

光エレクトロニクス・パワーデバイス特集①

GaN材料の評価技法について

稲葉 克彦*

1. はじめに

様々な電子機器によって生活環境が支えられている現代社会においては、持続性のある社会発展を目指し、低環境負荷型の光エレクトロニクス材料・パワーエレクトロニクス材料の実用化・高効率化が大きな課題となっている。

その実現に向けて大きな期待がよせられ、また、実際に一部は既に実用化が始まっている材料として、GaN（窒化ガリウム）系材料は注目度が高い素材の一つである。応用物理学系の学会や技術論文誌においてGaN系材料が登場しないことはないといっているほどであろう。

事実、リガクが提供する装置を材料特性の評価に広く使っていただいている。その一方で、評価の仕方や解析について数多くの、そして様々な相談をお受けしている。そうした相談を改めて見直してみると、従来の材料系と同様の評価技法を適用してはいるものの、材料系固有の特徴に起因した難しさがあるように感じている。

こうした背景に基づき、その材料系固有の特徴を意識しながら、光エレクトロニクス・パワーエレクトロニクス応用のGaN系材料に適用される評価技術を改めて解説し、その適用上の注意点や問題点を整理しておくべきと考え、この特集企画に至った。本特集では、GaNと同じ結晶構造を有し、同じ材料応用分野でも競合しあっている、ZnO（酸化亜鉛）系材料の評価事例なども交えながら評価技法について解説してゆくものとする。

2. GaNとは？

少し古い話であるが、筆者は、20年ほど前の1990年代半ばに、青色発光素子に関する研究会に参加したことがある。その研究会では、青色発光素子として期待される様々な材料系についての、育成方法や特性につ

いて議論されていた。その中でも有望なものとして以下の四種の材料系の発光特性が議論されていた。

1. GaNを代表とするIII-V族窒化物の化合物半導体
2. ZnSeを代表とするII-VI族の化合物半導体
3. 非線形光学結晶を利用した高調波変換
4. レーザ結晶の2段階励起発光（アップコンバージョン発光）による短波長光発光

当時、サファイア基板上へのGaN薄膜の作製技術が飛躍的に向上し、高品質のGaN薄膜が作製されるようになりつつあることで、GaN系薄膜への注目度が高まっていた時期と記憶している。

GaN系薄膜の製膜の困難さの一つとして、自立基板がないことが挙げられていた。GaNバルク単結晶育成はその高融点と高い蒸気圧のため、数万気圧という超高压下でないとバルク結晶が育成できない^{(1), (2)}。そのため格子ミスマッチの大きなサファイア基板という異種基板上へのエピタキシャル薄膜として作製されていた。この点においては、やはりある程度の高圧下ではあるが、GaAs（砒化ガリウム）の単結晶育成に実用化されているブリッジマン法などの育成手法が適用できるという利点がZnSe系材料にはあった。

このように、格子ミスマッチの大きな異種基板上に作成せざるを得なかったGaNエピタキシャル薄膜であるが、低温緩衝層の導入⁽³⁾他、様々な努力により高品質化が進められてきた。

赤色レーザ発光素子として先行しているGaAs系材料と比較したときに、GaN系材料薄膜作成における難しさ、ないしはデバイス応用上に問題として議論されている事項として以下の点に着目した。

1. 異種基板上に作成しなくてはならないこと
2. 結晶構造・材料特性由来の難しさ

*株式会社リガク X線研究所

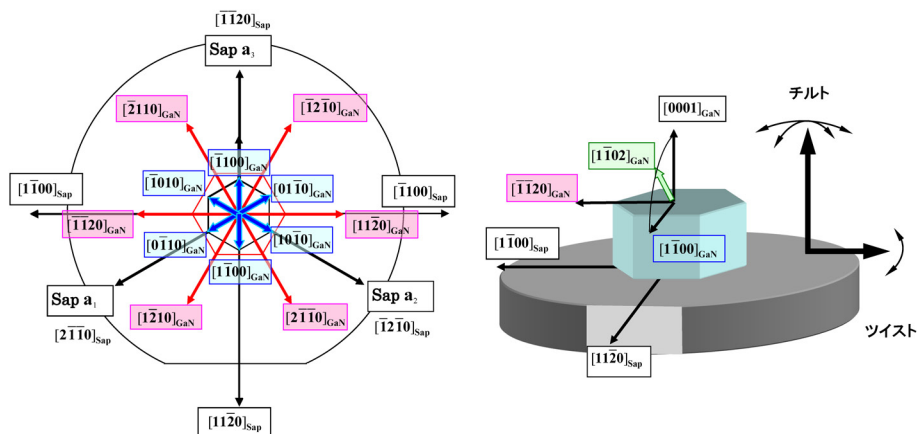


図1. サファイア(0001)基板上的c軸成長GaNエピタキシャル薄膜の結晶方位関係.

