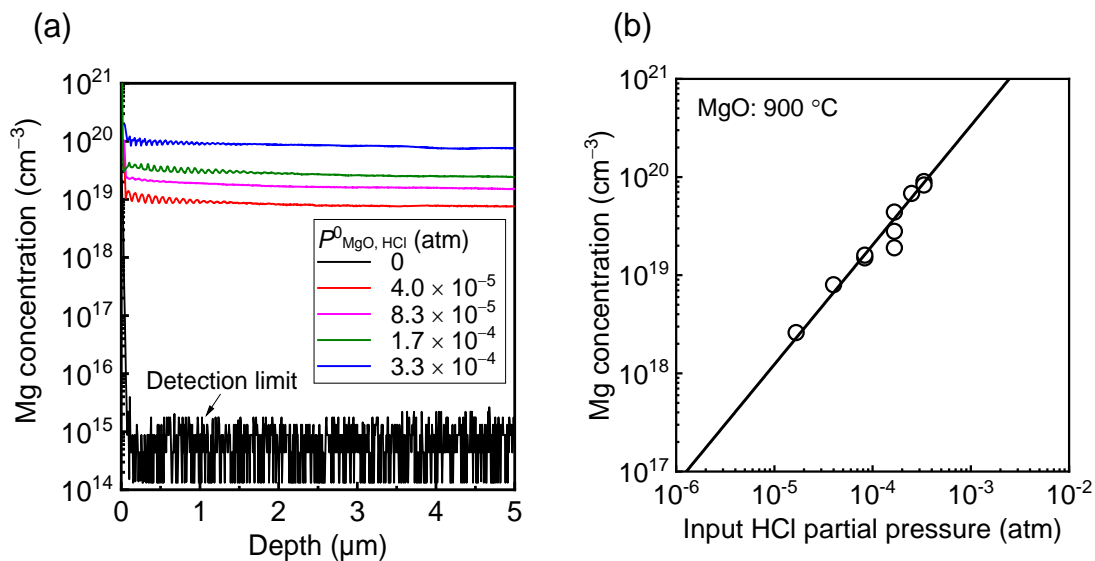


図 4.12. (a) 各 HCl 供給分圧における Mg 添加 GaN 中の Mg 濃度の深さプロファイル  
および (b) Mg 濃度の HCl 供給分圧依存性.

以上の結果を踏まえ、HCl 供給分圧の変化に伴う表面モフォロジー変化について考察する。Mg は GaN 成長においてサーファクタントとして機能することが知られている<sup>[14]</sup>。そのため、Mg ドーピングによって Ga のマイグレーションは促進され、らせん成分を有する貫通転位を起源としたステップへ Ga が吸着しやすくなる。その結果、スパイラル成長が進行しヒロックが形成される。Mg 濃度の増加に伴いスパイラル成長がより促進されるため、ヒロックが高密度になると考えられる。一方、HCl 供給分圧が  $3.3 \times 10^{-4}$  atm つまり Mg 濃度が  $8.3 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> の時、GaN 表面は荒れる。MOVPE 成長させた Mg 添加 GaN の場合、Mg 濃度が  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> 程度になると極性反転領域が形成され、荒れた表面となることが報告されている。HVPE 成長においても同様に極性反転領域が形成され、表面が荒れたと考えられる。HVPE 成長させた高 Mg 濃度 GaN に形成される極性反転領域の詳細は 4.7 節にて述べる。

4.3.1 項の熱力学解析結果, 4.3.2 項および本項の実験結果から, MgO と HCl による Mg ドーパントの生成メカニズムが明らかとなった. MgO と HCl との反応機構の模式図を図 4.13 に示す. HCl を供給しない場合, つまり, 窒素雰囲気中においては, 図 4.13 (a) に示すように, MgO に起因する Mg または Mg 化合物は供給されないため, GaN に Mg はドーピングされない. HCl を供給することによって, 図 4.13 (b) に示すように MgO と HCl が反応し, MgCl<sub>2</sub> が生成される. この MgCl<sub>2</sub> が前駆体となって GaN 成長部に供給されることによって GaN に Mg がドーピングされる. MgO と HCl の反応率は温度の上昇とともに促進され, 反応温度が高い 800–900 °C 以上では MgO と HCl の反応は熱力学的平衡となっており, 4.3.1 項で記した熱力学解析を用いることで Mg 濃度が制御できる. 一方で, MgO 温度 900 °C における MgCl<sub>2</sub> の平衡分圧は HCl 供給分圧の数%である. 言い換えると, MgO と HCl の反応率は 900 °C においても数%しかない. 実際に, Mg ドーピング前後における MgO の質量変化から求められた反応率は約 9% と実験からも確認できている. したがって, MgO と HCl の反応率を向上させるためには, MgO 温度のさらなる上昇が必要である. また, MgCl<sub>2</sub> の生成量は供給した HCl の量に依存する. これは, MgO ラインへの供給 HCl 分圧を制御することによって容易に Mg 濃度制御が可能となることを示している. 以上のように, MgO は窒素雰囲気中では安定しており, HCl 供給分圧によって MgCl<sub>2</sub> 分圧を制御できることから, Mg ドーピング原料として非常に有望な材料である.

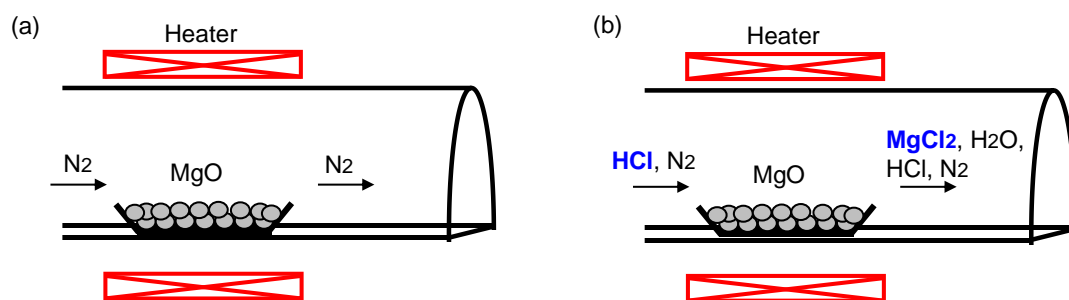


図 4.13. MgO と HCl の反応機構の模式図: (a) 窒素雰囲気中および (b) HCl 供給時.

#### 4.4 Mg 添加 GaN の構造的特性評価

Mg は Ga と比べてそのイオン半径が大きいいため、Mg 濃度の増加に伴ってサイズ効果により格子定数が大きくなることが予測されている<sup>[16]</sup>。そこで、Mg 濃度による格子定数変化を調べるために、4.3.2 項で成長させた Mg 添加 GaN の XRD を用いて構造的特性を評価した。使用した装置は Rigaku 社製、Smartlab である。入射 X 線は Cu K $\alpha$ 1 線であり、2 つの Ge 単結晶の 220 回折によって単色化されている。各試料の XRD 0002 回折および 10 $\bar{1}2$  回折をそれぞれ図 4.14 (a) および (b) に示す。XRD 0002 回折および 10 $\bar{1}2$  回折共に単一のピークが観測された。XRD 0002 回折において、Mg 濃度の増加に伴いその回折角は低角にシフトする傾向がみられた。0002 回折角の底角側へのシフトは *c* 軸長が増加していることを意味している。そのため、Mg 濃度の増加に伴って *c* 軸長が長くなったと考えられる。一方、XRD 10 $\bar{1}2$  回折においては Mg 濃度と回折角との明確な相関は見られなかった。0002 回折と比べて半値全幅が広いことから、Mg 濃度の影響による格子定数変化の影響よりも GaN の結晶性に起因した *a* 軸長の揺らぎが大きいためと思われる。

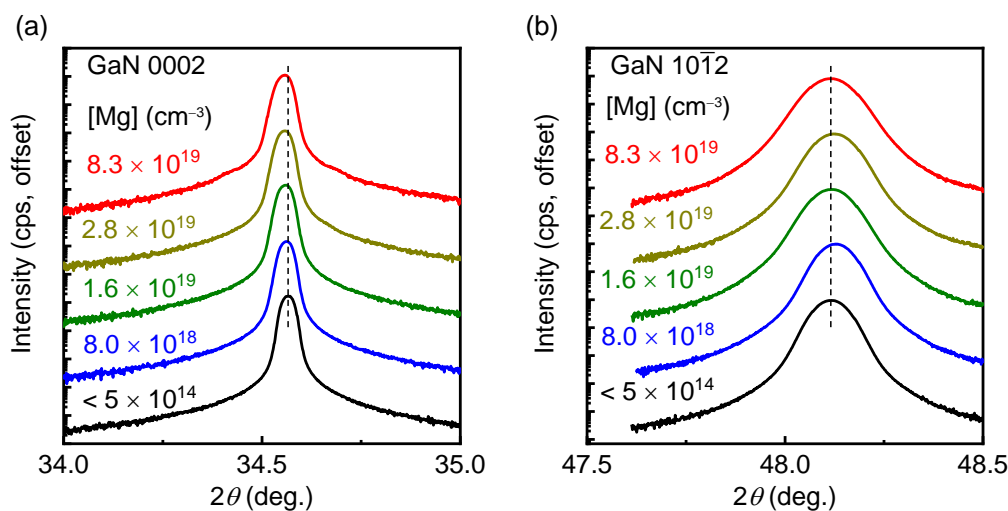


図 4.14. Mg 添加 GaN の XRD (a) 0002 回折および (b) 10 $\bar{1}2$  回折.



次に Mg 添加 GaN の配向性を評価するために X 線ロッキングカーブ (X-ray rocking curve: XRC) 測定を行った. Mg 濃度が異なる GaN の XRC 0002 および  $10\bar{1}2$  回折ピークをそれぞれ図 4.15 (a) および (b) に示す. XRC 回折強度はピーク強度ですべて規格化してある. Mg 濃度が高くなるに伴って, 0002 回折および  $10\bar{1}2$  回折ともに XRC ピークは広がった. 得られた XRC ピークを Voigt 関数でフィッティングし, XRC 半値全幅を算出した. 算出した XRC 半値全幅の Mg 濃度依存性を図 4.15 (c) に示す. UID-GaN ( $[\text{Mg}] < 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) の半値全幅を破線で挿入している. Mg 濃度が  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下では, XRC 半値全幅は UID-GaN と同程度である. 一方, Mg 濃度が  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  を超えると, その濃度の増加に伴い XRC 0002 回折および  $10\bar{1}2$  回折ともにピークの半値全幅は大きくなった. これは, Mg を高濃度ドーピングすることによって GaN の配向性が対称, 非対称共に悪化することを意味している. 配向性悪化の原因として貫通転位等の欠陥の増加が考えられる.

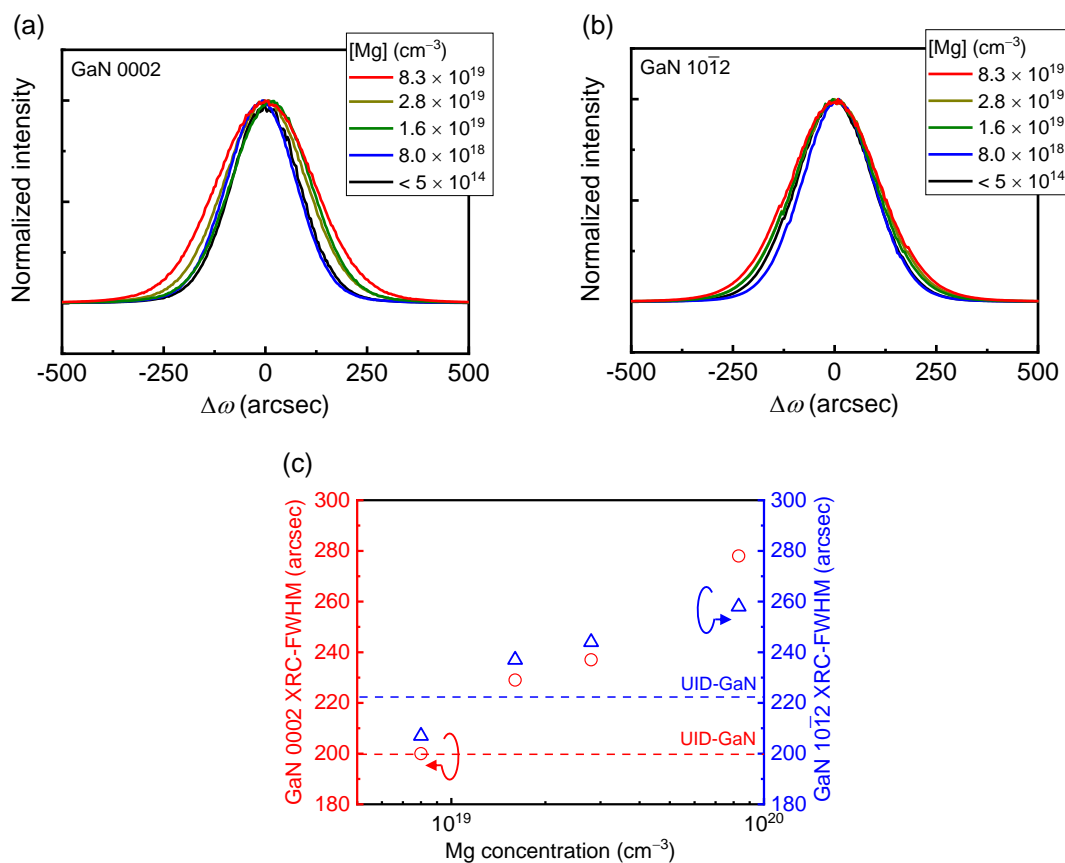


図 4.15. Mg 添加 GaN の (a) XRC 0002 回折および (b)  $10\bar{1}2$  回折ピーク.  
(c) XRC 半値全幅の Mg 濃度依存性.

## 4.5 Mg 添加 GaN の光学的特性評価

4.3.2 項で成長させた Mg 添加 GaN 中に Mg 起因のアクセプタが形成されているか確認するために、PL 測定を用いて光学的特性を調べた。励起光源として波長 325 nm の He-Cd レーザを用い、弱励起で照射した。電荷結合素子 (Charge-coupled device: CCD) を備えた分光器を用いて発光スペクトルを検出した。室温における as-grown の Mg 添加 GaN の PL スペクトルを図 4.16(a) に示す。UID-GaN においては 3.4 eV 付近にバンド端 (Near band edge: NBE) 発光が観測される。この NBE 発光強度は Mg 濃度の増加と共に低下していることが見て取れる。Mg 濃度が  $8.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  および  $1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の場合、NBE 発光に加えて 3.2 eV 付近に紫外発光 (Ultraviolet luminescence: UVL) が観測された。また、Mg 濃度が  $2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上の試料においては、2.8 eV 付近に青色発光 (Blue luminescence: BL) が観測された。UVL および BL は MOVPE 法によって作製される典型的な p 型 GaN においてその発光がみられ、Mg 濃度の増加と共に支配的は発光が UVL から BL へシフトする。この傾向は HVPE 成長させた Mg 添

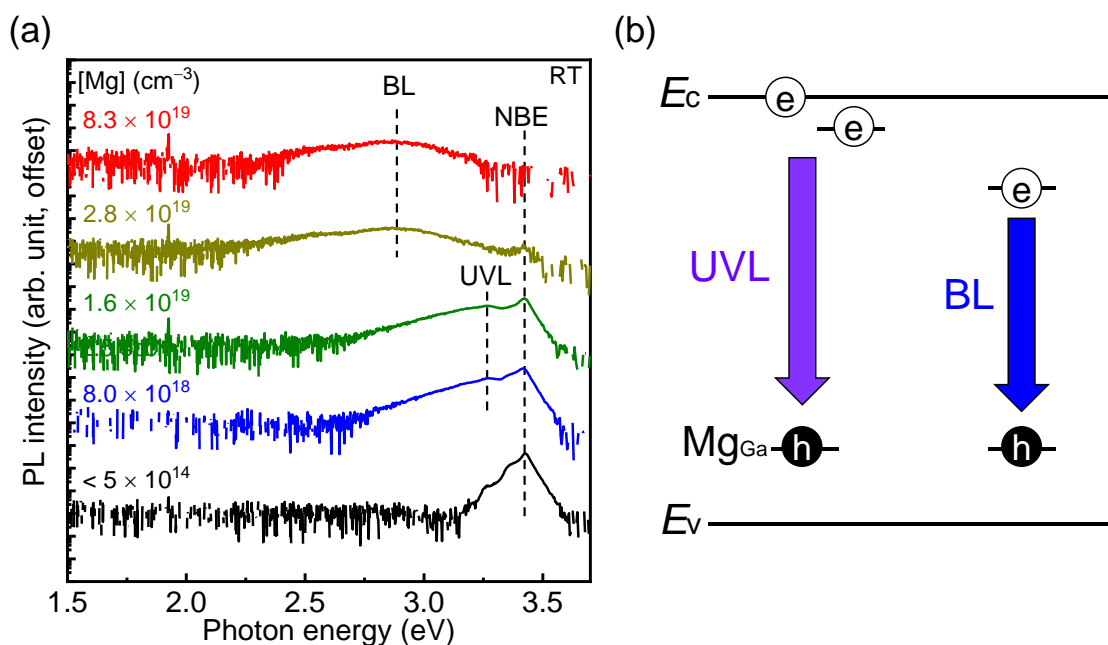
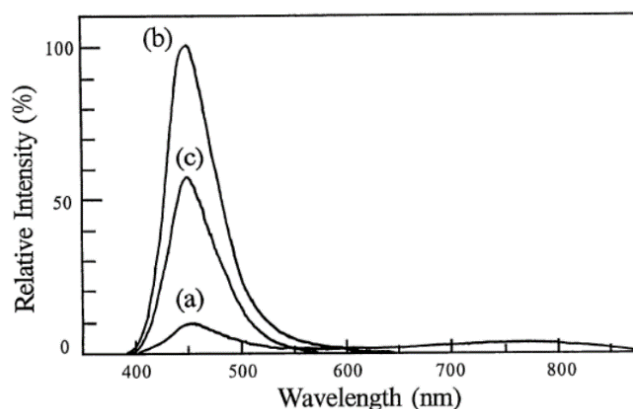


図 4.16. (a) Mg 添加 GaN の室温 PL スペクトルおよび (b)  $\text{Mg}_{\text{Ga}}$  に起因した遷移過程。

加 GaN と同様である<sup>[17]</sup>. Mg ドーピング時に観測される UVL および BL はどちらも Ga サイトを置換した Mg アクセプタ ( $Mg_{Ga}$ ) に起因した発光と言われている<sup>[18]</sup>. Mg アクセプタに起因した遷移過程の模式図を図 4.16 (b) に示す. UVL は, 伝導帯下端もしくは浅いドナーと  $Mg_{Ga}$  間の遷移に起因すると報告されている<sup>[18]</sup>. また, BL は深いドナーと  $Ma_{Ga}$  間の遷移と報告されており<sup>[18]</sup>, 高 Mg ドーピング時の p 型 GaN においてよく観測される. 以上より, HVPE 成長させた Mg 添加 GaN 中には  $Mg_{Ga}$  が形成されており,  $Mg_{Ga}$  に起因した UVL および BL が観測されたと考えられる.

1.6 節でも述べたように, MOVPE 成長させた Mg 添加 GaN の場合, as-grown では Mg は Mg-H 複合体として混入しているため<sup>[19]</sup>, p 型伝導を示さず不活性化している. Mg を活性化させるためには脱水素アニールを行う必要がある<sup>[20]</sup>. Nakamura らによって報告された異なる温度にて脱水素アニールを行った p 型 GaN の PL 測定結果を図 4.17 に示す<sup>[20]</sup>. 高温で脱水素アニールを行うことによって BL 強度が増加していることがわかる. これはアニールによって H が脱離し, Mg が活性化したことを示している. つまり, BL 発光強度によって Mg 活性化の有無を確認することができる. ここで, HVPE 成長させた as-grown Mg 添加 GaN 中の Mg 濃度と H 濃度を図 4.18 に示す. Mg 濃度が  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度までは H 濃度は一対一で対応していることがわかる. HVPE 成長させた Mg 添加 GaN においても as-grown では, Mg-H 複合体として混入していると考えられる. そこで, HVPE 成長させた Mg 添加 GaN にアニール処理を施し, アニール前後の PL から Mg アクセプタの活性化について調べた.



S. Nakamura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L139 (1992).

図 4.17. 異なる温度でアニール処理を行った Mg 添加 GaN の PL スペクトル:  
(a) 室温, (b) 700 °C, (c) 800 °C. 図は文献 20 から引用.

4.3.2 節で述べた成長条件を用いて成長させた Mg 濃度  $2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の GaN を  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  の窒素雰囲気中において 5 min 間アニール処理を行った. アニール前後の試料の PL スペクトルを図 4.19 に示す. 脱水素アニールを行うことによって, BL 強度が増大した. これは, HVPE 成長 GaN 中の H が脱離し, Mg がアクセプタとして活性化したことを示唆している. また, HVPE 成長させた GaN 中に添加される Mg は Mg-H 複合体として存在すると考えられる. 以上より, 光学的特性評価から p 型伝導実現の可能性が示された. 次節にて実際に電気的特性を評価した.

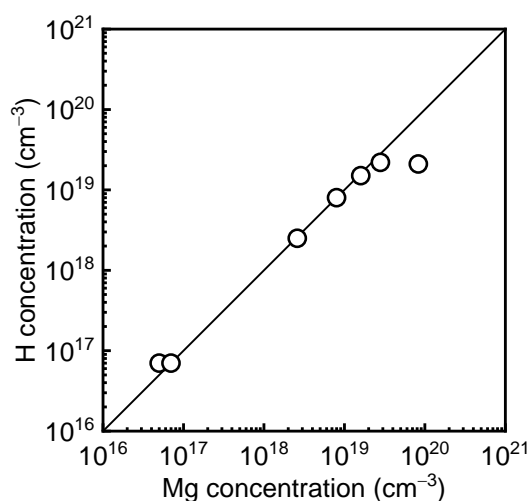


図 4.18. HVPE 成長させた Mg 添加 GaN 中の H 濃度の Mg 濃度依存性. 測定試料は as-grown 試料である.

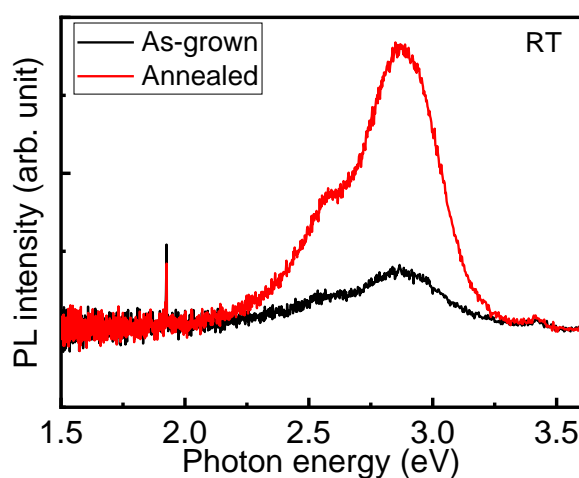


図 4.19. 脱水素アニール前後における Mg 添加 GaN の室温 PL スペクトル.

## 4.6 Mg 添加 GaN の電気的特性評価

### 4.6.1 p 型 GaN の正孔濃度

HVPE 成長させた Mg 添加 GaN の伝導型を調べるために Hall 効果測定を行った。試料構造を図 4.20 に成長条件を表 4.3 にそれぞれ示す。図 4.20(a)に示すような、Mg 濃度  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  台の低濃度 Mg 添加 GaN を HVPE 成長させるためには、MgO 温度  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  において、HCl の供給分圧を  $10^{-6} \text{ atm}$  より小さくする必要がある (HCl 流量換算で  $0.01 \text{ sccm}$  以下)。しかしながら、この値は HVPE3 号機における HCl 流量調整の範囲外となる。このことから、低 Mg ドーピングに向けて、希釈した HCl の使用または MgO 温度の低温化による反応率の低下が必要となる。本研究では、希釈 HCl を使用せず MgO 温度を  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  に設定し、HCl との反応率を低下させることで、図 4.20(a)に示すように GaN 自立基板上に Mg 濃度  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の Mg 添加 GaN を HVPE 成長させた。この時、MgO に供給する HCl 分圧を  $6.7 \times 10^{-6} \text{ atm}$  に設定した。尚、本条件においては未反応の HCl が GaN の成長速度に影響しないことは確認している。一方、図 4.20(b)に示すような Mg 濃度  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上の試料においては、流量調整の範囲内であることから、前節までと同様に MgO 温度  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  に設定した。試料の成長後、Mg アクセプタの活性化

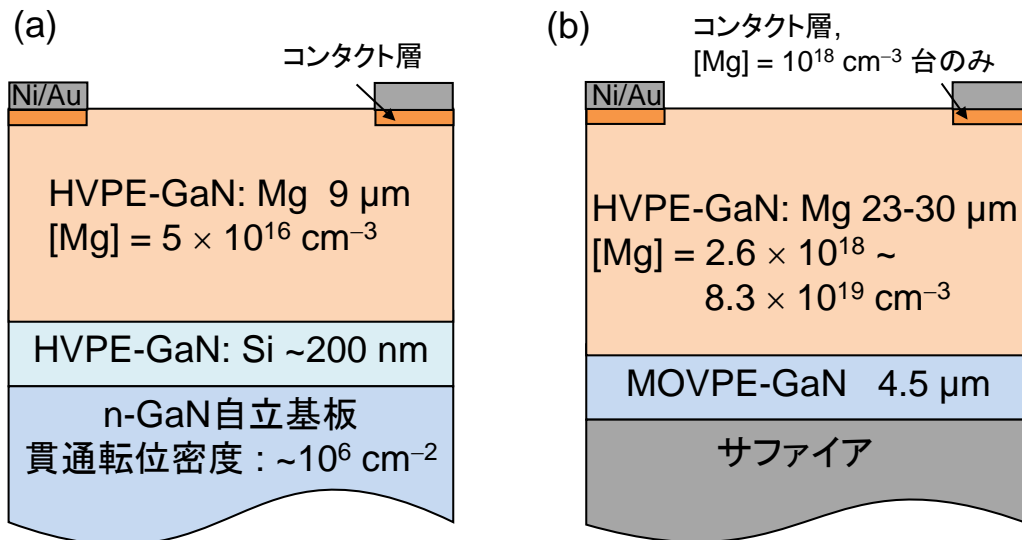


図 4.20. Hall 効果測定に用いた試料: (a) GaN 自立基板上および (b) サファイア基板上成長させた p 型 GaN.

