

Ga₂O₃ 単結晶の育成

龍見 雅美*、小池 裕之**、市木 伸明**

Growth of Ga₂O₃ single crystal

Masami Tatsumi*, Hiroyuki Koike** and Nobuaki Ichiki**

Single crystals of β -Ga₂O₃ for substrates of GaN LED were grown by Floating Zone(FZ) method. The transparent single crystals of 5-6 mm in diameter were reproducibly obtained by applying necking procedure and the preferential growth direction was $\langle 010 \rangle$. Many cracks were induced along the cleavage plane of (100) in slicing process, which is related to thermal stress and the growth direction. However, this preliminary growth experiments suggested that β -Ga₂O₃ single crystal is promising as a substrate of GaN LED.

Keywords: β -Ga₂O₃, Single crystal, FZ, LED, substrate

1. はじめに

窒化ガリウム系の LED(Light Emitting Diode)や LD(Laser Diode)の短波長発光素子の基板結晶として Si, SiC, GaN, サファイヤ等多くの結晶が検討されてきたが、実用化されているのはサファイヤと GaN 単結晶のみである。LED 用素子には主にサファイヤ基板が用いられているが、導電性がないため素子構造が複雑になるという欠点があるとともに、GaN 結晶との格子不整合が 16%もあり動作層である GaN エピタキシャル層中に多くの結晶欠陥が発生する。高輝度 LED や LD において結晶欠陥はその輝度、寿命に大きな影響を与える。SiC は格子不整合が 3%と比較的小さく適しているが、固有の欠陥であるマイクロパイプが存在し素子歩留りを低下させる。また n-type のドーパントである窒素を添加することにより着色し、光の取り出し効率が低下するという問題もある。HPVE 法で作成される GaN 基板は格子整合及び薄膜作成プロセスにおける熱的、化学的適合性にも優れており、LD 用基板として使用可能な低欠陥密度の優れたバルク結晶が実用化されている¹⁾。しかしながら低コストが要求される LED 用途に対しては実用化に至っていない。

一方、透明性と導電性を備えた LED 用基板として β -Ga₂O₃ 単結晶が注目を集めその開発が進められており、直径 30mm の単結晶が報告されている²⁾³⁾。 β -Ga₂O₃ 単結晶は単斜晶系(空間群:C2/m)に属し、格子パラメータは $a/\text{nm}=1.223$, $b/\text{nm}=0.304$, $c/\text{nm}=0.580$, $\beta=103.7^\circ$ である。一方ウルツ鉱型の GaN は六方晶系に属し、 $a/\text{nm}=0.319$ である。格子整合については E.G. Villora らにより議論されており、 β -Ga₂O₃ 単結晶の a 面上に GaN をエピタキシャル成長した場合、エピ層面内で GaN

*電気電子情報工学科、**電気電子工学科学生

の<10-10>方向が β -Ga₂O₃ 単結晶の<011>方向と一致するように GaN エピ層が 1° 回転することで格子不整合を 5% から 2.6% に減少することが報告されている⁴⁾。 β -Ga₂O₃ 単結晶の a 面は a 軸方向に高さが異なる 2 種類の Ga 原子が正六角形配置をしており、エピ層の GaN と整合がとれる。エピ成長前に窒化処理することによりへき開面である a 面最表層の結合の弱い酸素原子が窒素原子に置換し再配列する。格子不整合についてはサファイヤの 1/5 以下、SiC と同等であり良好なエピタキシャル成長が期待できる。 β -Ga₂O₃ 単結晶は 3 配位の酸素原子の結合に起因する(100)と(001)面でへき開面を持ち、特に前者は強いへき開性を示す。バンドギャップは 4.8eV と大きく可視光、近紫外線領域で透明であり光用基板として適している。導電性については大きなバンドギャップから本質的に絶縁体であるが、Si 等の n 型不純物を添加することにより、0.02 Ω cm 程度の導電性を付与できる。また、酸素欠損による欠陥準位に起因する $10^{17} \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ レベルのキャリア密度の導電性も報告されている⁵⁾。

β -Ga₂O₃ 単結晶は LED 基板としての可能性を秘めており現在 FZ 法により直径 30mm 程度の良好な単結晶成長及びその基板上への GaN エピタキシャル成長の結果が報告されている⁶⁾。エピ用基板としての実用化のためには最低 50mm 径の単結晶が成長できる量産性に優れた VB 法あるいは Cz 法での成長が望まれる。本研究は将来の大型 β -Ga₂O₃ 単結晶成長の基礎としてまず FZ 法による小型単結晶の育成検討を行ったので報告する。

2. 実験

結晶成長は図 1 に示す赤外線イメージ炉（ニチデン機械製 SC-E1 5HD 型）を用い、FZ 法で実施した。本イメージ炉では 2 つの回転楕円体面鏡を複合し 2 つの焦点に設置されたハロゲンランプから出た光が共通の焦点に設置された試料に集光することにより、原料が加熱熔融される。上下軸は独立に回転し、上下軸は一体で移動し、上軸は単独に上下移動が可能である。石英管内は真空あるいはガスフローができ、成長時の雰囲気制御が可能である。

