

窒化ガリウム自立基板上縦型 p-n 接合ダイオードの貫通転位解析
及びリーク電流低減に関する研究

宇佐美 茂佳

目次

第 1 章	序論.....	1
1.1	化合物パワー半導体の役割.....	1
1.2	窒化物パワー半導体	2
1.3	発光デバイスとしての GaN の歴史.....	3
1.4	GaN 自立基板開発の歴史	4
1.4.1	低転位化の需要の高まり.....	4
1.4.2	HVPE 法	7
1.4.3	Ammonothermal 法.....	8
1.4.4	Na フラックス法.....	10
1.5	GaN 自立基板を用いた縦型パワーデバイスの登場と課題	11
1.6	素子特性に影響する貫通転位特定の研究動向	14
1.7	本研究の目的と本論文の構成	19
第 2 章	結晶成長から評価手法の概略	26
2.1	はじめに	26
2.2	MOVPE による結晶成長プロセス.....	26
2.2.1	本論文で用いた MOVPE 装置概略.....	26
2.2.2	典型的な GaN 基板上縦型 pn ダイオードのホモエピタキシャル成長プロセス	28
2.3	デバイス設計およびデバイスプロセス概略	30
2.3.1	デバイス設計.....	30
2.3.2	デバイスプロセス.....	34
2.4	デバイスプロセス後の評価手法.....	35
2.4.1	発光観察による電気特性と貫通転位との相関関係調査手法.....	35
2.4.2	エッチピット法.....	37
2.4.3	エッチピット法実施手順.....	40
2.4.4	多光子励起顕微鏡による転位伝搬観察	43
2.4.5	透過電子顕微鏡による転位分析	44
2.5	まとめ.....	45

第 3 章	貫通転位が p 型 GaN 成長に与える影響.....	49
3.1	はじめに.....	49
3.2	転位密度が Mg 活性化に与える影響.....	50
3.3	ヒロックの起源.....	55
3.4	ナノパイプとリークの関係.....	59
3.5	まとめ.....	64
第 4 章	縦型 pn ダイオードにおいてリーク源となる転位の同定.....	66
4.1	はじめに.....	66
4.2	縦型 pn ダイオードの諸特性.....	66
4.3	リークスポットと貫通転位の関係.....	69
4.4	転位種の特定.....	73
4.5	まとめ.....	78
第 5 章	縦型 pn ダイオードにおけるリーク電流の低減方法.....	80
5.1	はじめに.....	80
5.2	成長圧力依存性.....	81
5.2.1	成長条件の比較.....	81
5.2.2	成長条件の最適化.....	81
5.2.3	各圧力での pn 構造成長条件と成膜後の不純物評価.....	83
5.2.4	成長圧力が電気特性に与える影響.....	85
5.2.5	貫通転位との相関.....	88
5.2.6	エッチピット形状とリークの関係および転位の STEM 分析.....	92
5.3	多光子顕微鏡による転位伝搬観察と STEM 分析.....	97
5.3.1	小口径大ピットの形成.....	97
5.3.2	エミッション観察と多光子励起顕微鏡による大ピット下伝搬挙動統計.....	98
5.3.3	小口径大ピット下の断面 STEM 観察.....	103
5.3.4	転位会合前の平面 HAADF-STEM 観察.....	108
5.4	リーク低減メカニズム考察.....	112
5.4.1	ナノパイプ発生の抑制.....	112
5.4.2	ステップバンチングの影響.....	114

5.5	さらなるリーク電流の低減.....	118
5.6	多段階ピット形状の解釈	120
5.7	まとめ	123
第 6 章	基板製法を跨いだ統一的議論の構築	126
6.1	はじめに	126
6.2	液相成長基板上 pn ダイオードの成長圧力依存性.....	127
6.2.1	成長条件とデバイス構造及び電気特性評価	127
6.2.2	エッチピット形成及び貫通転位解析	129
6.3	GaN におけるエッチピット形状と電気特性および転位種	136
6.4	まとめ	140
第 7 章	リークと不純物の関係.....	141
7.1	はじめに	141
7.2	3 次元アトムプローブによる転位周りの不純物解析	141
7.2.1	3D-AP 測定原理.....	141
7.2.2	測定対象試料詳細	142
7.2.3	測定結果.....	146
7.3	STEM-EDS 分析によるナノパイプ壁面の不純物解析	149
7.4	まとめ	154
第 8 章	総括.....	156
謝辞	160
研究業績	162
Appendix	173
A.1	深掘りメサ型 pn ダイオードプロセス詳細	173
A.2	各章で用いた GaN 自立基板詳細	175
A.3	順バイアスおよび逆バイアス印加による発光の起源	176
A.4	Ammonothermal 基板上 pn ダイオード特性	184

第1章 序論

1.1 化合物パワー半導体の役割

昨今、世界中で異常気象が発生しその被害は増加の一途を辿る。ヨーロッパで記録的な猛暑が続き、巨大勢力の台風やハリケーンが世界中で発生し猛威を振るう。日本においては2018年7月に西日本豪雨が発生し多くの人が亡くなられた。この場を借りてご冥福をお祈り申し上げる。この異常気象の原因として地球温暖化による海水温の上昇が指摘されている。国連の気候変動に関する政府間パネル(IPCC)は2018年10月8日に「Global Warming of 1.5°C」という特別レポートを発表した¹。その内容としては、地球温暖化が予想を超えて進行しており、さらなる異常気象による災害や生態系の破壊を抑止するには、産業革命後からの平均気温上昇を1.5°Cに抑える必要があるというものである。気温上昇を抑制するには2030年までにCO₂排出量を45%削減し、2050年までに実質ゼロにすることが必要とまとめられている。それに伴い電力構成も石炭火力発電をゼロにし、再生可能エネルギーへの移行を余儀なくされるであろう。また、化石燃料の枯渇が叫ばれて久しく、化石燃料に頼らない社会の構築も急がなければならない。これらは世界の抱える喫緊の課題であり、限られた資源を効率的に利用する超低消費電力社会が近い将来には実現されていなければならない。そのためには、高効率電気自動車の普及や鉄道および工場など大口電力需要家の低消費電力化、再生可能エネルギーの効率的な利用、すなわち電力変換技術のより一層の躍進が望まれる。その中で化合物パワー半導体の担う役割は大きい。化合物パワー半導体に代表される炭化ケイ素(SiC)や窒化ガリウム(GaN)はそのワイドバンドギャップである性質を生かし、高電圧大電流を扱う大電力範囲でシリコン(Si)パワー半導体を凌駕する効率的な電力変換を実現できる。ゆえに、化合物パワー半導体の利用は超低消費電力社会を実現し、温室効果ガス排出量低減に貢献できる。SiCに関してはすでに自動車や鉄道車両への実装が始まっており、その低消費電力効果の実証段階に入った。GaNは結晶育成の難しさから開発が遅れてきたが、現在パワー半導体デバイス応用に向け、精力的に研究が進められている。これらパワー半導体は、異常気象の発生を抑制し、且つ生態系を保護できる持続可能社会を構築するために大成されるべき基盤技術と言える。

1.2 窒化物パワー半導体

GaN、4H-SiC および Si の物性値を表 1.1 に示す。GaN および SiC は Si に比べ約 3 倍のバンドギャップ(WBG)と 10 倍の破壊電界強度を有する。高絶縁破壊電界強度は、Si と同耐圧の素子を想定した場合に耐圧維持層が 1/10 で済むため低オン抵抗化につながる。これはその半導体のみで低減できる損失であり、重要なパワーデバイス応用の指標である。また、WBG 半導体は熱的に励起されるキャリアが少なく、高温環境でも使用できる。そのため、大電流投入時の冷却機構の簡素化による消費電力削減と省スペース化が実現できる。さらに、これら化合物パワー半導体では電子飽和速度も Si に比べて 2 倍以上高く、高速動作を実現できる。これはインバータ、コンバータに用いる際のスイッチング損失を低減するとともに、動作周波数の向上によるインダクタやキャパシタなど周辺受動素子の小型軽量化にも繋がる。このようにパワーエレクトロニクスは半導体素子だけでなく、その周辺機器の複合技術であり、WBG 半導体を用いることで相乗的に低消費電力化が見込める。表 1.1 より、GaN は SiC に比べ、予想される絶縁破壊電界が高く、より低消費電力を狙えるポテンシャルを秘めた材料である。また、III 族窒化物半導体である GaN は III 族を Al とした AlN との混晶によりバンドギャップを変調でき、ヘテロ構造を容易に作製できる点も大きな利点である。GaN の結晶構造を図 1.1 に示す。ウルツ鉱構造が最安定である GaN は AlGaN とのヘテロ接合による歪でピエゾ分極を発生し、自発分極と合わせて高密度の二次元電子ガス(Two Dimensional Electron Gas : 2DEG)を AlGaN/GaN 界面に発生させることができる。これを用いた GaN-High Electron Mobility Transistor (HEMT)は唯一 GaN で実用化されている電子デバイスである。この HEMT を p 型ゲートによりノーマリオフ化した Gate Injection Transistor (GIT)は Panasonic よりすでに量産されている。これらは横型デバイスであるが、面積当たりのエネルギー密度を大きくするには縦型デバイスが有利である。素子構造を工夫し、HEMT の高移動度を生かした縦型トランジスタである Current Aperture Vertical Electron Transistor (CAVET)が発案され、数多く報告されている²⁴。このように GaN において優れた物性値およびヘテロ接合による 2DEG を利用することによって超高速、高耐圧パワー半導体デバイスを実現することが可能となる。

表 1.1 Si、SiC、GaN 物性値

材料	バンド ギャップ(eV)	比誘 電率	電子移動度 (cm ² /Vs)	絶縁破壊電界 (10 ⁶ V/cm)	飽和電子速度 (10 ⁷ cm/s)	熱伝導率 (W/cmK)	遷移型
Si	1.1	11.8	1500	0.3	1.0	1.5	間接
4H-SiC	3.3	10.0	1000	3.0	2.0	4.9	間接
GaN	3.4	10.4	1200	3.3	2.5	2.1	直接

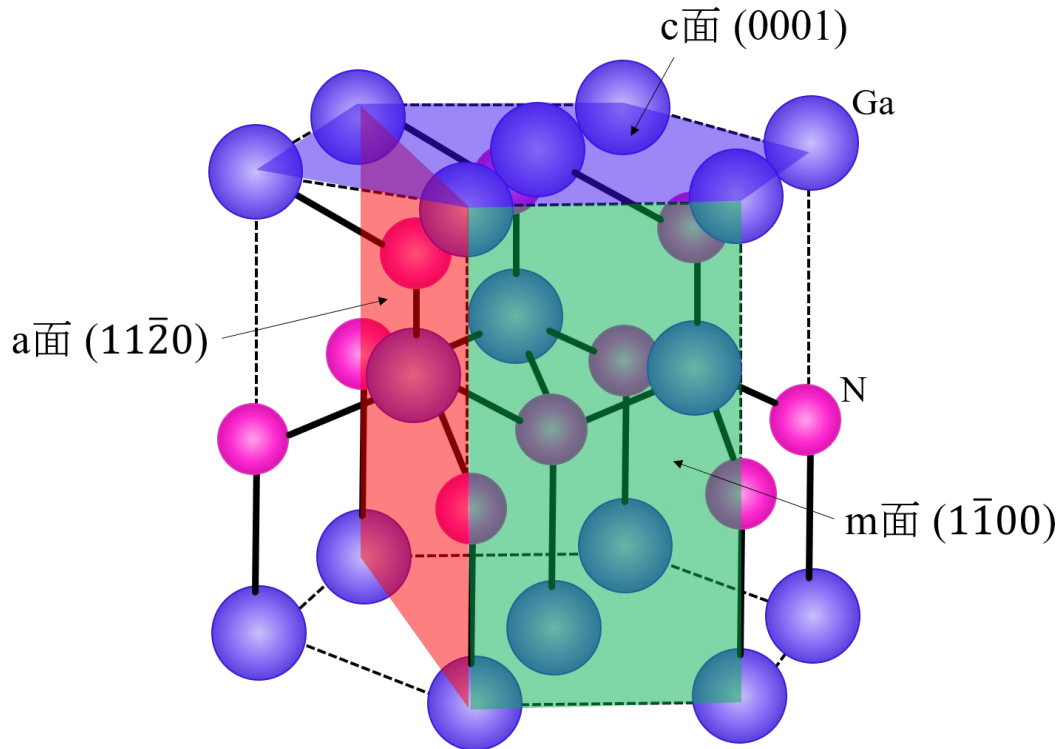


図 1.1 GaN の結晶構造

1.3 発光デバイスとしての GaN の歴史

ここでは発光デバイスとしての GaN の歴史に関して述べる。直接遷移半導体である GaN は青色発光ダイオードの材料として着目されたが、構成元素である N の高い蒸気圧⁵により融液合成はほぼ不可能であり、格子整合する自立基板が存在しないためにその結晶成長は困難を極めた。Maruska と Tientjen によって初めて HVPE 法を用いてサファイア基板上に GaN が合成されたが、その結晶中には高密度の残留ドナーが含まれ強い n 型を示すために、Mg ドープでは高抵抗となるだけで p 型導電性は得られなかった⁶。そもそも化学的、熱的安定性からサファイア基板が成長基板として用いられてきたが、サファイア上の GaN 成長では結晶核発生密度が低く、六角柱状結晶がまばらに見られるような成長表面を呈す⁷。成長の進行に伴っ

てこの結晶粒が互いに会合し単一結晶部が増大するが、会合する段階で方位の微妙なずれにより多量の欠陥が発生し、高密度の残留ドナーを生じたとされる。欠陥領域からデバイス領域を遠ざけるために厚膜成長を行うと、熱膨張係数差により成長後の降温時に無数のクラックを生じることも問題となった^{8,9}。1986年に Akasaki、Amano らによって有機金属気相成長 (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE) 法による低温 AlN 堆積緩衝層が導入され、低残留ドナー濃度かつ原子的に平坦な膜が実現された¹⁰。低残留ドナー濃度となったことにより、1989年には Mg ドープ GaN を電子線励起することで初めて p 型 GaN が得られた¹¹。同論文にて初の pn 接合型 GaN 発光ダイオード (Light Emitting Diode: LED) も報告されている¹¹。この 2 つのブレークスルーにより発光デバイスとしての開発が飛躍的に進むこととなる。1995年には Nakamura らによって窒化インジウム (InN) との混晶である InGaN を発光層とする単一量子井戸高輝度青色 LED および緑色 LED が報告され^{12,13}、1996年には青紫レーザダイオード (Laser Diode: LD) も実現された¹⁴。青色 LED が開発されたことにより、光の三原色が固体光源で実現され、白色 LED が誕生した。その高い輝度と固体光源ゆえの高効率性により、LED 照明という新たな分野が開拓され、一般家庭にも広く普及するに至った。

低温堆積緩衝層により平坦かつ結晶品質を大きく向上した GaN が得られるようになったが、その結晶中には依然として 10^8 - 10^{10} cm⁻² と高密度の貫通転位が含まれる¹⁵⁻¹⁷。他の化合物半導体光デバイスでは格子ミスマッチで発生する貫通転位はキャリアライフタイムを低下させ、発光効率低下の原因となるため格子整合系で作製されることが常識とされた¹⁸⁻²¹。GaN においても貫通転位はライフタイムキラーとして働くが²²、その高い貫通転位密度にも関わらず高い発光効率を示した。後に、キャリアの拡散長が短いこと、発光層に用いる InGaN 層の組成揺らぎに起因するキャリア局在化が高効率の要因として報告されている²³。このように、Akasaki、Amano、Nakamura らによるブレークスルーと数多くの研究者の尽力および GaN の持つ特異的な性質により、異種基板上 GaN 発光デバイスは技術的、産業的に発展を遂げた。

1.4 GaN 自立基板開発の歴史

1.4.1 低転位化の需要の高まり

高い貫通転位密度にも関わらず高発光効率を示した GaN 系 LED であるが、高電流密度

($\sim \text{kA/cm}^2$)が必要となる LD においては、貫通転位による短寿命が問題視されることとなる。開発当初 GaN on Sapphire 上に作製されたレーザの寿命はわずか数十時間であったが²⁴、横方向成長 (Epitaxial Lateral Overgrowth: ELO) 技術で部分的に低転位化された領域にレーザを作製したところ、寿命が 1,000 時間まで改善された²⁵。これにより貫通転位が短寿命の原因であることが明らかとなり、低転位 GaN 自立基板の開発が 2000 年ごろより活発化する。低転位 GaN 自立基板利用による転位低減のスキームは、①異種基板上ではなく同種基板上へのホモエピタキシャル成長とすることで、格子不整合による新たな転位の発生を抑制する。②基板自体の転位密度を下げることでホモエピタキシャル層に伝搬する貫通転位を低減するというものである。実際に GaN 自立基板上に作製されたレーザの寿命は論文値で 100,000 時間を超えており²⁶、現在市販されている GaN 系ハイパワーレーザは全て GaN 自立基板上に作製されたものである。

このように GaN 自立基板の開発はレーザの長寿命化に貢献してきたが、低転位 GaN 自立基板の作製には様々なブレークスルーが存在し、その多くは日本において研究開発されたものである。GaN 自立基板の作製方法には大きく分けて HVPE、Ammonothermal、Na フラックス法が存在する。それぞれの特徴を表 1.2 に示し、詳細は後述する。HVPE での自立基板作製では異種基板上成長を行うため、低転位化とクラックの抑制が課題となる。ここでは、現在市販されている自立基板に用いられている手法として、FIELO (Facet Initiated ELO)²⁷、DEEP (Dislocation Elimination by the Epitaxial growth with inverse-pyramidal Pits)²⁸、VAS (Void-Assisted Separation) 法²⁹を取り上げる。Ammonothermal 法は超臨界アンモニア中で GaN 結晶を合成する方法であり、使用する鉍化剤の種類により塩基性 (Basic)³⁰および酸性 (Acidic)³¹が存在する。Na フラックス法は Ga-Na 溶液を用いる液相成長法である³²。図 1.2 にこれまでの GaN 自立基板の転位密度変遷を示す。現在の GaN 自立結晶における最低転位密度は研究ベースでは 10^2 cm^{-2} まで低減されている³⁰⁻³²。ただし、表 1.2 に示すように量産が開始され市販されている GaN 自立基板の転位密度は 2019 年現在で $10^4 \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ である (面内分布の激しい基板を除く)。

表 1.2 GaN 自立基板製法と特徴

	HVPE 法			Ammonothermal 法		Na フラックス法 ³²
	FIELO ²⁷	DEEP ²⁸	VAS ²⁹	Basic ³⁰	Acidic ³¹	
種基板	r-FIELO: TiC coat sapphire	GaAs	TiN ナノネットを 形成した GaN on Sapphire	GaN 結晶	GaN 結晶	GaN on Sapphire
成長レート	100 μm ~1 mm/h			~300 $\mu\text{m}/\text{day}$ (-c 面成長 ³³)	~300 $\mu\text{m}/\text{day}$ (c 面成長 ³⁴)	50 $\mu\text{m}/\text{hour}$ ³⁵
成長圧力	1 atm			1000~5000 atm	800~3000 atm	30 atm
成長温度	1000~1060°C			400~600°C	500~650°C	870°C
分離方法	TiC 層から自 発分離 (r-FIELO)	王水 ³⁶	ボイド形成部分 から分離			自発分離
転位密度 (市販品)	$\sim 3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (論文値 ²⁷)	$10^5 - 10^9 \text{ cm}^{-2}$ (論文値 ²⁸)	$\sim 3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (メーカ仕様)	$< 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ (メーカ仕様)	$10^2 - 10^4 \text{ cm}^{-2}$ (論文値 ³¹)	市販品なし
曲率半径	5~15m	情報なし	情報なし	100m 以上	100m 以上	100m 以上

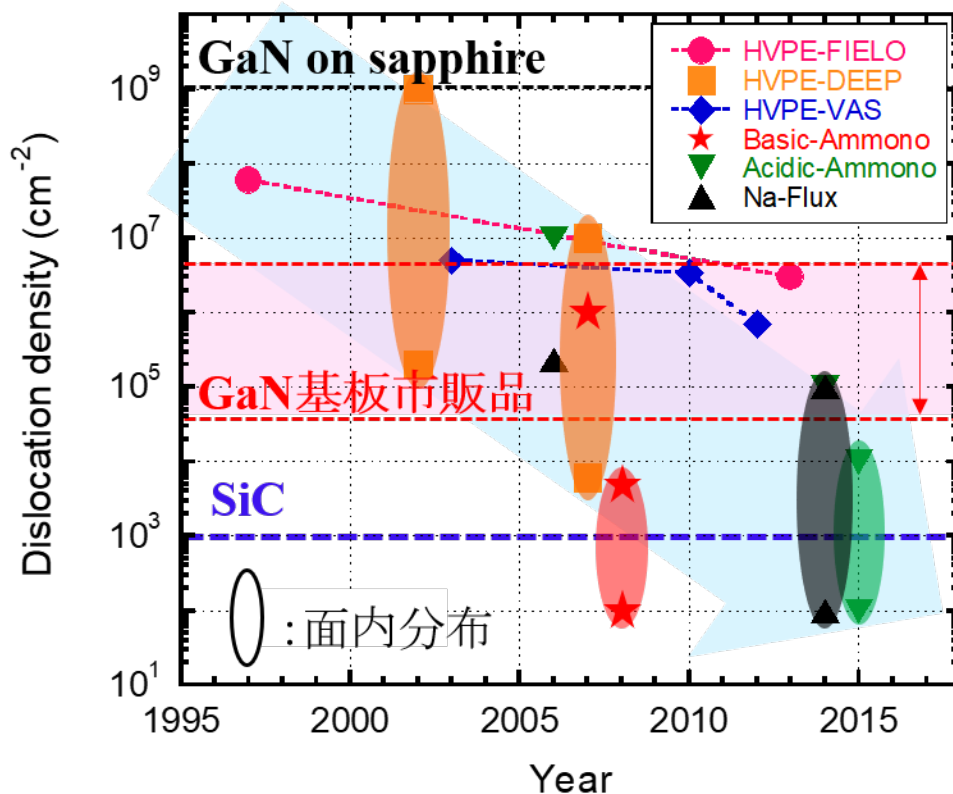


図 1.2 GaN 自立基板転位密度の製法別変遷

1.4.2 HVPE 法

HVPE 法は GaN を最初に合成した方法でもあり最も歴史が古く、低温堆積層が登場してからはその数 $100\ \mu\text{m}\sim 1\ \text{mm/hour}$ という高い成長レートを生かして GaN 自立結晶の作製が数多く報告されている。HVPE 厚膜化による自立 GaN の作製にあたって、①クラックの抑制、②転位低減の 2 つが課題となる。転位同士がハーフループを作って消滅する確率は膜厚に反比例して減少するため³⁷、単なる厚膜化だけでは $100\ \mu\text{m}$ 成長しても転位密度 $10^7\sim 10^8\ \text{cm}^{-2}$ 程度である。また、 $20\ \mu\text{m}$ を超えた厚膜化はクラックを生じてしまうため、クラックフリーで低転位化を達成するには工夫が必要である。1997 年 Usui らは GaN on Sapphire (GaN テンプレート) に SiO_2 ストライプマスクを形成し、選択成長技術 (FIELO) を用いてクラックフリーで $20\ \mu\text{m}$ を超える厚膜成長と $10^7\ \text{cm}^{-2}$ 台までの低転位化に成功した³⁸。選択成長ではファセット面が形成され、ファセット面と貫通転位が出会うことで伝搬方向が曲げられる。これにより、平坦成長に比べ効率的に転位同士が会合し消滅するため、数十ミクロンの成長でも 2～3 桁の低転位化が

実現できる。自立基板を得るにはさらにサファイア基板の分離が必要となるが、硬く安定なサファイア基板の研磨は非常に困難であった。その後、TiC コートサファイアを下地としたランダム核形性 (r-FIELO) により 10^6 cm^{-2} 台までの低転位化が実現された。また同方法では降温中に TiC 層から自発分離が起きるため、サファイア基板の剥離工程を排除することにも成功している²⁷。2001 年、Motoki らは厚膜化によるクラックを抑制する別の方法として熱膨張係数の近い GaAs 基板を用いる方法を提案し、 $500 \text{ }\mu\text{m}$ の厚膜成長と低転位化に成功した。この方法では成長後に GaAs 基板を王水で除去し自立化する。同方法では厚膜成長中にランダムに逆六角錐のピットが開き、そのピットを構成する (11 $\bar{2}2$) 面が FIELO のファセットと同様の働きをするため、ピット周辺の転位がピット中心に集まるため、転位密度を 10^5 cm^{-2} 台程度まで低減できる (DEEP)。しかしながら、ピット中心付近には 10^9 cm^{-2} 台と高密度の転位が存在するため、デバイス作製領域を作り分ける必要があった。2007 年には反転ドメインを選択的に形成することでピット発生位置をコントロールすることに成功し、低転位領域にレーザを作製、長寿命化を実現している²⁶。2003 年 Oshima らは、GaN テンプレート上に Ti 蒸着後、水素+アンモニア雰囲気アニールすることで TiN ナノネットを形成すると同時にその下の GaN をエッチングし、その上に HVPE で GaN 厚膜を成長することで転位密度を $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ まで低減させた²⁹。この方法では降温後に TiN 層上下に形成されたボイドを起点として容易に分離できる。ボイドの存在により GaN サファイア間の応力が緩和され mm オーダーの結晶をクラックフリーで育成可能である。また、転位低減に TiN 下に形成されたナノボイドを用いるため、転位が分散され基板全域に渡って均一な転位密度となる。HVPE は大気開放系であり、圧力容器を用いないため他の方法に比べ簡便であり、大口径化も容易である。しかしながら、異種基板上への成長ゆえに GaN 結晶には少なからず歪が加わっており、反りが発生する。これを研磨で平坦化して自立基板とするため面内にオフ角分布が発生し、オフ角の違いはその上に成長するデバイスに影響を与えうる³⁹。大口径化ではさらにオフ角のばらつきが激しくなるため、大口径化に向けてクリアすべき課題の一つである。最近では、Na フラックス基板上への成長や⁴⁰、成長条件を改善することで低オフ角分布かつ 6~7 inch までの大口径 GaN 自立基板が報告されている⁴¹。

1.4.3 Ammonothermal 法

Ammonothermal 法は人口水晶に用いられる水熱合成法を GaN に応用したものである。溶

媒に NH_3 を用い、800~5000 気圧、600°C前後という高压高温条件の超臨界状態で合成するため、貴金属でライニングされた超合金オートクレーブが用いられる。オートクレーブ内に温度勾配をつけることで GaN の溶解度に分布ができ、これが成長駆動力となる。通常、 NH_3 への GaN の溶解度を上げるために様々な鉍化剤が用いられる。主にアルカリ金属アミド (LiNH_2 、 NaNH_2 や NaNH_2) を用いるものが塩基性 Ammonothermal、ハロゲン化アンモニウム (NH_4Cl 、 NH_4I や NH_4F) を用いるものが酸性 Ammonothermal である。塩基性 Ammonothermal および NH_4F を用いた酸性 Ammonothermal において、GaN は温度に対して負の溶解度特性を示す。したがって、図 1.3 に示すように、上部の低温部に原料を設置し、下部の高温部に種結晶を設けることで GaN 育成が可能となる。中央の Baffle plate はオートクレーブ内の滞留を調整し、効率的に原料部から結晶化部に原料輸送を行うために用いる。Ammonothermal 法による GaN の合成は 1995 年に Dwiliński らによって初めて報告された⁴²。2005 年以降 HVPE 法を用いて自立基板ができるようになったため、HVPE-GaN を種結晶とした Ammonothermal-GaN が報告されるようになる⁴³⁻⁴⁵。このときは GaN 自立基板自体の転位密度が高いこともあり、最終的な転位密度は 10^7 cm^{-2} 台となっている。しかしながら、その数年後には塩基性、酸性両者とも 10^4 cm^{-2} 台以下まで転位密度を低減させた GaN インゴットが報告される^{30,34}。Ammonothermal 法は非極性面(塩基性は a 面、 NH_4F を用いた酸性は a、m 面両方)の成長速度が速く、種結晶を大きくできる利点があり、例えば溶液中に析出した低欠陥 GaN 微結晶を長時間成長で大きくして種基板として利用することも可能である。現在、量産 Ammono-thermal 基板では低欠陥 GaN が種基板として用いられており、同種成長のため成長の過程で新たな転位やクラックが入る心配がない。HVPE 法での c 面成長のみでは GaN 結晶は FIELO に見られるようなファセットを形成し、c 面領域は収縮の方向に向かうため、HVPE 法では種結晶を大きくすることが困難である。この点は Ammonothermal 法の大きな特徴といえる。しかしながら、塩基性 Ammonothermal 法では超臨界アンモニアの強い腐食作用によりオートクレーブが微量に溶解するため遷移金属が不純物として含まれる欠点がある。酸性 Ammonothermal では完全防食性を有する材料が存在するため貴金属を検出下限以下に抑えることができる^{31,46}。現状、塩基性・酸性両者において O が $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と多量に取り込まれる課題が残っている。この過剰な酸素取り込みによる点欠陥生成により、Ammonothermal 基板は褐色に着色して見える。近年では、酸素ゲッター材の添加によりさらなる O 濃度の低減が検討されている⁴⁷。800 気圧以上もの高压成長であるため、大口径化にあたっては圧力容器製造が大きな課題となる。

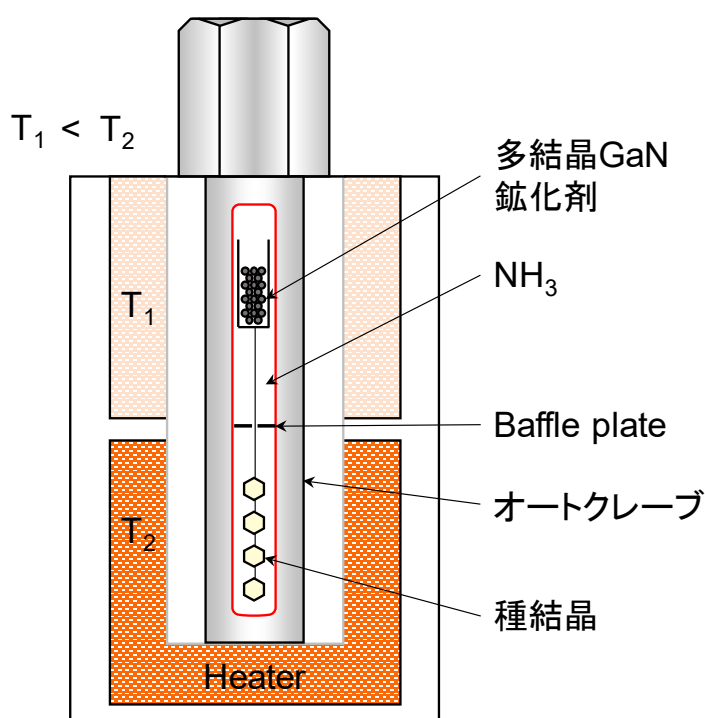


図 1.3 Ammonothermal 法模式図 (参考文献 34 を基に作図)

1.4.4 Na フラックス法

1997 年に Yamane らによって初めて Na フラックス法により GaN の合成が報告された⁴⁸。Na フラックス法では Na-Ga 融液の形成により Ga 単体に比べて N の溶解度が上昇するため 100 気圧以下、800℃程度で GaN が合成できるようになる⁴⁹。この方法では結晶成長速度が Ammonothermal 法に比べ速く、2006 年には 8 $\mu\text{m/h}$ と報告されている⁵⁰。しかし、さらなる高速成長を狙って窒素圧力を上昇させると気液界面に多結晶が生成し単結晶収率が低下するため、成長レートが上げられないことが課題として挙げられた。2008 年 Kawamura らは C 添加により多結晶成長を抑制し、C-N 形成による窒素輸送現象が成長レートを向上させることを発見し、この時点で 20 $\mu\text{m/h}$ と産業応用に十分な成長速度に達した⁵¹。転位密度に関しては、2012 年にサファイア基板をマスクとした Point Seed 法により転位をほぼなくすことに成功し⁵²、2014 年に Imade らにより Multi Point Seed (MPS) 法が開発され、Na フラックス法による大口径自立基板が得られた³²。MPS 法は図 1.4 に示すように、MOVPE で成膜された GaN テンプレートを加工して結晶核発生位置を形成し、そこを起点として Point Seed が成長、それらが会合することで大口径基板を得る方法である。この方法では降温中に自発分離が起きるため、反りが非常に少ない自立基板が得られることも特徴の一つである。Point Seed 法による転位低減効

果により MPS 法で得られた大口径自立基板の転位密度は 10^2 cm^{-2} と報告されている。Na フラックス法による MPS 法ではファセット成長により結晶核を拡大するが、その過程で酸素が多量に取り込まれるため結晶は黒く着色し、格子定数も大きくなる。2017 年 Imanishi らは、MPS 基板上に HVPE によるホモエピタキシャル成長を試み、この格子定数差が起因となり、クラックが発生することを報告した。同論文にて成長条件の工夫により酸素取り込みを抑えることで、クラックの問題は解決されている³⁵。このように最近まで課題解決が行われていた Na フラックス法は唯一市販品が存在しない自立基板製法であるが、現在市販に向けて開発が行われている。

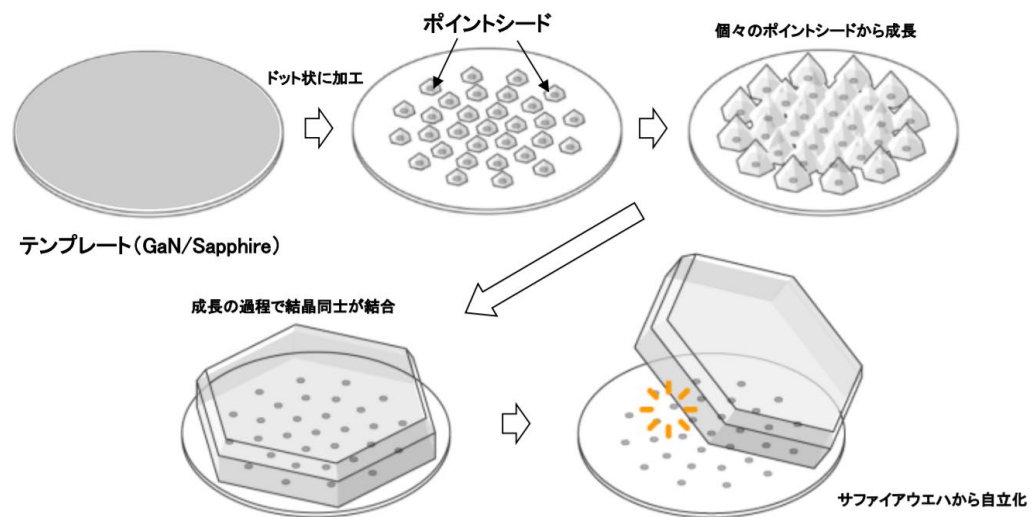


図 1.4 Na フラックス法による Multi Point Seed GaN 自立基板作製法模式図⁵³

1.5 GaN 自立基板を用いた縦型パワーデバイスの登場と課題

1.2 節で触れたように GaN はパワー半導体としてもすぐれた物性値を有することがわかっていましたが、主流であった GaN on Sapphire ではサファイア基板が絶縁体であるためパワーデバイスに有利な縦型デバイスが作製できず、また低い熱伝導率ゆえに大電流動作では発熱も問題となった。さらに異種基板成長による高密度貫通転位が引き起こす逆方向リーク電流によりオフ特性が劣悪であったことも相まってパワーデバイス応用は進んでこなかった。1.4 節の方法で作製された低転位 GaN 自立基板は通常 Si、O、Ge をドーピングした低抵抗 n 型自立基板でありサファイア基板に比べ熱伝導率が高いため、On Sapphire での課題がクリアされ、パワー半

導体応用として注目を集めることとなる。図 1.5 に GaN の絶縁破壊電圧に対するオン抵抗のユニポーラリミットに対して、これまで報告された GaN 縦型 pn ダイオードの特性をプロットしたものを示す⁵⁴⁻⁶¹。このグラフは Figure of merit (FOM)と称される。2015 年ごろから GaN の理論限界に迫る性能が得られつつあることがわかる。しかしながら、GaN はパワー半導体応用に向け、未だ多くの問題を抱えている。以下に、社会実装するにあたっての代表的な問題を記す。

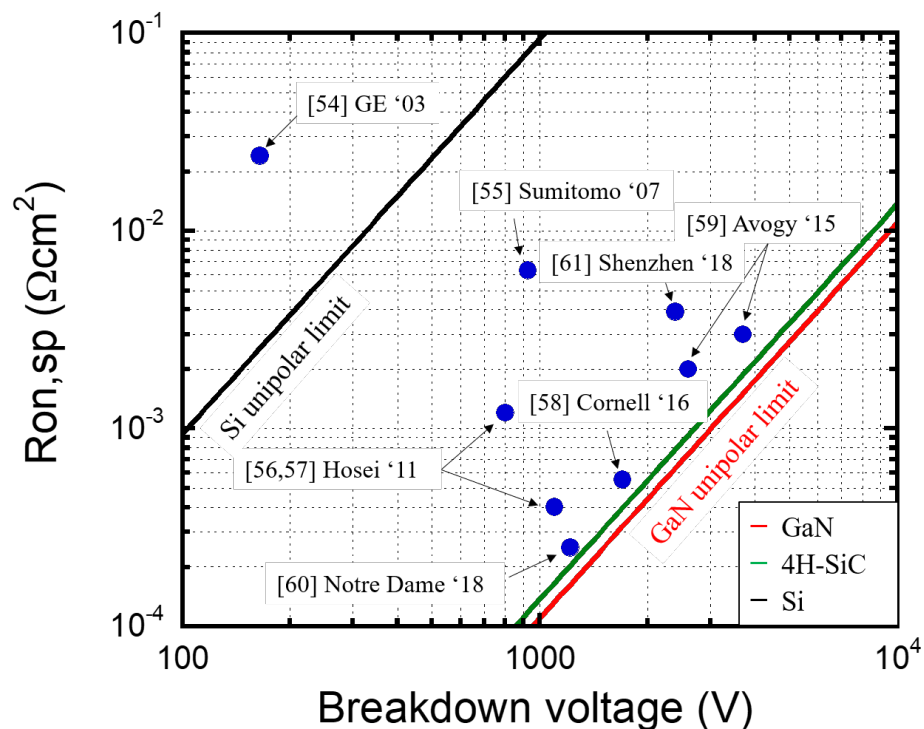


図 1.5 pn ダイオードの絶縁破壊電圧に対する特性オン抵抗の理論予測値と報告値

① イオン注入による局所ドーピング

イオン注入による局所ドーピング技術はパワー半導体のガードリング構造等、周辺耐圧構造の形成や DMOSFET (Double-diffused Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)、IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor) などノーマリオフ動作のトランジスタの作製において必須技術である。しかしながら、GaN において n 型および p 型は Si および Mg イオン注入によって実現されているものの^{62,63}、この Mg イオン注入による p 型は、イオン注入後に行う回復アニール時に窒素空孔が生じ、多量のドナー性欠陥が生成されアクセプタが補償されてしまうことにより、安定した p 型化が困難となっている⁶⁴。最近では、窒素抜けを抑制する、窒素/Mg 共注入や超高压窒素アニール⁶⁵、高温加熱イオン注

入⁶⁶、フラッシュランプアニール⁶⁷などが提案されている。

② 低濃度不純物制御

パワー半導体の耐圧 10 kV 以上を目指すには耐圧維持層(ドリフト層)のキャリア濃度を 10^{14} cm^{-3} 台に制御する必要がある。GaN ではデバイス構造の成膜方法として、p 層、n 層、ヘテロ構造を精度よく作り分けられる MOVPE が通常用いられるが、有機金属原料に含まれる炭素が結晶中に 10^{15} cm^{-3} 台程度で残留し、ドナーを補償する点欠陥を形成するため 10^{15} cm^{-3} 以下のドーピング制御が困難となる⁵⁹。近年、サイオクスから石英フリーHVPE を用いることで残留不純物起因の深い準位を 10^{14} cm^{-3} 台以下まで低減し $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ までのドナー濃度制御に成功したという報告があり⁶⁸、この課題は解決されつつある。

③ 物性値の正確な把握

冒頭 1.2 節で示した GaN の物性値において絶縁破壊電界をダイオードの破壊電圧から求めた報告は存在するが^{58,69}、素子内電界分布の正確な予測は難しく、破壊電圧からの算出では正確な値とはいえない。これら包括的に議論するためには物質固有の値である衝突イオン化係数を求めることが必要であるが、GaN においては先行する SiC で用いられてきた衝突イオン化係数測定方法⁷⁰が直接遷移半導体ゆえの短キャリア寿命や p 型自立基板がないことから適応ができず未だ明らかとなっていない。近年、InGaN 層をキャリア供給層とした測定や⁷¹、フランチケルディッシュによるサブバンド光吸収を用いた衝突イオン化係数の導出方法⁷²が提案されている。

④ 自立基板が高価

GaN パワー半導体の導入を妨げる一つの要因として自立基板の高い製造コストも挙げられる。現状基板製造に用いる装置の制約により大口径基板の製造が困難であることから、6 inch GaN 自立基板のコストはおおよそ 25 万～45 万円と試算され、一枚数千円の Si 基板に比べ非常に高価である⁷³。今後、技術的課題を克服し、より一層の低価格化が望まれる。

⑤ 貫通転位の影響

GaN における貫通転位は逆方向・順方向リーク電流、キャリア散乱、電流コラプスなど電子デバイスに様々な悪影響を与える。市販されている GaN 自立基板の貫通転位密度は VAS 法による HVPE 自立基板において 10^6 cm^{-2} 程度、Ammonothermal 基板において 10^4 cm^{-2} 程度と、サファイア基板上へのヘテロエピに比して格段に低密度となつてはいる

が、SiC 基板の転位密度 10^3 cm^{-2} と比較してもまだ高密度である⁷⁴。また、Si 半導体は 60 年前にすでに無転位結晶が実現されている⁷⁵。化合物パワー半導体として先行する SiC においては、どの貫通転位がどのデバイスの特性を劣化させるか詳細に調べられている⁷⁶。しかしながら GaN においては、貫通転位と電気特性の調査は行われてきたものの、未だ議論段階である。リーク電流を発生する貫通転位は局所的な電流密度の増大を引き起こし素子破壊に至る可能性があり、素子信頼性低下につながる。実際に SiC では貫通転位を起点とした破壊が報告されている⁷⁷。GaN パワーデバイスの信頼性を保証するためにもこの点の調査は急務と言える。

このように GaN パワー半導体は問題が山積している現状ではあるが、一つ一つ解決に向けて研究が行われている。本論文では課題⑤の貫通転位の影響に焦点を絞り研究を遂行した。次節にて GaN 貫通転位にまつわる研究の現状を詳細に記述し、本研究の動機を示す。

1.6 素子特性に影響する貫通転位特定の研究動向

GaN において、貫通転位がリークパスとなり得るかについて、2000 年代から多数報告されている。貫通転位には刃状転位、螺旋転位およびそれら両方の性質をもつ混合転位が存在する。ウルツ鉱構造である GaN での刃状転位と螺旋転位の模式図を図 1.6 に示す^{78,79}。GaN においてはこの螺旋転位の芯に空洞を伴うナノパイプがサファイア基板上の GaN において古くから観察されている¹⁶。そのコア直径は数 nm～数十 nm 程度である^{80,81}。自立基板登場前は GaN on sapphire での評価であり転位密度が $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ と極めて高いため空間分解能の高い Conductive-Atomic Force Microscopy (C-AFM) が用いられてきた。C-AFM は AFM の探針にバイアス印加し、電流マッピング像と AFM による表面モフォロジとを同時に測定できるようにした測定装置である。この AFM の探針を白金など仕事関数の大きな材料を用いてナノサイズのショットキー電極とし、サンプルに対して逆バイアスを印加しながら電流マッピングを得ることによりリーク箇所と転位との相関が得られる。表 1.3 に、これまで C-AFM を用いて報告された論文の測定サンプル、印加電圧、転位種の電気特性、転位種判別法を示す。2000 年 Hsu らはこの方法を Molecular Beam Epitaxy (MBE) 法で成膜した GaN 薄膜に適応し、ヒロックの中心に大きなリークが見られることを突き止めた。ヒロックは螺旋成分をもつ混合転位または螺旋転

位を起点に発生することが知られており⁸²、混合転位および螺旋転位がリークに寄与すると結論付けている⁸³。その後、同グループより螺旋転位と混合転位の含まれる割合の違うサンプルを用いて同様の評価を行い、螺旋転位密度の多いサンプルでより多くのリーク点が観察されたことから、螺旋転位がリークパスとして機能すると結論付けている⁸⁴。この当時は螺旋転位がナノパイプかどうか不明であった。また、膜中に含まれる螺旋転位密度や全転位に対する螺旋転位の含まれる割合を他グループの文献から引用しており、リークする貫通転位を直接透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) で観察していない。サファイア基板上の GaN は低温堆積緩衝層の成長条件によって貫通転位密度および螺旋転位密度の変化が指摘されており⁸⁵、割合のみの議論では不十分である。貫通転位密度の高い GaN では X 線トポグラフィによる転位種判別が不可であるため、転位種同定は TEM 解析によってのみ実行可能である。TEM による同定手法は第 2 章にて説明する。Hsu らの報告と同時期に Shiojima らによりサブミクロン Ni ドット電極と C-AFM を組み合わせた実験が行われ、ステップ終端(混合または螺旋転位)が含まれるドット電極においてもリーク電流増大は見られず、転位はリークに寄与しないと報告された。しかしながら、径の大きいミクロンオーダーの電極において大きなリークを示すと言及しており、密度の低い螺旋転位やナノパイプが原因ではないかと考察している⁸⁶。また 2007 年 Moore らは印加電圧をさらに上げることでほぼ全てのヒロックからリークが観察されたとし、混合転位のリークへの寄与を示した⁸⁷。最近では 2014 年に Kim らから C-AFM、エッチピット、TEM の観察を組み合わせた実験が報告されている。エッチピットとは転位部分に選択的にピットを開かせる方法であり、そのピット形状が転位種を反映することから転位種の識別に用いられてきた。詳細は第 2 章で述べるが、GaN においてエッチピット形状と転位種の対応付けは未完了であるため、TEM による転位種判断を伴う必要がある。Kim らは大きなリークを生じるサイズの大きなエッチピット(大ピット)と、小さなリークを生じる小さなエッチピット(小ピット)があることを見出し、大ピットに対して TEM 観察を行うことで大きなリークを生じる転位がナノパイプであることを初めて示した。小ピットに関しては、割合から螺旋転位であると述べるに留まっており、TEM による確認は行われていない⁸⁸。

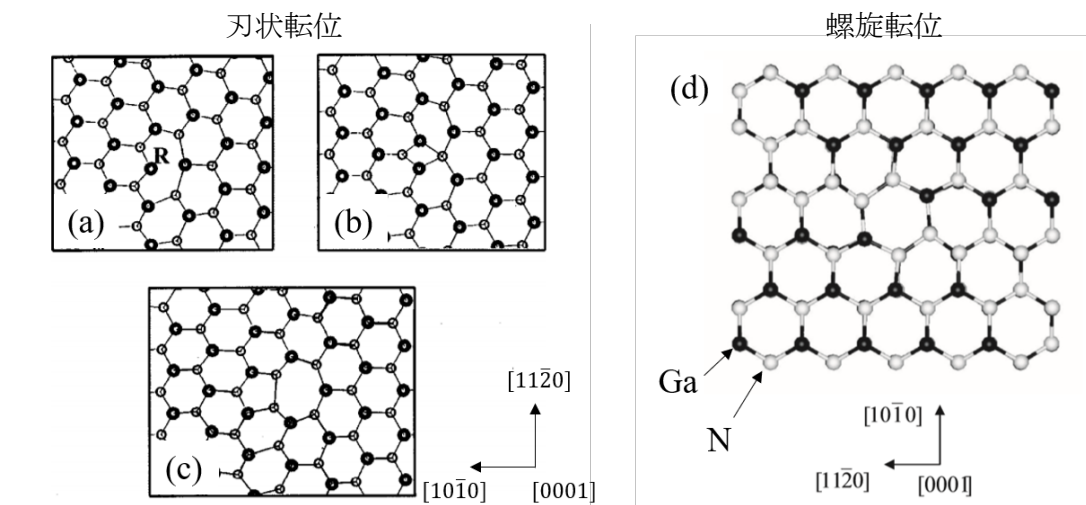


図 1.6 GaN における貫通転位模式図 (a)8 員環刃状転位、(b)4 員環刃状転位、(c) 5/7 員環刃状転位、(d)螺旋転位^{78,79}

表 1.3 C-AFM による転位と漏れの関係まとめ

年	著	測定対象	転位密度 (cm ⁻²)	印加電圧 (V)	結論	転位判別方法	Ref
2001	J. W. P. Hsu	MBE UID*-GaN on HVPE template	1.00E+09	-7	混合・螺旋で漏れる	割合	83
2001	K. Shiojima	MOVPE n-GaN	記載なし	-10	転位は無関係 (螺旋・ナノパイプ漏れる可能性あり)	TEM(混合のみ)	86
2002	J. W. P. Hsu	MBE UID-GaN on HVPE & MOVPE template	1.00E+09	-8	螺旋転位 (ナノパイプ?)	割合	84
2003	B. S. Simkins	MOVPE UID-GaN	1.00E+09	-12	螺旋転位	割合	89
2006	J. C. Moore	MBE UID-GaN on MOVPE template	記載なし	-28	混合・螺旋で漏れる	割合	87
2014	B. Kim	MOVPE n-GaN	記載なし	-6	螺旋・ナノパイプで漏れる	割合(螺旋) TEM(ナノパイプ)	88

※UID : Unintentionally doped の略記

このように、20 年にわたって GaN における貫通転位の電気特性は議論されてきた。これまでの報告を統合すると、刃状転位はリークに寄与せず(報告なし)、混合転位 < 螺旋転位 < ナノパイプという順番でリークが激しくなると考えられる。しかしながら、螺旋転位、混合転位の電気特性に関しては割合からの評価のみであり、螺旋転位がリーク源であるとする直接的な証拠はいまだ得られていないことがわかる。GaN において直接的な評価が進んでこなかった

要因として、その高い転位密度が挙げられる。前述のように、これらの研究で対象としていたサンプルの貫通転位密度は $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ と極めて高く、転位同士の距離は $100 \text{ nm} \sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ 以下と近い。そのため、エッチピット形成時に隣り合う転位のエッチピットが容易に融合し、リーク位置とピットの対応付けが困難であることや、仮にリーク位置を特定出来ても密集するエッチピットの中から選択的に対象のピットを収束イオンビーム(FIB)加工でピックアップし TEM で観察することはほぼ不可能である。ゆえに、低転位自立基板の開発された今、貫通転位一つ一つを分離した評価がようやく可能となったと言える。

貫通転位の電気特性評価に用いられてきた C-AFM による従来評価手法は以下に示すいくつかの問題点を抱えている。

- ① 高電界印加時の挙動が観察できない。
- ② pn 接合ダイオードは原理的に測れない。
- ③ 接触面積によるリーク電流の過大評価。

問題①は探針がショットキー電極となる C-AFM では耐圧構造を作り込むことができないため、印加電圧を高くすると探針直下に電界集中し絶縁破壊する。ゆえに、高電界を貫通転位全体に印加した観察は行えないため、高電界印加による貫通転位での破壊現象など貫通転位が信頼性に与える影響は評価できない。問題②は測定対象が pn 接合ダイオード(pn ダイオード)の場合、p 層全体に空乏層が伸びてしまうため、探針直下のリーク電流観察が行えず貫通転位との対応は原理的に得られない。そのため GaN において pn ダイオードのリーク電流と転位の関係はほぼ報告がない。Lee らより一報のみ報告があるが、大ピット密度の高いサンプルで逆方向、順方向リーク電流が増加したことよりナノパイプが漏れると結論し、TEM による転位種評価は伴っていない⁹⁰。問題③はナノパイプが表面に存在した場合、探針がナノパイプの空洞部に沈み込み壁面と探針が接触する。この場合、平面に比べ接触面積が増えるため電流が増加し、あたかもリーク電流が増加したように見える可能性がある。スキャン方向で電流像に差が出る報告もあり、探針の接触面積には注意を要する⁸⁸。また、ナノパイプ壁面では探針が接する結晶面が変わっておりショットキー障壁の低下によるリーク電流の増大も懸念される。実際に非極性面である m 面において、ショットキー障壁が低下することが報告されている⁹¹。C-AFM は上記の問題に気をつければ、低電界においてもリークしてしまうような、本質的にリークする転位を観察できる強力な手法である。最近では、Hamachi らによってエッチピット形成後に Pt で埋め込み、探針が沈み込まない工夫がなされ、n 型自立基板におけるリーク

に關係する貫通転位の調査が C-AFM を用いて行われている⁹²。

以上より、GaN における転位の電気特性調査の現状をまとめると、

- ❖ 刃状転位はリークに關係せず、混合転位<螺旋転位<ナノパイプ(空芯螺旋転位)の順に貫通転位で発生するリーク電流が増大すると考えられる。
- ❖ 主に螺旋転位がリークに寄与することはわかってきたが TEM 分析による直接的な証拠がなく、また C-AFM による評価だけではナノパイプがリーク源であるという見解にも疑問が残る。
- ❖ 破壊電界近傍まで転位に電界を印加して観測した報告例はなく、パワーデバイス応用としての情報が不足している。
- ❖ パワーデバイスの重要な構成要素である pn 接合ダイオードにおいてリークと転位種の關係は報告数が少なく調査が必要である。

このように、GaN に含まれる貫通転位の電気特性はパワーデバイス応用に向けて未解明の部分が多く、高電界における転位の振る舞いに関して調査が必要である。また、AFM は微小領域観察に有効であるが、転位密度の低下した自立基板では大面積観察手法を新たに導入する必要がある。また、pn ダイオードにも有効な観察手法が見出されなければならない。そこで、本研究では SiC パワーデバイスにて実績のある発光観察によるリーク箇所特定を試みる。

1.7 本研究の目的と本論文の構成

GaN は超低消費電力社会を支える基盤技術”パワー半導体”として有望な材料であり、低転位化を実現した GaN 自立基板が GaN パワーデバイス応用への道を開いた。しかしながら、その結晶中にはいまだ多くの貫通転位が含まれており、これら貫通転位がパワー半導体の適用される高電界・大電流の状況下においてどのように素子特性に影響を与え得るか、GaN パワーデバイスの信頼性を証明するためにも詳細に調べられなければならない。GaN においては高密度に存在する貫通転位のため、転位と電気特性に関する研究は先行する SiC に比べ進んでおらず、リーク電流を引き起こす貫通転位の種類がいまだ議論段階である。特に、パワー半導体において重要な要素技術である pn ダイオードにおいては従来方法ではセンシングが不可能であったため、ほぼ研究が行われていない現状である。そこで本論文では、GaN 自立基板上縦型 pn ダイオードにおいてリーク電流を引き起こす貫通転位の特定制を試みる。リーク起源となり得る転位種は一体どの貫通転位なのか、刃状、混合、螺旋、ナノパイプについて、発光観察を組み合わせた評価手法を導入し、電気特性評価から TEM による転位種同定まで一貫した評価を実施し、追究する。

本論文は八章から構成されており、以下に各章の概要を述べ、研究の流れと本論文の構成を図 1.7 にまとめる。

第 2 章では、本研究で用いた結晶成長装置と標準の結晶成長プロセスについて述べ、高電界印加用に新たに開発した縦型 pn ダイオードの耐压構造とデバイスプロセスを紹介し、転位とリーク電流の関係観察に用いた測定装置や測定手法について概要を説明する。

第 3 章では、GaN 自立基板上縦型 pn 接合ダイオード作製にあたり、貫通転位が p 型 GaN 成長に与える影響を把握するために、サファイア基板上と GaN 自立基板上に Mg 濃度を変えた pn 接合ダイオードを同時成長し、ホールの活性化率、表面モフォロジの変化を観察し、変化の原因となる転位を TEM 分析により評価する。作製した pn ダイオードはデバイスプロセスを施しモフォロジと転位、電気特性の関係についても調査する。

第 4 章では、GaN 自立基板上に高耐压縦型 pn ダイオードを作製し、高電界印加時の転位の影響を調査し、逆方向リーク電流を引き起こす転位種を明らかにする。

第 5 章では、リーク起源となる転位をいかにして減らすか、結晶成長に立ち返り、ホモエピタキシャル成長条件がリーク電流に与える影響およびそのメカニズムについて議論し、さらなるリ

ーク電流の低減を目指す。

第 6 章では、基板製法を跨いだ議論を構築する。GaN 自立基板製法には HVPE 法、Na フラックス法、Ammonothermal 法が存在するが、基板製法が変わっても転位とリーク電流の関係を統一的に議論できるかについて検証する。

第 7 章では、転位と不純物の関係について調査する。第 6 章までで転位種だけでなく、転位をリーク源とする別の要因の存在が示されたため、その要因の一つとして転位周りに存在する不純物に着目し、三次元アトムプローブおよび Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) を適用して、転位と不純物とリーク電流の関係を明らかにする。

第八章では、本論文で得られた結果を総括し、残された課題および将来展望について言及する。

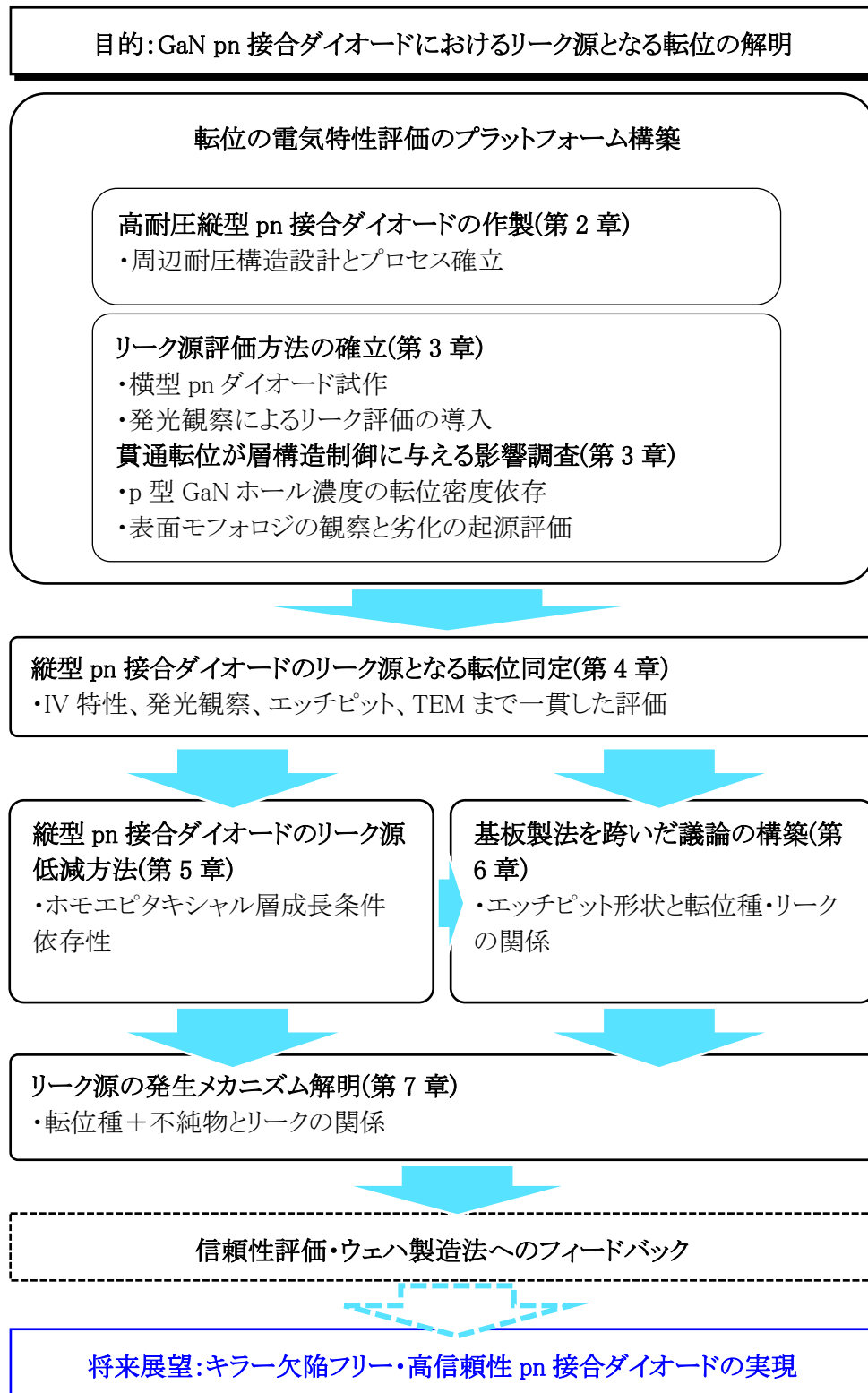


図 1.7 本研究の流れと本論文の構成

参考文献

- ¹ See <http://www.ipcc.ch/report/sr15/> (last accessed December 14, 2018).
- ² Y. Gao, I. Ben-Yaacov, U. K. Mishra, and E. L. Hu, J. Appl. Phys., **96** (2004) 6925.
- ³ D. Shibata, R. Kajitani, M. Ogawa, K. Tanaka, S. Tamura, T. Hatsuda, M. Ishida, and T. Ueda, IEDM Tech. Dig., (2016) 248.
- ⁴ D. Ji, M. A. Laurent, A. Agarwal, W. Li, S. Mandal, S. Keller, and S. Chowdhury, IEEE Trans. Electron Dev., **64** (2017) 805.
- ⁵ J. Karpiński, J. Jun and S. Porowski, J. Cryst. Growth, **66** (1984) 1.
- ⁶ H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett., **15** (1969) 327.
- ⁷ H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, N. Koide and N. Sawaki, Thin Solid Film, **163** (1988) 415.
- ⁸ T. Matsumoto and M. Aoki, Jpn. J. Appl. Phys., **13** (1974) 1583.
- ⁹ N. Itoh, J. C. Rhee, T. Kawabata and S. Koike, J. Appl. Phys., **58** (1985) 1828.
- ¹⁰ H. Amano, N. Sawaki and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett., **48** (1986) 353.
- ¹¹ H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) L2112.
- ¹² S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama, J. Appl. Phys., **34** (1995) L797.
- ¹³ S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada and T. Mukai, J. Appl. Phys., **34** (1995) L1332.
- ¹⁴ S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) L74.
- ¹⁵ R. C. Powell, N. -E. Lee, Y. -W. Kim and J. E. Greene, J. Appl. Phys., **73** (1993) 189.
- ¹⁶ W. Qian, M. Skowronski, M. DeGraef, K. Doverspike, L. B. Rowland and D. K. Gaskill, Appl. Phys. Lett., **66** (1995) 1252.
- ¹⁷ D. Kapolenk, X. H. Wu, B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars and J. S. Speck, Appl. Phys. Lett., **67** (1995) 1541.
- ¹⁸ A. H. Herzog, D. L. Keune, and M. G. Craford, J. Appl. Phys. **43** (1972) 600.
- ¹⁹ R. J. Roedel, A. R. von Neida, R. Causo, and L. R. Dawson, J. Electrochem. Soc. **126** (1979) 641.
- ²⁰ W. A. Brantley, O. G. Lorimor, P. D. Dapkus, S. E. Haszko, and R. H. Saul, J. Appl. Phys. **46** (1975) 2629.
- ²¹ G. B. Stringfellow, P. F. Lindquist, T. R. Cass, and R. A. Burmeister, J. Electron. Mater. **3** (1974) 497.
- ²² T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Romano and S. Sakai, Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) L398.
- ²³ S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B. A. Haskell, A. Chkraborty, 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 Mater. **5** (2006) 810.
- ²⁴ Y. Sugimoto and H. Kiyoku, Appl. Phys. Lett., **70** (1997) 1417.
- ²⁵ S. Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, T. Kozaki, M. Sano, H. Matsumura, H. Umemoto, K. Chocho and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000)

L647.

- ²⁶ O. Matsumoto, S. Goto, T. Sakai, Y. Yabuki, T. Tojyo, S. Tomiya, K. Naganuma, T. Asatsuma, K. Tamamura, S. Uchida and M. Ikeda, Extended Abstracts of the 2002 International Conference on Solid State Devices and Materials (2002) 832.
- ²⁷ A. Usui, ECS J. Solid State Sci. Tech., **2** (2013) N3045.
- ²⁸ K. Motoki, T. Okahisa, R. Hirota, S. Nakahata, K. Uematsu and N. Matsumoto, J. Cryst. Growth, **305** (2007) 377.
- ²⁹ Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, H. Sunakawa, K. Kobayashi, T. Ichihashi and A. Usui, Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) L1.
- ³⁰ R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L.P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi and H. Hayashi, J. Cryst. Growth, **310** (2008) 3911.
- ³¹ Y. Mikawa, T. Ishinabe, S. Kawabata, T. Mochizuki, A. Kojima, Y. Kagamitani and H. Fujisawa, Proc. of SPIE, **9363** (2015) 936302-1.
- ³² M. Imade, M. Imanishi, Y. Todoroki, H. Imabayashi, D. Matsuo, K. Murakami, H. Takazawa, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori, Appl. Phys. Express, **7** (2014) 035503.
- ³³ S. Pimputkara, S. Kawabata, J.S. Specka, S. Nakamura, J. Cryst. Growth, **403** (2014) 7.
- ³⁴ Q. Bao, M. Saito, K. Hazu, K. Furusawa, Y. Kagamitani, R. Kayano, D. Tomida, K. Qiao, T. Ishiguro, C. Yokoyama and S. F. Chichibu, Cryst. Growth Des. **13** (2013) 4158.
- ³⁵ 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** (2017) 3806.
- ³⁶ K. Motoki, T. Okahisa, N. Matsumoto, M. Matsushita, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, T. Hirano, M. Nakayama, S. Nakahata, M. Ueno, D. Hara, Y. Kumagai, A. Koukitsu and H. Seki, Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) L140.
- ³⁷ S. K. Mathis, A. E. Romanov, L. F. Chen, G. E. Beltz, W. Pompe, J. S. Speck, Phys. Status Solidi A, **179** (2000) 125.
- ³⁸ A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai and A. A. Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) L899.
- ³⁹ D. Lu, D. I. Florescu, D. S. Lee, V. Merai, A. Parekh, J. C. Ramer, S. P. Guo, and E. Armour Phys. Status Solidi A, **200** (2003) 71.
- ⁴⁰ T. Yoshida, M. Imanishi, T. Kitamura, K. Otaka, M. Imade, M. Shibata and Y. Mori, Physica Status Solidi B, **254** (2017) 1600671.
- ⁴¹ H. Fujikura, T. Konno, T. Suzuki, T. Kitamura, T. Fujimoto and T. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys., **57** (2018) 065502.
- ⁴² R. Dwiliński, A. Wyszomolek, J. Baranowski and M. Kamińska, Acta Physica Polonica A, **88** (1995) 833.
- ⁴³ T. Hashimoto, K. Fujito, M. Saito, J. S. Sprck and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., **44** (2005) L1570.
- ⁴⁴ T. Hashimoto, F. Wu, J. S. Speck and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) L525.
- ⁴⁵ M. P. D'Evelyn, H. C. Hong, D. -S. Park, H. Lu, E. Kaminsky, R. R. Melkote, P. Perlin, M. Lesczynski, S. Porowski and R. J. Molnar, J. Cryst. Growth, **300** (2007) 11.
- ⁴⁶ T. Ishiguro, Q. Bao, C. Yokoyama, D. Tomoita, S. Chichibu, R. Kayano, M. Ueda, M. Saito

-
- and Y. Kagamitani, JP2013-203652, 2013.
- ⁴⁷ D. Tomida, Q. Bao, M. Saito, K. Kurimoto, F. Sato, T. Ishiguro and F. Chichibu, *Appl. Phys. Express*, **11** (2018) 091002.
 - ⁴⁸ H. Yamane, M. Shimada, S. J. Clarke and F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 413.
 - ⁴⁹ M. Kawahara, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, S. Yanagisawa, and Y. Morikawa, *J. Appl. Phys.*, **101** (2007) 66106.
 - ⁵⁰ F. Kawamura, H. Umeda, M. Morishita, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki and Y. Kitaoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) L1136.
 - ⁵¹ F. Kawamura, M. Morishita, M. Tanpo, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori and T. Sasaki, *J. Cryst. Growth*, **310** (2008) 3946.
 - ⁵² M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura and Y. Mori, *Appl. Phys., Express* **5** (2012) 95501.
 - ⁵³ 森 勇介, 今西 正幸, 吉村 政志, 今出 完, 14p-A21-3 第 77 回秋季応用物理学会学術講演会, 2016.
 - ⁵⁴ X. A. Cao, H. Lu, S. F. LeBoeuf, C Cowen, S. D. Arthur, and W. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 053503.
 - ⁵⁵ Y. Yoshizumi, S. Hashimoto, T. Tanabe, and M. Kiyama, *J. Cryst. Growth*, **298** (2007) 875.
 - ⁵⁶ K. Nomoto, Y. Hatakeyama, H. Katayose, N. Kaneda, T. Mishima and T. Nakamura, *Physica Status Solidi A*, **208** (2011) 1535.
 - ⁵⁷ Y. Hatakeyama, K. Nomoto, N. Kaneda, T. Kawano, T. Mishima, and T. Nakamura, *IEEE Electron Device Lett.*, **32** (2011) 1674.
 - ⁵⁸ 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** (2016) 161.
 - ⁵⁹ I. C. Kizilyalli, A. P. Edwards, O. Aktas, T. Prunty, and D. Bour, *IEEE Trans. Electron Devices*, **62** (2015) 414.
 - ⁶⁰ J. Wang, L. Cao, J. Xie, E. Beam, R. McCarthy, C. Youtsey, and P. Fay, *Appl. Phys. Lett.*, **113** (2018) 023502.
 - ⁶¹ X. Liu, H-C. Chiu, H-Y. Wang, C. Hu, H-C. Wang, H-L. Kao, and F-T. Chien, *IEEE J. Electron Devices Soc.*, **6** (2018) 825.
 - ⁶² A. Edwards, M. Rao, B. Molnar, A. E. Wickenden, O. W. Holland and P. H. Chi, *J. Electron. Mater.*, **26** (1997) 334.
 - ⁶³ T. Niwa, T. Fujii, and T. Oka, *Appl. Phys. Express*, **10** (2017) 091002.
 - ⁶⁴ A. Uedono, S. Takashima, M. Edo, K. Ueno, H. Matsuyama, W. Egger, T. Koshine, C. Hugenshumidt, M. Dickmann, K. Kojima, S. F. Chichibu and S. Ishibashi, *Physica Status Solidi B*, **255** (2018) 1700521.
 - ⁶⁵ H. Sakurai, S. Yamada, M. Omori, Y. Furukawa, H. Suzuki, M. Boćkowski, J. Suda, and T. Kachi, *International Symposium on Growth of III-Nitrides 7, Th3.4.*, 2018.
 - ⁶⁶ M. Takahashi, N. Sone, A. Tanaka, S. Usami, Y. Ando, M. Deki, M. Kushimoto, S. Nitta, Y. Honda, and H. Amano, *International Symposium on Growth of III-Nitrides 7, Th3.3.*, 2018.
 - ⁶⁷ 大森雅登、山田隆泰、谷村英昭、加藤慎一、岩田直高、塩崎宏司、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、18p-PA6-1、2018.

-
- ⁶⁸ H. Fujikura, T. Konno, T. Yoshida and F. Horikiri, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56** (2017) 085503.
- ⁶⁹ A. M. Ozbek, and B. J. Baliga, *IEEE Electron Device Lett.*, **32** (2011) 300.
- ⁷⁰ H. Niwa, Dr. Thesis, Electronic Science and Engineering, Kyoto University.
- ⁷¹ L. Cao, J. Wang, G. Harden, H. Ye, R. Stillwell, A. J. Hoffman and P. Fay, *Appl. Phys. Lett.*, **112** (2018) 262103.
- ⁷² 前田拓也、成田哲生、兼近将一、上杉勉、加地徹、木本恒暢、堀田昌宏、須田淳、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、18a-C302-1.
- ⁷³ 低炭素社会戦略センター、平成 29 年度個別提案書、FY2017-PP-11.
- ⁷⁴ T. Kimoto and Y. Yonezawa, *Mater. Sci. in Semiconductor Processing*, **78** (2018) 43.
- ⁷⁵ W. C. Dash, *J. Appl. Phys.*, **30** (1959) 459.
- ⁷⁶ T. Kimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54** (2015) 040103.
- ⁷⁷ I. Kamata, H. Tsuchida, T. Jikimoto, and K. Izumi, *Jpn. J. Phys. Appl.*, **40** (2001) L1012.
- ⁷⁸ V. Potin, P. Ruterana, and G. Nuet, R. C. Pond, and H. Morkoç, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 5587.
- ⁷⁹ I. Belabbas, J. Chen, and G. Nouet, *Comput. Mater. Sci.* **90** (2014) 71.
- ⁸⁰ O. Contreras, F. Ruiz-Zepeda, M. Avalos-Borja, A. Dadgar and A. Krost, *J. Cryst. Growth*, **455** (2016) 43.
- ⁸¹ S. Usami, R. Miyagoshi, A. Tanaka, K. Nagamatsu, M. Kushimoto, M. Deki, S. Nitta, Y. Honda and H. Amano, *Physica Status Solidi A*, 1600837 (2017).
- ⁸² B. Heying, E. J. Tarsa, C. R. Elsass, P. Fini, S. P. DenBaars and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, (1999) 6470.
- ⁸³ J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, D. V. Lang, S. Richter, S. N. G. Chu, A. M. Sergent, R. N. Kleiman and L. N. Pfeiffer, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 1685.
- ⁸⁴ J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, R. J. Molnar, B. Heying and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 79.
- ⁸⁵ J. H. Jang, A. M. Herrero, B. Gila, C. Abernathy, and V. Craciun, *J. Appl. Phys.*, **103** (2008) 063514.
- ⁸⁶ K. Shiojima, T. Suemitsu and M. Ogura. *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 3636.
- ⁸⁷ J. C. Moore, J. E. Ortiz, J. Xie, H. Morkoç and A. A. Baski, *J. Phys.: Conf. Ser.* **61** (2007) 90.
- ⁸⁸ B. Kim, D. Moon, K. Joo, S. Oh, Y. K. Lee, Y. Park, Y. Nanishi, and E. Yoo, *Appl. Phys. Lett.*, **104** (2014) 102101.
- ⁸⁹ B. S. Simpkins, E. T. Yu, P. Waltereit and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.*, **94** (2003) 1448.
- ⁹⁰ S. W. Lee, D. C. Oh, H. Goto, J. S. Ha, H. J. Lee, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao, S. K. Hong, H. Y. Lee, S. R. Cho, J. W. Choi, J. H. Choi, J. H. Jang, J. E. Shin, and J. S. Lee, **89** (2006) 132117.
- ⁹¹ H. Imadate, Y. Mishima and K. Shiojima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57** (2018) 04FG13.
- ⁹² T. Hamachi, S. Takeuchi, T. Tohei, M. Imanishi, M. Imade, Y. Mori and A. Sakai, *J. Appl. Phys.*, **123** (2018) 161417.