表 4.3. Hall 効果測定用試料の HVPE 成長条件.

Growth parameters	Initial GaN		Mg-doped GaN	
	on GaN sub.	on sapphire	on GaN sub.	on sapphire
Growth temperature (°C)	1050–1075		1050–1075	
Pressure (atm)	1		1	
Ga temperature (°C)	850	850, 900	850	850, 900
MgO temperature (°C)	600	900	600	900
HCl (Ga zone) (atm)	$1.0 \times 10^{-4}$		$1.3 \times 10^{-3}$	
HCl (MgO zone) (atm)	0		$6.7 \times 10^{-6}$	$(1.7-33) \times 10^{-5}$
SiCl <sub>4</sub> (atm)	$6 \times 10^{-9}$	0	0	0
NH <sub>3</sub> (atm)	$1.3 \times 10^{-4}$		$1.3 \times 10^{-4}$	
Input V/III ratio	1333		100	
H <sub>2</sub> /(H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> ) ratio	0.23		0.23	
Growth time (min)	10		20	60

のために、窒素雰囲気中の下 700 °C で 5 分間の脱水素アニールを行った。その後、Hall 効果測定を行うため約 7 mm 角の試料に加工した。次に、コンタクト層の形成を行った。最近我々のグループの Lu らが Mg 膜を p 型 GaN 表面に成膜した後、窒素雰囲気中でアニール処理を行うことによって、コンタクト層が形成できることを報告した<sup>[21]</sup>。これは、アニール処理によって Mg が p 型 GaN 表面近傍に拡散するためと考えられている。本研究では、Hall 効果測定用試料作製のため、この手法を使用しコンタクト層を形成した。まず、スパッタリング法によって試料の四隅に Mg を 50 nm 成膜した。その後、窒素雰囲気中 800 °C で 5 分間熱処理を行った後、王水およびフッ酸を用いて Mg 膜を除去した。最後に、コンタクト層上にオーミック電極として Ni/Au 電極を蒸着し、酸素雰囲気中の下 525 °C で 5 分間熱処理を行った。試料作製後、AC 磁場 0.5 T を印加し Hall 効果測定を行った。尚、キャリア濃度の算出に対し、p-n 界面に形成される空乏層を考慮した膜厚を設定した。

Hall 効果測定の結果、試料は全て室温で p 型伝導を示した。室温における正孔濃度の Mg 濃度依存性を図 4.21 に示す。Mg 濃度が  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下において正孔濃度は Mg 濃度の増加と共に高くなっている。一方で、Mg 濃度が  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  よりも高くなると正孔濃度が低下した。この傾向は MOVPE 成長させた p 型 GaN の傾向と一致している<sup>[6, 17, 22-24]</sup>。高 Mg 濃度 p 型

GaNに見られるこの正孔低下の要因として、 $N_a$ の低下または $N_d$ による補償効果が考えられている。主な $N_d$ 源として $V_N$ やMg- $V_N$ 対が挙げられている<sup>[23,25]</sup>。p型GaN中における $V_N$ の形成エネルギーが小さいことが第一原理計算によって報告されていることから、p型GaNにおいて $V_N$ によるキャリア補償は広く受け入れられている。他方、4.1節で述べたように、PIDの形成が $N_a$ の低下を招くことも報告されていることから<sup>[6]</sup>、高Mg濃度p型GaNの正孔濃度の低下の要因は $N_a$ と $N_d$ それぞれの影響が混在していると思われる。HVPE成長させたp型GaNにおける正孔濃度低下の要因の詳細に関しては次節にて記す。

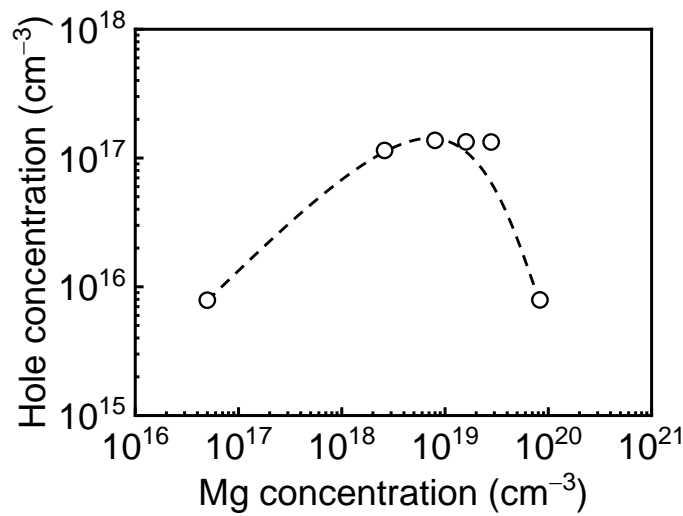


図 4.21. 室温における正孔濃度の Mg 濃度依存性.

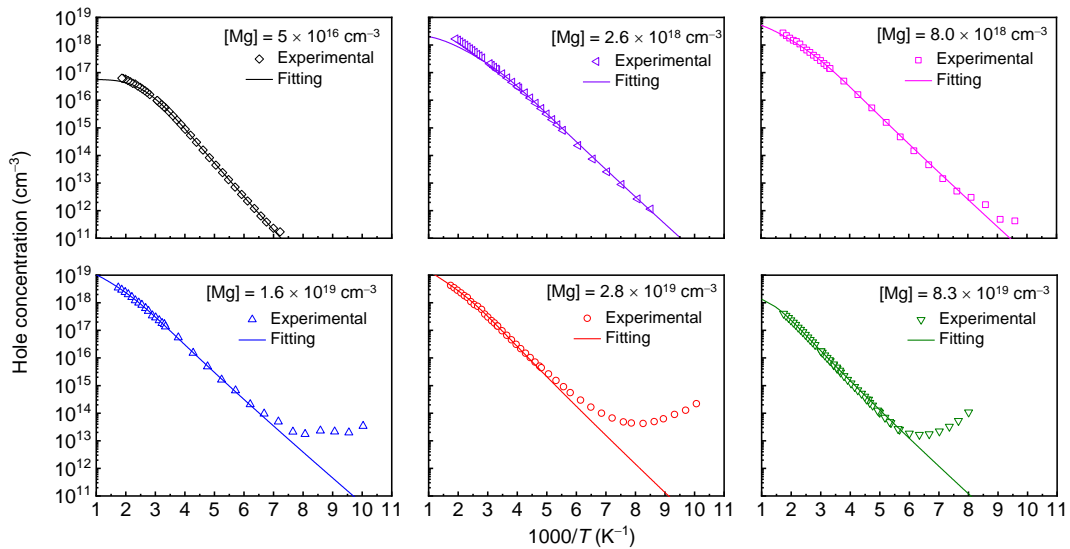


図 4.22. 様々な Mg 濃度を有する p 型 GaN における正孔濃度のアレニウスプロット.

表 4.4. 各 Mg 濃度における  $N_a$ ,  $N_d$ , および,  $\Delta E_a$ .

[Mg] ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_a$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_d$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$E_a$ (meV)
$5 \times 10^{16}$	$(8.8 \pm 0.5) \times 10^{16}$	$(3.1 \pm 0.6) \times 10^{16}$	$219 \pm 5$
$2.6 \times 10^{18}$	$(2.6 \pm 0.08) \times 10^{18}$	$(2.1 \pm 0.4) \times 10^{17}$	$179 \pm 4$
$8.0 \times 10^{18}$	$(8.2 \pm 0.09) \times 10^{18}$	$(7.2 \pm 0.3) \times 10^{17}$	$181 \pm 1$
$1.6 \times 10^{19}$	$(2.3 \pm 0.06) \times 10^{19}$	$(3.2 \pm 1.5) \times 10^{18}$	$171 \pm 15$
$2.8 \times 10^{19}$	$(3.5 \pm 0.4) \times 10^{19}$	$(2.6 \pm 1.7) \times 10^{18}$	$189 \pm 23$
$8.3 \times 10^{19}$	$(5.9 \pm 0.5) \times 10^{18}$	$(4.0 \pm 0.4) \times 10^{18}$	$180 \pm 2$

得られた p 型 GaN の  $N_a$ ,  $N_d$ , および,  $\Delta E_a$  を求めるために温度を変化させながら Hall 効果測定を行った. 各試料における正孔濃度のアレニウスプロットを図 4.22 に示す. 実験値を点で式 (2-16) および式 (2-17) を用いてフィッティングした結果を実線でそれぞれ示している. Mg 濃度が  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上の試料では, 低温において正孔濃度が増加した. これは, 高濃度ドーピングによるホッピング伝導と考えられる<sup>[22]</sup>. フィッティングから得られた各試料の  $N_a$ ,  $N_d$ , および,  $\Delta E_a$  を表 4.4 にまとめる. また,  $N_a$  および  $N_d$  の Mg 濃度依存性を図 4.23 に示す. 図 4.23 中には as-grown 試料中の H 濃度も加えている. Mg 濃度が  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下の範囲では,  $N_a$  は Mg 濃度とほとんど等しい. これは添加された Mg が全てアクセプタとなっていることを示している. また,  $N_a$  は as-grown 試料中の H 濃度ともよく一致している. これらの結果から, HVPE 成長させた GaN 中に添加される Mg は as-grown 試料中では, Mg-H 複合体として存在し, 複合体の H が熱処理によって脱離することによって Mg がアクセプタとして活性化すると考えられる. 一方, Mg 濃度が  $8.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の試料では,  $N_a$  は Mg 濃度と比べて低い. つまり, 添加された Mg の一部がアクセプタとしてふるまっていないことを示している. この試料は図 4.21 において正孔濃度が減少した試料と同じであることから, 正孔濃度の減少は  $N_a$  の低下に起因していると思われる. 他方,  $N_d$  は Mg 濃度の増加と共に高くなっている. このような  $N_a$  および  $N_d$  の傾向は前述した MOVPE 成長させた p 型 GaN と同じである<sup>[6]</sup>. 次に, 主な  $N_d$  源について議論する. HVPE 成長における Mg ドーピングにおいて, 既に述べたように MgO を原料として使用している. O は GaN 中において浅いドナーとしてふるまうことから  $N_d$  として寄与する. そこで, O が  $N_d$  に与える影響を調べた.  $N_d$ , O, および, Si の Mg 濃度依存性を図 4.24 に示す. Si は HVPE 装置を構成している石英に起因していることから, その濃度は Mg 濃度に依らない. 一方, O 濃度は Mg 濃度の増加とともに高くなっている. しかしながら, Si 濃度と O 濃度の合計値は  $N_d$  と比べて低く,



補償要因であるとは考えにくい。また、Mg 濃度他方、III 族原料に含まれる Cl はダブルドナーとしてふるまうことから  $N_d$  源となりうる。そこで、Mg 濃度  $2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の p 型 GaN 中の Cl 濃度を SIMS 測定によって求めたところ、その濃度は検出下限値 ( $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) 以下であった。そのため、HVPE 法によって作製される p 型 GaN 中には Cl がほとんど混入していないと考えられる。以上より、p 型 GaN 中に形成されやすい  $V_N$  に関連した真性点欠陥が主な  $N_d$  源と考えられる。

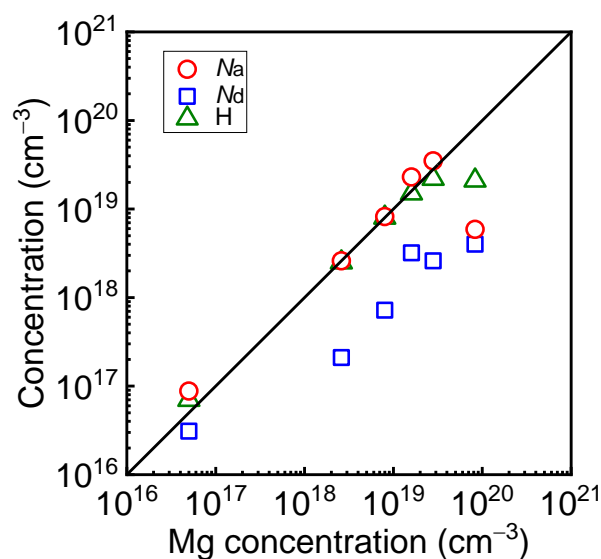


図 4.23.  $N_a$ ,  $N_d$ , および, as-grown 試料中での H 濃度の Mg 濃度依存性.

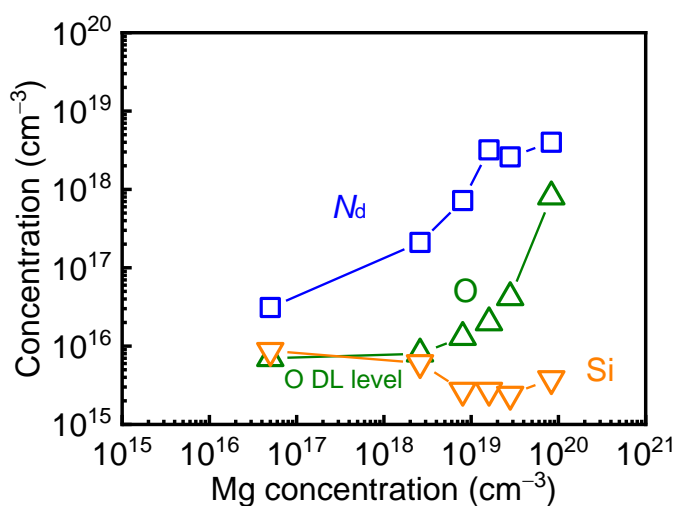


図 4.24.  $N_d$ , O 濃度, および, Si 濃度の Mg 濃度依存性.

Hall 効果測定から得られた  $\Delta E_a$  の実効アクセプタ濃度依存性を図 4.25 に示す. 実線はそれぞれ  $\Delta E_{a,0} = 220, 245, \text{および}, 270 \text{ meV}$  とおき式 (4-1) および (4-2) を用いて算出した  $\Delta E_a$  である. 得られた  $\Delta E_a$  のほとんどは  $\Delta E_{a,0} = 245 \pm 25 \text{ meV}$ <sup>[1]</sup> の Mg アクセプタ準位の範囲内にあることから, 本研究で作製した p 型 GaN は Mg アクセプタに起因した p 型伝導を有することがわかった. 以上の結果から, MgO を用いることで HVPE 法による p 型 GaN の実現がなされた.

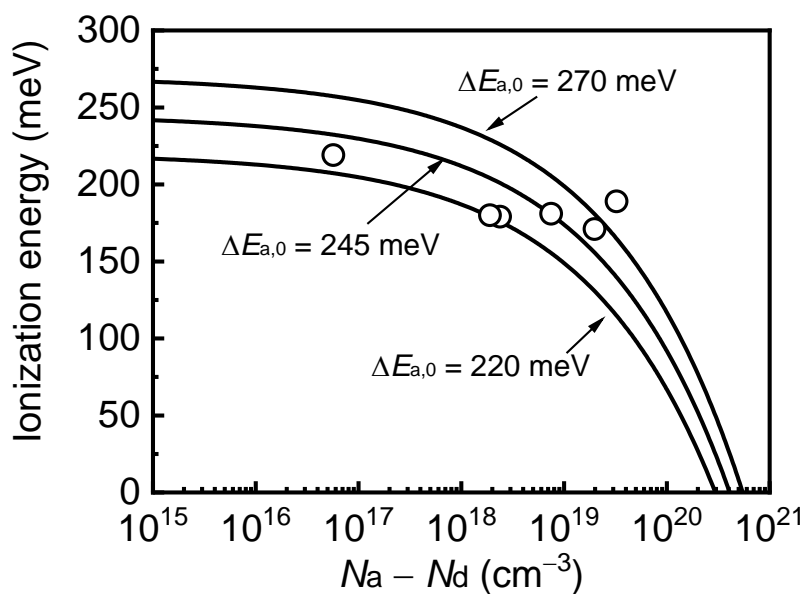


図 4.25. イオン化エネルギーの実効アクセプタ濃度依存性.

#### 4.6.2 p 型 GaN の正孔移動度

本項では, Hall 効果測定から得られた正孔移動度に関して議論する. 室温における正孔移動度の  $N_a$  依存性を図 4.26 に示す. 正孔移動度は  $N_a$  の増加と共に小さくなった. これは, Mg アクセプタ等によるイオン化不純物散乱の影響と考えられる. 得られた正孔移動度について以下の Caughey-Tomas の経験式を用い,  $\mu_{\min} = 0$  と仮定しフィッティングを行った<sup>[26]</sup>.

$$\mu_p = \mu_{\min} + \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{1 + (N_a/N_{\text{ref}})^\gamma} \quad (4-4)$$

フィッティング結果を図 4.26 中実線にて記す. フィッティングから  $\mu_{\max} = 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $N_{\text{ref}} = 3.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , および,  $\gamma = 3.0$  と決定された. 得られた  $\mu_{\max}$  は MOVPE 成長させた p 型 GaN に関する Horita らの報告値  $\mu_{\max} = 31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ <sup>[5]</sup> と比べて小さい. この差異の原因については現在不明である. しかしながら, HVPE 成長させた p 型 GaN においても移動度が  $29 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を示す試料も存在していることから, 試料表面付近における Mg 濃度の不均一性等が影響している可能性がある.

次に, 正孔移動度の散乱機構を推定するために, 温度を変化させながら Hall 効果測定を行った. 正孔移動度の温度依存性を図 4.27 に示す. 比較として MOVPE 成長させた p 型 GaN の正孔移動度の報告値<sup>[5]</sup>を挿入した. HVPE 成長させた p 型 GaN の正孔移動度の温度依存性は, 報告されている MOVPE 成長させた p 型 GaN の正孔移動度の傾向と同様である. これは, HVPE および MOVPE 法によって作製される p 型 GaN は, 異なる成長手法においても同じ散乱機構が働いていることを示している. そこで, Kyle らのモデル<sup>[27]</sup>に基づき各種散乱機構を

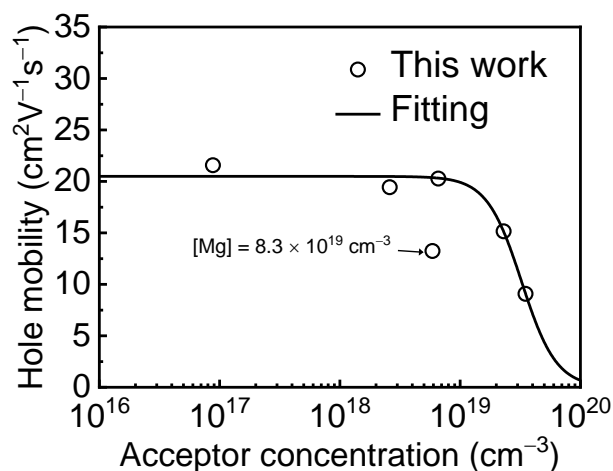


図 4.26. 室温における正孔移動度のアクセプタ濃度依存性.

計算することによって、主要な散乱機構の推定を行った。散乱要因として(1)変形ポテンシャル散乱(2)圧電ポテンシャル散乱(3)極性光学フォノン散乱(4)イオン化不純物散乱(5)中性不純物散乱を考慮した。GaNにおいて無極性光学フォノン散乱の影響は小さいことから<sup>[26]</sup>本解析では考慮していない。また、本解析は図4.20(a)に示す貫通転位密度が $10^6 \text{ cm}^{-2}$ 台のGaN自立基板上の試料について行ったため、転位散乱の影響も無視できるとした。各散乱機構および移動度の計算式はAppedix A.1に示すこととし、ここでは計算結果のみを述べる。Mg濃度 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のp型GaNにおける正孔移動度実験値および計算値の温度依存性を図4.28に示す。移動度の計算値は実験値をよく反映しており、本解析で考慮した散乱機構で説明できることがわかる。図4.28からMg濃度 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のp型GaNにおける各温度の主要な散乱要因は以下のように推定できた。

- $T < 130 \text{ K}$ : イオン化不純物散乱
- $130 \text{ K} < T < 380 \text{ K}$ : 変形ポテンシャル散乱
- $380 \text{ K} < T$ : 有極性光学フォノン散乱

この傾向はMOVPE成長させたp型GaNと同様である。つまり、p型GaNにおける上述の散乱機構は成長手法に依らないp型GaN固有の物性を反映していると考えられる。

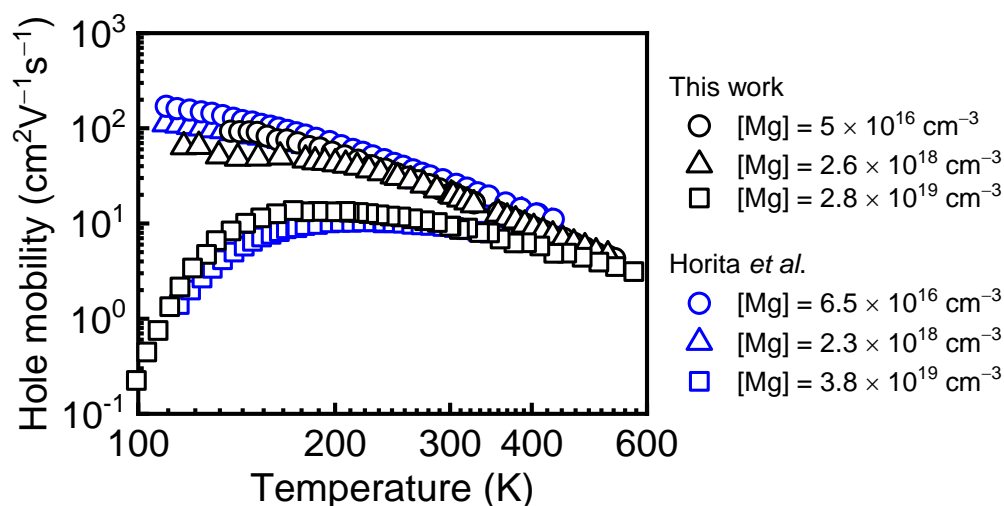


図4.27. 正孔移動度の温度依存性. Horitaらの報告値は文献5に示されたMOVPE成長させたp型GaNのもの.

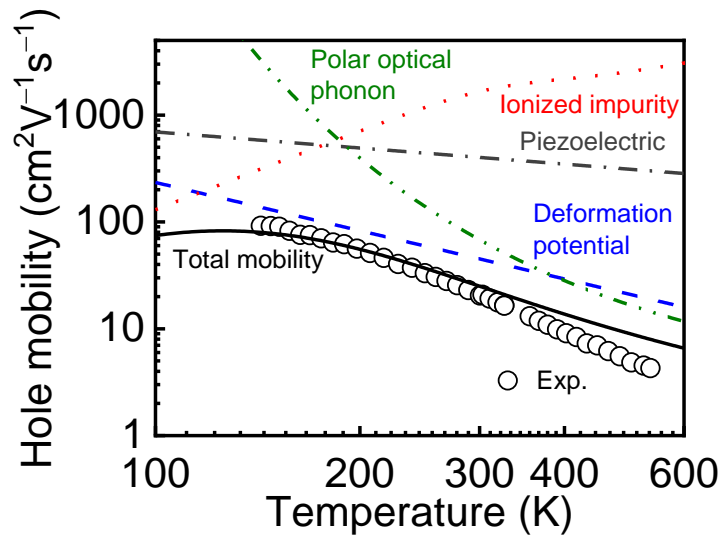


図 4.28. Mg 濃度  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の p 型 GaN の正孔移動度の実験値および計算値. 破線は各種散乱による移動度を示している.

#### 4.7 高 Mg 濃度 p 型 GaN 中に形成される構造欠陥の評価

前節で既に述べたように, Mg 濃度が  $8.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の p 型 GaN においては, 正孔濃度および  $N_a$  の低下がみられた. この低下の要因として MOVPE 成長させた p 型 GaN において指摘されている極性反転領域 (PID) 中への Mg の偏析が疑われる. PID は Mg が高濃度ドーピングされた p 型 GaN 中において広く観察されている<sup>[6, 24, 28-31]</sup>. しかしながら, その PID の特性に関して不明な点も多い. そこで, 本節では HVPE 法によって作製された高 Mg 濃度 p 型 GaN 中に PID が形成されているか明らかにするため, 試料の断面を透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy: TEM) を用いて観察した. また, 高角散乱環状暗視野走査型 TEM (High-angle annular dark field scanning TEM: HAADF-STEM) とエネルギー分散型 X 線分析 (Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDS) を組み合わせることによって, PID 中への Mg 偏析の有無に関しても調べた.