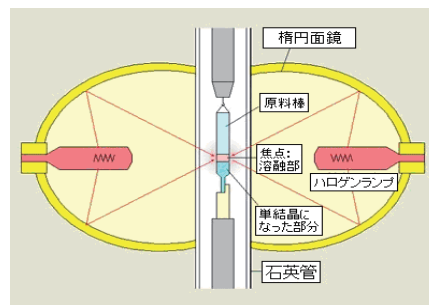


図 1. 赤外線イメージ炉

得られた結晶の可視光域での透過率は結晶側面の平坦な晶癖面及びへき開面を利用して厚さ 1mm のウェハを用い紫外可視分光光度計（日本分光製 V-630）で測定した。

原料ロッド作成：5N の β -Ga₂O₃ 粉末をゴム風船内に均一に充填し約 2.5MPa の静水圧下で円柱状に成型後、約 1000°C で 1 時間加熱焼成し機械的強度を高めた。原料ロッドのサイズは 10mm ϕ x 90mm/ である。

結晶成長：上軸に得られた粉末原料ロッドを、下軸には種結晶として直径 5mm の粉末焼成原料ロッドを取り付けイメージ炉に設置した（図 2）。石英管内は 0.16MPa の酸素

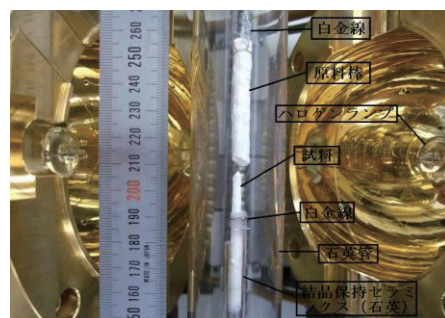


図 2. 原料ロッドの設置

分圧の雰囲気中に保った。上軸及び下軸は互いに反対方向にそれぞれ 10rpm で回転させた。原料ロッドの一端を加熱溶融後、上下ロッドを接触融着させ溶融部温度を調節し結晶成長を開始する。溶融帯の幅は 10mm 径の原料の場合約 10mm 程度と推定される。上下軸一体で約 2mm/h の移動速度で下方に移動させ、上軸のみを上方に移動させ原料供給量を調節することにより、単結晶化のためのネッキングを実施した。ネッキングの径は 1~2mm、長さは 1~3mm 程度である。ネッキング終了後は上軸の上昇を徐々に減少させ上下軸一体での定常的な移動によりほぼ定常的な径の成長を継続した。結晶直径の増大を上軸の移動速度の調整で試みたが、供給側の原料ロッドの径以上のものを得ることはできなかった。

3. 結果と考察

図 3 に得られた β -Ga₂O₃ 単結晶の写真を示す。結晶サイズは直径 5~6mm、長さ 20mm である。焼成原料に融液が接触し固化した領域は微結晶の集合体であるがネッキングにより単結晶化し透明となっていることがわかる。ネッキングによる単結晶化は再現性があり、比較的容易に単結晶が得られる。得られた結晶は成長方向と平行に強いへき開が発生しやすく、それと垂直方向に弱いへき開性を示すことから<010>, b 軸方向に成長し易い晶癖を持つと推定される。単結晶はへき界面である a 面が強い晶癖を示し、形状は円柱状にはならず 2 つの a 面が現れる。また図 4 の結晶のように側面に約 0.1~0.5mm 間隔で階段状の表面が全周にわたり観測される。成長時の加熱パワーや雰囲気はこの周期 (約 15 分) に対応する変動は認められず、過冷却度に伴い比較的晶癖が強いと考えられる c 面が成長することにより形成されたと推定される。単結晶内部には気泡やインクルジョンは観測されず良好な結晶と考えられる。図 3 の結晶は内部に(100)面と(001)面のへき界面に対応するクラックが見られる。またクラックのない単結晶も加工時にへき界面に沿って多数のクラックが発生した。赤外線イメージ炉を用いた FZ 法では成長軸方向の温度勾配は直接測定できていないが、その加熱方式から 100℃/cm 以上と推定され、高温度勾配による熱応力 (熱歪み) は大きいと考えられる。熱応力の低減には結晶径を増大させ結晶表面の赤外線加熱領域を拡大する等があるが、温度勾配の制御が比較的容易な Cz 法や VB 法の検討も必要である。また、熱応力の方向 (結晶径方向) と強いへき界面の方位の相関があると考えられ今後成長方位の検討も必要である。