第2章 結晶成長から評価手法の概略

2.1 はじめに

縦型 pn 接合ダイオードにおけるリークと貫通転位の関係性を評価するにあたって、n 型 GaN 自立基板上へのホモエピタキシャル成長により pn 構造を成膜する。本研究では、エピタキシャル層の成膜方法として、LED 構造の成膜に用いられ、pn 接合作製に実績があり、成長レートおよび成長圧力可制御範囲の大きい MOVPE 法を用いた。成膜後は pn 接合界面に電界印加するためデバイスプロセスを施すが、LED プロセスの流用では構造端部への電界集中により低電圧で素子破壊に至るため、素子内部に十分な電界を印加できない。そのため、適切な周辺耐圧構造の設計と作製が高電界印加時の転位によるリークを観察する大前提となる。

本章では、本研究で用いた MOVPE 成長装置の概略および典型的な GaN ホモエピタキシャル成長プロセスについて述べ、実際に作製した周辺耐圧構造およびその後の電気特性、転位評価手法について説明する。

2.2 MOVPE による結晶成長プロセス

2.2.1 本論文で用いた MOVPE 装置概略

本研究で用いた MOVPE 装置の概略について説明する。本研究では、加圧横型 MOVPE 装置を使用した。図 2.1、図 2.2 に加圧横型 MOVPE 装置(通称:7 号機)のリアクター概略図と配管図を示す。本装置では III 族の供給源としてトリメチルガリウム($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$: TMG)、V 族原料として純度 5N の NH_3 ガスを用いており、不純物原料としてドナーである Si には水素ガスで 59.8 ppm に希釈されたテトラメチルシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$: TMSi)、アクセプタの Mg にはビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム($(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mg}$: EtCp₂Mg)を用いている。キャリアガスには精製装置により純化させた H_2 ガスおよび N_2 ガスを用いている。有機金属は室温で液体であるが、キャリアガスでバブリングすることで飽和蒸気圧分だけ気体状の有機金属化合物を取り出すことができ、キャリアガス流量に依存した III 族原料ガスを反応炉に供給することができる。原料ガスの供給量は、原料の飽和蒸気圧曲線から所望の温度を決定し、TMG、

EtCp₂Mg を恒温層により一定の温度に保ちつつ、流入するキャリアガス流量をマスフローコントローラー (Mass Flow Controller : MFC) によって制御することで決定付けられる。不純物ラインはその濃度制御が重要となるため TMSi 供給ラインはダブルダイリューションになっており、MFC の流量下限以下の供給量制御も可能である。III 族、V 族原料はリアクター内のフローチャンネルに至るまで分離されており、基板上流側近傍で合流する。フローチャンネル上面への原料付着抑制と基板への原料到達効率をあげるためにキャリアガスサブラインが最上部、中段が III 族、最下段が V 族としてリアクター内に供給される。成長時はドライポンプにてプロセスガスを排気し、コンデンサバルブによる排気量制御で最低 400 hPa から上は 1200 hPa 程度までの減圧～加圧成長が可能である。また、フローチャンネルの周囲に窒素パージガスを流し、フローチャンネル外への原料漏れを防いでいる。成長に用いる基板は SiC バルクサセプタ上に置かれ、PBN コートグラッシーカーボン製ヒータの輻射熱をサセプタに吸収させることで基板を加熱する。フローチャンネルは石英製であるため、サセプタのみが主に加熱される。反応炉上部に設置されたビューポートよりパイロメータで基板表面温度を測定し、ヒータまたは熱電対の経年劣化による温度のずれを補正できる。また 407 nm、442 nm、472 nm、785 nm の波長のレーザをビューポートより照射し、その反射光と散乱光を観測することでその場 (in-situ) 観察を行うことができる。本研究では主に 407 nm の散乱光により表面ラフネスをモニタリングしている。407 nm の光は 1000°C 程度に熱せられた GaN では透過せず吸収される。GaN 基板の場合、分厚い GaN によりレーザ光はほぼ吸収され、裏面散乱光強度は検出下限まで落ちていると考えられる。成長中に表面が荒れた場合は表面散乱が起きるため、散乱光強度は表面ラフネスを反映する¹。このシステムは GaN on Sapphire であれば 785 nm 反射光の薄膜干渉でレートを見積もることが可能だが、GaN on GaN では干渉が起きないため観察できない。基板は最大で 2 インチまで成長可能であり、基板の面内均一性を向上させるために基板を 20 rpm で自転させている。

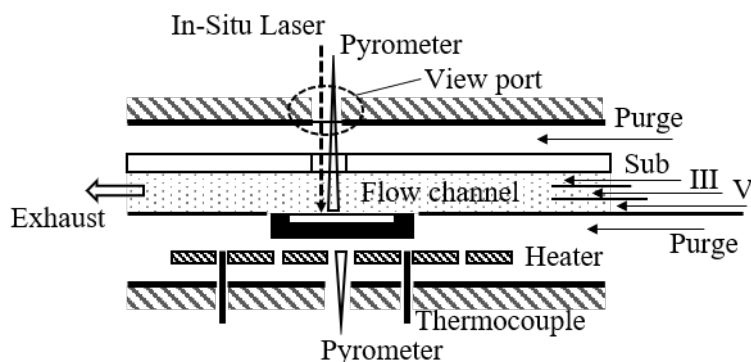


図 2.1 7 号機反応炉の概略図

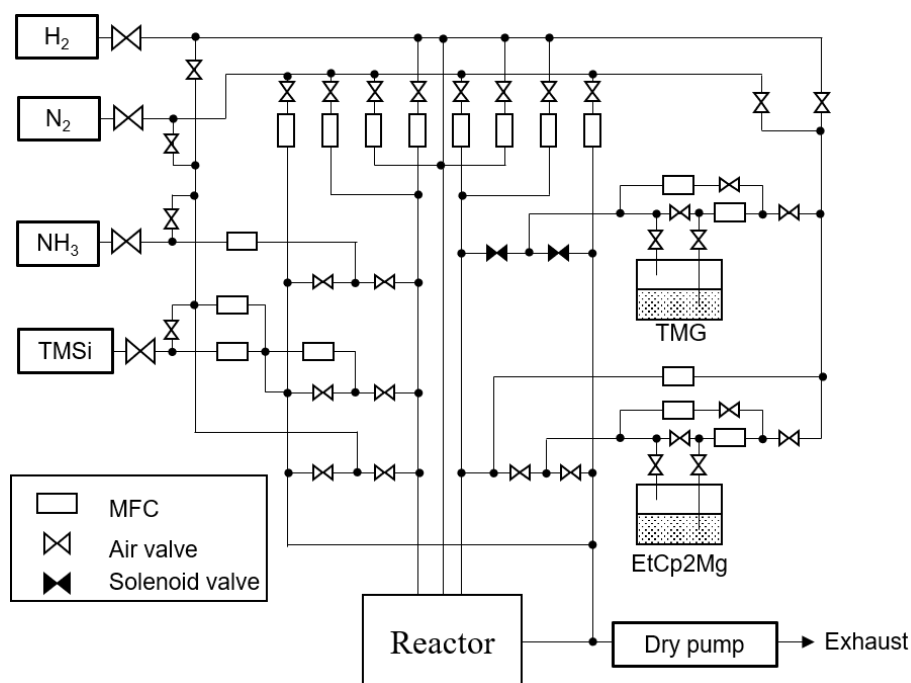


図 2.2 MOVPE 7 号機装置配管図

2.2.2 典型的な GaN 基板上縦型 pn ダイオードのホモエピタキシャル成長プロセス

MOVPE 7 号機における典型的な GaN 自立基板上 pn ダイオードの成長プロセスを記す。GaN 自立基板上のホモエピタキシャル(ホモエピ)成長は①NH₃/H₂ 雰囲気中で表面をエッチングするサーマルクリーニング、②デバイス構造成長、2 ステップで構成される。通常、GaN 自立基板の表面仕上げはメーカによって異なり、ステップテラス構造が現れていなかったり、研磨によるスクラッチが入っていたりする²。この状態での GaN ホモエピ成長は、ステップフロー

成長障害による異常成長や、スクラッチ部分からの新たな欠陥発生につながる³。そのため水素雰囲気できれい GaN 表面をエッチングしステップを露出させるサーマルクリーニング工程を GaN 成長前に実施する。NH₃は昇温中の GaN 表面からの窒素抜けを抑制し、GaN 自立基板が過度に分解・エッチングされるのを防ぐために導入する。図 2.3 に示すように、サーマルクリーニングの進行状況はレーザ in-situ システムの 407 nm 散乱強度より把握でき、若干表面が荒れた時点で成長ステップに移行する。こうすることで、メーカによる表面仕上げ、成長温度や成長圧力、水素分圧などの成長条件による表面エッチングレートが変わったとしても、成長開始前の表面状態を揃えることができる。後続する pn 構造成膜は、まず自立基板と同程度の n⁺GaN 層を成膜してから、耐圧維持層として低 Si ドープドリフト層、ドーパントを EtCP₂Mg に切り替えて p-GaN 層、最後に Mg 濃度を増加させた p⁺GaN コンタクト層を成膜する。最初の n⁺GaN 層はドリフト層成膜での TMSi 遅延による意図しない低ドーパ層の混入を防ぐために挿入している。成長終了後は N の脱離を防ぐために 400℃まで NH₃を供給した状態で降温し、成長シーケンスを終了する。p-GaN 成膜後は必ずベーキングを走らせ、炉内に残留する Mg を除去する工程を挟んでいる。

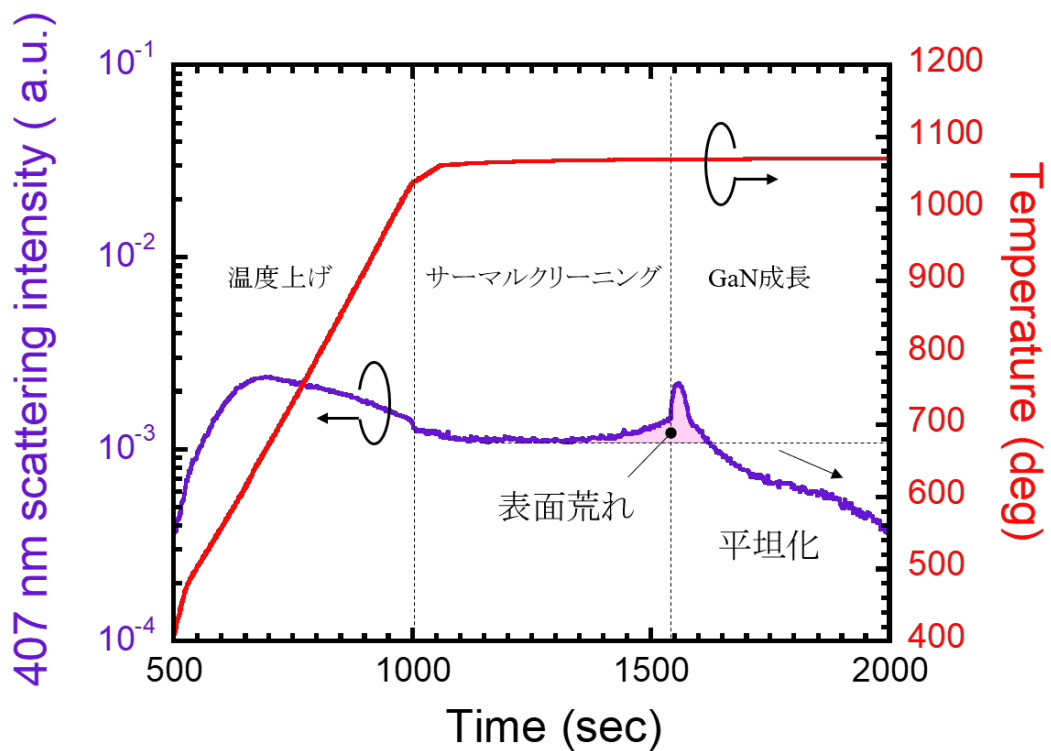


図 2.3 ホモエピタキシャル成長時の in-situ 波形

図 2.3 の GaN 成長最初期に 407 nm の散乱強度が増加しており、若干の表面荒れが発生していることがわかる。a 軸オフ GaN 自立基板上に GaN を 30 sec 及び 5 min 成長した際の表面の AFM 像を図 2.4 に示す。30 sec 成長では、m 面で構成される三角形の頂点に原料が集まり、こぶを形成していることがわかる。これが最初期の表面荒れの起源と考えられる。5 min 成長後はこぶが消滅しており、面粗さを表す RMS 値が 7.6 nm から 0.38 nm まで低下し、Peak to Valley (P-V) も 7.6 nm から 0.9 nm まで減少し、平坦に成長していることがわかる。

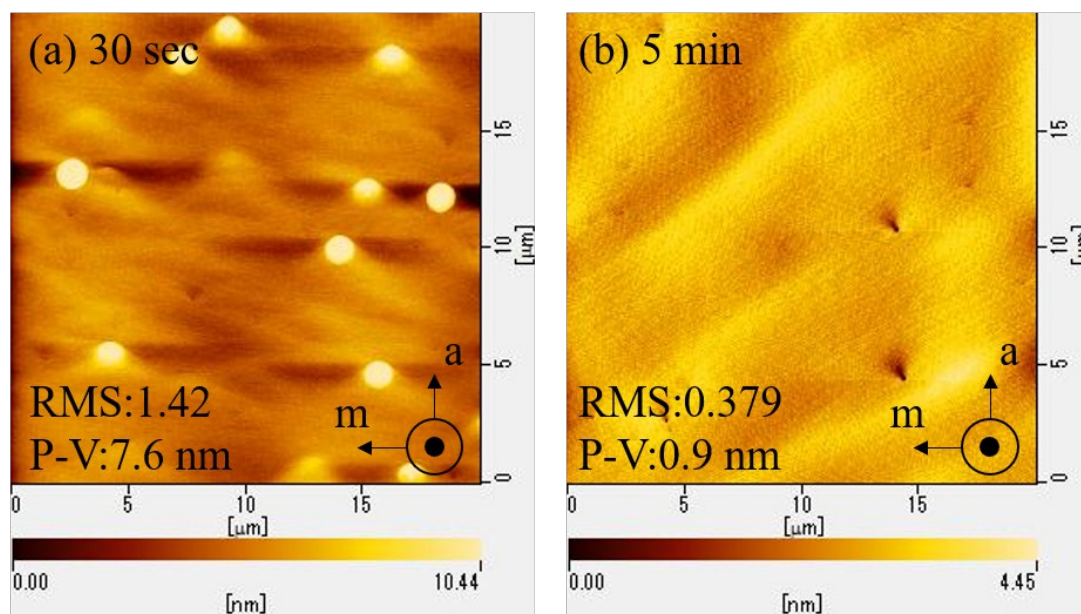


図 2.4 ホモエピタキシャル GaN 表面の AFM 像 (a)30 sec 成長、(b)5 min 成長

2.3 デバイス設計およびデバイスプロセス概略

2.3.1 デバイス設計

本論文各章に登場する pn ダイオードの層構造設計および周辺耐圧構造設計について述べる。本節の内容は ref. 4 に記載されている。GaN の絶縁破壊近傍の電界を転位に対して印加するには耐圧構造設計が非常に重要である。図 2.5 に縦型 pn ダイオードの構造模式図を示す。図 2.5(a)は素子同士を分離するために p 層がドライエッチングでドリフト層まで約 1 μm ほど掘り抜かれた構造である。この構造では、逆バイアス印加による空乏層の伸展が素子端部(図中赤丸)で停滞するため、電界集中を招く。結果として、端部から n-GaN 露出部に放電し素子破壊に至る。破壊後の電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM) 像を図 2.6(a)

に示す。電極端部からの放電によって GaN が蒸発し、えぐれている様子がわかる。この放電は、空気の絶縁破壊電界は $3 \times 10^4 \text{ V/cm}$ と GaN よりも 2 桁程度低いいため発生すると考えられる。そこで、図 2.5(b)に示すように絶縁膜であるポリイミド(SP-341、東レ)で素子全体を覆った構造を作製した。この構造の pn ダイオードを第 4 章で測定している。ポリイミド有無の逆方向 IV 特性を図 2.7 に示す。ポリイミドで覆うことで耐圧が -160 V から -630 V まで向上し、転位への高電界印加が可能となった。この時のドリフト層の実効ドナー濃度は $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であり、p 層アクセプタ濃度は $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であるため、片階段接合と仮定すると理論耐圧 V_{bd} は下記の式より計算できる。

$$V_{bd} = \frac{\epsilon_s E_c^2}{2qN_D} \quad (2-1)$$

ここで ϵ_s は半導体の誘電率、 E_c は絶縁破壊電界強度、 q は素電荷、 N_D は実効ドナー濃度である。比誘電率と絶縁破壊電界は表 1.1 の値を用いて計算すると、ノンパンチスルー条件で約 1 kV となる。ゆえに理論耐圧よりもかなり低い電圧で破壊していることがわかる。この構造においても破壊時は図 2.6(b)の光学顕微鏡 (Optical Microscope : OM) 像に示すように素子端部で破壊しており、GaN の物性値を引き出せていないことがわかる。また -600 V 以上においてはポリイミドが劣化し始め、長時間の電圧ストレスまたは繰り返し測定でも端部で破壊する。これはポリイミドに絶縁破壊電界以上の電界が加わることで起きる現象と考えられる。ポリイミドの絶縁破壊電界は $3 \times 10^6 \text{ V/cm}$ であり、それと同程度の絶縁破壊電界をもつ無機絶縁膜の SiO_2 (Spin on Glass および Sputter)を用いて試作したが同様に劣化し破壊した。そこで、図 2.5(c)に示すような深堀りメサ構造を導入し、端部への電界集中を抑制した⁴。ドリフト層を貫通する程度まで深く垂直にエッチングすることで素子端部の電界緩和効果が得られることが 2 次元デバイスシミュレーションより予測され、実際にその構造を作製したところ、図 2.7 に示すようにアバランシェ降伏現象の観察に成功した。この深堀りメサ構造ではポリイミドの劣化は起きず、安定した降伏現象が観察可能である。この構造を第 5 章、第 6 章にて測定している。図 2.7 に示した深堀りメサ構造の IV 特性は実効ドナー濃度が $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のものであり、(2-1)式から理論耐圧は 1.5 kV と計算されるが、実際のアバランシェ降伏は -900 V で発生する。端部での電界集中を緩和したにも関わらず低耐圧であることの要因は未解明であるが、図 2.8 に示す降伏時のエミッション顕微鏡 (エミッション顕微鏡は 2.4 節にて説明する) による発光像が斑模様を呈することから、面内の不純物濃度揺らぎによって局所的に高電界となる領域が発生し、

耐圧を低下させているものと考えられる。

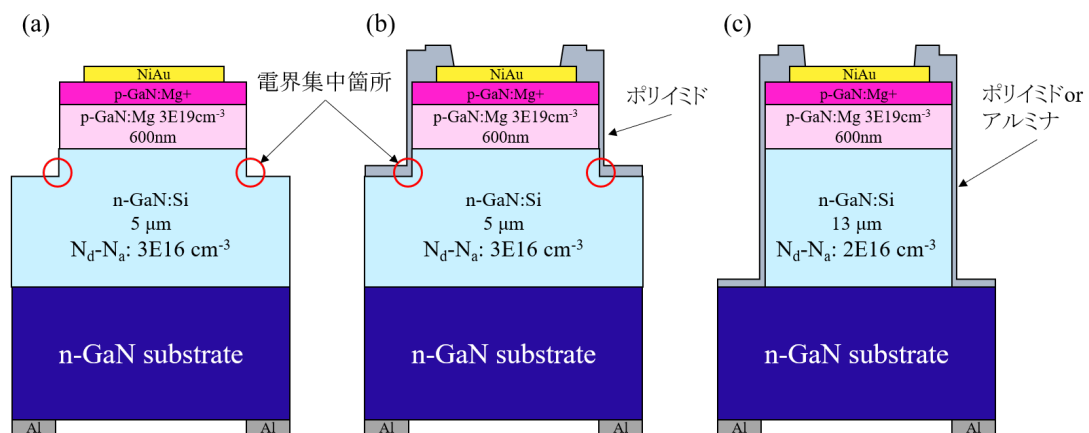


図 2.5 作製した縦型 pn ダイオード模式図 (a)浅堀り、(b)浅堀り+ポリイミド、(c)深堀り+ポ

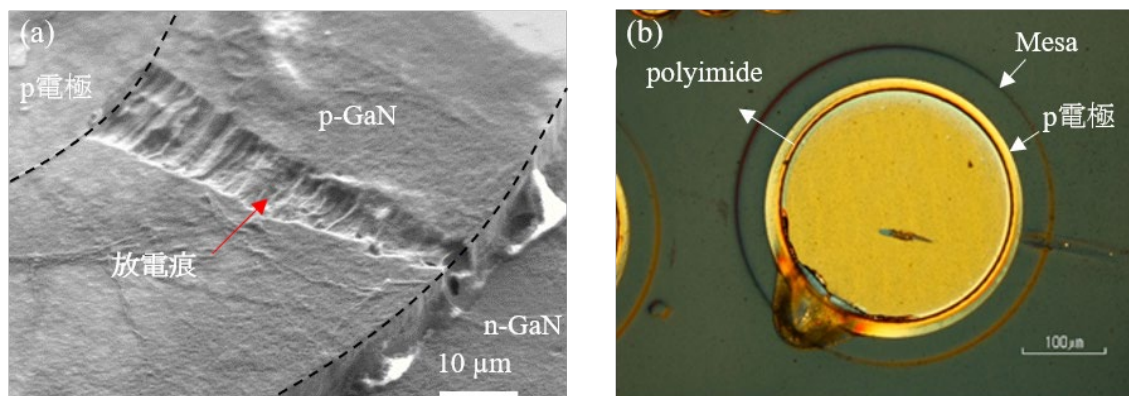


図 2.6 浅堀り縦型 pn ダイオード素子破壊後の(a) SEM 像および(b)光学顕微鏡像

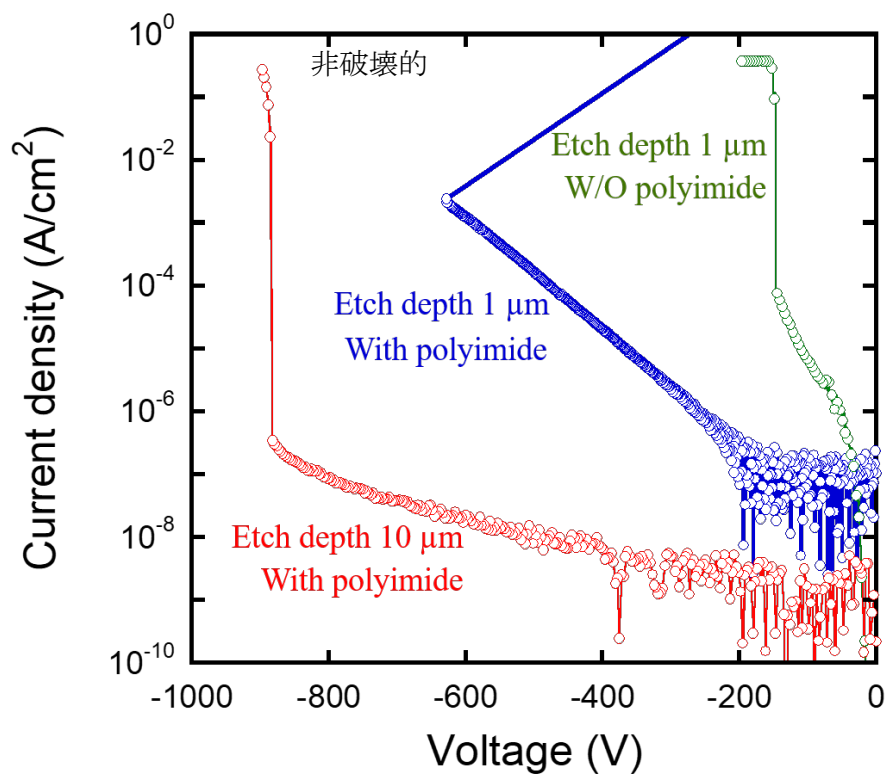


図 2.7 ポリイミド有り無しおよび深堀りメサ構造の pn ダイオード逆方向 IV 特性

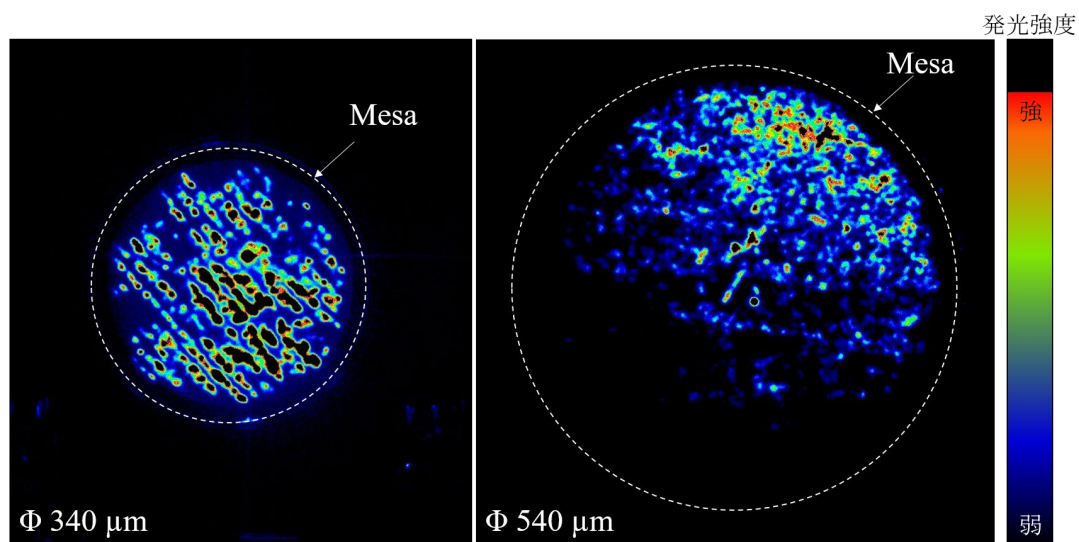


図 2.8 深堀りメサ構造 pn ダイオードの降伏時の発光像

2.3.2 デバイスプロセス

ここでは深掘りメサ構造を有する pn ダイオードのデバイスプロセスに関して記述する。詳細なプロセスフローは Appendix A.1 に掲載した。前述したように、電界緩和効果を得るには垂直な壁面が必要であるため、指向性を得やすい ICP-RIE (ULVAC、CE-S) により GaN の深掘りを実施した。エッチングガスには高純度 Cl_2 のみを用い、エッチングマスクを形成して選択的にエッチングを行った。エッチングマスクには① Cl_2 プラズマに耐え GaN との十分な選択比が得られること、②垂直に掘るためマスク後退を起こさないこと、の 2 点が求められる。Ni はその 2 点を満たす材料であるため、エッチングマスクに適応した。Ni マスクは、パターンを制御しやすいリフトオフプロセスで形成したが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ エッチングに耐えるべく Ni 膜厚を 300 nm 以上積層すると、リフトオフレジストが Ni の応力でクラックしパターン形成が困難となった。またリフトオフ時の超音波洗浄で Ni マスクごと剥離してしまう問題も発生した。これらを解決するため、Ni/Ti を積層した新たなエッチングマスクを導入した。薄い Ti 層の挿入により Ni の応力が緩和され、クラックフリーかつ剥離を抑制してエッチングマスクを形成することに成功し、深掘りメサ構造が実現した。メサ形成後は、Rapid Thermal Annealing (RTA) 装置を用いて p-GaN 活性化アニールを窒素雰囲気で行い、p 電極 (Ni/Au) を形成後、シンタリングアニール、ポリイミドによる保護膜形成、研磨装置による裏面の鏡面仕上げ、スパッタによる裏面アルミ電極の形成を経てプロセスは完了する。後述するエミッション顕微鏡観察のため、図 2.5 に示すように素子直下には Al を形成せず、デバイスのないチップ端部のみに成膜している。また、素子近傍にアドレスが明記されるパターンとし、測定素子の位置を特定している。実際に作製したポリイミド成膜前の深掘りメサ pn ダイオードの SEM 像と光学顕微鏡像を図 2.9 に示す。

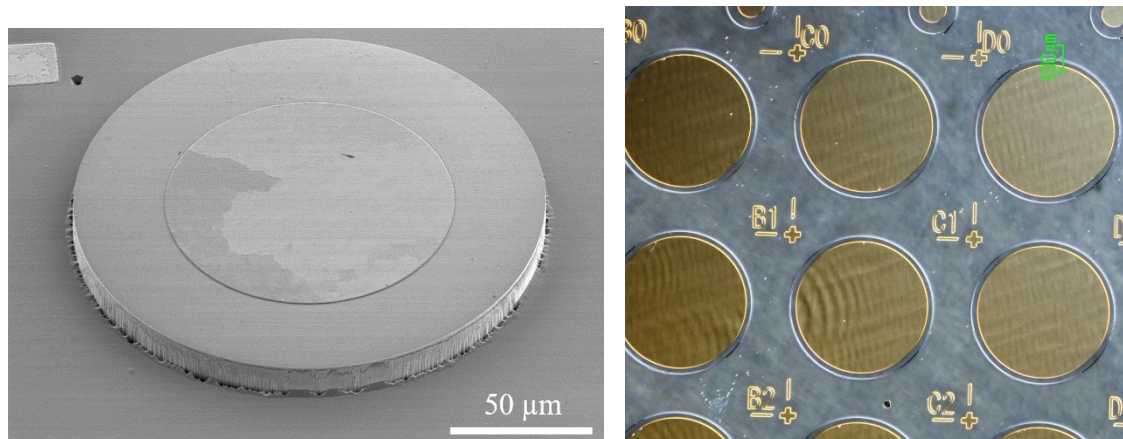


図 2.9 13 μm 深掘り pn ダイオード鳥瞰 SEM 像と光学顕微鏡像

2.4 デバイスプロセス後の評価手法

2.4.1 発光観察による電気特性と貫通転位との相関関係調査手法

本論文、第 3~6 章において使用した、電気特性と貫通転位の相関関係の調査手法に関して述べる。前節のプロセスを終え、完成した縦型 pn ダイオードの電気特性は半導体パラメータアナライザ(Keysight、B1505A)により順方向、逆方向を分けて測定した。リーク電流の多い素子、少ない素子を選別し、リーク電流の多い素子においてリーク位置の観察をエミッション顕微鏡(PHEMOS-1000、浜松ホトニクス)により行った。図 2.10 に装置外観、図 2.11 に測定セットアップを示す。エミッション顕微鏡は Si 半導体 LSI において故障解析に用いられる装置である。高感度 SI-CCD カメラ(感度波長域:400~1100 nm)により微弱な発光を捉え、その発光位置とデバイス位置を高精度に重ね合わせることで、発光位置の特定が行える(図 2.12)。一般に発光箇所では電流集中が起きており、熱による赤外線やホットエレクトロンルミネセンスが発光の原因と考えられている⁵。ゆえに、観察される発光部分はプロセス不良や結晶欠陥によりリークパスが形成された故障部分を表す。この装置は、SiC-SBD や GaN-HEMT において結晶欠陥とリーク位置を特定するために用いられた実績がある^{6,7}。

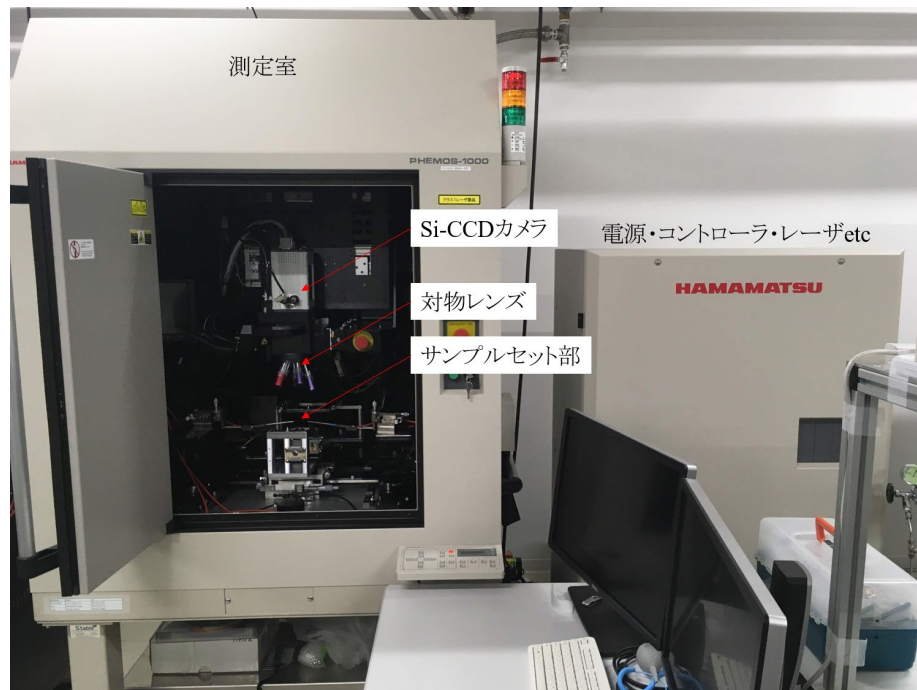


図 2.10 エミッション顕微鏡 PHEMOS-1000 外観

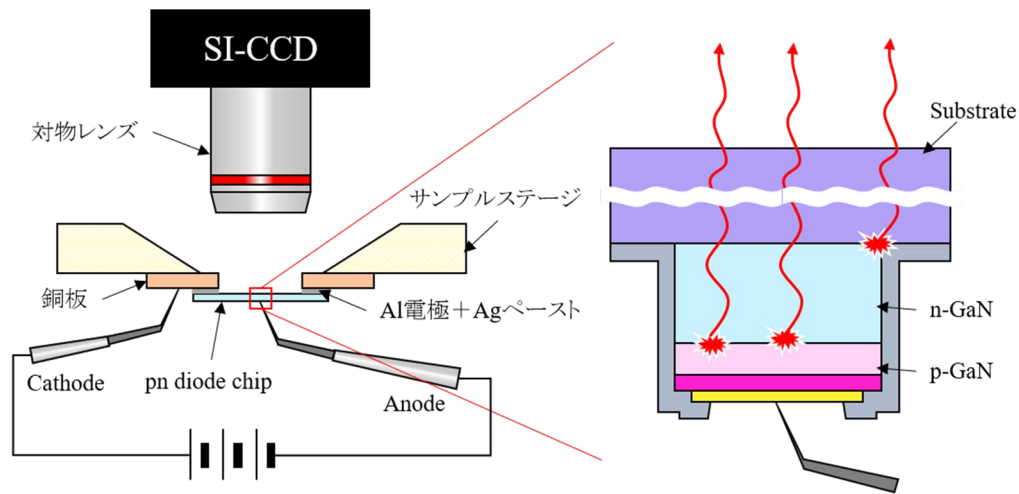


図 2.11 エミッション顕微鏡観察の測定配置

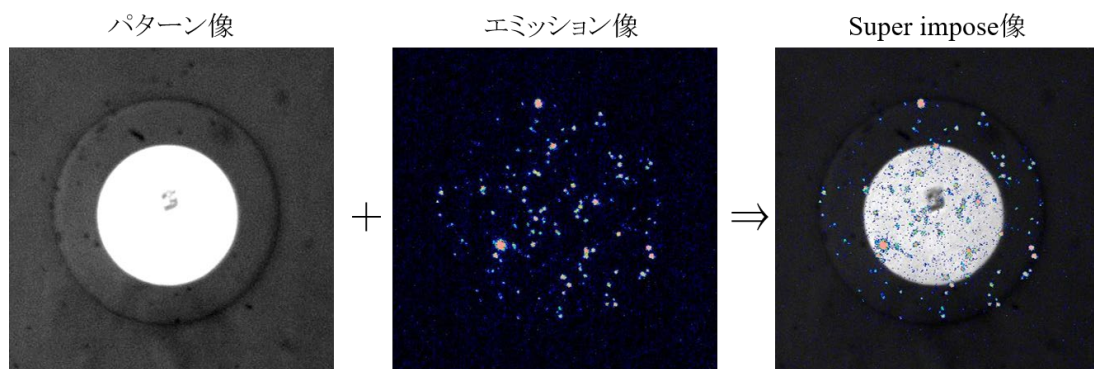


図 2.12 典型的なエミッション像とパターン像との重ね合わせによる Super impose 像

エミッション顕微鏡で観察されたリーク発生位置(リークスポット)と貫通転位の関係を調査するため、本研究では Cathode Luminescence (CL) 観察およびエッチピット法を用いた。エッチピット法に関しては次節で詳細に述べる。CL 観察は SEM (S-4300、日立ハイテクノロジーズ)にて行った。電子線照射で励起された電子が緩和する際に発光 (CL) を生じる。この発光を放物面鏡により集光し、光電子増倍管で検出、電子線走査位置と CL 強度を対応させることで、SEM 像とそれに対応する二次元 CL マッピング像が得られる。貫通転位周辺では非発光再結合を起こすため発光強度が低下し、暗点 (ダークスポット) となって観察される⁸。このエミッション像と CL 像の重ね合わせによりリークと転位の位置関係が調査可能である。作製した pn ダイオードの CL 像を図 2.13 に示す。図 2.13(a)は、p-GaN 中では CL 強度が低下し、暗点が観察されないため加速電圧を上げ、p-GaN 下のドリフト層を観察したものである。加速電圧の増加に伴い空間分解能が低下し明瞭な暗点観察が困難であったため、本研究では p-GaN 層を

ドライエッチングで除去した後に CL 観察を行っている。図 2.13(b)に p-GaN 層除去後の CL 像を示すが、ドライエッチングによる暗点の増加は見られない。CL 観察は視野が狭いため、小口径素子には有効であるが、素子径が大きな素子では、複数視野の観察が必要となるため、本研究で作製した素子径 300 μm 、500 μm の素子では CL 観察を行っていない。

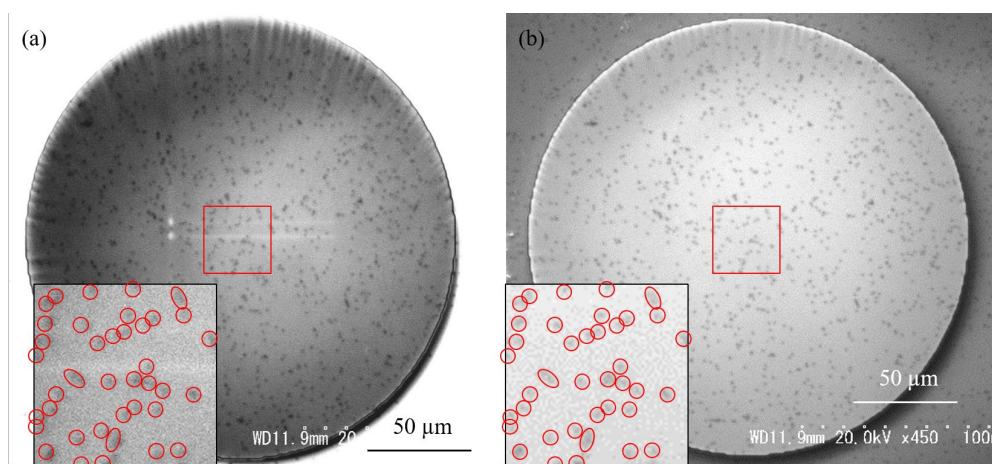


図 2.13 CL 像(a)p-GaN 除去前、(b)p-GaN 除去後

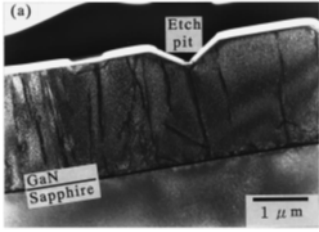
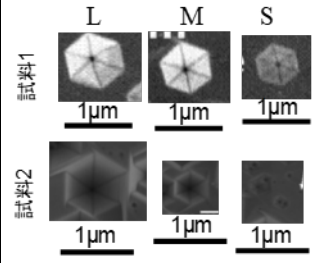
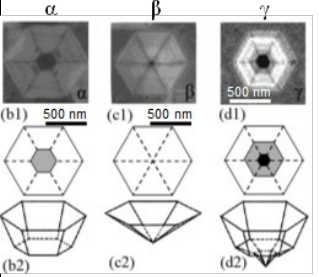
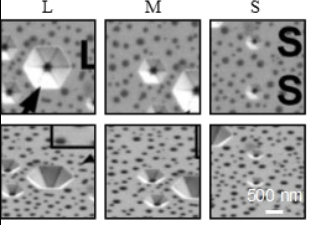
2.4.2 エッチピット法

エッチピット法は金属中の転位を調べる方法として開発されてきたが、半導体中の転位観察にも有効である。腐食液に結晶を浸し、完全結晶となっていない転位コアからエッチングされやすい性質を利用して、転位部分に選択的にピットを開かせる方法であり⁹、エッチピット形成後は転位位置を光学顕微鏡で観察できるため大面積の観察に有利である。また、エッチピットのもう一つの特徴として、ピット形状が転位種を反映して変化する点が挙げられる¹⁰。リークスポットとエッチピット位置だけでなくエッチピット形状との相関を観察することで、転位種とリークの関係にまで踏み込んだ議論ができる。エッチピット法はその結晶に適する腐食液の選択(開発)が必要であり、腐食液によっては転位種を反映した形状の変化が現れないことが知られている¹¹。GaN のエッチャントとして強アルカリ溶液および酸性溶液が用いられ、転位種を反映するエッチピットを形成できると報告されてきた¹²⁻¹⁹。比較的扱いが容易な溶融 KOH によるエッチングの報告が多数を占める。

これまでに報告されている溶融 KOH による GaN のエッチピット形状と転位種の間関係を表 2.1 にまとめる。Shiojima、Weyherらは六角錐状のエッチピットのサイズおよび壁面角度が転位種によって変化し、最小サイズが刃状転位、最大サイズが螺旋転位、中間サイズが混合転位

と報告している^{12,16}。また、Weyher らはエッチングに用いた GaN 試料によって、現れるエッチピットのサイズ比に差が生じることを報告しており(表 2.1 中の試料 1、2)、成長条件などの違いに由来すると考察している。Lu らは、六角錐台(タイプ α)、六角錐(タイプ β)および二段階(タイプ γ)のエッチピットが開き、それぞれ螺旋、刃状、混合と報告している¹⁷。この結果は Hino らによる HCl ガスでのエッチピットの報告と酷似している¹³。また、Yao らにより、KOH に強い酸化剤である Na_2O_2 を添加した KN エッチングが実施され、転位種によって六角錐状のエッチピットのサイズの変化が報告されている。同じ KOH エッチングにおいて複数のピット形状が報告されており、ピット形状と転位種の対応関係は統一的な見解が得られていないことがわかる。SiC において不純物濃度がエッチピットの開き方に影響することが報告されており²⁰、エッチピット形状のばらつきはサンプルの不純物濃度のばらつきを反映したものと考えられる。ゆえに、本研究においてはドナー濃度を 10^{16} cm^{-3} 台に統一したエピタキシャル成長層(エピ層)にエッチピットを形成し、さらに TEM または Scanning-TEM (STEM)により転位種判別を実施し、エッチピット形状と転位種の対応表を作成した。また、第 1 章で言及したように、GaN においては様々な製法の自立基板が存在する。製法の違いにより含まれる転位の性質(転位のバーガスベクトルなど)が異なる可能性があるが、基板を跨いだエッチピットと転位種も議論されていない。本論文の第 6 章にて、この点に関しても議論している。

表 2.1 エッチピット形状と転位種まとめ

年	著	膜	エッチャント	ピット形状	転位種	判別法
2000 Ref. 12	K. Shiojima	n-type MOVPE template	KOH 360°C	(a) 	L: Mixed S: Edge	L: TEM S: AFM
2007 Ref. 16	J. L. Weyher	HVPE 基板 TDD: 2E9 cm ⁻²	KOH+NaOH 260°C, 420°C		L: Screw, M: Mixed, S: Edge	W. B.
2008 Ref. 17	L. Lu	UID MOVPE template	KOH 220°C		α: Screw β: Edge γ: Mixed	TEM
2016 Ref. 19	Y. Yao	HVPE 基板 TDD: 2E7 cm ⁻²	KOH+Na ₂ O ₂ 510°C		L: Mixed(c+3a) M: Mixed(c+a), S: Edge(a)	W. B. & LACBE D

エッチピット形成において転位種によってピットサイズに差が生じることは、Cabrera のピット形成における熱力学理論によって解釈されてきた^{16,21,22}。これは転位の持つエネルギーによって転位近傍においてピット(空洞)形成に必要な自由エネルギーが低下するという仮定に基づく。このエネルギーの低下によりエッチャントへの溶解が起きやすくなり転位を起点としてエッチピットが開く。ピット形成による自由エネルギーの変化量 ΔG は次式にて表される。

$$\Delta G = 2\pi r a \gamma - \frac{\pi r^2 a \Delta \mu}{\Omega} - a E_d \quad 2-2$$

ここで、 r はピット径、 a はピット深さ、 γ は表面原子が溶媒に溶出するための固有エネルギー、 Ω は分子体積、 $\Delta\mu$ はエッチング中の化学ポテンシャルの変化量、 E_d は転位に局在する単位長さ当たりのエネルギーである。 $\Delta\mu$ および E_d は次式で表される。

$$\Delta\mu = -kT\ln(c/c_0) \quad 2-3$$

$$E_d = A\ln(r_1/r_0) \quad 2-4$$

k はボルツマン定数、 T は溶媒温度、 c_0 は飽和溶解度であり、 c は実溶解度、 r_1 は転位が及ぼす歪領域の外半径、 r_0 は転位のコア直径であり、 A は刃状転位において $Gb^2/4\pi(1-\mu)$ 、螺旋転位において $Gb^2/4\pi$ で与えられる。 G は剪断応力、 b は転位のバーガースベクトル、 μ はポアソン比である。(2-2)式第一項および第二項はあるピット径において定数であるため、第三項に含まれる転位のバーガースベクトルが ΔG に大きく影響する。バーガースベクトルが大きいほど ΔG が低下し、ピットが形成されやすいことを表す。GaN における刃状転位と螺旋転位の単位バーガースベクトルは、

$$b_{edge} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle \quad (b_{edge}=1a) \quad 2-5$$

$$b_{mixed} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle \quad (b_{mixed}=1a+1c) \quad 2-6$$

$$b_{screw} = [0001] \quad (b_{screw}=1c) \quad 2-7$$

となるため、 $|b|$ としては混合転位が最も大きく、刃状転位が最も小さい。この関係式から、混合転位に最もエッチピットを形成しやすく、刃状転位には形成しづらいことがわかる。しかし、実際の結果は表 2.1 に示すように螺旋転位に最も大きなピットが開いており、GaN の螺旋転位が $b = 2c$ であるか、螺旋転位にピット形成を促進する別の要素が存在すると考えられる。一方、刃状転位に関してはよく理論と一致し、常に小ピットを形成していることがわかる。

GaN で見られるナノパイプは SiC で見られるマイクロパイプのように螺旋成分の大きな転位として考えられており、 $b=nc$ (n は整数) であるとされる²³。第 1 章で示した C-AFM 観察の Kim の報告でも、最も大きなエッチピットがナノパイプで生じており²⁴、この推定は実験結果と一致する。しかしながら、ナノパイプのバーガースベクトルが $1c$ であるという報告があり²⁵、Cabrera の理論との整合性は詳細な検証が必要である。

2.4.3 エッチピット法実施手順

本論文では報告例の多い溶融 KOH を用いてエッチピットを形成した。溶融 KOH は強アル

カリであるためアルカリ耐性のある Ni るつぼを使用し、その中で KOH 顆粒(純度 85%、ナカライテスク)を熱して溶解し、サンプルを所望の時間投入してエッチピットを形成する。るつぼの熱し方が各章で異なっており、第 4 章ではホットプレート上に Ni るつぼを設置して KOH エッチングを行っている。この方法では Ni るつぼとホットプレートの接地面が小さく、ホットプレートの設定温度が同じでも室温などの影響を受けるため開くエッチピットの種類、サイズに再現性が得られなかった。それを踏まえ、第 5 章以降では図 2.14 に示すホットウォール式の加熱装置(以降、エッチピット装置と称す)を用いている。Ni るつぼを周囲の銅ブロックから温めることにより、室温によらず液温が安定し、エッチピットの種類、サイズに良好な再現性が得られるようになった。エッチピット装置を用いた具体的なエッチングフローを図 2.15 に示した。図中の Ni メッシュは、エッチング後に溶融 KOH が黒く濁りサンプルが視認できなくなるため、サンプル引き上げを簡便に行うために導入した。また、引き上げ後もサンプル表面に残留した溶融 KOH でエッチングが進行するため、急冷の工程は必須である。エッチング後の KOH や Ga 析出物等は王水および純水洗浄で除去している。

エッチピットはエッチャント温度が高いほど、ピット形成エネルギーの高い転位(刃状転位)にピットを形成できる。エッチピット装置を用いた場合、KOH を 400°C 以上に加熱することで全ての転位にエッチピットが開くことを確認した。ピットサイズはエッチング時間で調整可能である。また、開くピットの温度依存性を利用して選択的にピット形成エネルギーの低い転位(螺旋転位)のみにエッチピットを形成することも可能である。本研究ではエッチピット形成層の不純物濃度を揃えるため、pn ダイオードへのエッチピット形成時は p-GaN をドライエッチングで除去し、露出したドリフト層に対して KOH エッチングを実施している。p-GaN 層を除去するもう一つの理由としては、p-GaN 層へのエッチピット形成の不安定性が挙げられる。実際に p-GaN の有無でエッチピットを比較した結果を図 2.16 に示す。図 2.16(a)、(b)を比較すると、450°C の高温エッチングではピット形状に少し差が出るものの、エッチピット密度に差は見られないことがわかる。それに対し、図 2.16(c)、(d)に示す 350°C の低温のエッチング条件では、p-GaN 有りではエッチピット密度の低下が確認された。これは p-GaN 成長時に転位に何かしらの変化が起きているものと考えられる。そのため、本研究では KOH エッチング前にはドライエッチングで p-GaN を必ず除去している。

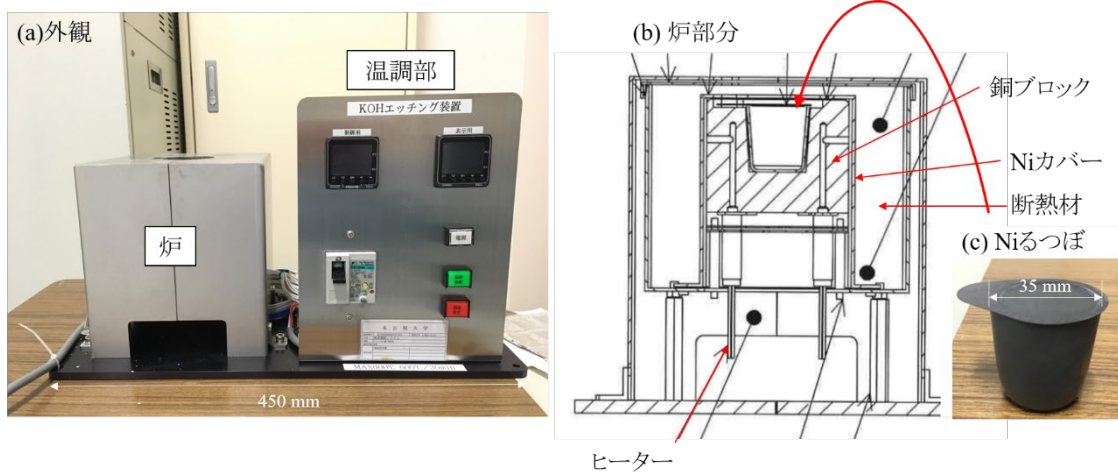


図 2.14 エッチピット装置(a)外観、(b)炉部分見取り図、(c)Ni るつぼ

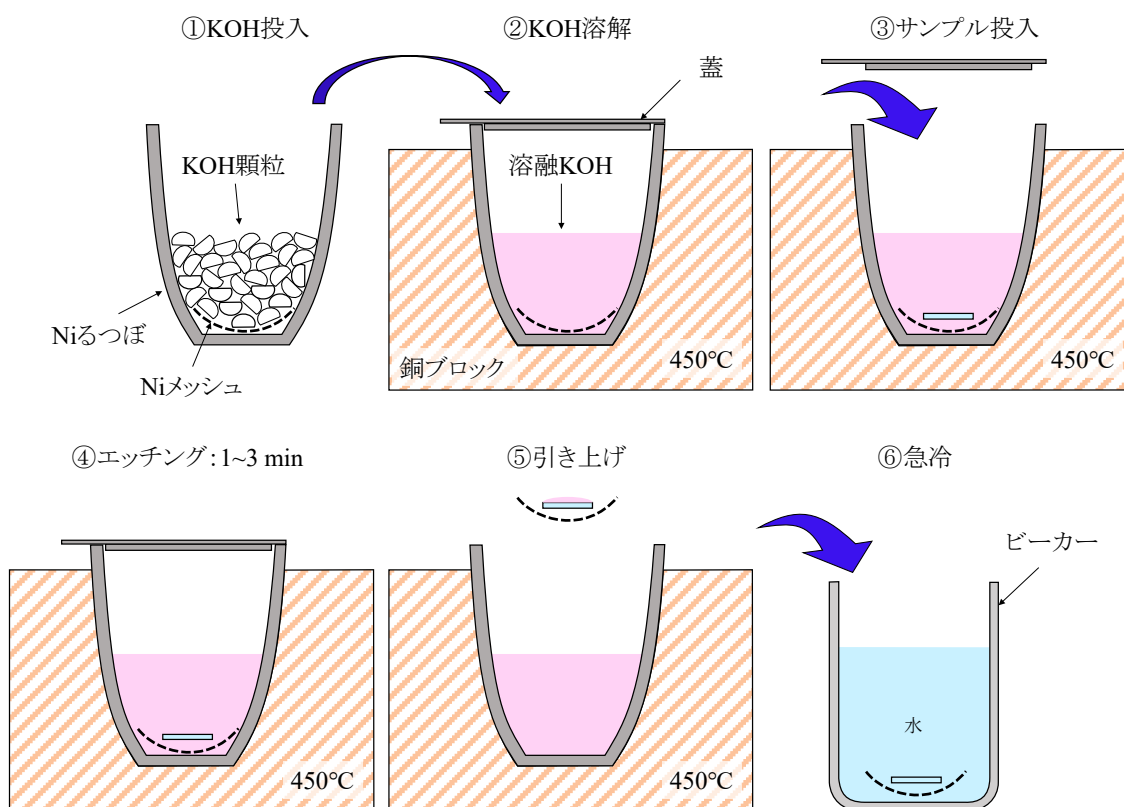


図 2.15 エッチピット装置での KOH エッチングフロー

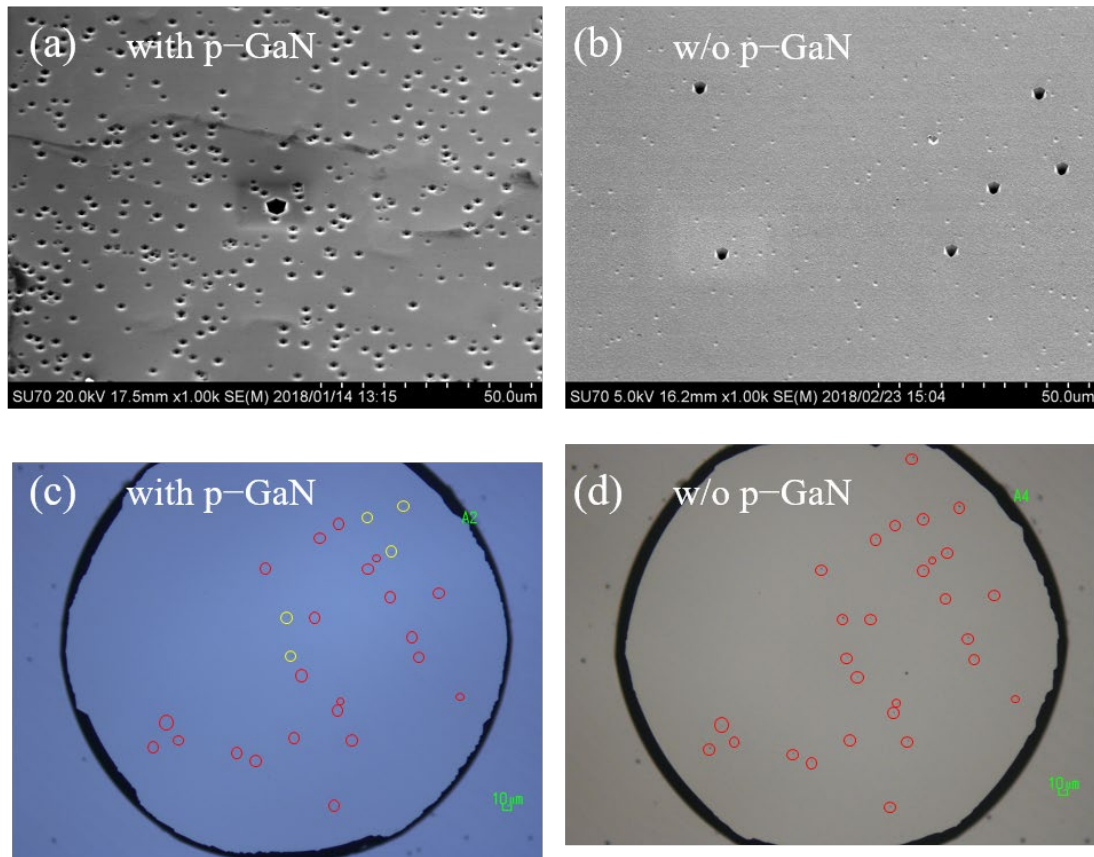


図 2.16 p-GaN 有無によるエッチピットの変化 (a)p-GaN 有 450°C 1 min、(b) p-GaN 無 450°C 1 min、(c) p-GaN 有 350°C 30 sec、(d) p-GaN 無 350°C 30 sec。図中赤丸は p-GaN 有で開かなかったピットを表す。

2.4.4 多光子励起顕微鏡による転位伝搬観察

転位伝搬観察に用いた多光子励起顕微鏡について説明する。Ti:Sapphre レーザ(波長 700~800 nm)を GaN 結晶内に集光すると、焦点位置で 2~3 光子の多光子吸収過程が起き、電子が励起され、多光子励起の Photoluminescence (PL) が観察される。この PL 光を光電子増倍管で捉えながらレーザ照射位置をガルバノスキャナで操作すると、多光子励起 PL の二次元強度マップが得られる。ここで得られる像は CL 像と同様に転位周りにおいて発光強度が低下するため転位が暗点となって観察される。多光子励起顕微鏡の特筆すべき点は、Z 方向の PL 強度マップが取得可能な点である。バンドギャップ以下の波長を入射するため光子は結晶表面で吸収されず、焦点位置に選択的にキャリアを発生させることができる。これにより、レンズの Z 位置を動かし焦点位置を結晶内にずらしていくことで三次元 PL 強度マッピング像が得られる。2 次元像で見られた暗点をつなぎ合わせることで、転位の 3 次元的な伝搬観察が非

破壊的に行える非常に強力なツールである。2018 年 Tanikawa らにより初めて GaN 結晶に適応された²⁶。図 2.17 に測定系模式図と実際の測定例を示す。暗点のコントラストを反転させ、貫通転位が白い柱として表されており、三次元的にうねりながら結晶内を伝搬していく様子が観察されている。この測定系における空間分解能は、XY 平面で $0.32\ \mu\text{m}$ 、Z 方向では $3.2\ \mu\text{m}$ 程度と報告されている。

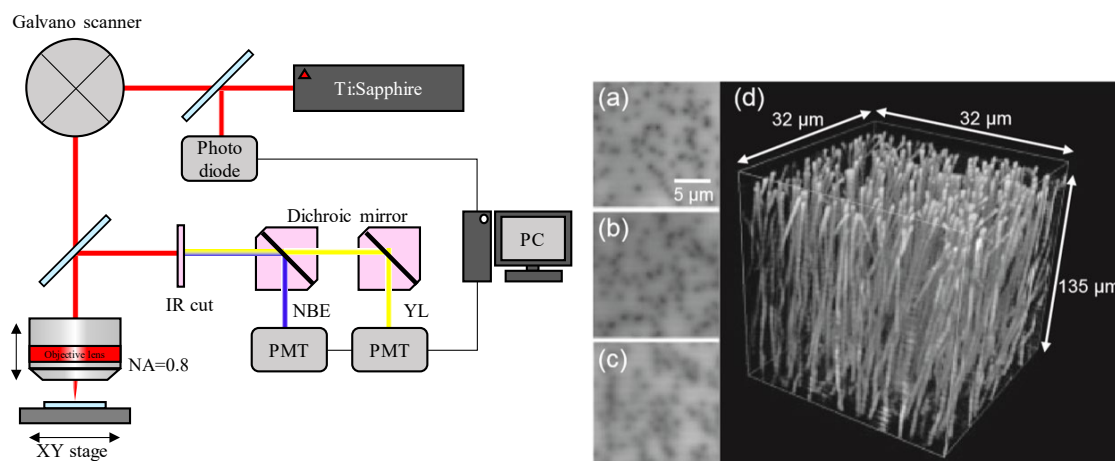


図 2.17 多光子励起顕微鏡光学系模式図と測定例²⁶

2.4.5 透過電子顕微鏡による転位分析

本論文では TEM による転位判別手法として転位像の消滅条件を用いる方法および大角度収束電子ビーム回折 (Large-angle Convergent Beam Electron Diffraction: LACBED) 法を用いた。消滅条件とは、TEM の回折ベクトル \mathbf{g} と転位のバーガースベクトル \mathbf{b} の内積がゼロ ($\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$) になるときに転位線のコントラストが消失する条件のことである。GaN の貫通転位である刃状転位、混合転位、螺旋転位それぞれのバーガースベクトルは、(2-5)~(2-7)で与えられるため、 m 面から観察する場合、例えば $\mathbf{g} = [11\bar{2}0]$ 、 $\mathbf{g} = [0002]$ の 2 つの回折条件で TEM 像を撮像することで、 \mathbf{b} の方向すなわち転位種を決定することができる。 $\mathbf{g} = [11\bar{2}0]$ でコントラストが消失し、 $\mathbf{g} = [0002]$ で転位線が現れる場合は螺旋転位であり、その逆は刃状転位である。どちらの回折条件でもコントラストが消失しない場合は、どちらの \mathbf{b} 成分も持つ混合転位であると決定できる。本論文では消滅則による判別法を $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ 解析と呼称する。貫通転位はまれに 2 本以上の複合転位として存在することがあり、転位芯を精度よく捉える Weak beam (W.B.) 法により、近接する転位線を分離して観察することができる。W.B.法は反射条件に $3\mathbf{g}$ を用いることで完全結晶部分の回折強度を下げ、転位芯での歪を強調して観察する方法である²⁷。本研究でも第

4 章にて W.B.法を用いた。

LACBED 法は図 2.18 に示すように試料上部(または下部)で電子線を収束し、コーン状の電子ビームを試料の広い領域に照射することで転位の \mathbf{b} の大きさを決定する方法である。結晶にコーン状の電子ビームを照射するとディスク上の回折パターンが得られ、この回折パターンには高次ラウエ帯 (HOLZ) 反射線と零次ラウエ帯 (ZOLZ) 反射線とがあり、それぞれの反射線と転位線が交わるところで HOLZ/ZOLZ 線にねじれを生じる。このねじれの節の数 n が $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ の内積を満たす ($\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = n$) ため、異なる \mathbf{g} による HOLZ/ZOLZ 線と転位線との交点を複数点観察し、連立方程式を解くことで \mathbf{b} を一意に決定できる²⁸。しかしながら、表面での歪緩和の影響を防ぐため、100 nm 程度のサンプル中央に転位芯を捉えなければならず、試料作製の困難さや、LACBED を撮影できる TEM 機種が限定されるため、GaN においては報告例の非常に少ない手法である。

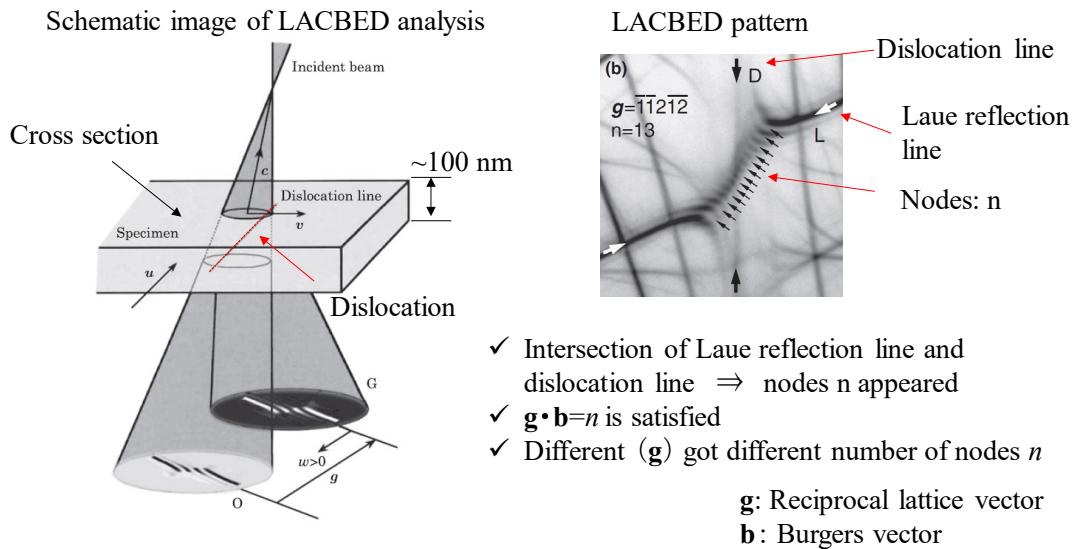


図 2.18 LACBED 法模式図と測定例^{29,30}

2.5 まとめ

本章では実験に用いた MOVPE 装置およびデバイスプロセスについて概略を説明すると共にプロセス後評価手法についても詳細を説明した。ここで、転位とリークの関係を系統的に調査した第4～7章での評価手順を図 2.19 にまとめる。第4章では、エミッション顕微鏡観察後、CL 観察の後にエッチピット形成、TEM/STEM 分析を実施した。第5章、第6章では、エッチピット形成後に多光子顕微鏡により伝搬観察を追加し、伝搬観察した転位を STEM 分析した。

第4章にてリークスポット起源が転位と判明したため CL 観察は省略している。第7章では第6章までで観察されたリークに関する転位と不純物との関係を調査するために、三次元アトムプローブ(3D-AP)とSTEM-EDSにより評価している。このように、電気特性から転位種とリーク・不純物の関係まで一貫した評価を本研究では実施した。

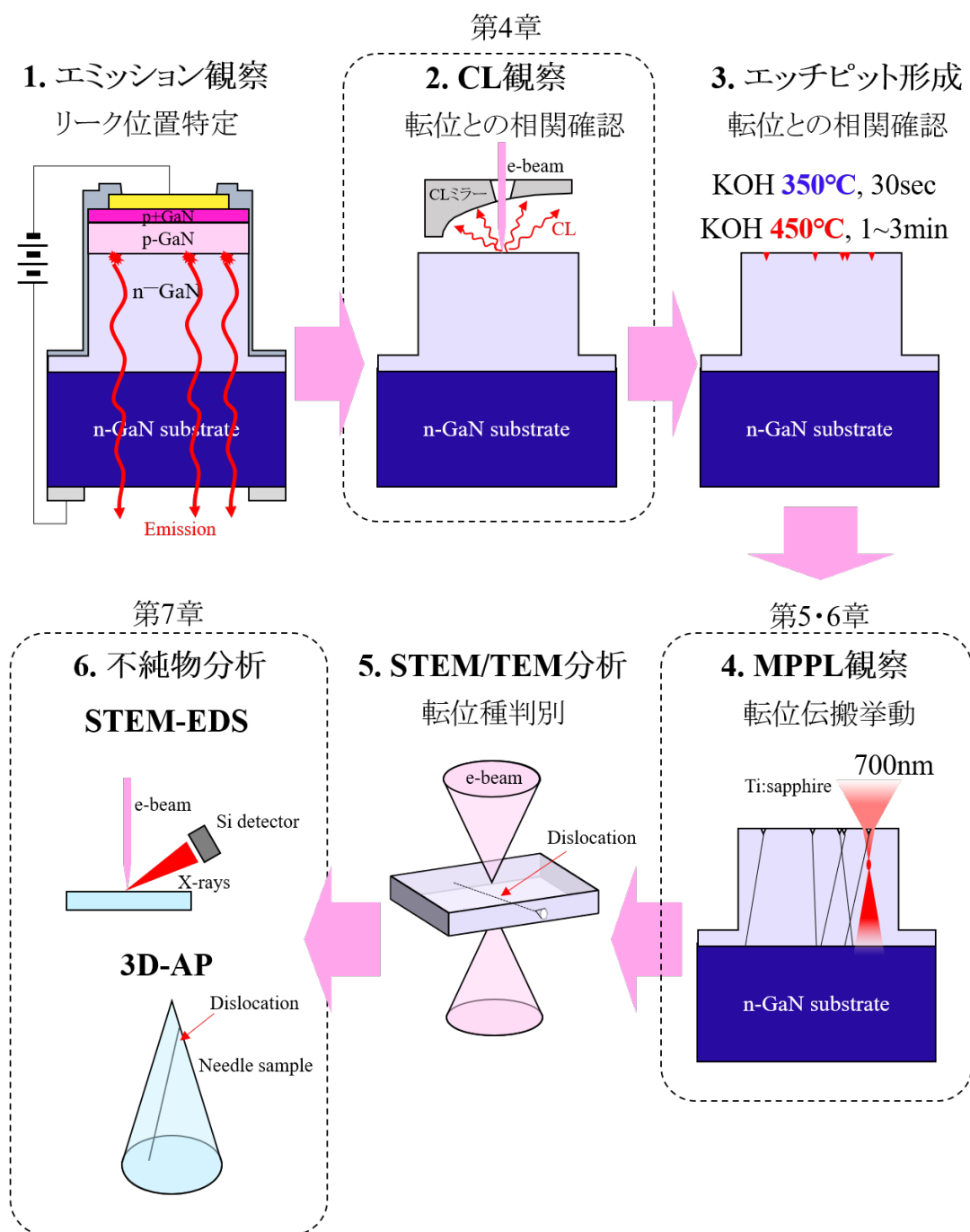


図 2.19 第4章～第7章での実験の流れ

参考文献

- ¹ T. Yamamoto, A. Tamura, S. Usami¹, T. Mitsunari, K. Nagamatsu¹, S. Nitta, Y. Honda and H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55** (2016) 05FD03.
- ² S. Okada, H. Miyake, K. Hiramatsu, R. Miyagawa, O. Eryu, and T. Hashizume, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55** (2016) 01AC08.
- ³ M. Aida, S. W. Kim, K. Sunakawa, N. Aota, K. Koyama, M Takeuchi, and T. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 025502.
- ⁴ 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** (2019) 026502.
- ⁵ N. Shigekawa, K. Shiojima, and T. Suemitsu, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 1196.
- ⁶ H. Fujiwara, H. Naruoka, M. Konishi, K. Hamada, T. Katsuo, T. Ishikawa, Y. Watanabe, and T. Endo, *Appl. Phys. Lett.* 100, 242102 (2012).
- ⁷ I. Rossetto, M. Meneghini, O. Hilt, E. Bahat-Treidel, C. D. Santi, S. Dalcanale, J. Wuerfl, E. Zanoni, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **63** (2016) 2334
- ⁸ T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Romano, and S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998) L398.
- ⁹ W. G. Johnston, and J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.*, **30** (1959) 129.
- ¹⁰ K. Marukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **6** (1967) 944.
- ¹¹ 栗下裕明、北島貞吉、日本金属学会報、**42** (1978) 973.
- ¹² K. Shiojima, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18** (2000) 37.
- ¹³ T. Hino, S. Tomiya, T. Miyajima, K. Yanashima, S. Hashimoto, and M. Ikeda, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 3421.
- ¹⁴ J. L. Weyher, *Superlattices Microstruct.*, **40** (2006) 279.
- ¹⁵ J. Chen, J. F. Wang, H. Wang, J. J. Zhu, S. M. Zhang, D. G. Zhao, D. S. Jiang, H. Yang, U. Jahn, and K. H. Ploog, *Semicond. Sci. Technol.*, **21** (2006) 1229.
- ¹⁶ J. L. Weyher, S. Lazar, L. Macht, Z. Liliental-Weber, R. J. Molnar, S. Müller, V. G. M. Sivel, G. Nowak, and I. Grzegory, *J. Cryst. Growth*, **305** (2007) 384.
- ¹⁷ L. Lu, Z. Y. Gao, B. Shen[†], F. J. Xu, S. Huang, Z. L. Miao, Y. Hao, Z. J. Yang, G. Y. Zhang, X. P. Zhang, J. Zu, and D. P. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 104, 123525 (2008).
- ¹⁸ L. Zhang, Y. Shao, W. X. Hao, X. Chen, S. Qu, and X. Xu, *J. Alloys and Compounds*, **504** (2010) 186.
- ¹⁹ Y. Yao, Y. Ishikawa, Y. Sugawara, D. Yokoe, M. Sudo, N. Okada, and K. Tadamoto, *Superlattices Microstruct.*, **99** (2016) 83.
- ²⁰ B. Kallinger, S. Polster, P. Berwian, J. Friedrich, G. Müller, A. N. Danielwsky, A. Wehrhahm, and A.-D. Weber, *J. Cryst. Growth*, **314** (2011) 21.
- ²¹ K. Sangwal, *J. Mater. Sci.*, **17** (1982) 2227.
- ²² K. Sangwal, *Etching of Crystals*, North-Holland, Amsterdam, 1987, pp. 87-160.
- ²³ S. K. Hong, T. Yao, B. J. Kim, S. Y. Yoon, and T. I. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 82.
- ²⁴ B. Kim, D. Moon, K. Joo, S. Oh, Y. K. Lee, Y. Park, Y. Nanishi, and E. Yoo, *Appl. Phys. Lett.*, **104** (2014) 102101.