TEM 測定を行うために測定試料を 100 nm の厚さに加工した。試料断面の暗視野 TEM 像を図 4.29 に示す。回折ベクトル  $g = 000\bar{2}$  である。三角形の明るいコントラストが多数観察された。 $000\bar{2}$  回折のみが検出されるため、N 極性となる PID が形成されると明るく検出される。このため、この三角形のコントラスト領域は PID の形成を反映していると考えられる。PID の形成に関してさらに詳しく調べるために HAADF-STEM 観察を行った。尚、HAADF-STEM 観察を行うために、測定試料を 100 nm よりも薄くした。STEM のプローブ径は 0.1 nm である。PID の HAADF-STEM 像を図 4.30 に示す。HVPE 成長においても高 Mg ドーピング時に PID が形成されていることが明らかとなった。この PID の幅は約 3.9 nm である。この大きさは MOVPE 成長させた p 型 GaN において観察される PID の大きさと同様であることから<sup>[6, 28, 31]</sup>、MOVPE 法と HVPE 法と成長手法や成長速度が異なるにも関わらず、その PID の形成メカニズムは同じであると考えられる。図 4.30 を見ると、PID の(0001)界面が特に暗いことがわかる。HAADF-STEM 観察では、そのコントラストは原子番号の二乗に比例するといわれている。そのため、PID の(0001)界面では Ga と比べて原子番号が小さい Mg や O 等の原子が凝縮していることが示唆される。

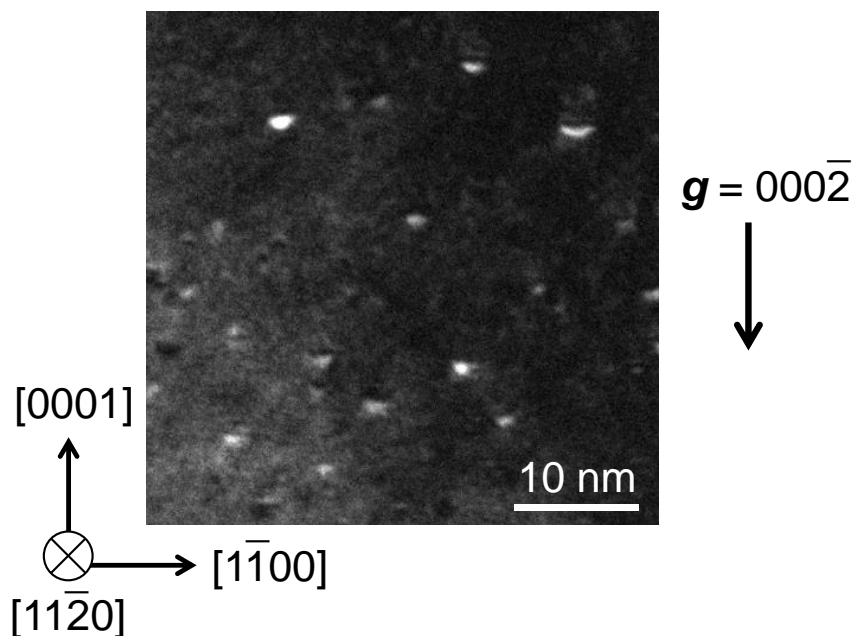


図 4.29. Mg 濃度  $8.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  を有する p 型 GaN の  $g = 000\bar{2}$  での断面暗視野 TEM 像。

実際に PID 中に Mg が凝縮しているか確認するために、EDS 測定を行った。EDS の空間分解能は 2 nm である。EDS マッピング測定結果をそれぞれ図 4.31 (a) に示す。PID 中に Mg が高濃度存在していることがわかる。実際に PID 中とそれ以外の箇所における EDS スペクトルを取得した。EDS スペクトルを図 4.31 (b) に示す。1.25 keV 付近の EDS ピーク強度が PID の方が

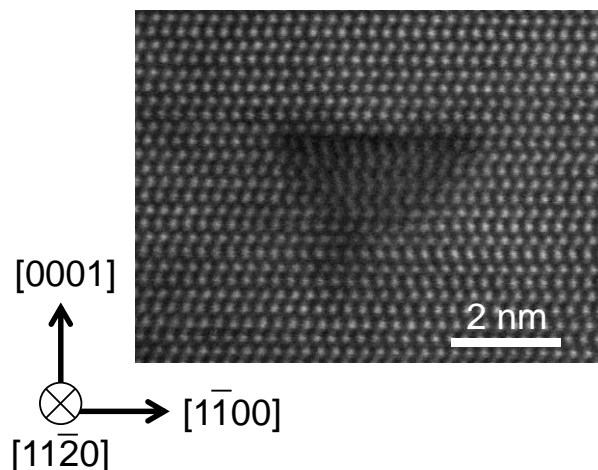


図 4.30. Mg 濃度  $8.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  を有する p 型 GaN 中に形成される PID の HAADF-STEM 像。

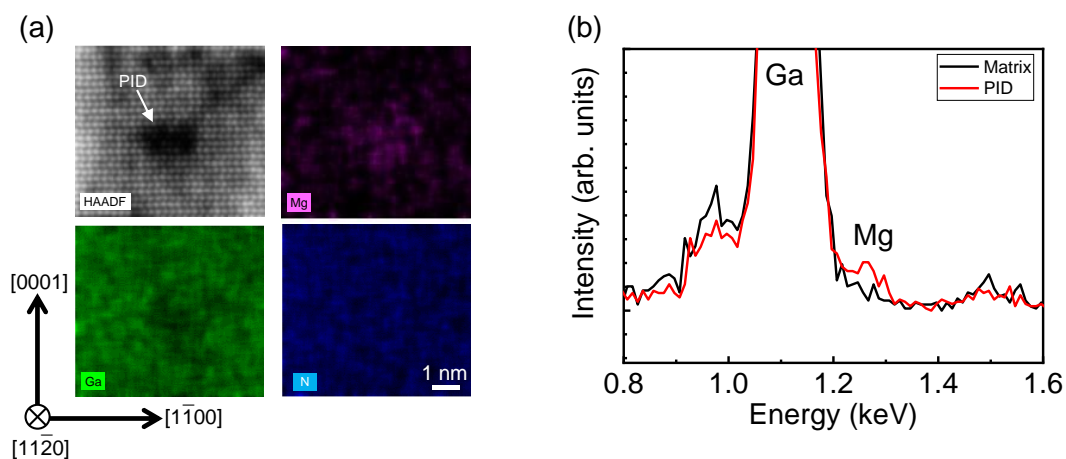


図 4.31. Mg 濃度  $8.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  を有する p 型 GaN における (a) STEM-EDS マッピング像および (b) EDS スペクトル。

大きい. このエネルギーのピークは Mg の  $K\alpha$ 線に対応している. つまり, PID 中には Mg が高濃度存在していることを示している. 以上 EDS 測定から, PID 中には Mg が凝縮していることが明らかとなった. しかしながら, EDS の空間分解能が 2 nm と PID のサイズと同程度の分解能であるため, PID のどこに Mg が凝縮しているか今回の測定では不明であった. PID 中への Mg の偏析に関して先行研究をまとめたものを図 4.32 に示す. 理論的には, Mg は PID の (0001) 界面に偏析し, 電氣的に不活性となることが指摘されている<sup>[32]</sup>. Iwata らは実験的に PID (0001) 界面に Mg が偏析することを確認した<sup>[33]</sup>. また, Narita らはこの (0001) 界面に偏析する Mg が電氣的に不活性となり  $N_a$  としてふるまわないため, 正孔濃度が低下すると指摘している<sup>[6]</sup>. 一方, Mg は PID の  $\{11\bar{2}3\}$  ファセットにも取り込まれやすいといわれている<sup>[29]</sup>. Vennéguès らは EDS 測定から Mg が PID の  $\{11\bar{2}3\}$  ファセットに凝縮することを報告している<sup>[30]</sup>. 本実験結果と先行研究より, Mg は PID の (0001) 界面および  $\{11\bar{2}3\}$  ファセットに偏析すると考えられる. 前節での Hall 効果測定と SIMS 測定の結果から, as-grown 試料中に形成される Mg-H 複合体が脱水素アニールを行った後, Mg アクセプタとなることがわかった. このことから, Mg-H を形成しない

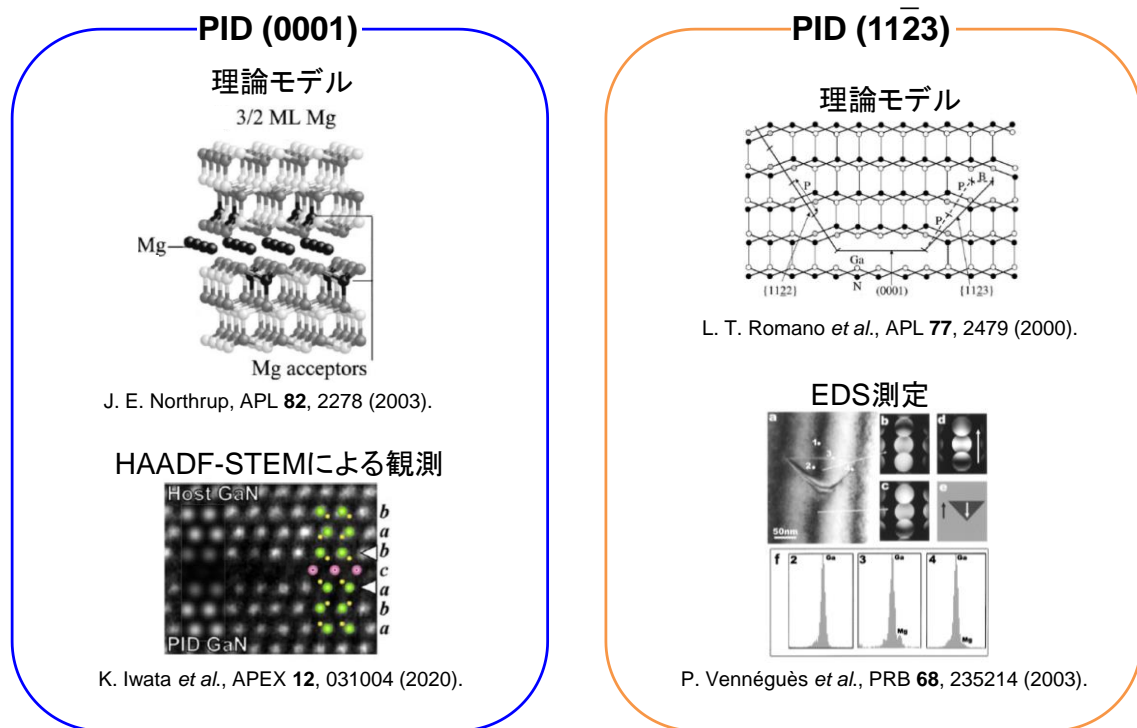


図 4.32. Mg の PID への偏析に関する理論的および実験的先行研究.  
PID の報告は文献 30–33 から引用.



Mg 原子が PID の(0001) 界面や{11 $\bar{2}$ 3}ファセットに偏析し  $N_a$  の増加を妨げていると考えられる。残念なことに、今回の HAADF-STEM 観察と EDS 測定では、PID 中への Mg 原子の偏析の詳細に関してはわからなかった。PID 中への Mg の偏析および PID の特性の詳細に関して更なる調査が必要である。

## 4.8 HVPE 成長炉における Mg メモリー効果とその抑制手法の探索

Mg メモリー効果は MOVPE 装置においてよく知られている現象である<sup>[8]</sup>。一度 Mg ドーピングを行うと、MOVPE 装置内に Mg が残存しその後成長させた結晶内に意図せず Mg が混入するため、Mg ドーピング後にベーキング処理を行い、装置内に残存する Mg を取り除く必要がある。しかしながら、バイポーラトランジスタ構造等を一度に MOVPE 成長させる時には、p 型層成長後に成長させる n 型層内に Mg が取り込まれてしまう課題もある。このように、Mg メモリー効果は結晶成長の自由度を制限することから抑制技術を確立することが重要となる。そこで本節では、HVPE 法における Mg メモリー効果の有無の確認ならびに Mg メモリー効果抑制手法の探索を行った。

Mg メモリー効果の有無を確認するために、Mg ドーピングを行った後に UID-GaN を HVPE 成長させた。UID-GaN の室温 PL スペクトルを図 4.33 に示す。図中凡例にある K0312-K0315 は同一成長条件にて成長させた UID-GaN の試料番号である。また、各試料成長後に HCl, H<sub>2</sub>, および、N<sub>2</sub> 雰囲気下でのベーキング処理を行っている。尚ベーキング処理時、MgO と HCl または H<sub>2</sub> との反応を避けるために、MgO ラインには N<sub>2</sub> のみを流している。比較として Mg 濃度が検出下限値 ( $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) 以下および  $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  を有する GaN の PL スペクトルも併せて示す。Mg 濃度が検出下限値以下の GaN においては、3.2 eV 付近の発光はほとんど見られなかった。一方、Mg 濃度  $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の GaN では、3.2 eV 付近に発光が観測された。これは、4.5 節で示したように、Mg アクセプタに起因する UVL と考えられる。各試料の PL スペクトル形状は Mg 濃度  $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の GaN の PL スペクトルと同様な形状であった。これは各試料中に  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  台の Mg 濃度が意図せず混入していることを示唆している。また、ベーキング処理によって Mg が HVPE 炉内から完全に取り除かれないことも推測される。

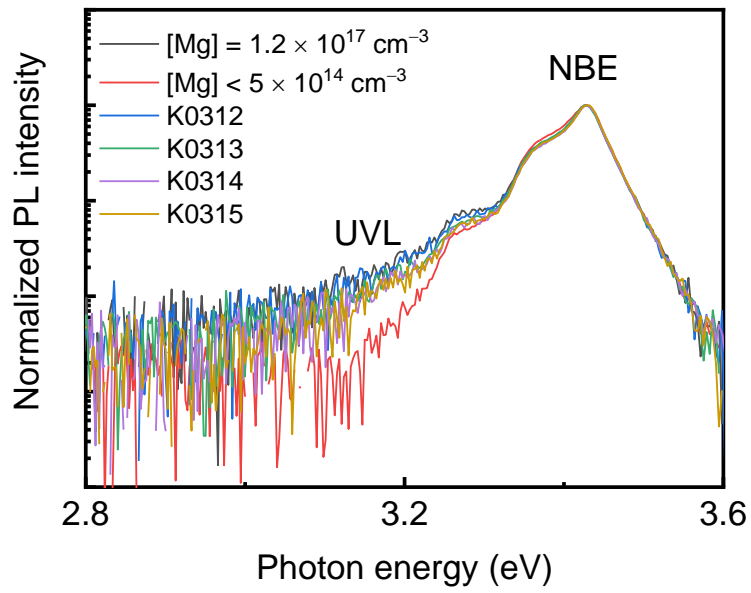


図 4.33. Mgドーピング後に成長させた UID-GaN の室温 PL スペクトル.

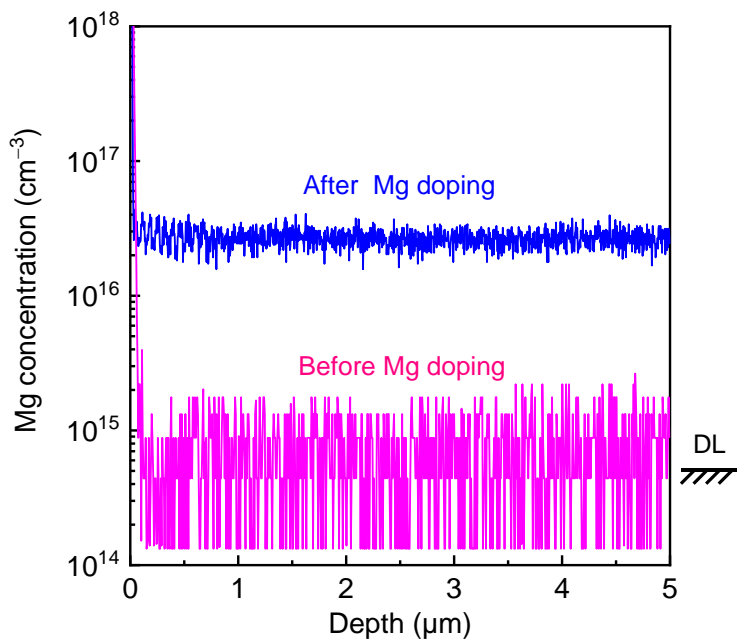


図 4.34. Mgドーピング前後に成長させた UID-GaN 中における Mg 濃度の SIMS 深さプロファイル.

Mgドーピング前後において成長させた UID-GaN 中に Mg がどの程度混入しているか調べるために、SIMS 測定を用いて Mg 濃度を調べた。Mgドーピング前後で成長させた UID-GaN 中の Mg 濃度の SIMS 深さプロファイルを図 4.34 に示す。Mgドーピング前における UID-GaN 中の Mg 濃度は検出下限値 ( $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) 近傍であった。一方で、Mgドーピング後に成長させた UID-GaN 中には  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  程度の Mg が混入していた。アクセプタである Mg はドナーを補償するため、低ドーピング濃度の n 型 GaN ドリフト層を HVPE 成長させるためには、Mgドーピング後に意図せず混入する Mg は完全に抑制しなければならない。つまり、Mgドーピング後に HVPE 成長炉内に残存している Mg を完全に取り除かなければならない。しかしながら、HCl, H<sub>2</sub>, および、N<sub>2</sub> 雰囲気下でのベーキング処理では Mg を取り除くことができなかった。他方、成長ノズルを交換することによって UID-GaN 中の Mg 濃度は検出下限値以下まで低減した。このことから、Mg メモリー効果を引き起こす Mg は石英製成長ノズルに残存し、ベーキング処理では除去できないことが明らかとなった。

この結果を踏まえ以下の仮説を立てた。仮説のモデル図 4.35 に示す。Mg は成長温度の低下する原料部と成長ノズル間に付着する。付着した Mg 周辺の温度は周囲の温度と比べて低いため、ベーキング処理では温度が不十分となり除去できない。その結果、Mg を完全に取り除くことができず Mg が意図せず GaN に取り込まれる。この仮説の下、原料部と成長部間の温度低下を抑制するために、原料部と成長部間に保温材を導入した。保温材の導入前後において、成長温度 (1050 °C) からの降温時間が約 30 分長くなったことから、保温材を導入によって、原料部と成長部温度低下は抑制されたと思われる。保温材導入前後において p-n 接合ダイオード構造成長後に UID-GaN を HVPE 成長させた。その後、水銀プローブの  $C-V$  測定を用いて成長後の試料の電気的特性を評価した。測定周波数は 100 kHz である。  $1/C^2-V$  プロットを図 4.36 に示す。保温材導入前後で成長させた UID-GaN の  $1/C^2-V$  の傾きはどちらも正であることから、伝導型は p 型である。一方、保温材導入後に成長させた UID-GaN の  $1/C^2-V$  プロットにおける傾きは、保温材導入前と比べて大きい。これは、保温材導入後に成長させた UID-GaN の方が保温材導入前と比べて実効アクセプタ濃度が低いことを示している。したがって、保温材の導入は Mg メモリー効果の抑制に有効と思われる。しかしながら、保温材導入後においても成長させた試料は n 型伝導を示していないことから、保温材導入の効果は限定的であり未だに Mg が残存している可能性が高い。今後、Mg がどのような形で装置内に残存しているかを調べるとともに、装置の改良による Mg メモリー効果の抑制を行わなければならない。

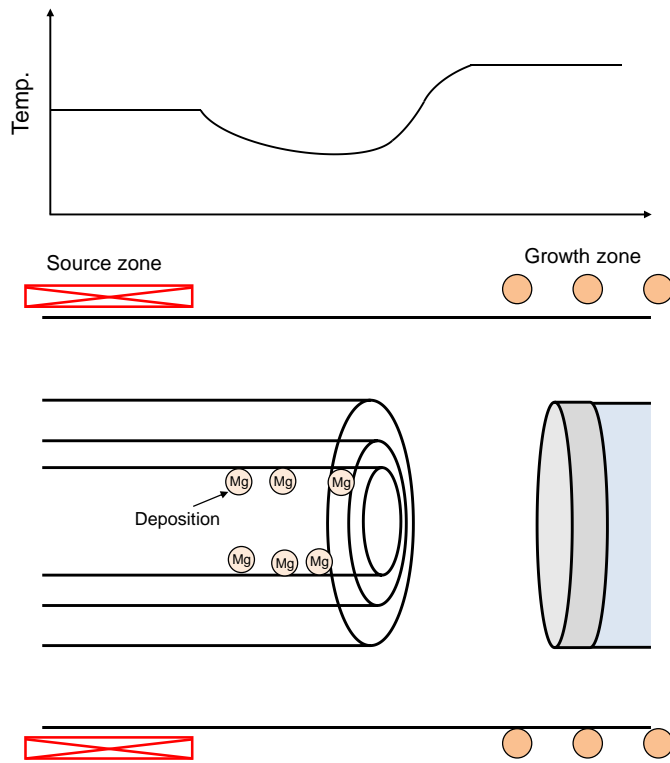


図 4.35. HVPE 成長炉内における Mg 付着の模式図.

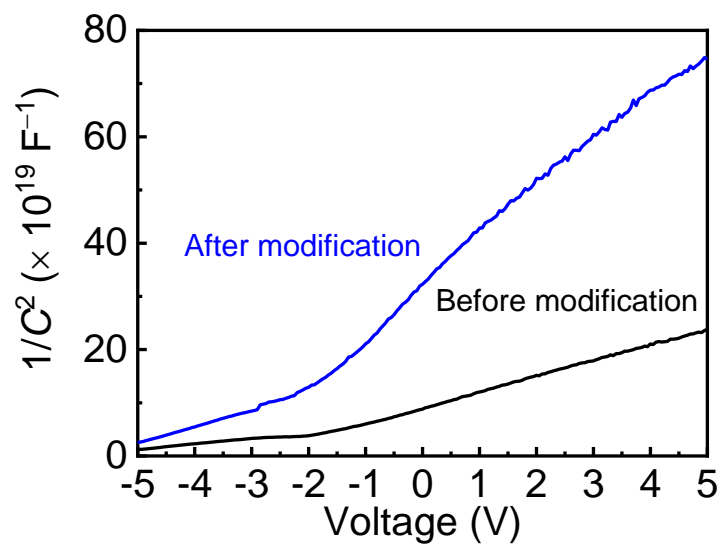


図 4.36. 保温材導入前後において成長させた UID-GaN の  $1/C^2$ - $V$  プロット.

## 4.9 まとめ

本章では, HVPE 法による p 型 GaN 成長技術の確立を目的に, MgO を原料に用いた p 型 GaN の作製を試みた. MgO ラインに HCl を供給することによって Mg 濃度制御を行い, Mg 濃度と MgO 温度および HCl 供給分圧との関係を調べた. また, 成長させた Mg 添加 GaN の構造的, 光学的, および, 電気的特性を評価し, HVPE 成長させた p 型 GaN の特性を調べた. 最も Mg が高濃度ドーピングされる p 型 GaN 中に形成する PID を観察し, PID と電気的特性との関係を調べた. 加えて, HVPE 法による Mg ドーピング後に HVPE 成長炉内に Mg が残留するメモリー効果が生じることを明らかにし, その抑制方法を探索した. 以下に本章で得られた知見を述べる.

- MgO と HCl の反応を用いることによって Mg 濃度が制御できた. Mg 濃度は MgO の温度によって制御でき, 高温になるにつれて HCl との反応性が高くなり Mg 濃度が増加した. また, Mg 濃度は HCl の供給分圧にも再現よく制御できた. このように MgO 温度と HCl 供給分圧をそれぞれ制御することによって,  $10^{17}$ – $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$  の Mg 濃度の安定的な制御が可能となった.
- XRD から Mg 濃度の増加に伴い,  $c$  軸長が長くなった. これは Ga と比べてイオン半径の大きい Mg がドーピングされたためと考えられる.
- 室温 PL 測定から  $\text{Mg}_{\text{Ga}}$  に起因した UVL および BL が観測された. 支配的な発光は Mg 濃度の増加と共に UVL から BL へシフトした. この傾向は, MOVPE 法によって作製される p 型 GaN と同様な傾向である.
- Mg 濃度が  $2.8 \times 10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$  の試料において脱水素アニール前後における PL の比較を行ったところ, アニール処理後の試料において BL 発光強度が増加した. これは, as-grown 試料中に Mg–H 複合体として混入した Mg がアニールによって H が脱離し, アクセプタとして活性化したことを示唆する結果である.

- HVPE 法によって作製される p 型 GaN の  $N_a$  および  $N_d$  の Mg 濃度依存性を算出した。  $N_a$  および  $N_d$  の傾向は MOVPE 成長させた p 型 GaN と同様であった。このことから、本研究で得られた p 型 GaN は成長手法にとらわれない自身の物性を反映していると考えられる。
- HVPE 成長させた p 型 GaN のイオン化エネルギーは Mg アクセプタに起因するイオン化エネルギーとよく一致したことから Mg アクセプタに起因した p 型伝導を得ることを確認した。
- p 型 GaN の移動度の温度依存性を測定し、その散乱機構を調べた。Mg 濃度  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の p 型 GaN の支配的な散乱は温度の上昇と共に、イオン化不純物散乱、変形ポテンシャル散乱、および、有極性光学フォノン散乱と移行することが明らかとなった。
- 高 Mg 濃度添加時において、PID が形成されることが確認された。この PID のサイズは従来の MOVPE 成長で確認される PID の大きさと同程度であったことから、PID の形成メカニズムは HVPE 法と MOVPE 法で同じと考えられる。この PID 中に Mg が凝集していることが明らかとなった。PID に凝集する Mg がアクセプタとして機能していないため、 $N_a$  および正孔濃度が低下したと考えられる。
- HVPE 成長炉においても Mg のメモリー効果の存在が明らかとなった。ベーキングを行ったが、効果的な改善は見られなかった。一方で、HVPE 成長炉の原料部と成長部間の温度が低い箇所を保温するように装置改造を行ったところ、多少ではあるが改善の兆しがみられた。しかしながら、未だに Mg は装置内に残存している可能性が高く、今後 Mg メモリー効果の抑制に向けて、Mg 付着原因の解明とともに更なる装置改良を行う必要性がある。

## 参考文献

- [1] S. Brochen, J. Brault, S. Chenot, A. Dussaigne, M. Leroux, and B. Damilano, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 032102 (2013).
- [2] G. L. Pearson and J. Bardeen, *Phys. Rev.* **75**, 865 (1949).
- [3] P. P. Debye and E. M. Conwell, *Phys. Rev.* **93**, 693 (1954).
- [4] W. Götz, R. S. Kern, C. H. Chen, H. Liu, D. A. Steigerwald, and R. M. Fletcher, *Mater. Sci. Eng. B* **59**, 211 (1999).
- [5] M. Horita, S. Takashima, R. Tanaka, H. Matsuyama, K. Ueno, M. Edo, T. Takahashi, M. Shimizu, and J. Suda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 031001 (2017).
- [6] T. Narita, N. Ikarashi, K. Tomita, K. Kataoka, and T. Kachi, *J. Appl. Phys.* **124**, 165706 (2018).
- [7] T. Narita, K. Tomita, Y. Tokuda, T. Kogiso, M. Horita, and T. Kachi, *J. Appl. Phys.* **124**, 215701 (2018).
- [8] Y. Ohba and A. Hatano, *J. Cryst. Growth* **145**, 214 (1994).
- [9] T. Sata, *J. Mineral. Soc. Jpn.* **16**, 137 (1983).
- [10] C. B. Alcock, V. P. Itkin, and M. K. Horrigan, *Can. Metall. Quart.* **23**, 309 (1984).
- [11] I. Gutman, L. Klinger, I. Gotman, and M. Shapiro, *Scripta Mater.* **45**, 363 (2001).
- [12] G. W. Brindley and R. Hayami, *Phil. Mag.* **12**, 505 (1965).
- [13] T. Kimura, K. Ohnishi, Y. Amano, N. Fujimoto, M. Araidai, S. Nitta, Y. Honda, H. Amano, Y. Kangawa, and K. Shiraishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 088001 (2020).
- [14] M. W. Chase Jr. (ed.) *NIST-JANAF Thermochemical Tables* (The American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1989) 4th ed..
- [15] V. Ramachandran, R. M. Feenstra, W. L. Sarney, L. Salamanca-Riba, J. E. Northrup, L. T. Romano, and D. W. Greve, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 808 (1999).
- [16] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **68**, 165209 (2003).
- [17] H. Obloh, K. H. Bachem, U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Meir, A. Ramakrishnan, and P. Schlotter, *J. Cryst. Growth* **195**, 270 (1998).

