

Ga_2O_3 単結晶の育成と特性評価

龍見 雅美*、川田 真聖**、織田 隆大**

GROWTH AND EVALUATION OF Ga_2O_3 SINGLE CRYSTAL

Masami Tatsumi, Masahiro Kawada, Takahiro Oda

β - Ga_2O_3 single crystal is promising for the substrate of GaN LED. The single crystals were grown by using Floating Zone method. Doping of Si revealed possibilities of suppressing the cracking along cleavage plane and reducing the electrical resistivity, which were essential to the practical use. EL device by using Cr-doped β - Ga_2O_3 showed the electro luminescence at the wave length of around 690 nm under higher than 80 voltage.

Keywords: β - Ga_2O_3 single crystal, Floating Zone, LED, substrate, EL

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、その特性とコストの両者を満足して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。低コスト化が必須である LED 用素子には主にサファイヤ基板が用いられているが、導電性がないため電極の配置に工夫が必要であり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。また熱膨張率が GaN よりも小さく動作層である薄膜形成時の応力や、n-type のドーパントである窒素の添加に起因する着色による光の取り出し効率への影響という問題もある。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。

格子整合がとれかつ低コストでデバイスが作製できることが必要な LED 基板として β - Ga_2O_3 単結晶が検討されており、直径 30mm の単結晶が報告されている^{2),3)}がまだ実用化には至っていない。 β - Ga_2O_3 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 - Ga_2O_3 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 の $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向が β - Ga_2O_3 単結晶の $\langle 011 \rangle$ 方向と一

* 電気電子情報工学科 ** 電気電子工学科学生

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。この大きなバンドギャップのため β -Ga₂O₃ は本質的に絶縁体であるが、酸素欠損により発生する複合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⁾。また Si 等のドナー性不純物の添加により抵抗値が低下するが、形成されたレベルが深いため十分な導電性は得られていない⁶⁾。

β -Ga₂O₃ 単結晶は 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⁷⁾。 β -Ga₂O₃ 単結晶は可視域で透明で GaN との格子整合性を備えており、LED 基板として可能性を秘めているが、より安定にさらに高い導電性の実現及び癖かい性によるクラックの抑制が今後の単結晶の大口径化をも含めて課題である。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。

本研究では直径 10mm 程度の単結晶化には成功しており、将来の大口径化のための単結晶成長条件の基礎検討および高い導電性と癖かい性によるクラックの抑制を目指して検討を行った。また、Ga₂O₃ に Cr を添加することによる EL 発光の可能性が報告されており、 β -Ga₂O₃ EL 素子の可能性を検討するため単結晶育成プロセスを利用して β -Ga₂O₃(Cr)-EL 素子の作製と評価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、原料が加熱溶融される。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。原料ロッドは 5N の β -Ga₂O₃ 粉末とドーパントとして Si, Sn, Cr, Mn を約 1mol% 添加混合したもの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℃ 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。

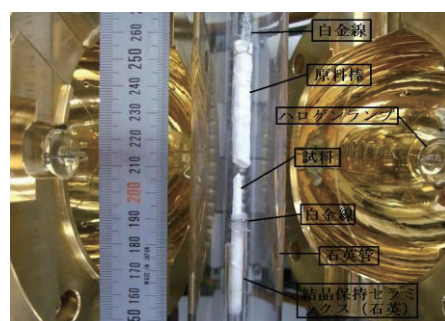


図 1. 赤外線イメージ炉

結晶成長は石英管内で上軸に原料ロッド、下軸に種結晶に相当する β -Ga₂O₃ 粉末焼結原料をセ

ットし、管内は 0.16MPa の酸素分圧の雰囲気を保った。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熔融後、上下ロッドを接触融着させ熔融部温度を調節し結晶成長を開始する。熔融帯の幅は 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 2~5mm/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。

育成された単結晶は約 1mm 厚にダイヤモンドブレードのスライサーにより切断し、両面を光学研磨した後、電気特性および光学特性の測定を行った。切断時に癖かい面に沿ってクラックが発生した結晶は癖かい面を利用して評価した。

Cr ドープ結晶については透過率およびフォトルミネッセンス測定により発光を確認後、EL 素子を作製しその特性を評価した。素子の構成は図 2 に示す。ITO 電極付きガラス基板上に、100 μ m 以下の粉末にした Cr ドープ結晶をシアノレジンに分散させたものをスクリーン印刷（200 メッシュ）で薄膜を形成した。その上に誘電体層として BaTiO₃ 膜をスクリーン印刷で塗布し約 100℃ でアニール後、表面にアルミ箔を銀ペーストで張り付け電極として用いた。