-
- ²⁵ D. Cherns, W. T. Young, J. W. Steeds, F. A. Ponce, and S. Nakamura, *J. Cryst. Growth*, **178** (1997) 201.
- ²⁶ T. Tanikawa, K. Ohnishi, M. Kanoh, T. Mukai, and T. Matsuoka, *Appl. Phys. Express*, **11** (2018) 031004.
- ²⁷ 坂 公恭、結晶電子顕微鏡学、pp179-194.
- ²⁸ M. Tanaka, M. Terauchi, and T. Kanayama, *Microsc.*, **40** (1991) 211.
- ²⁹ 津田健治、顕微鏡、**44** (2009) 280.
- ³⁰ Y. Sugawara, M. Nakamori, Y. Yao, Y. Ishikawa, K. Dannno, H. Suzuki, T. Bessho, S. Yamaguchi, K. Nishikawa, and Y. Ikuhara, *Appl. Phys. Express*, **5** (2012) 081301.

第3章 貫通転位が p 型 GaN 成長に与える影響

3.1 はじめに

貫通転位はリーク電流を発生させるだけでなくドーピング制御にも影響することが報告されている。例えばサファイア基板上と低転位 GaN 自立基板 (GaN 基板) 上を比べると酸素、炭素の取り込みがサファイア基板上では数倍程度増加する¹。これは周期構造の乱れた転位に不純物が拡散しやすいことや、転位に存在するダングリングボンドに不純物を取り込まれやすい性質に起因する。その最たる例として Mg の後方拡散がある。1998 年に Kuroda らにより、p-GaN 成長中に下層の n-GaN へ転位を介した Mg の拡散が起き、pn 界面の急峻性を劣化させることが報告されている²。また、Cherns らにより Mg の特定の転位への偏析が報告されている³。Mg の特定の転位への拡散と偏析は、局所的に高濃度にドーピングされた領域を形成し、自己補償によるホール濃度の低下 (ホールドロップ^a) を招く可能性がある^{4,5}。逆に言えば低転位化によって高濃度ドープ領域における p-GaN のホールドロップが改善される可能性があることを示唆する。低オン抵抗の pn ダイオードやバイポーラトランジスタを作製するにあたって、高濃度ドープ領域の調査は必須であるが、この点に関しては詳しく調査されていないのが現状である。

本章では、GaN 自立基板上縦型 pn 接合ダイオード作製にあたって、貫通転位密度が p 型層成長に与える影響を、サファイア基板上の GaN テンプレートと GaN 基板上への同時成長を行うことで調査した。その過程で特徴的な表面モフォロジの劣化がサファイア基板上において観察され、表面劣化とホールドロップに相関があることから、この原因についても調査した。最後に、pn ダイオードを作製して表面劣化に寄与する特定の転位が電気特性に与える影響についても調査した。

^a ホールドロップ: Mg の活性化エネルギーは 220 meV 程度であり、室温では 1% 程度しかホールを生じない。ホール濃度を高めるために高濃度 (10^{19} cm^{-3} 後半) に Mg をドープすると、ホール濃度が逆に低下してしまう現象が起きる。この現象をホールドロップと称す。原因は高濃度ドープにより Mg が局所的に偏析し、反転ドメインという欠陥を形成することで有効なアクセプタとして機能しなくなることが明らかとされている。

3.2 転位密度が Mg 活性化に与える影響

P 型層に貫通転位が与える影響を調査するため、ヘテロおよびホモエピタキシャル同時成長(以下、ヘテロエピおよびホモエピと称す。)を次のように行った。ホモエピ成長には HVPE 製、転位密度 $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ の GaN 自立基板を、ヘテロエピ成長には、転位密度は $\sim 1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ のサファイア基板上に n-GaN を $2 \mu\text{m}$ 程度成長させた n-GaN テンプレートを用いた。両者とも基板サイズを $10 \text{ mm} \times 14 \text{ mm}$ に分割し、 $10 \text{ mm} \times 14 \text{ mm}$ 用ポケットが 3 つ用意された 3 枚置きサセプタ(図 3.1)を用いて同時成長した。各層成長条件を表 3.1 に示す。サーマルクリーニングを 1 分行った後に n-GaN(Si 濃度 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)を $1.6 \mu\text{m}$ 、unintentionally doped GaN (UID-GaN)を 400 nm 、EtCp₂Mg 流量を 10、25、50、100、150 sccm と変化させた p-GaN を 600 nm 、最後にコンタクト層として p⁺GaN を成膜し、p-GaN シリーズを作製した。ただし、EtCp₂Mg 流量 10 sccm のもののみ、成長時間の都合で n-GaN と UID-GaN の膜厚が薄くなっている。成膜は全て 500 hPa の減圧条件下で行った。成膜後、RTA 装置で空気雰囲気下、 700°C 、5 分間活性化アニールを行っている。

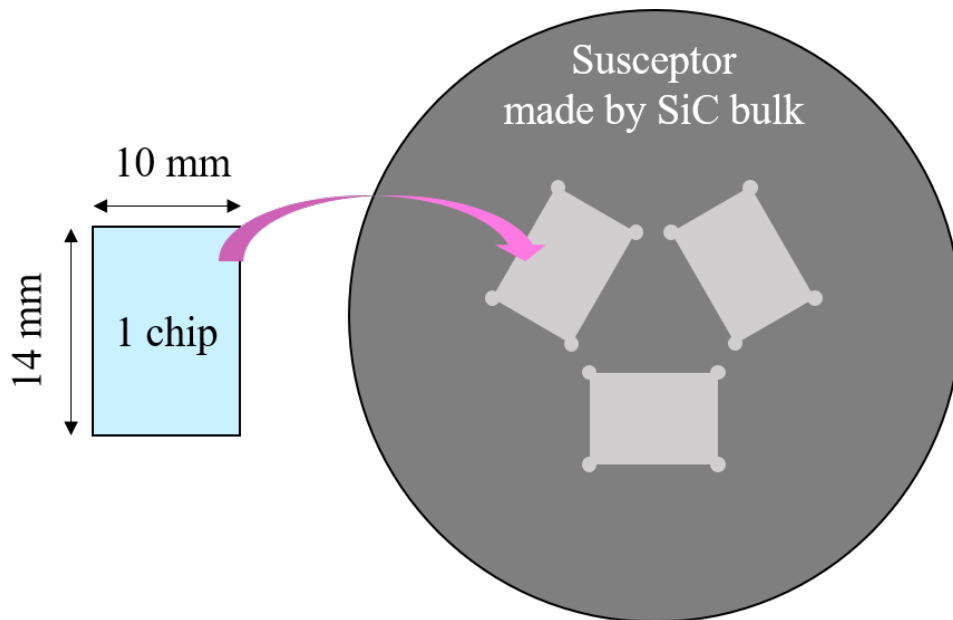
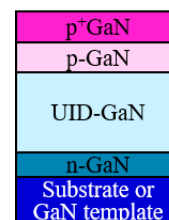


図 3.1 三枚置きサセプタ模式図

表 3.1 p-GaN シリーズ成長条件と層構造模式図

	n-GaN	UID-GaN	p-GaN	p ⁺ GaN
TMG ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	73.8	73.8	73.8	73.8
EtCp ₂ Mg (nmol/min)	-	-	27.7 (150 sccm) 18.5 (100 sccm) 9.2 (50 sccm) 4.6 (25 sccm) 1.9 (10 sccm)	37.0 (200 sccm)
Si/Ga ratio	6.8E-7	-	-	-
NH ₃ (slm)	7.45	7.5	7.5	7.5
V/III ratio	4444	4474	4474	4474
Pressure (hPa)	500	500	500	500
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	1030	1030	1030	1030
Thickness	1.8 μm 700 nm (Mg 10 sccm)	440 nm 300 nm (Mg 10 sccm)	600 nm	~30 nm



それぞれの EtCp₂Mg 流量におけるヘテロおよびホモエピ p-GaN の光学顕微鏡像(OM)像を図 3.2 に示す。図 3.2 内に見える電極および四角、丸パターンはホール測定用のクローバリーフパターンである。サファイア基板上では EtCp₂Mg 流量 100 sccm 以上で六角形状のヒロックが出現し、150 sccm ではその密度が増加していることがわかる(ヒロック密度: 100 sccm、 $6.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-2} \rightarrow 150 \text{ sccm}$ 、 $2.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$)。それに対し、GaN 基板上では一切ヒロックが見られず平坦に成長している。GaN 基板上 EtCp₂Mg 流量 100 sccm でストライプ状の模様が見えるが、これはステップバンチングによるものである。ステップバンチングとは原子ステップ同士が接近しマクロステップとなって観察される現象であり、転位密度の低い GaN 自立基板上では転位によるステップのピニングがなくなるため頻繁に観察される。100 sccm のみで見られるのは、基板切り出し位置に依存した基板オフ角の分布を反映したものと考えられる。一般に、オフ角が大きいほどステップ間隔が短くなりステップバンチングが起こりやすくなる傾向にある^{6,7}。各 EtCp₂Mg 流量で取り込まれた Mg 濃度に差が生じていないか確認するため、二次イオン質量分析(SIMS)を実施した。結果を図 3.3 に示し、それを Mg 濃度対 EtCp₂Mg 流量にプロットし直したものを図 3.4 に示す。サファイア基板上と GaN 基板上とで Mg の取り込み量にほぼ差がないことがわかる。SIMS のサンプリングスポット径は約 30 μm 程度であり、150 sccm のサファイア基板上サンプルでは確実にヒロックが測定領域に入り込む。しかし、150 sccm においても GaN 基板上との顕著な差は見られず、ヒロックの有無は Mg 取り込みに影響していないことがわかる。注目すべきは UID-GaN 中での Mg 濃度であり、GaN 基板上では基板界面で $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から p 層にかけて単調減少していくのに対し、サファイア基板上では p-GaN に近づくほど上昇していく。これは Kuroda らの報告の通り、低密度の高いサファイア基板上で顕著

に転位を介した拡散が起きているものと考えられる²。GaN 基板上においても UID-GaN における Mg 背景ドーパ量が 10^{16} cm^{-3} 台と多いのは、図 3.5 に示すように過去に堆積した p-GaN が三枚置きサセプタの SiC 露出部分に残留し、成長時の加熱とキャリアガスの導入によって再分解し、意図せず供給されたものと考えられる。フローチャネルおよびサセプタのベーキングは成長前に必ず行っているが、Mg を完全に除去できていなかったと考えられる。実際、SiC 露出部分が少なくなる 2 inch ウェハ用サセプタでは、背景ドーパ濃度は 10^{15} cm^{-3} 台前半と検出下限(D. L.)程度まで低下する。SIMS 結果は第 5 章に示す。図 3.3(a)のサファイア基板上的 SIMS で Mg が最深部で増加する挙動は、サファイア基板に到達し、エッチングレートが低下するためと考えられる。増加の位置がばらつくのは用いているテンプレートの厚みが異なるためである。

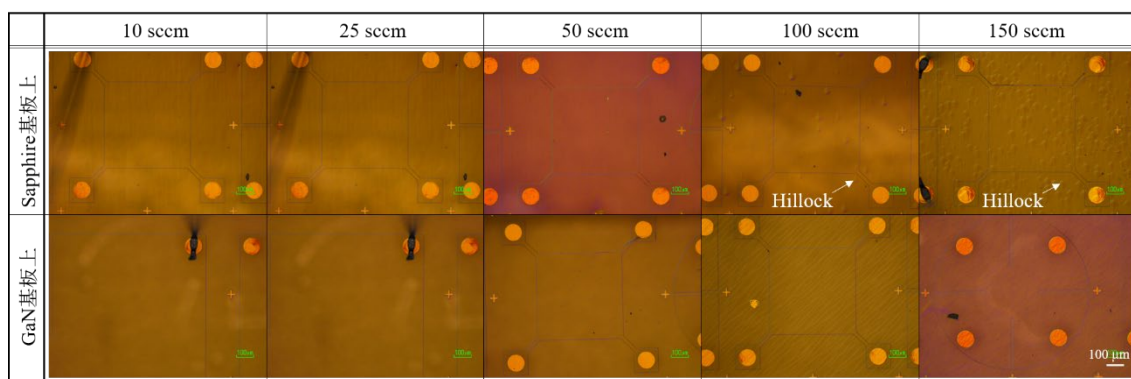


図 3.2 pGaN シリーズ成長後表面モフォロジ(クローバリーフパターン形成済み)

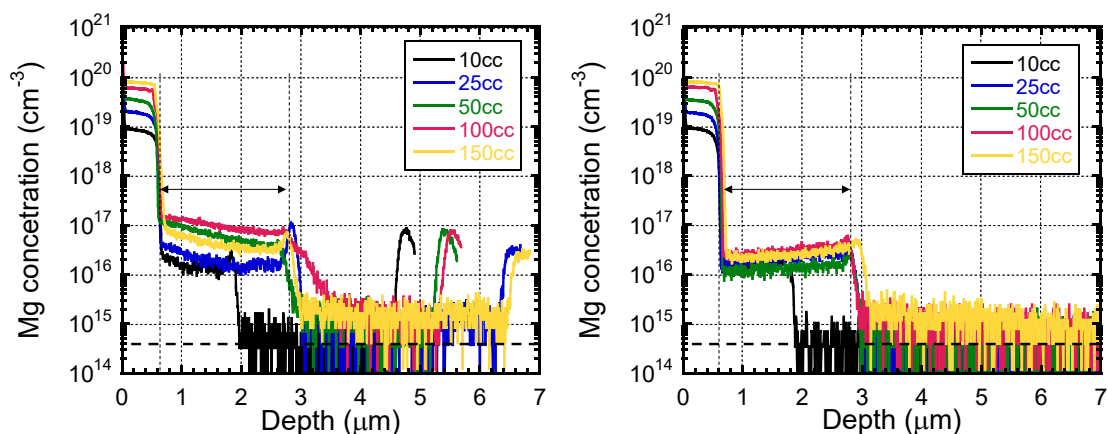


図 3.3 Mg 濃度の SIMS 分析結果 (a)サファイア基板上、(b)GaN 基板上

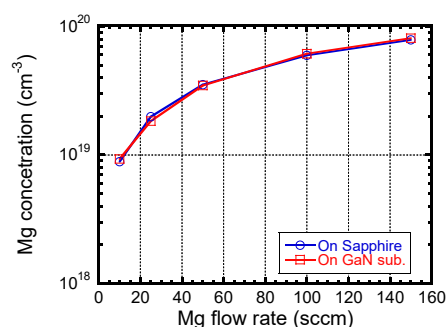


図 3.4 Mg 流量に対する Mg 濃度基板間比較図

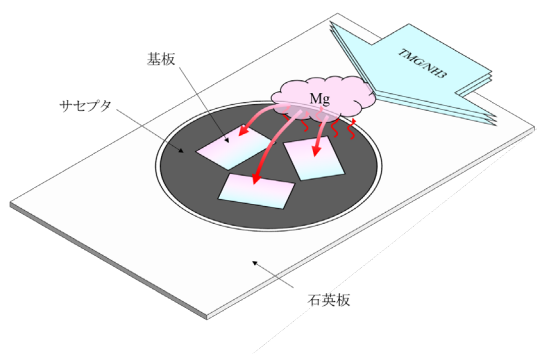


図 3.5 Mg 背景ドーピングのイメージ

図 3.6 に C と O の SIMS 結果を示す。過去に報告のある通り、サファイア基板上で一桁ほど残留不純物が増加していることがわかる。IV 族である C は N を置換して補償アクセプタとして⁸、VI 族の O はドナーとして働くことが知られており⁹、サファイア基板上では 10^{16} cm^{-3} 以下のドーピング制御が困難であることがわかる。この傾向は 2 inch サファイア基板上成長でも確認できる。サファイア基板上で C、O 共に基板界面付近で濃度が急上昇するが、低温バッファ層成長中の不純物取り込みおよびサファイア基板からの酸素拡散が原因と考えられる。Mg が GaN 中に形成する不純物準位の Mg 濃度による変化を比較するため、室温 PL スペクトルを取得した結果を図 3.7 に示す。励起光源は He-Cd レーザ、波長 325 nm、照射パワー密度 160 kW/cm^2 である。貫通転位は非発光センターであるため全体的に PL 強度はサファイア基板上で低下しているが、ピーク位置に関しては顕著な差は見られず、EtCp₂Mg 50 sccm (Mg 濃度: $3.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 以下では 3.4 eV のバンド端発光および 3.2 eV の紫外発光が見られ、EtCp₂Mg 100 sccm (Mg 濃度: $6.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 以上では 2.8 eV の青色へのピークシフトが観察された。これは Glaser らによる報告と同様の結果であり、2.8 eV、3.2 eV 共に Mg 起因のピークである¹⁰。ゆえに、ドーピング量に対する準位形成に関しても転位密度に依存しないことが明らかとなった。

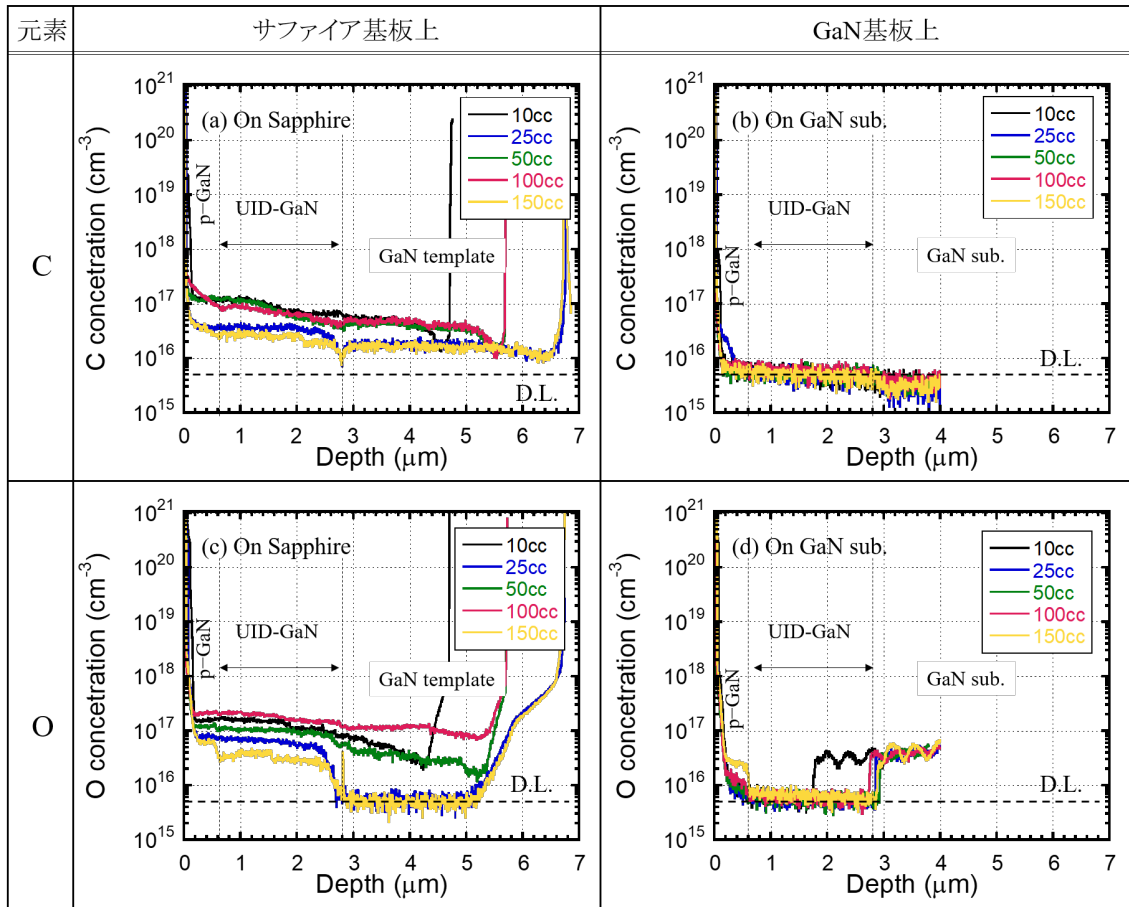


図 3.6 酸素炭素濃度の SIMS 分析結果

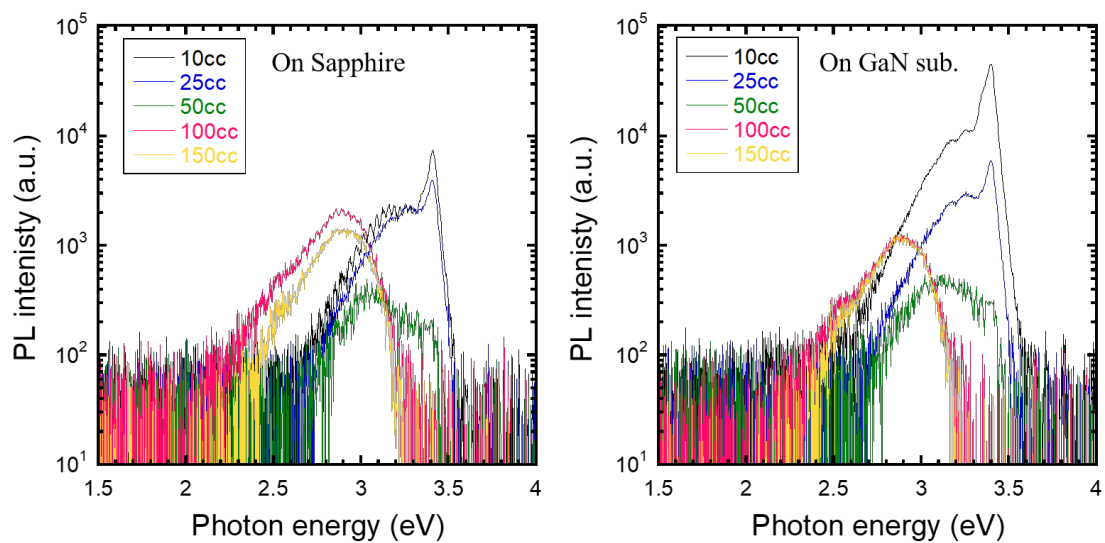


図 3.7 サファイア基板と GaN 基板上 pGaN PL スペクトルの Mg 流量依存性

最後に、図 3.8 に示すクローバリーフのパターンを形成してホール効果測定を行った。Mg 濃度に対するホール濃度の推移を図 3.9 に示す。PL ピークのシフトする EtCp₂Mg 100 sccm (Mg 濃度: $6.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 以降でホールドロップがサファイア基板上と同様に GaN 基板上でも観察された。ゆえに、Mg ドープ量に対する活性化率に関しても転位密度の影響は受けないと考えられる。

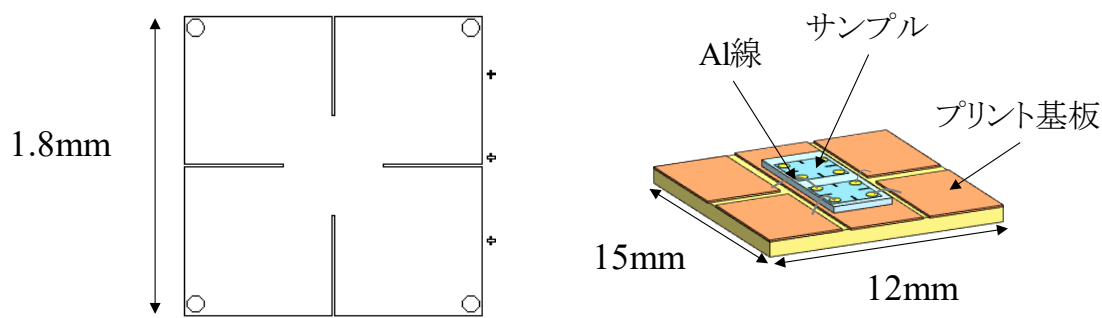


図 3.8 ホール測定パターンとマウント方法模式図

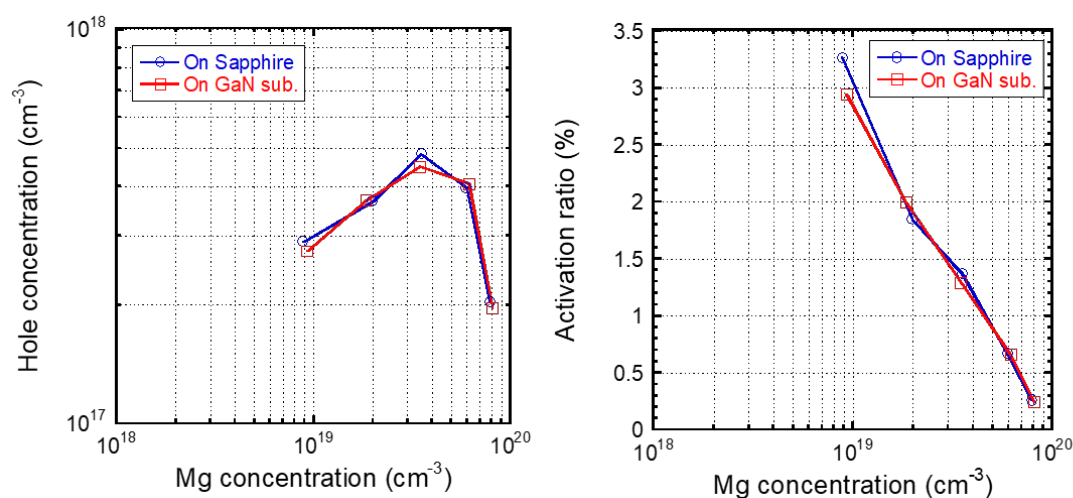


図 3.9 ホール効果測定によるホール濃度と活性化率の Mg 流量依存性

3.3 ヒロックの起源

前節でサファイア基板上の高 Mg ドープ p-GaN においてのみヒロックが確認された。このヒロック発生の原因について成長条件依存性と TEM 分析により詳しく調査した。前節の成長条件 1030°C、EtCp₂Mg 100 sccm から成長温度を 100°C 下げた試料の OM の比較を図 3.10(a)、

(b)に示す。成長温度を下げることで、OM 像で見られるヒロックが消滅していることがわかる。しかし同サンプルを AFM で観察すると高さ 10 nm 程度の微小なヒロックがすでに形成され始めていることが分かった(図 3.10(b))。図 3.10(a)の OM 像で見られるヒロックは、この微小ヒロックが肥大したものと考えられる。また、微小ヒロック形状は MBE 成長で報告されるヒロックと酷似しており¹¹、螺旋成分を持つ貫通転位(混合または螺旋転位)を中心に形成されたものと考えられる。成長温度 930°C のまま EtCp₂Mg 流量を 50 sccm と 25 sccm に低下させた試料を図 3.10(c)、(d)に示すが、ナノメートルサイズのピットが見られるものの微小ヒロックは観察されなかった。前節の結果と合わせると、Mg ドープ量の増大および成長温度の上昇によって螺旋転位周りのスパイラル成長が促進され、ヒロックが肥大するものと考えられる。

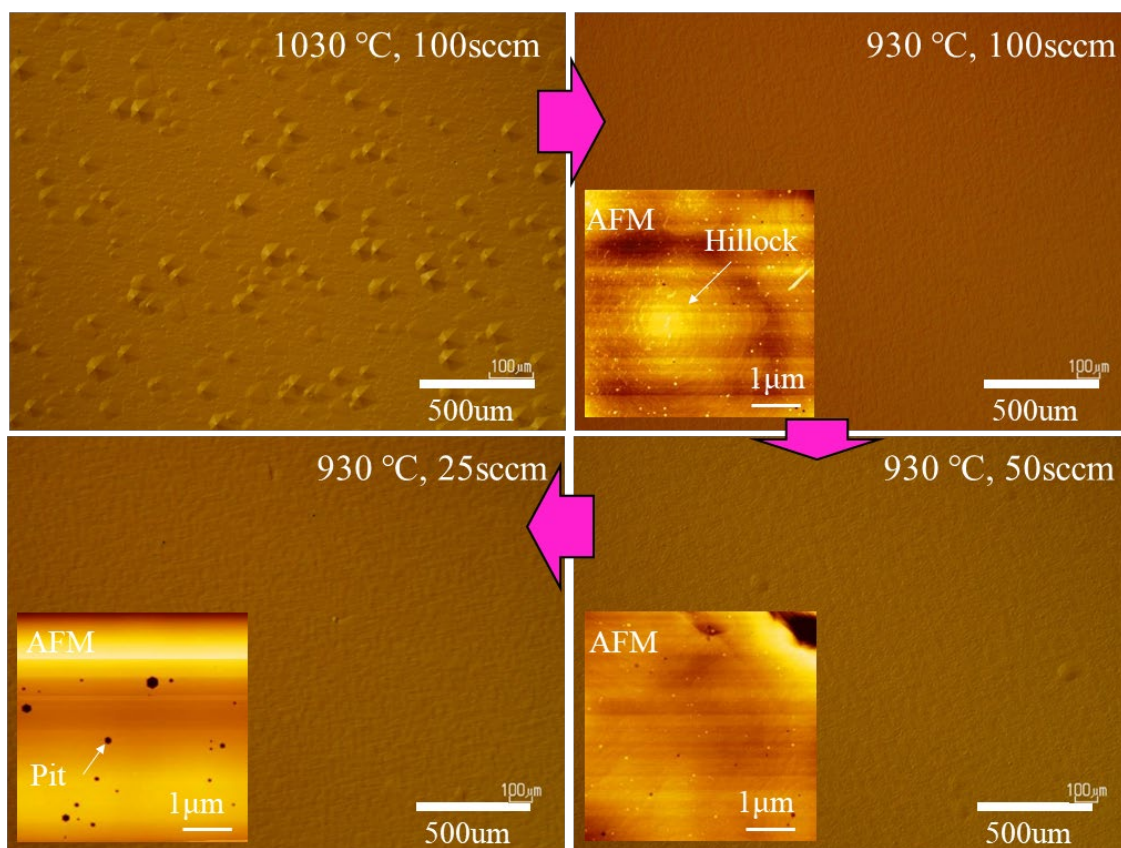


図 3.10 低温・低 EtCp₂Mg 流量での表面モフォロジ

この仮説を検証するため、図 3.11 に成長温度を 20°C 上げた 1050°C の高温成長 p-GaN と 1030°C 成長で EtCp₂Mg 流量を 200 sccm まで増やした結果を示す。EtCp₂Mg 流量増大および成長温度の上昇でヒロック密度が上昇する様子が確認でき、仮説は正しいと言える。また図

3.11(a)-(c)のヒロック形状と比較すると、一段階のピラミッド状ヒロックが多段階となり、六角形板状に変化していく様子が確認できる。多段階となったヒロックの AFM 像を図 3.12 に示す。階段状に見えた部分にはステップが重なったマクロステップが形成されており、ヒロックの中心には穴が観察された。以上を踏まえ、図 3.13 にヒロック形状変化を模式的に示した。まず、Mgドープ量と成長温度の上昇に伴いスパイラル成長が促進され、六角錐状のヒロックが形成される。さらなる Mg 濃度または温度の増加によってスパイラル成長のステップ同士が重なり合いマクロステップを形成することで階段状を呈する。さらに Mg 濃度、温度を増加させるとステップバンチングが進行し、六角形の板状となる。

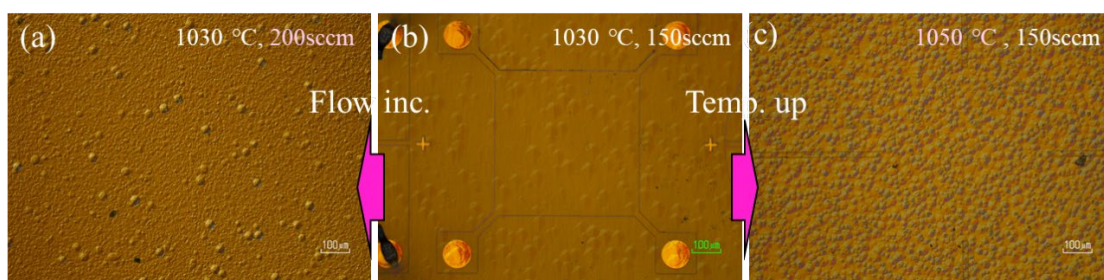


図 3.11 高温・高 EtCp2Mg 流量での表面モフォロジ

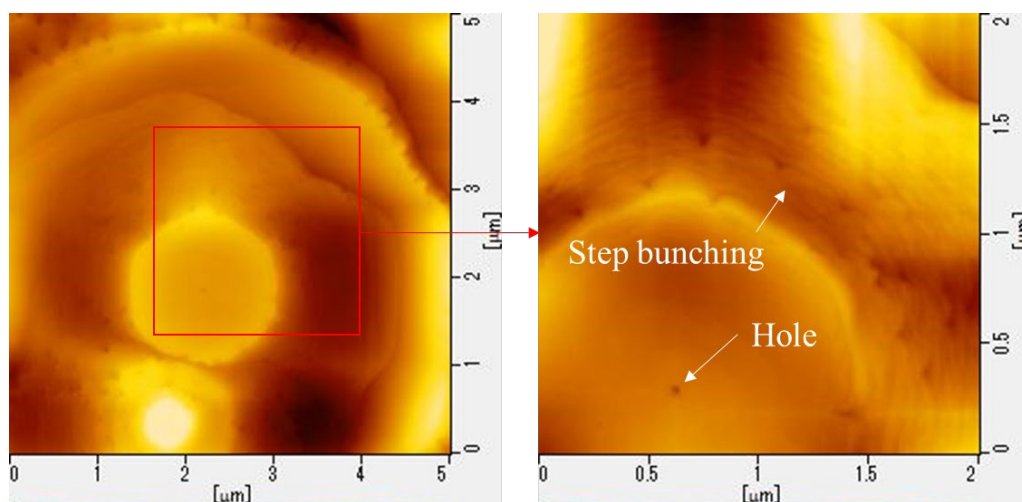


図 3.12 拡張したヒロックの AFM 像

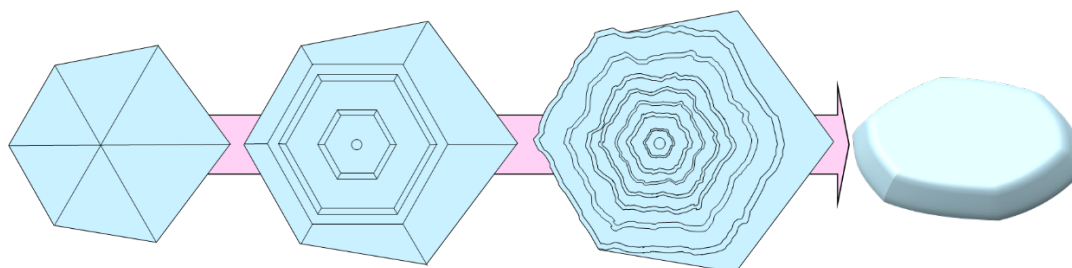


図 3.13 ヒロック形状変化の模式図

次に、このヒロック中心に存在する転位種は何かを突き止めるために断面 STEM 観察を行った。断面加工位置と撮影された断面 STEM 像を図 3.14 に示す。AFM での結果と同様にヒロックを中心にマクロステップが形成されている様子が観察された。またヒロックの中心に近いほどスパイラル成長促進により膜厚が増大している様子も観察された。転位の伝搬に着目すると、UID 層から p 層に切り替わった段階でヒロック中心から外側に向けて転位の屈曲が見られる。これはヒロック拡張のメカニズムで触れたように、Mg ドープにより横方向成長が促進されるためと考えられる。図 3.14(c)、(d)の拡大像より、ヒロック中心にはサファイア基板界面からまっすぐ伸びる太さを持った転位線が存在していることがわかる。 $g \cdot b$ 解析によりこの転位の成分を観察した結果を図 3.15 に示す。二つの螺旋成分を持った平行な転位線が観察され、このように螺旋かつ二本の平行な転位線を示す転位は反転ドメイン¹²、またはナノパイプであることが知られている¹³。この貫通転位がナノパイプかどうかを確認するため、断面 STEM サンプルを途中で切り出して平面 STEM 試料とし、観察した STEM 像を図 3.16 に示す。m 面で構成される直径 56 nm の穴が確認され、この欠陥はナノパイプであることが明らかとなった。

以上より、高温および高ドープ Mg で顕著に見られるヒロックはナノパイプを起点にスパイラル成長して発生するものであることが明らかとなった。GaN 基板上的ホモエピでヒロックが見られなかったのは、基板中にナノパイプが存在しないと考えられる。

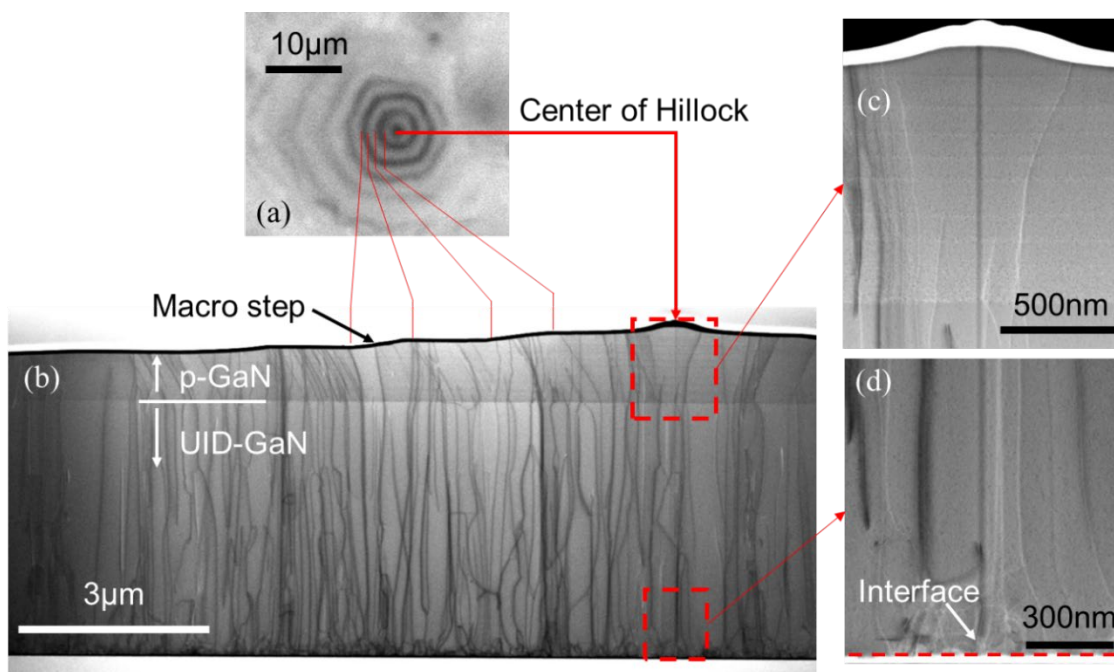


図 3.14 (a)ヒロックの顕微鏡像、(b)断面全体 STEM 像、(c)ヒロック中心 STEM 像拡大、(d)ヒロック基板界面 STEM 像拡大

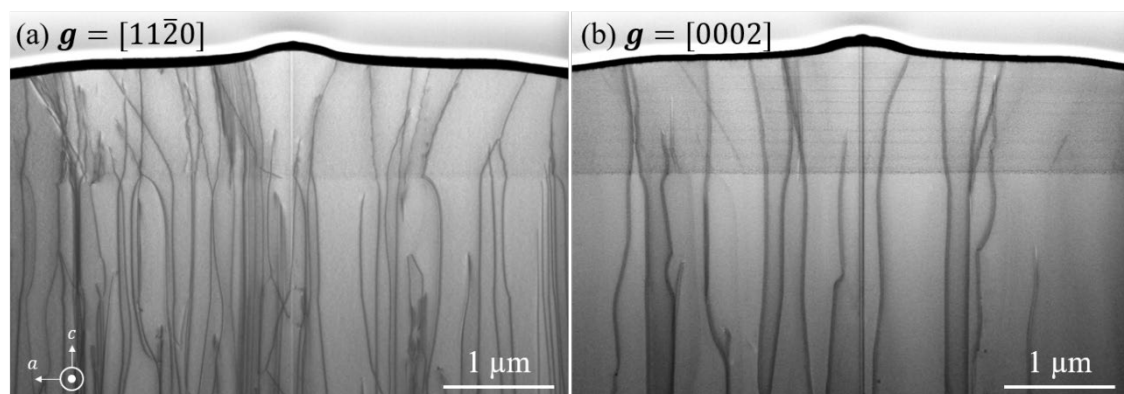


図 3.15 ヒロック中心の転位成分観察(a)回折ベクトル $g=[11-20]$ 刃状成分コントラスト大、(b)回折ベクトル $g=[0002]$ 螺旋成分コントラスト大

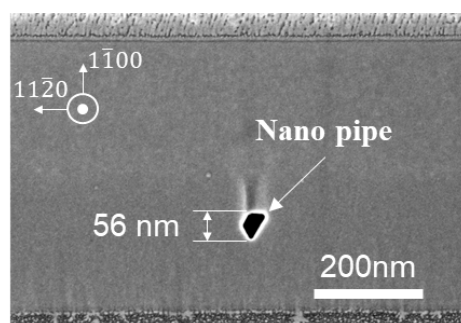


図 3.16 ヒロック中心の平面 STEM 像

3.4 ナノパイプとリークの関係

ナノパイプを中心にヒロックが形成されることがわかったため、ヒロックの出現する条件で pn ダイオードを作製してナノパイプ位置を特定し、ナノパイプの電気特性評価を試みた。成長条件は表 3.2 に示す。成長基板は前節までと同様に 10 mm×14 mm の矩形にカットした n-GaN テンプレートおよび HVPE 製 GaN 基板を用いた pn ダイオード作製後の表面モフォロジを図 3.17 に示す。サファイア基板上においてのみヒロックが高密度 ($2.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$) で観察された。プロセスは浅掘り条件であり、ドライエッチングで 2 μm 程度掘り込んで n^+ GaN 層を露出させた。エッチング後に活性化アニールを行い、図 3.18 に示すようにチップの端部に素子に被せるように Ti/Al/Ti/Au 電極を形成し、p 電極を形成して横型 pn ダイオードとした。横型としたのはサファイア基板が絶縁体のため縦型構造が作製できないことによる。この pn ダイオードに保護膜

は形成していない。作製した pn ダイオードの IV 特性を図 3.19 に示す。逆方向リーク電流を比較すると、サファイア基板上では GaN 基板上の pn ダイオードに比べ 4 桁程度大きなリーク電流を示し、過去の報告に矛盾せず、貫通転位がリーク電流を発生するものと考えられる¹⁴。特性オン抵抗 (dJ/dV) がサファイア基板上で 20 倍高くなるが、これはチップ端から伝導する n-GaN 層が GaN 基板 (t 400 μm) に比べ薄いことに起因する。

表 3.2 ヒロックあり pn ダイオード成長条件

	UID-GaN	p-GaN	p ⁺ GaN
TMG ($\mu\text{mol/min}$)	73.8	73.8	73.8
EtCp ₂ Mg (nmol/min)	-	27.7 (150 cc)	37.0 (200 cc)
Si/Ga ratio	-	-	-
NH ₃ (slm)	7.5	7.5	7.5
V/III ratio	4474	4474	4474
Pressure (hPa)	500	500	500
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	1050	1050	1050
Thickness	1 μm	600 nm	~30 nm

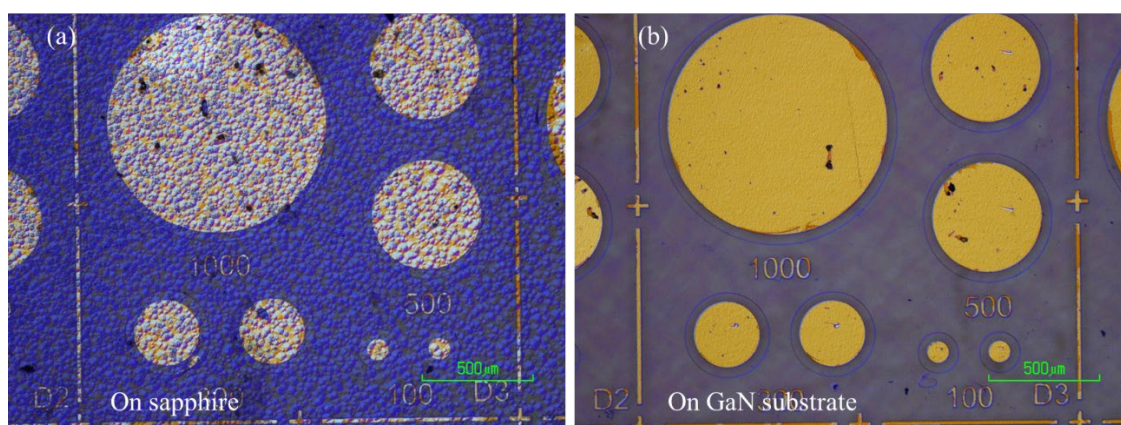


図 3.17 ヒロックの発生する条件で作製した pn ダイオードの表面モフォロジ(a)サファイア基板上、(b)GaN 基板上

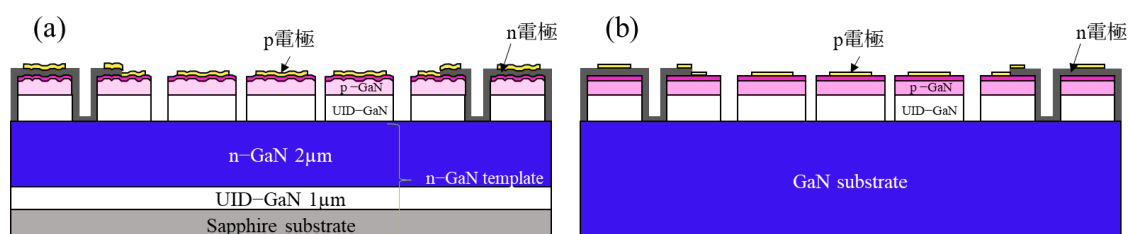


図 3.18 作製した横型 pn ダイオード構造模式図(a)サファイア基板上、(b)GaN 基板上

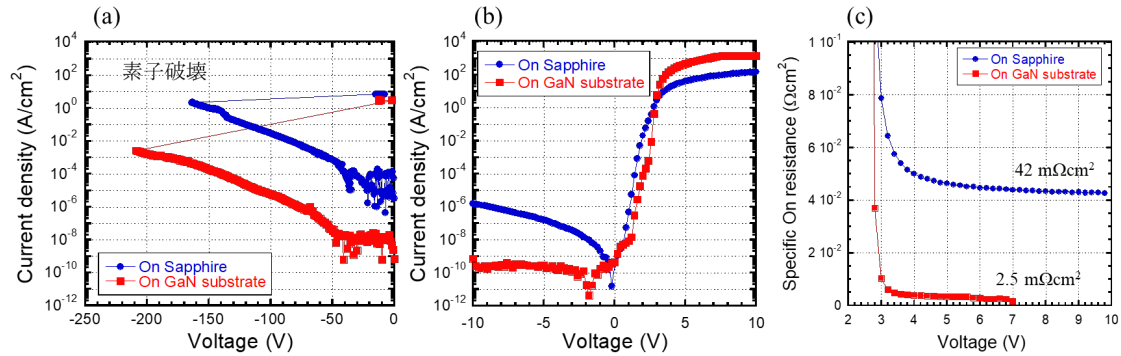


図 3.19 IV 特性

次にエミッション顕微鏡を用いてナノパイプとリークの関係进行调查した。ナノパイプでリークが発生していれば、ヒロック中心に発光点が観察されるはずである。図 3.20 に逆バイアス印加時の直径 $380\text{ }\mu\text{m}$ 素子(電極径 $300\text{ }\mu\text{m}$)のエミッション像を示す。サファイア基板上では約 30 点(密度: $2.6 \times 10^4\text{ cm}^{-2}$)のリークスポットが観察されたのに対し、GaN 基板上では 1 点(密度: $8.8 \times 10^2\text{ cm}^{-2}$)とリークスポット密度の大幅な低下が確認できる。GaN 基板利用によるリークスポット密度の低下は IV 特性でのリーク電流低減と整合する。GaN 基板上 pn ダイオードは-140 V 印加で素子端部も発光しているが、これは素子端部への電界集中によるものである。これより少し印加電圧を上げると素子破壊を起こす。多くのリークスポットが観察されたサファイア基板上においてナノパイプとの関係を確認するため、ヒロックとリークの位置関係を図 3.21 に示すスーパーインポーズ像より調査した。ヒロック中心とリークスポット位置が全く一致しておらず、ナノパイプはリークに寄与していないことが明らかとなった。すなわち、観測されたリークスポットはナノパイプ以外の転位により生じるものと考えられる。この結果は第 1 章で述べたショットキーバリアダイオードでの結果と異なっており、pn 接合ではナノパイプがリークを発生しづらいことを意味する。リークは転位だけでなく、プロセス欠陥によっても引き起こされるが、同時にプロセスした GaN 基板上において同密度のリークスポットが観察されないことから、プロセス欠陥の影響は少ないと考えられる。リークに関係する貫通転位の調査は第 4 章以降にて詳細に議論する。

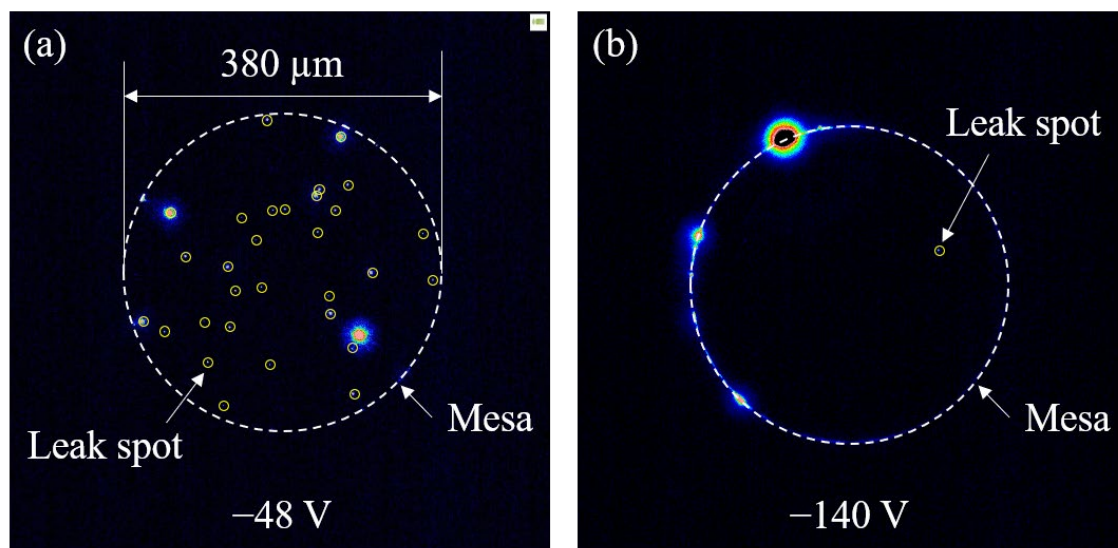


図 3.20 逆バイアス印加時のエミッション像 (a)サファイア基板上、(b)GaN 基板上

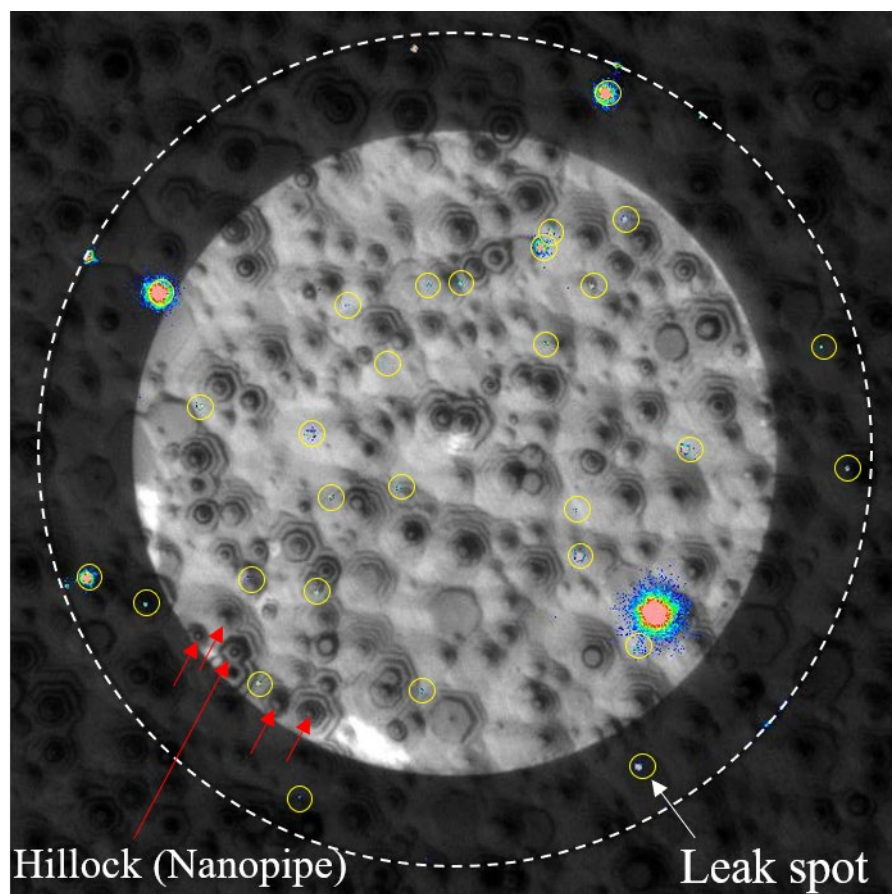


図 3.21 -140V 印加時サファイア基板上 pn ダイオードのスーパーインポーズ像

最後に、なぜナノパイプがリーク源となり得ないのか、STEM-EDS 分析により調査した。まず、EDS の原理を説明する。試料に対して電子線照射すると内核電子が励起され、空準位ができ、その空準位に外殻電子が落ちる(遷移する)ときに特性 X 線が放出される。この特性 X 線は物質固有のエネルギーを示すため、スペクトルを観測することで観察領域に存在する原子を特定することが可能である。EDS はこのように電子線照射により実施するため、電子顕微鏡に X 線検出器を組み込んで行う。そのため、電子顕微鏡の観察可能領域まで電子線照射範囲を絞ることができるためピンポイントの解析が可能となる。

この方法をナノパイプ部分に対して実施した。ナノパイプ内壁部分の p 側、n 側、ナノパイプ外の 3 カ所を測定した結果を図 3.22 に示す。ナノパイプ部分に Si が検出され、ナノパイプ外では検出されていないことがわかる。EDS の検出下限濃度は%オーダーであるため、 10^{20} cm^{-3} 台程度の高密度な Si がナノパイプ壁面に存在することとなる。ゆえに、アンモニアとの反応によって SiN_x を形成してナノパイプ壁面を終端している可能性が高い。絶縁体である SiN_x で終端されることで表面の電気伝導性が失われているものと考えられる。評価した pn ダイオードは Si ドープを行わない(TMSi を流さない)成長条件のため、Si の供給源が石英フローチャネルの分解によるものと考えられる。

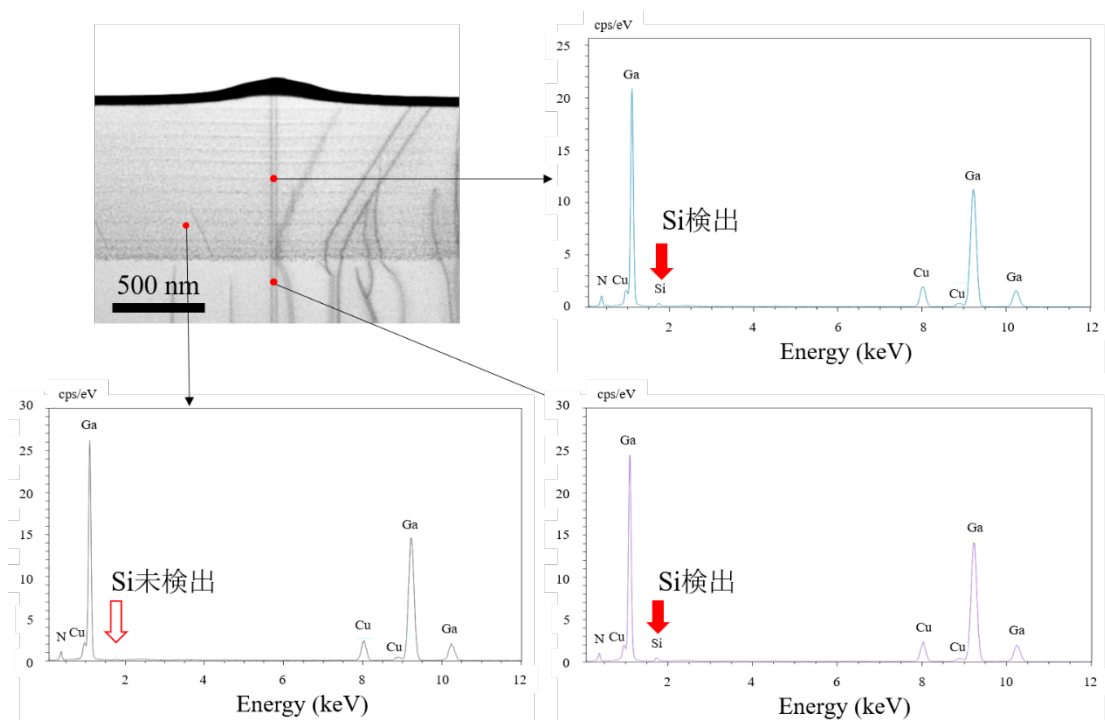


図 3.22 ナノパイプ周りの STEM-EDS 分析結果

3.5 まとめ

本章では貫通転位密度が p 型 GaN 成長に与える影響について調査した。サファイア基板上 GaN テンプレートと GaN 自立基板上に p 層を同時成長することで貫通転位密度を 3 桁と大きな範囲で変化させ、p 型 GaN 中の Mg 活性化率、表面モフォロジおよび電気特性の転位密度依存性を調査した。以下に本章で得られた知見を示す。

- I. SIMS の結果からは転位起因と思われる Mg の後方拡散がサファイア基板上で顕著に確認されたが、ホール測定の結果からは、Mg の活性化率や、ホールドロップ現象に貫通転位密度依存性は見られなかった。ゆえに、GaN 自立基板上においても p 層のホール濃度はサファイア基板上と同じく $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度までしか上げられないと考えられる。
- II. モフォロジに関してはサファイア基板上においてのみ、高 Mg 濃度および高成長温度の条件でヒロックの出現により著しい表面平坦性の劣化が見られた。この起源を調査したところ、ナノパイプを起点としたスパイラル成長の促進が原因であることが判明した。
- III. ヒロックを利用してナノパイプと pn ダイオードのリークとの関係を確認したところ、ナノパイプの寄与は極めて小さく、その他の転位においてリークが発生することが示唆された。
- IV. ナノパイプ壁面の EDS 分析によりナノパイプ部分に Si が見られ、 SiN_x によるパッシベーションにより壁面の伝導性が失われていると考えられる。

以上、ナノパイプでのリークが確認されないことから、GaN デバイスにおいてナノパイプは素子信頼性を低下させる材料として働きづらいと考えられる。ただし、予期せぬ平坦性喪失はデバイス設計に悪影響を及ぼしかねない。また、本章では On Sapphire でのナノパイプであり、素子の耐圧も低く、高電界での挙動は観察できていない。そのため、高耐圧 GaN 自立基板上縦型 pn ダイオードにおいて、ナノパイプに高電界を印加した際にリーク源となり得るかについて別途調査を要する。

参考文献

- ¹ X. A. Cao, H. Lu, S. F. LeBoeuf, C. Cowen, S. D. Arthur, and W. Wang, Appl. Phys. Lett., **87** (2005) 053503.
- ² N. Kuroda, C. Sasaoka, A. Kimura, A. Usui and Y. Mochizuki, J. Cryst. Growth, **189/190** (1998) 551.
- ³ D. Cherns, Y. Q. Wang, R. Liu and F. A. Ponce, Appl. Phys. Lett., **81** (2002) 4541.
- ⁴ B. Monemar, P. P. Paskov, G. Pozina, C. Hemmingsson, J. P. Bergman, T. Kawashima, H. Amano, I. Akasaki, T. Paskova, S. Figge, D. Hommel, and A. Usui, Phys. Rev. Lett., **102** (2009) 235501.
- ⁵ P. Vennéguès, M. Benaissa, S. Dalmaso, M. Leroux, E. Feltin, P. De Mierry, B. Beaumont, B. Damilano, N. Grandjean, and P. Gilbart, Mater. Sci. Eng, **B93** (2002) 224.
- ⁶ H. Fujikura and T. Konno, Appl. Phys. Lett., **113** (2018) 152101.
- ⁷ I. Bryan, Z. Bryan, S. Mita, A. Rice, J. Tweedie, R. Collazo, and Z. Sitar, J. Cryst. Growth, **438** (2016) 81.
- ⁸ C. H. Seager, A. F. Wright, J. Yu, and W. Götz, J. Appl. Phys., **92** (2002) 6553.
- ⁹ D. Meister, M. Böhm, M. Topf, W. Kriegseis, W. Burkhardt, I. Dirnstorfer, S. Rösel, B. Farangis, B. K. Meyer, A. Hoffmann, H. Siegle, C. Thomsen, J. Christen, and F. Bertram, J. Appl. Phys., **88** (2000) 1811.
- ¹⁰ E. R. Glaser, T. A. Kennedy, J. A. Freitas Jr, B. V. Shanabrook, A. E. Wickenden, D. D. Koleske, R. L. Henry and H. Obloh, Physica B, **273-274** (1999) 58.
- ¹¹ B. Heying, E. J. Tarsa, C. R. Elsass, P. Fini, S. P. DenBaars and J. S. Speck, Appl. Phys. Lett., **85**, (1999) 6470.
- ¹² J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, Q. S. Paduano, and D. W. Weyburne, Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 2811
- ¹³ O. Contreras, F. Ruiz-Zepeda, M. Avalos-Borja, A. Dadgar, and A. Krost, J. Cryst. Growth, **455** (2016) 43.
- ¹⁴ P. Kozodoy, J. P. Ibbetson, H. Marchand, P. T. Fini, S. Keller, J. S. Speck, S. P. DenBaars and U. K. Mishra, Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 975.

第4章 縦型 pn ダイオードにおいてリーク源となる転位の同定

4.1 はじめに

第 3 章においてエミッション顕微鏡観察によって逆バイアス印加時にリークスポットが観察され、転位密度を反映して自立基板上ではリークスポットの低減が確認できた。サファイア基板上においてナノパイプによるヒロックとリークスポットは一致せず、別の転位がリークに関係する可能性が示されたが、耐圧構造のない素子のため高電界印加時のナノパイプの電気特性は観察できていない。そこで本章では、より高耐圧の GaN 自立基板上縦型 pn ダイオードを用いて高電界印加時の貫通転位とリークの関係进行调查する。エミッション顕微鏡観察から、CL およびエッチピットによる貫通転位との位置相関、TEM/STEM 分析による転位種判別まで一貫した評価を行うことで貫通転位種と電気特性の一対一の対応の取得を狙った。本章において用いた GaN 自立基板製法は液相成長法である。

4.2 縦型 pn ダイオードの諸特性

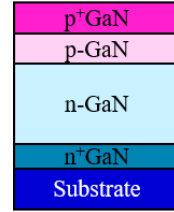
第 3 章で作製した pn ダイオードが低耐圧であった原因は、以下のように考察できる。

- ① ドリフト層が UID-GaN かつ膜厚が $1\ \mu\text{m}$ と薄いため、逆バイアスの印加でただちにパンチスルーし、メサ端部への電界集中が発生。
- ② 保護膜がないため $-150\ \text{V}$ 程度で空気放電し破壊。

そこで本章ではドリフト層を低 Si ドープの n-GaN 厚膜としてパンチスルーを抑制、ポリイミド保護膜を形成して空気放電を抑制した縦型 pn ダイオードを測定に用いた。成長条件を表 4.1 に示す。第 3 章と同じく、成長には $10\ \text{mm} \times 14\ \text{mm}$ に分割した矩形 GaN 自立基板を用いた。n⁺GaN 層 (Si 濃度: $10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ 狙い) を $360\ \text{nm}$ 、ドリフト層 (Si 濃度: $3 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$) を $5.5\ \mu\text{m}$ 、p-GaN (Mg 濃度: $3.5 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$) を $600\ \text{nm}$ 、p⁺GaN コンタクト層を約 $30\ \text{nm}$ を MOVPE7 号機により GaN 自立基板上に成膜した。用いた GaN 自立基板の作製手法は第 3 章の HVPE 法と異なり、液相成長法である。基板の貫通転位密度はメーカ測定値として $5 \times 10^6\ \text{cm}^{-2}$ である。基板詳細は Appendix A.2 に掲載する。

表 4.1 縦型 pn ダイオード成長条件と層構造模式図

	n ⁺ GaN	n-GaN	p-GaN	p ⁺ GaN
TMG (μmol/min)	73.8	73.8	73.8	73.8
EtCp ₂ Mg (nmol/min)	-	-	9.2 (50 cc)	37.0 (200 cc)
Si/Ga ratio	1.4E-4	6.8E-7	-	-
NH ₃ (slm)	7.4	7.45	7.5	7.5
V/III ratio	4414	4444	4474	4474
Pressure (hPa)	500	500	500	500
Temperature (°C)	1030	1030	1030	1030
Thickness	360 nm	5.5 μm	600 nm	~30 nm



成膜後は ICP ドライエッチングにより 1 μm 掘り込んでメサを形成し、メサ上部に p 電極を製作、その後 5 μm のポリイミド保護膜を形成し、最後に裏面 Al 電極をスパッタでチップ外縁部に成膜した。作製した縦型 pn ダイオードの IV 特性を図 4.1 に示す。本構造によってオン抵抗を 0.5 mΩcm² と低く保ちながら、耐圧は -630 V まで向上させることに成功した。しかしながら、第 2 章で述べたように依然として素子端部で放電破壊する構造となっている。ドリフト層の実効キャリア濃度は CV 測定により確認したところ、 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ に制御されていることが確認された(図 4.2)。また同条件 n-GaN の SIMS 分析により Si ドーピング量が $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度であることを確認している。n 値は最小で 2.3 と高くなっており、順方向のリーク電流が発生していることがわかる。また、逆方向リーク電流も他グループ(Avoggy¹、Cornell²)の報告している縦型 pn ダイオードに比べ 3~6 桁ほど高い。このリーク電流の原因をエミッション顕微鏡により観察した。エミッション像を図 4.3 に示す。順バイアス 2.5 V 印加で高密度のドット状発光(密度: $8.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$)が観察される。また、逆バイアス印加時も -550 V で同様にドット状のリークスポット(密度: $4.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$)が観察された。この順逆両方で見られるリークスポットが大きな n 値およびリーク電流の原因と考えられる。順方向および逆方向のリークスポットを重ね合わせたものを図 4.4 に示す。ほぼリークスポット位置が一致せず、順方向と逆方向でリークを引き起こす起源が異なることを示している。

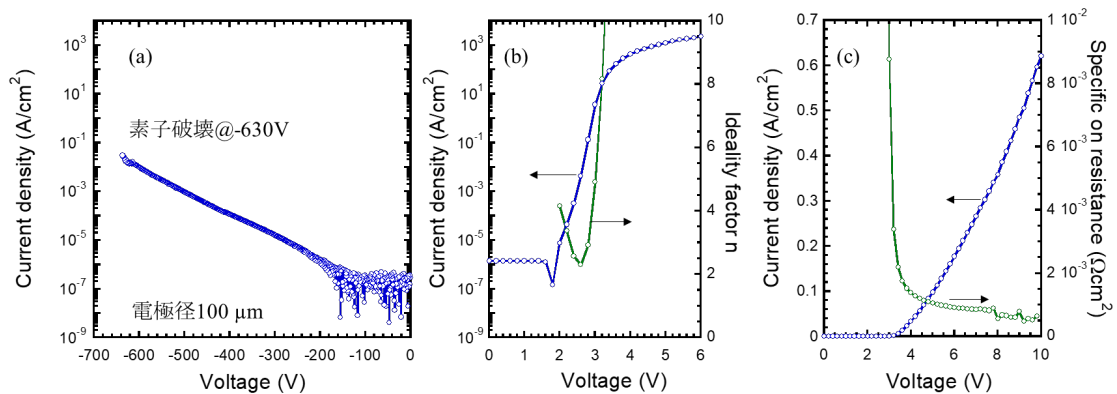


図 4.1 (a)逆方向 IV 特性、(b)順方向 IV 特性と n 値、(c)順方向 IV 特性と特性オン抵抗

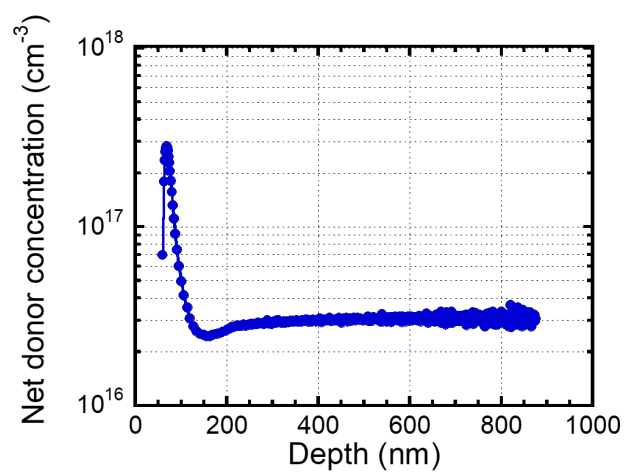


図 4.2 CV 測定によるドリフト層内の実効ドナー濃度

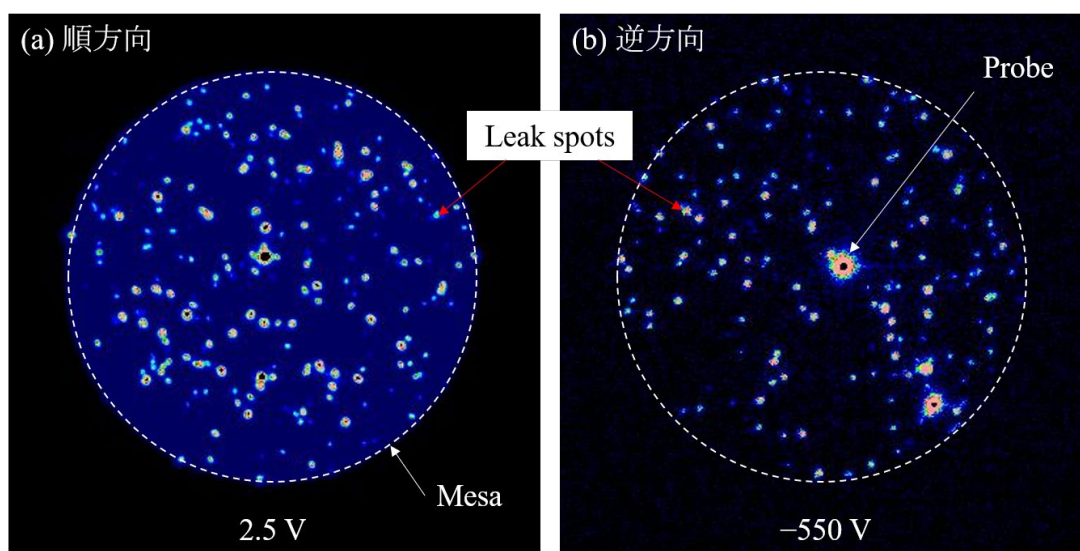


図 4.3 エミッション顕微鏡像(a)順方向、(b)逆方向

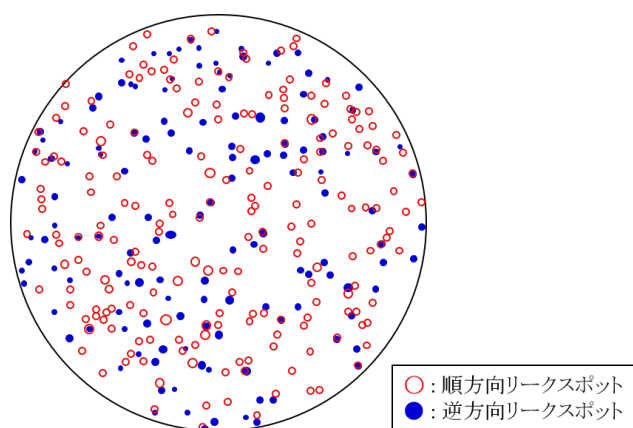


図 4.4 順方向と逆方向リーク位置重ね合わせ

4.3 リークスポットと貫通転位の関係

エミッション顕微鏡で観察されたリークスポットが貫通転位起因であるかについて CL および エッチピット法により観察を行った。ポリイミドを Sulfuric acid Peroxide Mixture (SPM) 洗浄 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:4$, 120°C , 15 分) で除去後、電極を王水に 5 分ほど浸して剥離した。電極残渣がドライエッチングを阻害するため、スクラブ洗浄 (ベルクリン+純水) で除去したのち ICP エッチングで全体的に 700 nm 程度削り、p-GaN 層を除去した。p-GaN 層除去後の CL 像とエミッション像の対応関係を図 4.5 に示す。順方向、逆方向のリークスポットが CL で観察される暗点と一致していることがわかる。ゆえに、これらリークスポットは貫通転位起因であることが明らかとなった。観察された CL 暗点密度は $1.26 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ と基板転位密度の 2 倍程度に増加しており、エピ成長で転位が増加したものと考えられる。