- [18] M. A. Reshchikov and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **97**, 061301 (2005).
- [19] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4452 (1995).
- [20] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L139 (1992).
- [21] S. Lu, M. Deki, J. Wang, K. Ohnishi, Y. Ando, T. Kumabe, H. Watanabe, S. Nitta, Y. Honda, and H. Amano, *Appl. Phys. Lett.* **119**, 242104 (2021).
- [22] P. Kozodoy, H. Xing, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, A. Saxler, R. Perrin, S. Elhamri, and W. C. Mitchel, *J. Appl. Phys.* **87**, 1832 (2000).
- [23] U. Kaufmann, P. Schlotter, H. Obloh, K. Köhler, and M. Maier, *Phys. Rev. B* **62**, 10867 (2000).
- [24] L. T. Romano, M. Kneissl, J. E. Northrup, C. G. Van de Walle, and D. W. Treat, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2734 (2001).
- [25] C. G. Van de Walle, C. Stampfl, and J. Neugebauer, *J. Cryst. Growth* **189-190**, 505 (1998).
- [26] D. M. Caughey and R. E. Thomas, *Proc. IEEE* **55**, 2192 (1967).
- [27] E. C. H. Kyle, S. W. Kaun, P. G. Burke, F. Wu, Y. R. Wu, and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **115**, 193702 (2014).
- [28] Z. Liliental-Weber, M. Benamara, W. Swider, J. Washburn, I. Grzegory, S. Porowski, R. D. Dupuis, and C. J. Eiting, *Physica B* **273-274**, 124 (1999).
- [29] P. Vennéguès, M. Benaissa, B. Beaumont, E. Feltin, P. D. Mierry, S. Dalmaso, M. Leroux, and P. Gibart, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 880 (2000).
- [30] L. T. Romano, J. E. Northrup, A. J. Ptak, and T. H. Myers, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2479 (2000).
- [31] P. Vennéguès, M. Leroux, S. Dalmaso, M. Benaissa, P. De Mierry, P. Lorenzini, B. Damilano, B. Beaumont, J. Massies, and P. Gibart, *Phys. Rev. B* **68**, 235214 (2003).
- [32] J. E. Northrup, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2278 (2003).
- [33] K. Iwata, T. Narita, M. Nagao, K. Tomita, K. Kataoka, T. Kachi, and N. Ikarashi, *Appl. Phys. Express* **12**, 031004 (2020).



## 第5章 縦型 GaN p-n 接合ダイオードの作製

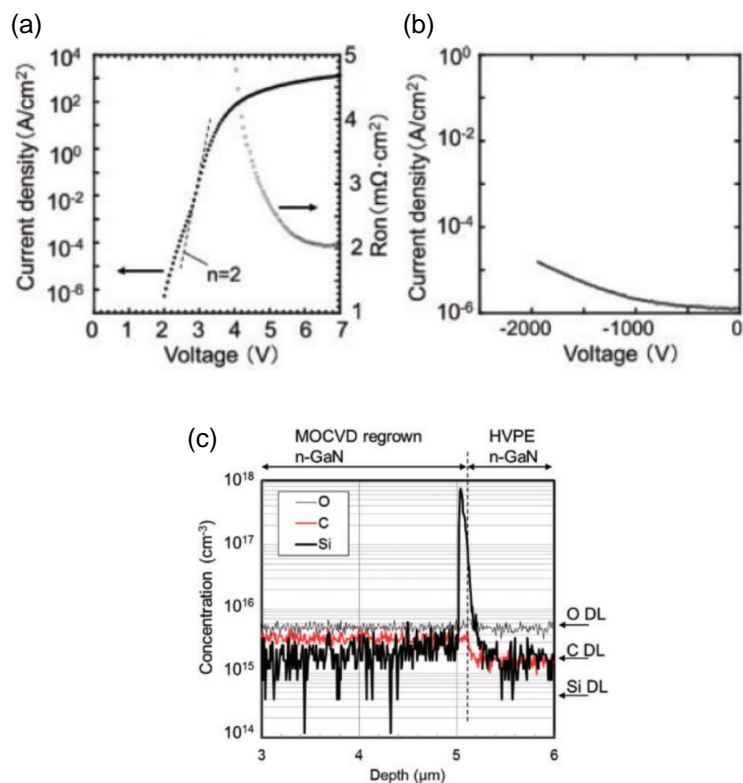
---

### 5.1 はじめに

本研究開始以前においては HVPE 法による p 型 GaN の作製技術が確立されていなかったために, HVPE 法による縦型 p-n 接合ダイオードは実現していなかった. そのため, HVPE 法と MOVPE 法を組み合わせることで縦型 p-n 接合ダイオード(ハイブリッド型 p-n 接合ダイオード)を作製していた<sup>[1]</sup>. これは, HVPE 法によって n 型 GaN ドリフト層を成長させた後, MOVPE 法によって p 型 GaN を成長させることで p-n 接合ダイオード構造を成長させている. このようにして作製したハイブリッド型 p-n 接合ダイオードの順方向および逆方向  $J$ - $V$  特性をそれぞれ図 5.1 (a)および(b)に示す<sup>[1]</sup>. 整流性を示しており, その理想因子  $n$  は約 2 である<sup>[1]</sup>. また, 特性オン抵抗  $R_{ON,A}$  は  $2 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  であり, 絶縁破壊電圧は 2 kV を記録している<sup>[1]</sup>. 一方で, 図 5.1 (c)に示すように再成長 p-n 界面に Si が高濃度混入することが生じることが記されており, その Si パイルアップによって理想因子が大きくなっていると考察されている<sup>[1]</sup>. 一般的に再成長界面には, Si が高濃度混入する“Si パイルアップ”が生じる<sup>[1-5]</sup>. この高密度な Si パイルアップ層は p-n 接合ダイオードの電気的特性に重大な影響を与える<sup>[1, 4, 5]</sup>. Fu らのグループは Si パイルアップ層が局所的な電界集中を引き起こし, 高いリーク電流と早期の素子破壊を引き起こすと報告した<sup>[4, 5]</sup>. 彼らは GaN 表面の  $V_N$ , Ga ダングングボンド, 酸化等が Si の吸着を促進していると指摘しているが<sup>[5]</sup>, Si パイルアップの原因は未だ明らかになっていない. 以上のように Si パイルアップはその現象自身は広く知られており, 素子特性にも影響を及ぼすことが明らかとなっているが, 未解明な点が多く再成長時における界面の Si パイルアップは完全に抑制されていない. p-n 界面における Si パイルアップを完全に抑制するためには, 再成長を行うことなく n 型ドリフト層から p 型層まで, 一貫して HVPE 成長させる必要がある.

前章までに n 型 GaN ドリフト層および p 型 GaN の HVPE 成長条件を検討し, 電気的特性を評価した. 本節では, これらの得られた成長条件を組み合わせることによって, HVPE 法による縦型 p-n 接合ダイオードの作製を試みた. まず, 縦型 p-n 接合ダイオード構造を成長させるに

あたり, 最も重要となる p-n 界面の成長条件の検討を行った. また, 作製した p-n 接合ダイオードの  $J$ - $V$  特性を評価し, 絶縁破壊現象を調べた. さらに, その逆方向電圧印加時に生じるリーク電流箇所についても調査した.



H. Fujikura *et al.*, Appl. Phys. Express **11**, 045502 (2018).

図 5.1. ハイブリッド型 p-n 接合ダイオードの (a) 順方向および (b) 逆方向  $J$ - $V$  特性 (c) HVPE と MOVPE の再成長界面に混入する高密度 Si. 図は文献 1 から引用.

## 5.2 p-n 接合界面における HVPE 成長手法の探索

本節では, HVPE 法による高耐圧縦型 p-n 接合ダイオード作製に向けて, p-n 接合界面の HVPE 成長手法を探索した. HVPE 法は MOVPE 法と比べて成長速度が 1 桁以上大きいため, 急峻な p-n 界面の形成が困難になると思われる. そこで, 異なる成長速度にて p-n 界面を成長させ, 成長速度が p-n 界面の形成に与える影響を調べた. 試料構造を図 5.2 に示す. また, HVPE 成長条件を表 5.1 に示す. 作製した縦型 p<sup>+</sup>-n 接合ダイオードはノンパンチスルー (Non-punch through: NPT) 型とした. 試料#1 は n 型 GaN ドリフト層, p 型 GaN 層, および, p 型コンタクト層を成長速度 30 μm/h で成長させた. 一方, 試料#2 は n 型 GaN ドリフト層を成長速度 30 μm/h で成長させた後, p 型 GaN 層および p 型コンタクト層を 3 μm/h で成長させた. 試料#1 および#2 共に, Mg 添加 GaN 成長時はラン/ベント機構を用いて MgO ラインに HCl ガスを供給した. 形成される p-n 界面の形成を確認するために, 試料断面を走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscopy: SEM) を用いて観察した. 各試料の断面 SEM 像を図 5.3 に示す. p 型 GaN が形成されている場合, SEM では明るいコントラストで観察される. そのため, 観察される明るい領域と暗い領域はそれぞれ p 型 GaN および n 型 GaN に対応する. 図から試料#1 および#2 ともに, 明瞭な p-n 界面の形成が観察された. また, この観察範囲内における p 型 GaN の膜厚揺らぎは非常に小さいことがわかる. このことから, 成長速度が大きい HVPE 法においても数百 nm の p-n 界面の制御は可能である.

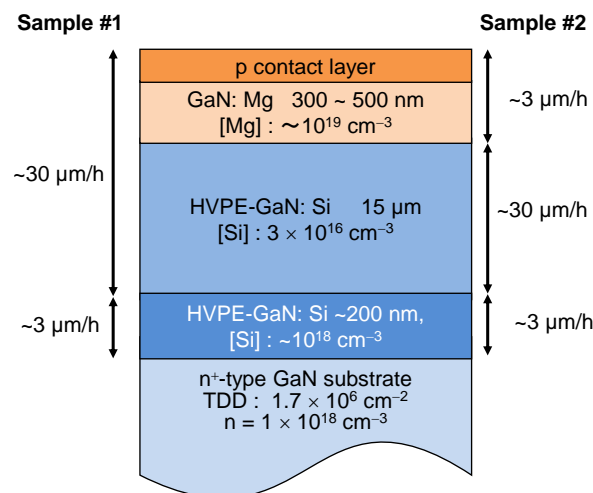


図 5.2. HVPE 成長させた縦型 p-n 接合ダイオード構造の模式図

表 5.1. 縦型 GaN p-n 接合ダイオード構造の HVPE 成長条件.

Growth parameters	n <sup>+</sup> -GaN		n-GaN drift		p-GaN		p-contact	
	#1	#2	#1	#2	#1	#2	#1	#2
Growth temp. (°C)	1065	1050	1065	1050	1065	1050	1065	1050
Pressure (atm)	1	1	1	1	1	1	1	1
Ga temp. (°C)	900	900	900	900	900	900	900	900
MgO temp. (°C)	900	900	900	900	900	900	900	900
HCl (Ga zone) (× 10 <sup>-4</sup> atm)	1.0	1.0	13	13	13	1.3	13	1.3
HCl (MgO zone) (× 10 <sup>-5</sup> atm)	0	0	0	0	83	1.3	267	2.7
SiCl <sub>4</sub> (× 10 <sup>-10</sup> atm)	60	60	6.3	6.3	0	0	0	0
NH <sub>3</sub> (atm)	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
Input V/III ratio	1333	1333	100	100	100	1000	100	1000
H <sub>2</sub> /(H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> ) ratio	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
Growth rate (μm/h)	3	3	30	30	30	3	30	3
Growth time (min)	10	10	30	28.5	1.7	10	0.1	0.6

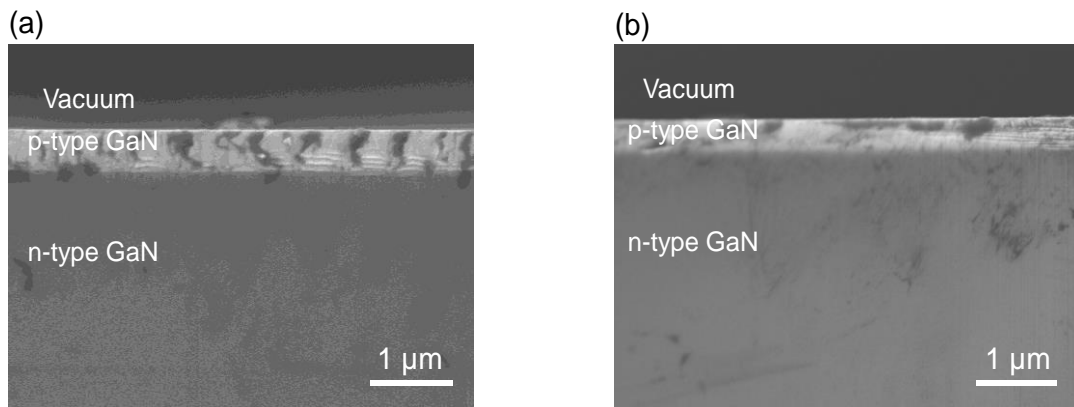


図 5.3. 縦型 p-n 接合ダイオード構造の断面 SEM 像. (a) 試料#1, (b) 試料#2

次に各成長条件にて成長させた p-n 接合ダイオード構造の不純物濃度およびその分布を測定するために SIMS 測定を行った。SIMS 測定から得られた各試料中の Si, O, H, C, Mg, および, Fe 濃度の深さプロファイルを図 5.4 に示す。試料#1 および#2 共に, Si, O, H, および, Mg 濃度の深さプロファイルは非常に似ており, どちらも p-n 界面において Si パイルアップが生じていない。試料#1 中の Mg 濃度は検出下限値以下であった。これは, 成長ノズル交換後に試料#1 の成長を行うことによって, Mg メモリー効果の影響を排除しているためである。一方で, 試料#2 においては, 残留 Mg 濃度が  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  であった。これは, 試料#2 の成長前に, p-n 接合構造の成長を行ったため, 炉内に Mg が残留している影響を表している。試料#2 中の残留 Mg

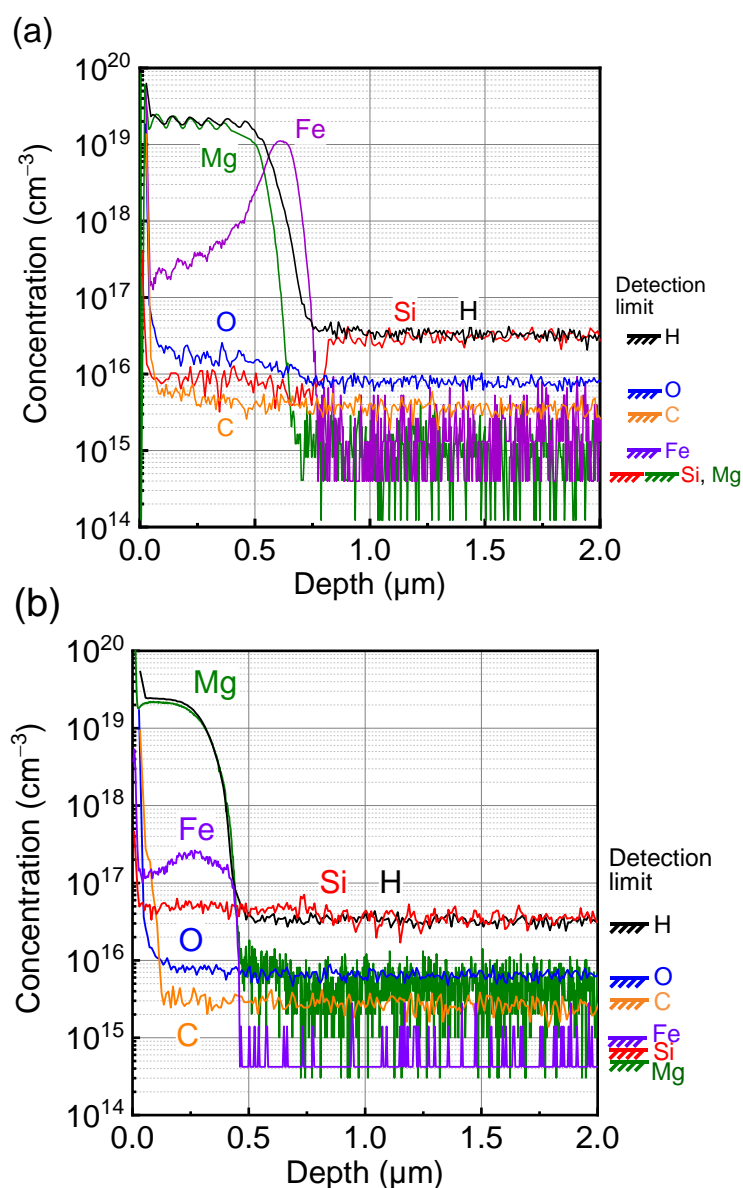


図 5.4. (a) 試料#1 および (b) 試料#2 の SIMS 深さプロファイル。

が電気的特性に与える影響は次節にて述べる. 試料#1 においては, p-n 界面において  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  台の高濃度の Fe が混入していた. 一方で, 試料#2 においては, Fe 濃度は  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  台と 2 桁低く抑制できている. Ga サイトを置換して混入する Fe は n 型 GaN において  $E_c - 0.6 \text{ eV}$  に形成する電子トラップである E3 トラップとして働くことが報告されている<sup>[6, 7]</sup>. このため, p-n 界面における Fe 濃度の低減は縦型パワーデバイス応用において必須である. Fe の混入起源として, 配管からの Fe の混入が疑われる. 実際には, 成長条件や装置の状態によって配管に起因する Fe が HVPE 成長させた GaN に混入する報告もある<sup>[8]</sup>. そこで, 配管に起因した Fe の混入の影響を調べるために以下の実験を行った. まず, MgO を原料炉から取り出した. その後, 表 5.1 に記す Mg 添加 GaN 層の成長条件と同じ条件を用いて, 図 5.5(a) に示す試料構造をサファイア基板上 GaN テンプレート上に成長させた. 以下に詳細を記す. まず, テンプレート上に  $30 \mu\text{m/h}$  で GaN を成長させた. この時, MgO が設置されていたラインには HCl は供給されていない. その後, 成長速度を維持したまま, MgO ラインへの HCl 供給のオンオフを行った. 次に, GaN 成長速度を  $3 \mu\text{m/h}$  と小さくした. その後, 同様に MgO ラインへの HCl 供給のオンオフを行うことで, MgO ラインへの HCl 供給による Fe 混入の影響を調べた. SIMS 分析によって算出した Fe 濃度の深さプロファイルを図 5.5(b) に示す.  $30 \mu\text{m/h}$  および  $3 \mu\text{m/h}$  の成長速度で成長させた GaN 中にはどちらも HCl 供給時において高濃度な Fe が混入していた. この Fe 濃度は図 5.4(a) および (b) に示した p-n 界面での Fe 濃度に近い. このことから, p-n 界面における主な Fe の混入起源として, MgO ラインに供給する HCl 配管が支配的であると考えられる.

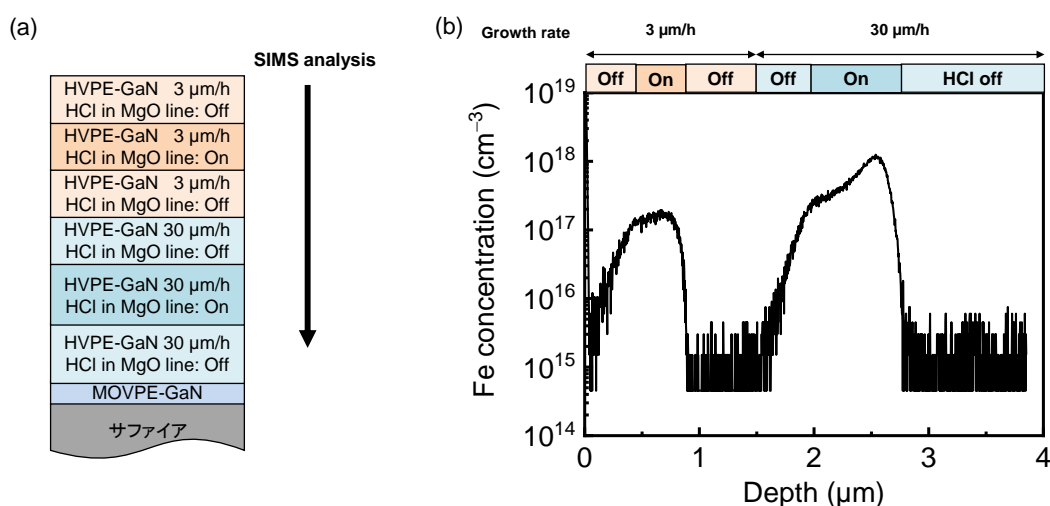


図 5.5. (a) Fe 濃度測定用試料構造および (b) Fe 濃度の SIMS 深さプロファイル.

HVPE 成長時の p-n 界面における Mg の急峻性に着目する. 上述のように p-n 界面における Mg の急峻性は成長速度に依存するはずである. そこで, 界面成長時の成長速度が 1 桁異なる試料#1 および#2 における Mg 取込の急峻性の違いを検証した. 尚, 試料#1 と#2 では, p 型 GaN の膜厚が異なるため, 深さは p-n 界面を  $0 \mu\text{m}$  とした. 試料#1 および#2 における Mg 濃度の深さプロファイルを図 5.6 に示す. 試料#1 および#2 において成長速度が異なるにもかかわらず, その Mg 濃度の急峻性は同様であり, Mg ドーピング開始から  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  程度の濃度になるまでの膜厚はどちらも約 200 nm である. MOVPE 法では, Mg ドーピング開始から濃度安定までの遷移層の膜厚は約 100 nm 以下であることから, HVPE 法による遷移層の膜厚は MOVPE 法と比べて厚い. 遷移層の厚さが Mg の拡散で律速されている場合, 成長温度が近い MOVPE 法と HVPE 法とで, 遷移層の膜厚は変化しないはずである. そのため, この Mg の急峻性は Mg の拡散に律速されていないと考えられる. また, Mg の偏析によって律速されている場合, その膜厚は成長速度に依存すると考えられる. つまり, 成長速度が大きくなるにつれて, 偏析の影響が抑制されるため膜厚は薄くなると思われる. しかしながら, 上述のように遷移層の膜厚は成長速度に依存しない. つまり, Mg の偏析よりも支配的な要因が存在することを示している. このことから, HVPE 法による Mg 急峻性の律速要因として成長条件以外の要因が大きいと考えられる. 4.8 節で示したように, HVPE 法においては Mg メモリー効果が非常に大きな影響を及ぼしていることから, Mg ドーピング時において, 成長表面に供給される前に装置部材への付着が優先的に行われていることが推察される. HVPE 成長時の Mg 前駆体供給の模式図を図 5.7 に示す. 供給された Mg 前駆体はまず① 石英製成長ノズル等の HVPE 装置部材へ付着する. その後, ② GaN 成長表面へ供給される. そのため, Mg の急峻性は成長速度に依存せず, その遷移層の膜厚は MOVPE 法によって成長される p-n 接合界面と比べて厚くなる. 以上より, p-n 界面における遷移層の薄膜化つまり Mg の急峻性の改善には, Mg 前駆体の先行供給等といった Mg ドーピング時における Mg 前駆体の供給手法の工夫や HVPE 装置の改良が必要である.

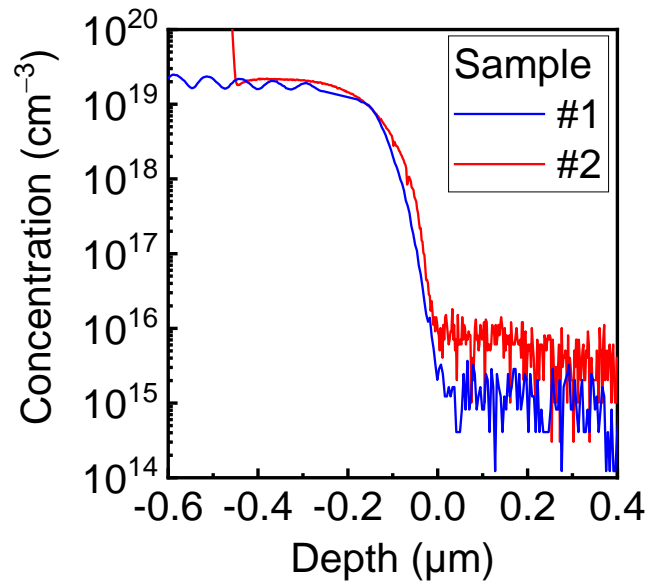


図 5.6. 試料#1 および#2 の p-n 界面近傍における Mg 濃度の深さプロファイル.  
Mgドーピング開始時を 0  $\mu\text{m}$  にしている.