LED の光の取り出し効率に影響を与える光透過率を可視光域 (190~900nm) で測定した結果を

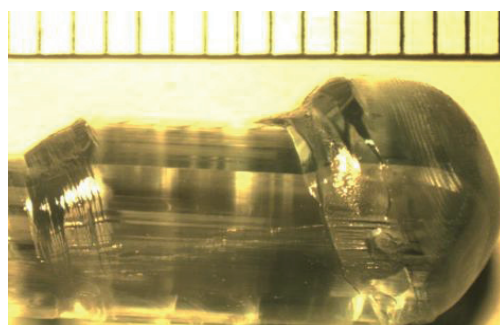


図 3. β -Ga₂O₃ 単結晶



図 4. 単結晶直胴部表面

図 5 に示す。試料はへき界面(a 面)を両面にもつ厚さ 1mm のものを用いた。バンドギャップ (4.8eV) に相当する吸収端が 260nm 付近にあり、可視光域で反射損を含んで 75% の透過率を示し広い範囲で透明である。酸素欠損による透過率への影響をみるため同一試料を窒素雰囲気中で 1500 ~ 1600°C、1 時間のアニールした試料を測定した。アニール後の試料は若干茶色に着色しており透過率も可視光域において数%低下した。おそらく酸素欠損による

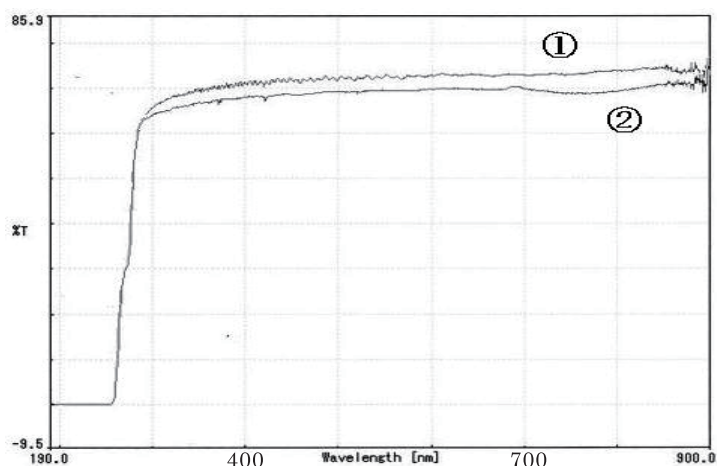


図 5 . β -Ga₂O₃ 単結晶の透過率 ① : as-grown 結晶、
② : anneal 結晶

深い準位あるいは試料表面近傍の屈折率等の変化が起因していると考えられる。吸収端からの立ち上り領域でショルダーが観測されるが、窒素中アニールでも変化せずその起源は不明である。また LED 発光のスペクトルに影響する LED 光 ($\lambda / \text{nm} > 360$) による深い準位に起因するフォトルミネ光の有無を He-Cd レーザ (波長 325nm) 励起で測定したが可視光域で PL 光は観測されなかった。

LED 基板として必要な特性である導電性については、as-grown の β -Ga₂O₃ 単結晶は 1M Ω 以上の絶縁性を示した。光透過率を測定したアニール後の試料は数十 k Ω まで抵抗値が低下したが LED 用基板としては不十分である。さらに高温での長時間アニールでの導電性の変化の確認及び n 型不純物である Si のドーピングの検討が必要である。

4. まとめ

赤外線加熱イメージ炉を用いた FZ 法による β -Ga₂O₃ 単結晶の成長実験により直径 5~6mm、長さ 20mm 程度の b 軸方向に容易成長する単結晶が得られ、巨視的な欠陥のない光透過率の高い結晶であることを確認した。しかしながらクラックが発生し易く、今後成長方位や熱環境等の成長条件の検討、および導電性に関して Si ドープでの低抵抗化を進める必要がある。 β -Ga₂O₃ 単結晶は比較的容易に単結晶化でき、GaN 用基板として優れた特性を備えており上記課題を解決し大型化を達成できれば実用的な LED 基板として期待できる。

参考文献

- 1) K. Motoki, et al. "Preparation of Large Freestanding GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy Using GaAs as a Starting Substrate", *Jpn.J.Appl.Phys.*, **40**, L140 (2001)
- 2) E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, K. Aoki and N. Ichinose, "Large-size C single crystals and wafers", *J.Crystal Growth*, **270**, 420 (2004)
- 3) 島村清史、E. G. Villora、青木和夫、一ノ瀬昇、"新しい発光素子用基板としての酸化ガリウム単結晶の開発"、*機能材料*、**25**, 42 (2005)

- 4) E. G. Villora, K. Shimamura, N. Ichinose, K. Aoki and T. Ujiie, “Epitaxial relationship between wurtzite GaN and β -Ga₂O₃”, Appl. Phys. Lett., **90**, 234102(2007)
- 5) T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, S. Ohira and S. Fujita, “Vertical Solar-Blind Deep-Ultraviolet Schottky Photodetectors Based on β -Ga₂O₃ Substrates”, Appl. Phys. Express, **1**, 011202(2008)
- 6) E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, K. Aoki and K. Kitamura, “Molecular beam epitaxy of c-plane wurtzite GaN on nitridized a-plane β -Ga₂O₃”, Thin Solid Films, **500**, 209(2006)

(平成 22 年 3 月 31 日受理)