2.1. 異種基板上の GaN

赤色レーザ応用のGaAs系材料は、GaAs単結晶上に、組成の異なる(Al, Ga)Asなどの化合物半導体材料の固溶体(混晶とも呼ばれる)が単結晶エピタキシャル薄膜として製膜されたものである。組成が異なるので、格子定数が異なっており、この系はヘテロエピタキシャル成長系に分類されるが、基本的に結晶構造は同じzincblende型の結晶構造であり、格子定数差は1%以下と格子定数差は小さい。

青色発光GaN系材料も、分類上はGaAs系と同じくヘテロエピタキシャル成長系に分類されるが、上述のように主にサファイア基板という格子定数も結晶構造もまったく異なる基板上に成長されている。ミスマッチについては、サファイア基板上で約16%、Si（シリコン）基板上で約17%という大きなミスマッチがあり、ヘテロエピタキシャル成長の概念からいえば巨大なミスマッチが存在している。

ここでは敢えて、GaAs系には「格子定数差」、GaN系については、「ミスマッチ」という呼び方で表現した。その趣旨は以下のためである。GaAs系は、同種基板上の成長であり、結晶方位関係も基板と膜とで同じ方位関係であるので、格子定数の違いそのままミスマッチとして扱える。それに対し、サファイア基板結晶(corundum型結晶、菱面体晶系)も、Si基板結晶(diamond型結晶、立方晶系)も、GaN(wurtzite型結晶、六方晶系)とはまったく異なる結晶構造である。そのため、「格子定数差」ではなく、原子配列のマッチングを考慮した、対応する結晶方位の格子面間隔の差異にてミスマッチを議論する必要があるためである。図1に、サファイア(0001)基板上のc軸成長GaNエピタキシャル薄膜の場合の典型的な結晶方位関係を示した。また、図2には、接合面であるc面の原子配列の模式図を示した。なお、原子の配列と間隔が分かるよう、マッチングする原子配列を緑色の六角格子にて示した。サファイアの結晶構造においては、c軸方向

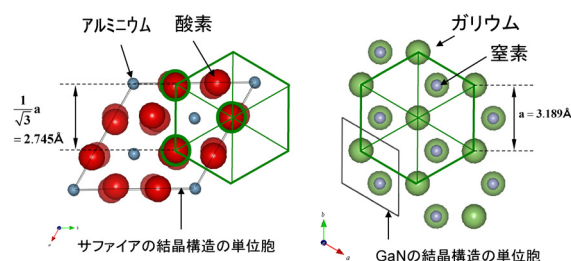


図2. サファイアc面とGaNc面の原子配列模式図.

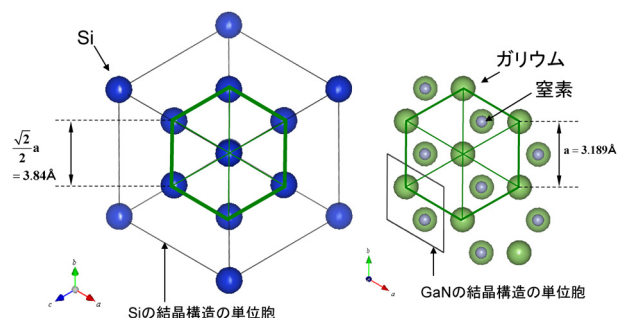


図3. Si(111)面とGaNc面の原子配列模式図.

の座標の異なる酸素も投影して表示したが、c軸方向の座標が同じものについて緑色の丸にて囲ってある。また、図3には、Si(111)基板上のc軸成長GaNエピタキシャル薄膜の場合の典型的な結晶方位関係を示した。それぞれの場合のエピタキシャル方位関係は以下のように表現される。

$[11\bar{2}0] (0001) \text{ GaN} // [1\bar{1}00] (0001) \text{ Sap}$
 (または, $[1\bar{1}00] (0001) \text{ GaN} // [11\bar{2}0] (0001) \text{ Sap}$)
 $[11\bar{2}0] (0001) \text{ GaN} // [1\bar{1}0] (111) \text{ Si}$
 (または, $[1\bar{1}00] (0001) \text{ GaN} // [11\bar{2}] (111) \text{ Si}$)