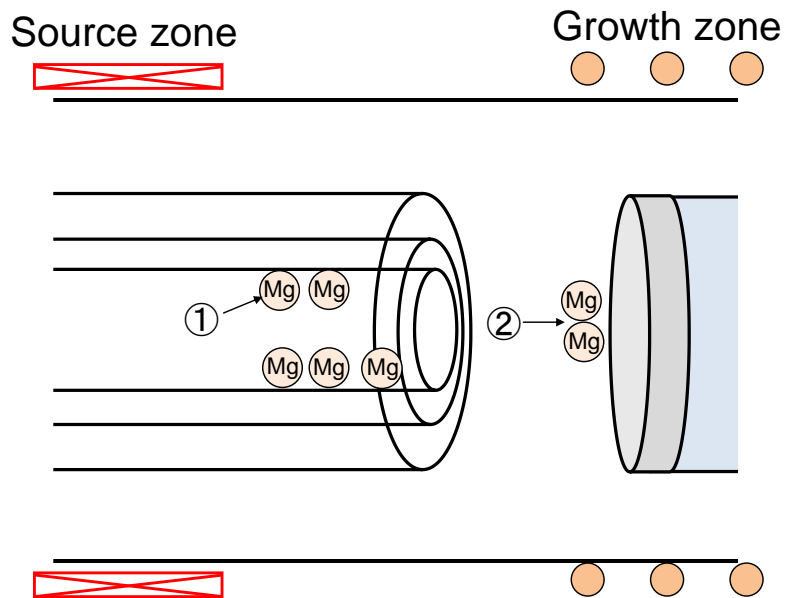


図 5.7. 成長炉への Mg 前駆体供給の模式図.

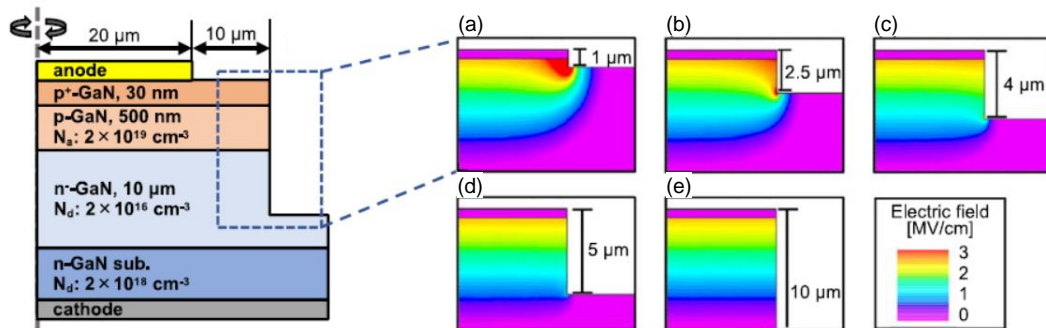


## 5.3 縦型 p<sup>+</sup>-n 接合ダイオードの電気的特性

### 5.3.1 デバイス作製プロセス

本項では、本研究で使用した縦型 p-n 接合ダイオードの作製プロセスについて紹介する。電界集中緩和構造として本研究グループが提案している垂直深堀構造を採用した<sup>[9, 10]</sup>。この構造はメサを垂直に形成することによって、素子端部への電界集中を緩和するとともに、均一な電界分布を実現できる。縦型 p-n ダイオードに-800 V 印加時の電界分布シミュレーション結果を図 5.8 に示す<sup>[9]</sup>。メサのエッチング深さを深くすることによって、素子端部への電界集中が緩和する。また、エッチング深さが 10 μm 時においては、電界集中が生じない。実際に MOVPE 法によって作製されるメサ深さ 10 μm の縦型 p-n ダイオードでは、良好なアバランシェ降伏現象が観測されている<sup>[9-12]</sup>。縦型 p-n 接合ダイオードの作製フローを以下に示す。

本研究で作製した p<sup>+</sup>-n 接合ダイオードの模式図を図 5.9 に示す。HVPE 成長後のウェハを 10 × 20 mm<sup>2</sup> 程度のチップに切り出した後、セミコクリーン 23, SPM 洗浄, および, RCA 洗浄を通して、チップの洗浄を行った。その後、垂直深堀メサ形成に向けて、フォトリソグラフィによるエッチングマスクパターンを形成した後、電子線蒸着で Ni/Ti 積層マスクを堆積した。エッチングマスク堆積後、誘導結合型反応性イオンエッチングを用いてメサを形成した。垂直深堀メサを形成した後、脱水素アニールおよび p 電極 (Ni/Au) の形成を行った。その後、パッシベーション膜として、ポリイミドを 3 μm 成膜し、最後にチップ裏面に n 電極として Al をスパッタリング法によって堆積した。



H. Fukushima *et al.*, Appl. Phys. Express **12**, 026502 (2019).

図 5.8. 縦型 p-n 接合ダイオードに $-800$  V 印加時における異なるメサ深さでの電界分布シミュレーション。(a)  $1 \mu\text{m}$ , (b)  $2.5 \mu\text{m}$ , (c)  $4 \mu\text{m}$ , (d)  $5 \mu\text{m}$ , (e)  $10 \mu\text{m}$ . 図は文献 9 から引用.

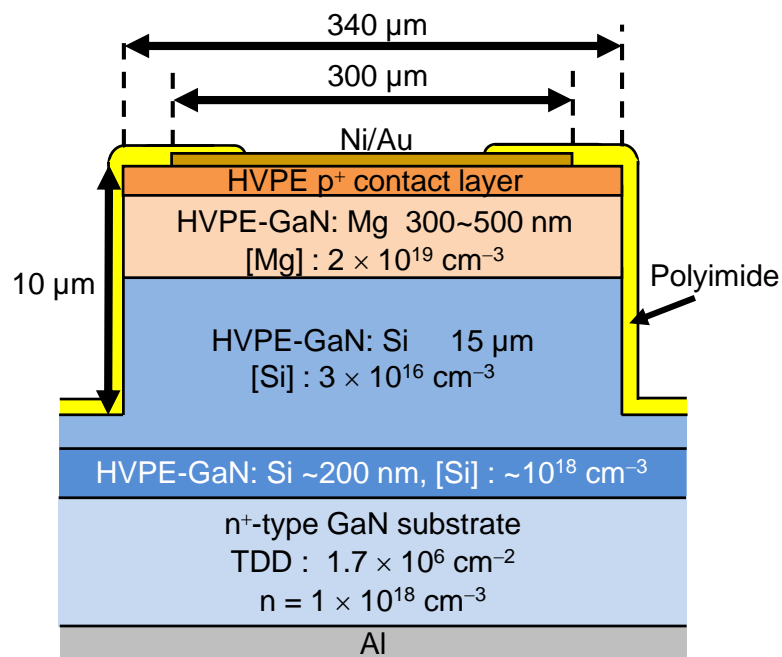


図 5.9. HVPE 法によって作製された縦型 GaN p<sup>+</sup>-n 接合ダイオード模式図.

### 5.3.2 J-V特性

p-n 界面における Fe 濃度が電気的特性に与える影響を調べるために、前項までのプロセスを用いて作製した試料#1 および#2 の  $J$ - $V$  特性を調べた。順方向  $J$ - $V$  特性を図 5.10 (a) に示す。測定には半導体パラメータアナライザ (Keysight, B1505A) を使用した。試料#2 においては、2 V 付近から急峻な電流の立ち上がりが生じた。一方で、試料#1 では、2 V 以下においてリーク電流が生じた。これは、図 5.4 (a) で示したように、p-n 界面に高濃度に混入した Fe 等の不純物を介した再結合の影響と考えられる。次に、試料#1 および#2 の逆方向  $J$ - $V$  特性を図 5.9 (b) に示す。試料#2 では、874 V にて電圧降伏現象が観測された。一方、試料#1 では、順方向および逆方向電圧印加時から大きなリーク電流が観測された。この原因としては Fe によるトラップアシストトンネリングの影響を受けていると思われる。以上より、HVPE 成長時に p-n 界面に高濃度に混入する Fe が電気的特性に大きな影響を及ぼし、p-n 界面の成長条件の改善によって電気的特性が改善することが明らかとなった。つまり、p-n 接合やヘテロ接合を HVPE 成長させる時は、界面の成長が非常に重要であることを示している。以降では、電圧降伏現象が観測された試料#2 の電気的特性について評価した。

試料#2 における順方向  $J$ - $V$  特性から理想因子 ( $n$ ) および特性オン抵抗 ( $R_{onA}$ ) をそれぞれ評価した。順方向  $J$ - $V$  特性と算出した  $n$  を図 5.11 (a) に示す。 $n$  は  $n = q / \{k_B T (d \ln(J) / d V)\}$  によって算出した。 $n$  値の最小値は 1.6 だった。この値は MOVPE 法によって作製される p-n 接

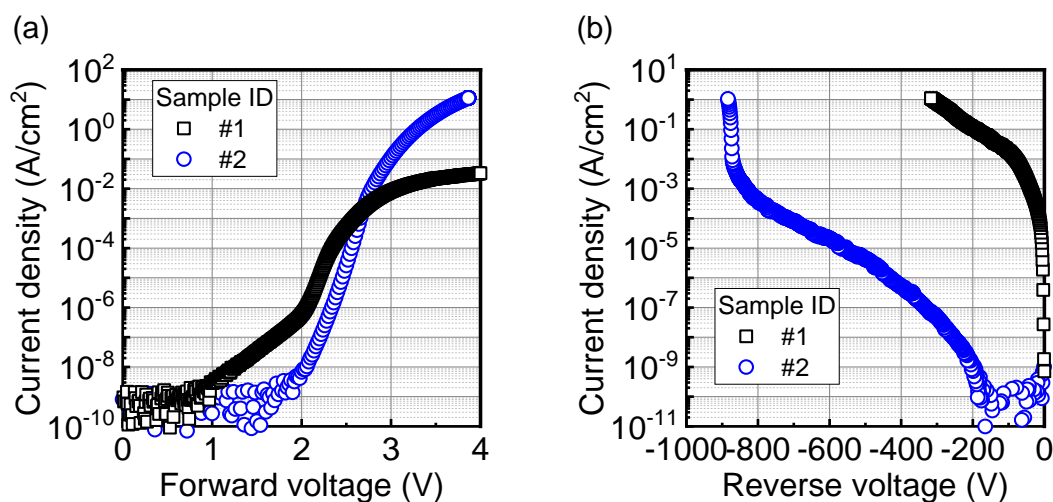


図 5.10. 試料#1 および#2 の (a) 順方向および (b) 逆方向  $J$ - $V$  特性。

合ダイオードにおいて報告される  $n$  値 ( $n = 1.1\text{--}2.3^{[9, 13-17]}$ )と同程度またはわずかに大きい。また、得られた  $n$  値は HVPE 法と MOVPE 法を組み合わせで作製したハイブリッド型 p-n 接合ダイオードの  $n$  値 ( $n = 2^{[1]}$ )と比べて小さい。この  $n$  値の改善は、MOVPE 法によって p 型 GaN を再成長させる異なく、n 型ドリフト層、p 型層ともに HVPE 法によって連続して成長させたことによる、再成長界面に生じる Si パイルアップが抑制された影響と考えられる。また、上述したように、HVPE 成長時の p-n 界面に意図せず混入する Fe の抑制も影響すると思われる。次に、順方向  $J$ - $V$  特性と算出した  $R_{\text{on}}A$  を図 5.11 (b) に示す。  $R_{\text{on}}A$  は印加電圧の増加と共に低減し、4 V 印加時において約  $30 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  だった。1.2 節で示した GaN のユニポーラリミットから考えると、その  $R_{\text{on}}A$  は 3 桁程度大きい。  $R_{\text{on}}A$  は増加の要因として、p 型 GaN 比抵抗、コンタクト抵抗、および、n 型 GaN ドリフト層内に存在する不純物や点欠陥等のトラップによる移動度の低下が考えられるが、原因は未だ明らかとなっていない。

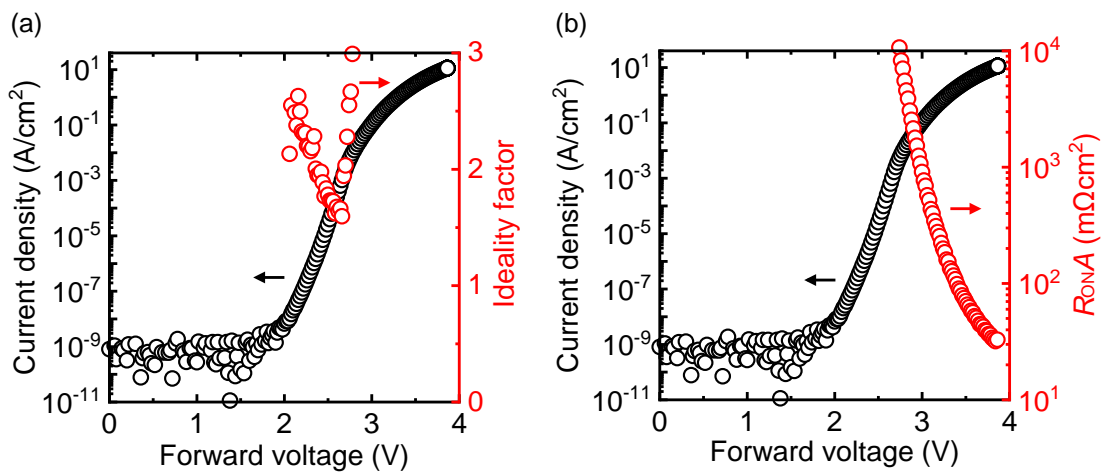


図 5.11. 試料#2 の順方向  $J$ - $V$  特性と (a) 理想因子および (b) 特性オン抵抗.

### 5.3.3 C-V特性

ビルトインポテンシャルおよび実効ドナー濃度を求めるために、C-V特性を評価した。p<sup>+</sup>-n接合ダイオードにおいてC-V特性は以下のように記述できる。

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_s q A^2 (N_d - N_a)} (V_d - V) = \frac{2}{\epsilon_s q A^2 N_{\text{net}}} (V_d - V) \quad (5-1)$$

ここで $V_d$ 、 $A$ 、および、 $N_{\text{net}} = N_d - N_a$ はそれぞれビルトインポテンシャル、デバイス面積、および、実効ドナー濃度である。また、 $\epsilon_s = 10.4\epsilon_0$ とした。1/C<sup>2</sup>-Vプロットの傾きから $N_{\text{net}}$ が、1/C<sup>2</sup> = 0における電圧値から、 $V_d$ がそれぞれ求められることが式(5-1)からわかる。1/C<sup>2</sup>-Vプロットを図5.12(a)に示す。1/C<sup>2</sup>-Vプロットから線形外挿することによって算出した $V_d$ は3.2 Vだった。次に、図5.12(a)の傾きから算出した $N_{\text{net}}$ の深さ依存性を図5.12(b)に示す。 $N_{\text{net}}$ の平均値は $2.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ だった。1/C<sup>2</sup>-Vプロットから求められた $V_d$ は、p<sup>+</sup>-n接合ダイオードのドリフト層における $N_{\text{net}}$ とp型GaN層中のMg濃度([Mg] =  $N_a$ と仮定)から算出した $V_d$ (=3.3 V)とよく一致している。n型ドリフト層内のO濃度は図5.4(b)から検出下限値( $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )以下であることがわかる。そのため、n型ドリフト層内のSi濃度( $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )が $N_d$ と等しいと考えられる。この場合、 $N_d$ は $N_{\text{net}}$ と比べてわずかに低いことから $N_d$ は $N_a$ によって補償されていることを示している。他方、n型ドリフト層内の残留Mg濃度は $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ である。もし、n型ドリフト層内のMgが補償アクセプタとして働いているならば(すなわち、 $N_a = [\text{Mg}]$ )、 $N_d - N_a$ の値は $N_{\text{net}}$ に対応する。このことから、n型ドリフト層内のMgがドナーを補償するため、 $N_{\text{net}}$ が $N_d$ と比べてわずかに低くなると考えられる。900 V程度の耐圧を目的とするならば、大きな問題にはならないが10 kV級の縦型パワーデバイスを作製するならば、この残留Mg濃度を低減させなければならない。この残留Mgは4.8節で示したMgメモリー効果によるものである。上述したように一度Mgをドーピングすると、その後成長させたGaN中に意図せずMgが混入する。Mgメモリー効果の抑制がn型GaNドリフト層の高純度化および高耐圧化に繋がる。

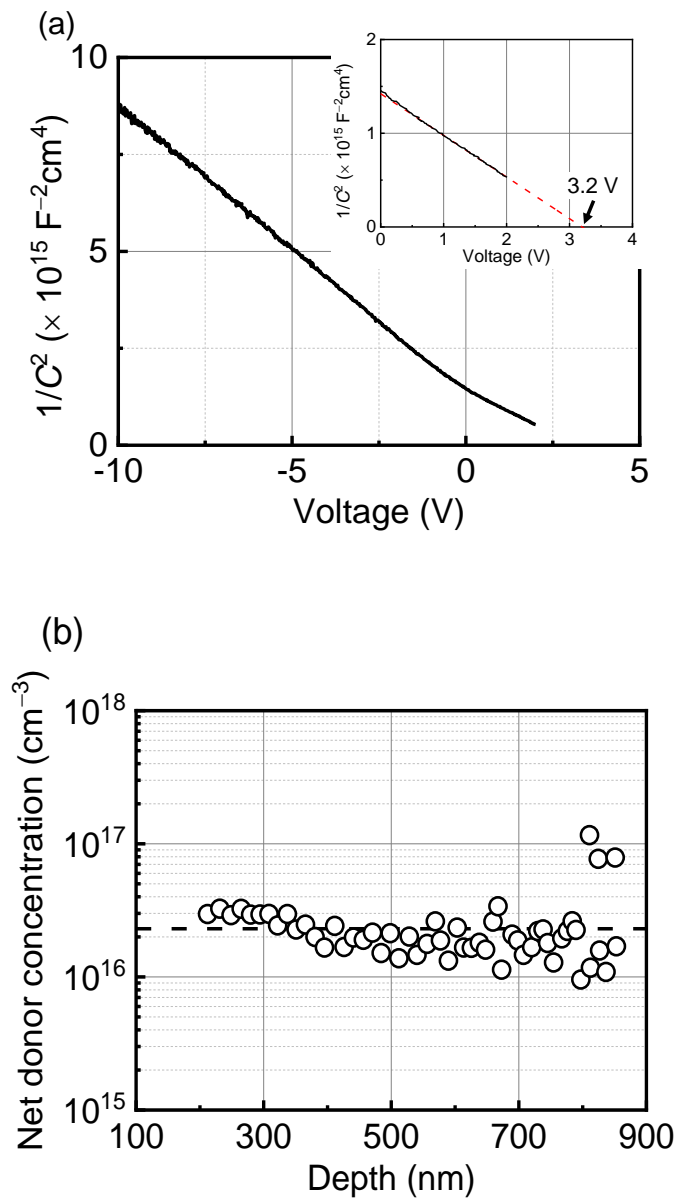


図 5.12. HVPE 法によって作製された縦型 GaN p<sup>+</sup>-n 接合ダイオードの C-V 特性 (a)  $1/C^2$ -V プロット. (b)  $N_{\text{net}}$  の深さ依存性.

## 5.4 アバランシェ降伏現象

前節までに、試料 #2 のデバイスで非破壊の逆電圧降伏現象が観測された。本節では、その逆電圧降伏現象がアバランシェ降伏であることを確認するために、逆方向  $J$ - $V$  特性の温度依存性を測定した。HVPE 法によって作製された縦型  $p^+$ - $n$  接合ダイオードの逆方向  $J$ - $V$  特性の温度依存性を図 5.13 に示す。測定温度が 25 °C から 200 °C へと上昇するに伴って、降伏電圧が 874 V から 974 V へと増加した。アバランシェ降伏の特徴として、温度の増加に伴う降伏電圧の増加が挙げられる。これは、温度の増加によってフォノン散乱の影響が大きくなるため、衝突イオン化を引き起こすために必要なキャリアのエネルギーを得難くなるためである。アバランシェ降伏による絶縁破壊電圧は温度に対して線形に増加することが知られている<sup>[18]</sup>。図 5.13 から得られた絶縁破壊電圧の温度依存性を図 5.14 に示す。測定値は丸で示している。絶縁破壊電圧は温度の増加に伴って線形に増加していることから、この絶縁破壊はアバランシェ破壊によるものである。Maeda らは電子と正孔の衝突イオン化係数を高精度に測定し、GaN の絶縁破壊電界強度を求めた<sup>[19]</sup>。彼らによって報告された絶縁破壊電界強度  $E_{cr}$  を次式にて表す<sup>[19]</sup>。

$$E_{cr} = \frac{2.162 \times 10^6 + T \times 800 \text{ K}^{-1}}{1 - \frac{1}{4} \log_{10}(N_d/10^{16} \text{ cm}^{-3})} \text{ V/cm} \quad (5-2)$$

本研究にて作製した縦型 GaN  $p^+$ - $n$  接合ダイオードはノンパンチスルー (NPT) 型であるため、式 (5-2) から式 (1-1) および (1-2) を用いて簡単に絶縁破壊電圧を求めることができる。  $C$ - $V$  測定から求めた実効ドナー濃度  $N_{net} = 2.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  を用い、式 (5-2) から算出した絶縁破壊電圧の温度依存性を実線にて図 5.13 に示す。本研究で得られた絶縁破壊電圧は全ての測定温度に渡り計算値とほとんど同じである。以上から、HVPE 法によって作製された縦型 GaN  $p^+$ - $n$  接合ダイオードは式 (5-2) に示される絶縁破壊電界強度を有していることがわかった。

室温における MOVPE 法によって作製された  $p$ - $n$  接合ダイオードの絶縁破壊電圧の既報値<sup>[9, 12, 15-17, 20-22]</sup>と本研究で得られた絶縁破壊電圧を図 5.15 に示す。また、式 (5-2) を用いて算出した NPT 型の  $p^+$ - $n$  接合ダイオードにおける絶縁破壊電圧のドーピング濃度依存性を実線で示す。本研究で得られた値は算出した絶縁破壊電圧とよく一致している。今後、 $n$  型 GaN ドリフト層のドーピング濃度と残留 Mg 濃度をさらに低減し、膜厚を厚くすることによってさらなる高耐圧化が期待できる。

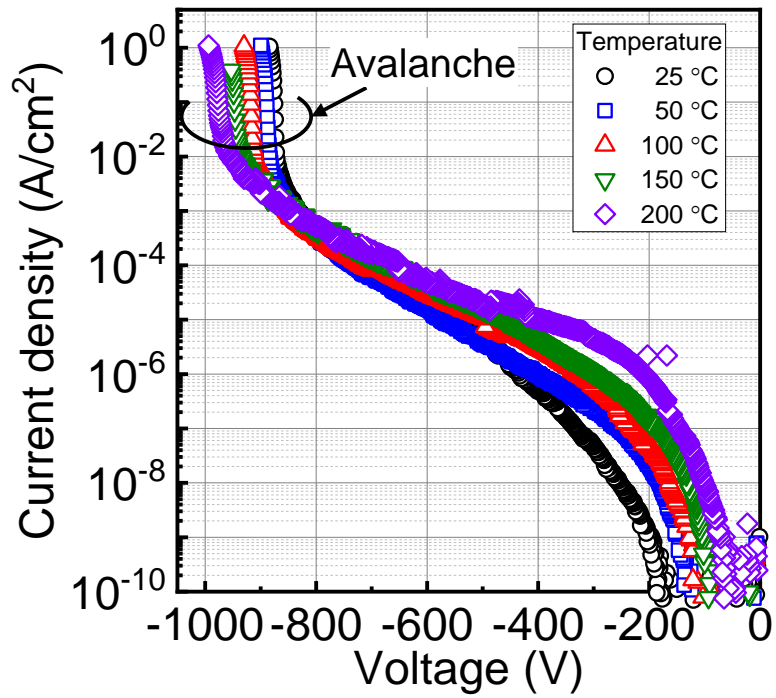


図 5.13. HVPE 法によって作製された縦型 GaN p<sup>+</sup>-n 接合ダイオードの逆方向  $J$ - $V$  特性の温度依存性.



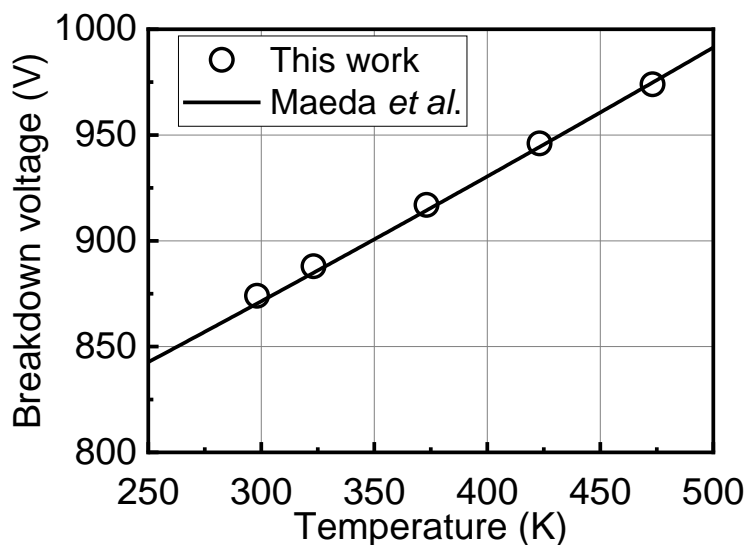


図 5.14. 絶縁破壊電圧の温度依存性. 実験値を丸で示している. また, 実線は文献 19 の絶縁破壊電界強度を用いて,  $N_{\text{net}} = 2.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  とした時の絶縁破壊電圧である.