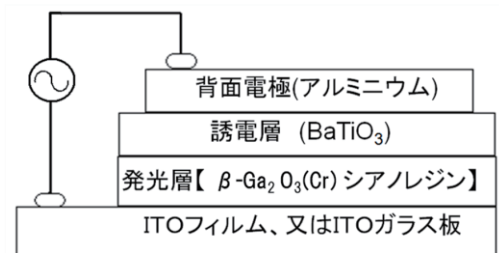


図 2. EL 素子の構造

3. 結果と考察

結晶成長時の雰囲気が真空及び大気では Ga₂O₃ の比較的強い解離が観測され、酸素分圧を 80kPa 程度に増加することにより解離の抑制が可能となった。図 3 に Si を 1mol% 添加した β -Ga₂O₃ 単結晶を示す。結晶は真空中で育成した結晶と同様に弱い青色を呈している。アンドープ結晶では成長後の切断時に(100)面と(001)面の癖かい面に沿って多数のクラックが発生する。Si ドープ結晶は切断時にもクラックは発生せず癖かい性が弱くなっていることが確認できた。

一方 Sn, Cr, Mn 等の他の不純物をドープした結晶はアンドープ結晶と同様に癖かいに沿ったクラックが多数発生した。Si は Ga サイトを置換しており、癖かい性の原因である {200} と弱く結合している O₍₃₎ 原子との間に強い結合を形成していると考えられる。また 10mol% 程度の非常に高い濃度の Si を添加すると結晶は全体が白濁し単結晶化しないことから相分離あるいは組成的過冷却が生じていると考えられる。



図 3. Si ドープ β -Ga₂O₃ 単結晶

図 4 にアンドープ、真空中（1500℃、3 時間）で熱処理したアンドープ、Si ドープ、Sn ドープ

結晶の透過率測定の結果を示す。絶対値の違いは結晶表面の研磨状態による散乱が影響しており吸収のない波長領域は同じ吸収係数と推定される。アンドープ結晶はバンドギャップ (4.8 eV) に相当する吸収端から長波長側では吸収は見られない。真空中で熱処理したものは酸素欠損に起因する複合欠陥によると推定される長波長域で広い弱い吸収が存在する。Si ドープ結晶は 350nm に鋭い吸収と長波長域で大きな吸収が見られ、深いドナーレベルが形成されるとともに Si のドーピングにより酸素欠損が生じていると考えられる。Sn ドープ結晶についても長波長域で真空中で処理した結晶と同様な吸収が見られ酸素欠損の生成が推定される。

4 端子法 (金電極) で比抵抗を測定した結果を図 5 に示す。アンドープ (真空中熱処理) 及び Si ドープの結晶はともに印加電圧とともに抵抗値が変化しオーミックが取れていないため電極材質及びその形成方法を検討する必要がある。印加電圧 5V での Si ドープ結晶の比抵抗は約 0.11 Ω m であり、as-grown 結晶に比べ比抵抗は約 1/5 程度に低下しており酸素欠損による欠陥準位生成の効果がみられる。

LED 用基板としての β -Ga₂O₃ 単結晶は Si の添加と真空下でのアニールを組み合わせ、ドーピング条件を最適化することにより、癖かい性によるクラックの抑制および低抵抗化の可能性が期待できる。Si ドープによる短波長の吸収については可視光域の LED では輝度に大きな影響は与えないと考えられる。

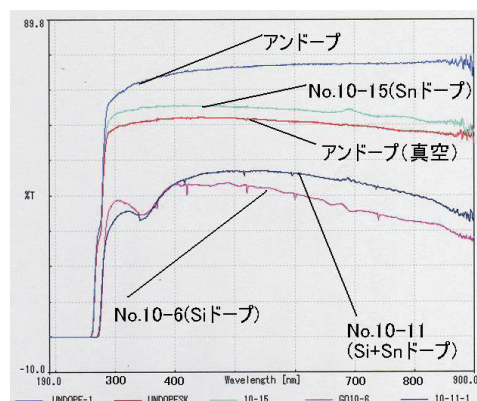
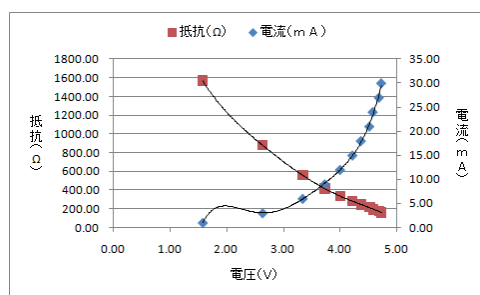
図 4. β -Ga₂O₃ 単結晶の透過率

