研 究

透明導電性基板としての酸化ガリウム単結晶の育成と評価

島村 清史^{★1}, Encarnación G. Villora^{★1}, 青木 和夫^{★2}, 北村 健二^{★1}, 一ノ瀬 昇^{★3}^{★1}(独)物質・材料研究機構 物質研究所, 〒305-0044 つくば市並木 1-1.^{★2}(株)光波, 〒176-0022 練馬区向山 2-6-8.^{★3}早稲田大学理工学部, 〒169-8555 新宿区大久保 3-4-1.Growth of β -Ga₂O₃ Single Crystal as a Transparent Conductive SubstrateKiyoshi Shimamura^{★1}, Encarnación G. Villora^{★1}, Kazuo Aoki^{★2},
Kenji Kitamura^{★1} and Noboru Ichinose^{★3}^{★1}National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044.^{★2}Koha Co., Ltd., 2-6-8 Kohyama, Nerima 176-0022.^{★3}Waseda University, 2-8-26 Nishiwaseda, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0051.

Received October 17, 2005

SYNOPSIS

Large size single crystals of β -Ga₂O₃ with 1 inch in diameter have been grown by the floating zone technique. Wafers have been cut and fine polished in the (100), (010) and (001) planes. These were highly transparent in the visible and near UV, as well as electrically conductive, indicating the potential use of β -Ga₂O₃ as a substrate for optoelectric devices operating in the visible/near UV and with vertical current flow. Epitaxial growth of nitride compounds by the metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) technique is demonstrated on β -Ga₂O₃ single crystal substrates. High-quality (0001) GaN epi-layers with a narrow bandedge luminescence are obtained using a low temperature conductive buffer layer. InGaN multi-quantum well (MQW) structures were also successfully grown. The first blue light-emitting diode (LED) on β -Ga₂O₃ with vertical current injection is demonstrated.

KEY WORDS

 β -Ga₂O₃, single crystal, GaN, substrate, transparent conductive oxide, MOVPE, LED

1 緒 言

近年注目されている材料の一つに透明導電性酸化物(TCO)がある。これは比較的大きなバンドギャップを持つが導電性も併せ持つ材料であり、ITO(Sn添加 In₂O₃), ZnOをはじめ、Cd₂SnO₄, SnO₂などが知られている。ところがこれらの材料は、構成元素が分解や蒸発をしやすいため、バルク状の単結晶を成長させることが困難なものが多い。そこで我々は単結晶を得ることができ、かつ高温で安定な可能性のある材料として酸化ガリウム(β -Ga₂O₃)に注目し、検討を進めている。 β -Ga₂O₃はTCOの一つであり、中でも最大のバンドギャップ($E_g=4.8$ eV)を有するため、約260 nmという紫外域まで透明である¹⁾。このため、ITO等では不透明となる短波長域における様々な光エレクトロニクス材料として期待が持てるのではないかと考えている^{2,3)}。

我々は β -Ga₂O₃のバルク単結晶成長を試みたところ、これまでに直径30 mmまでの単結晶を得ることが出来た。更に β -Ga₂O₃のウエハーも得ることが出来たので、その一つの応用

として、GaN系薄膜単結晶の成長に用いる基板としての応用を検討してみた。

現在、GaN系薄膜の成長用基板としてはサファイアとSiCが主に用いられている。サファイアは最も幅広く用いられており、高い透明性を持つ。ところがサファイアは絶縁体であるため、LED化した場合、電極を基板側につけることができないため、2つの電極を同じGaN膜側に固定する水平構造のLEDとなる。ところが、InPやGaAsなどをベースにしたLEDを例に見る如く、LEDとしては電極を基板側と膜側の双方に固定した垂直構造が望ましい。そこで近年、導電性基板としてSiCが着目され⁴⁾、垂直構造を有するLEDが発表されるようになってきた。しかしながらSiCは導電性であるが可視域で着色があるため、LEDの基板としては効率の低下をもたらす可能性が大きい。そのため、GaN系薄膜成長の最適な基板材料の開発は今でも進行している⁵⁾。そこで我々は β -Ga₂O₃の新しい基板としての可能性をサファイアとSiCの特徴を併せ持つ点、つまり高い透明性と導電性を併せ持つという観点か

ら検討を進めている。これにより、垂直構造を有する新しい GaN 系 LED, LD への応用が期待できればと考えている。

ここでは β -Ga₂O₃ のバルク単結晶成長と β -Ga₂O₃ 上への GaN 系薄膜の成長、並びにそれらの評価について述べる。

2 酸化ガリウム

β -Ga₂O₃ は空間群 $C2/m$ の単斜晶系に属し、格子定数 $a = 12.23 \text{ \AA}$, $b = 3.04 \text{ \AA}$, $c = 5.80 \text{ \AA}$ 並びに $\beta = 103.7^\circ$ を持つ⁶⁾。この構造中には2つのへき開面があり、第1の強いへき開面が(100)、第2の弱いへき開面が(001)である。