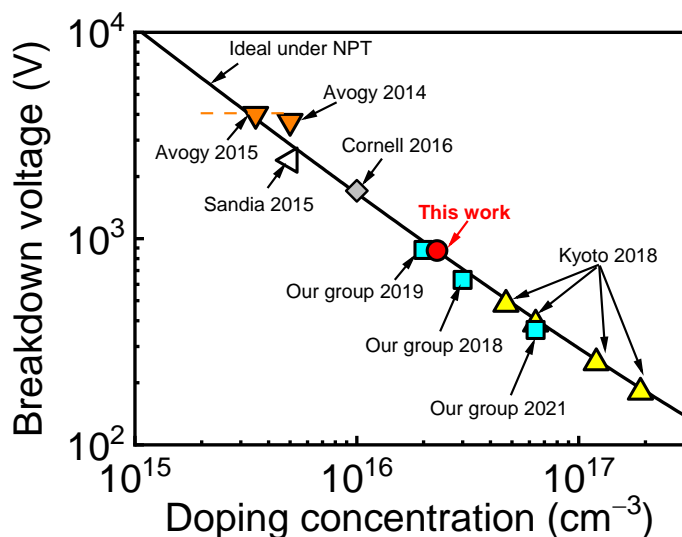


図 5.15. 絶縁破壊電圧のドーピング濃度依存性. 本研究で得られた実験値は赤丸で示してある. その他の点は MOVPE 法によって作製された p-n 接合ダイオードの既報値である<sup>[9, 12, 15-17, 20-22]</sup>. また, 実線は文献 19 から求めた絶縁破壊電圧である.

## 5.5 縦型 p<sup>+</sup>-n 接合ダイオードにおける Schokley-Read-Hall 寿命の推定

バンド間に局在する準位を介した電子と正孔の再結合は Schokley-Read-Hall (SRH) 再結合と呼ばれており, Schokley, Read, および, Hall によって統計的に記述されている<sup>[23, 24]</sup>. 本節では, HVPE 法によって作製した縦型 p<sup>+</sup>-n 接合ダイオードの順方向  $J$ - $V$  特性を解析することによって n 型 GaN ドリフト層における SRH 寿命の推定を行った. この解析手法は Hu らによって提案されており<sup>[14]</sup>, MOVPE 法によって作製された p<sup>+</sup>-n 接合ダイオードを用いて n 型 GaN 中の SRH 寿命の評価に使用された<sup>[14]</sup>. また, Maeda らはこの手法を p-n<sup>+</sup>接合ダイオードに応用し, p 型 GaN の SRH 寿命を評価した<sup>[25]</sup>. 解析手法の詳細を以下に示す.

GaN p-n 接合ダイオードの順方向  $J$ - $V$  特性は次式で書き表される.

$$J = J_{\text{dif},0} \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) + J_{\text{SRH},0} \exp\left(\frac{qV}{2k_B T}\right) \quad (5-3)$$

右辺第一項および第二項はそれぞれ拡散電流および空乏層内の SRH 再結合電流を表している. GaN の場合, 輻射再結合電流の影響は小さいので無視できる. 式(5-3)より, 順方向  $J$ - $V$  特性から SRH 再結合電流を解析することでその SRH 寿命を求められる. 単一の再結合中心

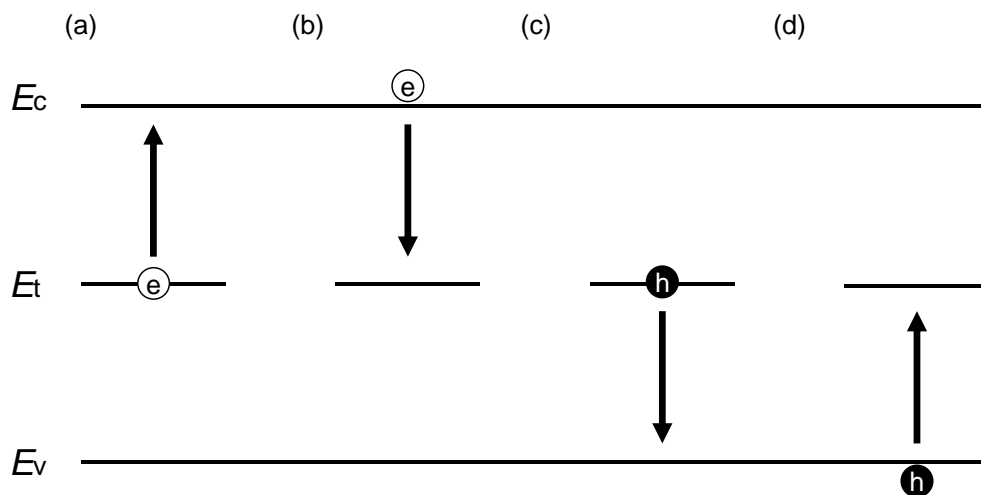


図 5.16. SRH 統計の過程. (a) 再結合中心から伝導帯への電子の放出, (b) 伝導帯から再結合中心への電子の捕獲, (c) 再結合中心から価電子帯への正孔の放出, (d) 価電子帯から再結合中心への正孔の捕獲.

を介して生じるキャリアの遷移を図 5.16 に示す。図 5.16 に示す 4 つの過程による SRH 再結合割合  $U_{\text{SRH}}$  は以下のように表される。

$$U_{\text{SRH}} = \frac{pn - n_i^2}{(n + n_1)\tau_{p0} + (p + p_1)\tau_{n0}} \quad (5-4)$$

ここで、 $n(p)$ ,  $\tau_{n0}(\tau_{p0})$ , および、 $n_1(p_1)$ , はそれぞれ、電子(正孔)濃度、電子(正孔)寿命、および、フェルミ準位がトラップ準位  $E_t$  に位置する時の電子(正孔)濃度である。また、 $n_i$  は真性キャリア濃度である。順方向バイアス時において空乏層中の再結合中心がバンド端から離れている場合における  $U_{\text{SRH}}$  は以下のように近似できる。

$$U_{\text{SRH}} \sim \frac{pn - n_i^2}{n\tau_{p0} + p\tau_{n0}} = \frac{n_i^2 [\exp(qV/k_B T) - 1]}{n\tau_{p0} + p\tau_{n0}} \quad (5-5)$$

$U_{\text{SRH}}$  は  $n\tau_{p0} = p\tau_{n0}$  を満たす  $x = x_0$  において急峻なピークを有している。 $x = x_0$  における電界  $E_0$  は次式のように表される。

$$E_0 \approx \frac{qN_d}{\epsilon_s} \sqrt{\frac{\epsilon_s k_B T}{q^2 N_d} \cdot \left\{ 2 \ln \left( \frac{N_d}{n_i} \right) - \frac{qV}{k_B T} \right\}} \quad (5-6)$$

また、 $x = x_0$  付近におけるキャリア分布は次式で表される。

$$n(x) = \sqrt{\frac{\tau_{n0}}{\tau_{p0}}} n_i \exp\left(\frac{qV}{2k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{qE_0(x - x_0)}{k_B T}\right) \quad (5-7)$$

$$p(x) = \sqrt{\frac{\tau_{p0}}{\tau_{n0}}} n_i \exp\left(\frac{qV}{2k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{qE_0(x - x_0)}{k_B T}\right) \quad (5-8)$$

この時、p-n 接合界面を  $x = 0$  としてある。式 (5-6), (5-7), および, (5-8) を式 (5-5) に代入することによって、 $x = x_0$  における  $U_{\text{SRH}}$  は以下のように書き表すことができる。

$$U_{\text{SRH}} = \frac{n_i}{\sqrt{\tau_{n0}\tau_{p0}}} \cosh^{-1}\left(\frac{qE_0(x - x_0)}{k_B T}\right) \cdot \sinh\left(\frac{qV}{2k_B T}\right) \quad (5-9)$$

したがって、SRH 再結合電流  $J_{\text{SRH}}$  は

$$\begin{aligned} J_{\text{SRH}} &= e \int_{-W_p}^{W_n} U_{\text{SRH}} dx \approx e \int_{-\infty}^{\infty} U_{\text{SRH}} dx \\ &= \frac{\pi n_i k_B T}{\tau_{\text{SRH}} E_0} \sinh\left(\frac{qV}{2k_B T}\right) \approx \frac{\pi n_i k_B T}{2\tau_{\text{SRH}} E_0} \exp\left(\frac{qV}{2k_B T}\right) \end{aligned} \quad (5-10)$$

と表すことができる。ここで、 $\tau_{\text{SRH}}$  は SRH 寿命であり、 $\tau_{\text{SRH}} = \sqrt{\tau_{n0}\tau_{p0}}$  である。以上から、得られた順方向  $J$ - $V$  特性に式 (5-10) をフィッティングすることによって、 $\tau_{\text{SRH}}$  を見積もることができる。

得られた順方向  $J$ - $V$  特性から式 (5-10) を用いてフィッティングした結果を図 5.17 に示す。フィッティングから得られた SRH 寿命は 0.72 ns だった。この値は Hu らによって報告された n 型

GaN 中の SRH 寿命の値  $12 \text{ ns}$ <sup>[14]</sup>と比べて 1 桁以上短い. つまり, HVPE 成長させた n 型 GaN ドリフト層または p-n 界面には未だ高密度の SRH 再結合中心が存在していることを示している. 今後, さらなる n 型ドリフト層または p-n 界面における Fe 等の不純物の取り込みを抑制した成長条件を探索し, SRH 再結合中心密度を低減しなければならない.

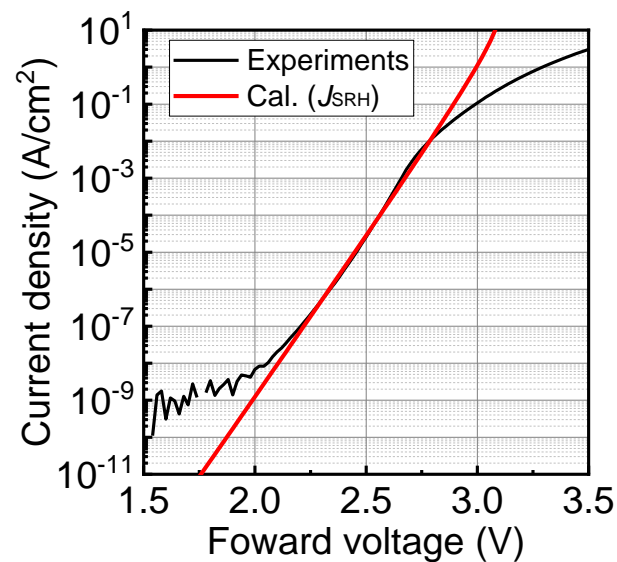


図 5.17. HVPE 法によって作製された縦型 GaN p-n 接合ダイオードの順方向  $J$ - $V$  特性 (黒実線) およびフィッティングした SRH 再結合電流 (赤実線).

## 5.6 逆方向リーク箇所の特定

5.5 節から HVPE 法によって作製される p-n 接合ダイオードはアバランシェ降伏を示すことがわかった。一方で、図 5.13 に示す逆方向リーク電流は MOVPE 法によって作製される p-n 接合ダイオードの逆方向リーク電流と比べて非常に大きい。HVPE 装置および本研究室が所有する MOVPE 装置を用いて作製された縦型 p-n 接合ダイオードの室温における逆方向  $J$ - $V$  特性を図 5.18 に示す。試料構造が異なるため、絶縁破壊電圧は HVPE 法と MOVPE 法で異なることに留意する必要がある。逆方向リーク電流に着目する。HVPE 製縦型 p-n 接合ダイオードの逆方向リーク電流密度は MOVPE 製縦型 p-n 接合ダイオードの逆方向リーク電流密度と比べて 3-4 桁高いことがわかる。この大きな逆方向リーク電流は MOVPE 製縦型 p-n 接合ダイオードにおいても報告されている<sup>[11]</sup>。Usami らのグループはリーク源の特定とその抑制手法について調べた<sup>[11, 17]</sup>。異なる成長圧力で MOVPE 成長された p-n 接合ダイオードの逆方向  $J$ - $V$  特性を図 5.19 に示す<sup>[11]</sup>。低圧力 (500 hPa) 下で MOVPE 成長された p-n 接合ダイオードでは HVPE 製縦型 p-n 接合ダイオードで見られるような大きなリーク電流が多数観測され、その歩留まりは 30 % である。この歩留まりは成長圧力を増加させることで向上し、1000 hPa 下で MOVPE 成長された p-n 接合ダイオードでは、90 % まで改善した。彼らはこのリーク箇所を図 5.19 (a)-(c) に

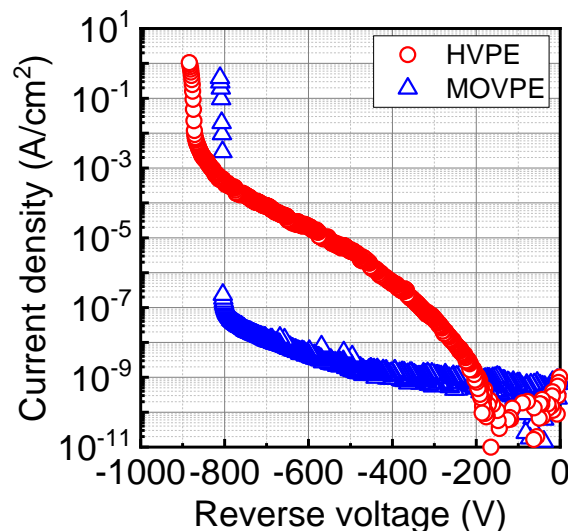
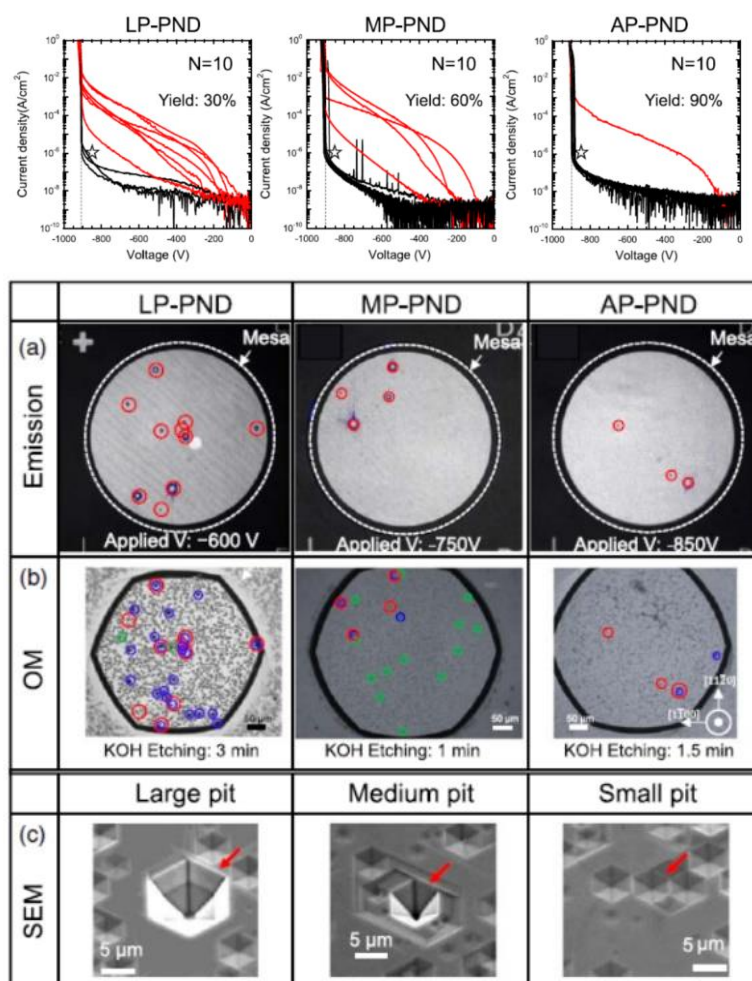


図 5.18. HVPE 法および MOVPE 法によって作製された縦型 GaN p-n 接合ダイオードの逆方向  $J$ - $V$  特性。

示すようにエミッション顕微鏡およびエッチピット法を用いて特定した。その結果、リーク箇所は形状の大きいピットと対応していた。さらなる調査からリーク源となる欠陥(キラ欠陥)はらせん転位から変換されたナノパイプと報告している<sup>[11]</sup>。また、貫通らせん転位もリーク源となりうる<sup>[17]</sup>。上記の彼らの報告から、HVPE 製縦型 p-n 接合ダイオードにて観測される逆方向リーク電流の起源もらせん転位に起因したキラ欠陥の可能性がある。そこで、リーク源の特定を目的に逆方向電圧印加時における HVPE 製縦型 p-n 接合ダイオードのリーク箇所をエミッション顕微鏡(浜松ホトニクス, PHEMOS-1000)を用いて観察した。



S. Usami *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, SCCB24 (2019).

図 5.19. 異なる成長圧力(LP: 500 hPa, MP: 700 hPa, AP: 1000 hPa)にて MOVPE 成長させた縦型 p-n 接合ダイオードの逆方向  $J$ - $V$  特性, (a) エミッション顕微鏡像, (b) 光学顕微鏡像, および, (c) エッチピットの鳥瞰 SEM 像. 図は文献 11 から引用.

エミッション顕微鏡はデバイスからの発光箇所を高感度の CCD カメラを用いて検出し、発光位置とデバイス位置を重ね合わせることで、発光箇所の特定が可能になる。発光箇所は電流集中による熱やホットエレクトロンルミネッセンスによるものと言われている。そのため、リークが生じる箇所は発光として検出される。この手法は既に GaN のリーク箇所を特定するツールとして使用されている<sup>[9-11, 17]</sup>。HVPE 製縦型 p-n 接合ダイオードの逆方向電圧印加時におけるエミッション顕微鏡像を図 5.20 に示す。観測したデバイスのデバイス径は $\phi 340 \mu\text{m}$  である。図 5.20 (a) に示すように $-550 \text{ V}$  印加時において、デバイス内部からの発光が検出された。さらに逆方向電圧を増加させると、図 5.20 (b) および (c) に示すようにその発光強度は増加した。また、逆方向印加電圧の増加に伴い、発光箇所も増加している。図 5.20 (b) から、 $-700 \text{ V}$  印加時では、デバイス内部において点状の発光箇所が新たに生じている。その箇所は $-800 \text{ V}$  印加時ではさらに増加した。これらデバイス内部の発光箇所の強度はメサ端部からの発光と比べて高い。つまり、リーク電流の原因はプロセス不良によるメサ端部からのリークではなく、欠陥等の結晶に起因したリークであることを示唆している。 $-500 \text{ V}$  印加時に観測された点状の発光密度は  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  程度である。この密度は Usami らが報告している形状の大きいピット密度とよく一致している<sup>[11]</sup>。このことからリーク源としてらせん転位またはらせん転位から変換されたナノパイプの可能性が高いと思われる。しかしながら、HVPE 法と MOVPE 法では成長手法が異なるため、キラー欠陥が異なる可能性もある。リーク源の特定と共に、キラー欠陥抑制に向けた HVPE 成長条件の確立も必須である。MOVPE 法の場合、上述したように成長圧力の増加によってキラー欠陥が抑制できることが報告されている<sup>[11]</sup>。しかしながら、実際にどのようなメカニズムに基づいてキラー欠陥の生成が抑制されるかは不明である。今後、エッチピットおよび TEM を用いたリーク源の特定と同時に、キラー欠陥生成および抑制メカニズムを明らかにしなければならない。

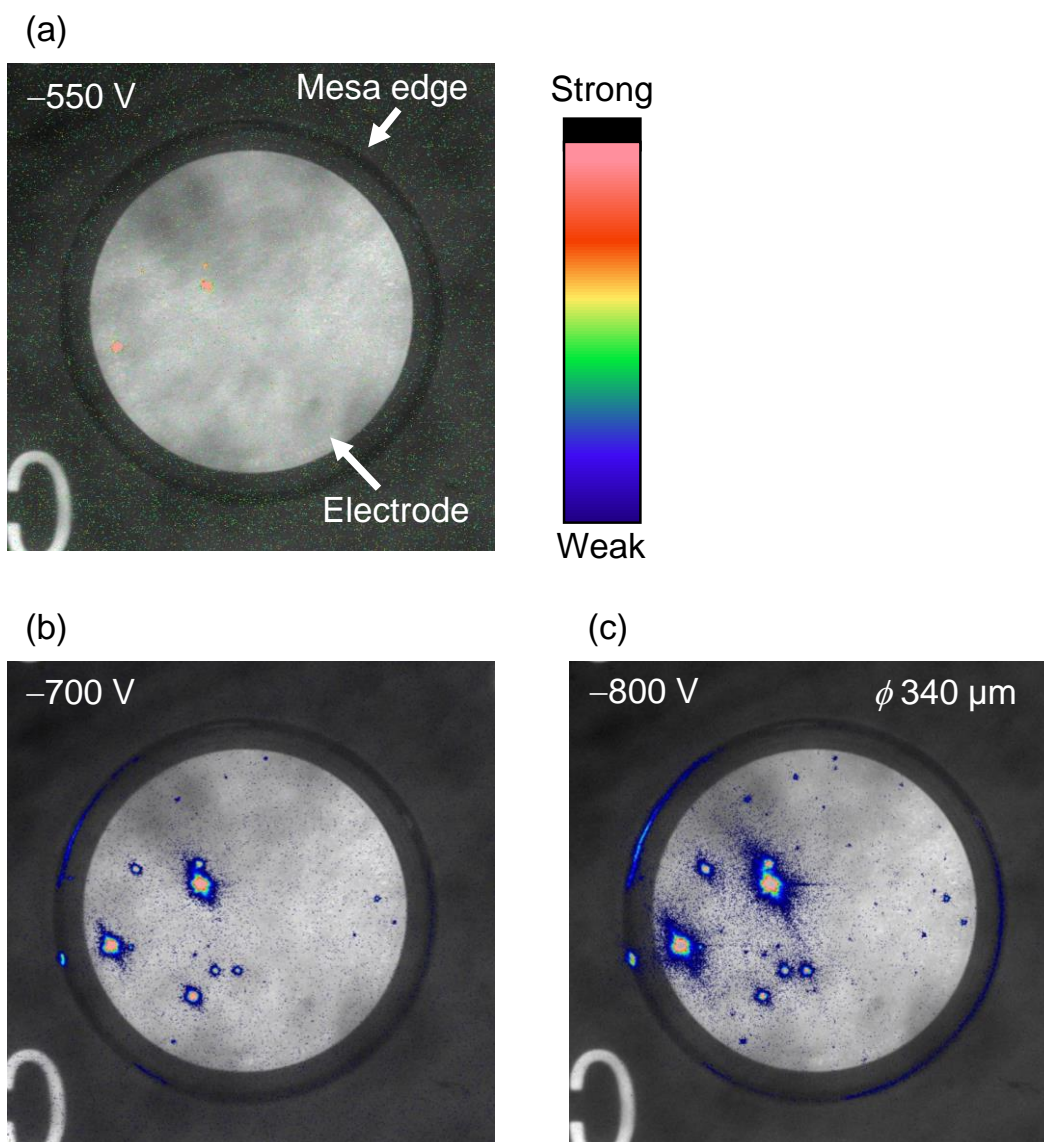


図 5.20. HVPE 法によって作製された縦型 GaN p-n 接合ダイオードの(a)-550 V, (b)-700 V, および, (c)-800 V 印加時におけるエミッション顕微鏡像.



## 5.7 まとめ

本章では, HVPE 法による縦型 p-n 接合ダイオードの作製を目的に, p-n 界面における HVPE 成長条件を探索した. また, 異なる成長速度にて p-n 界面を成長させた p-n 接合ダイオードを作製し, その電気的特性を評価した. 以下に本章で得られた知見を述べる.

- MgO ラインに供給する HCl ガスの切り替えによって, p-n 界面が制御可能であることを確認した. しかしながら, 高速成長 (30  $\mu\text{m}/\text{h}$ ) で p-n 界面を成長させる際に p-n 界面に配管に起因したと考えられる高濃度の Fe が混入した. p-n 界面成長時の成長速度を低下させることによってこの Fe 濃度は抑制できた.
- 成長速度に依らず p-n 界面成長時の遷移層の膜厚は約 200 nm だった. この膜厚は MOVPE 成長時と比べて厚い. 成長速度に依らないことから, 遷移層の膜厚の律速要因は Mg の拡散や偏析ではなく, MgCl<sub>2</sub> 供給時に装置の部材に優先的に Mg が付着するためと考えられる.
- $J$ - $V$  特性を評価したところ, p-n 界面における Fe 濃度によって特性が大きく異なった. Fe 濃度が高い試料#1 では, 順方向および逆方向電圧印加時に大きなリーク電流がみられた. 一方, Fe 濃度が低い試料#2 では, 順方向および逆方向電圧印加時におけるリーク電流は抑制され, 非破壊の電圧降伏が観測された.
- HVPE 製縦型 p-n 接合ダイオードの理想因子の最小値は 1.6 であった. この値は, HVPE と MOVPE によるハイブリッド型縦型 p-n 接合ダイオードにおける理想因子 2 と比べて小さく, 従来報告されている MOVPE 製縦型 p-n 接合ダイオードの値に近い. この理想因子の改善は, 再成長を行わずに HVPE 法で連続的に p-n 接合を形成させることによって p-n 接合界面における Si パイルアップを抑制した影響と考えられる.
- 逆方向  $J$ - $V$  特性の温度依存性から, 非破壊の降伏電圧は温度の上昇と共に増加した. この降伏電圧の温度依存性は絶縁破壊電界強度から求められた破壊電圧とよく一致した. したがって, この降伏現象はアバランシェ降伏であり, HVPE 法によって作製された縦型 p-n 接合ダイオードは安定してアバランシェ降伏を示すことがわかった.