第 2 章で述べたように、エッチピット形状と転位種の関係は議論の余地があるが、少なくともエッチピット形状は転位種を反映して変化している。そこで、エッチピット法を用いて転位種とリークの関係进行调查した。形成したエッチピットは、後続する TEM 評価において加工評価位置の目印も兼ねる。まず、エッチピットの条件を出すため、プロセスを施していない成長後の基板をドライエッチングにより p-GaN を除去した。470°C に熱したホットプレートに KOH 顆粒の入った Ni るつぼを置き、熔融 KOH を作製した。その熔融 KOH にサンプル 3 分間浸してエッチピットを形成した。開いたエッチピットの SEM 像を図 4.6 に示す。3 つの異なる直径、壁面角度のエッチピットが開いていることがわかる。画像を二値化し 920 個のエッチピットをサイズでソートし図 4.7 に示すヒストグラムを作製した。見た目と同じく、3 つの区分が明瞭に確認された。相対的に直径の小さいピットから小ピット、中ピット、大ピットと呼ぶこととする。それぞれのエッチピット密度は小ピット: $6.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 、中ピット: $8.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 、大ピット: $3.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であり、合計すると $7.7 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ となり、CL 暗点密度よりも少ない。これは熔融 KOH 温度が不十分であったためにエッチピットを形成できていない貫通転位が存在することを意味する。

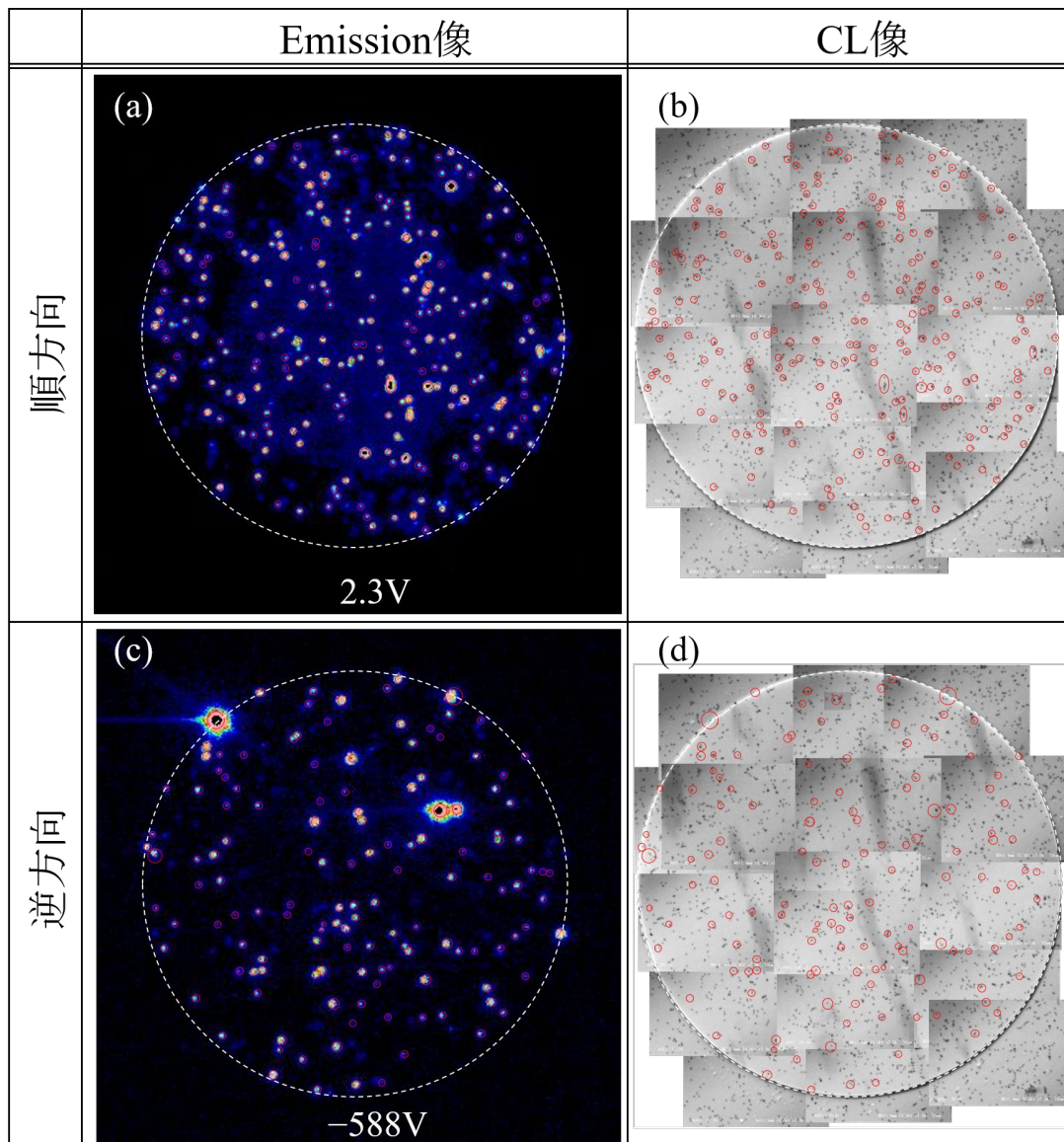


図 4.5 エミッション像と CL 像の比較 (図中赤丸はリークスポットを表す。)

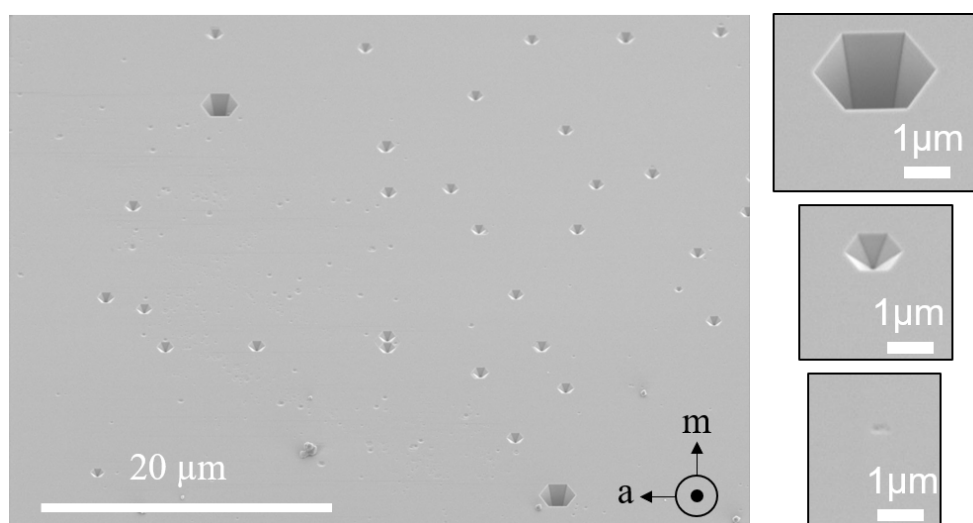


図 4.6 エッチピット形成後の鳥瞰 SEM 像

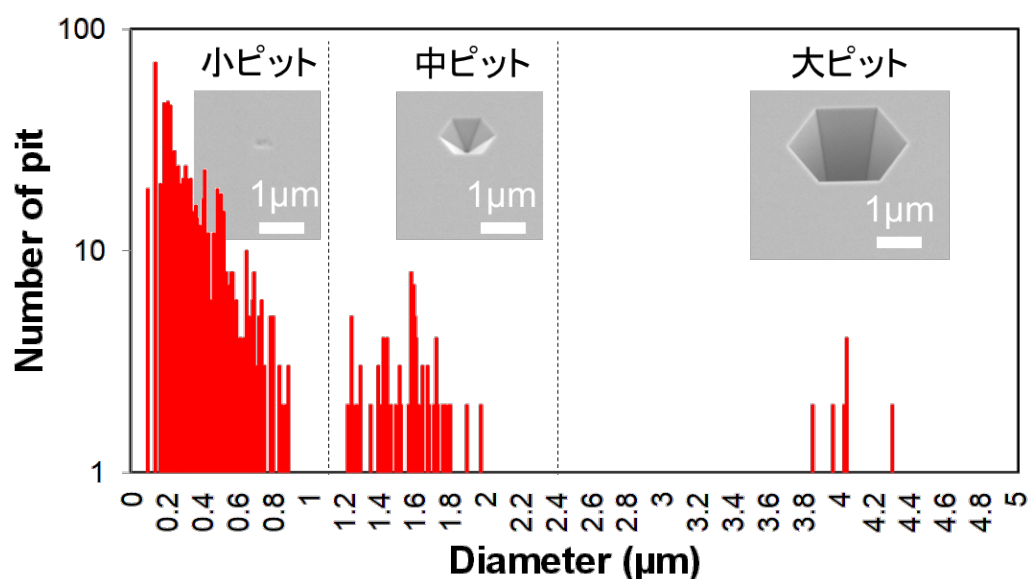


図 4.7 エッチピット直径のヒストグラム

条件出しと同じ KOH エッチング条件を p-GaN 除去後に CL 観察したメサ付き基板に適用し、エッチピット形状とリークスポットの関係を観察した。エッチピット形成後の OM 像と順方向リークスポットの比較結果を図 4.8、逆方向リークスポットとの比較を図 4.9 に示す。KOH エッチングによりメサ端面からもエッチングが進行するため、エッチング後は a 面に由来する半極性面で構成された六角形状となる。形成されたエッチピット密度は CL 暗点より少なく、前述のようにエッチピットを形成できていない貫通転位が存在している。また、小ピットを素子全面に一様に形成できておらず、小ピット密度も低下している。これは、エッチング時に素子端部から積

極的にエッチングされることで GaN 由来の N_2 ガスを生じ、素子近傍で対流が発生したためと考えられる。ホットプレートによる加熱では、熱源とるつぼの接触面積が小さく溶融 KOH の液温が変動しやすいため、この対流により液温が低下し、素子上部にエッチングむらが発生したと考えられる。

図 4.8、図 4.9 より、リークスポットとエッチピット形状との一致率を確認すると、順方向は大ピットおよび中ピットとほぼ一致していないことがわかる。小ピットを素子全面に開けられていないため、小ピットと一致しているか確認ができないが、CL 観察の暗点とは一致しているため、中ピットおよび大ピットを形成する転位以外がリークに関係していると考えられる。それに対し、逆バイアス印加時のリークスポットは、ほぼ全ての中ピットと一致しており、逆方向リーク電流は中ピットを形成する転位により発生していることが明らかとなった。また、大ピットは順方向、逆方向どちらのリークスポットとも一致しておらず、リークを生じない転位であるといえる。このエッチピットとの対応付けにより、順方向と逆方向リークで別の転位種が関係することが明らかとなった。観察されたエッチピット形状は Weyher らが報告しているエッチピット形状に酷似しており³、大ピット:螺旋転位、中ピット:混合転位、小ピット、刃状転位であると予想される。次節にて TEM により転位種を同定する。

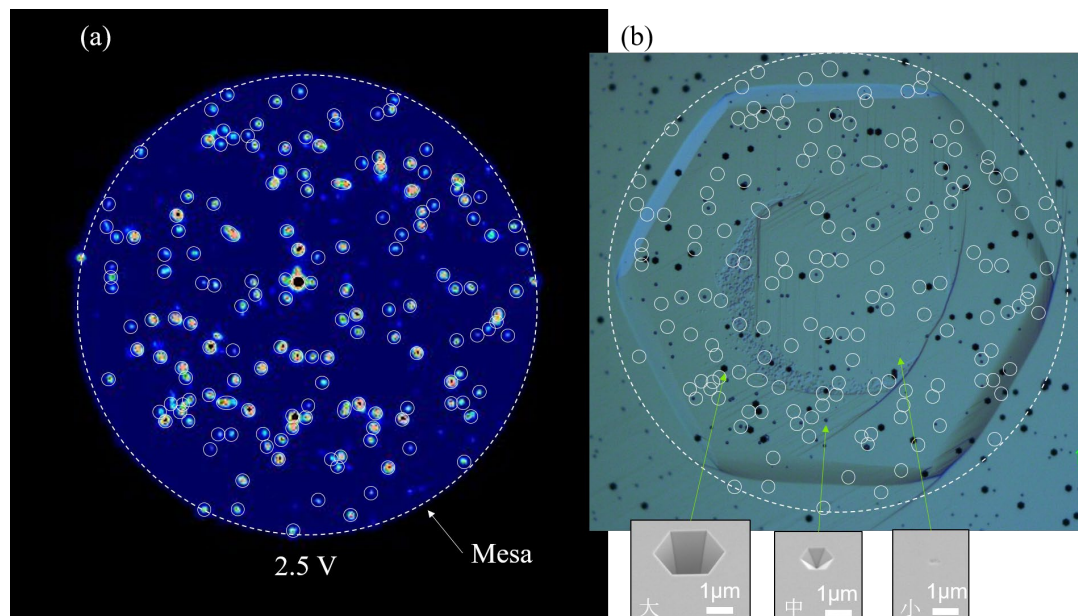


図 4.8 順方向エミッション像とエッチピットの比較

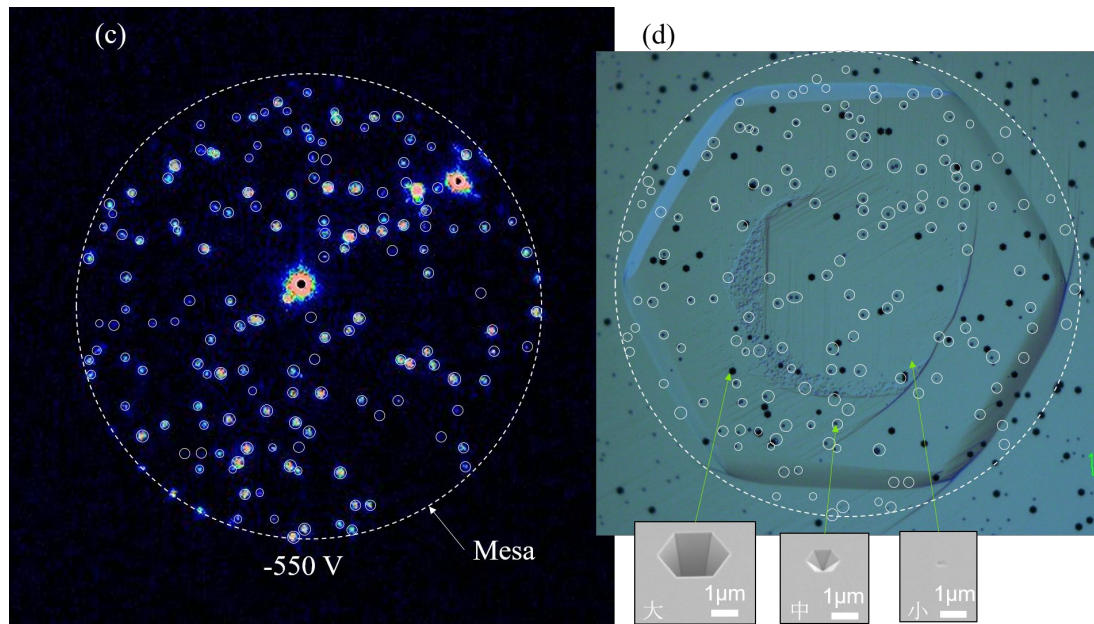


図 4.9 逆方向エミッション像とエッチピットの比較

4.4 転位種の特定

エッチピット後の光学顕微鏡像で観察された大・中・小ピットを形成する転位を断面 STEM 観察における $g \cdot b$ 解析により同定する。図 4.10 に観察位置を示す。大ピット、小ピットは一つずつ、中ピットは 2 つ観察した。それぞれの回折条件における断面 STEM 明視野像を図 4.11 に示す。大ピット直下には柱状の空洞が見られ、空洞が閉じた先に蛇行する転位線が観察された。転位線は $g = 11\bar{2}0$ でコントラスト消失、 $g = 0002$ で転位線が現れるため螺旋転位と同定された。中ピットおよび小ピットに関してはどちらの回折条件でも転位線が現れており、両者とも混合転位と同定された。第 2 章 2.4.2 節で述べたようにエッチピットは転位のバーガースベクトルの大きさを反映して形状が変化すると考えられるため、小ピット・中ピットは異なるバーガースベクトルを持つ混合転位に形成され则认为られる。GaN において $b = c + a$ および $b = c + 3a$ の混合転位が報告されており⁴、バーガースベクトルの異なる混合転位は存在し得る。また、リークスポットとの対応で中ピットがリークスポットと一致したことから、特定の混合転位がリークに寄与すると考えられる。

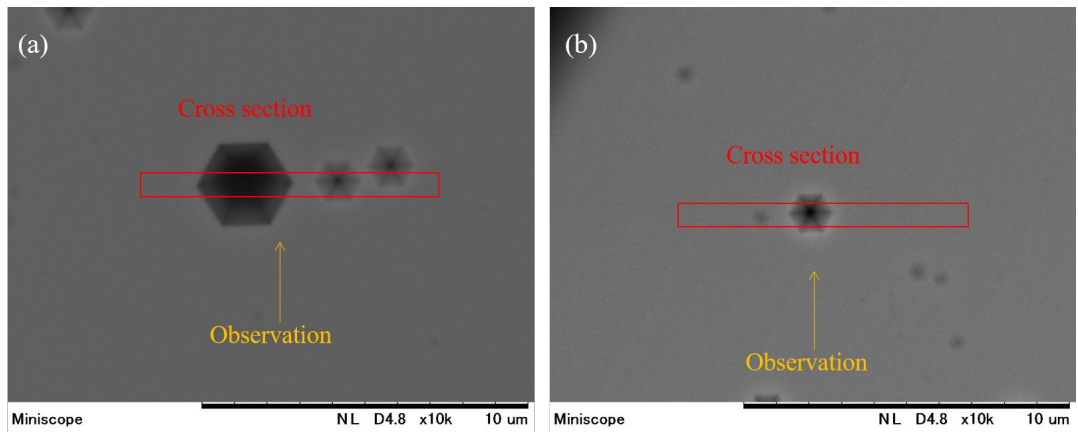


図 4.10 断面 STEM 観察位置 (a)大ピットと中ピット、(b)中ピットと小ピット

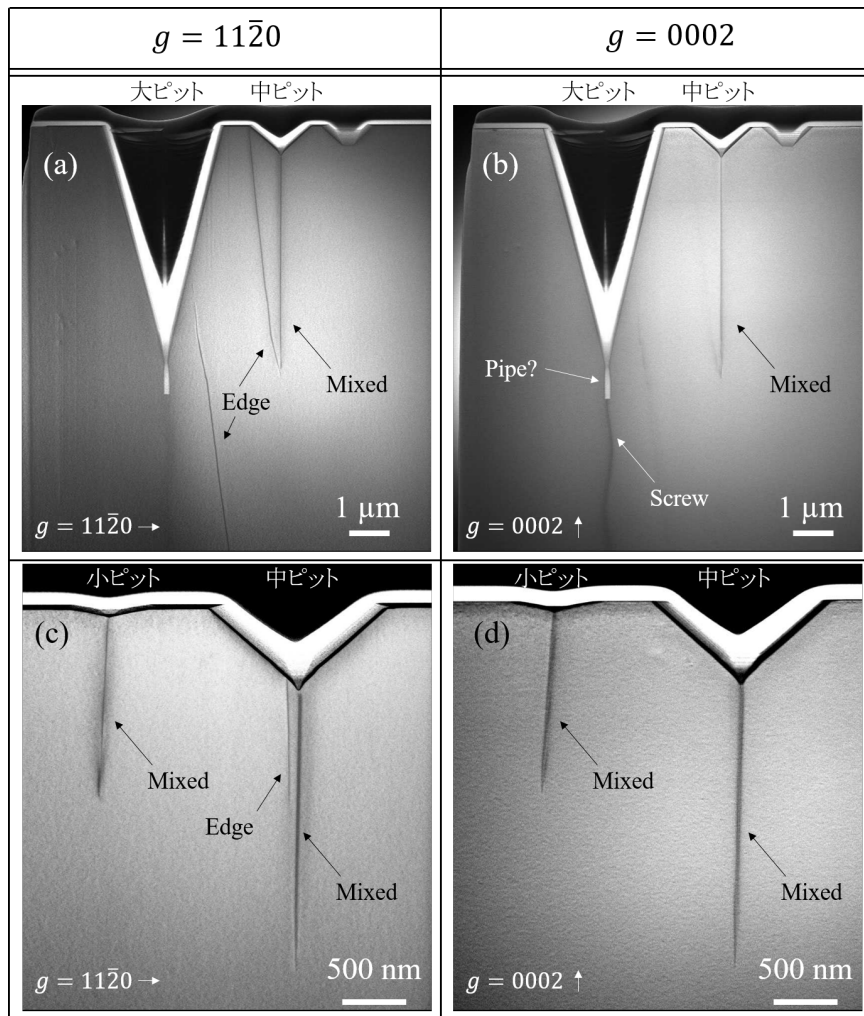


図 4.11 大ピットおよび中ピットの断面 STEM $g \cdot b$ 解析結果(a) $g = 11\bar{2}0$ 、(b) $g = 0002$ 、中ピットおよび小ピットの断面 STEM $g \cdot b$ 解析結果(c) $g = 11\bar{2}0$ 、(d) $g = 0002$

リークを引き起こす混合転位のバーガースベクトルを特定するため、リークスポットと一致したエッチピット下の転位を LACBED 法により解析した。第 2 章 2.4.5 節で述べたように転位線とラウエ反射線との交点に現れる節の数 n がバーガースベクトル \mathbf{b}_{uvtw} と回折ベクトル \mathbf{g}_{hkil} の内積を満たす ($\mathbf{b}_{uvtw} \cdot \mathbf{g}_{hkil} = n$)。異なる回折ベクトル \mathbf{g} により生じたラウエ反射線と転位線の交点を三カ所観察することで、四元連立方程式を立式し解くことができる。立式に用いた異なる \mathbf{g} の LACBED 像を図 4.12 に示す。図中 D は転位線を示し、L はラウエ反射線を示す。この LACBED 像より(4-1)式が立式された。連立方程式を解くと、 $\mathbf{b} = [0001]$ を持つ純螺旋転位と特定された。この結果は $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ 解析結果の混合転位と食い違っていることがわかる。原因として、複数の転位が近接して存在する複合的な転位の存在を考えた。LACBED 法は転位全体の歪場を観察することになるため、例えば、刃状成分が同じかつ反対向きの混合転位が STEM では観察できないほど近距離に二本存在した場合、全体としては螺旋転位として観察される。この場合も $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ 解析では刃状成分の余剰面を反映して回折がおきるため、混合転位として観察されることが考えられる。複合転位かどうかは転位芯を鮮明に捉えることのできるウィークビーム(W. B.)法により確認した。W. B.法により撮像した TEM 暗視野像を図 4.13 に示す。観察された転位線は一本のみであり複合転位ではないことが明らかとなった。また、W. B.条件による $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ 解析の結果は図 4.11 の STEM 観察と同じく混合転位であった。すなわち、1 本の転位に対し、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ 解析と LACBED 法で異なる判定結果が示されたこととなる。この現象はこれまで報告例がなく、未知の転位構造または不純物凝集による誤判定が可能性として考えられる。 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ 解析において、 $\mathbf{g} = 11\bar{2}0$ 条件で螺旋転位の転位線が消失するのは、螺旋転位の場合、 c 軸に対して平行な格子面間隔が螺旋転位の有無で変化しないことを前提としている。しかしながら、不純物の転位周り(芯)への激しい凝集により転位周りの格子間隔が若干変化し、 $\mathbf{g} = 11\bar{2}0$ においても残留コントラストを生じる可能性がある。実際、この中ピットを形成する貫通転位への Mg 凝集が 3 次元アトムプローブ観察より明らかとなっている。不純物凝集の影響は第 7 章で詳しく述べる。

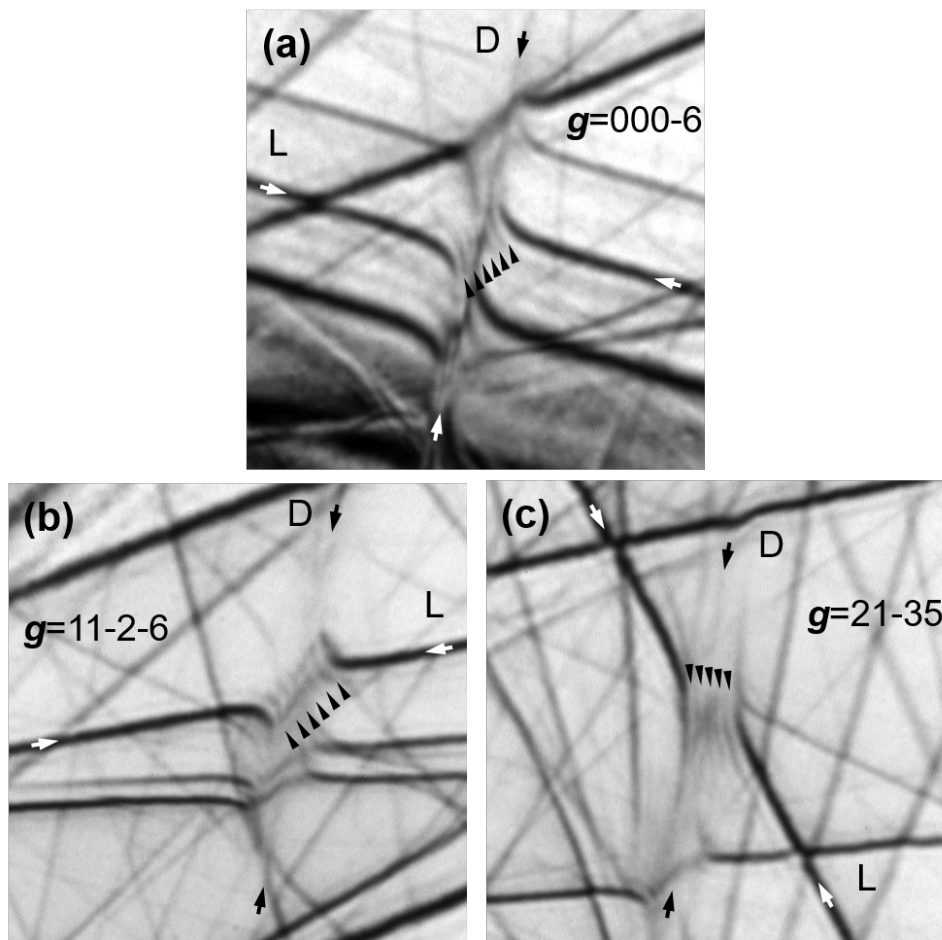


図 4.12 リークスポットと一致するエッチピットを形成する転位の LACBED 像 (a) $g = 000\bar{6}$ 、(b) $g = 11\bar{2}\bar{6}$ 、(c) $g = 21\bar{3}5$ 。D は転位線、L はラウエ反射線を表す。

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -6 \\ 1 & 1 & -2 & -6 \\ 2 & 1 & -3 & 5 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ t \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -6 \\ -6 \\ 5 \\ 0 \end{pmatrix} \quad 4-1$$

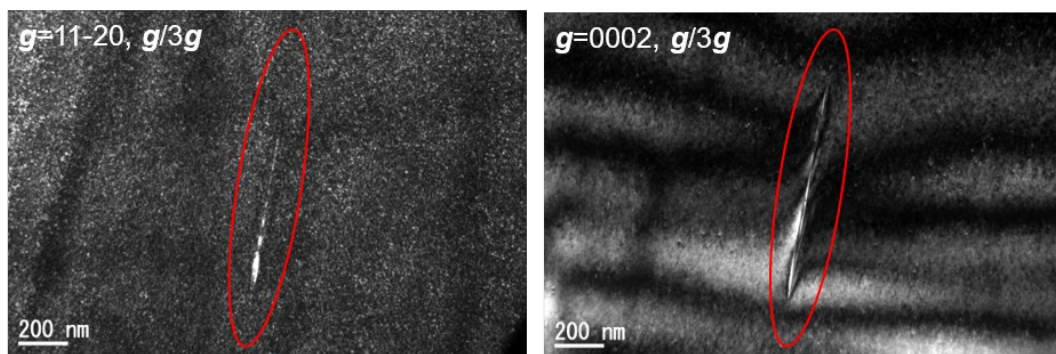


図 4.13 ウィークビーム法 $g \cdot b$ 解析結果

以上より、本研究では $g \cdot b$ 解析結果を誤判定とし、転位全体としての歪場を観察可能な LACBED 法の結果、リークスポットと一致する中ピット下には、 $b = [0001]$ を持つ純螺旋転位が存在していると考ええる。すなわち、pn 接合ダイオードにおいてもショットキーバリアダイオードと同じく、螺旋転位がリーク電流発生に関係することが明らかとなった。しかしながら、大ピットの転位種判定結果も螺旋転位であるが、大ピットはリークスポットと一切一致していない。この違いを確かめるため、別の大ピット（液相成長基板上、ホモエピ層厚さ 10 μm ）を SEM および TEM により観察した。FIB 加工後の SEM 像を図 4.14(a)に示す。大ピットの下部にまっすぐ伸びる空洞が観察されていることがわかる。さらに別の大ピットを TEM 観察した結果が図 4.14(b)、(c)であり、大ピット下に平行な転位線が観察された。第 3 章と同じく空洞かつ平行な転位線を示すため、大ピットはナノパイプに形成されたエッチピットであると考えられる。最初に観察した大ピット（図 4.11）は柱状の空洞の下に螺旋転位が見られていたため、螺旋転位からナノパイプへの変換が発生したと考えられる。螺旋転位からナノパイプへの変換は Lazerらによって報告されており、GaN では螺旋→ナノパイプ変換は起こり得るものと考えられる⁵。この螺旋転位→ナノパイプ変換に関しては、HVPE 基板上エピ層でも同様に観察されており、第 5 章で詳しく議論している。

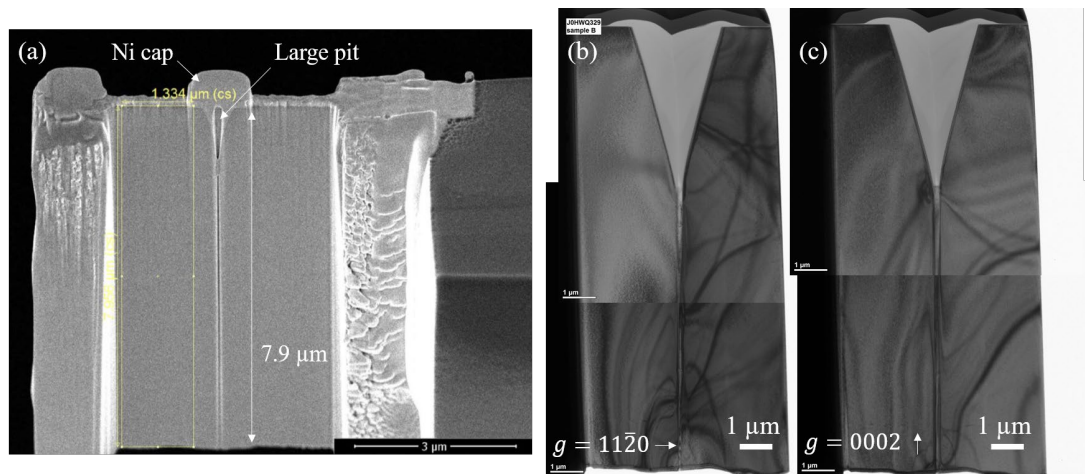


図 4.14 大ピット追加観察 (a)FIB 加工後の SEM 像、大ピット STEM 像 (b) $g = 11\bar{2}0$
(c) $g = 0002$ 条件

4.5 まとめ

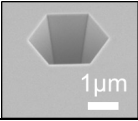
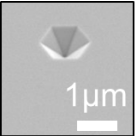
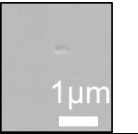
本章では、転位密度 $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ の液相成長基板上に 500 hPa で成長した耐圧-630 V の縦型 pn ダイオードを作製し、エミッション顕微鏡観察、CL 観察、エッチピット法、TEM/STEM 分析を組み合わせることで、高電界印加においてリークを発生させる貫通転位の特定を試みた。以下に本章で得た知見を示す。

- I. 破壊電圧近傍の逆バイアスを印加すると、密度 $4.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ のリークスポットが観察され、発光点は CL 暗点と一致し転位起因であることが示された。
- II. エッチピットでは大中小の 3 水準のエッチピットが観察され、そのうちほぼ全ての中ピットと逆方向リーク箇所が一致した。
- III. TEM/STEM $g \cdot b$ 解析による転位種判別結果は、大ピット = ナノパイプ (螺旋転位から変換された)、中ピット = 混合転位、小ピット = 混合転位であった。
- IV. 中ピットを形成する転位を LACBED 法で観察すると $b = [0001]$ を持つ純螺旋転位と特定された。

本研究では、二つの方法で転位判別結果が異なる原因を $g \cdot b$ 解析の誤判定と考察した。なぜならば、 $g \cdot b$ 解析では不純物偏析または特殊な転位構造を反映して、刃状成分が消える二波励起条件下でも残留コントラストを生じた可能性があるが、LACBED 法では転位周りの歪場を総合して捉えることができるため、 $g \cdot b$ 解析のような誤判定につながりにくいのである。ゆえに、逆方向リークを発生し、エッチピットにおいて中ピットを形成する転位は純螺旋転位と結論付ける。本章で得られたエッチピット形状と転位種のまとめを表 4.2 にまとめる。

本章の結果は $g \cdot b$ 解析による転位種判別に注意を要することを示すものである。特に混合転位と判別される転位は刃状成分の残留コントラストの可能性があるため、転位種の確証を得るためには $g \cdot b$ 解析のみでなく、他の方法により二重の確認が必要と考える。また、今回得られたエッチピット形状と転位種の関係は Weyher らの報告と異なっており、GaN においてエッチピットの水準のみから転位種を推定することは誤判定に繋がることを意味する。大きさのみでなく、壁面角度による分類や、エッチング対象のドーピング濃度依存性を詳細に解析することで GaN におけるエッチピット法の精度を高めることは可能だが、現時点で確実な議論をするためには TEM によるキャリブレーションを伴う必要がある。本論文第 6 章において 10^{16} cm^{-3} 台のドーピング濃度におけるエッチピットの水準・壁面角度・転位種をまとめている。

表 4.2 エッチピットと転位種まとめ

エッチピット形状	エミッションとの一致	転位種	
		$g \cdot b$ 解析	LACBED
大 	一致しない	ナノパイプ	
中 	一致	混合転位 (誤判定)	螺旋転位
小 	一致しない	混合転位	

参考文献

- ¹ I. C. Kizilyalli, A. P. Edwards, O. Aktas, T. Prunty, and D. Bour, IEEE Trans. Electron Devices, **62** (2015) 414.
- ² 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** (2016) 161.
- ³ J. L. Weyher, S. Lazar, L. Macht, Z. Liliental-Weber, R. J. Molnar, S. Müller, V. G. M. Sivel, G. Nowak, and I. Grzegory, J. Cryst. Growth, **305** (2007) 384.
- ⁴ Y. Yao, Y. Ishikawa, Y. Sugawara, D. Yokoe, M. Sudo, N. Okada, and K. Tadatomo, Superlattices Microstruct., **99** (2016) 83.
- ⁵ S. Lazar, J. L. Weyher, L. Macht, F. D. Tichelaar, and H. W. Zandbergen, Eur. Phys. J. Appl. Phys., **27** (2004) 275.

第5章 縦型 pn ダイオードにおけるリーク電流の低減方法

5.1 はじめに

第 4 章では、液相成長基板上縦型 pn ダイオードにおいて中ピットを形成する純螺旋転位がリークを発生させることが明らかとなった。ホモエピタキシャル成長において、自立基板に含まれる貫通転位はそのままエピタキシャル成長層(エピ層)へと伝搬し、ハーフループを形成しない限りエピ層表面まで貫通する。そのため、縦型デバイスの歩留まりは自立基板に含まれる螺旋転位密度に依存すると考えられる。しかしながら、別の MOVPE 炉で同じ製法(HVPE、液相成長)の GaN 自立基板上に成膜した pn ダイオードを評価したところ、図 5.1 に示すように縦型 pn ダイオードの逆方向リーク電流に顕著な差が観察された。同メーカーの同製法基板を用いているため、基板に含まれる転位種の割合いはほぼ同じと考えられる。すなわち、この電気特性の差は各炉の成長条件の違いによってもたらされると推測される。この現象は、GaN 自立基板上ホモエピ成長条件の如何によってはリーク源を新たに生み出す、または、本来リークを発生する要因を不活性化していることを意味しており、SiC や Si に比べ貫通転位密度の多い GaN 系パワーデバイスにおいて歩留まりを向上させる活路となり得る。そこで、本章ではこの現象がいかんして発生するか、貫通転位との関係に着目し調査した。調査手法に多光子励起顕微鏡を導入し、エピ層中での転位伝搬の成長条件依存性にまで踏み込んで議論する。明らかとなったメカニズムを利用し、さらなるリーク電流の低減と歩留まり改善を目指す。

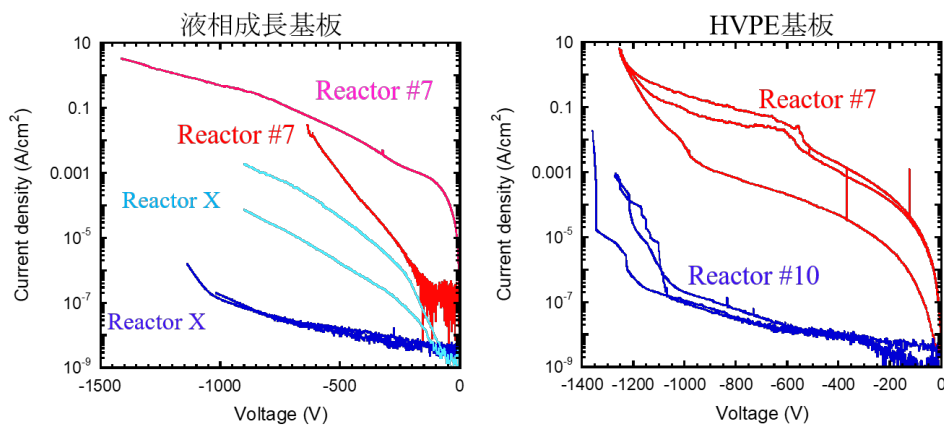


図 5.1 縦型 pn ダイオードの逆方向 IV 特性成長炉依存性

5.2 成長圧力依存性

5.2.1 成長条件の比較

MOVPE 法による GaN 成長では主に、V/III 比、成長温度、成長圧力が結晶品質に影響する成長パラメータであり、図 5.1 に示した各成長炉の標準成長条件における V/III 比、成長温度、成長圧力を表 5.1 に示す。リアクターの構造や付帯設備の制限により最適化された成長パラメータはリアクター間で異なる。表より、大きく異なるのは V/III 比および成長圧力であったが、MOVPE7 号機に対する Reactor X と Reactor #10 の V/III 比は増減に一貫性がない。それに対し、成長圧力は両者とも MOVPE7 号機の標準成長条件よりも高い。そこで本節では成長圧力に着目し、pn ダイオードの成長圧力を 500 hPa、750 hPa、1000 hPa とした際の pn ダイオードのリーク電流の変化を調査した。

表 5.1 各成長炉における成長パラメータ

	Reactor #7	Reactor X	Reactor #10
V/III 比	~4500	~9000	~1000
成長温度(基板表面温度)(°C)	1030	1100	1100
成長圧力(hPa)	500	1000	1000

5.2.2 成長条件の最適化

成長圧力 500 hPa から 750 hPa、1000 hPa に昇圧してホモエピタキシャル成長を実施するにあたり、流量バランスの調整を行った。成長圧力の上昇は気相反応を促進させるため、有機金属原料の到達効率が低下する。750 hPa および 1000 hPa 条件でも原料到達効率を 500 hPa と同程度に保ちつつ膜厚分布を均一にするには V 族、III 族、Sub ライン合計の流速上げ、なおかつ適切なフローバランスに調整する必要がある。フローバランス調整はレーザ散乱光強度の振動を観察することで行った。成長圧力を 1000 hPa としフローバランスを 15 分ごとに 4 パターン変更して GaN テンプレート上に成長した際の in-situ 波形を図 5.2 に示す。フローバランス変更に伴い、散乱光強度の振動周期が変化していることがわかる。この振動周期は膜厚増加によるレーザ干渉を表しているため、周期が短いほど成長レートが速いことを意味する。波形より、V 族流量で原料到達効率が大きく変化することがわかった。上記プロセスを複数の流量バランスで試し、到達効率が 500 hPa とほぼ同じ且つ膜厚分布の小さい条件に最適化した。表 5.2 に最適化した 500 hPa、750 hPa、1000 hPa の成長条件を示す。表 5.2 中の V/III

比および成長レートは TMG 供給量 74.8 $\mu\text{mol}/\text{min}$ の場合である。成長圧力上昇に伴い V 族の NH_3 流量を低下させたため、V/III 比が若干低下している。成長温度が 750 hPa と 1000 hPa 成長で高くなっているが、これは 500 hPa 成長条件と同温度で成膜した際に、図 5.3 に示すようにエピ基板界面からピットが開いてしまったため、ピット発生を抑制するために成長温度を上昇させている。また、最適化後の成長レートは同 TMG 供給量に対して、全成長圧力で 2.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ となっており、到達効率が統一されたことがわかる。最後に 500 hPa と 1000 hPa 成長表面の違いを図 5.4 に示す。どちらも 2 inch ウェハの中心部分であるが、500 hPa ではマクロステップが顕著に観察された。低成長温度かつ高 V/III 比で表面吸着原子の拡散が促進され、ステップバンチングを生じることが GaN 基板上的 HVPE ホモエピ成長で確かめられており¹、本成長条件の傾向ともよく一致する。ゆえに、このステップバンチングは成長条件起因と考えられる。このステップバンチングと電気特性との相関は 5.4.2 節で議論している。

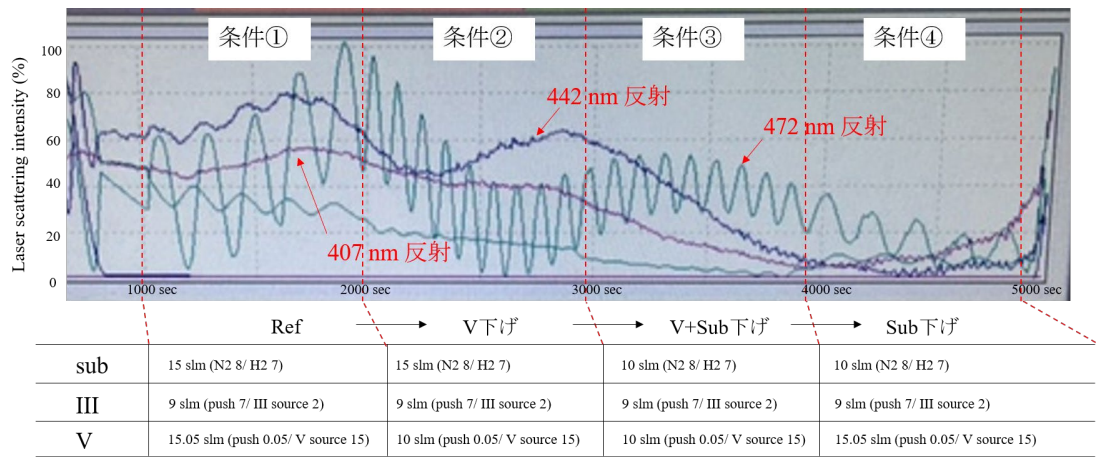


図 5.2 レーザ in-situ によるフローバランス最適化

表 5.2 最適化されたフローバランス

Growth pressure	500 hPa	750 hPa	1000 hPa
Sub line (slm)	7.5 (N ₂ 4/ H ₂ 3.5)	11.25 (N ₂ 8.05/ H ₂ 3.2)	15 (N ₂ 12/ H ₂ 3)
III line (slm)	4.5	6.75	9
V line (slm)	7.5	6.25	5
V/III ratio	~4500	~3700	~3000
Temperature (°C)	1030	1040	1070
Growth rate ($\mu\text{m}/\text{h}$)	2.6	2.6	2.6

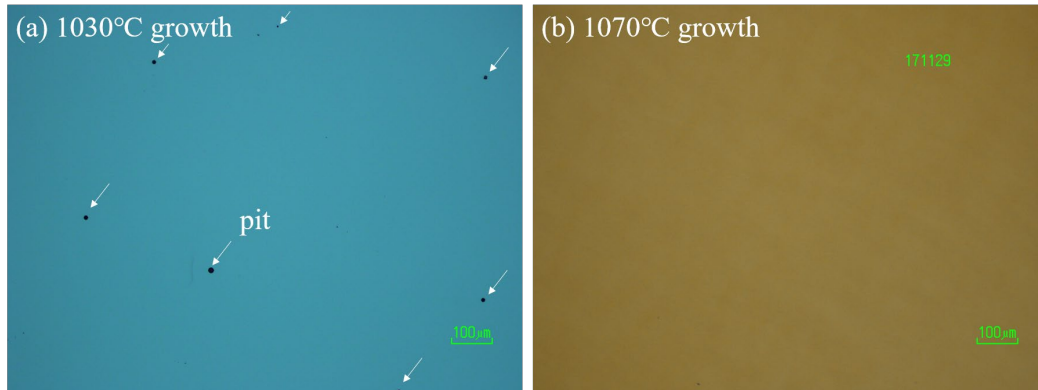


図 5.3 成長圧力 1000 hPa のホモエピ膜の光学顕微鏡像 (a)1030°C成長
(b)1070°C成長

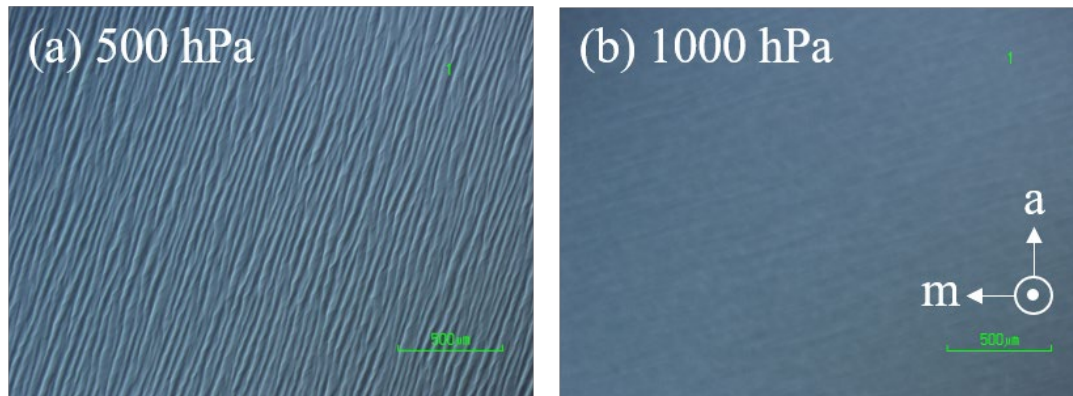


図 5.4 厚膜成長表面の光学顕微鏡像 (a)500 hPa、(b)1000 hPa

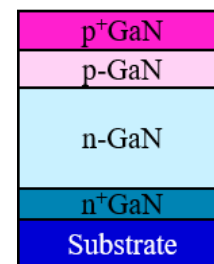
5.2.3 各圧力での pn 構造成長条件と成膜後の不純物評価

原料到達効率を統一したフローバランスを用いて成長した、成長圧力 500、750、1000 hPa の pn ダイオードの各層成長条件を表 5.3 に示す。本節では、狙いとするドリフト層のドナー濃度を $\sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ に設定し、(2-1)式より耐圧 1500 V 級のデバイス作製を試みた。1500 V 印加でのドリフト層のパンチスルーを防ぐためにドリフト層厚さは $13 \text{ } \mu\text{m}$ とした。各成長圧力においてドリフト層のドナー濃度が等しくなるように Si/Ga 比を調節した。Mg 流量は同流量でもホール濃度に差が出ないことが、事前のホール測定により分かっていたため、各圧力で変更していない。また、ドリフト層に含まれる残留 Mg 濃度を低減するため矩形基板ではなく 2 inch 自立基板を用いて成長した。各成長圧力で用いた GaN 自立基板の詳細を Appendix A.2 に示す。本

章で使用した GaN 自立基板は HVPE 製であり、第 4 章で使用した液相成長と製法が異なっている。デバイス構造は第 2 章で述べた深堀りメサ構造とし、メサ直径は 140、340、540 μm の 3 水準、それぞれのメサ径に対応する電極径は 100、300、500 μm として作製した。500 hPa、1000 hPa 成長の pn ダイオードは保護膜として ALD 堆積のアルミナを、750 hPa 成長の pn ダイオードにはポリイミドを使用している。保護膜の違いが耐圧には影響しないことは事前に確認した。プロセス後、ドリフト層の実効ドナー濃度を CV 測定により求めた結果を図 5.5 に示す。各成長圧力において実効ドナー濃度が $\sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ に制御できていることがわかる。また、500 hPa および 1000 hPa 成長条件における H、C、O、Si、Mg、Fe の活性化アニール後の濃度を SIMS により測定した結果を図 5.6 に示す。ドリフト層中の Si 濃度はどちらも $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度に制御できており、O、Fe は検出下限、C は有機金属原料から取り込まれてしまうためどちらも 10^{15} cm^{-3} 台後半取り込まれていることがわかる。1000 hPa での C 濃度が $7.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と 500 hPa の $6.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ より若干高いが、これは 1000 hPa 成長条件で V/III 比が低くなっていることに起因する。また、p-GaN 中の Mg 濃度は同じ Mg/Ga 比で $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ に制御されている。1000hPa 成長において 500 hPa 成長よりも Mg の後方拡散が若干発生しているように観察されている。

表 5.3 各成長圧力での縦型 pn ダイオード成長条件と層構造模式図

	n ⁺ GaN	n-GaN	p-GaN	p ⁺ GaN
Pressure (hPa)	500	500	500	500
TMG ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	74.8	74.8	74.8	25.0
EtCp ₂ Mg (nmol/min)	-	-	23.1 (125 cc)	55.5 (300 cc)
Si/Ga ratio	7E-5	7.4E-7	-	-
NH ₃ (slm)	7.4	7.46	7.5	7.5
V/III ratio	4400	4450	4470	4470
Temperature (°C)	1030	1030	1030	1030
Pressure (hPa)	750	750	750	750
TMG ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	74.8	74.8	74.8	25.0
EtCp ₂ Mg (nmol/min)	-	-	23.1 (125 cc)	55.5 (300 cc)
Si/Ga ratio	3.4E-7	5.5E-7	-	-
NH ₃ (slm)	6.19	6.21	6.25	6.25
V/III ratio	3670	3700	3730	3730
Temperature (°C)	1040	1040	1040	1040
Pressure (hPa)	1000	1000	1000	1000
TMG ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	74.8	74.8	74.8	25.0
EtCp ₂ Mg (nmol/min)	-	-	23.1 (125 cc)	55.5 (300 cc)
Si/Ga ratio	3.3E-7	5.5E-7	-	-
NH ₃ (slm)	4.9	4.96	5	5
V/III ratio	2920	2960	2980	2980
Temperature (°C)	1070	1070	1070	1070
Thickness	200 nm	13 μm	600 nm	$\sim 30 \text{ nm}$



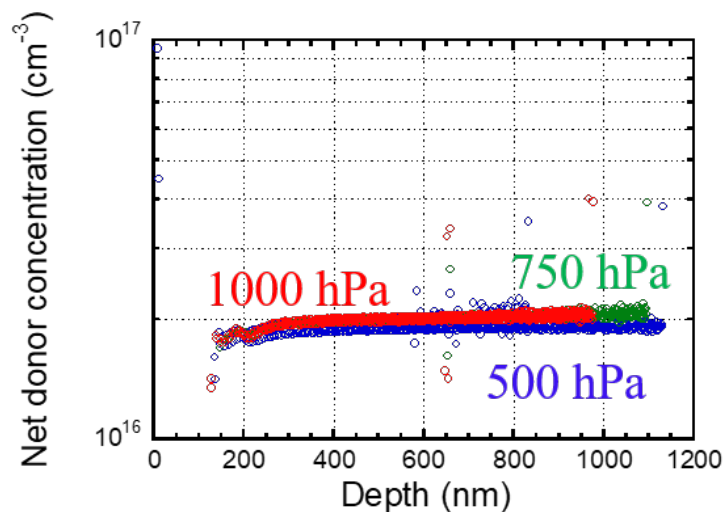


図 5.5 CV 測定による各成長圧力における pn ダイオードのドリフト層実効ドナー濃度

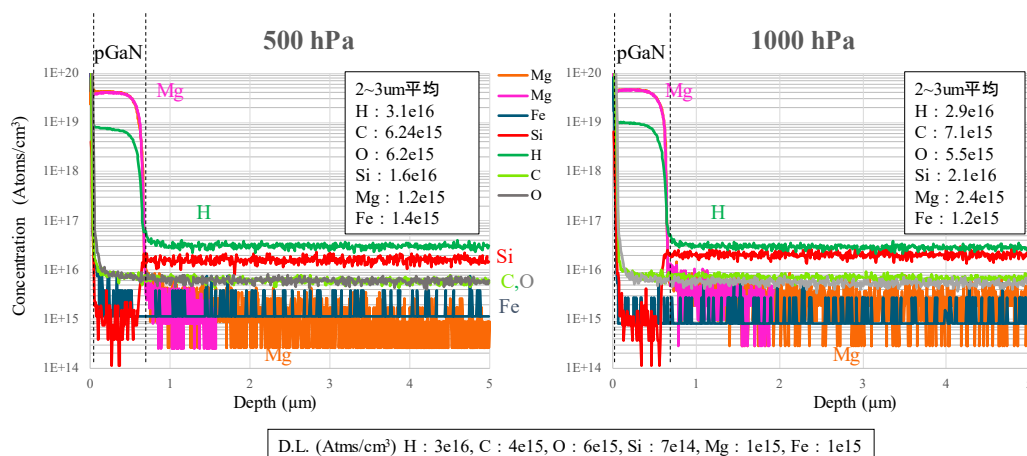


図 5.6 500 hPa および 1000 hPa 成長 pn ダイオードの SIMS 分析結果

5.2.4 成長圧力が電気特性に与える影響

作製した成長圧力 500、750、1000 hPa の深堀りメサ縦型 pn ダイオードの電極径 100 μm および 500 μm 素子を用いて歩留まり(良品率)評価を行った。それぞれの電極径で複数素子をピックアップし測定した結果を図 5.7 に示す。リークスポット密度の低い 750、1000 hPa では順次、測定素子数(N)を増やすことで、歩留まり評価の精度向上を図った。測定された降伏電圧は約-900 V であり、設計耐圧の 1500 V よりも大幅に低い値となったが、原因は 2.3 節に示すように面内のドナー濃度揺らぎが原因と考えられる。-900 V においてリーク電流が 10^{-5} A/cm^2 以下のものを良品として歩留まりを算出した。電極径 100 μm の素子に着目すると、成長圧力

の上昇に伴い歩留まりが飛躍的に向上していることがわかる。500 hPa では良品 30%であったが、1000 hPa では 92%に達する。電極径 500 μm では 100 μm に比べて全ての成長圧力で歩留まりの低下が見られた。すなわち、ある密度を持ったリーク源が存在し、大口径素子ではそのリーク源が含まれる確率が上昇するため、歩留まりの低下を招いたと考えられる。電極径 500 μm においても 1000 hPa 成長の歩留まりが最もよく、この点から不良品はプロセス欠陥によるものでないことが示唆される。

次に、良品と不良品のリークの差を調査するため、エミッション顕微鏡によるリークスポット観察を行った。500 hPa 成長の pn ダイオードにおいて、図 5.7 に示した逆方向 IV 特性を測定した全ての 100 μm 素子をエミッション顕微鏡で観察したところ、図 5.8(a)、(b)に示すように不良品には必ず 1 つ以上のリークスポットが観察され、良品にはリークスポットが一切見られなかった。良品および不良品に対応する IV 特性を図 5.8(c)に示す。リークスポットが一つ含まれるだけでリーク電流が 3 桁程度増大しており、リーク部分は正常部に比べ激しい電流集中を起こしていると考えられる。耐圧値に差が見られるが、図 5.8(b)の素子でドナー濃度が若干低下しているためであり、リークスポットの有無に依るものではないと考えられる。耐圧の転位密度依存性は Appendix A.4 に示した。

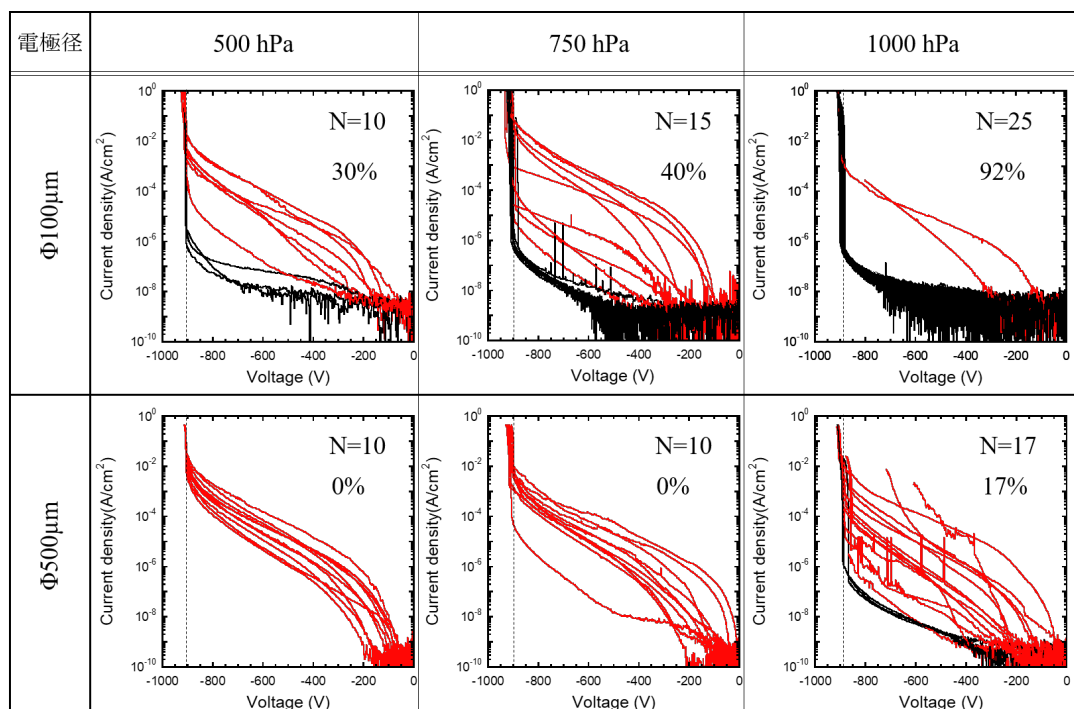


図 5.7 各成長圧力での逆方向 IV 特性

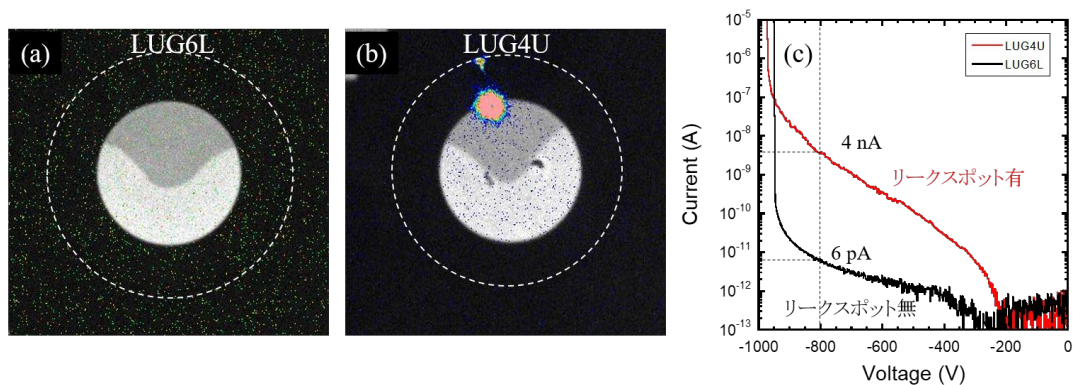


図 5.8 500 hPa 100 μ m 素子の逆バイアス印加時のエミッション像(a)良品、(b)不良品、(c) 逆方向 IV 特性良品不良品比較

このリーク源の密度を導出するため、電極径 500 μ m 素子のリークスポット観察を行った。結果を図 5.9～図 5.11 に示す。10 素子測定し、平均のリークスポットは 500 hPa:11 個、750 hPa:3.4 個、1000 hPa:2.1 個であり、メサの面積(メサ直径 540 μ m)で密度に換算すると、500 hPa: $4.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 、750 hPa: $1.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 、1000 hPa: $9.2 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ となった。成長圧力の上昇に伴いリークスポット密度が減少していることがわかり、成長圧力の上昇に伴う歩留まりの向上と整合する結果である。

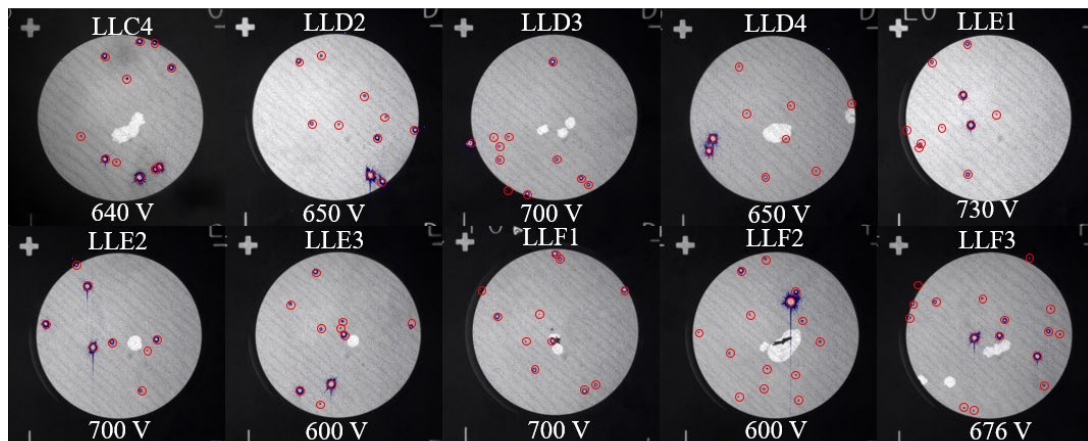


図 5.9 500 hPa 成長、500 μ m 素子、逆方向エミッション像

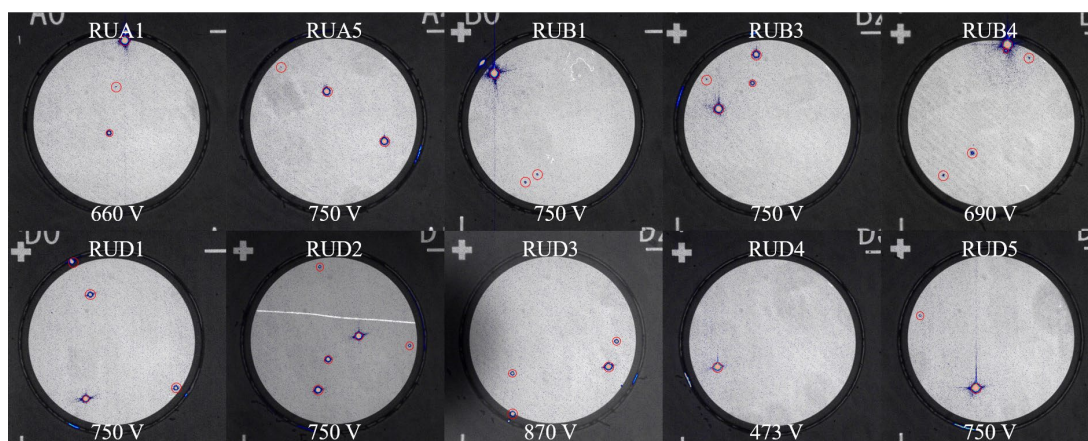


図 5.10 750 hPa 成長、500 μm 素子、逆方向エミッション像

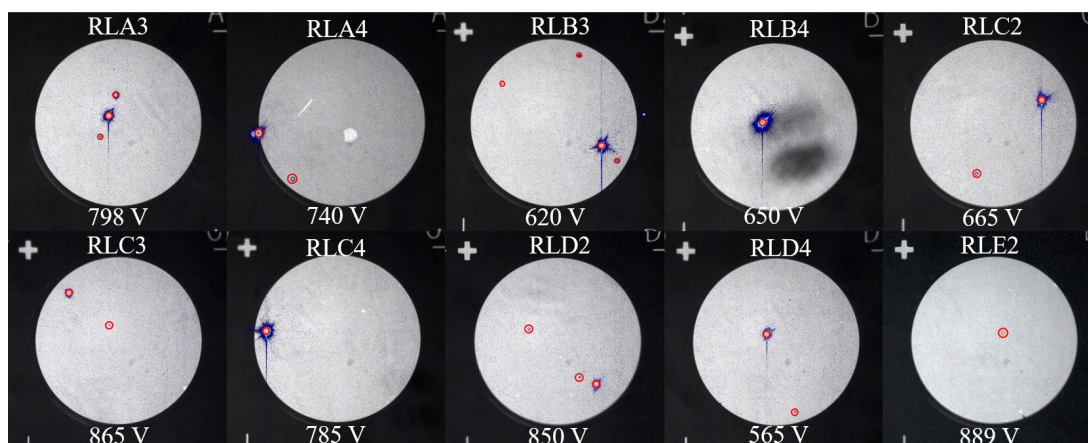


図 5.11 1000 hPa5 成長、500 μm 素子、逆方向エミッション像

5.2.5 貫通転位との相関

エミッション顕微鏡で観察されたリークスポットが転位起因か確認するため、エッチピットとの相関を確認した。エッチピット実施にあたり、アルミナ保護膜をフッ酸で、ポリイミドは SPM 洗浄で除去した後、電極を王水で溶解した。電極残渣はスクラブ洗浄で除去し、p-GaN をドライエッチングで除去した。エッチピットは第 2 章で述べたエッチピット装置を用いて 450°C の熔融 KOH に 500 hPa は 3 min、750 hPa は 1 min、1000 hPa は 1.5 min 浸してエッチピットを形成した。エッチピット装置を用いることで本章ではメサ上にも安定してエッチピットを形成することに成功している。エッチピット形成後、SEM によりエッチピット形状を観察し、その特徴から表 5.4 に示すように形状 A~H の合計 8 種類のエッチピットに分類した。図 5.12 にピットの SEM 像

と大分類を示す。形状 G、H と形状 F は、第 4 章の液相成長基板上で見られた小ピットおよび中ピットの形状と同様であるため、小ピット、中ピットに分類した。小ピットの内、ピット径が極めて小さいものを極小ピット(形状 H)として定義した。その他のエッチピット形状として、壁面角度が急であるもの、壁面角度が多段階となるものとが観察され、ピット径の小さいものもあるが、ここでは便宜的に大ピットとして分類した。壁面角度が多段階となる大ピットを“多段階大ピット”と称す。これら大ピットの起源が同じであることは本章後半で考察している。

形状 H の極小ピットは、ホットプレートを用いた KOH エッチングでは観察されておらず、温度不足のため開けられていなかった転位にエッチピットが形成されたため生じたと考えられる。液相成長基板上ホモエピ層のエッチング装置によるエッチピット結果も第 6 章にて示すが、エッチピット装置を用いることで極小ピットが観察される。

表 5.4 ピット形状分類表

水準	形状記号	ピット壁面	ピット径(相対的)
大	A	1 段階	中
	B	2 段階	中
	C	2or3 段階 中角度が主	大
	D	1 ~3 段階 急角度が主	大
	E	3 段階	大
中	F	1 段階	中
小	G	1 段階	小
	H	1 段階	極小

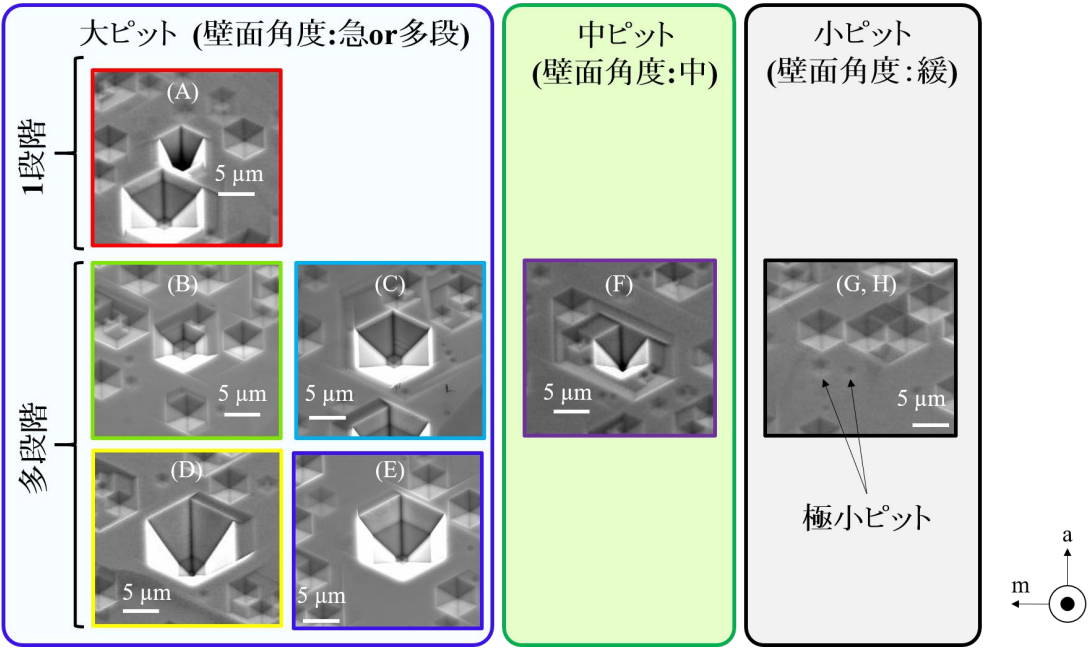


図 5.12 長時間 KOH エッチング後のエッチピット形状の鳥瞰 SEM 像

ドライエッチングで露出させた 500 hPa、750 hPa、1000 hPa 成長のドリフト層に形成したエッチピットとリークスポットの位置との比較を図 5.13～図 5.15 に示す。図中青丸は大ピット、緑丸は中ピット位置を表し、赤丸は図 5.9～図 5.11 で示したエミッション像におけるリークスポット位置を表す。500 hPa、750 hPa、1000 hPa 成長全ての素子において、大ピットの一部とリークスポットが一致し、中ピットとは全く一致しなかった。また、低確率ではあるが、大ピット、中ピットの存在しない箇所にもリークスポットが見られた。この大ピット、中ピットとも一致しないリークスポット位置には必ず小ピットが存在するため、小ピットを形成する転位で発生しているものと考えられる。小ピットは高密度で存在するため、リークスポットと一致するか判断が困難であるが、第 6 章にて多光子顕微鏡観察との組み合わせにより、小ピットを形成する特定の貫通転位によるリークを明らかにしている。

以上より、観察されたリークスポットは必ずエッチピットと対応しており、貫通転位起因でリークスポットが発生していることが明らかとなった。

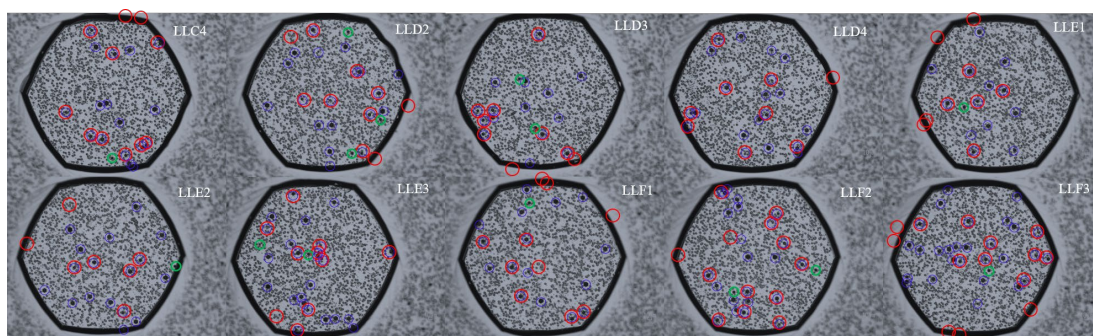


図 5.13 500 hPa 成長 pn ダイオードのエッチピット形成後の OM 像

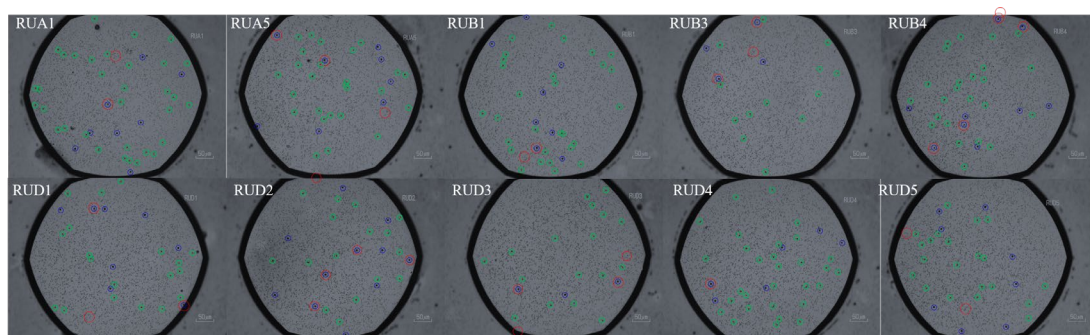


図 5.14 750 hPa 成長 pn ダイオードのエッチピット形成後の OM 像

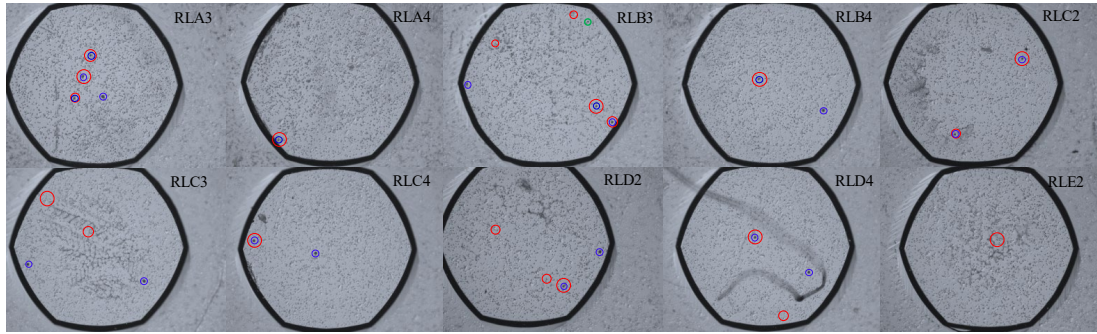


図 5.15 1000 hPa 成長 pn ダイオードのエッチピット形成後の OM 像

これまでの結果を踏まえ、表 5.5 に大中小ピットと電気特性および大中小ピット密度、リークスポット密度の圧力依存性をまとめた。密度の計算にあたり、図 5.13～図 5.15 に示したエッチピット形成後のメサ上部の面積を画像処理により導出した。メサ上部面積は 500 hPa、750 hPa、1000 hPa 成長試料でそれぞれ、 $1.42 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 、 $1.81 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 、 $1.66 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ であった。表中の一致率とは、そのピットの合計に対してリークスポットと一致した数を表す。0%はそのピットが全くリークに関係していないことを表す。表 5.5 より、着目すべき点は各圧力での大ピット密度である。500 hPa、750 hPa、1000 hPa と昇圧することで大ピット密度 $1.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 、 $4.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 、 $1.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ と単調減少しており、1000 hPa では 500 hPa に比べ約一桁の大ピット密度の減少が確認された。中ピット密度に着目すると、750 hPa で 500 hPa、1000 hPa に比べ一桁以上増加しており、大ピットのように圧力に依存した推移は見られず、中ピットの起源が自立基板であるのか、成長条件に依存するものなのか現時点では不明である。小ピットは無数に存在し、成長条件によらず約 $3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 程度であった。