このように基板結晶とエピタキシャル成長GaNとの結晶方位関係は複雑なものとなり、結晶性を議論する上でもこの点に留意した測定・評価をする必要がある。

特にGaN系エピタキシャル薄膜の結晶性評価で着目されるようになったパラメータとして、ツイスト性がある。例えば、GaAs系エピタキシャル薄膜は、成長方向の結晶性（積層方向の結晶方位の揃い具合＝チルト）⁽⁴⁾が結晶性を表す一つの指標としてよく評価されていた。これは、同種の結晶構造で格子ミスマッチの小さな系の成長のため、基本的に積層方向の結晶性パラメータで代表できたためではないかと推測する。しかし、GaN系エピタキシャル薄膜の場合には、大きな格子不整合系であるので、積層方向だけでなく、面内方向の結晶方位の揃い具合もまた別途評価しなくてはならない。この面内方位結晶性（面内方向の結晶方位の揃い具合）はツイスト⁽⁴⁾と呼ばれる（図1参照）。

さらに、異種基板上のエピタキシャル成長に起因して、以下のような事項も議論されるようになってきている。

●ミスオリエンテーション

同種材料系のエピタキシャル成長の場合にはあまり起こらないが、異種基板由来の大きなミスマッチのため、単結晶成長したエピタキシャル薄膜の結晶方位が基板結晶の結晶方位に対して傾いて成長する場合がある。この現象は、積層方向だけでなく、面内方向の方位のズレとして近年では要評価パラメータとして議論されるようになってきている^{(5), (6)}。さらに、大きなミスマッチを解消させるために意図的に基板結晶の加工表面を特定の結晶面からずらしてカット加工した、オフカット基板（オフ基板、またはミスカット基板とも呼ばれる）上の成長の場合⁽⁷⁾に特に留意する必要がある。

●弾性変形の評価－固溶体組成の評価

エピタキシャル成長薄膜は基板結晶に拘束され、ミスマッチに応じた弾性変形を伴っていることが多い。実用の材料系では、さらに固溶体材料の組成を制御して物性を制御している。実際に製膜された結晶の組成比率をX線回折などにて評価する要求がある。X線回折からは、格子面間隔から組成が見積もられるが、その際には、格子が変形していることを考慮して解析しなくてはならない。その格子変形の度合いを評価する目的で、逆格子マップ測定がよく用いられている⁽⁸⁾。逆格子マップ測定からは、回折信号（反射）の位置の情報が得られ、そこから、積層方向と面内方向とに成分を分離して解析が行われる。その成分分離を正しく行うためには、前項のミスオリエンテーションの存在を考慮して測定・解析が行われなくてはならない。

●熱膨張率の違い

結晶構造が異なる故、基板とエピタキシャル薄膜との間には熱膨張率にも差がある。しかも、GaN系薄膜のエピタキシャル成長は一般に、1000℃付近のかなり

表1. GaN, サファイア, Siの室温での線熱膨張係数。

材料系	室温の線熱膨張係数 (1/K)
GaN a軸	4.2×10^{-6}
サファイア a軸	6.7×10^{-6}
Si	2.6×10^{-6}

の高温で成長した後に室温まで冷却され、成長炉から取り出される。そのために、「熱膨張率差起源の格子変形（熱応力）」や「試料の反り」が熱膨張率の違いから誘起される問題として議論されている。GaN, サファイア, Si, それぞれの室温で線熱膨張率係数を表1にまとめた。

このようにGaNのa軸方向の線熱膨張係数は、サファイアとSiの間の値である。c面サファイア基板上にエピタキシャル成長したc軸成長GaNは高温成長後に室温まで戻してくる際に、自身のそれよりもサファイアのa軸（面内方向）の熱収縮が大きいため、面内圧縮の熱応力を受けることとなる。逆に、Si基板上では、GaNの熱膨張の方が基板Siよりも大きいため、面内方向ではSi基板の小さな熱収縮に引っ張られるため、面内引っ張り応力を受けることとなる。実試料では、前項で述べたミスマッチ起源の格子変形に加え、この熱応力起源の格子変形がGaNエピタキシャル薄膜で起こっている。

さらに、厚いGaN緩衝層が導入された系では、基板結晶の方に加わる熱応力が無視できず、結果として、基板結晶に反り（湾曲）が発生する。この反りは、熱応力の違いから予想されるとおり、サファイア基板上のGaNエピタキシャル薄膜の場合には、GaN膜側に凸な反りとなり、Si基板上のGaNの場合にはGaN膜側に凹な反りとなる⁽⁹⁾。この試料の反りは、結晶そのものの湾曲であり、試料外形の凹凸とは必ずしも一致しないためレーザ散乱による形状評価技法等では評価できないため、X線回折による評価が必要となっている。