- 順方向  $J$ - $V$  特性から SRH 寿命を見積もったところ, その寿命は 0.72 ns だった. この値は, 報告されている n 型 GaN の SRH 寿命 12 ns と比べて 1 桁低い. つまり, HVPE 製縦型 p-n 接合ダイオードの p-n 界面またはドリフト層内には未だ高密度の SRH 再結合中心が存在していることを示唆する.
- HVPE 製縦型 p-n 接合ダイオードの逆方向リーク電流は MOVPE 製の素子と比べて非常に大きい. このリーク箇所を特定するためにエミッション顕微鏡を用いて逆方向電圧印加時における発光箇所を観察した. 素子内部に点状の発光がみられたことからリーク源はらせん転位等の結晶中の欠陥と思われる.

## 参考文献

- [1] H. Fujikura, K. Hayashi, F. Horikiri, Y. Narita, T. Konno, T. Yoshida, H. Ohta, and T. Mishima, *Appl. Phys. Express* **11**, 045502 (2018).
- [2] H. Xing, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, *J. Appl. Phys.* **97**, 113703 (2005).
- [3] G. Koblmüller, R. M. Chu, A. Raman, U. K. Mishra, and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **107**, 043527 (2010).
- [4] K. Fu, H. Fu, H. Liu, S. R. Alugubelli, T.-H. Yang, X. Huang, H. Chen, I. Baranowski, J. Montes, F. A. Ponce, and Y. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 233502 (2018).
- [5] K. Fu, H. Fu, X. Deng, P.-Y. Su, H. Liu, K. Hatch, C.-Y. Cheng, D. Messina, R. V. Meidanshahi, P. Peri, C. Yang, T.-H. Yang, J. Montes, J. Zhou, X. Qi, S. M. Goodnick, F. A. Ponce, D. J. Smith, R. Nemanich, and Y. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 222104 (2021).
- [6] M. Horita, T. Narita, T. Kachi, and J. Suda, *Appl. Phys. Express* **13**, 071007 (2020).
- [7] T. Narita, M. Horita, K. Tomita, T. Kachi, and J. Suda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 105505 (2020).
- [8] T. Kimura, T. Konno, and H. Fujikura, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 182104 (2021).
- [9] H. Fukushima, S. Usami, M. Ogura, Y. Ando, A. Tanaka, M. Deki, M. Kushimoto, S. Nitta, Y. Honda, and H. Amano, *Appl. Phys. Express* **12**, 026502 (2019).
- [10] H. Fukushima, S. Usami, M. Ogura, Y. Ando, A. Tanaka, M. Deki, M. Kushimoto, S. Nitta, Y. Honda, and H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SCCD25 (2019).
- [11] S. Usami, A. Tanaka, H. Fukushima, Y. Ando, M. Deki, S. Nitta, Y. Honda, and H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SCCB24 (2019).
- [12] S. Kawasaki, Y. Ando, M. Deki, H. Watanabe, A. Tanaka, S. Nitta, Y. Honda, M. Arai, and H. Amano, *Appl. Phys. Express* **14**, 046501 (2021).
- [13] H. Hatakeyama, K. Nomoto, N. Kaneda, T. Kawano, T. Mishima, and T. Nakamura, *IEEE Electron Device Lett.* **32**, 1674 (2011).
- [14] Z. Hu, K. Nomoto, B. Song, M. Zhu, M. Qi, M. Pan, X. Gao, V. Protasenko, D. Jena, and H. G. Xing, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 243501 (2015).

- [15] J. R. Dickerson, A. A. Allerman, B. N. Bryant, A. J. Fischer, M. P. King, M. W. Moseley, A. M. Armstrong, R. J. Kaplar, I. C. Kizilyalli, O. Aktas, and J. Wierer, *IEEE Trans. Electron Devices* **63**, 419 (2015).
- [16] K. Nomoto, B. Song, Z. Hu, M. Zhu, M. Qi, N. Kaneda, T. Mishima, T. Nakamura, D. Jena, and H. G. Xing, *IEEE Electron Device Lett.* **37**, 161 (2016).
- [17] S. Usami, Y. Ando, A. Tanaka, K. Nagamatsu, M. Deki, M. Kushimoto, S. Nitta, Y. Honda, H. Amano, Y. Sugawara, Y.-Z. Yao, and Y. Ishikawa, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 182106 (2018).
- [18] I. C. Kizilyalli, A. P. Edwards, H. Nie, D. Disney, and D. Bour, *IEEE Trans. Electron Device* **60**, 3067 (2013).
- [19] T. Maeda, T. Narita, S. Yamada, T. Kachi, T. Kimoto, M. Horita, and J. Suda, *J. Appl. Phys.* **129**, 185702 (2021).
- [20] I. C. Kizilyalli, A. P. Edwards, H. Nie, D. Bour, T. Prunty, and D. Disney, *IEEE Electron Device Lett.* **35**, 247 (2014).
- [21] I. C. Kizilyalli, T. Prunty, and O. Aktas, *IEEE Electron Device Lett.* **36**, 1073 (2015).
- [22] T. Maeda, T. Narita, H. Ueda, M. Kanechika, T. Uesugi, T. Kachi, T. Kimoto, M. Horita, and J. Suda, *IEDM Technical Digest*, pp. 30.1.1 (2018).
- [23] R. N. Hall, *Phys. Rev.* **87**, 387 (1952).
- [24] W. Shockley and T. Read, Jr., *Phys. Rev.* **87**, 835 (1952).
- [25] T. Maeda, T. Narita, H. Ueda, M. Kanechika, T. Uesugi, T. Kachi, T. Kimoto, M. Horita, and J. Suda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SCCB14 (2019).

## 第6章 総括

---

発光デバイスとして研究が進められた GaN は、パワー半導体材料としても有望であり、縦型パワーデバイスの研究が進められている。高耐圧の縦型パワーデバイス作製に向けて、低ドーピング濃度の厚膜ドリフト層が必須であり、その成長技術の確立が望まれている。

本研究では、縦型パワーデバイス構造の成長手法として HVPE 法に着目した。HVPE 法は従来のデバイス作製法である MOVPE 法と比べて成長速度が 1-2 桁大きく、高純度 GaN の成長が可能となる。しかしながら、HVPE 法は従来自立基板作製に用いられており、縦型デバイス作製に向けた HVPE 成長技術は MOVPE 法と比べて発展途上である。また、デバイスに重要な p 型 GaN の HVPE 成長手法が未確立であった。本研究は、縦型パワーデバイス応用に向けた、n 型 GaN ドリフト層の HVPE 成長技術の確立、HVPE 法による p 型 GaN の実現、および、HVPE 法による縦型パワーデバイス作製を目的とした。

以下に本研究で得られた知見を各章ごとにまとめる。

### 第1章 序論

窒化物半導体の特徴を述べた後、縦型パワーデバイスの現状と課題を示した。パワーデバイスの性能向上に向けた課題の 1 つである結晶成長技術改善の必要性を述べ、HVPE 法の特徴と課題を説明した後、本研究の目的を提示した。

### 第2章 HVPE 成長手法および評価手法の概略

本研究で用いた HVPE 成長装置の概略について述べ、典型的な成長プロセスと熱力学解析手法について説明した。また、電気的特性評価に用いた Hall 効果測定の概要を説明した。

### 第3章 n 型 GaN ドリフト層成長条件の検討

異なるオフカット角度を有する n 型 GaN 自立基板上に供給 V/III 比を変化させて HVPE 成長させた Si 添加 GaN ドリフト層の表面モフォロジーを観察し、平坦な表面が得られる条件を探索した。BCF 理論を適用することによって、臨界オフカット角度と成長条件の関係の記述を試み

た. 臨界オフカット角度は気相過飽和度に依存しており, 成長モデルから導かれる関係式によって表すことができた. 以上より, BCF 理論を用いることによって, 平坦な表面が得られる指針が導出可能であることが示された.

#### 第4章 HVPE 法による p 型 GaN の作製

HVPE 法による p 型 GaN 実現に向けて, MgO を用いた Mg ドーピングを行った. Mg 濃度は MgO の温度と供給する HCl 分圧によって制御できることが実験的および理論的検討から明らかとなった. またその制御範囲は, Mg 濃度  $10^{17}$ – $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$  と MOVPE 法に匹敵する幅広い範囲である. Mg をドーピングした GaN は p 型伝導を示し, そのイオン化エネルギーは Mg アクセプタによるものであることを確認した. また, Mg 濃度が  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$  と高濃度ドーピングされた p 型 GaN において PID が観察された. STEM-EDS 測定から, PID 中に Mg が凝縮していることが確認された. この PID 中に凝縮した Mg がアクセプタとして機能せず, キャリア濃度の低下を引き起こしていると思われる. 以上より, HVPE 法による p 型 GaN の作製技術が確立された. また, HVPE 法によって作製される p 型 GaN の特性は MOVPE 法によって作製される p 型 GaN の特性とよく一致していることから, 成長法に依らない材料自身の物性を表していると考えられる.

一方で, Mg ドーピングを行うことで HVPE 成長炉内 Mg が残存する Mg メモリー効果が生じることも明らかとなった. この Mg メモリー効果は HCl,  $\text{H}_2$  によるベーキングでは改善せず, 現状では成長ノズルの交換が必要となる.

#### 第5章 縦型 GaN p-n 接合ダイオードの作製

HVPE 法による高耐圧縦型パワーデバイスの作製に向けて, 縦型 p-n 接合ダイオードの作製を行った. p-n 界面成長時の成長速度を小さくすることによって界面における Fe 濃度の低減と  $J$ - $V$  特性の改善を確認した. 改善した成長条件を用いて作製した p-n 接合ダイオードの理想因子は従来の MOVPE 法によって作製される p-n 接合ダイオードの理想因子と同程度だった. このデバイスにおいて観測された電圧降伏現象はアバランシェ破壊によるものであることが示された. 一方で, HVPE 製の縦型 p-n 接合ダイオードにおける SRH 再結合中心密度やリーク電流密度は未だ MOVPE 製のデバイスと比べて高く, 更なる成長条件の改善が必要であることが示された.

最後に残された課題と今後の展望について述べる。

本研究によって、HVPE 法による p 型 GaN の実現とパワーデバイス構造成長手法としての HVPE 法のポテンシャルを示すことができた。しかしながら、HVPE 法によって作製される縦型 p-n 接合ダイオードの特性オン抵抗、逆方向リーク電流、および、SRH 寿命は MOVPE 法によって作製される p-n 接合ダイオードと比べて不十分であった。本研究では検討が至らなかった n 型および p 型 GaN 中のキャリア寿命やトラップ密度を評価し、不純物および欠陥密度の低い HVPE 成長条件を確立する必要がある。また、HVPE 製 p-n 接合ダイオードにおけるリーク源とその発生メカニズムを解明すると共に GaN の HVPE 成長メカニズムも明らかにすることで、リークが生じない成長条件の確立しなければならない。加えて、p 型コンタクト層や接合界面の成長条件の改善も行う必要がある。

上記の課題に加えて、高耐圧化に向けた HVPE 装置の改良も重要となる。本研究では、石英炉を用いていたため、 $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  中盤程度の Si が残留不純物として混入していた。また、Mg メモリー効果によって、Mg ドーピング後に装置内に Mg が残存する。このため、HVPE 法による 10 kV 耐圧の縦型パワーデバイス作製が困難となる。また、Mg メモリー効果は装置の稼働率にも影響を及ぼす。HVPE 装置の石英フリー化による Si 濃度の低減と Mg メモリー効果の原因解明による抑制が必要である。もしくは、n 型 GaN と p 型 GaN をそれぞれ分けて成長させる装置の改良が望まれる。

以上の検討を踏まえ、HVPE 成長技術の進展によって高品質な GaN パワーデバイス構造が成長でき、将来的に 10 kV 級高耐圧パワーデバイスが実現することに期待したい。

## 謝辞

---

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始に渡り適切なお指導とご助言を賜りました、名古屋大学未来材料・システム研究所 教授 工学博士 天野浩先生 に謹んで感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、数々のご教示と有益なお意見を賜りました、名古屋大学工学研究科電子工学専攻 教授 博士(工学) 須田淳先生、名古屋大学未来材料・システム研究所 特任教授 博士(工学) 磯憲司先生、東京農工大学工学研究院応用科学部門 准教授 博士(工学) 村上尚先生、名古屋大学未来材料・システム研究所 准教授 博士(工学) 本田善央先生 に謹んで感謝を申し上げます。

本研究の遂行に当たり、終始適切なお指導と活発なお議論を頂きました、名古屋大学未来材料・システム研究所 特任准教授 博士(工学) 新田州吾先生に深く感謝を申し上げます。

本研究の遂行に当たり、終始適切なお指導と活発なお議論を頂きました、名古屋大学未来材料・システム研究所 客員准教授 博士(工学) 田中敦之先生、名古屋大学未来材料・システム研究所 特任准教授 博士(工学) 富田大輔先生、名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリー 准教授 博士(工学) 出来真斗先生、名古屋大学工学研究科電子工学専攻 助教 博士(工学) 久志本真希先生に深く御礼申し上げます。

本研究の遂行に当たり、結晶成長および数々の有益なお議論を頂きました名古屋大学未来材料・システム研究所 研究員 藤元直樹氏、名古屋大学未来材料・システム研究所 研究員 渡邊浩崇氏に深く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、HVPE3 号機の保守および運用は名古屋大学大学院工学研究科 博士前期課程 天野裕己氏(現 株式会社デンソー)と共に行ってまいりました。ここに記して深く感謝申し上げます。

本論文の第4章の一部を作成するにあたり、MgOとHClの反応における熱力学解析に関してご尽力いただきました、名古屋大学未来材料・システム研究所 教授 工学博士 白石賢二先生、名古屋大学大学院工学研究科 博士前期課程 木村友哉氏に深く御礼申し上げます。また、Hall効果測定用試料のコンタクト層形成に関してご助力を頂きました、名古屋大学大学院工学



研究科 博士前期課程 陸順氏に深く感謝申し上げます。

本論文の第 5 章に関して、名古屋大学大学院工学研究科 博士後期課程 川崎晟也氏には、縦型 p-n 接合ダイオードのプロセスとその電気的特性評価に関してご尽力を頂きました。また、リーク箇所の特定は名古屋大学大学院工学研究科 博士前期課程 田中大貴氏と共に行ったものです。ここに記して深く御礼申し上げます。

東北大学金属材料研究所 電子材料物性部門 教授 工学博士 松岡隆志先生(現 東北大学 未来科学技術共同研究センター名誉教授), 講師 博士(工学) 谷川智之先生(現 大阪大学 工学研究科 准教授), 助教 理学博士 花田貴先生(現 東北大学金属材料研究所 助教), 助教 博士(科学) 窪谷茂幸先生(現 三重大学地域創生戦略企画室 特任准教授), 産学連携研究員 博士(工学) 木村健司氏(現 株式会社サイオクス), 日亜化学工業株式会社 加納聖也氏, および, 松岡研究室の皆様には, 東北大学在学時の学部 4 年から博士課程前期 2 年の課程までの 3 年間, 終始に渡り適切なご指導とご助言を頂きました。心より御礼申し上げます。

博士後期課程在学中, 日ごろから数々のご協力と有益なご議論を頂きました, 名古屋大学大学院工学研究科 博士後期課程 安藤悠人氏(現 ジョージア工科大学 研究員), 名古屋大学大学院工学研究科 博士後期課程 出射幹也氏, 名古屋大学大学院工学研究科 博士後期課程 隈部武瑠氏に深く感謝申し上げます。

東北大学在学時から, 学会等で仲良くして頂くと共に有益なご議論を頂きました, 名古屋大学大学院工学研究科 博士後期課程 宇佐美茂佳氏(現 大阪大学工学研究科 助教), 京都大学大学院工学研究科 博士後期課程 前田拓也氏(現 コーネル大学 研究員)に深く感謝申し上げます。

日ごろから数々のご協力とご助言を頂きました名古屋大学大学院工学研究科電子工学専攻天野研究室の皆様, 卒業生の皆様に感謝を申し上げます。

本研究は, 文部科学省「省エネルギー社会の実現に資する次世代半導体研究開発」事業 JPJ005357, 文部科学省 革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業 JPJ009777, および, 日本学術振興会特別研究員(DC2)奨励費 20J13885 によって支援されました。ここに深く記して感謝申し上げます。

最後に, 博士後期課程の進学を応援し, 精神的に支えてくださいました両親に感謝の意を表し, 本論文を締めくくります。

## 研究業績

---

### I. 学術論文

#### 本論文に関するもの

1. K. Ohnishi, Y. Amano, N. Fujimoto, S. Nitta, Y. Honda, and H. Amano, “Halide vapor phase epitaxy of p-type Mg-doped GaN utilizing MgO”, Appl. Phys. Express **13**, 061007 (2020).
2. T. Kimura, K. Ohnishi, Y. Amano, N. Fujimoto, M. Araidai, S. Nitta, Y. Honda, H. Amano, Y. Kangawa, and K. Shiraishi, “Thermodynamic analysis of gas phase reaction of Mg-doped GaN growth by HVPE using MgO”, Jpn. J. Appl. Phys. **59**, 088001 (2020).
3. K. Ohnishi, Y. Amano, N. Fujimoto, S. Nitta, H. Watanabe, Y. Honda, and H. Amano, “Electrical properties and structural defects of p-type GaN layers grown by halide vapor phase epitaxy”, J. Cryst. Growth **566-567**, 126173 (2021).
4. K. Ohnishi, S. Kawasaki, N. Fujimoto, S. Nitta, H. Watanabe, Y. Honda, and H. Amano, “Vertical GaN p<sup>+</sup>-n junction diode with ideal avalanche capability grown by halide vapor phase epitaxy”, Appl. Phys. Lett. **119**, 152102 (2021).

**[selected as APL Editor’s pick]**

#### 関連論文

1. K. Ohnishi, M. Kanoh, T. Tanikawa, S. Kuboya, T. Mukai, and T. Matsuoka, “Halide vapor phase epitaxy of thick GaN films on ScAlMgO<sub>4</sub> substrates and their self-separation for fabricating freestanding wafers”, Appl. Phys. Express **10**, 101001 (2017).
2. T. Tanikawa, K. Ohnishi, M. Kanoh, T. Mukai, and T. Matsuoka, “Three-dimensional imaging of threading dislocations in GaN crystals using two-photon excitation photoluminescence”, Appl. Phys. Express **11**, 031004 (2018).
3. K. Ohnishi, S. Kuboya, T. Tanikawa, T. Iwabuchi, K. Yamamura, N. Hasuike, H. Harima, T. Fukuda, and T. Matsuoka, “Reuse of ScAlMgO<sub>4</sub> substrates utilized for halide vapor phase epitaxy of GaN”, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, SC1023 (2019).

4. S. Lu, M. Deki, J. Wang, K. Ohnishi, Y. Ando, T. Kumabe, H. Watanabe, S. Nitta, Y. Honda, and H. Amano, “Ohmic contact on low-doping-density p-type GaN with nitrogen annealed GaN”, Appl. Phys. Lett. **119**, 242104 (2021).

## II. 国際会議

### 本論文に関するもの

1. K. Ohnishi, S. Kawasaki, N. Fujimoto, S. Nitta, H. Watanabe, Y. Honda, and H. Amano, “Halide vapor phase epitaxy of p-type GaN for vertical GaN power devices”, 14<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials 15<sup>th</sup> International Conference on Plasma-Nano Technology (ISPlasma2022/IC-PLANTS2022), accepted (Nagoya and Online, Japan, March, 2022).

**[Invited]**

### 関連発表

1. K. Ohnishi, M. Kanoh, T. Tanikawa, S. Kuboya, T. Mukai, and T. Matsuoka, “HVPE of thick GaN layers on ScAlMgO<sub>4</sub> substrates and their self-separation for fabricating free-standing wafers”, 12th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-12), A.4.6 (Strasbourg, France, July, 2017).
2. T. Tanikawa, K. Ohnishi, M. Kanoh, T. Mukai, and T. Matsuoka, “Three-dimensional analysis of threading dislocation in HVPE-grown GaN using two-photon-excitation photoluminescence”, 12th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-12), A.8.3 (Strasbourg, France, July, 2017).
3. T. Tanikawa, K. Ohnishi, and T. Matsuoka, “Three-dimensional threading dislocations in GaN crystals by multiphoton-excitation photoluminescence”, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2017 (ICMaSS 2017). 01-Nitride-3 (Nagoya, Japan, September, 2017).

4. T. Matsuoka, K. Ohnishi, S. Kuboya, T. Iwabuchi, M. Kanoh, T. Fukuda, “MOVPE- and HVPE- GaN growth on SCAM substrates”, SPIE. Photonics West 2018, 10532-12 (San Francisco, U. S. A., January, 2018).
5. T. Tanikawa, K. Ohnishi, T. Fujita, and T. Matsuoka, “Characterization of threading dislocations in thick GaN films using multiphoton-excitation photoluminescence”, 7th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-7), Th2.1 (Warsaw, Poland, August, 2018).
6. K. Ohnishi, S. Kuboya, T. Tanikawa, T. Fukuda, and T. Matsuoka, “Reuse of ScAlMgO<sub>4</sub> substrates utilized for halide vapor phase epitaxy of GaN”, International Workshop on Nitride Semiconductors 2018 (IWN2018), GR9-7 (Kanazawa, Japan, November, 2018).
7. M. Uemukai, T. Nambu, T. Nagata, T. Hikosaka, S. Nunoue, K. Shiomi, Y. Fujiwara, K. Ohnishi, T. Tanikawa, and R. Katayama, “First Demonstration of GaN Monolithic Doubly-Resonant Microcavity SHG Device on Si Pedestal Structure”, 7th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications (LEDIA2019), 7-01 (Yokohama, Japan, April, 2019).
8. M. Uemukai, T. Namubu, T. Nagata, T. Hikosaka, S. Nunoue, K. Shiomi, Y. Fujiwara, K. Ohnishi, T. Tanikawa, and R. Katayama, “Demonstration of GaN monolithic doubly-resonant microcavity SHG device”, 13th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-13), M02.01 (Bellevue, U. S. A, July, 2019).
9. S. Lu, M. Deki, J. Wang, K. Ohnishi, Y. Ando, H. Watanabe, S. Nitta, Y. Honda, and H. Amano, “Reduction of Specific Contact Resistance on p-type GaN by Thermal Annealed Mg Layer”, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (ICMaSS2021), 1218 (Online, November, 2021).

### III. 国内会議

#### 本論文に関するもの

1. 大西一生, 天野裕己, 藤元直樹, 新田州吾, 本田善央, 天野浩, “ハライド気相成長法を用いた高純度 GaN 成長”, 第3回電子材料若手交流会研究会 (つくば, 11月, 2019年) .

2. 大西一生, 天野裕己, 藤元直樹, 新田州吾, 本田善央, 天野浩, “ハライド気相成長法を用いた高純度 GaN 成長”, 先進パワー半導体分科会第 6 回講演会, IA-18 (広島, 12 月, 2019 年) .
3. 大西一生, 天野裕己, 藤元直樹, 新田州吾, 本田善央, 天野浩, “MgO を用いた Mg 添加 GaN のハライド気相成長”, 2020 年第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-A302-10 (東京, 3 月, 2020 年) .
4. 木村友哉, 大西一生, 天野裕己, 藤元直樹, 洗平昌晃, 新田州吾, 本田善央, 天野浩, 寒川義裕, 白石賢二, “MgO を用いた Mg ドープ GaN の HVPE 成長における気相反応の熱力学的解析”, 第 12 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会, Fr-P11 (オンライン, 7 月, 2020 年) .
5. 大西一生, 天野裕己, 藤元直樹, 新田州吾, 本田善央, 天野浩, “MgO を利用したハライド気相成長法による p 型 GaN の作製”, 2020 年第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 10p-Z02-06 (オンライン, 9 月, 2020 年) .
6. 大西一生, 天野裕己, 新田州吾, 藤元直樹, 本田善央, 天野浩, “HVPE による固体ドーパントを用いた p 型 GaN の結晶成長”, 第 49 回結晶成長国内会議 (JCCG-49) , 09p-A16 (オンライン, 11 月, 2020 年) .
7. 大西一生, 天野裕己, 藤元直樹, 新田州吾, 渡邊浩崇, 本田善央, 天野浩, “HVPE 法によって作製された p 型 GaN の電気および構造特性評価”, 2021 年第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 17a-Z27-3 (オンライン, 3 月, 2021 年) .
8. 大西一生, 天野裕己, 藤元直樹, 新田州吾, 渡邊浩崇, 本田善央, 天野浩, “HVPE 成長させた p 型 GaN の電气的特性および構造欠陥評価”, 2021 年第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 11a-N101-5 (オンライン, 9 月, 2021 年) .
9. 大西一生, 藤元直樹, 新田州吾, 渡邊浩崇, 本田善央, 天野浩, 寒川義裕, 白石賢二, “n 型 GaN ドリフト層の表面平坦化に向けたハライド気相成長条件の検討”, 第 13 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会, Th-P12 (松山/オンライン, 11 月, 2021 年) .