大ピットの一一致率は 100%ではなく、図 5.13～図 5.15 に見られるようにリークしない大ピットが存在する。大ピットの一一致率は成長圧力に依存しておらず、今回用いた成長条件とは別の要因で大ピットの電気特性が決定されているものと考えられる。中ピットはどの成長条件でも全くリークスポットとの一致が見られず、第 4 章で見られた中ピットでのリークと相反する。この差がなぜ生じるのか、第 7 章にて転位周りの不純物評価から議論している。小ピットのリーク率は成長圧力の上昇と共に増加しており、高成長圧力ではリークする小ピットが増加することを示唆している。成長圧力上昇による小ピットによるリークの増加は第 6 章にて詳しく議論している。

表 5.5 エッチピットの電気特性と密度の圧力依存性

成長 圧力	大ピット (一致率)	中ピット (一致率)	小ピット (一致率)	大ピット密度 (cm^{-2})	中ピット密度 (cm^{-2})	小ピット密 度 (cm^{-2})	リーク スポット密 度 (cm^{-2})
500 hPa	一部リーク (40%)	漏れない (0%)	極一部リーク (0.012%)	1.4×10^4	9.9×10^2	$\sim 3 \times 10^6$	4.8×10^3
750 hPa	一部リーク (26%)	漏れない (0%)	極一部リーク (0.015%)	4.0×10^3	1.3×10^4	$\sim 3 \times 10^6$	1.5×10^3
1000 hPa	一部リーク (60%)	漏れない (0%)	極一部リーク (0.016%)	1.2×10^3	6.0×10^1	$\sim 3 \times 10^6$	9.2×10^2

各成長圧力で観察された全リークスポットに対応する大中小ピットの割合を図 5.16 に円グラフとしてまとめた。500 hPa 成長では 9 割以上のリークスポットが大ピットにより生じており、高確率でリーク源となる大ピットが高圧力成長で減少することにより、リークスポット密度が低下、歩留まりが向上したと考えられる。成長圧力の上昇に伴い小ピットとリークスポットの一致する割合が増加しているが、これは大ピット密度が成長圧力上昇に伴い減少することで、相対的に小ピットによるリークの割合が大きくなることと、前述のようにリークする小ピットが増加していることによる。

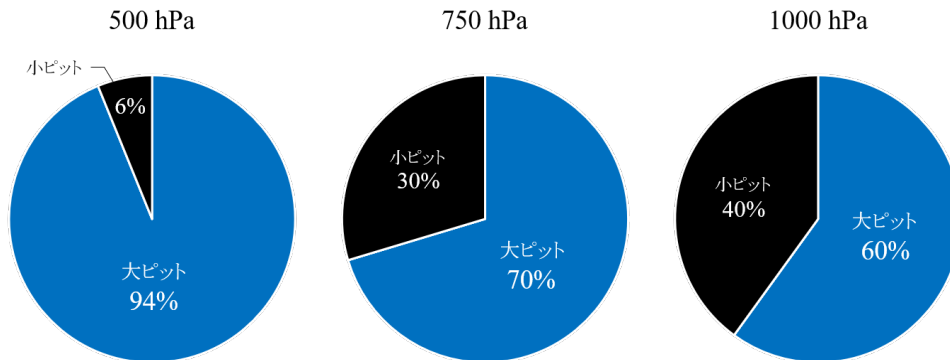


図 5.16 全リークスポットに対する大中小ピットの割合

5.2.6 エッチピット形状とリークの関係および転位の STEM 分析

大ピットの一部がリークスポットとよく一致することが分かったが、図 5.12 で複数の大ピット形状 A～E が観察されており、この形状とリークの関係进行调查した。図 5.17 に 500 hPa の代表一素子の鳥瞰 SEM 像を示す。大ピットおよび中ピットは図 5.12 中で A～F に割り当てられた色で強調されている。形状 F は中ピットである。実線はリークスポットとの一致を示し、破線はリークスポットと不一致のエッチピットを示す。図 5.17 より、大ピット形状 A、B、C のみリークスポッ

トと一致し、大ピット形状 D、E は全く一致していないことから、リークとピット形状の相関が示唆された。これを、500 hPa:10 素子、750 hPa:8 素子、1000 hPa:12 素子で観察した。サンプル準備の都合上観察数を揃えられていないが、各形状 A~E の各成長圧力におけるリークスポットとの一致率と密度を表 5.6 に示した。一致率は、そのピット形状の総数に対してリークスポットに一致する個数の割り合いと定義している。密度導出には上述のメサ上部面積を用いた。表 5.6 より形状によって一致率に差が確認され、圧力依存性も見られた。大ピット(形状 A~E)に着目すると、500 hPa 成長では形状 B および C がリークスポットと良く一致し、形状 D、E は全く一致していない。これに対し、成長圧力 750 hPa、1000 hPa では形状 D、E がリークを示すようになっていることがわかる。

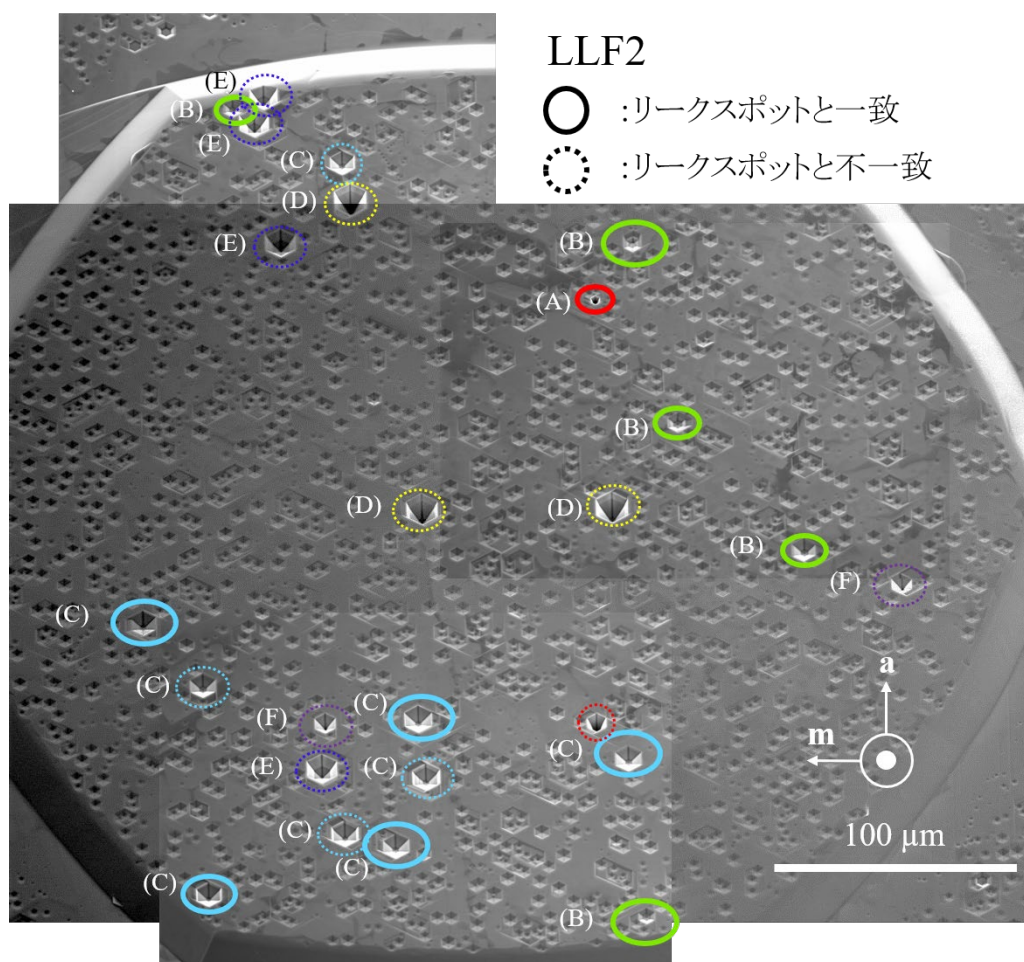






図 5.17 500 hPa エッチピット形成後の SEM 像 ピット形状とリーク相関

表 5.6 大ピット形状とリークスポットとの一致率 圧力依存性

形状		500 hPa		750 hPa		1000 hPa	
		一致率 (%)	密度 (cm ⁻²)	一致率 (%)	密度 (cm ⁻²)	一致率 (%)	密度 (cm ⁻²)
大 ピット	A 	67	2.1×10^2	50	1.4×10^2	0	1.0×10^2
	B 	89	3.4×10^3	100	2.8×10^2	100	5.0×10^1
	C 	78	2.9×10^3	50	2.8×10^2	86	3.5×10^2
	D 	0	3.5×10^3	4	1.7×10^3	30	5.0×10^2
	E 	0	3.6×10^2	47	1.3×10^3	100	3.0×10^2

この原因を調査すべく、それぞれの大ピットおよび中ピットおよび小、極小ピット下に存在する転位の断面 STEM 観察を行った。二波励起条件 $g = 11\bar{2}0$ および $g = 0002$ の STEM 像と、 $g \cdot b = 0$ から同定された転位種を表 5.7、表 5.8 にまとめた。図中記号 s は螺旋転位、e は刃状転位、m 混合転位を表す。形状 A は液相成長で見られた大ピットの STEM 像に酷似しており、螺旋からナノパイプに変化した転位と考えられる。大元の螺旋転位は混合転位から分離して形成される様子が観察された。形状 B は螺旋転位であり、形状 C、D、E の下には刃状転位と混合転位が会合する様子が観察された。形状 C は会合後の様子が KOH エッチングにより消えているが、転位の進行方向から会合と推測している。形状 D は会合後混合転位、形状 E は会合後螺旋転位と同定した。形状 F の中ピットは液相成長の結果と同じく $g \cdot b$ 解析では混合転位と判別された。形状 G の小ピットも同じく混合転位であり、形状 H 極小ピットは刃状転位と同定された。極小ピットが刃状転位と同定され、ホットプレートで開けられていなかった転位は刃状転位であることが明らかとなった。刃状転位は最も形成エネルギーが高いことが(2-2)式より示唆されるため、理論と整合する結果である。

表 5.6、表 5.7 より、500 hPa においてリークとよく一致する形状 B も、リークと全く一致しない形状 D も螺旋転位であり、全ての螺旋転位がリークを発生するわけではないことが明らかとなった。会合後混合転位と判別された形状 E は、750 hPa 以上でリークスポットとの一致が見られ、螺旋転位以外にもリークを発生する可能性を示唆しているが、中ピットと同様、誤判定の可

能性があるため LACBED 法による判別が必須である。リークスポットとの対応からピット形状とリークには相関が確認されたが、転位判別の結果、リークと転位種には明確な相関が見られなかった。しかしながら、漏れる大ピット形状下に高確率で転位の会合反応が見られたことから、エッチピット形成で消失してしまったエピ層内で転位会合や分離が起きた可能性を否定できない。ゆえに、この STEM 結果のみで転位種とリークを判断することは困難と考える。次節に KOH エッチング時間と温度を調節し、エピ層の消失体積を減らして再調査した結果を示す。

ここで、表 5.7 のピットの断面形状に着目すると、SEM では二段階に見えていた形状 D も三段階であり、形状 E とは角度の変換点が浅いか深いかの違いであることがわかる。同様に形状 B と C も壁面角度変換深さの違いであると言える。この壁面角度の変換深さの差が電気特性に著しい変化を与えることを意味する。多段階となるピット形状の解釈を 5.6 節で述べ、そのメカニズムを考察している。

表 5.7 ピット形状 A~C と STEM 像および判定された転位種

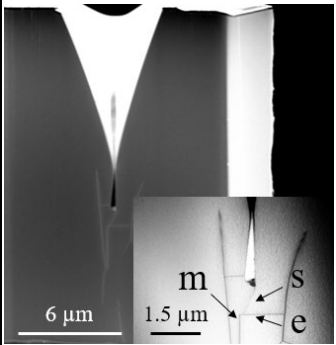
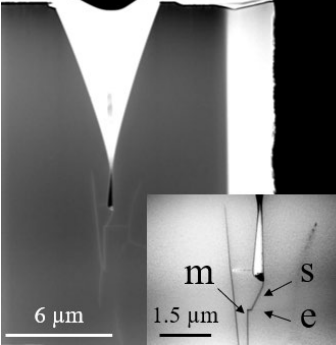
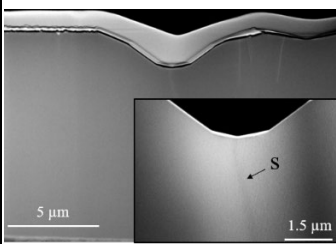
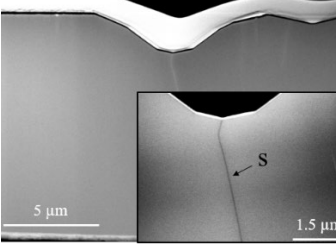
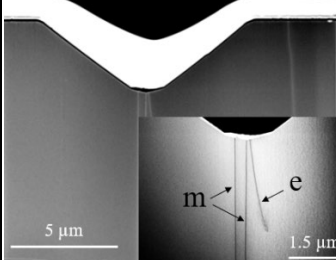
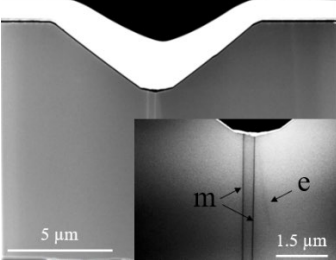
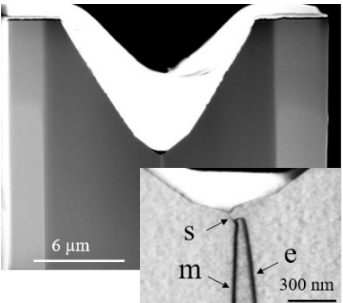
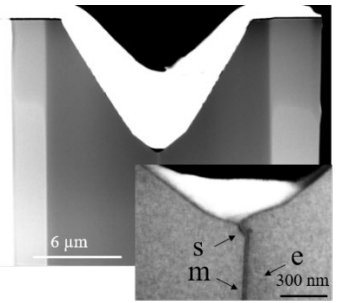
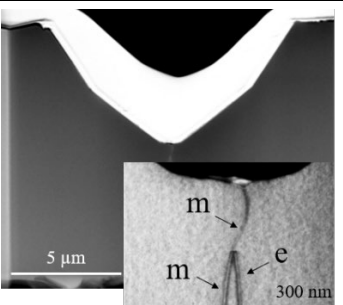
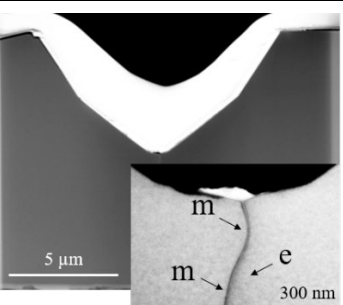
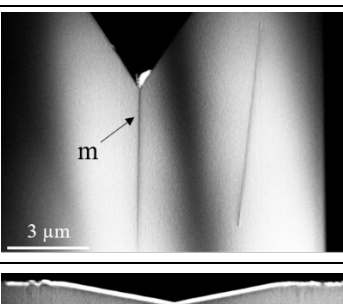
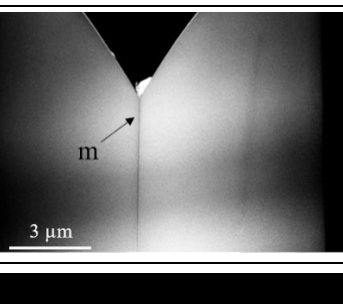
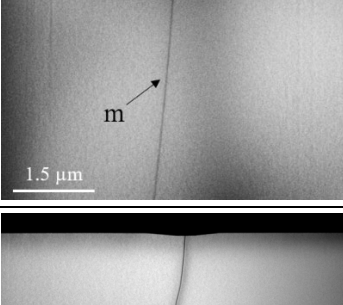
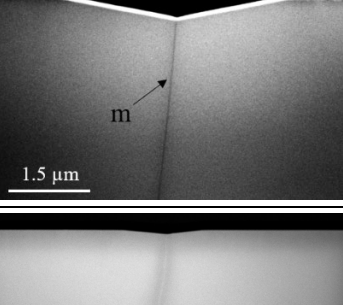
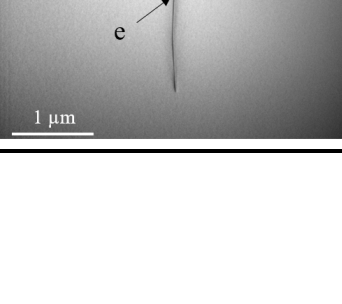
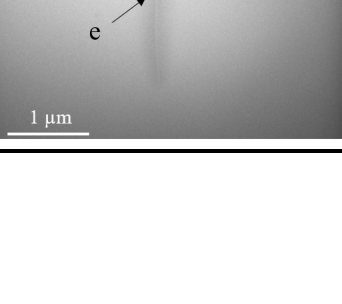
ピット形状	$g = 11\bar{2}0 \rightarrow$	$g = 0002 \uparrow$	転位種
A			転位群 螺旋転位 → ナノパイプ?
B			螺旋転位
C			混合転位 + 刃状転位 → ?

表 5.8 ピット形状 D~H と STEM 像および判定された転位種

ピット 形状	$g = 11\bar{2}0 \rightarrow$	$g = 0002 \uparrow$	転位種
D			混合転位 + 刃状転位 → 螺旋転位
E			混合転位 + 刃状転位 → 混合転位
F			混合転位
G			混合転位
H			刃状転位

5.3 多光子顕微鏡による転位伝搬観察と STEM 分析

5.3.1 小口径大ピットの形成

エッチピット装置を用いた 450°C KOH エッチングで大ピット形状とリークに相関が見られることがわかったが、エッチピットが大きく形成されたことによりエピ層中の情報の大半が失われてしまったため、リークを発生する転位種の議論が困難であった。そこで、KOH エッチング条件を調整し、エッチピットを小さくあけることで、リークと転位の関係を調査した。また、リークするエッチピット下に高確率で会合転位が見られたため、多光子励起顕微鏡(MPPL)を用いて会合転位とリークの関係を明らかにする。

エッチング条件の最適化を実施し、n-GaN に対して 350°C、30 sec という低温かつ短時間のエッチングにより、大ピット(形状 A~E)を選択的に直径 1 μm 程度で形成できることがわかった(このピットを小口径大ピットと称す)。図 5.18 に 350°C、30 sec 後に 450°C、1 min 追加でエッチングした結果を示す。小口径大ピットが追加エッチングで大ピットになる様子が確認できる。この点から、小口径大ピットは低温でも容易にエッチピットを形成する転位で構成されていることがわかる。後続の MPPL でピット下の転位を観察する場合、ピット径が大きいとレーザが散乱され観察不可となるため、直径 1 μm はこの点においても最適なピット径である。この低温エッチング条件では中ピットおよび図 5.19(a)に示すような小ピットは表れない。また、長時間エッチングで直径 10 μm 程度の大ピット径を形成した時は表 5.6 に示すように多段階大ピットが主であったが、350°C、30 sec という短時間でピット径を小さくすると図 5.19(b)に示すような 1 段階の小口径大ピットが大半となった(図はエッチング時間 1 min のもの)。極まれに図 5.19(c)のような多段階の小口径大ピットが確認された。エッチピット径はエッチングしたエピ層の深さを反映しているため、このピット形状の割合の変化は、多段階となる要因がホモエピタキシャル成長層に存在することを示唆している。

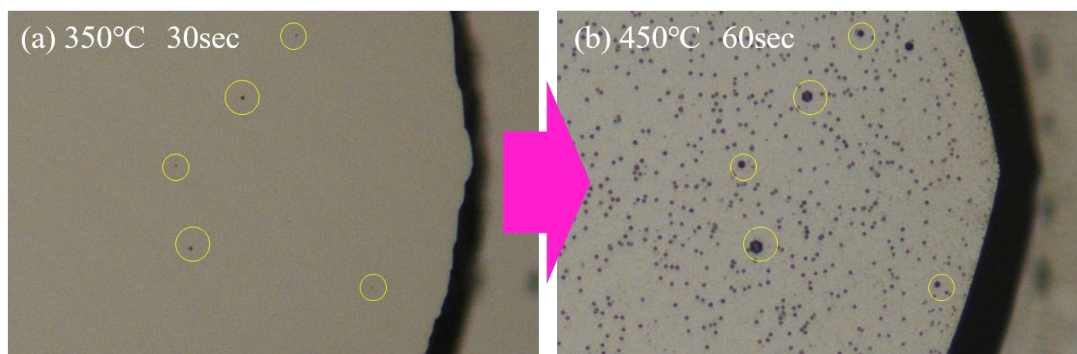


図 5.18 小口径大ピットと再エッチング後の光学顕微鏡像(a) 350°C、30 sec、(b) 450°C、1min 追加エッチング

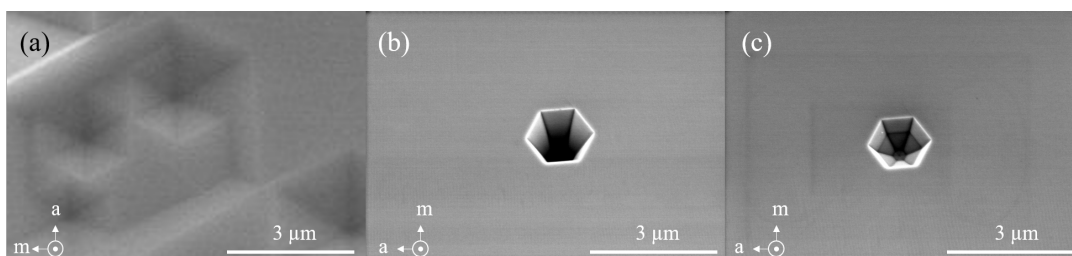


図 5.19 エッチピット形状鳥瞰 SEM 像 (a)450°Cで 3 min エッチングした時の小ピット、350°Cで 1 min エッチングした時の小口径大ピット(b)一段及び(c)多段

5.3.2 エミッション観察と多光子励起顕微鏡による大ピット下伝搬挙動統計

小口径大ピット条件を実際のデバイスに適用し、リークスポットとの位置相関を確認した。圧力による差を観察するため、小口径大ピットは 500 hPa および 1000 hPa 成長の pn ダイオードに対して実施した。図 5.9、図 5.11 でエミッション観察した素子はすでに 450°C、1 min でエッチピットを形成しているため、ピット形成は同じ 2 inch ウェハ内、別のエリアにて実施した。観察エリアのマップを図 5.20 に示す。500 hPa 成長は領域 LL から RL へ、1000 hPa 成長は領域 RL から RC へ観察位置を変更したため、同ウェハ内で前回ピット形成位置から 5 mm 程度離れた位置となる。エッチングは 5.2.5 節と同様に p-GaN を除去後のドリフト層に対して実施した。500 hPa 成長試料に形成した小口径大ピットとエミッション顕微鏡によるリークスポットとの比較を図 5.21 に示す。リークスポットと一致する小口径大ピットと、一致しない小口径大ピットが観察され、小口径大ピットのリークスポットとの一致率は 43%となった。この値は表 5.5 で示した一致率 40%と同程度である。1000 hPa 成長試料でも同様の測定を実施したところ、リーク

スポットと一致しない小口径大ピットが観察されず、全てのリークスポットと小口径大ピットが一致した。表 5.5 より 1000 hPa 成長では大ピットの 60%がリークスポットと一致していたが、測定領域の変更に伴い、大ピット密度がさらに減少したことで、リークスポットと一致しない小口径大ピットが見られなかったと考えられる。

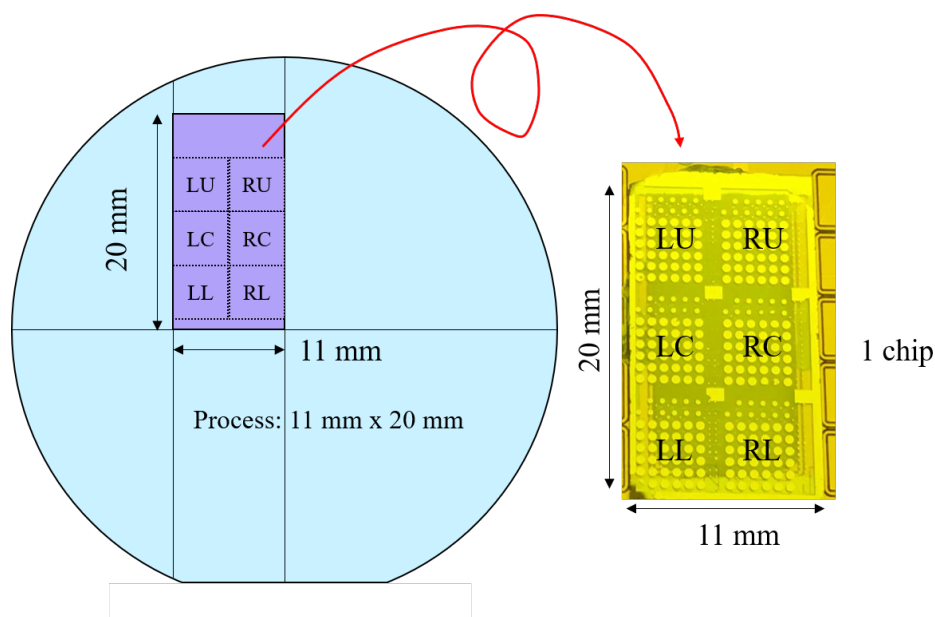


図 5.20 2 inch ウェハ内測定位置とプロセス済みチップ写真

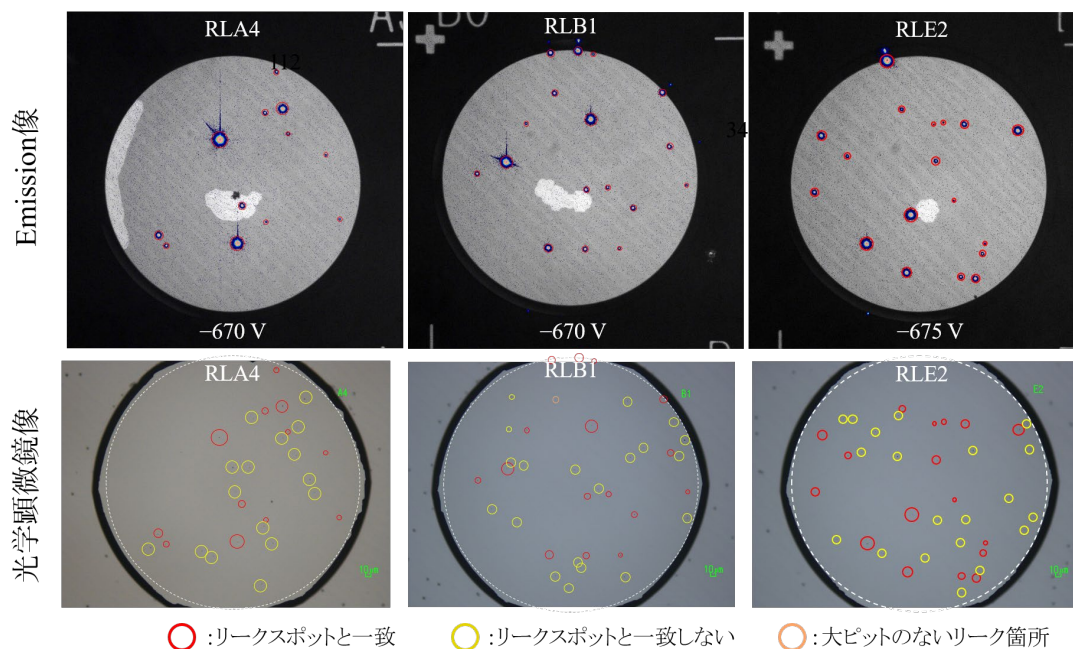


図 5.21 リークスポットと小口径大ピットとの位置相関 成長圧力 500 hPa

前節で見られた転位の会合反応がリークに及ぼす影響を調査するため、図 5.21、図 5.22 で示した 500 hPa および 1000 hPa 成長 pn ダイオードの小口径大ピット下を MPPL で観察し、転位伝搬挙動を統計的に調査した。500 hPa においてリークスポットと一致する「漏れる」エッチピット 36 個、リークスポットと一致しない「漏れない」エッチピット 39 個を MPPL により転位伝搬を観察した。1000 hPa においてはリークスポット密度が少ないため観察ピット数も少なくなっているが、リークと一致する「漏れる」エッチピット 7 個を観察した。エピ層内での転位反応のみに着目し、隣り合う転位同士が合体する「会合」タイプと、合体せずそのままエピ層を貫通する「単独」タイプの割合を確認した。MPPL 観察は、レーザ波長 700 nm、1 視野 43 μm (1024×1024 pixel) 角とし、Z 方向は 0.2 μm ステップで深さ方向に 10 μm にわたって観察した。空気 GaN 界面でレーザが屈折するため、実際に観察された GaN 深さは z 移動距離の約 3.7 倍となるため約 37 μm となり、エピ層 (13 μm) から基板中まで十分観察できていることになる。観察された単独タイプと会合タイプの MPPL 像の一部を図 5.23 に示す。図中の暗点一つ一つが貫通転位を表し、赤丸で囲った暗点が小口径大ピット下の転位を表す。また、伝搬を分かりやすくするためコントラストを反転し、XY 平面に投射した図を図 5.24 に示した。単独タイプは孤を描くように基板中からエピ層に伝搬してくる様子が観察された。それに対し、会合タイプは隣り合う二つの転位が直線的に接近し、エピ層内で会合する様子が観察された。基板内では暗点の直径が小さくなるため、エピ基板界面を判別可能である。これはドーピング濃度が濃い基板内ではキャリアの拡散長が短いこと、転位周りのポテンシャルが低いことに起因すると考えられる。伝搬挙動と電気特性の統計結果を表 5.9 にまとめる。500 hPa では、漏れるエッチピットの 69%が会合タイプであり、31%は単独タイプであった。漏れないエッチピットの 38%が会合タイプであり、62%は単独タイプであった。ゆえに、会合した転位が 100%漏れるわけではないが、会合転位がリークを発生しやすい傾向にあることが明らかとなった。1000 hPa では全て会合タイプであり単独タイプは見られなかったが、観察ピット数が少ないため単独タイプが消滅したと言うことはできない。ただし、両成長圧力において会合が漏れやすいという傾向は一致している。なぜ会合タイプがリークを発生しやすいかは、5.6 節にて考察している。

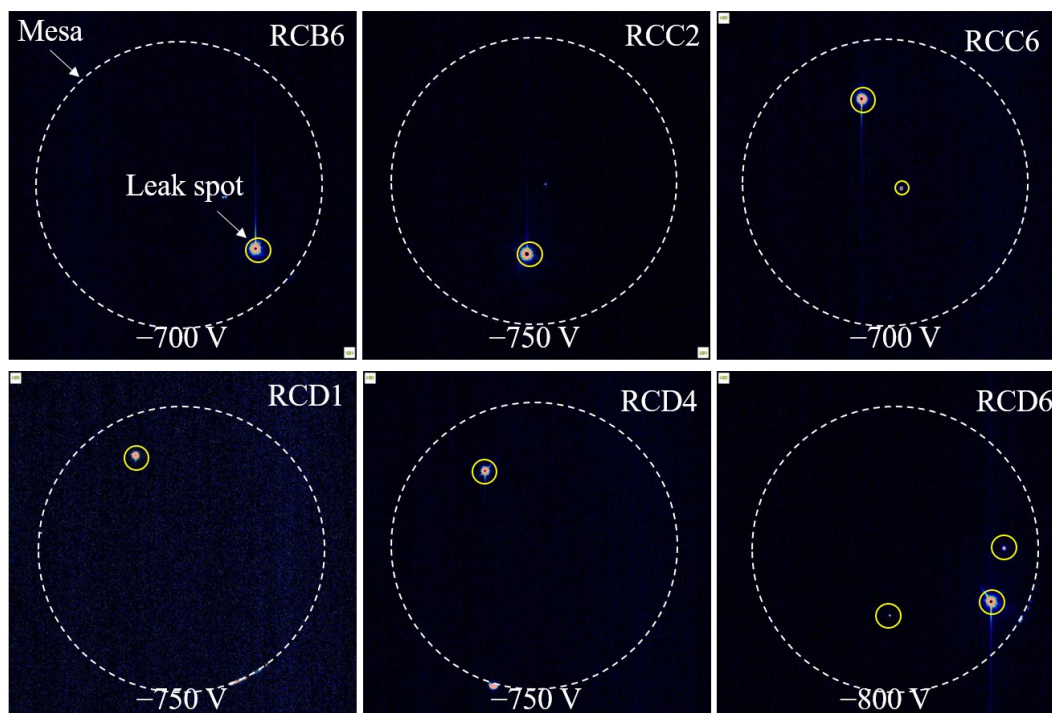


図 5.22 1000 hPa 成長 pn ダイオードのエミッション像

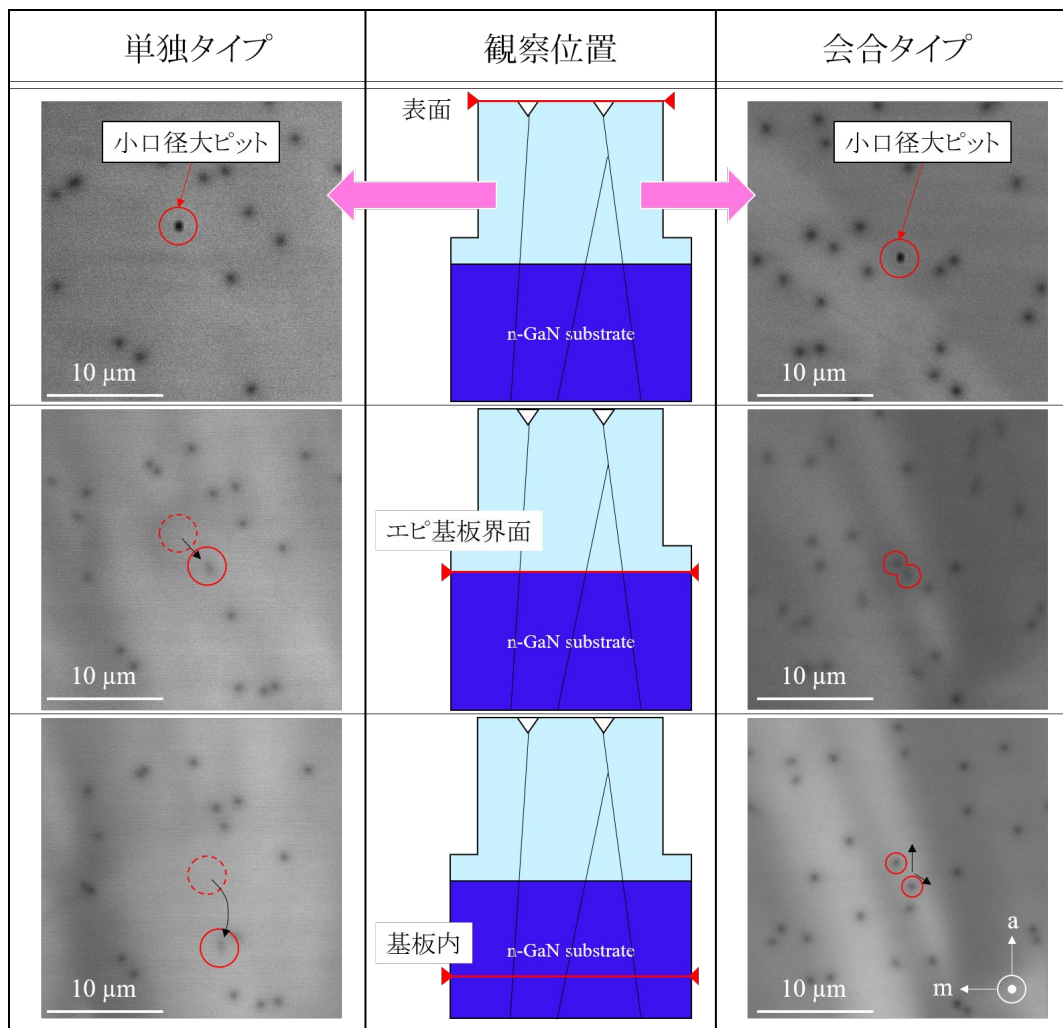


図 5.23 小口径大ピット下の多光子励起顕微鏡像と観察位置目安

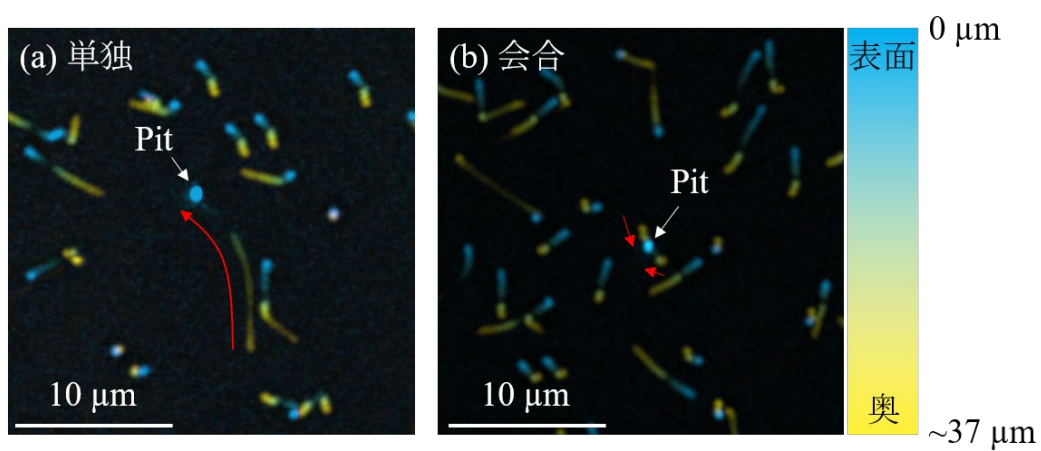


図 5.24 多光子励起顕微鏡像 XY 平面投射図 (a)単独および(b)会合タイプ

表 5.9 エッチピット下の転位伝搬タイプと電気特性の関係

伝搬タイプ	500 hPa (75 個観察)		1000 hPa (7 個観察)	
	漏れる(36 個)	漏れない(39 個)	漏れる(7 個)	漏れない(0 個)
会合	69 %	38 %	100 %	
単独	31 %	62 %	0 %	

5.3.3 小口径大ピット下の断面 STEM 観察

次に、リークと転位種の間を明らかにすべく、小口径大ピットの断面 STEM 観察を行った。観察対象は、500 hPa 成長において漏れる会合タイプ、漏れない会合タイプ、漏れる単独タイプ、漏れない単独タイプ及び 1000 hPa 成長の漏れる会合タイプの 5 種類とした。 $g = 0002$ 、 $g = 11\bar{2}0$ の二波励起条件で観察した断面 STEM 像を図 5.25～図 5.29 に示した。断面 STEM 試料作製にあたり、MPPL にて転位伝搬方向を予め観察し、転位全体が極力断面 STEM 試料内に収まる方位で FIB により切り出しを行うことで、エピ層厚さ 13 μm にわたって転位を試料内に収めることに成功した。図 5.24(a)と(b)の多光子顕微鏡像は、それぞれ図 5.27、図 5.25 の STEM 像に対応する。

本測定から得られる転位種判定結果は本研究結論に強く影響するため、転位種決定プロセスを詳細に述べる。図 5.25～図 5.29 の大ピット直下に着目すると、二本の平行な転位線が必ず観察された。図 5.26 500 hPa 成長漏れない会合タイプ及び図 5.29 1000 hPa 漏れる会合タイプのこの平行転位線部分を FIB により平面 STEM サンプルに再加工し、コアを観察した結果を図 5.30(a)、(b)に示す。コアには m 面で構成された六角形状の転位構造が観察された。また、コア内部からの回折像は得られないことから、結晶質が存在せず空洞であることがわかる。GaN において、このように空芯である転位はステップ終端²や LACBED によるバーガースペクトル解析³、平面 TEM のバーガース回路描画⁴から、螺旋成分のみを持つナノパイプであることが報告されている。したがって、観察した全ての大ピット直下にはナノパイプが存在しており、KOH エッチングによってナノパイプに大ピットが形成されることが明らかとなった。さらに、この結果は漏れるナノパイプと漏れないナノパイプが存在することを意味しており、ナノパイプに別の要因(例えば、壁面終端構造や、不純物、転位のバーガースペクトルの大きさなど)が加わることでリーク源となるかが決定されるものと考えられる。

図 5.30 より、平面 STEM で観察されたナノパイプ径は 500 hPa で 41 nm、1000 hPa で 61 nm と、成長圧力上昇で 1.5 倍に肥大する様子が観察された。500 hPa 成長試料に関しては図

5.30(c)に示すように漏れるナノパイプに関しても平面 STEM を観察しており、直径は 43 nm であった。500 hPa 成長の漏れるナノパイプ、漏れないナノパイプの直径がほぼ変化しないことから、ナノパイプ径は成長条件(圧力)に依存して変化するものと考えられる。

ナノパイプを深さ方向に辿ると、ポイント t で示した位置で一本の蛇行または角度をもって伝搬する貫通転位(図中記号 s で示した)からナノパイプが生じる様子が観察された。ナノパイプが螺旋転位成分のみを有すると考えると、ナノパイプへの変換に際して他の貫通転位との会合分離反応は見られないため、バーガースベクトルの保存則から、この貫通転位は螺旋転位と考えられる。しかしながら、STEM 像の記号 s で示した領域では、螺旋転位であれば本来消えるはずの $g = 11\bar{2}0$ 条件で残留コントラストが観察された。この残留コントラストについて考察する。 $g \cdot b$ 解析での転位線消滅条件は厳密には $g \cdot b = 0$ かつ $g \cdot (b \times u) = 0$ であり、転位の向きを表すベクトル u の方向によっては $g \cdot b = 0$ でも $g \cdot (b \times u) \neq 0$ となり残留コントラストを生じる。螺旋転位は常に $[0001]$ 方向に u を持つため、 $g \cdot b = 0$ かつ $g \cdot (b \times u) = 0$ であるが、先に述べたように記号 s 部分では斜めまたは蛇行した転位線が観察されており、螺旋転位のコアが移動していると考えられる。螺旋転位のコアは基底面刃状転位を伴いながら移動するため、その基底面刃状転位の向き u によって残留コントラストを生じたと考えられる。転位伝搬の模式図を図 5.31 に示した。 $g = 11\bar{2}0$ 条件で基底面刃状転位の向きが紙面に対して奥行方向の $[1\bar{1}00]$ 、またはその成分を含む場合、 $g \cdot (b \times u) \neq 0$ となり残留コントラストを生じ、紙面に含まれる $[11\bar{2}0]$ 方向である場合は $g \cdot (b \times u) = 0$ となり残留コントラストを生じないはずである。実際、図 5.27(b)、図 5.28(b)中に拡大して示したヘリカル状に伝搬すると見られる転位線部分では、周期的に転位コントラストが増減する様子が観察されている。しかしながら、周期的なコントラストはヘリカル状だけでなく、転位が TEM 試料に対して奥行方向に伝搬する場合も透過波と反射波の干渉により生じる⁵。また、記号 s 部分が混合転位であったとして、GaN はウルツ鉱構造であるため刃状成分は 3 方向存在する。m 面から観察しているため、紙面に含まれる方向から $\pm 60^\circ$ 回転した刃状成分を持つ場合、紙面に含まれる方向の刃状成分を持つ混合転位よりも相対的に低いコントラストを生じる。このように残留コントラストの要因は複数考えられる。そこで、螺旋転位であるもう一つの証拠を得るため、平面 STEM 観察を行った結果を次節にて示す。

図 5.25 及び図 5.26 の会合タイプの断面 STEM 像から、図中 e、m で示すように、二本の貫通転位が会合して一本の貫通転位となる様子が観察された。記号 m の貫通転位は $g =$

$11\bar{2}0$ 及び $g = 0002$ 両条件で転位コントラストが見られるため混合転位である。記号 **e** の貫通転位は、 $g = 11\bar{2}0$ で転位線が見られ、 $g = 0002$ 条件で減衰し残留コントラストを生じていることがわかる。刃状転位もその伝搬方向で $g \cdot (b \times u) \neq 0$ となるため、残留コントラストを生じる。ゆえに、刃状転位と混合転位が会合し、一本の貫通転位になるものと考えられる。

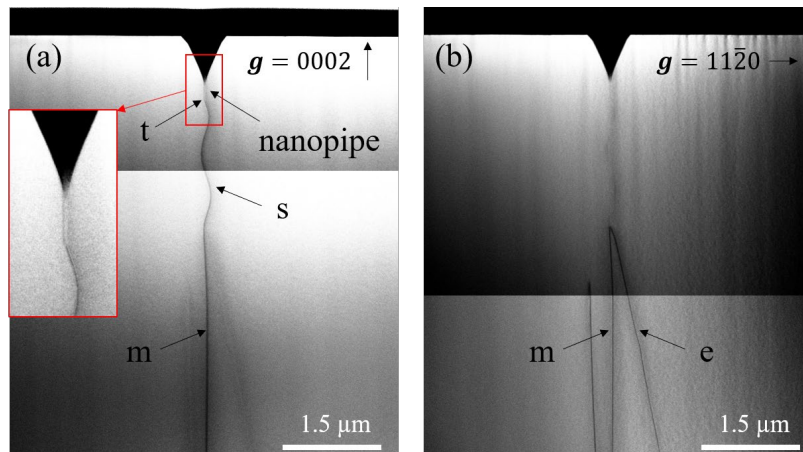


図 5.25 500 hPa 成長 漏れる会合タイプの大ピット下断面 STEM 像(a) $g = 0002$ 、
(b) $g = 11\bar{2}0$

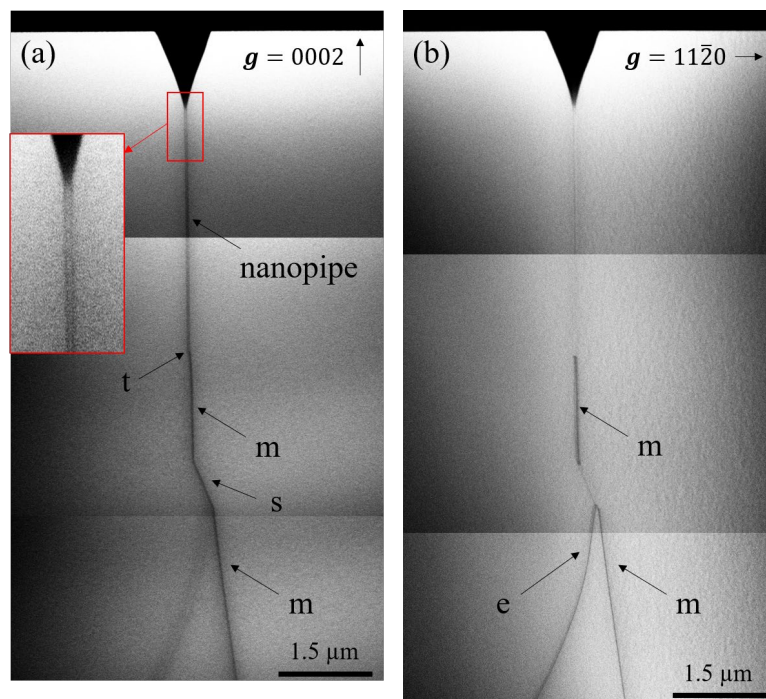


図 5.26 500 hPa 成長 漏れない会合タイプの大ピット下断面 STEM 像(a) $g = 0002$ 、
(b) $g = 11\bar{2}0$

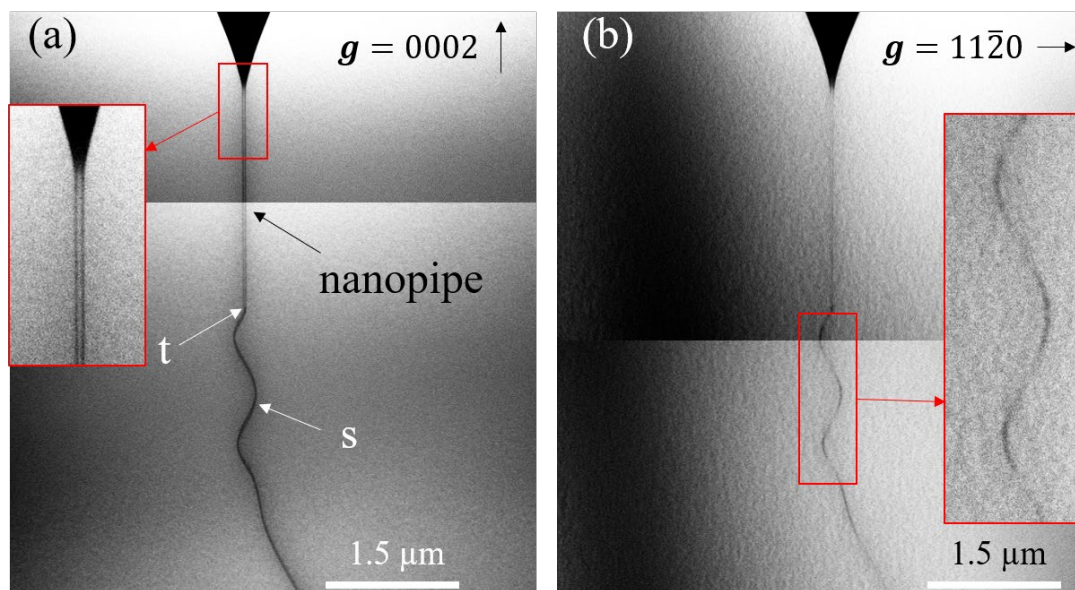


図 5.27 500 hPa 成長 漏れる単独タイプの大ピット下断面 STEM 像(a) $g = 0002$ 、
(b) $g = 11\bar{2}0$

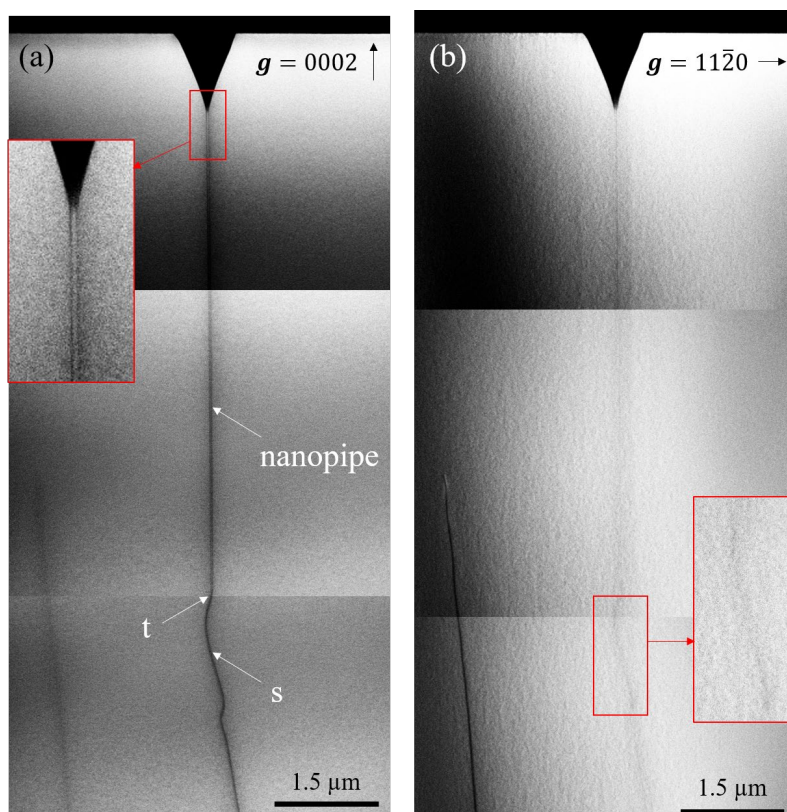


図 5.28 500 hPa 成長 漏れない単独タイプの大ピット下断面 STEM 像(a) $g = 0002$ 、
(b) $g = 11\bar{2}0$

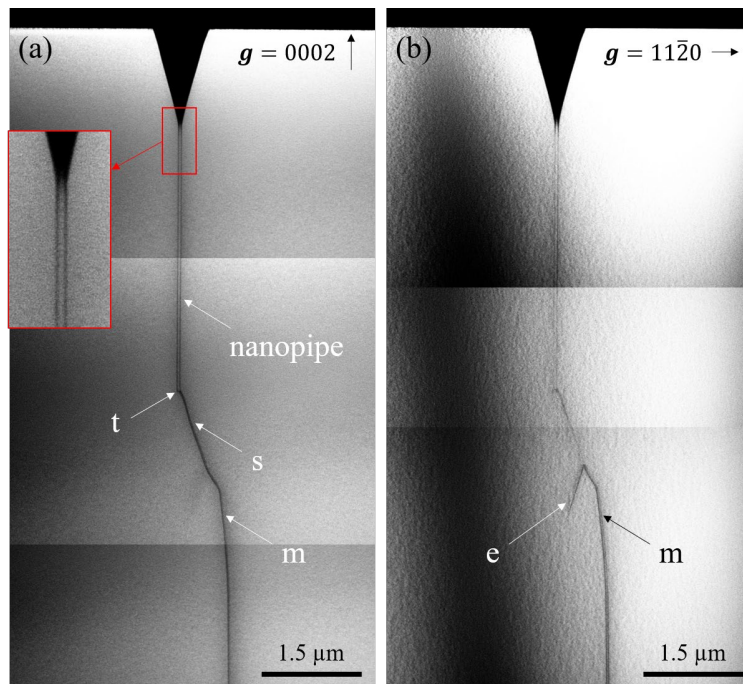


図 5.29 1000 hPa 成長 漏れる会合タイプの大ピット下断面 STEM 像(a) $g = 0002$ 、
(b) $g = 11\bar{2}0$

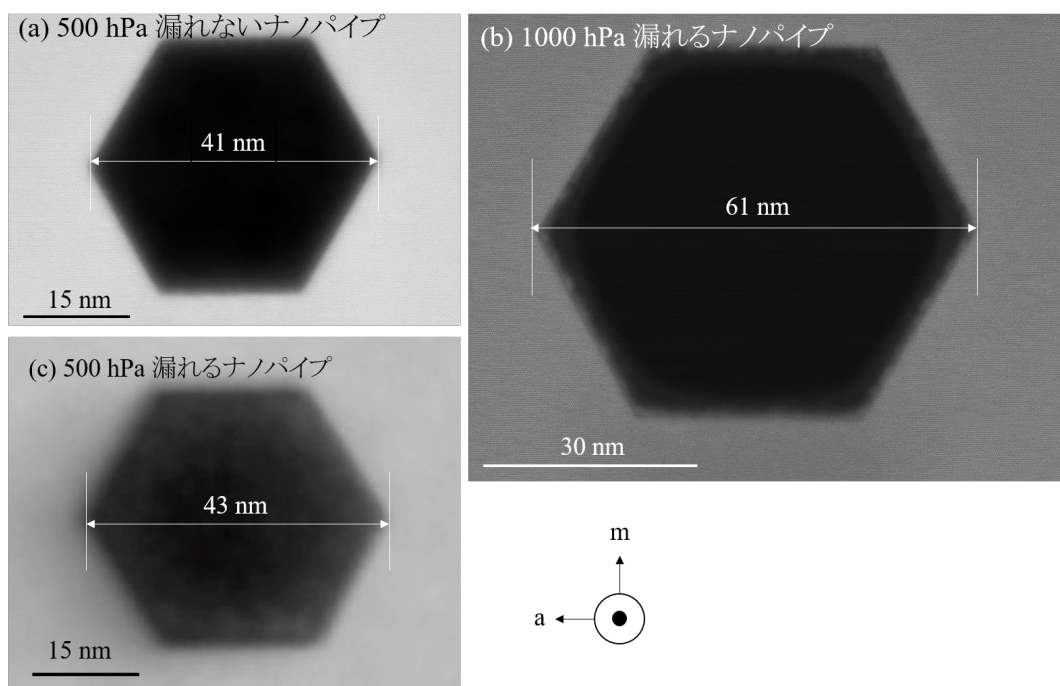


図 5.30 ナノパイプの平面 STEM 像 (a)500 hPa 成長 漏れないナノパイプおよび(b)1000 hPa 成長 漏れるナノパイプ、(c)500 hPa 成長 漏れるナノパイプ

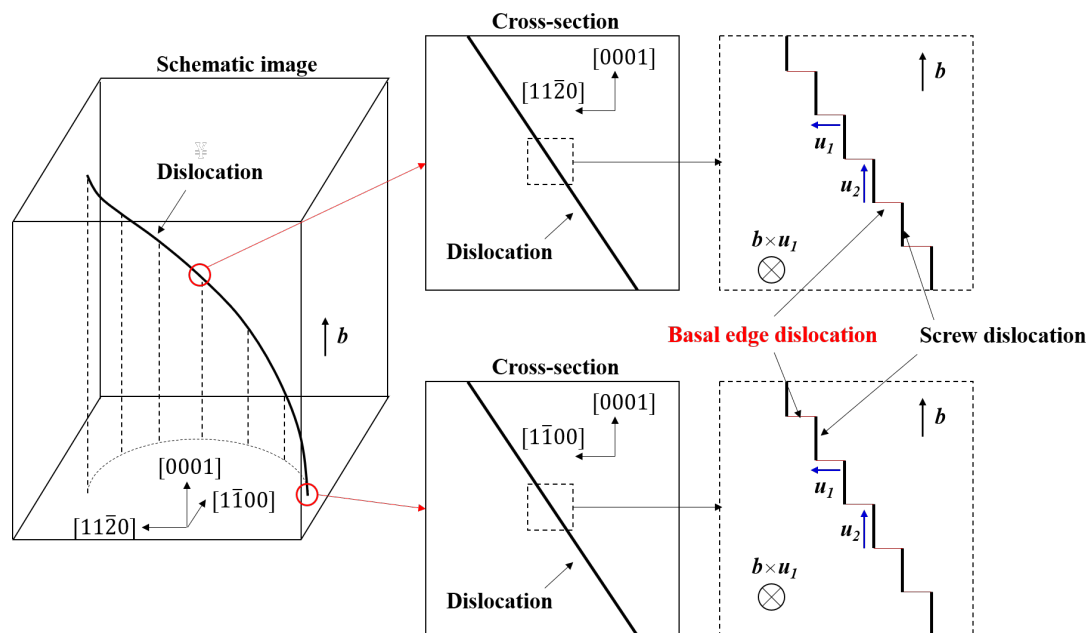


図 5.31 基底面刃状転位を伴った螺旋転位の伝搬模式図

5.3.4 転位会合前の平面 HAADF-STEM 観察

ナノパイプに変換される前の転位が螺旋転位か混合転位か決定するため、平面 HAADF-STEM 観察により転位コア周辺の原子像を観察し、バーガース回路を描画することで刃状成分の有無を確認した。原子像観察対象領域は会合前の混合・刃状転位ペアとした。理由は以下の二点である。

1. ナノパイプは直径 40 nm 程度と大きすぎるためバーガース回路描画が困難
2. 会合後の転位が螺旋転位であった場合、コアの位置が原子像からは判別困難

観察された混合転位、刃状転位のもつ刃状成分が打ち消し合う場合は会合後螺旋転位であり、打ち消し合わない場合は会合後混合転位である。

会合前転位の HAADF-STEM 観察までの流れを説明する。測定には、5.3.2 節でエミッション顕微鏡観察によりリークスポットと一致する大ピット、一致しない大ピット、MPPL 観察によりそれぞれの大ピット下の転位伝搬挙動がわかっている素子(RLE2 及び RLA4)を用いた。測定する大ピットは漏れない会合タイプと漏れる会合タイプの 2 つとした。MPPL 観察により、表面から転位会合位置までの大まかな深さがわかっているため、FIB で対象ピット周辺をピックアップ後、会合前と推定される位置で平面 STEM 試料を切り出し、剥片化を行った。対象とする転

位周辺にも多数の貫通転位が存在するため、観察対象を誤らないように周辺の転位との相対位置を確認しながら FIB 加工を実施した。漏れない会合タイプの結果を図 5.32 に、漏れる会合タイプの結果を図 5.33 に示す。漏れない会合タイプの会合前転位種は、平面 STEM 試料に対して二波励起条件を適用し判別した。図 5.32 (f)(g)、図 5.33 (f)(g)にそれぞれの会合前転位ペアの HAADF-STEM 像を示した。バーガース回路を描画すると、会合前の混合および刃状転位は同じ大きさかつ互いに逆方向の刃状成分(1a と-1a)を持っており、会合により刃状成分が消滅して螺旋成分のみ残留することが確認された。ゆえに、ナノパイプ下の貫通転位は混合転位ではなく、螺旋転位であることが確定的となった。

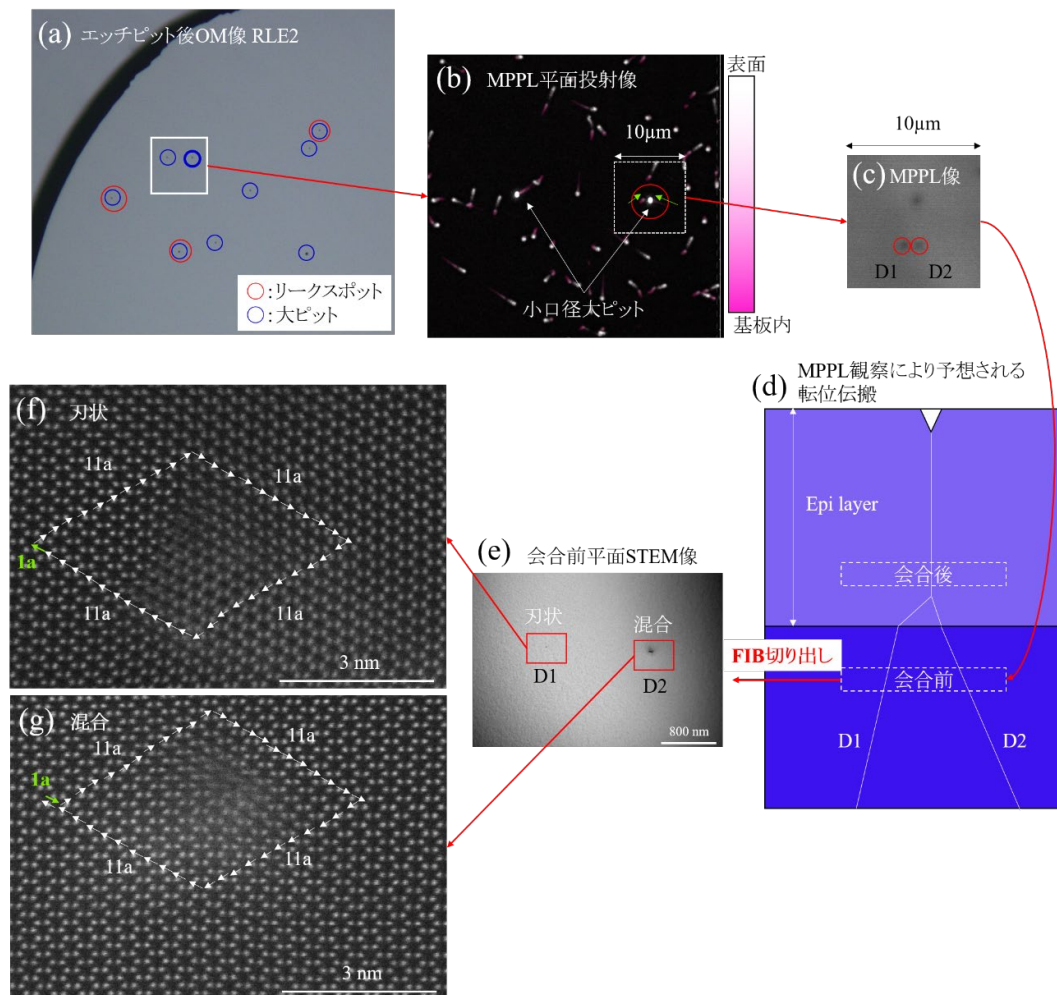


図 5.32 漏れないナノパイプ会合前転位 (a)エッチピット形成後の OM 像、(b)MPPL 平面投射像、(c)会合前の MPPL 像、(d)MPPL 観察から推定される転位伝搬、(e)会合前転位の平面 STEM 像、(f)刃状転位の HAADF-STEM 像、(g)混合転位 D2 の HAADF-STEM 像

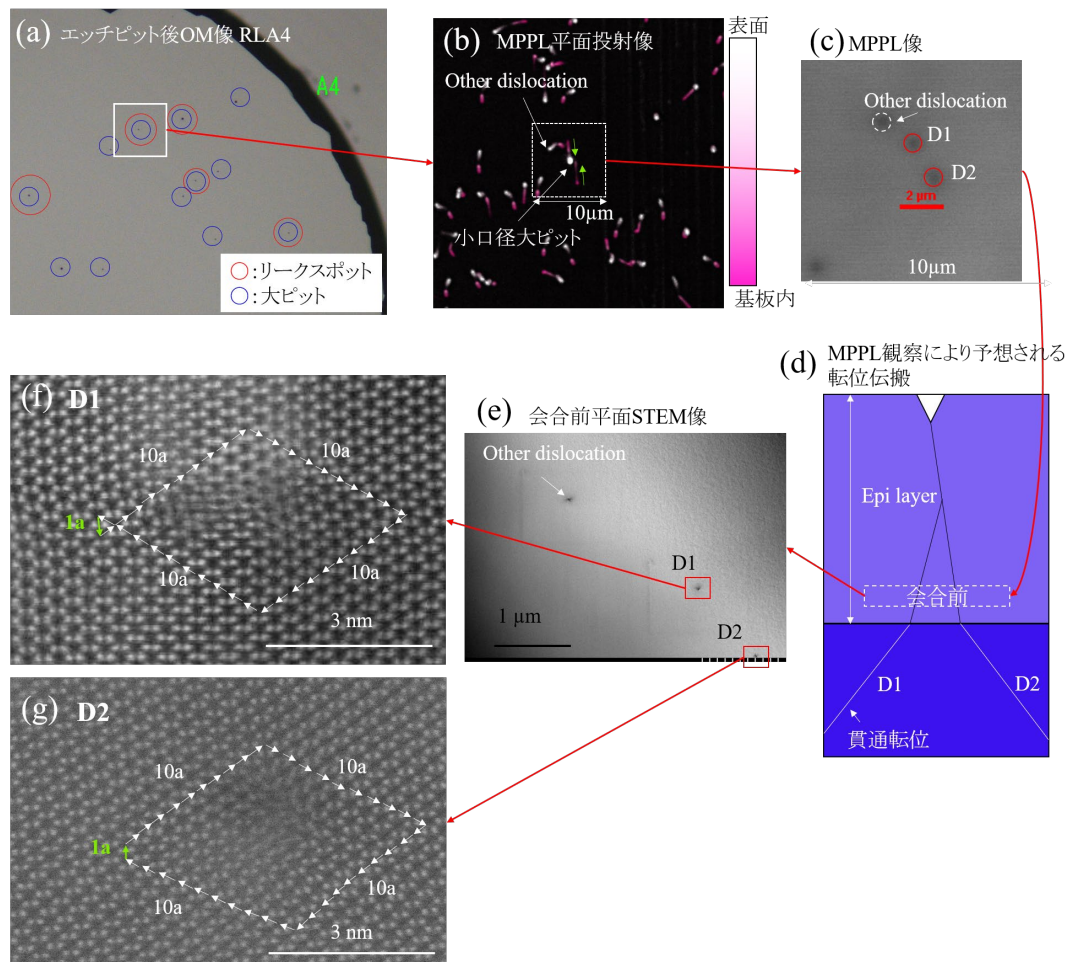


図 5.33 漏れるナノパイプ会合前転位 (a)エッチピット形成後の OM 像、(b)MPPL 平面投影像、(c)会合前の MPPL 像、(d)MPPL 観察から推定される転位伝搬、(e)会合前転位の平面 STEM 像、(f)貫通転位 D1 の HAADF-STEM 像、(g)貫通転位 D2 の HAADF-STEM 像

ナノパイプ下の貫通転位が螺旋転位であることが確定的となったので、ここで図 5.25～図 5.29 の断面 STEM 像に立ち返ると、得られた全ての STEM 像の螺旋転位→ナノパイプ変換点 t の位置はランダムであり、成長レシピに依存するものではないことがわかる。ナノパイプに類似する転位として SiC で見られるマイクロパイプがある。これは螺旋転位が複数融合し大きな c 成分を持つ螺旋転位であることが知られており⁶、GaN においてもナノパイプは大きなバーガスベクトルを有する螺旋転位と考えられてきた⁷。本研究の結果から、実際にはバーガスベクトルの変化はなく、GaN における螺旋転位はホローコア、クローズドコアどちらの形態もとることが明らかとなった。このような螺旋転位がどのようなバーガスベクトルを持つか

は別途調査されなければならない。

図 5.26 の 500 hPa 成長の漏れない会合タイプでは、転位会合後に螺旋から混合に変化し、ナノパイプに変換される様子が観察されている。バーガースベクトルの保存則から考えて、混合のみに見えるものは刃状転位が混合転位の後ろに隠れて見えていないものと考えられる。この結果は、会合と同様に転位の分解反応が起こり得ること示している。この分解反応は漏れない会合タイプでのみ見られているが、漏れない単独タイプでこのような分解反応は見られておらず、電気特性には影響しないと考えられる。実際、図 5.34 に追加で観察した漏れない会合タイプの大ピット下断面 STEM 像を示すように、転位の分解反応が見られないものも存在している。

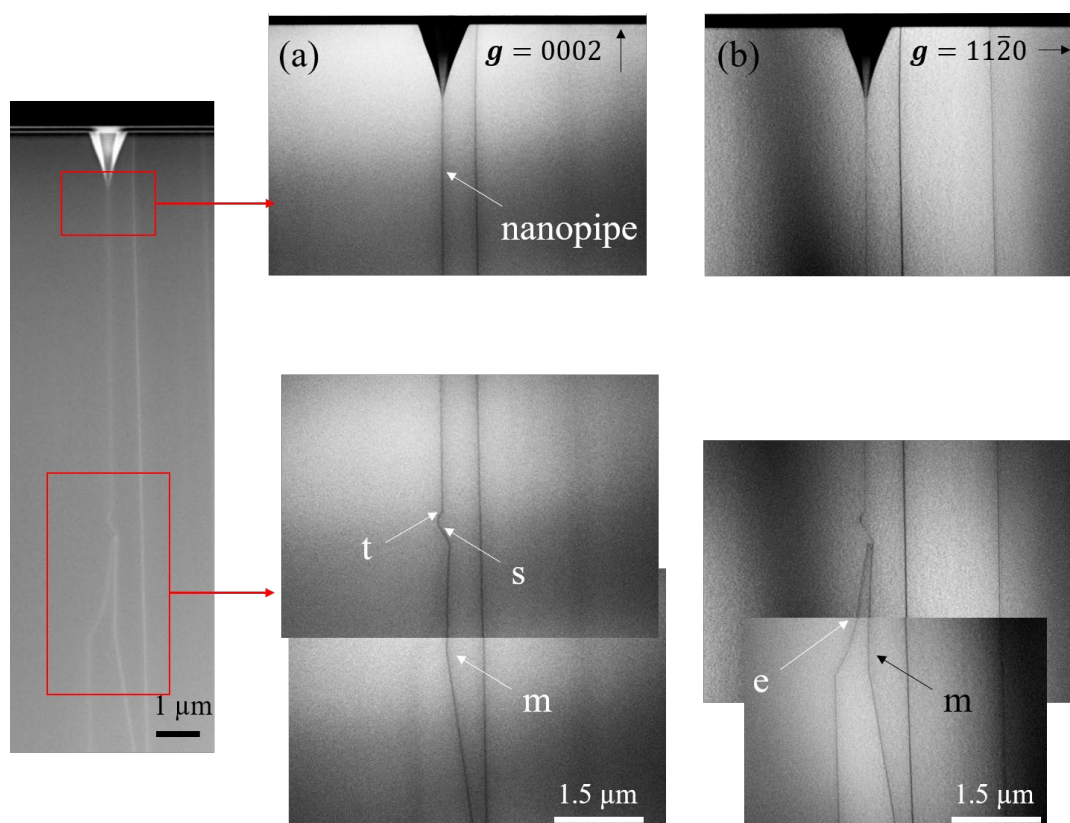


図 5.34 500 hPa 成長漏れない会合タイプの大ピット下断面 STEM 像 追加観察(a) $g = 0002$ 、(b) $g = 11\bar{2}0$

大ピット下は全てナノパイプであったため、5.2.6 節で見られた大ピット形状 E の混合転位を今一度見返すと、蛇行して伝搬する転位の一部であるように観察されており、上記と同じ理由で残留コントラストを生じ混合転位のように観察されたと考えられる。以上の結果を表 5.10 にまとめる。漏れるナノパイプ、漏れないナノパイプに関わらず、大ピット下にはナノパイプが存在し、

ナノパイプは螺旋転位からランダムにエピ層内で変換されたものであった。また、螺旋転位が自立基板内に含まれなくてもエピ層内で混合転位と刃状転位が会合することで新たに螺旋転位を生じることが示された。