2.2. 結晶構造・材料特性由来の難しさ

GaNの結晶構造は、ZnOと同じwurtzite型の結晶構造である⁽⁵⁾。この結晶構造は分類上、六方晶系に属する。この結晶構造は a_1 軸と a_2 軸とが120°で交わる格子で表されるため、結晶軸や結晶面の表記が、立方晶系の材料系の表記に比べやや難解である（図1-3参照）。また、一般に成長方位として用いられるc軸の、軸周りの対称性は60°ごとに等価な方位となる六回対称の対称性を有する。

しかし、GaNを成長させるサファイアc面やSi(111)面は、その面法線周りの対称性は120°ごとに等価な方位が出現する三回対称の対称性を有する。（注記：サファイアの結晶構造は便宜的に六方晶系として扱うこ

とがあるが、実際には菱面体構造であるために、c軸周りの対称性は六回対称の対称性ではない。) このように基板結晶の三回対称の対称軸に、より対称性の高い六回対称のGaNのc軸が揃うようにエピタキシャル成長しているので、逆格子マップ測定など、非対称面の測定をする場合に、基準を基板として測定する際には、どの反射を用いるかに注意が必要である。

さらに、このwurtzite型の結晶構造は、結晶学的にいうと対称中心を持たない結晶構造である。その特徴の一つは、「極性」を有するということであり、物性的には、圧電性や焦電性を呈する。その方向はc軸方向と一致するため、+c軸方向と-c軸方向とで物性が異なり、c軸成長の場合に+c軸成長か、-c軸成長かを区別して議論する必要がある。GaNの場合は、+c/-cという表記の他、Ga極性/N極性といった表現が用いられることもある。余談ではあるが、GaAs等の結晶構造であるzincblende型の結晶構造も対称中心を持たない結晶構造であり、極性を有する。しかし、その極性方位は[111]であるため、極性面は(111)A、(111)Bなどと表記される。

この極性方位は、電気化学的な物性とも関係するため、成長時の不純物の取り込みや残留成分の安定性、電極界面や量子井戸構造での電荷トラップ等の物性とも関係がある可能性がある。こうした半導体デバイス中の欠陥(結晶欠陥・不純物欠陥)の評価として、熱刺激電流法による評価が注目されてきている⁽¹⁰⁾。

なお、本特集では、極性方位(c軸)と直交し、「極性のない方位」のことを「無極性方位」(a面やm面がこれに該当する)、極性方位から傾いた方位で、極性方位の射影成分を有する方位のことを「半極性方位」と呼び、これら二者を合わせて、極性方位でない方位と考え、「非極性方位」と呼び分けることとする。

また、GaNは有機金属気相成長法(MOVPE法またはMOCVD法)によりデバイスの量産化が進められている。有機金属原料の未反応成分や不純物が実試料中に取り残された場合には、長期デバイス安定性に影響を及ぼす可能性もある。

GaNの応用については、光エレクトロニクス応用、パワーデバイス応用とも高出力または高耐圧の応用が期待されているため、発熱の影響が懸念される。(特にサファイア基板自身は熱伝導度が低いいため熱が逃げにくい) そのため、試料の加熱による膜構造の変化や揮発成分のガス離脱などの評価が、GaNエピタキシャル薄膜だけでなく、表面電極等を含めた実デバイスの構造の加速試験として、有効である可能性もある。この後者の評価には、加熱時発生ガス分析法が有効となるかも知れない⁽¹¹⁾。

3. 最近のトピックス

c軸成長のGaN量子井戸構造デバイスは、成長方位(積層方向)と極性方位が一致してしまうため、積層方向に電気を流すデバイス構造の場合に自発分極軸と成長方位が重なる。このことが内部量子効率の低下や駆動電流による発光波長のシフトを誘発する原因として問題となっている。さらに、GaNエピタキシャル薄膜に格子変形が起こっている場合には、自発分極に加え圧電分極が重なり、特性の低下との関連が議論されている。この問題解決のため、近年では、異なる面方位基板を用いたり、サファイア、Siとは別種の単結晶基板上(例えば、ZnO基板やr面サファイア、Si(113)基板、m面SiC、a面 γ -LiAlO₂、等)に、極性方位でないGaNエピタキシャル薄膜を成長させる研究も進んでいる。

この極性方位の判別は、エッチングや電子線回折等の技法により評価されているが、X線回折法によっても判別が可能である⁽¹²⁾。この技法の考え方や実例は、次稿にて解説する。