## 関連発表

1. 大西一生, 加納聖也, 谷川智之, 窪谷茂幸, 向井孝志, 松岡隆志, “ハイドライド気相成長法による ScAlMgO<sub>4</sub> 基板上への GaN 厚膜成長と自己剥離プロセス”, 2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 17a-503-13 (横浜, 3 月, 2017 年) .
2. 谷川智之, 大西一生, 加納聖也, 向井孝志, 松岡隆志, “二光子励起フォトルミネッセンス法による GaN 中の貫通転位の三次元分布評価”, 2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 15p-503-14 (横浜, 3 月, 2017 年) .
3. 谷川智之, 大西一生, 藤田達也, 加納聖也, 向井孝志, 松岡隆志, “多光子励起フォトルミネッセンス法による GaN の内部欠陥の三次元観察”, 第 9 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会, I-Fr-4 (北海道, 7 月, 2017 年) .
4. 谷川智之, 大西一生, 加納聖也, 向井孝志, 松岡隆志, “二光子励起フォトルミネッセンス法による GaN 中の貫通転位の三次元分布評価”, 2017 年第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 6a-A301-7 (福岡, 9 月, 2017 年) .
5. T. Tanikawa, K. Ohnishi, and T. Matsuoka, “Three-dimensional imaging of threading dislocations in thick GaN films by two-photon-excitation photoluminescence”, 第 36 回電子材料シンポジウム (EMS-36), Fr1-17 (滋賀, 11 月, 2017 年).
6. 谷川智之, 大西一生, 松岡隆志, “多光子励起 PL 法による GaN 結晶の貫通転位の 3 次元イメージング”, 2017 年第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 7p-A201-7 (福岡, 9 月, 2017 年) .
7. 大西一生, 窪谷茂幸, 谷川智之, 福田承生, 松岡隆志, “GaN 成長に用いた ScAlMgO<sub>4</sub> 基板の再利用”, 2018 年第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-E202-14 (東京, 3 月, 2018 年) .
8. 谷川智之, 大西一生, 加納聖也, 向井孝志, 松岡隆志, “二光子励起フォトルミネッセンス法による GaN 中の貫通転位の三次元分布評価”, 2019 年第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-E310-1 (北海道, 9 月, 2019 年) .
9. 南部誠明, 永田拓実, 塩見圭史, 藤原康文, 大西一生, 谷川智之, 上向井正裕, 片山竜二, “Si 台座構造上 GaN モノリシック微小二重共振器型第二高調波発生デバイスの作製”, 2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 10p-W541-14 (東京, 3 月, 2019 年) .

10. 天野裕己, 大西一生, 藤元直樹, 渡邊浩崇, 新田州吾, 本田善央, 天野浩, “HVPE 法による不純物含浸セラミックスを用いた Mg 添加 GaN 成長”, 2020 年第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-A302-11 (東京, 3 月, 2020 年) .
11. 天野裕己, 大西一生, 藤元直樹, 渡邊浩崇, 新田州吾, 本田善央, 天野浩, “Mg 含有セラミックスを不純物源とした Mg 添加 GaN の HVPE 成長”, 2020 年第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 10p-Z02-07 (オンライン, 9 月, 2020 年) .
12. 森祐人, 新田州吾, 飯田一喜, 守山実希, 大西一生, 藤元直樹, 渡邊浩崇, 田中敦之, 本田善央, 天野浩, “アモナーマル製 GaN 基板上への HVPE-GaN 成長界面で新たに生じる貫通転位の抑制”, 第 50 回結晶成長国内会議, 27a-A04 (オンライン, 10 月, 2021 年) .

#### IV. 受賞

1. 第 50 回(2021 年春季)応用物理学会講演奨励賞
2. 第 13 回ナノ構造エピタキシャル成長講演会発表奨励賞

# Appendix

---

## A.1 p 型 GaN 中における正孔の散乱機構

### A.1.1 はじめに

半導体中の電子や正孔の散乱は, 格子振動, 不純物, および, 格子欠陥等によって生ずる. 本節では, 作製した p 型 GaN 中の正孔の散乱機構として Kyle らのモデルに基づき, 変形ポテンシャル散乱, 圧電散乱, 極性光学フォノン散乱, イオン化不純物散乱, および, 中性不純物散乱をそれぞれ考慮した<sup>[1]</sup>. 以下に各散乱機構の詳細を記す. また, 各散乱機構の算出に用いたパラメータの文献値を表 A-1 に示す.



表 A-1. 正孔移動度の解析に使用した物理定数

Parameter	Symbol	Literature value	Ref.
Degeneracy	$g$	4	
Effective density of states	$N_V$	$7.3 \times 10^{19} (T/300)^{3/2} \text{ cm}^{-3}$	2
Charge state	$Z$	+/-1	
Charge of electron	$q$	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$	
Permittivity of free space	$\epsilon_0$	$8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$	
Relative permittivity	$\epsilon_s$	9.5	3
High frequency relative permittivity	$\epsilon_\infty$	5.15	4
Electron mass	$m_0$	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$	
Hole effective mass	$m^*$	$2.04m_0$	2
Boltzmann constant	$k_B$	$8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$	
Planck constant	$h$	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J/K}$	
Dirac constant	$\hbar$	$1.054 \times 10^{-34} \text{ J/K}$	
Velocity of light in vacuum	$c_{\text{Light}}$	$2.99 \times 10^8 \text{ m/s}$	
Elastic constant	$c_{11}$	390 GPa	
	$c_{13}$	106 GPa	
	$c_{33}$	398 GPa	
	$c_{44}$	105 GPa	
Average longitudinal elastic constant	$c_L$	$(8c_{11} + 4c_{13} + 3c_{33} + 8c_{44})/15 = 371 \text{ GPa}$	5
Average transversal elastic constant	$c_T$	$(2c_{11} - 4c_{13} + 2c_{33} + 7c_{44})/15 = 126 \text{ GPa}$	
Deformation potential	$D_{ac}$	9.2 eV	4
Piezoelectric constant	$h_{33}$	0.73 C/m <sup>2</sup>	
	$h_{31}$	-0.49 C/m <sup>2</sup>	6
	$h_{15}$	-0.40 C/m <sup>2</sup>	
	$h_x$	$h_{33} - h_{31} - 2h_{15} = 2.02 \text{ C/m}^2$	
E <sub>1</sub> optical phonon energy	$E_{\text{pop}}$	91.1 meV	4
Polar phonon (E <sub>1</sub> LO phonon) debye temperature	$T_{\text{LO}}$	$E_{\text{pop}}/k_B = 1,057 \text{ K}$	4
Activation energy	$\Delta E_a$	Calculated from experimental data	
Temperature	$T$	Experimental data	
Hole concentration	$p$	Calculated from $N_a$ , $N_d$ , and, $\Delta E_a$ based on experimental data	

### A.1.2 変形ポテンシャル散乱

音響フォノンによって格子が歪むため、キャリアが感じる周期ポテンシャルが変化し、エネルギーも変化する。このエネルギー変化は格子振動による体積変化に比例し、その係数を変形ポテンシャルと呼ぶ。この変形ポテンシャルによるキャリアの散乱を変形ポテンシャル散乱と言い、以下の式(A-1)に表される。

$$\mu_{\text{DP}} = \frac{2\sqrt{2}\pi c_L \hbar^4 q (k_B T)^{-3/2}}{3D_{\text{ac}}^2 m^{*5/2}} \quad (\text{A-1})$$

### A.1.3 圧電ポテンシャル散乱

A.1.2 で記した変形ポテンシャル散乱の外にも、音響フォノンによって圧電ポテンシャルが生じ、キャリアの散乱を引き起こす。この圧電ポテンシャル散乱は以下のように記される。

$$\mu_{\text{Piez}} = \frac{16\sqrt{2}\pi \hbar^2 \varepsilon_0 \varepsilon_s}{3q P_{\perp}^2 m^{*3/2} \sqrt{(k_B T)}} \quad (\text{A-2})$$

$$P_{\perp}^2 = 4(21h_{15}^2 + 6h_{15}h_x + h_x^2)/105\varepsilon_0\varepsilon c_T + (21h_{33}^2 - 24h_{33}h_x + 8h_x^2)/105\varepsilon_0\varepsilon c_L \quad (\text{A-3})$$

### A.1.4 極性光学フォノン散乱

GaN のようなイオン性の強い半導体の場合、光学フォノンは分極を伴う。この光学モードのフォノン散乱を極性光学フォノン散乱と呼ぶ。光学フォノンのうち電子と強く相互作用するフォノンは、縦型光学(Longitudinal optical: LO)フォノンである。本研究では、この LO フォノンによる散乱を考慮した。Seeger によると極性光学フォノン散乱は式(A-4)で表される<sup>[7]</sup>。

$$\mu_{\text{POP}} = \frac{137q \exp(T_{\text{LO}}/T)}{2m \sqrt{\frac{m^* c_L^2}{2k_B T} \left[ \frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right]} \omega_0} \quad (\text{A-4})$$

### A.1.5 イオン化不純物散乱

正孔はイオン化したアクセプタやドナーによって散乱を受ける. この時, イオン化不純物散乱  $\mu_I$  は式(A-5)のように表される.

$$\mu_I = \frac{128\sqrt{2\pi}(\epsilon_0\epsilon_s)^2(k_B T)^{3/2}}{N_I Z^2 q^3 \sqrt{m^*} (\ln(1+b) - b/(1+b))} \quad (\text{A-5})$$

$$b = 24\epsilon_0\epsilon_s m^* (k_B T)^2 / (\hbar^2 q^2 p)^2$$

ここで,  $N_I$  はイオン化不純物濃度であり,  $N_I = N_d^+ + N_a^- \approx p + 2N_d$  と近似的に表すことができる. 本研究では, Hall 効果測定から得られた正孔濃度の温度依存性から  $N_a, N_d$ , および,  $\Delta E_a$  をそれぞれ求め,  $p$  を算出することで  $\mu_I$  を求めた.

### A.1.6 中性不純物散乱

A1.5 では, イオン化した不純物による散乱を述べた. 本節ではイオン化していない不純物による散乱, 中性不純物散乱について述べる. 中性不純物濃度  $N_N$  はアクセプタ濃度とイオン化アクセプタ濃度の差に等しいため,  $N_N = N_a - N_a^- \approx N_a - p - N_d$  と書くことができる. Erginsoy は中性不純物散乱を式(A-6)のように示した<sup>[8]</sup>.

$$\mu_N = \frac{8\pi^3 m^* q^3}{20N_N \epsilon_0 \epsilon_s \hbar^3} \quad (\text{A-6})$$

### A.1.7 各散乱機構を考慮した移動度の算出

A.1.2–A.1.6 では, 各散乱によって決定される移動度の表式を示した. これらの散乱過程がそれぞれ独立に働く時, 全移動度  $\mu_{\text{Total}}$  は Matthiessen 則に基づき以下のように表すことができる.

$$\frac{1}{\mu_{\text{Total}}} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{\mu_I} + \frac{1}{\mu_N} + \frac{1}{\mu_{\text{DP}}} + \frac{1}{\mu_{\text{POP}}} + \frac{1}{\mu_{\text{Piez}}} \quad (\text{A-7})$$

本研究では, 式(A-1)–(A-6)を用いて各散乱機構の移動度をそれぞれ算出した後, 式(A-7)から全移動度  $\mu_{\text{Total}}$  を算出した.

## 参考文献

- [1] E. C. H. Kyle, S. W. Kaun, P. G. Burke, F. Wu, Y. R. Wu, and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **115**, 193702 (2014).
- [2] M. Horita, S. Takashima, R. Tanaka, H. Matsuyama, K. Ueno, M. Edo, T. Takahashi, M. Shimizu, and J. Suda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 031001 (2017).
- [3] A. S. Barker, Jr. and M. Ilegems, *Phys. Rev. B* **7**, 743 (1973).
- [4] D. C. Look and J. R. Sizelove, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1133 (2001).
- [5] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.* **94**, 3675 (2003).
- [6] A. E. Romanov, T. J. Baker, S. Nakamura, and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **100**, 023522 (2006).
- [7] K. Seeger, *Semiconductor Physics: An Introduction* (Springer, Vienna, 2004).
- [8] C. Erginsoy, *Phys. Rev.* **79**, 1013 (1950).

## A.2 p 型 GaN 基板作製に向けた Mg 添加 GaN 厚膜の HVPE 成長

### A.2.1 はじめに

HVPE 法による p 型 GaN 作製技術が確立されていなかったため、HVPE 法を用いて作製される GaN 自立基板の伝導制御は n 型または半絶縁性に限られている<sup>[1-3]</sup>. つまり, p 型 GaN 自立基板は未だ実現されていない. Si, GaAs, および, SiC では p 型基板は既に作製されており, p 型基板を用いたデバイスの作製や物性評価が進んでいる. 本節では, p 型 GaN 自立基板の作製を目的に HVPE 法による Mg 添加 GaN 厚膜成長を試みた.

### A.2.2 実験方法

HVPE 成長条件を表 A.1 に示す. 下地基板として, HVPE 法によって作製された n 型 GaN 自立基板(貫通転位密度:  $2.7 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ )を用いた. 成長温度である  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  まで昇温した後, HCl および  $\text{NH}_3$  をそれぞれ  $1.0 \times 10^{-4} \text{ atm}$  および  $1.3 \times 10^{-1} \text{ atm}$  供給し, 成長初期層として膜厚  $200 \text{ nm}$  の GaN を成長させた. その後, HCl 供給分圧を  $1.3 \times 10^{-3} \text{ atm}$  に増加し, 膜厚約  $500 \text{ }\mu\text{m}$  の Mg 添加 GaN を成長させた. この時, 同時に MgO ラインに HCl を  $1.7 \times 10^{-4} \text{ atm}$  供給することによって Mg ドーピングを行った. また, 成長速度の確保のために  $\text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{N}_2)$  比を 0 に設定した. 成長させた試料の構造的・光学的特性をそれぞれ XRD および PL 測定を用いて評価した.

表 A.1. Mg 添加 GaN 厚膜の HVPE 成長条件.

Growth parameter	Initial GaN	Mg-doped GaN
Growth temperature ( $^\circ\text{C}$ )	1050	1050
Pressure (atm)	1	1
Ga temperature ( $^\circ\text{C}$ )	900	900
MgO temperature ( $^\circ\text{C}$ )	900	900
HCl (Ga zone) (atm)	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-3}$
HCl (MgO zone) (atm)	0	$1.7 \times 10^{-4}$
$\text{NH}_3$ (atm)	$1.3 \times 10^{-1}$	$1.3 \times 10^{-1}$
Input V/III ratio	1333	100
$\text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{N}_2)$ ratio	0.23	0
Growth time (min)	10	600

### A.2.3 Mg 添加 GaN 厚膜の表面および断面観察

成長させた Mg 添加 GaN 厚膜の試料外観を図 A.1 (a) に示す. 試料は黒みを帯びており, 不純物が高濃度混入していることを示唆している. 次に DIC 顕微鏡を用いて試料の表面モフォロジーを観察した. 表面 DIC 像を図 A.1 (b) に示す. 数百  $\mu\text{m}$  程度のヒロックが支配なモフォロジーを有しており, 細かなクラックが多数生じていた. 蛍光顕微鏡を用いて試料断面を観察したところ, n 型 GaN 基板と Mg 添加 GaN 層が明瞭に区別された. Mg 添加 GaN 層に青色発光が観察された. この青色発光は深いドナー準位に捕獲される電子と Mg アクセプタの捕獲される正孔との再結合による発光と考えられる. つまり, Mg が高濃度ドーピングされていることを示唆する結果である.

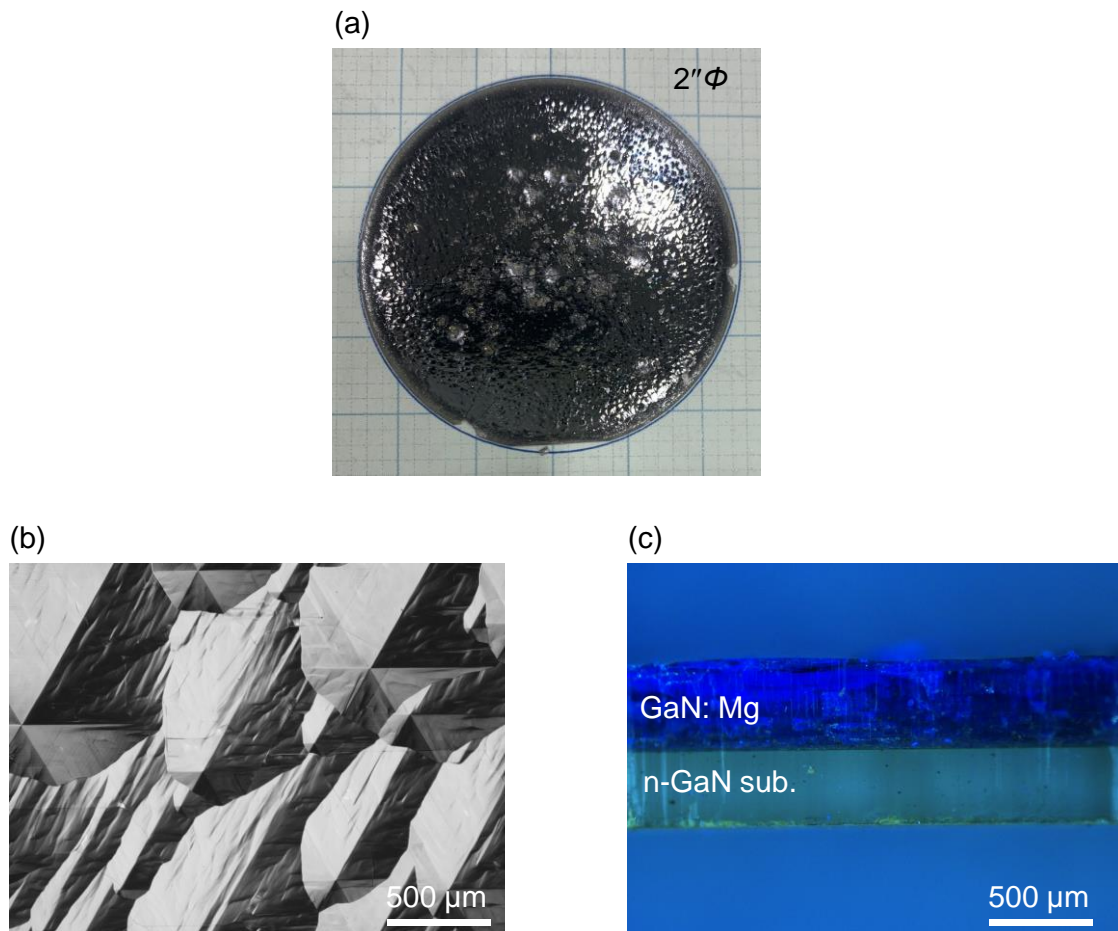


図 A.1. Mg 添加 GaN 厚膜の (a) 試料外観, (b) 表面 DIC 像, および, (c) 断面蛍光顕微鏡像.

## A.2.4 Mg 添加 GaN 厚膜の構造的特性評価

HVPE 成長させた Mg 添加 GaN 厚膜の結晶配向性を調べるために, XRC 測定を行った. 入射 X 線は Ge(440) の 4 結晶で単色化された Cu K $\alpha$ 1 線である. GaN 0002 回折および 10 $\bar{1}2$  回折の XRC スペクトルをそれぞれ図 A.2(a) および (b) に示す. Voigt 関数によるフィッティングによって算出した 0002 回折および 10 $\bar{1}2$  回折の XRC 半値全幅はそれぞれ 571 arcsec および 593 arcsec だった. 市販される GaN 自立基板の XRC 半値全幅は数十 arcsec であることから, Mg 添加 GaN 厚膜の配向性は下地の GaN 自立基板と比べて悪化している. 結晶の配向性に貫通転位が影響を与えることが知られている<sup>[4]</sup>. そこで, 以下の式を用いて得られた XRC 半値全幅かららせん成分を含む貫通転位密度 ( $\rho_{\text{screw}}$ ) および刃状成分を含む貫通転位密度 ( $\rho_{\text{edge}}$ ) を見積もった<sup>[4]</sup>.

$$\rho_{\text{screw}} = \frac{\beta_{0002}^2}{4.35 \times c^2} \quad (\text{A-8})$$

$$\rho_{\text{edge}} = \frac{\beta_{10\bar{1}2}^2 - \beta_{0002}^2 \times \cos^2 \theta}{4.35 \times a^2 \times \sin^2 \theta} \quad (\text{A-9})$$

$a$  と  $c$  はそれぞれ GaN の  $a$  軸方向と  $c$  軸方向の格子定数である.  $\theta$  は 0002 回折面と 10 $\bar{1}2$  回折面のそれぞれの法線がなす角度である. 見積もった  $\rho_{\text{screw}}$  および  $\rho_{\text{edge}}$  はそれぞれ  $6.6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  および  $2.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  だった. この値は, GaN 自立基板の貫通転位密度  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  と比べて 3 桁程度高く, Mg 添加 GaN 厚膜の HVPE 成長中に高密度な転位が生じたことを示唆している.

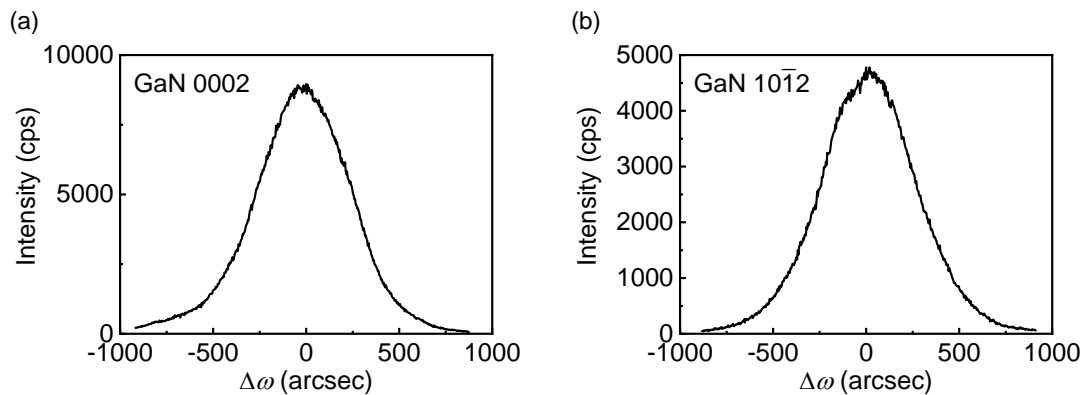


図 A.2. Mg 添加 GaN 厚膜の XRC (a) 0002 回折および (b) 10 $\bar{1}2$  回折.

## A.2.5 Mg 添加 GaN 厚膜の光学的特性評価

Mg 添加 GaN 厚膜の深さ方向に均一に Mg がドーピングされているか調べるために、室温での PL 測定を試料断面から行った。励起光源として波長 325 nm の He-Cd レーザを用いた。PL スペクトルおよびその測定箇所の模式図をそれぞれ図 A.3 (a) および (b) に示す。全ての測定点において 3.4 eV 付近の NBE 発光と 2.9 eV 付近の BL が観測された。また、すべての測定点においてその NBE 発光強度は同程度であった。次に各測定箇所における BL 強度に着目する。表面近傍と成長層の中央付近においては、その BL 強度は同程度だった。一方で、成長層と基板の界面における BL 強度は僅かに低下した。BL は Mg アクセプタと深いドナー間の再結合であることから<sup>[5]</sup>、その発光強度は Mg 濃度に対応していると考えられる。また、この BL は Mg 濃度が  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上ドーピングされる時によく観測される。したがって、成長層全体にわたって Mg が  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上ドーピングされていることが示唆される。また、Mg 添加 GaN の表面近傍と中央付近における Mg 濃度の差異は小さく、深さ方向に均一に Mg がドーピングされていると考えられる。一方で、成長層と基板界面付近の Mg 濃度は表面近傍および中央付近と比べて異なる可能性が高い。以上より、PL 測定から Mg が高濃度ドーピングされていること、また、深さ方向に均一に Mg がドーピングされていることが示唆された。今後、 $\text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{N}_2)$  比や供給 V/III 比を調整することによって、p 型 GaN 基板の実現が期待できる。

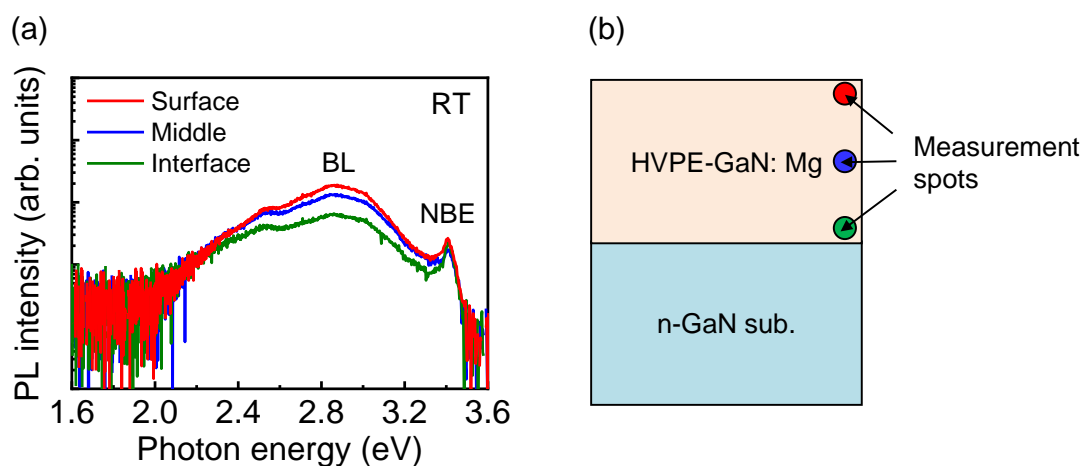


図 A.3. (a) Mg 添加 GaN 厚膜の断面室温 PL 測定結果および (b) 測定箇所の模式図。



## 参考文献

- [1] H. Fujikura, T. Konno, T. Suzuki, T. Kitamura, T. Fujimoto, and T. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 065502 (2018).
- [2] Y. Oshima, T. Yoshida, K. Watanabe, and T. Mishima, *J. Cryst. Growth* **312**, 3569 (2010).
- [3] M. Bockowski, M. Iwinska, M. Amilusik, B. Luczni, M. Fijalkowski, E. Litwin-Staszewska, R. Piotrkowski, and T. Sochacki, *J. Cryst. Growth* **499**, 1 (2018).
- [4] C. G. Dunn and E. F. Koch, *Acta Met.* **5**, 548 (1957).
- [5] M. A. Reshchikov and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **97**, 061301 (2005).