表 5.10 転位の電気特性と伝搬タイプ転位種まとめ

成長圧力	電気特性	伝搬タイプ	割合	転位種
500 hPa	漏れる	会合	69%	混合＋刃状→螺旋→ナノパイプ
		単独	31%	螺旋→ナノパイプ
	漏れない	会合	38%	混合＋刃状→螺旋→ナノパイプ
		単独	62%	螺旋→ナノパイプ
1000 hPa	漏れる	会合	100%	混合＋刃状→螺旋→ナノパイプ

5.4 リーク低減メカニズム考察

5.4.1 ナノパイプ発生の抑制

これまでの結果を踏まえ、冒頭で示した成長圧力による歩留まり向上のメカニズムを考察する。成長圧力の上昇に伴いリークスポット密度が減少し、エッチピットとの相関を確認すると、大ピットとよく一致することが確認された。また、成長圧力を上昇させることで大ピット密度自体が減少していることがわかった。転位判別の結果、大ピット下には螺旋転位から変換されたナノパイプが観察された。ナノパイプの変換元である螺旋転位は基板から貫通してくるものの他に、エピ層内で刃状転位と混合転位が会合して新たに発生するものとが観察された。そして、500 hPa 成長の漏れる大ピットの約 70%は会合タイプであった。大ピット＝ナノパイプであるため、大ピット密度の減少はナノパイプ密度が減少したことであり、ナノパイプ発生を抑制することが歩留まり向上につながると考えられる。ナノパイプ発生の抑制には以下に示す二つの経路が考えられる。模式図を図 5.35 に示す。

- ① **会合抑制：** 混合転位と刃状転位の会合が抑制され、ナノパイプの変換元であるエピ中の螺旋転位密度が減少しナノパイプ密度も減少する。
- ② **変換抑制：** 螺旋転位からナノパイプへの変換が抑制されナノパイプ密度が減少する。会合反応は抑制されない。

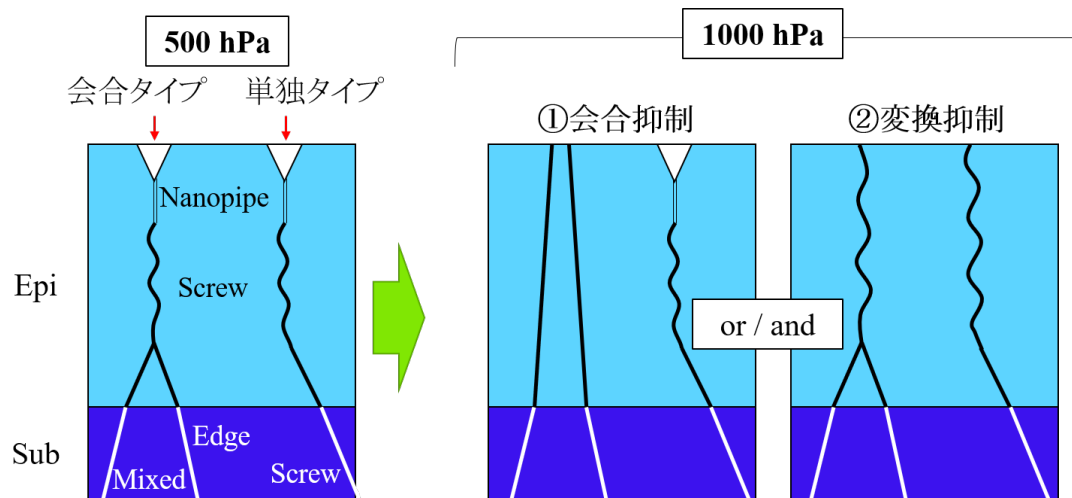


図 5.35 ナノパイプ発生の抑制メカニズム模式図

経路①が起きているかは会合確率の成長圧力依存性を観察することで判別できる。そこで、多光子顕微鏡により広範囲の転位伝搬を観察し、会合反応確率を導出した。500 hPa で $4.59 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 、1000 hPa で $8.28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ の領域を MPPL で観察した。転位密度が $3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であるため、500 hPa では約 2500、1000 hPa では約 1400 の転位伝搬を観察したことになる。観察領域内で見られた全ての会合転位を総観察面積で密度に換算すると、500 hPa では $7.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 、1000 hPa では $7.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ の会合転位が存在した。両者の値は非常に近く、転位会合確率に圧力依存性がないことがわかった。ゆえに、経路①の会合抑制は起きず、経路②の螺旋→ナノパイプ変換抑制によりナノパイプ密度が低減されていることが明らかとなった。これが成長条件に依存した歩留まり向上のメカニズムである。

経路②が生じた場合、ナノパイプに変換されなかった螺旋転位がエピ層を貫通することになる。エッチピット形状が転位種を反映するならば、500 hPa で見られた大ピット密度と同じ密度で螺旋転位と思われるエッチピット形状が観察されるはずである。しかしながら、実際は図 5.36 の 500 hPa、1000 hPa のエッチピット形成後の SEM 像を比較して示すように、1000 hPa 成長素子上に螺旋転位を反映するエッチピット形状は存在しておらず、全て小ピットとなっている。この結果は、螺旋転位であっても混合転位と同形状の小ピットを生じる可能性を示している。この仮説が正しいことは 5.6 節にてピット形状から、第 6 章では液相成長基板上転位の STEM 観察を用いて確かめている。

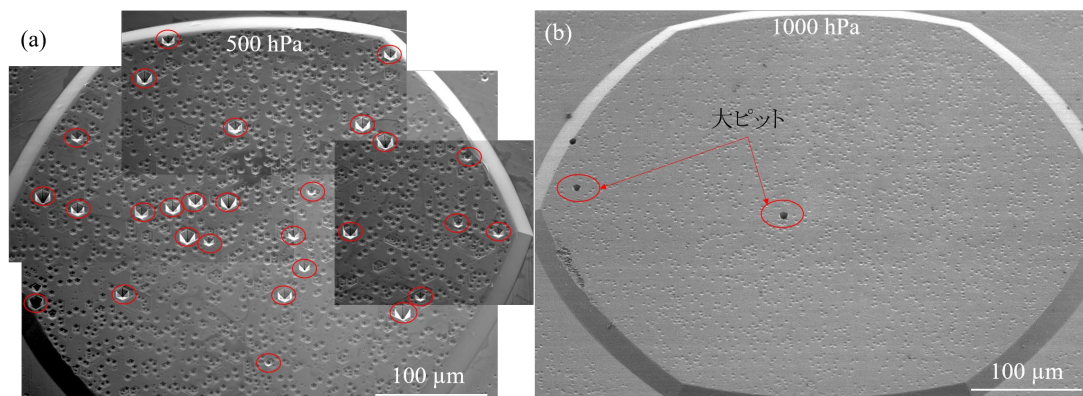


図 5.36 エッチピット後の鳥瞰 SEM 像 (a) 500 hPa、(b) 1000 hPa 成長 pn ダイオード

5.4.2 ステップバンチングの影響

図 5.26～図 5.29 の STEM 像から、ナノパイプ変換位置はランダムであり、螺旋転位がナノパイプに変換するきっかけが不明であった。その要因の一つとしてステップバンチングの影響について調査した。Avogy グループから図 5.37 に示すように成長後のモフォロジと pn ダイオードの歩留まりの相関が報告されている⁸。図 5.37(d)は参考文献 8 中の表面粗さとリーク電流の関係であり、表面がラフであるほどリーク電流が多くなる傾向にあることがわかる。この論文には表面粗さの定義が記されていないが、Peak to Valley (P-V) 値と考え、500 hPa と 1000 hPa 成長後表面の粗さと比較した。白色干渉計 VertScan®2.0 (三菱ケミカルシステム株式会社) で素子表面粗さを観察した結果を図 5.38 に示す。500 hPa ではステップバンチングが顕著に起きているため P-V 20~30 nm であるのに対し、1000 hPa ではステップバンチングの発生が抑制できており P-V 7~10 nm 程度と 1/2~1/3 まで低減されていた。表面の分布を見ても 1000 hPa 成長では素子の大部分に渡って平坦であることがわかる。測定した表面粗さを図 5.37(d)と比較すると、リーク電流が急激に変化する位置にあたり、ステップバンチングによる表面ラフネスの増加が歩留まりに影響すると考えられる。SiC において成長中の C/Si 比を低下させることにより、ステップフローとマイクロパイプを反応させ螺旋転位に分解するという報告がある⁶。GaN においてもステップバンチングにより形成されたマクロステップと螺旋転位が反応し、その結果ナノパイプに変換されるという仮説を立てることができる。

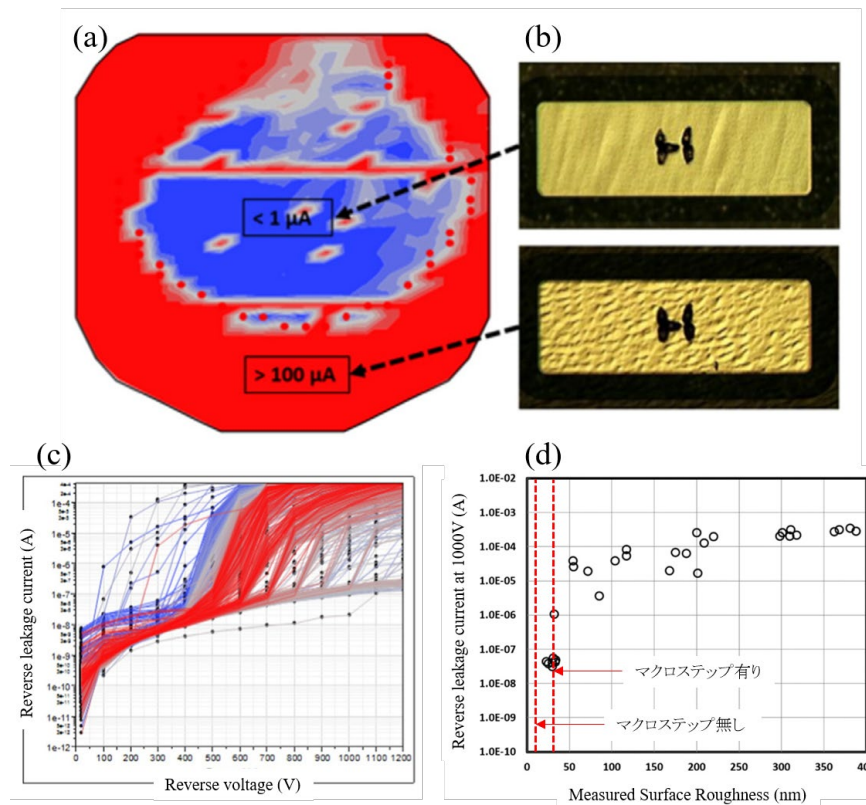


図 5.37 (a)ウェハラフネスマッピング、(b)対応する表面モフォロジ、(c)逆方向 IV 特性、(d) ラフネスとリーク電流の関係⁸

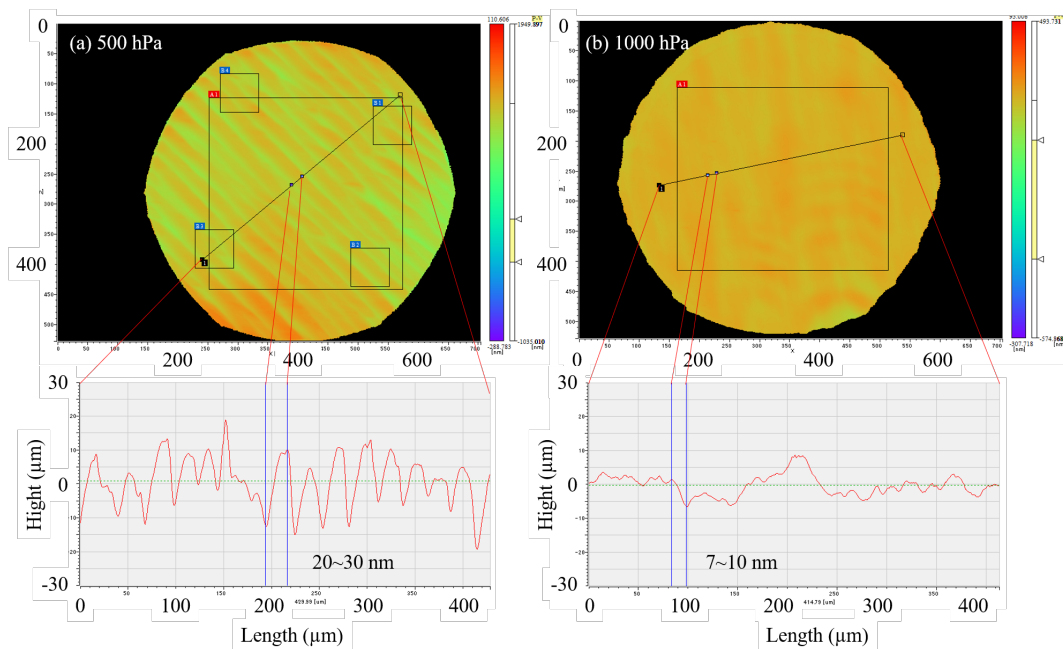


図 5.38 VertScan による表面粗さ測定 (a) 500 hPa 及び(b) 1000 hPa 成長 pn ダイオード

この仮説を検証するため 1000 hPa 成長の 2 inch 内でステップバンチングが顕著に起きている部分 (バンチングあり) とステップバンチングが起きていない部分 (バンチングなし) で同様の pn ダイオードを作製し、歩留まりを評価した。2 inch 基板からのチップ切り出し位置と評価領域を図 5.39 に示す。11 mm×20 mm チップでプロセスし、その左側の領域 (LU、LC、LL) を、バンチングありは合計 80 素子、バンチング無しは 83 素子測定した。電極径は全て 500 μm である。領域 LC の逆方向 IV 特性を図 5.40 に示す。赤色は不良品、緑色は良品を表し、良品は降伏直前の電流値が 10 nA 以下のものとした。また、LU、LL に対して同様の分類を行い、歩留まりを計算した結果および全素子の表面モフォロジを表 5.11 にまとめた。図中黄緑の□は良品を、赤□は不良品を、白□は初期不良品を表す。初期不良品は -100 V 程度で mA オーダーのリークを生じたものであり、リーク箇所には光学顕微鏡でピットが観察された。ホモエピ成長時に開いたピットまたは基板に元からあるピットが素子に含まれたためと考えられる。これはステップバンチングに関係がないため除害して歩留まりを計算した。LC および LL の領域ではバンチングなしのチップで歩留まりが若干良いが、LU では反転している。また、バンチングがなかったとしても歩留まりが劇的に改善されていないことがわかる。以上の結果より、ステップバンチングと歩留まりには関係がないことが示され、ナノパイプへの変換はステップバンチングの有無には左右されないと考えられる。

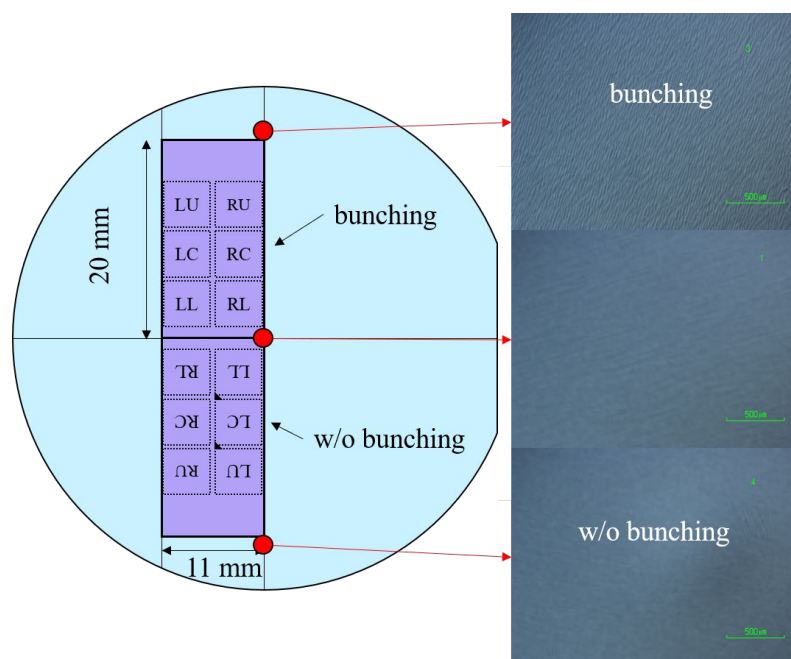


図 5.39 チップ切り出し位置と評価領域

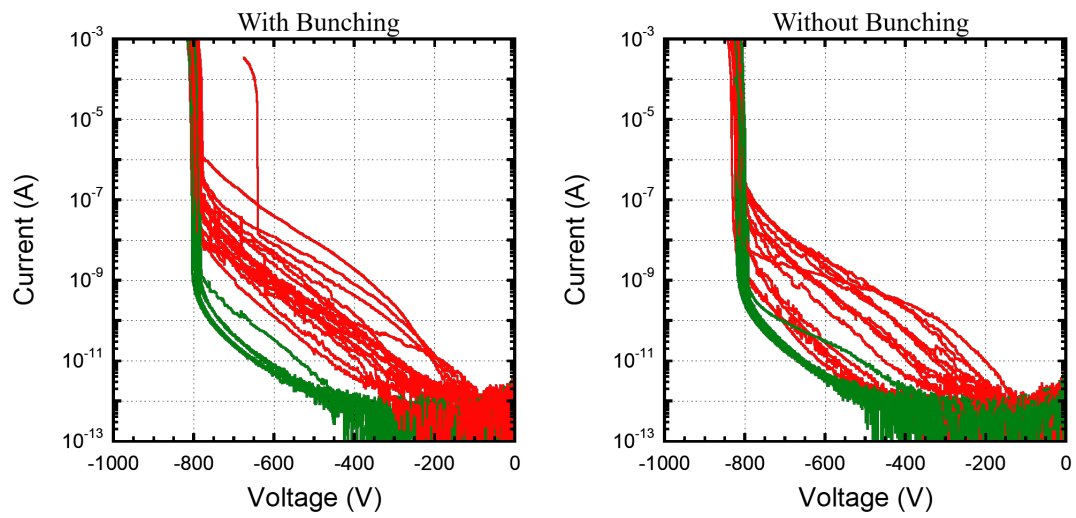

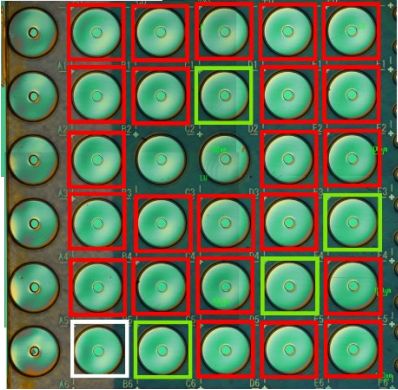

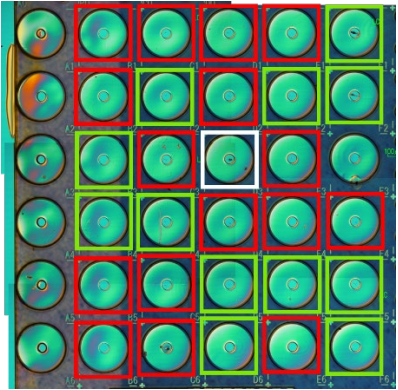
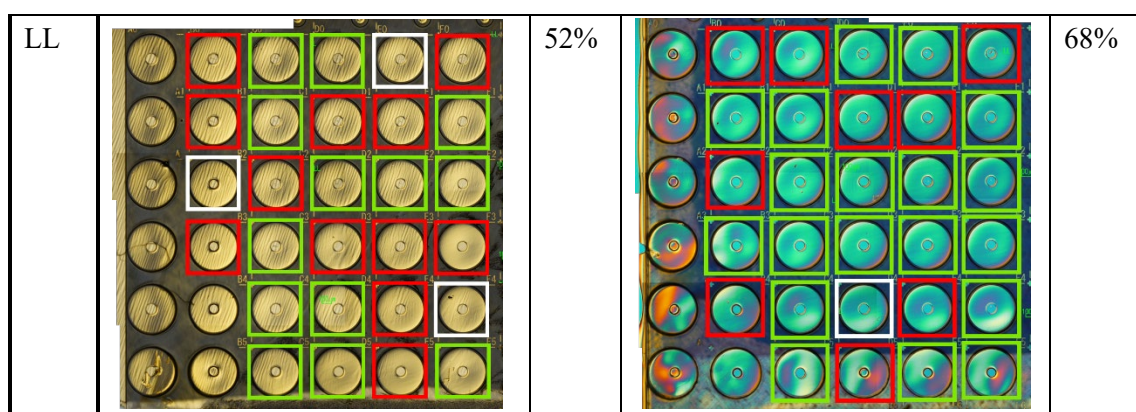


図 5.40 ステップバンチング有り無し逆方向 IV 特性 領域 LC

表 5.11 バンチング有り無し表面モフォロジおよび歩留まり

測定 領域	バンチングあり		バンチングなし	
	OM 像	歩留 まり	OM 像	歩留 まり
LU		21%		11%
LC		23%		43%

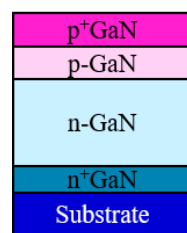


5.5 さるなるリーク電流の低減

図 5.40 に示した IV 特性のリーク電流量が図 5.7 に示した 1000 hPa 成長 500 μ m pn ダイオードよりも低減されており、歩留まりに関しても 17%から 50%超まで改善されていた。この pn ダイオードはドリフト層成膜時間短縮を狙い TMG 流量を上げ、高成長レート、低 V/III 比で成長したものである。この高速成長 pn ダイオードの成長条件を表 5.12 に示す。表 5.11 中 pn ダイオードのステップバンチングなし、領域 LL、歩留まり 68%のエミッション像を図 5.41 に、対応するエッチピット像を図 5.42 に示す。エミッション顕微鏡で観察されるリークスポットが平均 1 点以下であり、そこから得られるリークスポット密度は $1.7 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ と低成長レートのもの ($9.2 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$) に比べ約 1/5 に低減されていた。また、エッチピット像を確認すると大ピットが 15 素子中 1 つしか観察されず、密度は $2.9 \times 10^1 \text{ cm}^{-2}$ となり、低成長レートの大ピット密度: $8.9 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ よりも 2 桁程度低減されていることがわかった。すなわち、ナノパイプへの変換が成長圧力だけでなく高成長レート(低 V/III 比)においても抑制されることを意味する。

表 5.12 高成長レート pn ダイオード成長条件と層構造模式図

	n ⁺ GaN	n-GaN	p-GaN	p ⁺ GaN
TMG ($\mu\text{mol/min}$)	74.8	124.7	74.8	25.0
EtCp ₂ Mg (nmol/min)	-	-	23.1 (125 cc)	55.5 (300 cc)
Si/Ga ratio	3.4E-5	6.0E-7	-	-
NH ₃ (slm)	4.9	4.96	5	5
V/III ratio	2920	1780	2980	2980
Temperature (°C)	1070	1070	1070	1070
Pressure (hPa)	1000	1000	1000	1000
Thickness	200 nm	11 μm	600 nm	~30 nm



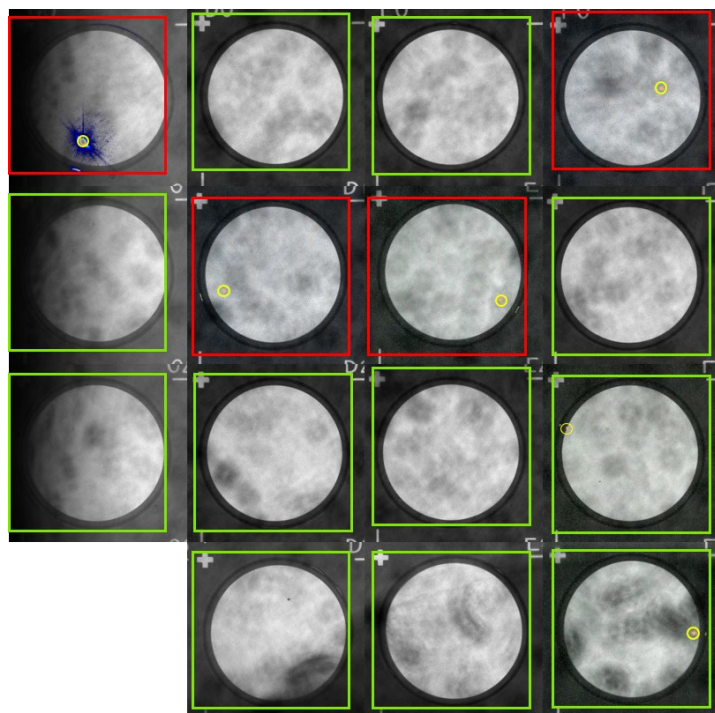


図 5.41 高成長レートバンチング無し pn ダイオードのエミッション像 領域 LL

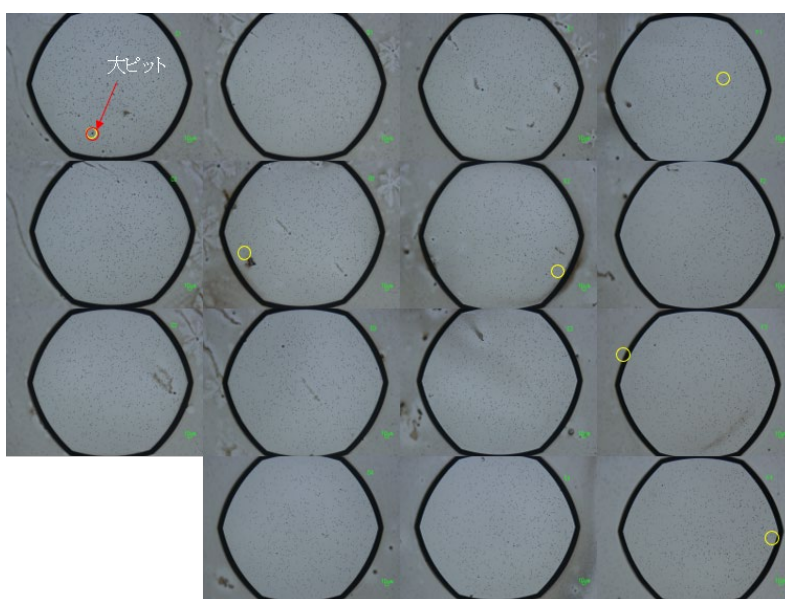


図 5.42 高成長レート pn ダイオードエッチピット形成後 OM 像

高成長圧力及び高速成長の成長条件は、どちらも吸着原子の表面拡散を妨げる方向に成長パラメータを変化させており、ステップバンチングとの直接的な関係は否定されたものの、ステップバンチング形成を抑制する成長条件がナノパイプへの変換も抑制すると考えられる。ゆ

えに、より高温、高圧、高速成長レート of 条件を適応することにより、ナノパイプへの変換を完全に抑制できると考えられる。しかしながら、高成長温度は GaN の分解、高成長圧力は横方向成長阻害によるピットの発生、高速成長は低 V/III 比に伴う残留炭素濃度の上昇など、トレードオフを生じる可能性があり、最終的な pn ダイオードの特性をみながら最適条件を見出す必要がある。

5.6 多段階ピット形状の解釈

ここでは 450°C、3min の高温長時間エッチングで見られた多段階エッチピット形状がどのように形成されるかについて考察する。5.3.1 節の図 5.19 に示した小口径大ピットの多段階と一段階の断面 STEM 像を図 5.43 に示す。一段階のピット下は 5.3.3 節で示したようにナノパイプであるが、多段階ピット下にはナノパイプはなく、螺旋転位が観察された。多段階の壁面角度に着目すると、一番急な壁面角度は 63°となっており、一段階エッチピットの壁面角度に等しい。また、5.3.3 節より大ピットは全て螺旋転位から変換したナノパイプに形成されていたことから、多段階エッチピットはナノパイプに変換する前の螺旋転位までエッチングが進行することで現れるエッチピットと考えられる。螺旋転位に形成されるエッチピット壁面角度は 13°となっており、この角度は表 5.7 に示した形状 B~E の多段階大ピットの底部壁面角度とほぼ一致する。ゆえに、ナノパイプにならずに貫通した螺旋転位のエッチピット壁面角度は 13°程度とかなり浅いことが示唆される。この 13°は表 5.8 の小ピットとして観察される混合転位(形状 G)の壁面角度(11°)とほぼ等しく、図 5.36 に示した 1000 hPa 成長のエッチピットで螺旋転位と思われる転位が確認されなかったことと整合する。

また、急角度壁面はナノパイプの名残であるため、急角度壁面の長さはエピ膜中ナノパイプの長さを表すと考えられる。多段階エッチピット形成の模式図を図 5.44 に示す。小口径大ピットを形成したときと、長時間で大きくエッチピットを開けたときで多段階大ピット密度が大きく変化したのもこのモデルで説明できる。ただし、エッチピット断面に必ず 38°の中角度壁面が存在するが、この形成過程は不明であるが、ナノパイプから螺旋転位の壁面角度に移行する中間部分に自発的に形成されるものと思われる。下の模式図はそうように仮定して描いたものである。

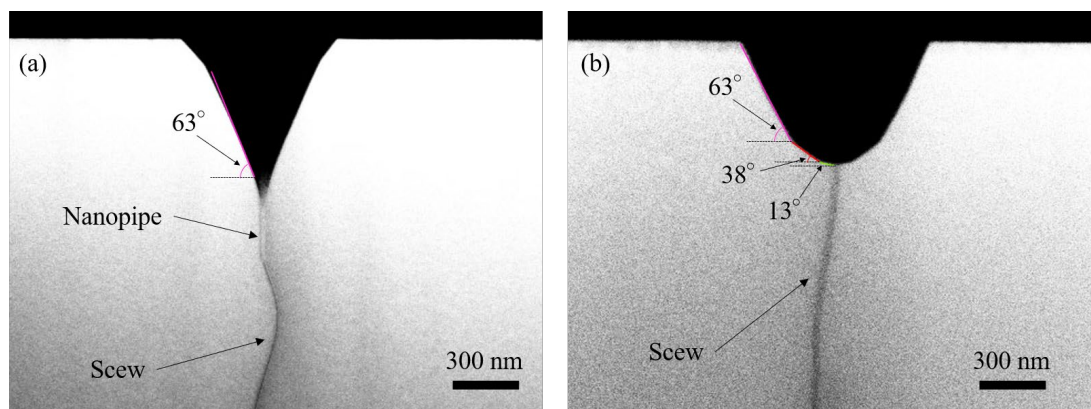


図 5.43 小口径大ピット断面 STEM 像 $g = 0002$ (a)一段階および(b)多段階

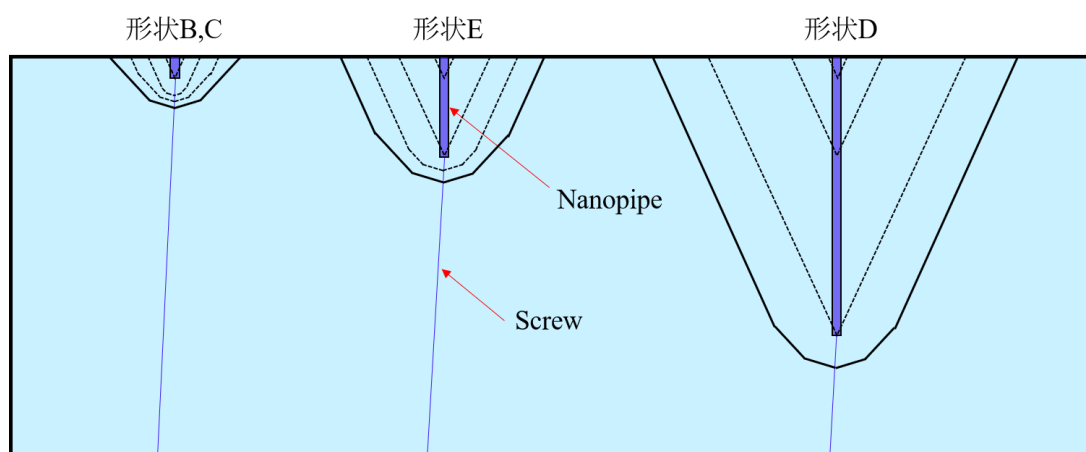


図 5.44 多段階エッチピット形成過程の模式図

表 5.6 より、500 hPa 成長では深いピット形状 D、E は全くリークスポットと一致しておらず、浅いピット形状 B、C がリークとよく一致することが示された。上記多段ピット形成モデルと照合すると、ナノパイプの長さがリークと関係すると考えられる。すなわち、ナノパイプ長が長いもの（成長初期にナノパイプに変換されたもの）がリークを発生しづらいことが示唆される。これを小口径大ピットの断面観察検体数を増やすことで検証した。図 5.25～図 5.28 の検体を含め、漏れるものを 5 検体、漏れないものを 4 検体、合計 9 検体を断面 STEM 観察した結果を図 5.45 に示す。図中ナノパイプ変換位置を赤丸で示した。仮説通り、漏れるものではナノパイプ変換位置が浅く、漏れないものでは変換位置が深いことがわかる。会合転位がリークを発生しやすい傾向にあることを 5.3.2 節で示したが、会合転位は必然的にナノパイプ変換位置が表面近傍となるため、ナノパイプ長が短くなりリークを示しやすいと言える。しかしながら、なぜ変換位置によって電気特性が変化するのか、正確なメカニズムは不明である。また、1000 hPa 成

長ではピット形状 D、E も漏れるため、ナノパイプ長とリークの関係が成長圧力で変化していることがわかる。このメカニズムに関しても現時点では不明である。

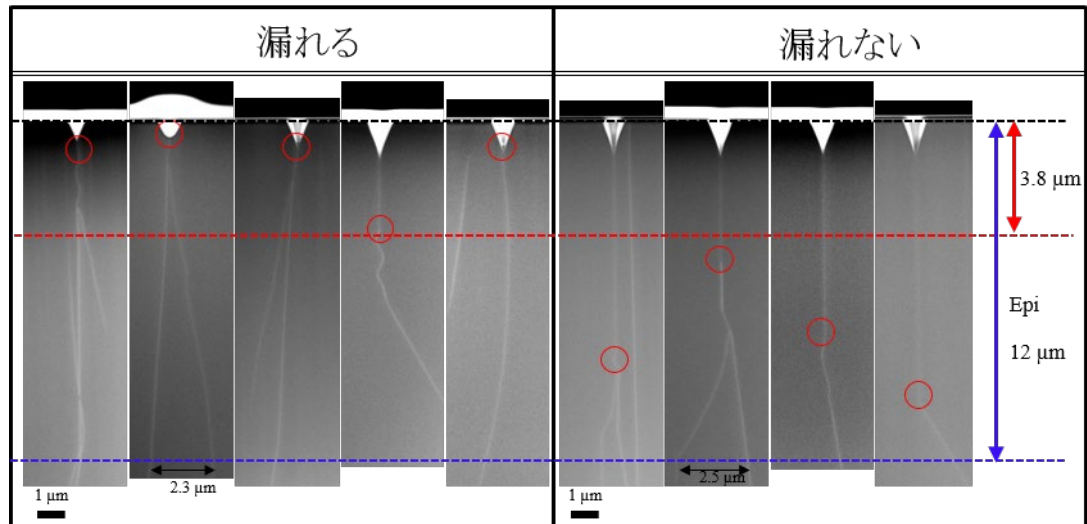


図 5.45 500 hPa 小口径大ピット下 STEM 像によるナノパイプ変換位置観察

図 5.45 の断面 STEM 観察や多光子顕微鏡観察から、エピ層内で会合を起こす転位のエピサブ界面での距離は最大 $3\ \mu\text{m}$ 程度であり、それ以上離れると転位同士の引力が無視できるほど小さくなるものと考えられる。ゆえに、転位会合による新たな螺旋転位発生を抑制するには平均転位間距離が $3\ \mu\text{m}$ 以上となる転位密度が望ましい。転位密度 $3 \times 10^6\ \text{cm}^{-2}$ で均一に分散した場合は、転位間距離はおよそ $6\ \mu\text{m}$ となるが、貫通転位は粗密の分布があるため部分的に $3\ \mu\text{m}$ 以下となる領域が存在する。転位密度が一桁下がった $10^5\ \text{cm}^{-2}$ 台となれば転位間距離も一桁広がるため、粗密分布があっても転位会合による螺旋転位の発生確率をほぼなくすことができると考えられる。

5.7 まとめ

本章では、転位密度 $1\sim 3\times 10^6\text{ cm}^{-2}$ の HVPE 基板上 pn ダイオードの成長圧力による歩留まり向上のメカニズムについてエミッション顕微鏡、エッチピット、多光子顕微鏡、STEM 観察の組み合わせにより調査した。得られた知見を以下に示す。

- I. どの成長圧力においても大ピットとリークスポットの一部が良好に一致し、大ピットを形成するナノパイプを起点としてリークが発生していることがわかった。
- II. 成長圧力の上昇および高成長レート(低 V/III 比)が螺旋転位→ナノパイプ変換を抑制し、高確率でリーク源となるナノパイプ密度が減少することで歩留まりが向上することが明らかとなった。
- III. しかしながら、ナノパイプにはリークを発生するものとリークを発生しないものが存在しており、リークは転位種だけでなく、別の要因との組み合わせで発生すると考えられる。考えられる要因としては、ナノパイプ壁面の終端構造、終端する不純物の違い、元となる螺旋転位のバーガースベクトル($\mathbf{b} = 1\mathbf{c}, 2\mathbf{c}, 3\mathbf{c}\dots$)の違いが考えられ、バーガースベクトルに関しては LACBED 法による詳細な分析を、コア構造は密度汎関数理論(DFT)によるシミュレーションを必要とする。不純物との関係は第 7 章にて調査している。

本章において達成した歩留まりとデバイスキラーとなり得る欠陥(キラー欠陥)密度の社会要求に対する水準をまとめる。電気自動車インバータ駆動では 100 A/chip 級のデバイスが求められる。電流密度を GaN 系レーザと同等の 2 kA/cm^2 に設定した場合、約 2 mm 角のデバイス面積が必要となり、 2 mm 角チップの歩留まりを 90% 以上とするにはポアソンモデル($\text{Yield} = \exp(-AD)$ 、A: デバイス面積、D: 欠陥密度)よりキラー欠陥密度が 1 個/cm^2 以下であることが望まれる。表 5.13 に本章で作製した pn ダイオードのリークスポット密度と歩留まり評価値をまとめ、図 5.46 にリークスポット密度をもとにポアソンモデルから計算した歩留まりのサイズ依存性と共に示した。

表 5.13 本章で得られた pn ダイオードの歩留まり

	500 hPa 低速成長	1000 hPa 低速成長	1000hPa 高速成長
リークスポット密度(cm^{-2})	4.8×10^3	9.2×10^2	1.7×10^2
100 μm 素子歩留まり(%)	30	92	未測定
500 μm 素子歩留まり(%)	0	17	68

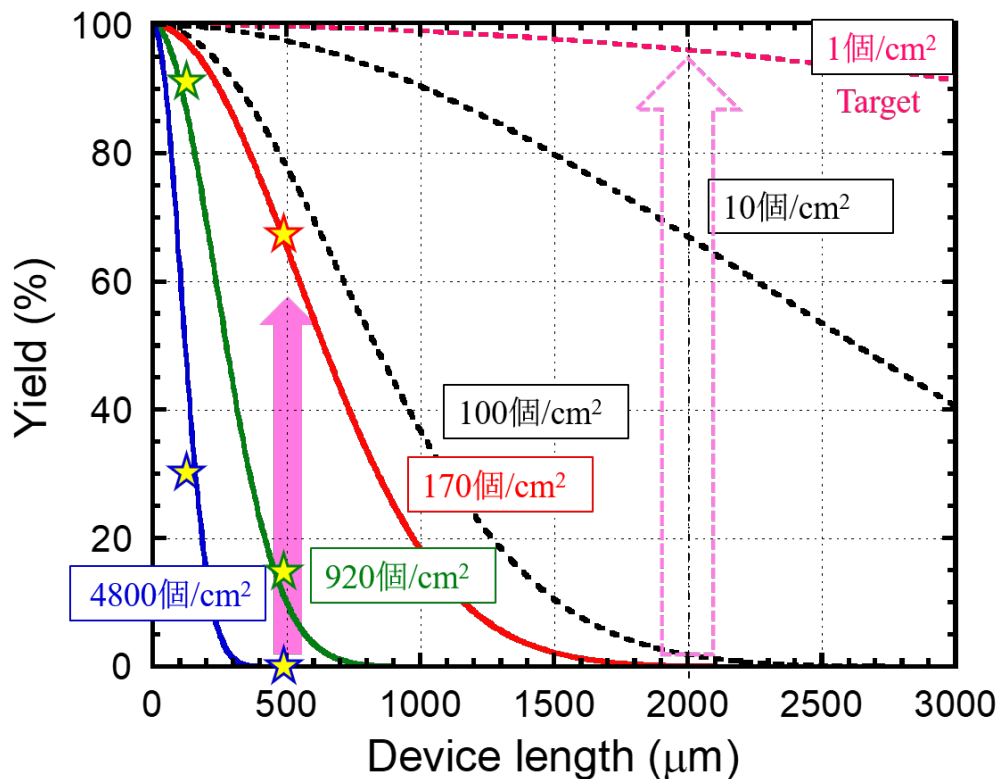


図 5.46 第 5 章で得られた pn ダイオード歩留まり

1000 hPa、高速成長 pn ダイオードにおいても 2 mm 角ではまだ十分な歩留まりが得られないことがわかり、さらなるキラ欠陥密度の低減が必要であることが示された。さらなる低減法としては、①ナノパイプ変換を 100%抑制すること、②転位を会合させないこと、③基板の螺旋転位を減らすことの 3 つのアプローチが挙げられる。基板の螺旋転位密度低減は製法に依存するため本論文では言及しかねるが、螺旋→ナノパイプ変換の完全抑制は成長条件の最適化により達成可能と考えられる。また、会合抑制は転位間距離が最小 3 μm 以上となる密度 ($1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 台)まで転位密度を低下させることで達成できる。実際に転位密度 10^4 cm^{-2} 台の Ammonothermal 基板上に pn ダイオードを作製したところ、500 μm 素子での歩留まりは 100% となった。特性は Appendix A.4 に示す。

本章を総じて、GaN における螺旋転位は、リークを発生させデバイスキラとして働く可能性があり、減らさなければならない転位であることが示された。

参考文献

- ¹ H. Fujikura, and T. Konno, Appl. Phys. Lett., **113** (2018) 152101.
- ² W. Qian, M. Skowronski, M. De.Graef, K. Doverspike, L. B. Rowland and D. K. Gaskill, Appl. Phys. Lett., **66** (1995) 1252.
- ³ D. Cherns, W. T. Young, J. W. Steeds, F. A. Ponce, and S. Nakamura, J. Cryst. Growth, **178** (1997) 201.
- ⁴ E. Valcheva, T. Paskova, P. O. Å. Persson, and B. Monemar, Phys. Status Solidi A, **194** (2002) 532.
- ⁵ 坂 公恭、結晶電子顕微鏡学、pp174-175.
- ⁶ I. Kamata, H. Tsuchida, T. Jikimoto, and K. Izumi, Jpn. J. Appl. Phys., **41** (2002) L1137.
- ⁷ S. K. Hong, T. Yao, B. J. Kim, S. Y. Yoon, and T. I. Kim, Appl. Phys. Lett., **77** (1998) 82.
- ⁸ I. C. Kizilyalli, P. Bui-Quang, D. Disney, H. Bhatia and O. Aktas, Microelectronics Reliability **55** (2015) 1654.

第6章 基板製法を跨いだ統一的議論の構築

6.1 はじめに

第4章および第5章で液相成長基板上、HVPE 基板上の縦型 pn ダイオードを評価した。エッチピット形状、転位種、リークの関係を表 6.1 に示す。ピット形状に関しては HVPE 基板上で多段階大ピットが現れたため壁面角度に差は見られるが、中・小ピット形状は基板間で同じであり、また各ピット形状下に観察された転位種も基板間で一致していることがわかる。しかしながら、転位の電気特性に着目すると、中ピットを形成する螺旋転位 (LACBED 判定) が漏れる液相成長基板上に対し、HVPE 基板上では中ピットとリークスポットが一切一致せず、大ピット及び小ピットの一部でリークが発生するという結果であった。このように、転位種とリークの関係には基板を跨いで一貫性がないように思われる。しかしながら、同じ GaN 結晶のホモエピタキシャル成長であるため、同じエッチピットを形成する転位種とリークとの関係には必ず法則が存在するはずである。そこで、本章では統一的な議論の構築を目指し、第4章と同様の液相成長基板を用いて、第5章で実施した成長圧力依存性を確認した。第4章の再現実験を兼ねるとともに、成長圧力による電気特性とエッチピットの変化を観察することで、HVPE 基板上との差を明確にすることを目的とする。

表 6.1 前章までのエッチピットと転位種とリーク特性まとめ

製法		大ピット	中ピット	小ピット	極小ピット
第4章 液相成長 基板上 pn ダイオード	形状				観察されない (エッチング 温度不足)
	転位種	螺旋(?) → ナノパイプ ($g \cdot b$, SEM)	螺旋(LACBED) 混合($g \cdot b$, 誤判定)	混合転位($g \cdot b$)	
	リーク	漏れない	ほぼ全て漏れる	漏れない	
第5章 HVPE 基 板上 pn ダ イオード	形状				
	転位種	螺旋 → ナノパイプ ($g \cdot b$, HAADF)	混合($g \cdot b$) LACBED 未観察 (螺旋転位の可能 性あり)	混合($g \cdot b$)	刃状($g \cdot b$)
	リーク	一部漏れる	漏れない	極一部漏れる*	漏れない

*リークスポットと一致する小ピット、一致しない小ピットは転位種が異なる可能性あり

6.2 液相成長基板上 pn ダイオードの成長圧力依存性

6.2.1 成長条件とデバイス構造及び電気特性評価

第5章に倣い、残留 Mg の影響を排除するため、2 inch の液相成長 GaN 自立基板を用い、表 6.2 に示す成長条件で、成長圧力 500 hPa および 1000 hPa の pn ダイオードを成長した。成長条件には第 5 章 5.5 節で用いた高速成長条件を適用した。用いた自立基板詳細は Appendix A.2 に記載した。

デバイス作製プロセスは第5章と同様に深堀りメサ構造とし、縦型 pn ダイオードを作製した。作製した pn ダイオードの逆方向 IV 特性の圧力依存性を図 6.1 に示す。測定した素子の電

極径は 300 μm であり、本節のダイオードは保護膜を形成せずフロリナート中で測定することで空気放電を防いでいる。図 6.1 より、1000 hPa 成長では 500 hPa 成長よりもリーク電流が低減されていることがわかる。すなわち、HVPE 基板上と同様に 1000 hPa 成長ではリークに関係する転位が減少していることを示唆する。しかしながら、リークスポット観察を行うと図 6.2 に示すようにリークスポットが 1000 hPa で増加していることが判明した。リークスポット密度は 500 hPa: $1.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 、1000 hPa: $5.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であり、昇圧することで約 4 倍に増加した。これは HVPE 基板上とは逆の傾向である。

表 6.2 各成長圧力での成長条件と層構造模式図

	n ⁺ GaN	n-GaN	p-GaN	p ⁺ GaN
Pressure (hPa)	500	500	500	500
TMG ($\mu\text{mol/min}$)	74.8	124.7	74.8	25.0
EtCp ₂ Mg (nmol/min)	-	-	23.1 (125 cc)	55.5 (300 cc)
Si/Ga ratio	3.4E-5	7.8E-7	-	-
NH ₃ (slm)	7.40	7.48	5	5
V/III ratio	4410	2680	4470	4470
Temperature (°C)	1030	1030	1030	1030
Pressure (hPa)	1000	1000	1000	1000
TMG ($\mu\text{mol/min}$)	74.8	124.7	74.8	25.0
EtCp ₂ Mg (nmol/min)	-	-	23.1 (125 cc)	55.5 (300 cc)
Si/Ga ratio	3.4E-5	6.5E-7	-	-
NH ₃ (slm)	4.90	4.96	5	5
V/III ratio	2920	1780	2980	2980
Temperature (°C)	1060	1060	1060	1060
Thickness	200 nm	11 μm	500 nm	~30 nm

p⁺GaN

p-GaN

n-GaN

n⁺GaN

Substrate

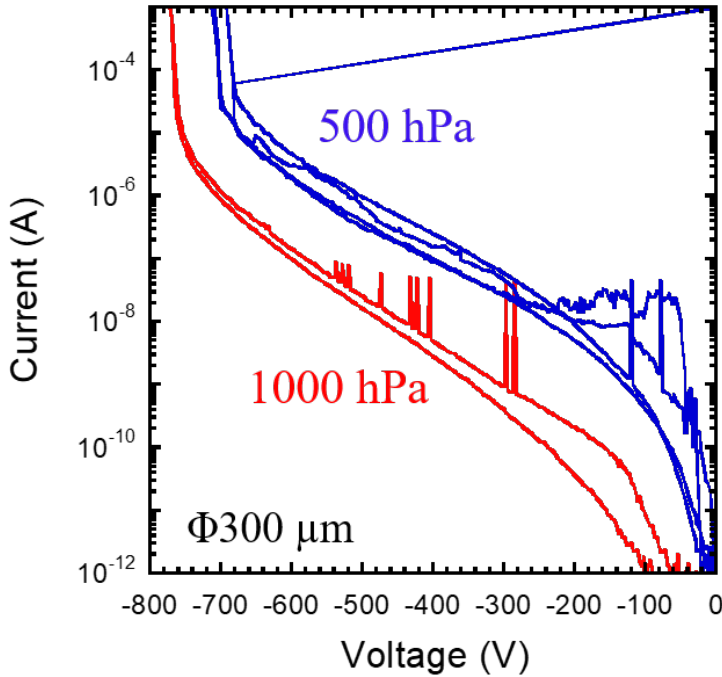


図 6.1 液相成長基板上 pn ダイオードの逆方向 IV 特性圧力依存性

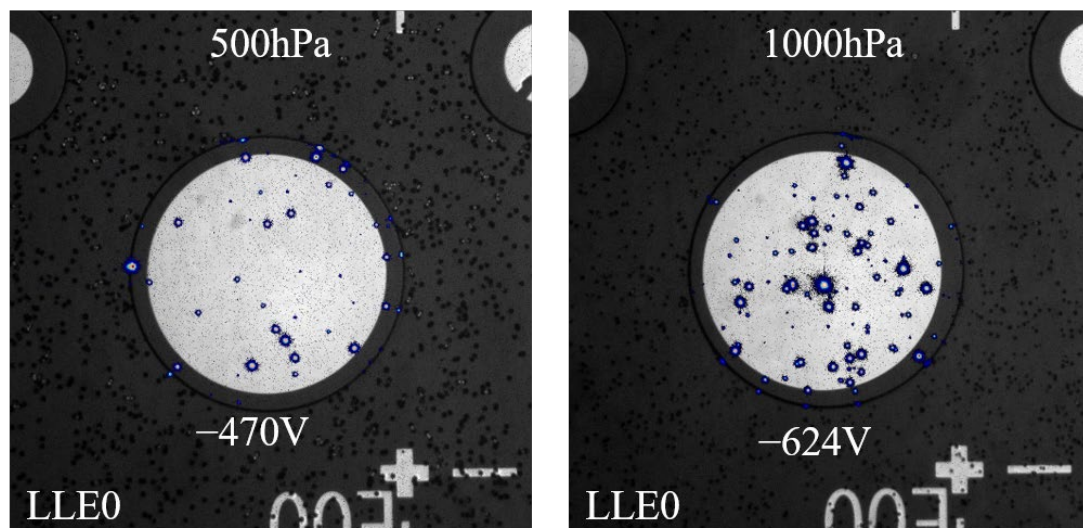


図 6.2 電極径 300 μm 素子の逆バイアス印加時のエミッション像 圧力依存性

6.2.2 エッチピット形成及び貫通転位解析

なぜリークスポットが増えたにもかかわらずリーク電流が減少したのか、エッチピット形成と STEM 分析によりリークに関係する転位を調査することでメカニズムを考察する。エッチピットは前章と同様に電極除去後、p-GaN をドライエッチングで除去し、露出させたドリフト層に対してエッチピット装置を用いて形成した。本章では、まず 350°C、30 sec でエッチングして小口径大ピットを形成し、その位置を目印として MPPL で小口径大ピット下およびピットの開いていない部分の転位伝搬を観察した。その後、450°C、1 min で追加エッチングすることにより全ての転位にエッチピットを開かせ、エッチピットとリークスポットの関係を調査した。

まず、450°C、1 min のエッチング条件で形成されたエッチピット形状の SEM 像を図 6.3 に示す。エッチピット装置を用いて高温でエッチングすることで、第 4 章では開けられていなかった極小ピットが開き、大・中・小・極小の 4 水準のエッチピットが観察された。また、HVPE 基板上に比べると低密度 (HVPE: $1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 、液相成長: $3.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$) ではあるが、多段階大ピットも観察された。成長圧力によるエッチピット形状分布の変化を観察したところ、図 6.4 および表 6.3 に示すように大ピット密度に顕著な差が観察された。500 hPa 成長で観察された大ピットが 1000 hPa 成長では消滅していることがわかる。これは第 5 章 5.4 節で述べたようにナノパイク変換が高圧力成長で抑制されたためと考えられる。ゆえに、第 4 章で TEM 観察から示唆

された大ピットの起源は、螺旋→ナノパイプ変換で正しいといえる。そして第 5 章で示したナノパイプ(大ピット)低減メカニズムは製法を跨いで有効であることが示された。中ピット密度に着目すると、両成長圧力で同密度であり、圧力依存性がないことがわかる。液相成長基板上では一段階の大ピットが主であるが、これは第 5 章 5.6 節の多段階エッチピットの解釈より、エピ層中のナノパイプ長が長いことを意味している。ナノパイプ長が長いということは、基板に含まれる螺旋転位がエピ層に入ってすぐにナノパイプに変換された、または、転位会合によるエピ層途中での螺旋転位の生成が起きていないと考えられる。

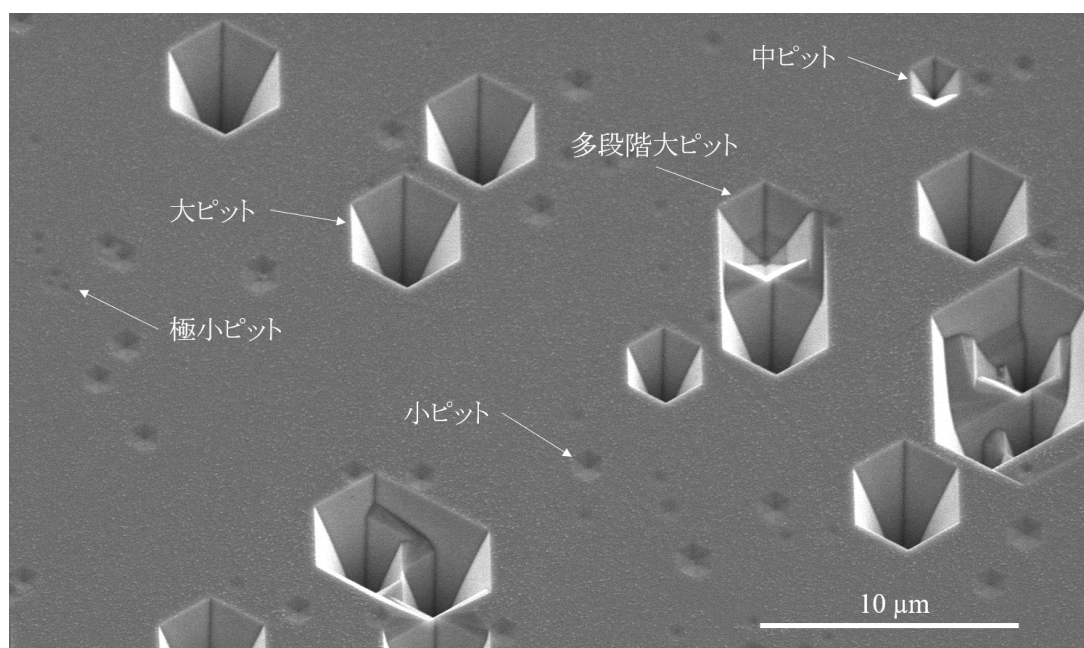


図 6.3 液相成長基板上に形成されたエッチピット鳥瞰 SEM 像

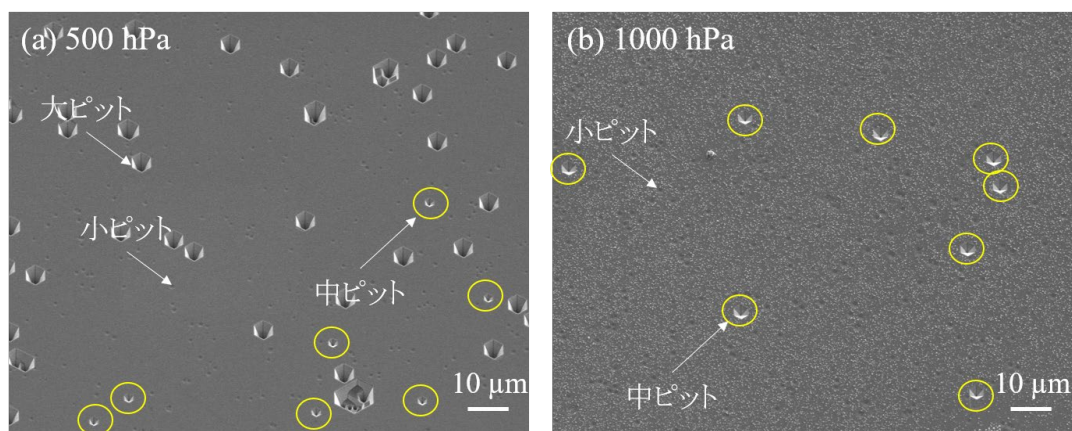


図 6.4 成長圧力(a)500 hPa および(b)1000 hPa の鳥瞰 SEM 像

表 6.3 成長圧力によるエッチピット密度変化

成長圧力	エッチピット密度(cm^{-2})			
	一段階大ピット	多段階	中ピット	小ピット+極小ピット
500 hPa	4.0×10^5	3.1×10^3	4.0×10^4	5.0×10^6
1000 hPa	0	0	4.0×10^4	5.0×10^6

次にエッチピットとリークスポットとの相関を確認した。500 hPa および 1000 hPa 成長試料において観察対象とした電極径 500 μm 素子のエミッション像を図 6.5 に示し、図 6.6 に 500 hPa 成長、図 6.7 に 1000 hPa 成長のエッチピット形成後の OM 像とリークスポット位置との重ね合わせを示す。図中黄色○はリークスポットの位置を表す。

500 hPa 成長ではリークスポット密度が低いため、一致するピット形状を黄色○近くに記した。500 hPa 成長では大ピット、小ピットの一部とリークスポットが一致し、中ピットとは全く一致していないことがわかる。この結果は、第 5 章の HVPE 基板上の結果と等しいが、ほぼ全ての中ピットがリークスポットと一致した第 4 章の同じ液相成長基板上の結果と食い違う。この差について両者の成長条件の差から考察する。表 4.1、表 5.3 の各層成長条件を比較すると、本章で用いた pn ダイオードは高速成長としたため、ドリフト層の V/III 比が低いが、それ以外はほぼ同じであることがわかる。第 5 章の HVPE 基板上では低速成長でも中ピットはリークしておらず、成長レートは中ピットの電気特性に影響しないと考えられる。もう一つの差として、第 4 章では矩形基板を使用しているのに対し、本章では残留 Mg 濃度低減を狙い 2 inch 基板を使用したことが挙げられる。このドリフト層残留 Mg の影響は第 7 章にて議論している。

図 6.6 中の大ピットに着目すると、多段階大ピットに関しては、HVPE 基板上 500 hPa 成長の結果と同様にリークスポットと一致するもの、一致しないものが存在しており(図 6.6 内 SEM 像)、多段階大ピットの電氣的な特性は基板を跨いで変わらないといえる。しかし、ナノパイプ長の長い一段階大ピットは、第 4 章液相成長基板上、第 5 章 HVPE 基板上 500 hPa 成長 pn ダイオードではリークを発生していなかったのに対し、本章ではリークを示した。これは、低 V/III 比(高成長レート)とした本章との成長条件の違いによるものと考えられる。

図 6.7 に示した 1000 hPa 成長試料では、全てのリークスポットが小ピットと一致し、観察領域内に中ピットと一致するリークスポットはみられなかった。小ピットは無数に存在するためリークスポットとの対応付けが困難であったが、事前に確認した MPPL 像とリークスポット位置を比

較したところ、エピまたは基板中を曲線的に伝搬する特徴的な転位がリークスポット対応位置付近に存在することがわかった。螺旋転位はすべり面をどの方向にも取ることができるため、自由に結晶中を伝搬することができる。ゆえに、リークスポットと一致する小ピットは螺旋転位と考えられる。

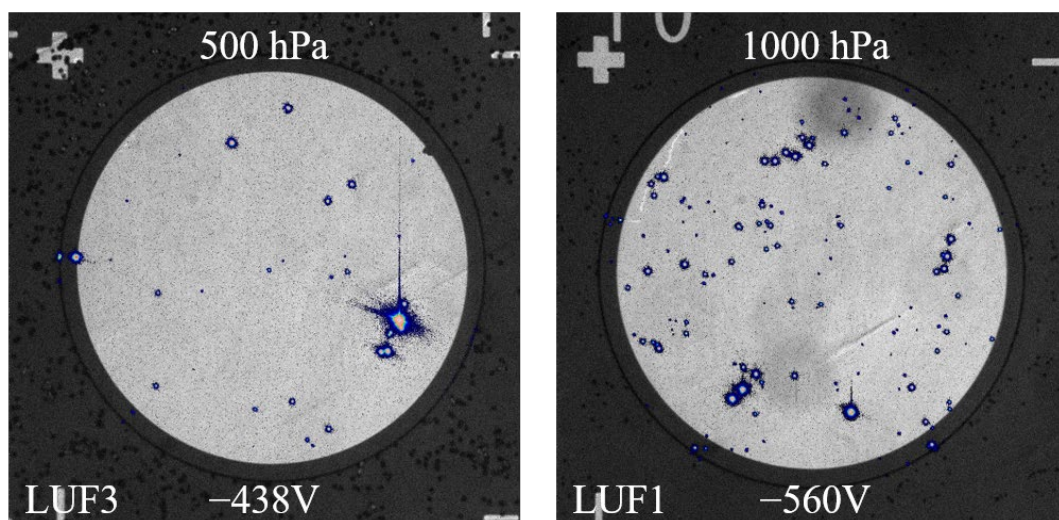


図 6.5 電極径 500 μm のエミッション顕微鏡像

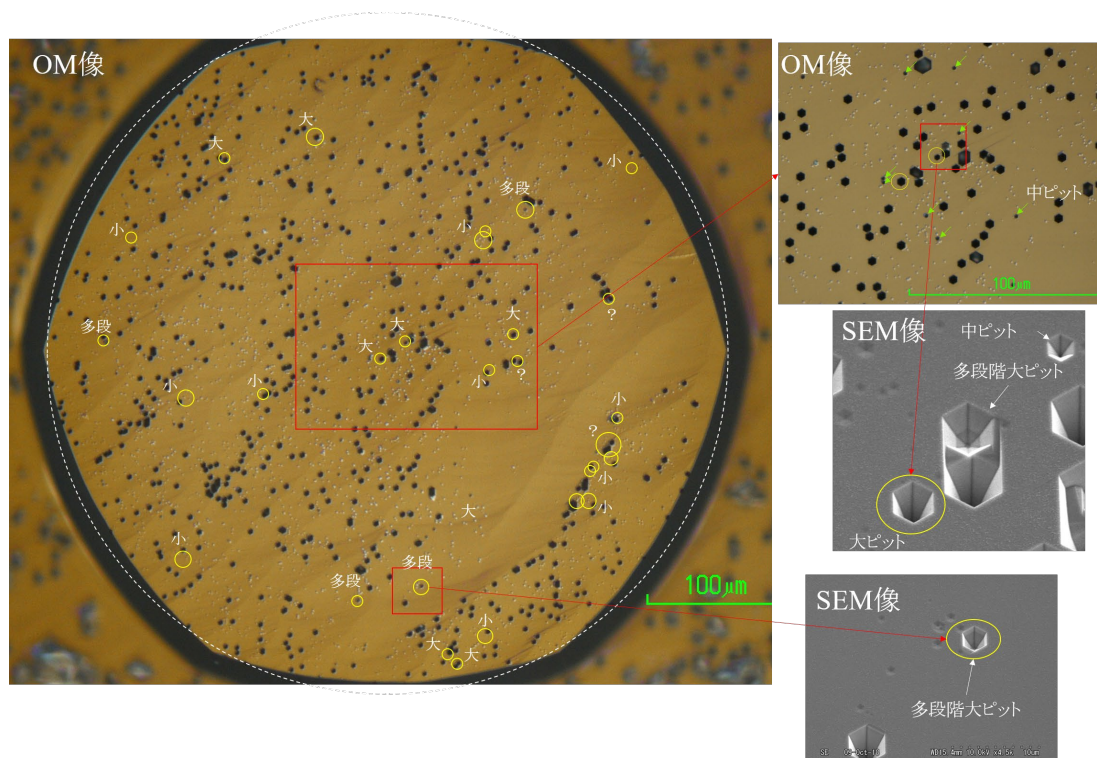


図 6.6 500 hPa 成長液相製法基板上 pn ダイオード リークスポットとエッチピット相関

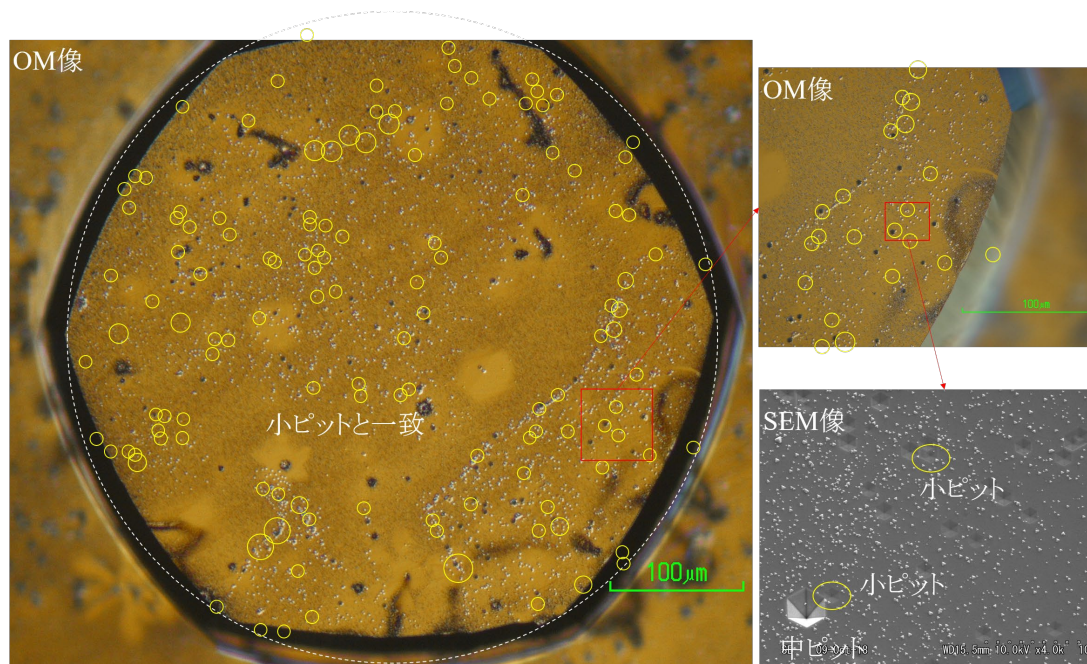
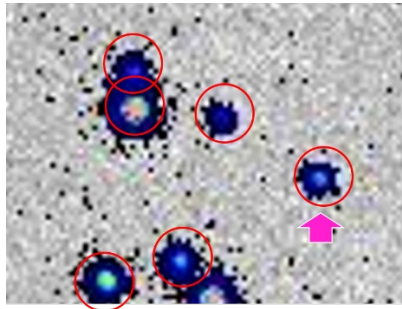
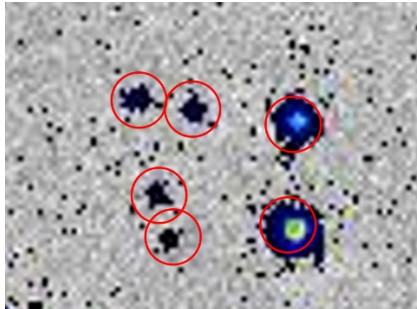
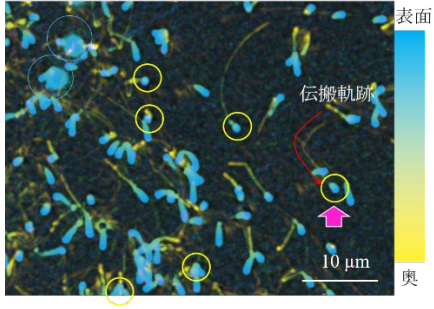
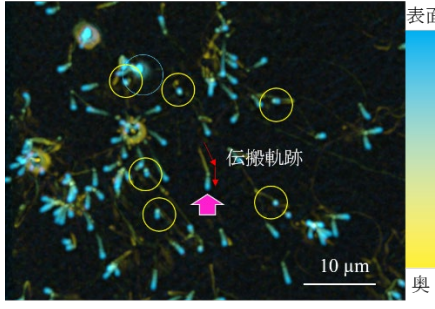
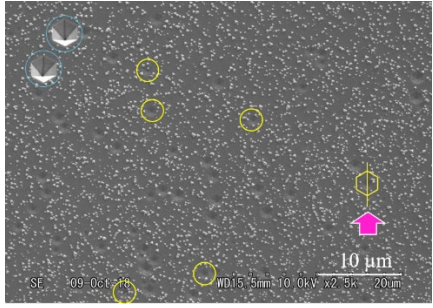
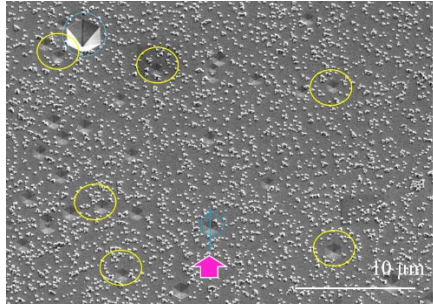
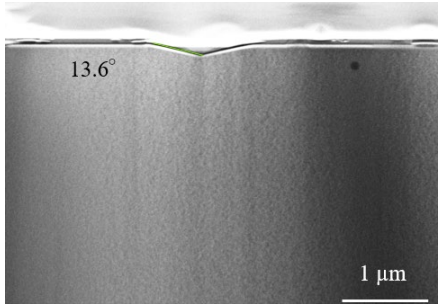
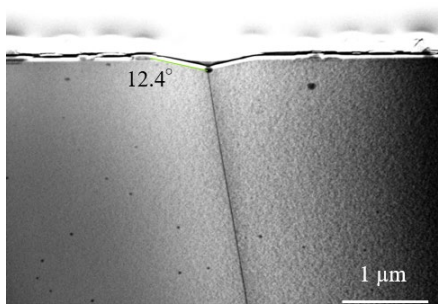
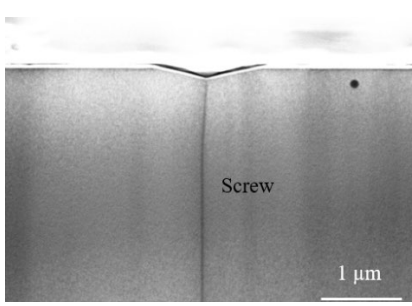
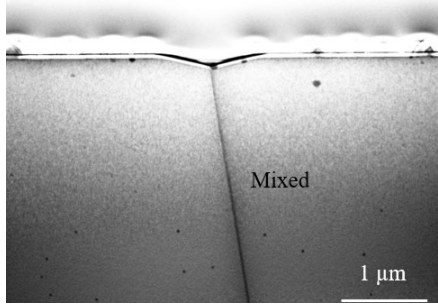


図 6.7 1000 hPa 成長液相製法基板上 pn ダイオード リークスポットとエッチピット相関

リークスポットと一致する小ピットと一致しない小ピットをエミッション像、MPPL 像、エッチピット位置を照合して特定した過程と、断面 STEM による転位種判別結果を表 6.4 に示す。考察の通り、エピ層内を自由に伝搬する挙動を示し、リークスポットと一致する「漏れる小ピット」下には螺旋転位が観察され、直線的に伝搬する「漏れない小ピット」下には混合転位が観察された。漏れる小ピットは二つ観察しており、どちらも螺旋転位であったため、STEM 判別結果は正しいと言える。この結果は、KOH エッチングでは螺旋転位、混合転位に同形状のエッチピットが形成されることを示しており、小ピットに関しては形状から転位種を判別できないことを意味する。すなわち、転位判別の観点ではドナー濃度 10^{16} cm^{-3} のエピ層のエッチャントとして溶融 KOH は不十分と考えられる。SiC では、高ドープ領域でエッチピット形状差がなくなり転位種判別が困難となるが¹、KOH+Na₂O₂ の KN エッチングによって高ドープ SiC でもバーガスベクトルを反映したエッチピットを形成できるという報告があるため²、GaN においてもエッチャントの工夫が必要である。

第 4 章では、漏れる中ピットが $\mathbf{b} = [0001]$ を持つ螺旋転位と結論づけた。漏れる小ピットも螺旋転位であるが、中ピットとは異なり $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ 解析で螺旋転位と判別できる転位であった。ゆえに、漏れる中ピットと漏れる小ピットを形成する転位は異なると考えられる。この差の追究にはバーガスベクトルを含め詳細な解析が必要である。

表 6.4 小ピットの転位観察フロー

	漏れる小ピット	漏れない小ピット
エミッション像		
MPPL 像		
鳥瞰 SEM 像		
STEM 像 $g = 11\bar{2}0$		
STEM 像 $g = 0002$		