また、希求されているバルク単結晶の育成においても、非極性バルクGaNの結晶成長の研究が進んでおり⁽¹³⁾、HVPE法による厚膜成長^{(14), (15)}や安熱(ammonothermal)合成法による大型・非極性基板成長^{(1), (16)}、フラックス成長法による低温成長^{(17), (18)}などの報告がある。これらの技法においては、結晶成長促進のためにフラックス(NaやLi等)や鉱化剤が使用されていることがある。またHVPE法による高速厚膜成長では、キャリアガスの取り込みなどの可能性も考えられる。こうした不純物の残存の可能性や、量子井戸構造の界面の元素拡散、電極界面の反応等の可能性については、直接的に元素の分析を行う、全反射蛍光X線評価法⁽¹⁹⁾やグロー放電発光分光法⁽²⁰⁾といった技法が活躍するかも知れない。

4. おわりに

光エレクトロニクス材料・パワーエレクトロニクス材料応用のGaN材料というキーワードで特集を組んだ技術背景について解説した。既存の評価技術を適用する上で、どのような点に注意が必要であるかの概要を整理し、また、近年の新しい評価技法についても少しだけ紹介した。

本特集では、特にX線回折による評価技法、および幾つかの熱分析の評価技法を、“光エレクトロニクス材料・パワーエレクトロニクス材料応用のGaN材料”に適用する際の注意点や解釈する上での留意点、そしてその特徴をもう少し具体的に紹介してゆく。

今回、焦点を当てたGaN系材料は新しい材料系であるが故に、材料系固有の特徴や大きなミスマッチの克服という薄膜成長技法起源の難しさを内包してお

り、既存の評価技法を適用する上で注意が必要であることをご理解いただくことができたとすれば、この特集企画の意図したところである。また、この特集を実試料の評価を進める上で参考にいただければ幸いです。

最後に、この特集は“光エレクトロニクス材料・パワーエレクトロニクス材料応用のGaN材料”を主題とした。しかし、様々な電子機器によって生活環境が支えられている現代社会においては、次なる高付加価値、高機能性材料の創出への研究も絶え間なく進められている。この特集で解説した評価技法が次なる材料系の評価にも役立つことを願っている。

参考文献

- (1) T. Fukuda and D. Ehretraut: *J. Cryst. Growth*, **305** (2007), 304–310.
- (2) J. Karpinski, J. Jun and S. Porowski: *J. Cryst. Growth*, **66**, (1984), 1–10.
- (3) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda: *Appl. Phys. Lett.*, **48** (1986), 353–355.
- (4) 小林信太郎: リガクジャーナル, **40** (2009), No. 1, 14–21.
- (5) 稲葉克彦, 小池一步, 佐々誠彦, 井上正崇, 矢野満明: 材料, **56** (2007), 223–228.
- (6) H. Kim-Chauveau, P. De Mierry, H. Cabane and D. Gindhart: *J. Appl. Phys.*, **104** (2008), 113–216.
- (7) 例えば, T. Yuasa, Y. Ueta, Y. Tsuda, A. Ogawa, M. M. Taneya and K. Takano: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999), L703–L705.
- (8) 紺谷貴之: リガクジャーナル, **39** (2009), No. 2, 10–17.
- (9) 例えばNTTフォトニクス研究所 研究成果の紹介 超高速電子デバイス技術—5 (2007), www.phlab.ecl.ntt.co.jp/theme/2007/2007_07_02.pdf
- (10) 平山泰生: リガクジャーナル, **40** (2009), No. 1, 1–13.
- (11) 平山泰生: リガクジャーナル, **43** (2012), No. 1, 15–18.
- (12) K. Inaba and H. Amano: *Phys. Stat. Sol. -B*, **244** (2007), 1775–1779.
- (13) H. Amano: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52** (2013), 050001-1–050001-10.
- (14) K. Fujito, K. Kiyomi, T. Mochizuki, H. Oota, H. Namita, S. Nagao and I. Fujimura: *Phys. Stat. Sol. -A*, **205** (2008), 1056–1059.
- (15) Y. Kagamitani, D. Ehretraut, A. Yoshikawa, N. Hoshino, T. Fukuda, S. Kawabata and K. Inaba: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006), 4018–4020.
- (16) R. Kucharski, M. Zając, R. Doradziński, M. Rudziński, R. Kudrawiec and R. Dwiliński: *Semicond. Sci. Technol.*, **27** (2012), 024007-1–024007-15.
- (17) M. Imanishi, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura and Y. Mori: *Phys. Stat. Sol. -C*, **10** (2013), 400–404.
- (18) 山根久典, 青木真登, 皿山正二: 応用物理, **71** (2002), 548–552.
- (19) 河野 浩: リガクジャーナル, **43** (2012), No. 2, 6–11.
- (20) 児玉憲治: リガクジャーナル, **42** (2011), No.1, 1–8.