図 5. Si ドープ結晶の抵抗測定

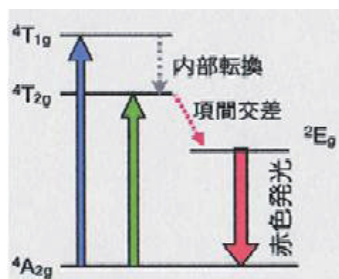
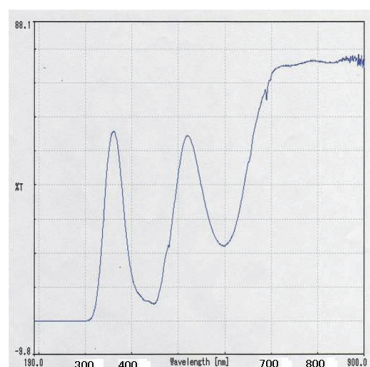
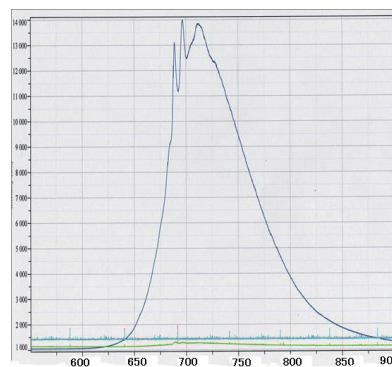
図 6. Cr ドープ β -Ga₂O₃ 単結晶

図 7 (a). Cr の原子内準位

図 7 (b). Cr ドープ β -Ga₂O₃ 単結晶の透過率図 7 (c). Cr ドープ β -Ga₂O₃ 単結晶の PL 発光

Cr ドープ β -Ga₂O₃ 単結晶を図 6 に示す。結晶は Cr 原子の赤と青色の吸収により強い緑色を呈している。Cr の原子内準位、透過率、フォトルミネッセンス (He-Cd レーザ:325nm 励起) の測定結果を図 7 に示す。A_{2g}→T_{1g}, A_{2g}→T_{2g} 遷移に対応する 440,600 nm に大きな吸収と E_g→A_{2g} 遷移に対応する微細構造を伴ったフォトルミネッセンスが観測された。Cr ドープ β -Ga₂O₃ の EL 発光⁸⁾を確認するため図 2 に示す構造の EL 素子をスクリーン印刷法で作製し、発光特性を評価した。2kHz の交流電界を約 500V まで印加し、その発光を分光評価した。図 8 に発光スペクトルの電界依存性を示す。発光は 80V から始まり電界とともにその輝度は増加し、発光ピークはフォトルミネッセンスに対応した微細構造を示した。発光の相対強度の電界依存性は図 9 に示すように発光強度と電界はほぼ比例関係にある。しかしながら発光の分布は面内で不均一であり、今後低電圧動作と均一性向上が課題である。

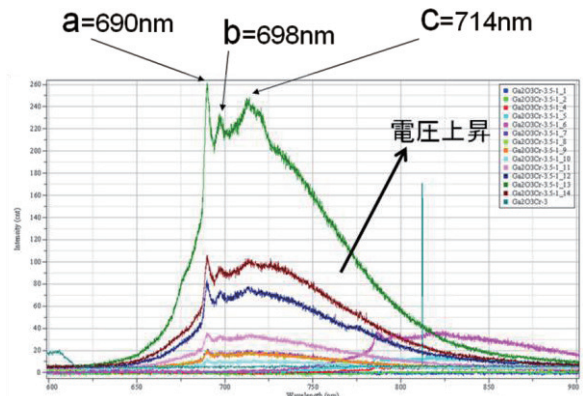


図 8 . EL 発光スペクトル

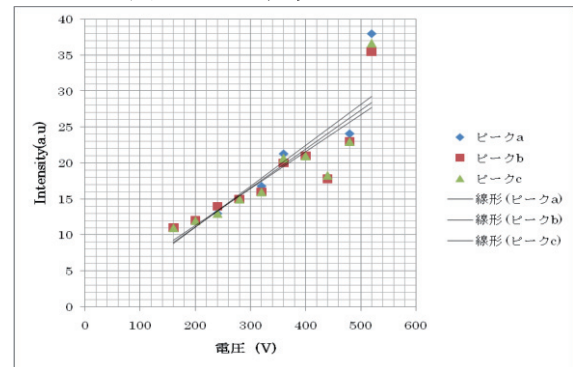


図 9 . 発光強度の電界依存性

4. まとめ

LED 用基板として β -Ga₂O₃ 単結晶の育成を試みた結果、課題であるクラックの抑制及び導電性の付与についての可能性が見出された。しかしながら実用化のためには、さらなる低抵抗化および大型化に伴う結晶強度の向上が不可欠である。

β -Ga₂O₃ の EL 素子としての可能性は低印加電圧下での輝度の向上が必須であるとともに、他の蛍光体のドーピングによる多色化の検討も必要である。 β -Ga₂O₃ はバンドギャップが広く短波長での EL 発光の可能性もあり今後検討を続けていく。

参考文献

- 1) K. Motoki, T. Okahisa, S. Nakahata, N. Matsumoto, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, M. Ueno, Y. Kumagai, A. Koukitsu et al. and H. Seki, "Growth and characterization of freestanding GaN substrates", J. Crystal Growth, 237-239, 912(2002)
- 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) 龍見雅美、小池裕之、市木伸明、“Ga₂O₃単結晶の育成” 福井工業大学研究紀要、**40**, 40(2010)
- 7) 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)
- 8) 植田和茂、“最新無機 EL 開発動向” 情報機構、 p 52(2007)

(平成 23 年 3 月 31 日受理)