リークと一致する転位が螺旋転位であることが判明したため、1000 hPa 成長におけるリークスポットの増大は、ナノパイプに変換されずに貫通した螺旋転位によって引き起こされたと考えられる。500 hPa 成長での大ピット密度 $4.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ に対して 1000 hPa 成長でのリークスポット密度は $5.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ なので、貫通した螺旋転位のおよそ 10% がリークを発生しているものと考えられる。この傾向は HVPE 基板上にも適応することができる。HVPE 基板上にも大ピットと一致しないリークスポットが低確率で観察されており、本章での結果からナノパイプに変換されずに貫通した螺旋転位によるリークと考えられる。HVPE 基板上で螺旋転位がナノパイプに変換されずに貫通しリークを発生する割合を、表 5.5 の 500 hPa と 1000 hPa 成長の大ピットと小ピット密度及び一致率の値から計算すると約 2% となり、HVPE 基板上よりも液相成長基板上で高い値となっている。この基板製法による差は、基板に含まれる螺旋転位のバーガースベクトルの違い ($b = 1c, 2c, 3c \dots$) によるものと考えられるが、詳細なメカニズムは不明である。

最後に転位種とリーク電流量の関係について述べる。図 6.1 の IV 特性より、液相成長基板上 1000 hPa 成長において、ナノパイプにならずに貫通した螺旋転位により複数点でリークを発生しても、リーク電流は 500 hPa 成長の pn ダイオードよりも少ないことがわかる。500 hPa 成長では多段階大ピットとリークスポットが一致しており、ナノパイプ起因のリークが見られる。すなわち、液相成長基板上 500 hPa 成長ではナノパイプによりリーク電流が増大したものと考えられる。ここで、第 5 章 HVPE 基板上 1000 hPa 成長素子の大ピットによるリークスポットを含む素子と、小ピット起因のリークスポットのみを含む素子の IV 特性を図 6.8 に示す。漏れるナノパイプが含まれる素子は漏れる小ピットを含む素子よりも大きなリーク電流を生じていることがわかる。ゆえに、リーク電流は「螺旋転位から変換されたナノパイプ \gg 螺旋転位」の関係にあると考えられる。ただし、変換されずに貫通した漏れない螺旋転位も存在することが示唆されており、小ピットを形成する螺旋転位でのリークに関しても、ナノパイプと同じく転位種以外の要素(コアの構造、不純物、バーガースベクトルなど)との組み合わせでリークが決定されるものと考えられる。Pizzagalli らは、シミュレーションから AlN、InN の螺旋転位コア構造が変化することを示しており³、実際、Hsu らは、MBE 成長条件が螺旋転位のコアに変化を来し、リーク電流が変化することを報告している⁴。

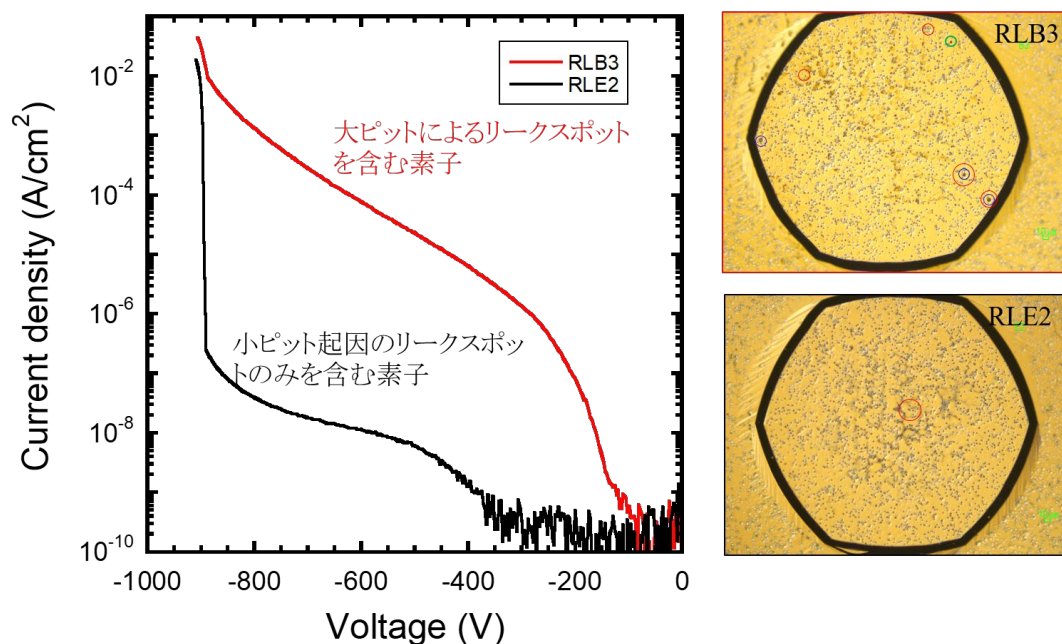


図 6.8 漏れる小ピットと大ピットによるリーク電流量の差 (HVPE 基板上 1000 hPa 成長)

6.3 GaN におけるエッチピット形状と電気特性および転位種

第 5 章にて HVPE 基板上、第 3 章および本章 6.2 節で液相成長基板上の pn ダイオードとリークに関係する転位について調査した。本節ではそれらを統合し、基板をまたいだ議論を展開する。

まずエッチピットの種類について、エッチピット装置を用いることでどちらの基板上にも大ピット(一段階、多段階)、中ピット、小ピット、極小ピットが観察された。それぞれの電気特性と転位種の基板間の比較を以下に記す。

- 大ピット

第 5 章、HVPE 基板上において、漏れる大ピット、漏れない大ピットが観察され、その大ピット下にはナノパイプが観察された。またナノパイプはエピ層中で螺旋転位から変換されたものであった。液相成長基板上においても、第 4 章で螺旋転位から変換されたナノパイプであることが示唆され、本章での圧力依存性から、大ピット = 螺旋から変換されたナノパイプであることが確定的となった。液相成長基板上でも、

HVPE 基板上同様、漏れるナノパイプと漏れないナノパイプが観察されており、GaN においてナノパイプは確実にリークを発生するわけではなく、ナノパイプに別の要因（終端する不純物、壁面構造、変換元となる螺旋転位のバーガースベクトル等）が加わることでリーク源として機能すると考えられる。

- 中ピット

第 5 章にて、HVPE 基板上の中ピットは、全くリークスポットと一致しないことが示された。一方、液相成長基板上では、第 4 章において 500 hPa 成長のほぼ全ての中ピットがリークスポットと一致したのに対し、第 6 章では 500 hPa でも 1000 hPa 成長でもリークを示さなかった。中ピットによるリークは残留 Mg 濃度が高くなる成長条件でのみ発生しており、中ピットを形成する転位と残留 Mg との相互作用でリークを発生するものと考えられる。すなわち、残留不純物濃度を揃えれば、基板製法に依らず中ピットはリークを示さないと考えられる。中ピットを形成する転位種を解析すると、断面 STEM の $g \cdot b$ 解析からは基板製法に依らず必ず混合転位、第 4 章の LACBED 法ではバーガースベクトル $1c$ を持つ純螺旋転位であると判定され、特殊な貫通転位であることが判明している。中ピット密度に着目すると、HVPE 基板上では成長条件によって密度差が見られたが、本章の液相成長基板上では成長条件依存性が見られない。現状、中ピットを形成する転位が基板に元から含まれていた転位であるのか、エピ起因で生じるのか、その起源は不明である。

- 小ピット

液相成長基板上のリークスポットと一致する小ピットと一致しない小ピットをピックアップして評価したところ、漏れる小ピットは螺旋転位であり、漏れない小ピットは混合転位であった。HVPE 基板上でも 1000 hPa 成長でナノパイプ変換を抑制した素子では大ピットと一致しないリークスポットが増加しており、これがナノパイプに変換されなかった螺旋転位によるリークと考えられる。ゆえに、漏れる小ピット = 螺旋転位、漏れない小ピット = (主に)混合転位の関係は両製法で成立すると考えられる。主に、と記したのは、ナノパイプに変換されずに貫通した螺旋転位全てが必ずしもリークを生じているわけではないことによる。螺旋転位にもリークを発生するものと、しないものが存在すると示唆される。この原因は転位コア構造、不純物、バーガースベクトルの差と考えられる。

● 極小ピット

HVPE 基板上では、5.2.6 節より刃状転位であると判定された。液相成長基板上では未観察だが、極小ピット形成に最もエネルギーが必要であることから刃状転位と考えられる。極小ピットとリークスポットはいかなる成長条件でも一致しておらず、刃状転位はリークを発生しないものと考えられる。

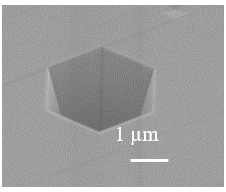
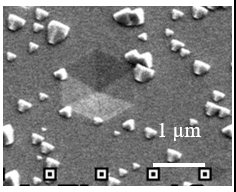
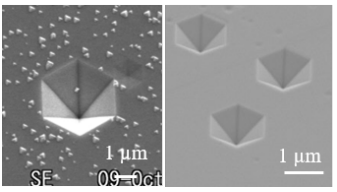
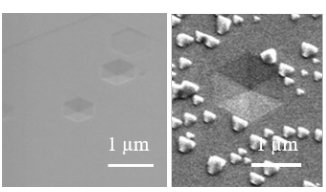
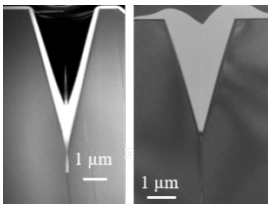
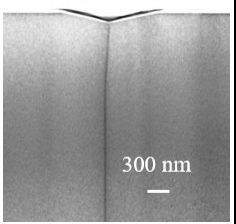
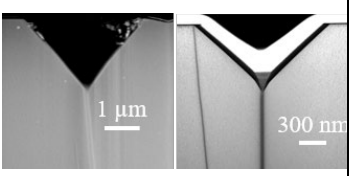
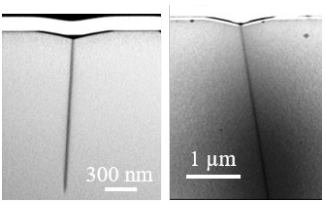
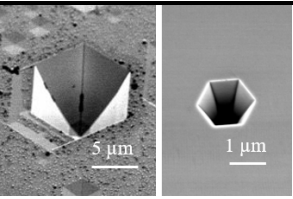
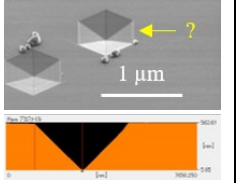
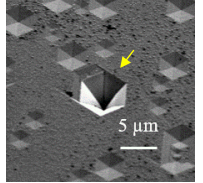
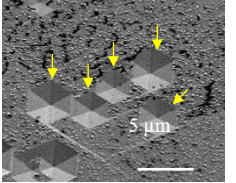
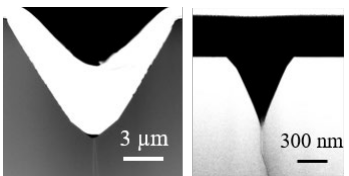
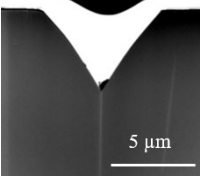
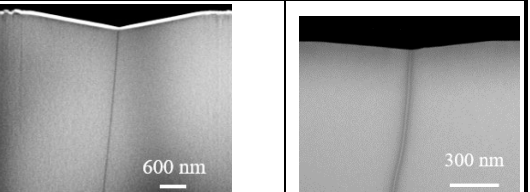
本章において、同形状のエッチピットでも転位が異なることが明らかとなったため、冒頭の表 6.1 に電気特性の項目を加え、エッチピット形状と電気特性および転位種の間係を表 6.5 にまとめた。TEM 未観察の部分もあるが、MPPL 観察やエッチピットの傾向から転位種を推測したところ、全てのエッチピットにおいて基板を跨いで電気特性と転位種が同じであることがわかった。また、基板製法間での転位種とピット形状、壁面角度の比較を表 6.6 にまとめた。中ピットは TEM による転位種判定が特殊であったため、螺旋転位と混合転位の中間として表に示した。表 6.6 中の HVPE 基板上の螺旋転位と見られる小ピットは、1000 hPa 成長試料にエッチピット形成後に、500 hPa 成長の大ピット密度と同程度に観察された壁面角度の少し急なエッチピットである。これが螺旋転位とすると、基板製法によって壁面角度が多少異なるものの、壁製法を跨いで「ナノパイプ＞中ピットを形成する転位＞螺旋転位＞混合転位＞刃状転位」となり、壁面角度による転位種分類の可能性を示している。

表 6.5 エッチピットと電気特性および転位種

エッチピット	電気特性	解析した転位種	
		HVPE	液相成長
大ピット (一段、多段)	漏れる	螺旋から変換したナノパイプ	螺旋から変換したナノパイプ
	漏れない	螺旋から変換したナノパイプ	螺旋から変換したナノパイプ
中ピット (要 LACBED 観察)	漏れる	存在しない	混合($g \cdot b$ 、誤判定) 螺旋(LACBED)
	漏れない	混合($g \cdot b$ 、誤判定の可能性あり) LACBED 未観察	混合($g \cdot b$ 、誤判定の可能性あり) LACBED 未観察
小ピット	漏れる	未測定(傾向から螺旋)	螺旋
	漏れない	混合	混合
極小ピット	漏れない	刃状	未(傾向から刃状)

※本章までの解析結果より確定的であるものを太字で示した。

表 6.6 転位種とエッチピット形状と壁面角度 基板間比較

		ナノパイプ	螺旋転位	混合転位	刃状転位
液相成長	表面				
	断面				
	角度	72~77°	13.6°	43~48°	12.4°
HVPE	表面				
	断面		未観察		
	角度	57~66°	16°(未)	50°	11°

※エッチャント: 溶融 KOH、エッチング対象: ドナー濃度 $2\sim3\times10^{16}\text{cm}^{-3}$ の n-GaN エピ層

6.4 まとめ

本章では、2 inch 成長で残留 Mg を低減し、液相成長基板上の成長圧力依存性を評価し、HVPE 基板上との結果を比較することで、製法を跨いだ統一的な議論の構築を目指した。以下に本章で得られた知見を示す。

- I. KOH エッチングでは、ナノパイプに変換されなかった螺旋転位と混合転位のエッチピット形状が、角度に若干の差は見られるものの、ほぼ同じになることが示された。第 5 章で見られた大ピット、中ピットと一致しないリークスポットは、このナノパイプに変換されなかった螺旋転位(小ピット)によって引き起こされるものと考えられる。
- II. 残留 Mg 濃度の低減を図ったところ、HVPE 基板上と液相成長基板上とで、エッチピット形状と転位種、電気特性が基板製法を跨いで一致することが明らかとなった。

転位種と電気特性の関係が基板を跨いで同様の傾向であったため、GaN においてリーク電流の根源となる貫通転位は「螺旋転位」と考えられる。しかしながら、ナノパイプ同様に漏れない螺旋転位の存在も示唆された。リークを発生する転位種とは別の要因(不純物、構造、バーガースベクトル)を、LACBED 法によるバーガースベクトルからの転位種解析、DFT による転位構造の解析、それらの成長条件依存性含め詳細な解析を実施し、解明することで螺旋転位でのリークも低減可能と考える。

参考文献

-
- ¹ B. Kallinger, S. Polster, P. Berwian, J. Friedrich, G. Müller, A. N. Danielwsky, A. Wehrhahm, and A.-D. Weber, J. Cryst. Growth, **314** (2011) 21.
 - ² Y. Yao, Y. Ishikawa, Y. Sugawara, H. Saitoh, K. Danno, H. Suzuki, Y. Kawai, and N. Shibata, Jpn. J. Appl. Phys., **50** (2011) 075502.
 - ³ L. Pizzagalli, I. Belabbas, J. Kioseoglou, and J. Chen, Phys. Rev. Mater., **2** (2018) 064607.
 - ⁴ J. W. P. Hsu, S. N. G. Chu, C. H. Chen, L. N. Pfeiffer, and R. J. Molnar, Appl. Phys. Lett., **78** (2001) 3980.

第7章 リークと不純物の関係

7.1 はじめに

第3章から第6章までのリークを発生させる転位種の調査の結果、リーク電流を発生させるのは大ピットを形成するナノパイプ、小ピットを形成する螺旋転位、中ピットを形成する螺旋転位(混合転位)であることが判明した。しかしながら、それら全てが絶対的にリークを発生するわけではなく、リークを発生したり発生しなかったりする。リークに対して転位種とは必要条件であり、必要十分条件ではないことが明らかとなった。すなわち、転位種にもう一つ他の条件が加わることでリークを発生していると考えられる。古くからナノパイプ壁面の不純物終端や^{1,2}、混合転位への不純物拡散³など、Ga₂N₃において転位周りの不純物の存在が報告されてきた。そこで、本章では不純物とリークの関係に着目し、不純物の存在がリークを発生する要因となり得るかについて三次元アトムプローブ(3D-AP)およびSTEM-EDSを用いて調査する。3D-APは検出下限原子濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ かつ空間分解能は約0.5 nmとサブナノスケールの領域を比較的感度よく元素分析できる唯一の方法である。また、SIMSのように1次元的でなく、3次元的に原子マップを作製できるため、転位周りの不純物凝集・拡散の調査に有力である。一方STEM-EDSは検出下限が 10^{19} cm^{-3} 後半と高密度に存在する不純物のみ検出可能ではあるが、STEM観察との組み合わせにより局所的な領域を狙ったピンポイントな不純物解析が可能である。そこでナノパイプ壁面の不純物解析にSTEM-EDSを、螺旋転位など壁面を持たない転位には3D-APを適用した。

7.2 3次元アトムプローブによる転位周りの不純物解析

7.2.1 3D-AP 測定原理

3D-APの測定原理を記す。3D-APでは真空中で試料に正電界を印加し、パルスレーザーを照射することで試料先端から一原子層ずつ電界蒸発させ、真空中に飛び出した原子を2次元検出器にて原子の飛来位置と飛行時間を検出する。飛来位置から試料内原子位置を推定し、飛行時間から元素を特定する。測定試料は電界を効率的に印加するために、FIBにて直

径 100 nm 程度の針状試料(針試料)に加工してから観察を行う。パルスレーザー照射から原子検出の流れを繰り返し、2 次元元素マップ情報をスタックすることにより 3 次元原子マップを構築する。図 7.1 に測定模式図を示す⁴。

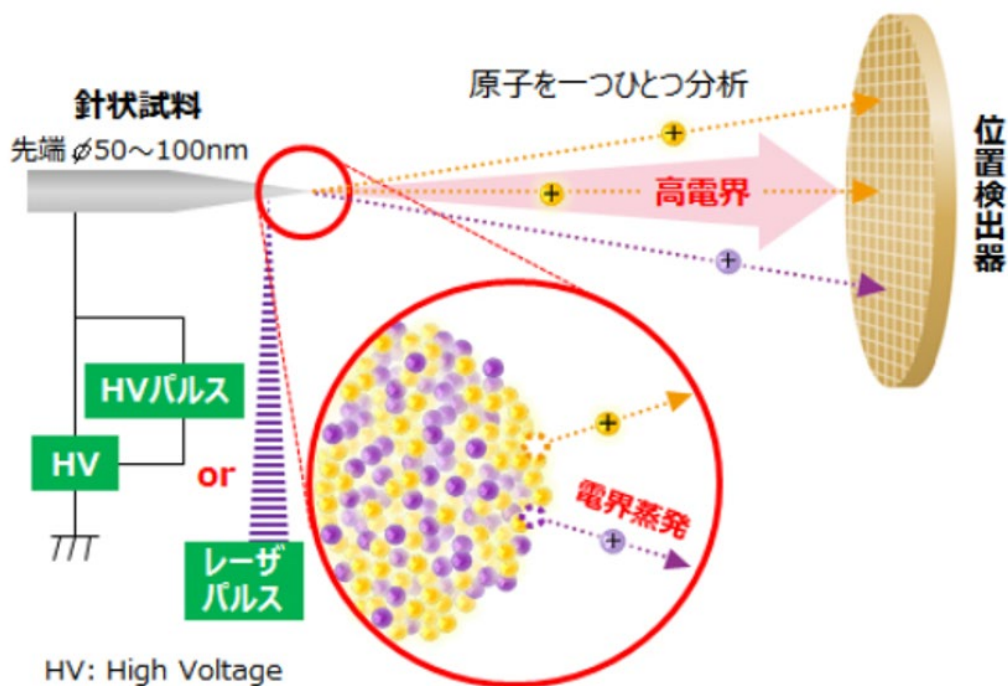


図 7.1 3次元アトムプローブ測定系模式図⁴

7.2.2 測定対象試料詳細

3D-AP では漏れる中ピット、漏れない中ピットに焦点を絞り観察した。中ピットを形成する転位は $g \cdot b$ 解析では必ず混合転位と判別されるが LACBED 法では螺旋転位と判別される特殊な転位である。液相成長基板上において残留不純物が中ピットでのリーク発生に影響することが第 6 章にて示唆されており、この仮説を以下に示す試料に対して 3D-AP 観察を適用し検証した。

測定対象として、漏れる中ピットを多く含む素子(サンプル A)と、漏れる中ピットをほぼ含まない素子(サンプル B)の二つを選定した。漏れる中ピットを多く含む素子は第 4 章で示した液相成長基板上の 500 hPa 成長 pn ダイオードを使用し、漏れる中ピットがほぼ含まれない素子は同じ液相成長基板上に 7 号機とは別の炉で 1000 hPa 成長することで作製した pn ダイオードを使用した。それぞれの主な成長パラメータを表 7.1 に示し、逆方向 IV 特性および CV 測

定から求めた正味のドナー濃度を図 7.2 に示す。1000 hPa 成長のサンプル B は 500 hPa 成長のサンプル A に対してリーク電流が 2~5 桁小さくなっていることがわかる。圧力上昇に伴うリーク電流の低減は第 6 章の結果と同様の傾向である。サンプル B の耐圧値が-800 V 超とサンプル A より向上しているのは、CV 測定の結果より、サンプル B のドナー濃度が低いことによる。サンプル B に関しては深堀りプロセスを施しているが、ドナー濃度の低下により高電界印加でドリフト層がパンチスルーし、素子端部への電界集中を招いて破壊する。素子破壊を防ぐため測定電圧は-900 V で止めている。また、エピ層中の不純物濃度を SIMS により分析した結果を図 7.3 に示す。ただし、サンプル A に関しては、別日に成長したほぼ同じ成長条件(ドリフト層がアンドープかつ膜厚 3 μm 、p-GaN 層中の Mg 濃度が 2 倍高濃度)のサンプルの SIMS 分析結果である。SIMS 測定結果から、ドリフト層中の Mg の背景ドーピング濃度に大きな差が見られることがわかる。サンプル A では $\text{Mg}: 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ に対し、サンプル B では $\text{Mg}: 7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と 1/3 になっている。これは、第 3 章で述べたように、サンプル A は矩形基板成長であるため、ドリフト層成長中にもサセプタから Mg が供給されたためと考えられる。その他、サンプル A では p 層中の H 濃度が低くなっているが、これは活性化アニール後に SIMS 測定しているためである。また、サンプル B では C 濃度と Si 濃度にほぼ差がなく、p 層に近づくほど Si 濃度が若干低下していることがわかる。C は補償アクセプタとして機能するため図 7.2 に示すように正味のキャリア濃度が低下したと考えられる。

表 7.1 3D-AP 測定に用いた pn ダイオード(pnd)の成長条件

	サンプル A 漏れる中ピットを多く含む pnd	サンプル B 漏れる中ピットがほぼない pnd
ドリフト層成長圧力(hPa)	500	1000
V/III 比	~4000	~9000
成長レート ($\mu\text{m}/\text{h}$)	2.6	1.5

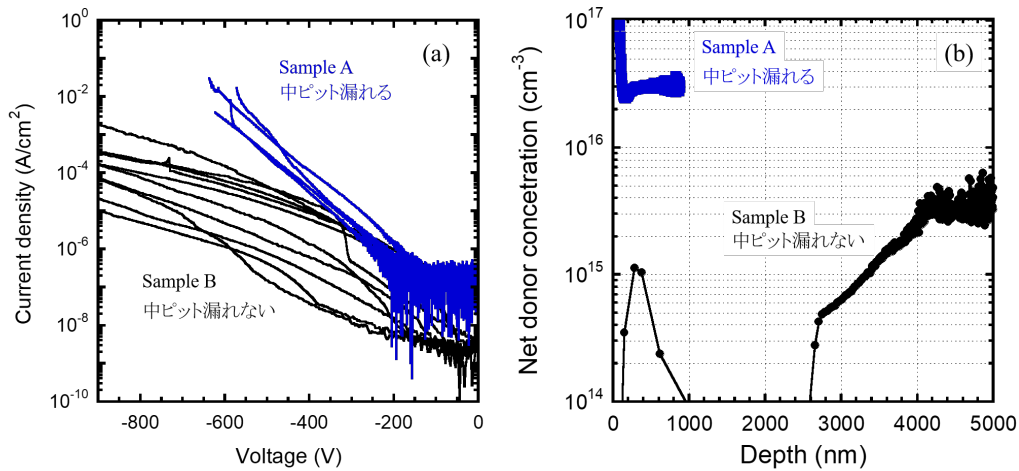


図 7.2 pn ダイオード Sample A、B の(a)逆方向 IV 特性と(b)実効ドナー濃度

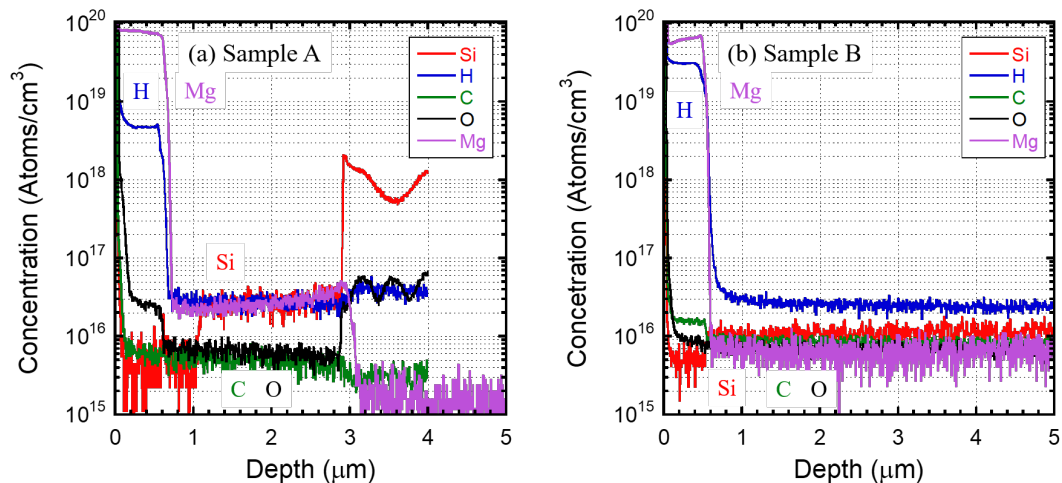


図 7.3 SIMS 分析結果(a)中ピットで漏れる、(b)中ピットで漏れない pn ダイオード

SIMS 測定の結果より、ドリフト層中の Mg 濃度に差が見られることが分かったため、3D-AP にてドリフト層中の転位を解析することとした。pn ダイオードでは転位を介して Mg の後方拡散が発生することが知られている⁵。Mg が転位に拡散する場合、p 層からの距離によっても転位周りの Mg 濃度に差が生じるため、針試料作製にあたって p 層からの距離が重要となる。図 7.3 の SIMS 結果より両者とも p 層が 600 nm 程度であることが分かったため、ドライエッチングにて 700 nm 程度 p-GaN 層をエッチングし、pn 接合近傍のドリフト層を露出させた。p 層が除去されたかどうかは PL にて Mg 起因のピークの有無で確認している。サンプル A、B の露出したドリフト層に対して形成したエッチピットと、エミッション像とを比較した結果および測定対象

のピットを図 7.4、図 7.5 に示す。リークスポット密度はサンプル A で $4.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 、サンプル B で $3.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であった。サンプル B の大ピット密度は第 6 章で示した 1000 hPa 成長のリークスポット密度 ($5.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$) とオーダーで等しい。しかし、第 6 章では 1000 hPa 成長の適用で大ピットが消滅し、小ピットがリークしていたのに対し、本章で用いた 1000 hPa 成長 pn ダイオードにも大ピットが存在し、大ピットとリークスポットとの一致が観察された。成長条件に立ち返ると、サンプル B の成長圧力は 1000 hPa ではあるが低成長レート(高 V/III 比)である。第 5 章より高速成長(低 V/III 比)でナノパイプ低減が確認されたため、サンプル B の成長条件はナノパイプに変換されやすい条件と言える。

サンプル A はほぼ全ての中心ピットがリークスポットと一致しており、反対にサンプル B では中心ピットではほぼリークを発生していない。これら、サンプル A の漏れる中心ピットとサンプル B の漏れない中心ピットを 3D-AP で評価した。リファレンスとして、それぞれの試料内に存在する漏れない小ピットも観察した。表 6.5 より、漏れない小ピットは $g \cdot b$ 解析にて混合転位と判別される転位である。

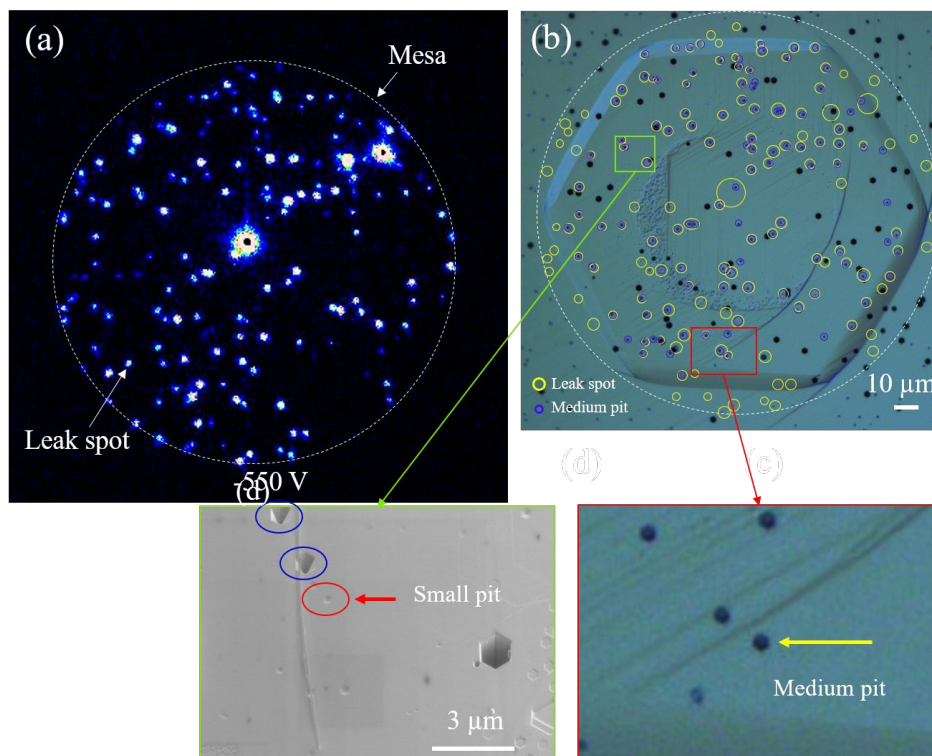


図 7.4 中心ピットで漏れる素子の(a)エミッション像と(b)エッチピットおよび(c)中心ピット測定位置、(d)小ピット測定位置

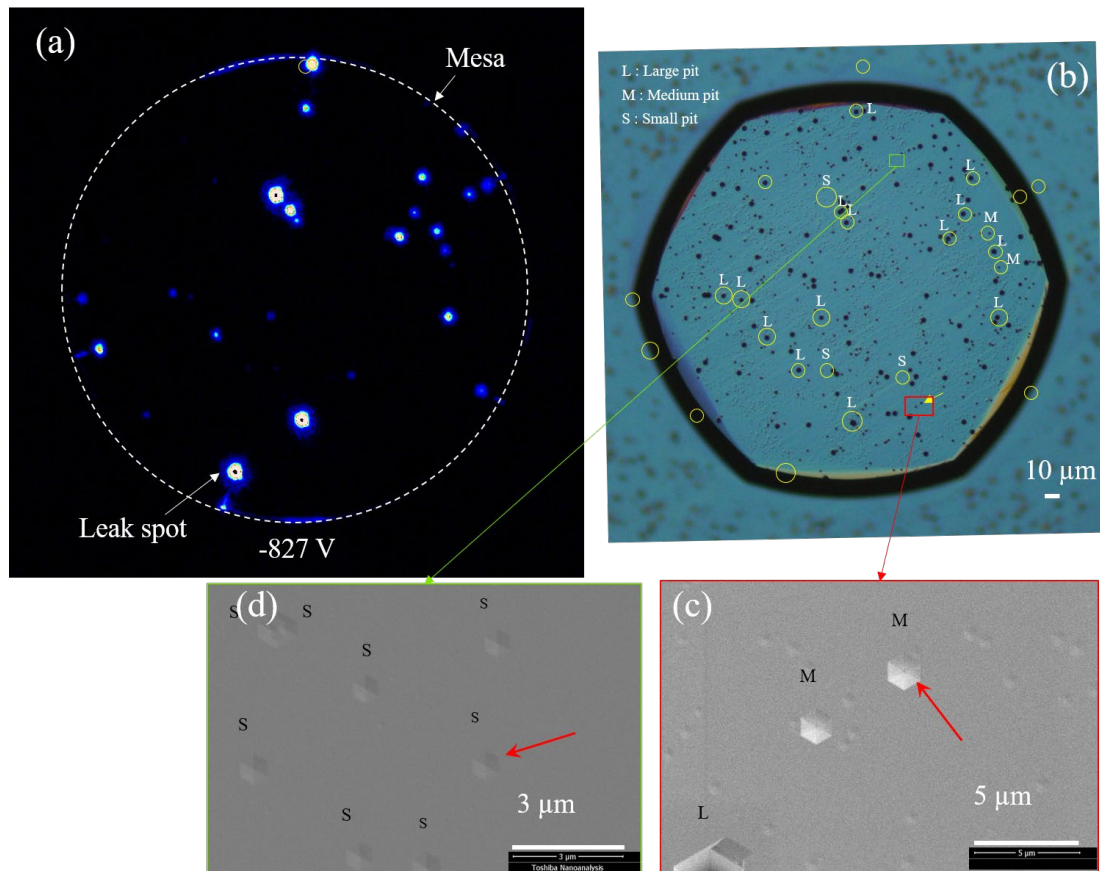


図 7.5 中ピットで漏れない素子の(a)エミッション像と (b)エッチピットおよび (c)中ピット測定位置、(d)小ピット測定位置

7.2.3 測定結果

観察対象ピットの針試料化後の STEM 像および 3D-AP の測定結果を表 7.2 に示す。STEM 像より、転位が針試料内に含まれていることがわかる。測定元素は GaN の不純物の主となる O、C およびアクセプタ Mg の三種類に設定した。ドナーである Si は母材の N と質量干渉するため 3D-AP では測定不可である。測定深度は小ピットに関しては 200 nm 程度、中ピットは 300 nm 程度観察した。中ピットは壁面角度が 50 °程度と小ピットよりも急であるため、転位芯が表面から遠く、転位を針試料中心に捉えるのが困難であるため、STEM 像においても中ピットの転位は中心から外れていることがわかる。転位芯を極力長く分析するため中ピットの測定深度は長めに設定している。まず Ga 原子マップから、均一に Ga が試料内に分布しており、針試料化の FIB 加工工程では試料内部にダメージが入っていないことがわかる。O および C 原子マップに関しては、全ての試料において転位に沿った分布は見られず、転位への凝集が

起きていない、または起きていたとしても検出下限($5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)以下であることがわかる。側面や頂部に見られる酸素分布は、保護膜である Ni キャップの酸化および Ga ビームによりアモルファス化した最表面が酸化された影響と考えられる。それに対し、Mg の原子マップを見ると、漏れる中ピット試料および漏れない小ピットにおいて転位に沿った分布が観察された。Mg 原子マップの強調表示を表 7.3 に示す。試料表面側から Mg 濃度が薄くなっていく様子が確認でき、この Mg は p 層側から転位に沿って拡散したものであることがわかる。原子マップから転位周りの Mg 濃度を導出すると、およそ $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 台の Mg が螺旋および混合転位周りに存在することが明らかとなった。3D-AP では濃度定量領域のサイズにより値が増減するため導出濃度は目安程度である。

3D-AP 観察の結果と第 6 章までの転位種解析の結果から Mg の影響を考察する。どちらの成長条件でも小ピットを形成する混合転位には Mg の拡散が観察され、混合転位に沿って後方拡散が起こりやすいことを意味している。また、この混合転位はリークを発生しないため、Mg + 混合転位はリーク源とならないことが明らかとなった。一方、中ピットを形成する螺旋転位は Mg の有無により電気特性が変化していることがわかる。すなわち、Mg + 螺旋転位によってリークが引き起こされることを示唆する。サンプル A の中ピットが漏れる pn ダイオードでは、図 7.3 の SIMS で示したようにドリフト層中の Mg 濃度も高い。ゆえに拡散だけでなく成長時に Mg が螺旋転位部分に集まった可能性も考えられる。第 4 章と第 6 章を比較すると、同じ液相成長基板の減圧エピ成長であっても第 6 章では一切中ピットがリークしておらず、中ピットが異常に漏れる結果はこの矩形基板で成長した試料のみである。このことから、エピ中に取り込まれた Mg が中ピットを形成する螺旋転位でリークが発生する原因と考えられる。

表 7.2 3D-AP 測定結果

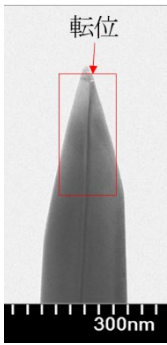
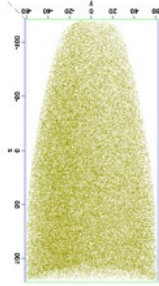
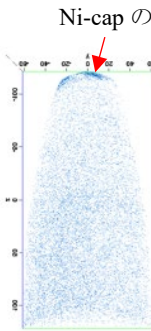
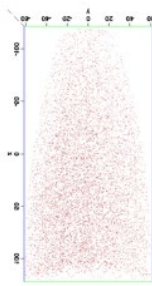
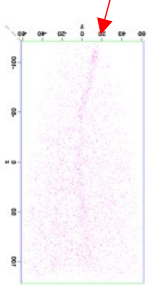
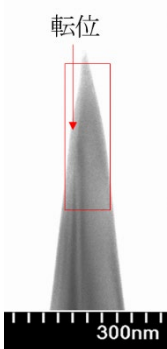
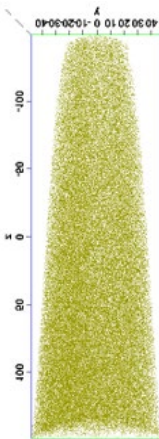
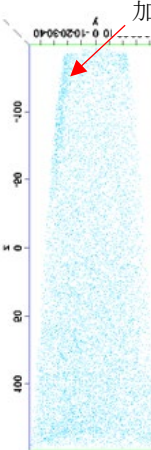
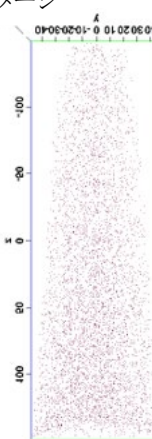
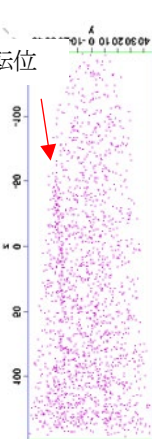
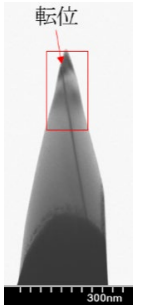
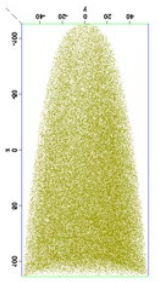
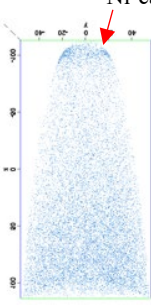
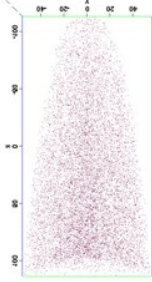
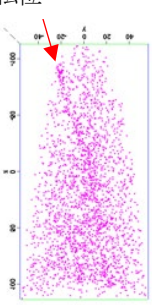
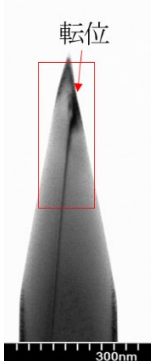
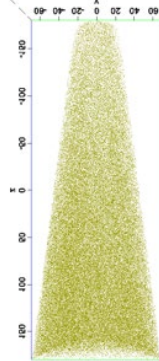
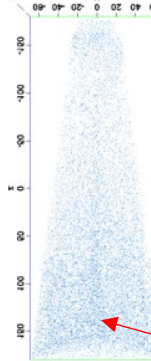
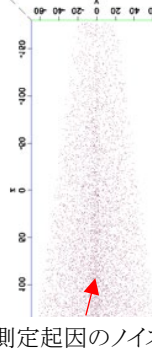
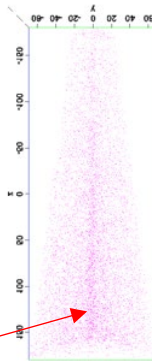
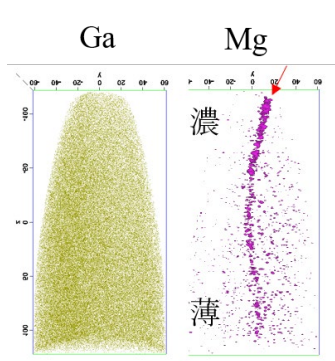
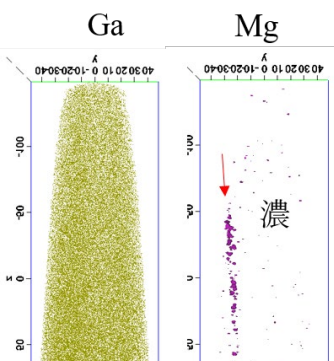
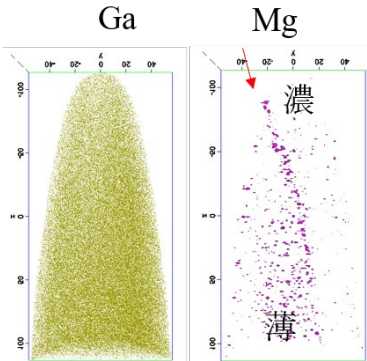
		STEM	Ga	O(NH ₂)	C	Mg
サンプル A	漏れない小ピット					
	漏れる中ピット					
サンプル B	漏れない小ピット					
	漏れない中ピット					

表 7.3 Mg 原子マップ強調表示

サンプル A		サンプル B
漏れない小ピット	漏れる中ピット	漏れない小ピット
		

7.3 STEM-EDS 分析によるナノパイプ壁面の不純物解析

STEM-EDSを用いて第5章で観察されたHVPE基板上pnダイオードの漏れるナノパイプ、漏れないナノパイプ壁面に存在する不純物に差が見られるか解析した。測定対象はHVPE基板上に500 hPaで成長したpnダイオードに見られたリークスポットと一致する漏れる大ピットと、リークスポット一致しない漏れない大ピット、1000 hPa成長の漏れる大ピットの3種類とした。大ピットはナノパイプであり、500 hPa成長の漏れるナノパイプに関しては、図7.6に示す位置をMPPL観察にて伝搬を調査した後、FIBにてピット下、試料表面から1.5 μm の領域を切り出し、EDS分析を行った。500 hPa成長の漏れないナノパイプは5.3.3節、図5.26でTEM観察をしたサンプルを、1000 hPa漏れるナノパイプに関しては図7.7(a)に示すようにもう一カ所断面STEMを観察した後のSTEM試料を図7.7(a)内赤四角で囲った領域で平面STEMサンプルに再加工しEDS測定を行った。

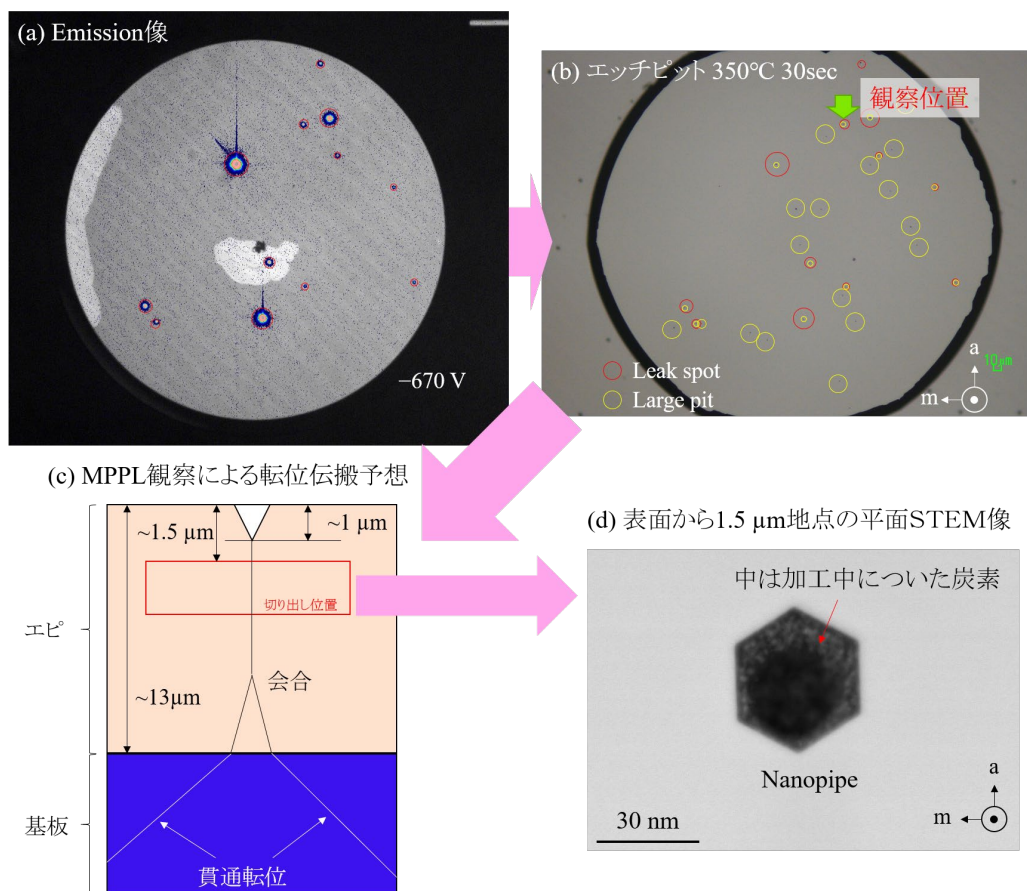


図 7.6 漏れるナノパイプ測定値と加工プロセス

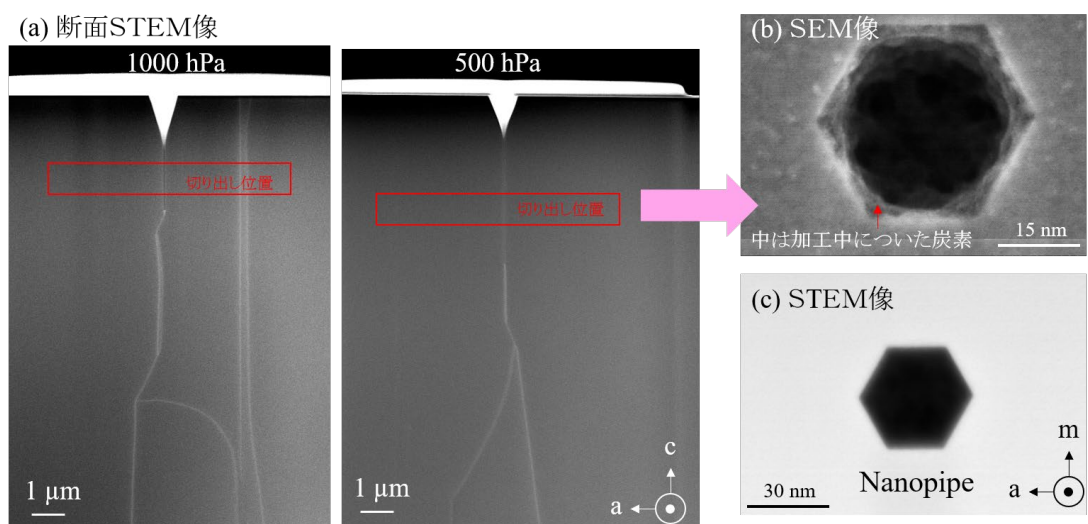


図 7.7 500 hPa 漏れない、1000 hPa 漏れるナノパイプ加工プロセス

500 hPa 成長漏れるナノパイプの EDS 測定位置と EDS スペクトルを図 7.8 に示す。壁面のリファレンスとして GaN 結晶内にも EDS スペクトルを取得した。リファレンスのスペクトルと比較すると、漏れるナノパイプ壁面では Ga、N ピークの他に複数の遷移金属と O、F、C、(Si) が検出された。Ti はサンプルステージ、Cu は試料を固定する銅メッシュに由来し、Pt は FIB 加工時の保護膜がナノパイプに侵入したものと考えられる。C は FIB 加工時に付着したコンタミネーションと思われる。わずかに Si ピークが見られるがノイズにほぼ埋もれており、大気暴露時に付着したコンタミネーションと思われる。O および F は環境・装置によるものではないため、壁面を終端している元素と考えられる。ナノパイプの酸素終端を Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) で確認した報告があり²、ナノパイプ形成で露出した m 面は酸素で終端されているものと考えられる。フッ素に関しては、デバイス作製時に弗酸洗浄は行っていないため、電気特性評価後に付着したものと考えられる。要因の一つとして、エッチピット評価にあたり、酸化膜除去目的で行った弗酸処理が挙げられる。しかしながら、弗酸処理は p 電極除去前に実施するため、電極を透過して弗酸がナノパイプに入り込んだものと考えられる。

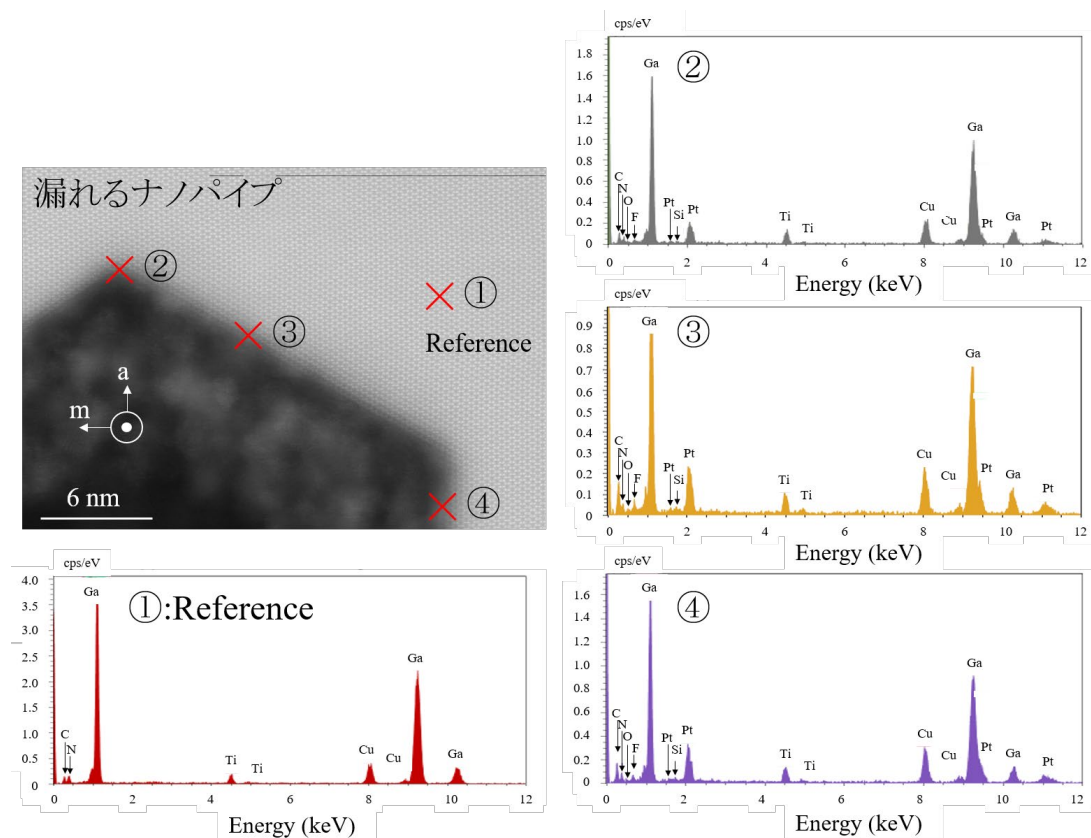


図 7.8 500 hPa 成長漏れるナノパイプ壁面の EDS 測定結果

続いて 500 hPa 成長漏れないナノパイプのスペクトルを図 7.9 に示す。こちらもしファレンスとして GaN 結晶内のスペクトルを取得した。Pt のピークが消えているが、観察位置が表面から 3 μm と遠く Pt が到達していないと考えられる。また、漏れるナノパイプ同様に加工時のコンタミネーション起因と思われる C と壁面終端原子である O が検出された。漏れるナノパイプと比較すると、Si ピークが明瞭に検出されており、漏れないナノパイプでは壁面に Si が存在していると考えられる。図 7.8、図 7.9 を比較すると、漏れるナノパイプと漏れないナノパイプの唯一の差は Si であり、この結果からは O の他に Si が存在することでナノパイプ壁面に形成されるリークパスを不活性化しているものと考えられる。この結果は第 3 章での EDS 分析でサファイア基板上の漏れないナノパイプに Si が検出された結果と整合する。しかしながら、図 7.10 に示す 1000 hPa 成長漏れるナノパイプの EDS 分析結果を見ると、Si ピークが明瞭に観察されており、リークと壁面 Si に関連性がないことが示された。したがって、リークがナノパイプ壁面の不純物によって引き起こされている場合、ナノパイプ壁面を終端する不純物元素の種類の違いという単純なものではなく、壁面への酸素の結合の仕方が異なる等、より複雑な現象が起きている可能性がある。EDS で検出された Si に関しては、成長中に壁面を終端したのか、加工中の汚染なのか、どの段階で表面に吸着したのか不明である。Si が観測されなかった 500 hPa 成長の漏れるナノパイプにおいて、F が検出され、O ピークも他サンプルより小さくなっていることから弗酸が入り込んだことにより、ナノパイプ壁面が改質された可能性が高い。1000 hPa 成長試料に関しても同様に弗酸処理しているがこちらは弗酸が入り込まなかったものと考えられる。

本研究の評価は全てドリフト層中のナノパイプであり、p-GaN 中のナノパイプは観察していない。弗酸の入り込みに差があるとする、p-GaN 成長中にナノパイプ閉塞が起きている可能性がある。p-GaN 中でのナノパイプの挙動および電気特性への影響を観察することによって、GaN 基板上 pn 接合ダイオードのナノパイプによるリーク現象を解明することが可能と考える。また、ナノパイプ変換元となる螺旋転位のバーガスベクトルの差も、漏れるナノパイプ、漏れないナノパイプ間で確かめられなければならない。

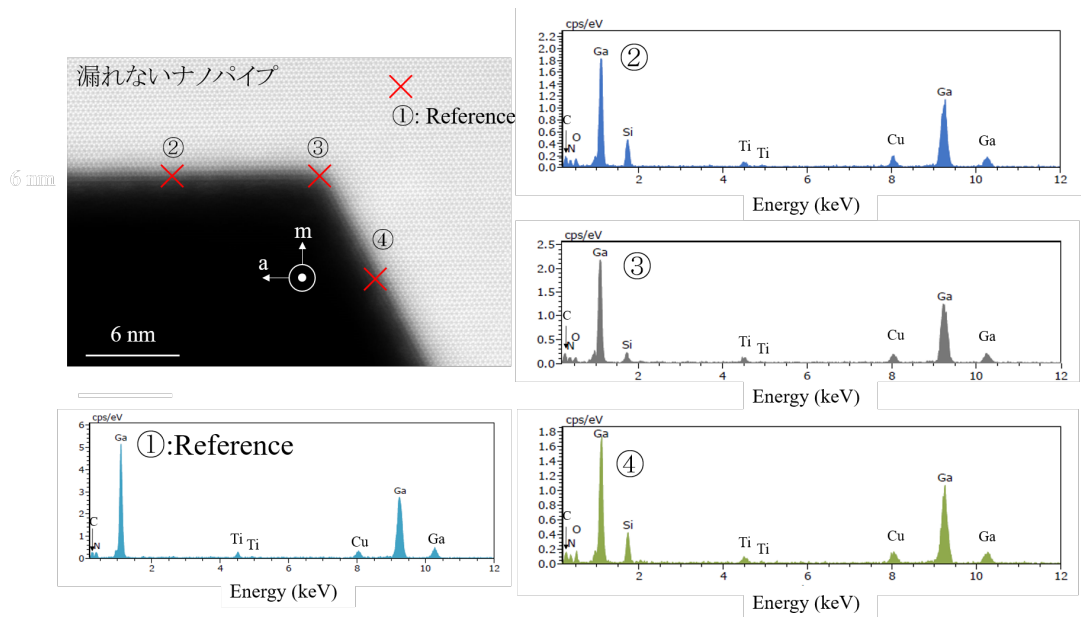


図 7.9 500 hPa 成長漏れないナノパイプ壁面の EDS 測定結果

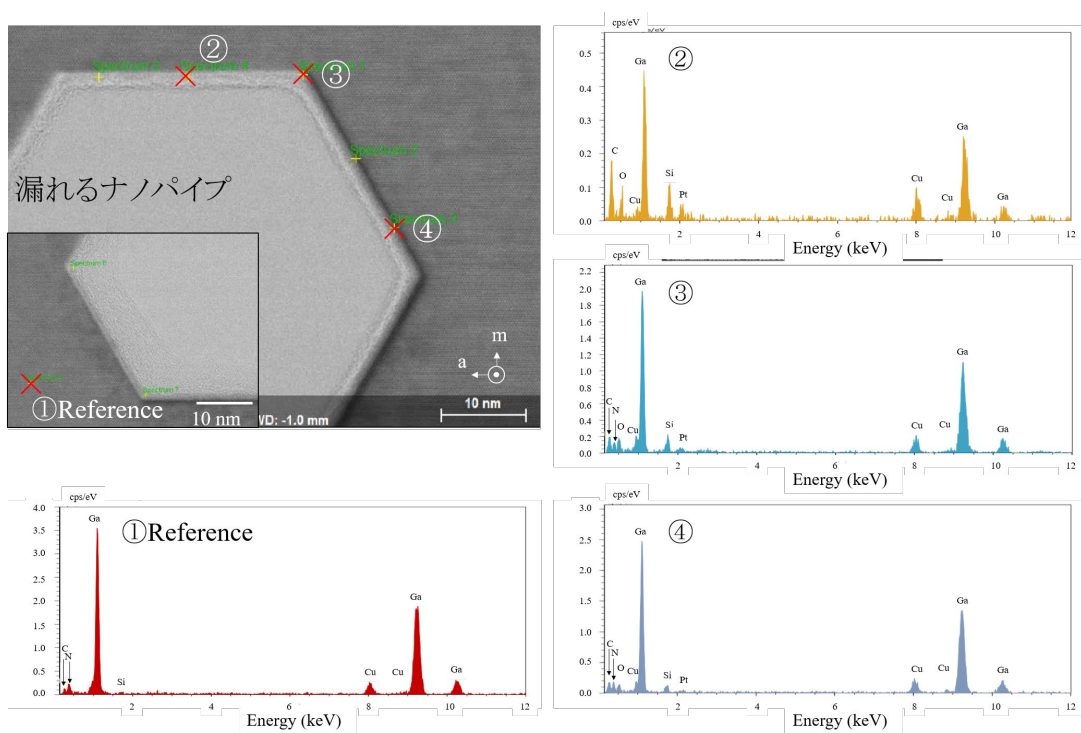


図 7.10 1000 hPa 成長漏れるナノパイプ壁面の EDS 測定結果

7.4 まとめ

本章では、GaN の貫通転位をリーク源とするもう一つの要因として、転位周りの不純物に着目し、3D-AP および STEM-EDS 分析を利用して転位種と不純物、リークの関係性を調査した。以下に本章で得られた知見を示す。

<3D-AP による中ピットを形成する螺旋転位周りの不純物とリークの関係>

- リークスポットとほぼ全ての中ピットが一致する pn ダイオード：中ピットを形成する螺旋転位 ($g \cdot b$ 解析では混合、LACBED では螺旋) に Mg 凝集を確認
- 中ピットとリークスポットがほぼ一致しない pn ダイオード：中ピットを形成する螺旋転位 ($g \cdot b$ 解析では混合、LACBED 未確認だがピット形状から螺旋) に Mg 凝集なし

よって、螺旋転位 + Mg の組み合わせによって中ピットを形成する螺旋転位のリークを決定するものと考えられる。また、高濃度の Mg が螺旋転位周りに存在することにより、 $g \cdot b$ 解析と LACBED 法で異なる結果となったことが推測される。この仮説を検証するには漏れない (Mg のいない) 中ピットの LACBED 評価を行う必要がある。また、中ピット起源が明らかとなっていないため、別製法基板でも確認が必要と考える。

螺旋転位への Mg 凝集がリークを発生する場合、Mg イオン注入後の高温アニール等により Mg が螺旋転位に集まり後天的にリークを発生する可能性がある。今後、イオン注入と貫通転位 (特に中ピットを形成する螺旋転位)、リークの関係も調査する必要がある。

<STEM-EDS 分析によるナノパイプ壁面の不純物とリークの関係>

- 漏れるナノパイプ、漏れないナノパイプ壁面の STEM-EDS の結果、両者とも壁面に酸素および Si の存在が観察された。

第 3 章より、Si の存在が酸素によるリークパスを打ち消すように考えられたが、本章の結果から仮説は否定された。ナノパイプをリーク源とする要因は、本章の結果からは解明できていない。今後、ナノパイプによるリーク発生を究明するためには、p-GaN 中のナノパイプ伝搬挙動、酸素原子の壁面終端構造のシミュレーション、元となる螺旋転位のバーガスベクトル解析を行うことで解明可能と考える。以上、本章で得られた知見を表 6.5 に加え、表 7.4 としてまとめた。

表 7.4 第 6 章と第 7 章統合

分析法	エッチピット	電気特性	HVPE		液相成長		
			転位種	転位周りの不純物	転位種	転位周りの不純物	
STEM-EDS	大ピット (一段、多段)	漏れる	螺旋から変換したナノパイプ	壁面に O、Si いる	螺旋から変換したナノパイプ	未調査	
		漏れない	螺旋から変換したナノパイプ	壁面に O、Si いる	螺旋から変換したナノパイプ		
3D-AP	中ピット (要 LACBED 観察)	漏れる	存在しない	未調査	混合($g \cdot b$ 、誤判定) 螺旋 (LACBED)	Mg いる	
		漏れない	混合($g \cdot b$ 、誤判定の可能性有り) LACBED 未観察		混合($g \cdot b$ 、誤判定の可能性有り) LACBED 未観察	Mg いない	
	小ピット	漏れる	未測定(傾向から螺旋)		螺旋	未調査	
		漏れない	混合		混合	Mg いる	
	極小ピット	漏れない	刃状			未測定(傾向から刃状)	未調査

参考文献

- ¹ J. Kang and T. Ogawa, J. Mater. Res., **14** (1999) 1.
- ² M. E. Hawkrige, and D. Cherns, Appl. Phys. Lett., **87** (2005) 221903.
- ³ D. Cherns, Y. Q. Wang, R. Liu, and F. A. Ponce, Appl. Phys. Lett., **81** (2002) 4541.
- ⁴ See https://www.nanoanalysis.co.jp/business/device_01.html (last accessed December 12, 2018). 東芝ナノアナリシス株式会社ホームページ.
- ⁵ N. Kuroda, C. Sasaoka, A. Kimura, A. Usui, and Y. Mochizuki, J. Cryst. Growth, **189** (1998) 551.

第8章 総括

光デバイス応用として研究が始まった窒化物ガリウムはパワー半導体材料としても有望であり、高品質 GaN 自立基板が開発されたことでパワー半導体応用に向け精力的な研究が行われることとなった。しかしながら、先行する化合物半導体の SiC に比べ転位密度がまだ高い結晶系であり、それら貫通転位が高電界においてどのように素子特性に影響するのかも未だ明らかとなっていない状況である。GaN パワー半導体の普及にあたって、信頼性を保証するためにも貫通転位の電気特性は詳細に調査する必要がある。

本研究では、貫通転位が逆方向リーク電流に与える影響に着目し、リーク電流を増加させる貫通転位の特定を試みた。評価対象デバイスとしてパワー半導体の重要な構成要素である pn ダイオードに着目し、高耐圧縦型 pn ダイオードの作製から貫通転位の影響評価まで一貫した評価を実施した。またリークを引き起こす貫通転位の発生メカニズムを調査することで、キラ欠陥ゼロ、高信頼性 pn ダイオードの実現を目的とした。

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

光デバイスとしての窒化物半導体の歴史と低転位密度 GaN 自立基板開発によるパワー半導体応用への転換、現状の課題を説明した後、現在まで報告されている GaN の貫通転位に関する研究成果をまとめ、縦型 pn 接合ダイオードにおける高電界領域での貫通転位によるリーク現象解明の必要性を示し、当該分野における本研究の位置づけを明確化した。

第2章 結晶成長から評価手法の概略

本研究で用いた結晶成長装置および標準結晶成長プロセスについて述べ、高電界印加に必須となる pn 接合ダイオードの電界緩和構造と作製プロセスの概要を示した後、リーク電流と貫通転位の対応関係評価手法、転位種特定手法に関してまとめた。また、転位位置と転位種評価の両方面において強力なツールであるエッチピット法の GaN での現状に触れ、自立基板

製法、エッチャント、不純物濃度を統一してピット形状と転位種のデータベース構築の重要性を示した。

第3章 貫通転位が p 型 GaN 成長に与える影響

GaN 自立基板上縦型 pn ダイオード作製にあたり、貫通転位密度が p 型 GaN 成長に与える影響について調査するためサファイア基板上、GaN 自立基板上に同時成長し、Mg 取り込み量に対するホール活性化率を調査した。貫通転位による Mg の後方拡散がサファイア基板上で顕著に見られたもののホール活性化率には差が見られず、p 型制御に関して貫通転位の影響は少ないことが示された。しかしながら、サファイア基板上では、Mg 濃度の増加および成長温度上昇によってナノパイプを起点としたヒロックが出現し、表面モフォロジの急激な劣化が観察された。ナノパイプはサファイア GaN 界面から発生していること、逆方向リークを発生していないことが示された。逆方向リークを発生しないが、ヒロック中央と周辺では成長レートが2倍程度変動しており、膜厚の正確なコントロールが必要な npn トランジスタ等では致命的となるため、ナノパイプは構造設計の観点からなくすべき転位であることを示した。

第4章 縦型 pn ダイオードにおいてリーク源となる貫通転位の同定

浅掘りメサ、ポリイミド保護膜の縦型 pn ダイオードを作製し、pn ダイオードにおいてリークを発生させる貫通転位を調査した。エミッション顕微鏡によるリークスポットと、CL 暗点、エッチピット位置を比較したところ、エッチピット3水準(大中小)の内、ほぼ全ての中ピットとリークスポットが一致した。この中ピットを形成する貫通転位は $g \cdot b$ 解析では混合転位、LACBED 法では螺旋転位と判定される奇怪な転位であることが判明した。W.B 法により転位芯の分裂は確認されず、転位全体の歪場を捉えることができ誤判定の少ない LACBED 法の結果から、バーガースベクトル $b=[0001]$ を持つ螺旋転位によって逆方向リークが発生していると結論づけた。

第 5 章 縦型 pn ダイオードにおけるリークの低減方法

成長炉によってリーク電流が増減する現象が確認されたため、そのメカニズムを解析し、さらなるリーク電流低減を目指した。成長条件精査の結果、成長圧力の影響が大きいことがわかり、成長圧力依存性を検証したところ、成長圧力の上昇に伴い歩留まりの顕著な改善が確認された。メカニズムを調査したところ、螺旋転位→ナノパイプ変換が成長圧力上昇により抑制され、高確率でリークを発生するナノパイプが減少することで歩留まり改善につながる事が判明した。また、成長レートの増大(V/III 比の低下)でもナノパイプ変換が抑制されることが明らかとなり、最終的に電極径 500 μm 素子での歩留まりを 0%から 70%弱まで改善することに成功した。ナノパイプには漏れるもの漏れないものが存在しており、リークに関して転位種は必要条件ではあるが、必要十分条件ではなく、別の要素(不純物、転位構造、バーガースベクトル)が加わることで初めてリーク源として機能することが示唆された。最後に、さらなる歩留まりの改善へ向けたアプローチを示した。

第 6 章 基板製法を跨いだ統一的議論の構築

液相成長基板上と HVPE 基板上の成長圧力依存性を比較することで、貫通転位とエッチピット形状、貫通転位の電気特性の基板製法を跨いだ統一的議論の構築を目指した。2 inch 成長でドリフト層の残留 Mg 濃度低減を図ったところ、転位種とエッチピット形状は、壁面角度は若干異なるものの基板を跨いで同様の傾向を示し、ドリフト層の不純物濃度を統一すれば基板を変更した場合であってもピット形状から転位種を判断できることが示された。しかしながら、ナノパイプに変換されなかった螺旋転位と混合転位はほぼ同様のピット形状となることも示されたため、GaN においてドナー濃度 10^{16} cm^{-3} 台のエピ層へのエッチピット形成においては、適するエッチャントの開発が必要と考えられる。また、ナノパイプに変換されなかった螺旋転位にもリークを発生するものとしめないものが存在することが示唆され、転位構造、不純物、バーガースベクトル解析により、リーク起源を解明することで、螺旋転位によるリーク根絶を達成できるものと考えられる。

第7章 リークと不純物の関係

転位種に付随してリークを発生させる要因として不純物に着目し、同様のエッチピット形状の転位の漏れるもの、漏れないものの転位周りに存在する不純物を比較した。3D-AP 観察より、中ピットで激しい逆方向リークを発生した試料では、中ピットを形成する螺旋転位への Mg の凝集が見られ、反対に中ピットで漏れないサンプルでは Mg が観察されなかった。この結果より、螺旋+Mg によってリークが発生していることが明らかとなった。将来的に Mg イオン注入による後天的なリーク発生が考えられるため、Mg イオン注入した試料と中ピットを形成する螺旋転位の関係は詳細な解析が必要とである。また漏れるナノパイプ、漏れないナノパイプ壁面の不純物を STEM-EDS により分析したが、酸素、シリコンの存在が示されたものの、両者に顕著な差は観察されず、不純物以外(壁面終端構造または変換もとの螺旋転位のバーガースベクトルや p-GaN 中でのナノパイプ閉塞など)で律速されている可能性が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。

本研究により GaN 自立基板縦型 pn ダイオードにおいてリークを発生する根源となる貫通転位が螺旋転位であることが明らかとなったが、全ての小ピットや中ピットを形成する螺旋転位や螺旋転位から変換したナノパイプがリークを発生するわけではないことも示された。中ピットに関しては Mg 拡散との関係が明らかとなったが、なぜ Mg 拡散の選択制が存在するかは依然として不明である。今後はナノパイプおよび小ピットを形成する螺旋転位をリーク源とするメカニズムを解明、Mg 拡散機構を解析することで、成長条件を改善し、螺旋転位によるリークゼロが実現可能と考える。また、本研究ではリークを発生する貫通転位が長期信頼性に与える影響までは調査できていないため、GaN において貫通転位が素子破壊を引き起こすかについて調査されなければならない。リーク発生メカニズムが解明され信頼性評価が進むことによって、基板メーカーへの知見フィードバックによるさらなる基板品質の向上とユーザーのエピ技術の向上により、将来的にはキラークゼロ、高信頼性 GaN 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、終始に渡り丁寧なご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ご意見を賜りました、名古屋大学未来材料・システム研究所教授 工学博士 白石賢二先生、名古屋大学大学院 工学研究科教授 博士(工学) 西澤典彦先生、大阪大学大学院基礎工学研究科教授 工学博士 酒井朗先生に深く感謝の意を表します。

本研究に並行して、光電流測定による LED 内部量子効率測定方法に関して研究を遂行するにあたり、活発な議論並びに親切なご指導を頂きました東北大学多元物質科学研究所教授 博士(工学) 秩父重英先生、東北大学多元物質科学研究所准教授 博士(工学) 小島一信先生に厚くお礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、終始親切なご指導と活発なご討論を頂きました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、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) 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) 新田州吾先生、名古屋大学未来材料・システム研究所特任助教 博士(工学) 出来真斗先生、名古屋大学未来材料・システム研究所特任助教 博士(工学) 久志本真希先生に心から感謝致します。

本研究の遂行にあたり、TEM 観察結果に関して有益なご討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教授 博士(工学) 恩田正一先生、名古屋大学未来材料・システム研究所教授 博士(理学) 五十嵐信行先生、また学会の場にて多光子顕微鏡観察結果に関して有益なご討論をいただきました東北大学金属材料研究所 博士(工学) 谷川智之先生に深謝申し上げます。

本論文の第 4 章を作成するにあたり、エッチピットの形成、TEM 観察の結果に対して貴重なご討論を頂きました、一般財団法人 ファインセラミックスセンター 石川由加里様、菅原義弘様、姚永昭様に心から感謝致します。

本論文の第 7 章の一部を作成するにあたり、三次元アトムプローブ観察を担当いただきました、東芝ナノアナリシス株式会社 間山憲仁様、戸田一也様に心から感謝致します。

本論文の作成にあたり、作製した全素子は名古屋大学大学院工学研究科大学院生 安藤悠人氏と共に天野研究室クリーンルームの環境改善に取り組んだ賜物であり、ここに記して深くお礼申し上げます。

本論文の作成にあたり、第 5 章、第 6 章で使用した深堀りメサ型耐圧構造は名古屋大学大学院工学研究科大学院生 福島颯太氏と共に素子構造とプロセスの最適化に取り組んだ賜物であり、ここに記して深くお礼申し上げます。

博士前期課程在籍時、博士号取得を志すきっかけを与えてくださった、名古屋大学大学院工学研究科 博士後期課程 光成正氏(現 東京エレクトロン株式会社)、京都大学大学院工学研究科 博士後期課程 市川修平氏(現 大阪大学大学院工学研究科助教)、京都大学大学院工学研究科 博士後期課程 金子光顕氏(現 京都大学大学院工学研究科 助教)に深く感謝申し上げます。

IWN2018 学生イベントの開催にあたり、共に代表を務めました、京都大学大学院工学研究科 博士後期課程 前田拓也氏、終始にわたりご尽力いただきました学生スタッフの皆様、ご指導いただきました先生方に心より感謝申し上げます。

最後に、日ごろから数々のご協力、ご助言を頂きました名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻天野研究室の皆様ならびに卒業生の皆様に深く感謝申し上げます。

研究業績

I. 学術論文

- (1) T. Yamamoto, A. Tamura, S. Usami, T. Mitsunari, K. Nagamatsu, S. Nitta, Y. Honda and H. Amano;
“Evaluation of excess In during metal organic vapor-phase epitaxy growth of InGaN by monitoring via in situ laser scattering”
Jpn. J. Appl. Phys., **s55**, 05FD03 (2016).
- (2) S. Usami, R. Miyagoshi, A. Tanaka, K. Nagamatsu, M. Kushimoto, M. Deki, S. Nitta, Y. Honda and H. Amano;
“Effect of dislocations on the growth of p-type GaN and on the characteristics of pn diodes”
Phys. Status Solidi A, **214**, 1600837 (2017).
- (3) L. Sang •b. Reng, M. Sumiya, M. Liao, Y. Kosuke, A. Tanaka, Y. Cho, Y. Harada, T. Nabatame, T. Sekiguchi, S. Usami, Y. Honda and H. Amano;
“Initial leakage current paths in the vertical-type GaN-on-GaN Schottky barrier diodes”
Appl. Phys. Lett., **111**, 122102 (2017).
- (4) M. Ogura, Y. Ando, S. Usami, K. Nagamatsu, M. Kushimoto, M. Deki, A. Tanaka, S. Nitta, Y. Honda, M. Pristovsek, H. Kawai, S. Yagi and H. Amano;
“Development of sustainable smart society based on transformative electronics”
Proc. International Electron Devices Meeting, Dec. (2017).
- (5) S. Usami, Y. Ando, A. Tanaka, K. Nagamatsu, M. Deki, M. Kushimoto, S. Nitta, Y. Honda, H. Amano, Y. Sugawara, Y. Yao and Y. Ishikawa;
“Correlaton between dislocations and leakage current of pn diodes on a free-standing GaN substrate”
Appl. Phys. Lett., **112**, 182106 (2018).
- (6) K. Matsumoto, T. Ono, Y. Honda, T. Yamamoto, S. Usami, M. Kushimoto, S. Murakami and H. Amano;
“Reduction of Dislocations in GaN on Silicon Substrate Using In Situ Etching”

Phys. Status Solidi A, **255**, 1700387 (2018).

II. 国際学会

- (1) T. Mitsunari, A. Tamura, S. Usami, M. Kushimoto, K. Yamashita, Y. Honda, Y. Lacroix and H. Amano;
“Growth optimaization of green InGaN multi-quantum well by insitu monitoring system”
The 2th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications, April 22-24, Yokohama (Japan), LED4-11 (2014).
- (2) S. Usami, T. Mitsunari, Y. Honda and H. Amano;
“Characterization of LightEmitting Diode Efficiency by Biased Photocurrent and Photoluminescence Measurement”
The 3th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications, April 22-24, Yokohama (Japan), LEDp2-30 (2015).
- (3) T. Nakano, T. Arikawa, K. Mochizuki, M. Sugiura, H. Nakagawa, S. Usami, M. Kushimoto, Y. Honda, H. Amano, S. Schütt, A. Vogt, M. Fiederle, H. Mimura, Y. Inoue and T. Aoki;
“Study on the range of alpha particles in GaN diode”
The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, August 7-12, Nagoya (Japan), Tu3T09-8 (2016).
- (4) T. Arikawa, K. Mochizuki, M. Sugiura, H. Nakagawa, S. Usami, M. Kushimoto, Y. Honda, H. Amano, S. Schütt, A. Vogt, M. Fiederle, H. Mimura, Y. Inoue, T. Aoki, T. Nakano;
“Characterization of pin-GaN diodes radiation detection for α -ray”
2016 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, and Workshop on RoomTemperature Semiconductor X-Ray and Gamma-Ray Detectors, October 29-November 5, Strasbourg (France), R15-6 (2016).
- (5) T. Sugiyama, Y. Kuraoka, M. Iwai, T. Yoshino, S. Usami, Y. Honda and H. Amano;
“Performance of InGaN-Based Light Emitting Diodes under High Current Density on Low Dislocation Density Liquid Phase Grown GaN”
Internatinal Workshop on Nitride Semiconductors 2016, October 2-7, Florida (U.S.), B1.4.03

- (2016).
- (6) J. Yamada, Y. Ueda, T. Maruyama, S. Naritsuka, S. Usami, Y. Honda and H. Amano;
 “Direct Growth of Multilayer Graphene as Transparent Electrode on GaN Based Light Emitting Diode”
 International Workshop on Nitride Semiconductors 2016, October 2-7, Florida (U.S.), PS2.14 (2016).
- (7) S. Usami, R. Miyagoshi, K. Nagamatsu, A. Tanaka, S. Nitta, M. Deki, Y. Honda and H. Amano;
 “Effect of dislocation on the growth of p-type GaN and device characteristics”
 International Workshop on Nitride Semiconductors 2016, October 2-7, Florida (U.S.), D1.4.05 (2016).
- (8) S. Usami, Y. Honda and H. Amano;
 “Photocurrent and Photoluminescence Measurements for InGaN Based LED”
 The 5th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications, April 18-21, Yokohama (Japan), LED-LDC1-2 (2017).
- (9) S. Usami, Y. Ando, A. Tanaka, K. Nagamatsu, M. Kushimoto, M. Deki, S. Nitta, Y. Honda and H. Amano;
 “Correlation between dislocation and leakage current of pn diodes on free-standing GaN substrate”
 12th International Conference on Nitride Semiconductors, July 24-28, Strasbourg (France), C4.7 (2017).
- (10) S. Usami, K. Kojima, M. Kushimoto, M. Deki, S. Nitta, S. Chichibu and H. Amano;
 “Evaluation of internal quantum efficiency of LED by photocurrent measurement”
 11th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices, October 8-12, Banff (Canada), W5.4 (2017).
- (11) H. Fukushima, Y. Ando, S. Usami, A. Tanaka, K. Nagamatsu, M. Deki, M. Kushimoto, S. Nitta, Y. Honda and H. Amano;
 “Mesa depth dependence of breakdown voltage of GaN pn diode”
 10th Anniversary International Symposium on Advanced Plasma Science and its

- Applications for Nitrides and Nanomaterials, March 4-8, Nagoya (Japan), 07aE02O (2018).
- (12) S. Usami, Y. Sugawara, Y. Yao, Y. Ishikawa, N. Mayama, K. Toda, Y. Ando, A. Tanaka, K. Nagamatsu, M. Deki, M. Kushimoto, S. Nitta, Y. Honda and H. Amano;
 “Investigation of the origin of the leakage of pn diodes on a freestanding GaN substrate using 3DAP and LACBED methods”
 Compound Semiconductor Week 2018, May 29-June 1, Cambridge (U.S.), We1D1 (2018).
- (13) S. Usami, A. Tanaka, H. Fukushima, Y. Ando, M. Deki, M. Kushimoto, S. Nitta, Y. Honda and H. Amano;
 “Dependency of the reverse leakage current on the MOVPE growth pressure of vertical pn diodes on a GaN free-standing substrate”
 Internatinal Symposium on Growth of III-Nitrides ISGN-7, August 5-10, Warsaw (Poland), Fr2.3 (2018).
- (14) Y. Ando, K. Nagamatsu, A. Tanaka, M. Deki, O. 1 Barry, S. Usami, Maki Kushimoto, S. Nitta, Y. Honda and H. Amano;
 “Schottky Barrier Diodes Fabricated on Miscut m-plane Substrates”
 Internatinal Symposium on Growth of III-Nitrides ISGN-7, August 5-10, Warsaw (Poland), Th7.5 (2018).
- (15) M. Takahashi, K. Sone, A. Tanaka, S. Usami, Y. Ando, M. Deki, M. Kushimoto, S. Nitta, Y. Honda and H. Amano;
 “Characterization of high-temperature Mg ion implantation in GaN”
 Internatinal Symposium on Growth of III-Nitrides ISGN-7, August 5-10, Warsaw (Poland), Th3.3 (2018).
- (16) A. Tanaka, K. Nagamatsu, S. Usami, M. Kushimoto, M. Deki, S. Nitta, Y. Honda and H. Aman;
 “Observation of Dislocation Propagation in GaN on GaN Structure with Multiphoton Excitation Photoluminescence Microscopy”
 Internatinal Symposium on Growth of III-Nitrides ISGN-7, August 5-10, Warsaw (Poland), Th2.2 (2018).
- (17) L. Yates, G. Pavlidis, S. Graham, S. Usami, K. Nagamatsu, Y. Honda and H. Amano;

“Electrical and Thermal Analysis of Vertical GaN-on-GaN PN Diode”

The 17th International Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems, May 29-June 1, San Diego (U.S.), P311 (2018).

- (18) S. Usami, A. Tanaka, H. Fukushima, Y. Ando, M. Deki, M. Kushimoto, S. Nitta, Y. Honda and H. Amano;

“Screw dislocations and nanopipe generation in a MOVPE-grown homoepitaxial layer on freestanding GaN substrates and the electrical influence on vertical p–n diodes”

International Workshop on Nitride Semiconductors 2018, December 11-16, Kanazawa (Japan), LN1-6 (2018).

- (19) H. Fukushima, S. Usami, Y. Ando, A. Tanaka, M. Deki, M. Kushimoto, S. Nitta, Y. Honda and H. Amano;

“Vertical GaN pn diode with avalanche capability structure”

International Workshop on Nitride Semiconductors 2018, December 11-16, Kanazawa (Japan), ED1-4 (2018).

- (20) T. Maruyama, Y. Takahashi, N. Yamada, K. Ebara, H. Nakagawa, S. Usami, Y. Honda, H. Amano, K. Kojima, S. F. Chichibu, Y. Inoue, T. Aoki and T. Nakano;

“Fabrication and evaluation of thick B_{GaN} neutron detection diodes”

International Workshop on Nitride Semiconductors 2018, December 11-16, Kanazawa (Japan), GR10-4 (2018).

- (21) L. Yates, S. Usami, K. Nagamatsu, G. Pavlidis, Y. Honda, H. Amano and S. Graham;

“Electrical and Thermal Analysis of Vertical GaN-on-GaN PN Diodes”

International Workshop on Nitride Semiconductors 2018, December 11-16, Kanazawa (Japan), ED9-2 (2018).

- (22) F. Tatsuya, T. Tanikawa, H. Fukushima, S. Usami, A. Tanaka, T. Suemitsu and T. Matsuoka;

“Three Dimensional and Nondestructive Investigation of Relation between Reverse Leakage Current and Threading Dislocation Vertical GaN Schottky Barrier Diode”

International Workshop on Nitride Semiconductors 2018, December 11-16, Kanazawa (Japan), CR10-3 (2018).

III. 国内学会

- (1) 宇佐美茂佳、本田善央、天野浩;
“逆バイアス下光電流測定による SRH モデル修正”
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、9 月 17-20 日、北海道、19p-PB624 (2014)
- (2) 宇佐美茂佳、本田善央、天野浩;
“バイアス印加光電流およびバイアス印加 PL 測定による LED 評価”
第 62 回応用物理学会春季学術講演会、3 月 11-14 日、神奈川、12p-P1614 (2015)
- (3) 有川卓弥、杉浦睦仁、宇佐美茂佳、久志本真希、本田善央、天野浩、三村秀典、井上翼、
青木徹、中野貴;
“pin-GaN ダイオードを用いた α 線検出特性評価”
第 63 回応用物理学会春季学術講演会、3 月 19-22 日、東京、22a-P65 (2016)
- (4) 宇佐美茂佳、本田善央、天野浩;
“光電流測定による LED 内部量子効率評”
第 63 回応用物理学会春季学術講演 会、3 月 19-22 日、東京、20p-H12120 (2016)
- (5) 宇佐美茂佳、本田善央、天野浩;
“Evaluation of internal quantum efficiency of InGaN based LEDs by photocurrent measurement”
第 35 回電子材料シンポジウム、7 月 68 日、滋賀、Th1-19 (2016)
- (6) 宇佐美茂佳、安藤悠人、田中敦之、永松謙太郎、久志本真希、出来真斗、新田州吾、本
田善央、天野浩;
“GaN 自立基板上 PIN ダイオードにおける順方向発光パターン解析”
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、9 月 13-16 日、新潟、15a-B18 (2016)
- (7) 中川央也、有川卓弥、望月健、宇佐美茂佳、久志本真希、本田善央、天野浩、三村秀典、
井上翼、中野貴之、青木徹;
“III 族窒化物放射線検出器に向けた GaN 半導体 α 線検出特性の評価”
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、9 月 13-16 日、新潟、16p-50315 (2016)
- (8) 宇佐美茂佳、本田善央、天野浩;
“光電流測定による窒化物系 LED の内部量子効率評価”

第 8 回窒化物半導体結晶成長講演会、5 月 9-10 日、京都、Tu-7 (2016)

- (9) 中野貴之、有川卓弥、中川央也、宇佐美茂佳、久志本真希、本田喜央、天野浩、Schütt Sebastian、Vogt Adrian、Fiederle Michael、三村秀典 井上翼、青木徹;

“GaN ダイオードを用いた各照射条件下における α 線検出特性評価”

第 64 回応用物理学会春季学術講演会、3 月 14-17 日、神奈川、16p-50315 (2017)

- (10) 望月健、中村匠、有川卓弥、宇佐美茂佳、久志本真希、本田喜央、天野浩、小島一信、秩父英重、三村秀典、井上翼、青木徹、中野貴之;

“BGaN 縦型ダイオードの作製と放射線検出特性の評価”

第 64 回応用物理学会春季学術講演会、3 月 14-17 日、神奈川、14p-3158 (2017)

- (11) 宇佐美茂佳、安藤悠人、田中敦之、永松謙太郎、久志本真希、出来真斗、新田州吾、本田善央、天野浩;

“GaN 自立基板上 PN ダイオードの逆方向リークと転位の関係”

第 64 回応用物理学会春季学術講演会、3 月 14-17 日、神奈川、16p-E2043 (2017)

- (12) 安藤悠人、小倉昌也、松下淳矢、宇佐美茂佳、田中敦之、永松謙太郎、久志本真希、出来真斗、新田州吾、本田善央、天野浩;

“2 次元正孔ガスをを用いたコレクタップ縦型 GaN-HBT の作製”

第 64 回応用物理学会春季学術講演会、3 月 14-17 日、神奈川、15a-3157 (2017)

- (13) 宇佐美茂佳、小島一信、久志本真希、出来真斗、新田州吾、本田善央、秩父重英、天野浩;

“絶対吸収率と光電流測定とを組み合わせた発光ダイオードの光励起キャリア濃度定量”

第 64 回応用物理学会春季学術講演会、3 月 14-17 日、神奈川、17p-5038 (2017)

- (14) 中野貴之、望月健、宇佐美茂佳、本田喜央、天野浩、小島一信、秩父英重、三村秀典、井上翼、青木徹;

“BGaN 半導体材料を用いた新規熱中性子検出器の提案と開発”

日本原子力学会「2017 年秋の大会」、9 月 13-15 日、北海道、2L15 (2017)

- (15) 久志本真希、宇佐美茂佳、出来真斗、本田善央、天野浩;

“異なる InGaN 膜厚の(1-101)GaN 基板上太陽電池の作製”

第 9 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会、7 月 13-15 日、北海道、Fr112 (2017)

- (16) 安藤悠人、永松謙太郎、田中敦之、宇佐美茂佳、出来真斗、久志本真希、新田州吾、本

田善央、天野浩;

“m 面 GaN 基板上厚膜 GaN-SBD の逆方向リーク電流”

第 9 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会、7 月 13-15 日、北海道、Th115 (2017)

- (17) 宇佐美茂佳、福島颯太、安藤悠人、田中敦之、永松謙太郎、久志本真希、出来真斗、新田州吾、本田善央、天野浩;

“成長法の異なる GaN 自立基板上 PN ダイオードのキラー転位解析”

第 9 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会、7 月 13-15 日、北海道、Fr116 (2017)

- (18) 安藤悠人、永松謙太郎、田中敦之、宇佐美茂佳、Barry I Ousmane、出来真斗、久志本真希、新田州吾、本田善央、天野浩;

“オフ角の異なる m 面 GaN 基板上 Si ドープ厚膜 SBD”

第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、9 月 5-8 日、福岡、5p-C176 (2017)

- (19) 小倉昌也、安藤悠人、宇佐美茂佳、田中敦之、出来真斗、本田善央、八木修一、河合弘治、天野浩;

“ソース電極をショットキー接合としたノーマリオフ型 PSJ の設計”

第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、9 月 5-8 日、福岡、7p-S2211 (2017)

- (20) 宇佐美茂佳、福島颯太、安藤悠人、田中敦之、永松謙太郎、久志本真希、出来真斗、新田州吾、本田善央、天野浩;

“転位密度の異なる GaN 自立基板上 PN ダイオードのキラー転位解析”

第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、9 月 5-8 日、福岡、6a-C176 (2017)

- (21) L. Zhibin, S. Nitta, S. Usami, K. Nagamatsu, M. Kushimoto, M. Deki, Y. Honda and H. Amano;

“The effect of the environment temperature of the wafer on InGaN grown by MOVPE”

第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、9 月 5-8 日、福岡、8a-A3018 (2017)

- (22) 宇佐美茂佳、安藤悠人、田中敦之、永松謙太郎、久志本真希、出来真斗、新田州吾、本田善央、天野浩;

“Correlation between dislocation and leakage current of pn diodes on free-standing GaN substrate”

第 36 回電子材料シンポジウム、11 月 8-10 日、滋賀、Th1-11 (2017)

- (23) 宇佐美茂佳、福島颯太、安藤悠人、田中敦之、永松謙太郎、久志本真希、出来真斗、新

田州吾、本田善央、天野浩;

“異なる GaN 自立基板上縦型 PN ダイオードのキラート位解析”

日本学術振興会ワイドギャップ半導体光・電子デバイス第 162 委員会第 100 回記念特別公開シンポジウム、10 月 26-27 日、愛知、P13 (2017)

- (24) 福島颯太、安藤悠人、宇佐美茂佳、田中敦之、永松謙太郎、久志本真希、出来真斗、新田州吾、本田善央、天野浩;

“GaN パワーデバイスの周辺耐圧構造の検討”

日本学術振興会ワイドギャップ半導体光・電子デバイス第 162 委員会第 100 回記念特別公開シンポジウム、10 月 26-27 日、愛知、P09 (2017)

- (25) 安藤悠人、永松謙太郎、田中敦之、宇佐美茂佳、出来真斗 Barry 1 Ousmane、久志本真希、新田州吾、本田善央、天野浩;

“オフ方向の異なるホモエピタキシャル m 面ショットキーバリアダイオードの作製”

日本学術振興会ワイドギャップ半導体光・電子デバイス第 162 委員会第 100 回記念特別公開シンポジウム、10 月 26-27 日、愛知、P07 (2017)

- (26) 宇佐美茂佳、福島颯太、安藤悠人、田中敦之、永松謙太郎、久志本真希、出来真斗、新田州吾、本田善央、天野浩;

“GaN 自立基板上 pn ダイオード逆方向リーク電流の成長条件依存性”

第 65 回応用物理学会春季学術講演会、3 月 17-20 日、東京、18a-C3024 (2018)

- (27) 宇佐美茂佳、菅原義弘、姚永昭、石川由加里、間山憲仁、戸田一也、安藤悠人、田中敦之、永松謙太郎、久志本真希、出来真斗、新田州吾、本田善央、天野浩;

“3DAP および LACBED 法による GaN 自立基板上 pn ダイオードのリーク起源調査”

第 65 回応用物理学会春季学術講演会、3 月 17-20 日、東京、18a-C3025 (2018)

- (28) 安藤悠人、永松謙太郎、田中敦之、宇佐美茂佳、Barry 1 Ousmane、出来真斗、久志本真希、新田州吾、本田善央、天野浩;

“m 面 GaN 基板上 SBD における障壁高さの金属仕事関数依存性”

第 65 回応用物理学会春季学術講演会、3 月 17-20 日、東京、18a-C3022 (2018)

- (29) 田中敦之、宇佐美茂佳、安藤悠人、永松謙太郎、久志本真希、出来真斗、新田州吾、本田善央、天野浩;

“GaN 中転位の三次元観察と転位がパワーデバイスに与える影響”

第 65 回応用物理学会春季学術講演会、3 月 17-20 日、東京、19p-E2026(2018)

- (30) 丸山貴之、望月健、中川央也、宇佐美茂佳、本田善央、天野浩、小島一信、秩父重英、井上翼、青木徹、中野貴之;

“厚膜 BGaN 中性子半導体検出器の作製と放射線検出特性評価”

第 65 回応用物理学会春季学術講演会、3 月 17-20 日、東京、19p-P778 (2018)

- (31) 宇佐美茂佳、安藤悠人、福島颯太、田中敦之、出来真斗、久志本真希、新田州吾、本田善央、天野浩;

“GaN 自立基板上 PN ダイオードにおけるリーク電流の MOCVD 成長圧力依存性”

第 10 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会、7 月 12-13 日、愛知、FrP20 (2018)

- (32) 安藤悠人、永松謙太郎、田中敦之、宇佐美茂佳、Barry 1 Ousmane、出来真斗、久志本真希、新田州吾、本田善央、天野浩;

“m 面 GaN 基板上 SBD における障壁高さの金属仕事関数依存性”

第 10 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会、7 月 12-13 日、愛知、FrP21 (2018)

- (33) 福島颯太、安藤悠人、宇佐美茂佳、田中敦之、出来真斗、久志本真希、新田州吾、本田善央、天野浩;

“GaN 縦型 pn ダイオードの垂直メサ型耐圧構造評価”

第 10 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会、7 月 12-13 日、愛知、FrP19 (2018)

- (34) 宇佐美茂佳、福島颯太、安藤悠人、田中敦之、久志本真希、出来真斗、新田州吾、本田善央、天野浩;

“GaN 自立基板上 pn ダイオード逆方向リーク電流の成長条件依存性 II”

第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、9 月 18-21 日、愛知、20p-3312 (2018)

- (35) 安藤悠人、中村徹、出来真斗、田中敦之、宇佐美茂佳、Barry 1 Ousmane、久志本真希、新田州吾、本田善央、天野浩;

“GaN 基板上横型 MISFET における移動度の面方位依存性”

第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、9 月 18-21 日、愛知、21a-3315 (2018)

- (36) 福島颯太、宇佐美茂佳、安藤悠人、田中敦之、出来真斗、久志本真希、新田州吾、本田善央、天野浩;

“アバランシェ降伏現象観測可能な垂直深掘りメサ型 pn ダイオードの電気的特性評価”

第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、9 月 18-21 日、愛知、20p-3311 (2018)

- (37) 高橋昌大、田中敦之、宇佐美茂佳、安藤悠人、出来真斗、久志本真希、新田州吾、本田善央、天野浩；
“高温で Mg イオン注入された GaN の特性評価”
第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、9 月 18-21 日、愛知、19p-CE17 (2018)
- (38) 田中敦之、宇佐美茂佳、福島颯太、安藤悠人、久志本真希、出来真斗、新田州吾、本田善央、天野浩；
“GaN デバイスのキラークとなる転位欠陥とその低減法”
第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、9 月 18-21 日、愛知、20p-CE2 (2018)
- (39) 丸山貴之、高橋裕吏、山田夏暉、江原一司、望月健、中川央也、宇佐美茂佳、本田善央、天野浩、小島一信、秩父重英、井上翼、青木徹、中野貴之；
“MOVPE 法を用いた厚膜 BGaN 結晶成長の検討および縦型中性子検出デバイスの作製”
第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、9 月 18-21 日、愛知、20a-1466 (2018)
- (40) 高橋裕吏、丸山貴之、山田夏暉、江原一司、望月健、中川央也、宇佐美茂佳、本田善央、天野浩、小島一信、秩父重英、井上翼、青木徹、中野貴；
“BGaN 半導体検出器の厚膜化および放射線検出特性評価”
第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、9 月 18-21 日、愛知、20p-PB564 (2018)

IV. 受賞

- (1) 第 8 回 窒化物半導体結晶成長講演会発表奨励賞，日本結晶成長学会ナノエピ分科会，2016 年 5 月 10 日．
- (2) EMS 賞，第 36 回電子材料シンポジウム，2017 年 11 月 10 日．
- (3) International Workshop on Nitride Semiconductors 2018 Student Award, 16th November 2018.

Appendix

A.1 深堀りメサ型 pn ダイオードプロセス詳細

本論文で評価した深堀りメサ型 pn ダイオードのプロセステーブルを以下に掲載する。

表 A-1 深堀りメサ縦型 pn ダイオードプロセステーブル

No.	Process		Detail	Value
1	Pre-cleaning	Semico clean	Ultra sonic	5 min
		H ₂ O	US	5 min
2		SPM	H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ = 4:1, 120°C	10 min
3		H ₂ O	US	5 min
4		SC1	NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O = 1:1:5, 80°C	10 min
5		H ₂ O	US	5 min
6		SC2	HCl:H ₂ O ₂ :H ₂ O = 1:1:6, 80°C	10 min
7		H ₂ O	US	5 min
8	Photolithography	ZPN1150(nega)	3000 rpm, 20 sec	
9		Pre bake	Hot plate 100°C, 90sec	
10		Exposure	Maskless lithography system (Nano system solutions)	180 mJ
11		Image reversal bake	Hot plate 100°C, 60sec	
12		Developing	NMD-3(TMAH 2.38%), 70sec	
13		H ₂ O	Over flow	3 min
14	Etching mask deposition	EB	Ni	500 Å
15			Ti	250 Å
16			Ni	1200 Å
17			Ti	200 Å
18			Ni	1200 Å
19	Lift off	Acetone	Wait until a metal floating and remove floated metal.	
20	Cleaning	Methanol	Rince lightly	
21		H ₂ O	Rince lightly	
22	Pattern check	Optical microscope		
23	Dry etching	ICP-RIE	Antenna 150 W, Bias 10W, Cl ₂ 30sccm, 1Pa (1.6 nm/s)	10 μm
24	Depth measurement	Dektak		
25	Remove Ni/Ti mask	Aqua regia	HCl:HNO ₃ = 3:1	5 min
26		H ₂ O	Over flow	3 min
27		Acetone	US	3 min
28		Methanol	US	3 min
29		H ₂ O	Over flow	3 min
30	Pattern check	Optical microscope		
31	Cleaning	Semico clean	US	5 min
		H ₂ O	US	5 min
32		SPM	H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ = 4:1, 120°C	10 min
33		H ₂ O	US	5 min
34		SC1	NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O = 1:1:5, 80°C	10 min
35		H ₂ O	US	5 min
36		SC2	HCl:H ₂ O ₂ :H ₂ O = 1:1:6, 80°C	10 min
37		H ₂ O	US	5 min
38	p-activation	RTA	N ₂ 700°C, Ramp 1min, Keep 5min	
39	Cleaning	Semico clean	US	5 min
40		H ₂ O	US	5 min
41	Photolithography	ZPN1150(nega)	1000 rpm, 20 sec	
42		Pre bake	Hot plate 100°C, 90sec	

43		Exposure	Maskless lithography system (Nano system solutions)	280 mJ
44		Image reversal bake	Hot plate 100°C, 60sec	
45		Developing	NMD-3(TMAH 2.38%), 50sec	
46		H ₂ O	Over flow	3 min
47	p-electrode deposition	EB	Ni	200 Å
48			Au	2000 Å
49	Lift off	Acetone	Wait until a metal floating and remove floated metal.	
50	Cleaning	Methanol	Rince lightly	
51		H ₂ O	Rince lightly	
52	Pattern check	Optical microscope		
53	Sintering	RTA	O ₂ 525°C, Ramp 1min, Keep 5min	
54	Cleaning	Acetone	US	5 min
55		Methanol	US	5 min
56		H ₂ O	Over flow	5 min
57	Insulator coating	Polyimide	See at manual of SP-341, Toray	3 μm
58	Photolithography	ZPN1150(nega)	1000 rpm, 20 sec	
59		Pre bake	Hot plate 100°C, 90sec	
60		Exposure	Maskless lithography system (Nano system solutions)	280 mJ
61		Image reversal bake	Hot plate 100°C, 60sec	
62		Developing	NMD-3(TMAH 2.38%), 60sec	
63		H ₂ O	Over flow	3 min
64	Remove resist	Methanol	US	5 min
65		H ₂ O	Over flow	3 min
66	Pattern check	Optical microscope		
67	Cure	RTA	See at manual of SP-341, Toray	4 hour
68	Back side lapping	Lapping machine	Diamond slurry 3 μm, 30min	
69	Back side n-electrode deposition	Sputter	Al	2000 Å

以下、条件出し時の知見を記す。

エッチングレート依存性は未評価であるが、現在の 1.6 nm/s よりも速くすることは可能と考える。エッチング深さが増すにつれ、スピコート後のメサ上部に残るレジスト厚さが薄くなり、電極形成時のリフトオフは困難を極めたが、回転数を落としレジストを厚くすることでリフトオフに成功した。エッチング深さ 13 μm までは上記プロセスで実績があるが、それ以深はさらに分厚いレジストを用いるか、リフトオフ以外による電極形成の検討が必要と思われる。Ni/Ti 積層マスクは ICP-RIE 中の反応熱で合金化し、王水に難溶となるが王水後の超音波洗浄で除去可能である。絶縁膜に関しては LPCVD による SiO₂(SiN)、ALD による Al₂O₃(酸化剤:H₂O またはオゾン)も検討したが図 A-1 の IV 特性に示すようにどれも順方向リークを生じる。LPCVD 成膜品に関しては逆方向リークも生じたため使用を断念したが、ALD-Al₂O₃ は逆方向リークを生じないため第 5 章で転位評価に用いている。ポリイミドは順方向・逆方向リークを生じないが、ポリイミド厚さ 5 μm 以上のレシピでは Cure 工程後にメサ端部からポリイミドの浮きが見られ、耐圧が著しく低下した。ポリイミド厚さを 3 μm と薄くしたところ、浮きが抑制され安定した IV 測定が可能となった。

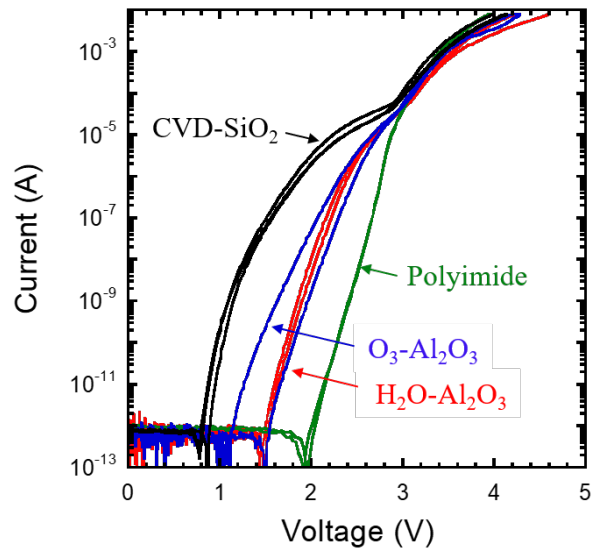


図 A-1 各種絶縁膜形成した pn ダイオードの順方向 IV 特性

A.2 各章で用いた GaN 自立基板詳細

ここでは各章で pn ダイオード作製に用いた GaN 自立基板の詳細を表 A-2 にまとめる。液相成長基板は Liquid Phase Epitaxy : LPE として記した。

表 A-2 各章で用いた GaN 自立基板詳細

	Fabrication method	Wafer size	Off-angle (°)	Off-direction	Donor concentration ($\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	TDD ($\times 10^6 \text{ cm}^{-3}$)
第 3 章 500 hPa	HVPE	10×14 mm	0.4	a	~2	~5
第 4 章 500 hPa	LPE	10×14 mm	0.3	a	>1	4~7
第 5 章 500 hPa	HVPE	2 in	0.4	a	1.3	3.7
第 5 章 750 hPa	HVPE	2 in	0.4	a	2.6	3.8
第 5 章 1000 hPa	HVPE	2 in	0.4	a	2.6	3.7
第 5 章 1000 hPa 高速成長	HVPE	2 in	0.4	m	1.6	1.2
第 6 章 500 hPa 高速成長	LPE	2 in	0.42	a	>2	<5
第 6 章 1000 hPa 高速成長	LPE	2 in	0.4	a	>2	<5
Appendix A.4 1000 hPa 高速	Basic Ammono- thermal	2 in	0.3	m	~10	<0.05

A.3 順バイアスおよび逆バイアス印加による発光の起源

ここではエミッション顕微鏡で観察される発光の起源について議論する。本論文で触れたように、高逆バイアス印加で貫通転位起因のリークスポットが観察され、さらに電圧を上げて降伏現象が発現すると素子全体から発光を生じた。また、第4章にて順方向でのリークスポットも示したが、リークスポットの無い素子でも閾値電圧以下の低電圧(2.3~2.5 V)で発光を生じる。このように、GaN 縦型 pn ダイオードでは順方向逆方向で様々な発光現象が観察できる。どの層がどのようなメカニズムで発光しているのかについて、発光スペクトルおよび断面発光観察により調査した結果を掲載する。

<順方向>

断面発光観察の模式図を図 A-2 に示す。電極径 300 μm 以上の素子を中央で劈開して断面を露出させ、プリント基板にワックスおよび銀ペーストを用いて固定する。ワイヤーボンディングにて Al ワイヤを配線し、プリント基板の Anode および Cathode にプロービングすることで電流注入する。発光スペクトル測定は図 A-3 に示すように、放物面鏡を二つ組み合わせて光ファイバーに集光して行った。

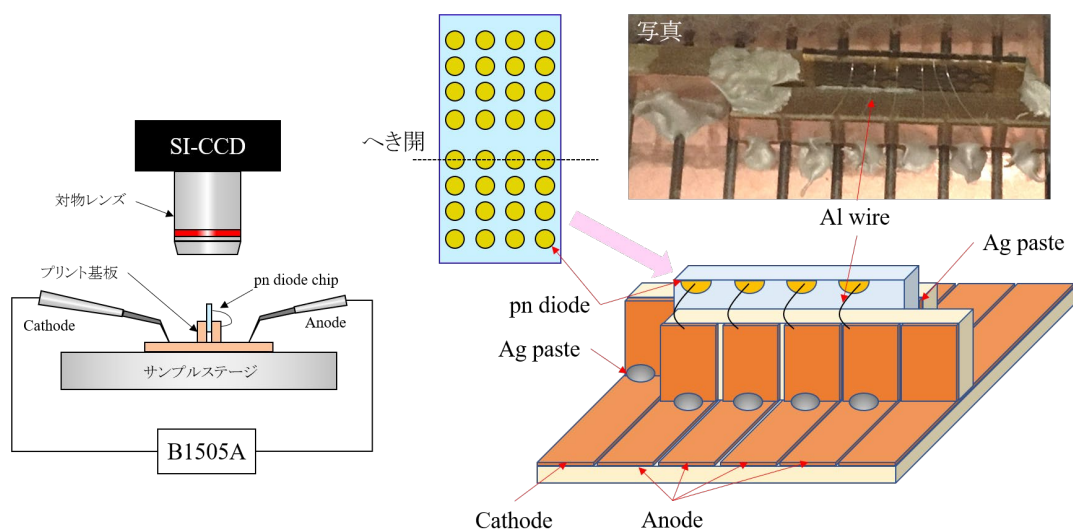


図 A-2 断面エミッション観察模式図

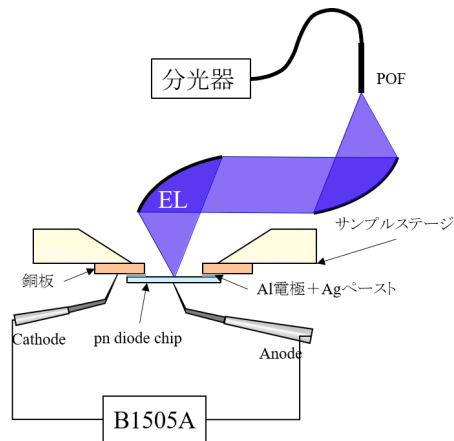


図 A-3 スペクトル観察模式図

まず、第 4 章で見られたドット状の順方向リークスポット位置を断面エミッション観察にて特定を試みた。図 A-4 (a)に電極径 500 μm 素子の 2.5 V 印加時のエミッション像を示す。ドット状のリークスポットが無数に観察されていることがわかる。次に素子中央で劈開後のエミッション像を図 A-4 (b)に示す。劈開面付近のリークスポットが劈開前よりも増加するが、これは劈開面での反射によるものである。この素子の断面エミッション像を図 A-4 (c)に示す。ドリフト層領域で発光が観察でき、またリークスポットと思われるドット状発光も見られた。拡大図を図 A-5 に示す。平面で見られたリークスポットが断面観察において pn 界面に見られることがわかる。ゆえに、順方向で見られるリークスポットは欠陥を介して p 層に注入された電子が発光再結合することで見られる現象と考えられる。

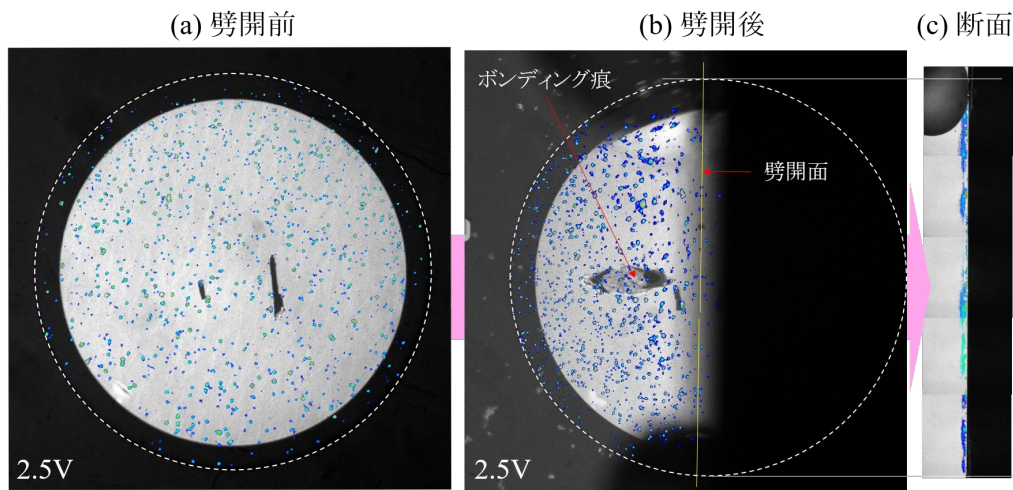


図 A-4 順方向リーク位置の断面観察

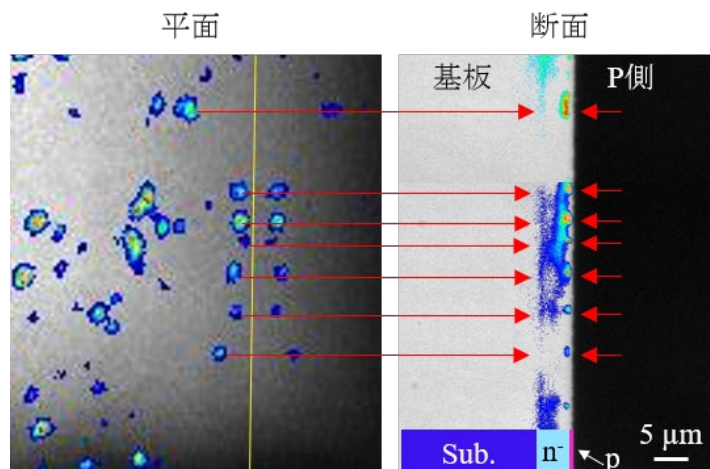


図 A-5 順方向リークスポット断面観察拡大図

次に、順方向でリークスポットを生じない素子の発光起源について言及する。図 A-6 (a)に前述のドット状発光を示すエミッション像を比較対象として挙げ、図 A-6 (b)、(c)に第 5 章で測定した pn ダイオードの順方向エミッション像を示す。ドット状発光が見られない場合でも 2.5 V 印加で素子内に一様な発光が観察される。メサ端部がよく光って観察されるが、これは 10 μm の深堀りを実施したことにより、素子壁面の面積が増大し、内部で生じた光が端面から出射されるためと考えられる。その証拠に図 A-6 (d)にエッチング深さ 5 μm の素子を示すが、端部での強い発光は観察されない。また、それぞれの順方向 IV 特性を図 A-7 に示す。前述のように、ポリイミド保護膜品に比べ、順方向でリークスポットが観察された素子およびアルミナ保護膜品のリーク電流が多くなっていることがわかる。図 A-6 (b)、(c)のアルミナ保護膜とポリイミド保護膜のエミッション像を比較すると、アルミナ保護膜品で端部での発光が強くなるというような現象は見られず、端部でのリークは発光再結合を伴わない単一キャリアによるリーク現象と考えられる。酸化膜/GaN 界面や酸化膜中の欠陥を介して電子が直接 p 電極に注入されるものと推測される。

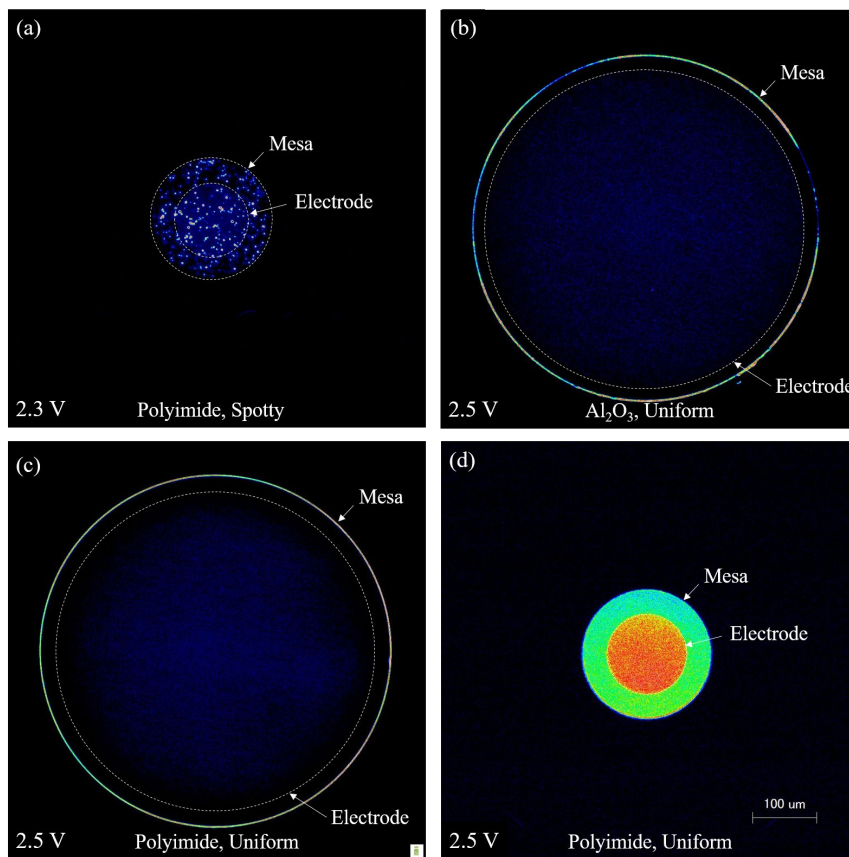


図 A-6 各種 pnd における順バイアス印加時のエミッション像 (a) 第 4 章 500 hPa 成長 pnd ポリイミド保護膜、(b) 断面観察用 1000 hPa 成長 pnd ポリイミド保護膜、(c) 第 5 章 1000 hPa 成長 pnd アルミナ保護膜、(d) 第 5 章 1000 hPa 高速成長 pnd ポリイミド保護膜

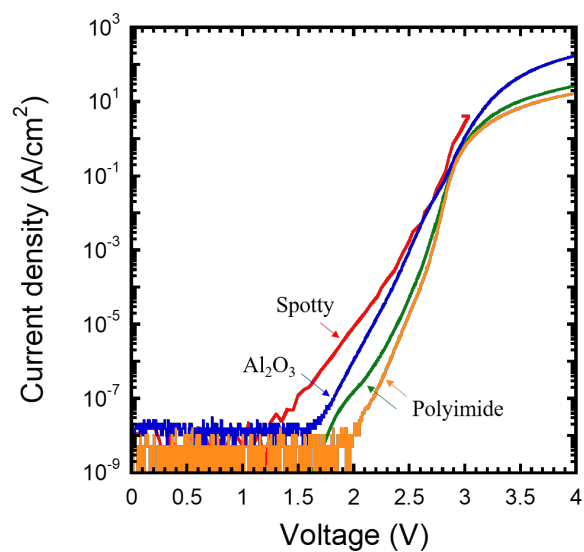


図 A-7 順方向 IV 特性

低順バイアス印加で素子内部に見られる一様な発光の起源を特定するため、図 A-6 (d)の pn ダイオードを断面エミッション観察および発光スペクトル測定を実施した。図 A-8 に対象素子の IV 特性と各バイアスにおける断面エミッション像、それに対応する発光スペクトルを示す。まず、低順バイアスの 2.5 V 印加ではエピ基板界面でピーク波長 550 nm のイエロールミネセンス(YL)を生じていることがわかる。順方向での発光はショットキーバリアダイオードでは見られないため、p 層から注入されたホールが基板まで到達し、高ドープ Si の自立基板内やエピ/基板界面に形成される深い準位を介して発光再結合するものと考えられる。ゆえに、図 A-6 (b)、(c)、(d)で見られた一様な発光の起源はエピ/基板界面からの YL である。

また、印加する順バイアスを上げていくと、発光位置がエピ基板界面から p 層側へシフトし、それと同時にピーク波長で 440 nm の電子正孔対 (DAP) 発光が現れる。これは p 層側に電子が注入されることで発生するものである。また、この発光位置の移り変わりと n 値に着目すると、n 値が最小値を示す 2.8 V 付近でちょうど YL と DAP 発光強度が等しくなっていることがわかる。なぜこのような現象を示すのか未考察である。2.9 V 印加では YL ピークが DAP 発光の裾に隠れて消滅して見えるが、断面エミッションよりエピ/基板界面の発光が観察されることから、高い順バイアス印加で多量に電子注入が起きたとしてもホールは基板まで到達していると考えられる。

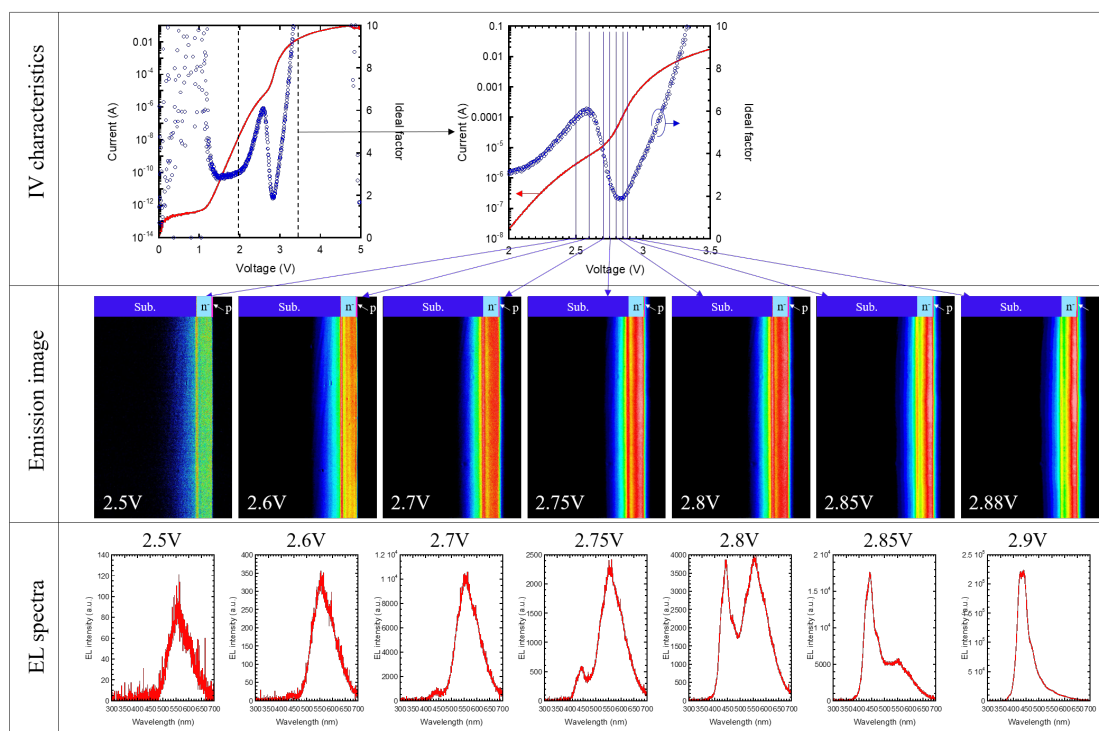


図 A-8 各順バイアスにおける断面エミッション像と発光スペクトル

図 A-8 の IV 特性で低順バイアスでのリーク電流が大きくなっているが、これはボンディングダメージによるものである。ボンディングダメージが入らなかった素子で断面エミッション観察を実施しても同様の発光位置の推移を示すことを別途確認している。

<逆方向>

まず、HVPE 基板上縦型 pn ダイオードのモフォロジと順方向発光パターン、アバランシェ降伏時に観測される発光パターンの関係をいくつか紹介する。ステップバンチングによるマクロステップの有無により異なる発光パターンが観察される。図 A-9 (a)、(b)に 1000 hPa 成長、750 hPa 成長のマクロステップ有の発光パターンを示した。マクロステップが明瞭に観察される素子では順方向発光パターンがマクロステップに沿った発光となっていることが確認できる。また対応するアバランシェ降伏時の発光パターンもマクロステップに沿ったパターンとなる。これはマクロステップ端とテラスで不純物取り込みに差を生じ、不純物濃度揺らぎが発生したためと考えられる。実際に石英フリーの HVPE 成長で作製した pn ダイオードでは、このようなマクロステップに沿った発光は観察されないことが報告されている¹。図 A-9 (c)、(d)にマクロステップの無い 1000 hPa 成長の a 軸方向 0.4° オフ基板、m 軸方向 0.4° オフ基板上の結果を示すが、マクロステップ無しでは順方向発光パターンは一様な発光となりマクロステップの消失により不純

物濃度揺らぎが抑制されていることがわかる。しかしながら、アバランシェ時の発光パターンは一樣とならず、a 軸オフ基板上では斑状の発光パターンを、m 軸オフ基板上では m 面に沿った大きなストライプ状の発光を示した。発光点では優先的にアバランシェ降伏が起きているため、マクロステップに起因しない不純物濃度揺らぎ、または他の要因により局所的に高電界となる部分が存在するものと考えられる。

これらアバランシェ降伏時に観察される発光の起源を調査するため、発光スペクトル観察を行った。測定対象は第 5 章で測定した高成長レートかつ 1000 hPa 成長の pn ダイオードとした。被測定素子の逆方向 IV 特性を図 A-10 (a)に示す。この素子がアバランシェ降伏した-794 V での発光スペクトルを図 A-10 (b)に示した。このスペクトルは分光器の分光感度曲線に基づき補正したものとなっている。発光は 400 nm にピークをもち、緩やかに減衰しながら 700 nm の赤色まで発光する様子が観測された。GaN において高電界印加での発光現象は HEMT の熱電子発光が知られている²。しかしながら、赤外領域にかけて発光強度が増大する熱電子発光とは異なるスペクトルを示していることから、発光起源は熱電子発光ではないことが示唆される。断面エミッション観察は試料分割時に耐压構造を除去するため、逆バイアス印加での断面発光観察は行えていないが、高電界印加でのみ見られる発光現象であることから、最も高電界となる pn 接合付近で発光するものと考えられる。

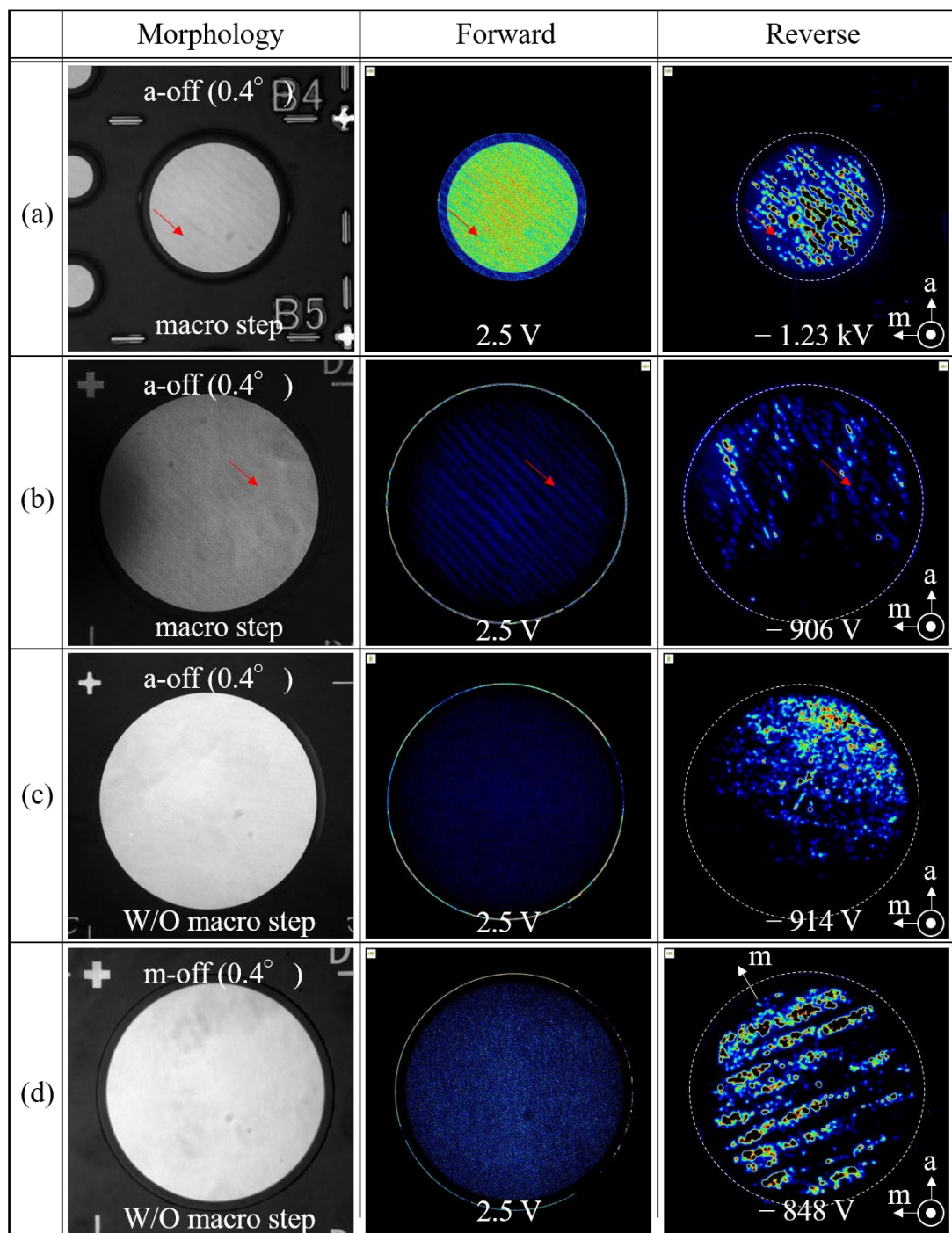


図 A-9 モフォロジと順方向逆方向エミッションパターン(a)1000 hPa 成長 a オフ マクロステップ有、(b)750 hPa 成長 a オフ マクロステップ有、(c)1000 hPa 成長 a オフ マクロステップ無、(d)1000 hPa 成長 m オフ マクロステップ無

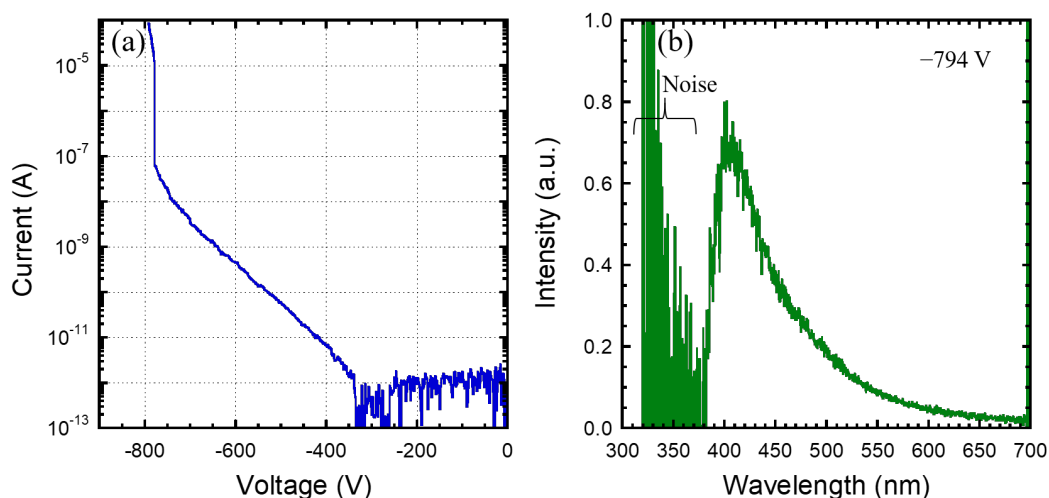


図 A-10 (a)逆方向 IV 特性と(b)アバランシェ降伏時の発光スペクトル

A.4 Ammonothermal 基板上 pn ダイオード特性

転位密度による差を確認するため転位密度 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 未満(メーカー保証値)塩基性 Ammonothermal 基板上(m 軸方向 0.3° オフ)に作製した pn ダイオードを評価した。成長条件は表 5.12 と同じ条件(高成長レート、1000 hPa 成長)を用いた。IV/III 比のみ n^+GaN 層で 3.41×10^{-5} 、 n-GaN 層で 6.48×10^{-7} に変更してドリフト層のキャリア濃度を $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ に調整した。測定した電極径 $500 \mu\text{m}$ 、11 素子の IV 特性を図 A-11 に示す。比較のため第 5 章図 5.40 に示した HVPE 基板上 pn ダイオードの IV 特性のうち良品のみをプロットした。転位密度が低下したことによりリーク電流が HVPE 基板上良品のものよりも低下していることがわかる。この結果から、リークスポットを示さない微小なリークが貫通転位を通して起きていることが示唆される。歩留まりに関しては、リーク電流にばらつきはあるものの HVPE 良品閾値に合わせると、ランダムに測定した 11 素子全て良品であり、転位密度低減によりリークを発生する螺旋転位、それに伴うナノパイプが一切含まれていないことを意味する。しかしながら、順方向 IV 特性は図 A-12 に示すように HVPE 基板上に比べ高オン抵抗化し、立ち上がり電圧が 5 V 以上まで上昇する。この現象は酸素起因の点欠陥を多量に含む Ammonothermal 基板上のみで起こる現象であることから、MOVPE によるホモエピタキシャル成長時の基板加熱により点欠陥が動き、ドナーが補償されることで基板自体が高抵抗化している可能性がある。Ammonothermal 基板上

のデバイス作製にあたっては 1000°C以上の熱処理で抵抗率が変化するか、追加検証が必要である。

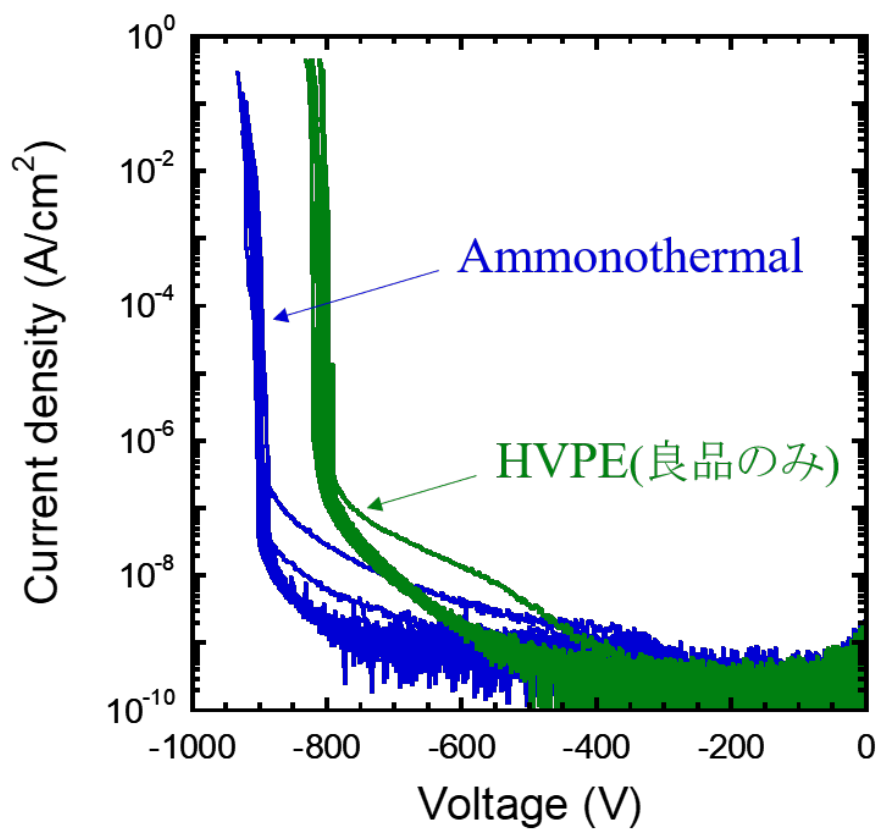


図 A-11 Ammonothermal 基板上と HVPE 基板上 pn ダイオードの逆方向 IV 特性比較

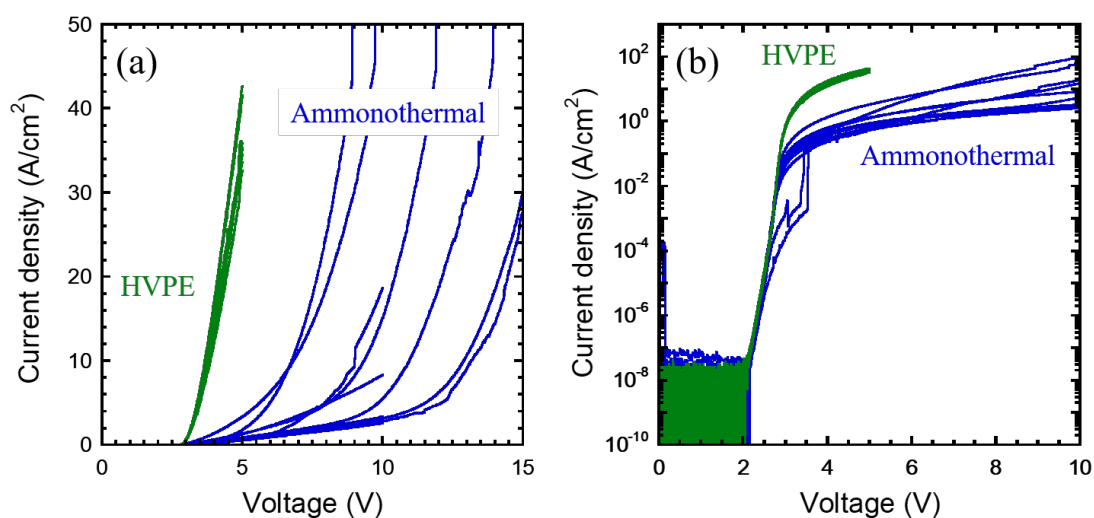


図 A-12 順方向 IV 特性(a)線形プロットおよび(b)片対数プロット

Ammonothermal 基板上では、エミッション観察でも不思議な挙動が観察される。図 A-13 に Ammonothermal 基板上 pn ダイオード 2 素子の光学顕微鏡像と順方向逆方向エミッション像を示した。順方向発光パターンは HVPE 基板上と同様にマクロステップを反映した発光パターンであることがわかる。しかしながら、アバランシェ時の発光パターンはマクロステップの無い部分で発生していることがわかる。別製法基板上 pn ダイオードの結果ではあるが、断面エミッション観察から、低順バイアスでの発光は基板エピ界面で発生する YL であることがわかってい。また、アバランシェ降伏での発光は最も高電界となる pn 界面で発生すると考えられる。ゆえに、この順方向・逆方向発光パターンの不一致は成長過程で不純物取り込みの機構が変化したものと考えられる。ただし、詳細なメカニズムや根本の原因は未解明である。

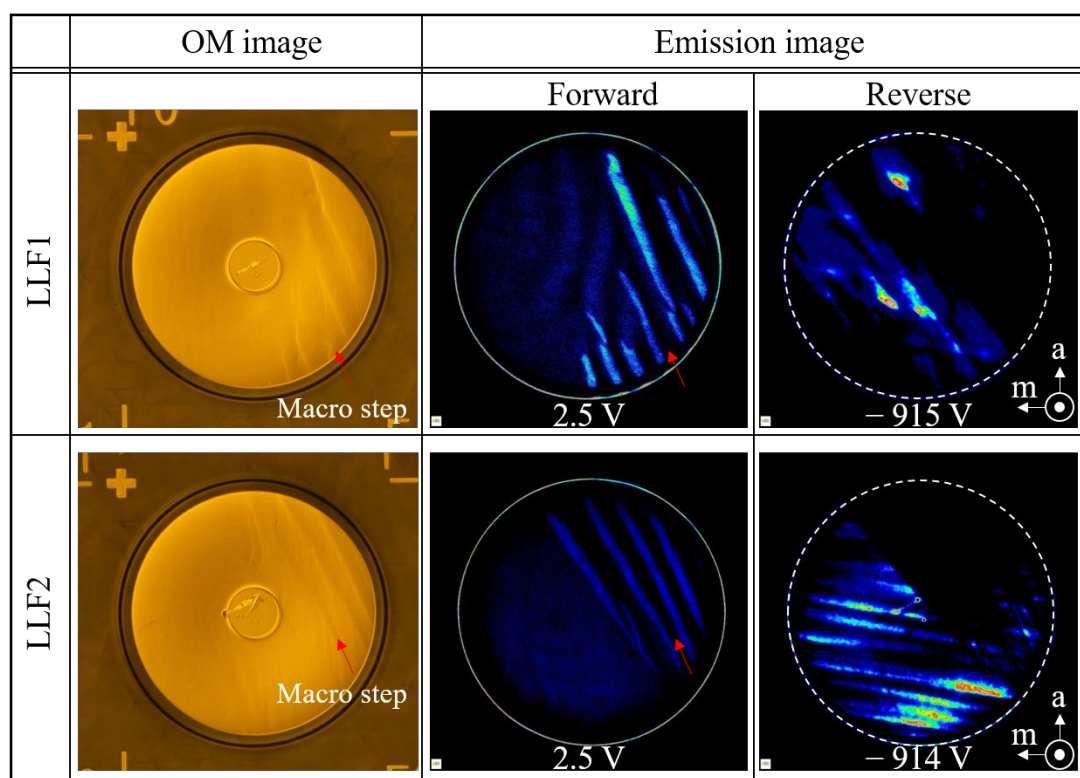


図 A-13 Ammonothermal 基板上 pn ダイオードのエミッション顕微鏡像

最後に、絶縁破壊電界の転位密度依存性について言及する。転位密度 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 未満の Ammonothermal 基板上 pn ダイオードの CV 測定から求めた実効キャリア濃度を図 A-14 に示す。実効ドナー濃度は $1.98 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であり、第 5 章 5.2 節で作製した HVPE 基板上 (転位密度: $\sim 3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$) に 1000 hPa で成長した pn ダイオード ($1.99 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) とほぼ等しく、ドリフト層の V/III 比は異なるが、これらの pn ダイオードの耐圧を比較することで絶縁破壊電界の貫

通転位密度依存性を評価できる。実際に図 5.7、図 A-11 の素子径 540 μm 素子の IV 特性と重ね合わせたものを図 A-15 に示す。破壊電圧は Ammonothermal 基板上で-897 V、HVPE 基板上で-891 V であった。絶縁破壊電界 E_c は以下の式で計算できる。

$$E_c = \sqrt{2qN_D V_{bd} / \epsilon_s} \quad 0-1$$

q は素電荷、 N_D は実効キャリア濃度、 V_{bd} は破壊電圧、 ϵ_s は半導体の誘電率 ($10.4\epsilon_0$) である。値を代入すると、Ammonothermal 基板上、HVPE 基板上共に破壊電界は 2.49 MV/cm となり、絶縁破壊電界に転位密度依存性がないことが示された。HVPE 基板上で最も激しいリークを示す素子とリークの最も少ない素子で破壊電圧に差は見られず、素子内にリークを発生する貫通転位を含んでも耐圧が変わらないことを示唆している。ゆえに、GaN において貫通転位はリーク電流を発生するが、破壊電界には影響しないと考えられる。この結果は素子径 540 μm の結果であるため、素子内に必ず転位を含んでいる。また、アバランシェ時の発光像を図 A-13 に示したように不純物濃度揺らぎの影響を必ず受ける。素子径を小さくし、素子内に転位を全く含まず、面内の不純物濃度ムラを極力抑えることで、GaN 本来の物性値を評価可能と考える。

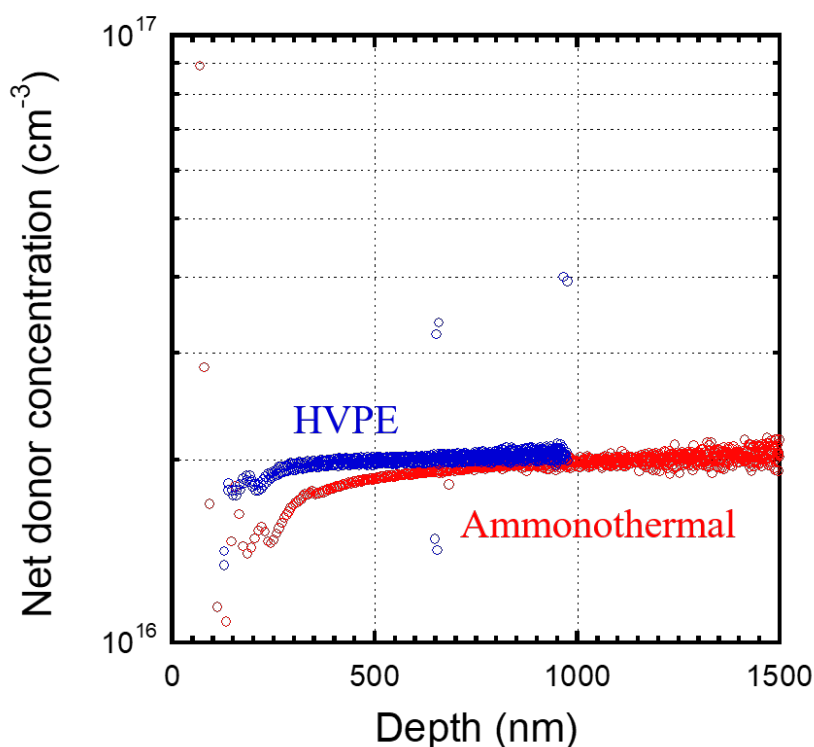


図 A-14 Ammonothermal 基板上と HVPE 基板上 pn ダイオードの実効キャリア濃度

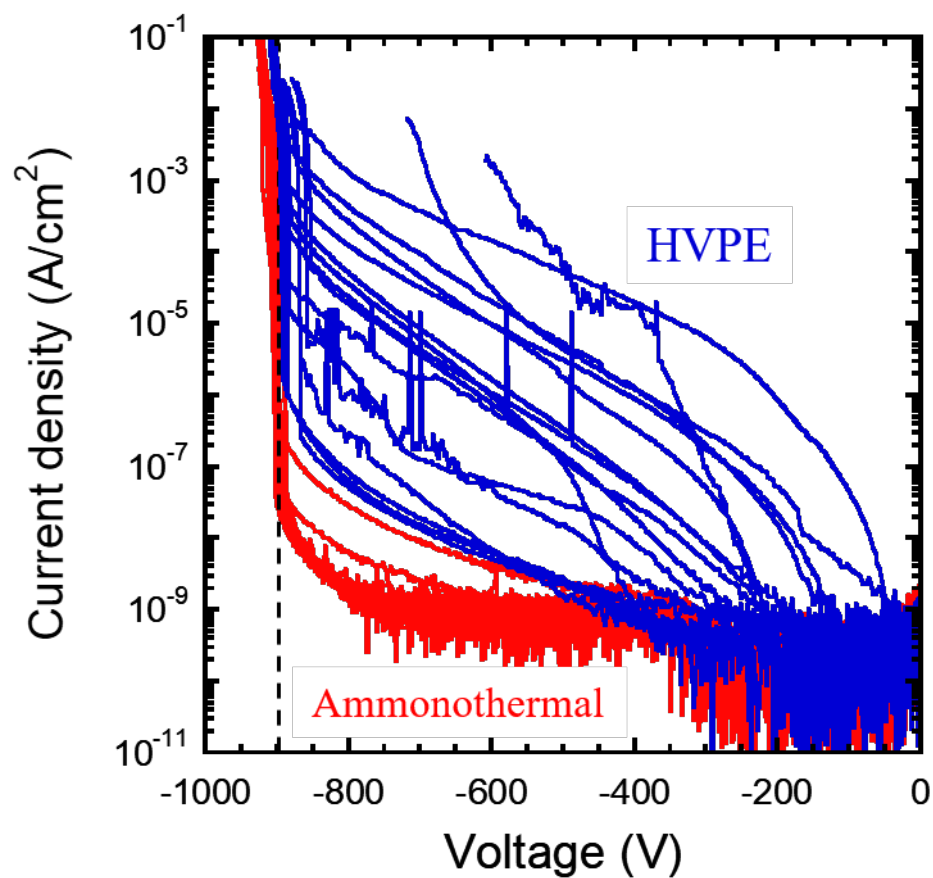


図 A-15 Ammonothermal 基板上と HVPE 基板上 pn ダイオードの逆方向 IV 特性

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** (2018) 045502.
- ² T. Brazzini, H. Sun, F. Sarti, J. W. Pomeroy, C. Hodges, M. Gurioli, A. Vinattieri, M. J. Uren, and M. Kuball, J. Phys. D: Appl. Phys., **49** (2016) 435101.