β -Ga₂O₃ は融点から室温まで安定な唯一の相である。ところが双晶を発生しやすい、へき開性がある、比較的融点が高い(約2000 K)などの理由から、その結晶成長はこれまであまり進展していない。フラックスを用いた手法での育成が試みられているが、いずれも得られた結晶は mm サイズのプリズム状、針状、板状であり、かつ不純物、インクルージョン、双晶を多く含むものであった⁷⁻¹¹⁾。ベルヌーイ法により小さな結晶が得られたという報告もある^{12,13)}。しかしながら FZ (Floating Zone) 法がもっとも適しているようであり、これまでの報告では直径数 mm、長さ数 cm の結晶が得られたという報告がある¹⁴⁾。

β -Ga₂O₃ はその強いへき開性により、ウエハー化も困難と思われてきた。これまでの報告では、成長結晶自体に多数のクラックが入っているか、あるいはへき開面を反映しての針状、板状結晶にばらばらになるとされている。

3 結晶育成

本研究においては、 β -Ga₂O₃ の単結晶育成は FZ 法により行った。原料棒は純度 4N の酸化ガリウム粉末を用い、これをプレス成型し、約 1450°C で 10 時間焼結して作製した。結晶の成長速度は 1~5 mm/h とし、雰囲気は O₂ と N₂ を 250 ml/min の流量でフローしたものとした。

FZ 法による β -Ga₂O₃ の単結晶育成は、当初は適当な種結晶がなかったため、 β -Ga₂O₃ のセラミックを用いて行った。その結果、大量にクラックと双晶が発生したが、 b 軸に近い方向で結晶が成長する傾向があった。次にこれらの結晶から種結晶を準備し、種結晶からの結晶育成を行った。Fig.1 に異なる方位から得られた単結晶を示す。単結晶を種結晶として用いることで安定に成長したが、それは(100)面あるいは(001)面のどちらかが成長方向に平行であるときだけであった。このような場合、へき開面に相当する2つの平行面とその両端を支える半円状の側面という形状を典型的に示しながら、結晶は真っ直ぐに成長した。逆にへき開面が成長方向と平行とならない場合、結晶成長は著しい不安定性を示した。こうした結果から、 β -Ga₂O₃ が安定に成長するのは3つの方位 $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ であることがわかった。Fig.1 からわかるように、 $\langle 010 \rangle$ と $\langle 001 \rangle$ で成長した結晶は(100)面に平行な面を示しているが、 $\langle 100 \rangle$ で成長した結晶は(001)面を示している。

次により大きな結晶の育成を試みた。Fig.2 にそれぞれ直径 8 mm, 12 mm, 18 mm の β -Ga₂O₃ 単結晶を示す。直径 8 mm のクラック等のない単結晶が得られた後、直径 12 mm, 18 mm へ

Fig.1 Crystals grown along the crystallographic axis: (a) $\langle 100 \rangle$, (b) $\langle 010 \rangle$ and (c) $\langle 001 \rangle$.

Fig.2 Crystals with 8 mm, 12 mm and 18 mm diameter.

Fig.3 β -Ga₂O₃ single crystal with 30 mm diameter.

と大型化した。大型化に際して、融液が垂れる、結晶が曲がるなどの不安定成長が見られたが、温度環境等の成長条件を最適化することで、大型化が図れた。現在得られている最も大きな結晶をFig.3に示す。この結晶は直径30 mmである。これらの結晶からウエハーの製作を試みた。

Fig.4に方位の異なるウエハーを示す。これらのウエハーは通常の切断と研磨をして得たものである。従来、 β -Ga₂O₃は強いへき開性を持つため、切断や研磨などのプロセスを通すことは不可能とされてきたが、Fig.4で示すようにそれらが可能であることが示された。なおここで示されるウエハーは表面の片面のみが研磨されたものであるため、裏面の凹凸がそのまま見えている。これらのウエハーの方位を調べるためにX線回折を行った結果、それぞれのウエハーに対し、それぞれの方位を示すピークが明瞭に観察されたことから、 β -Ga₂O₃単結晶から正確に方位加工が可能であることがわかった。Fig.5にはFig.3から得た厚さ0.5 mmのウエハーを示す。直径30 mmで両面が研磨されたウエハーである。

Fig.4 One side polished β -Ga₂O₃ single crystal wafers with different orientations.

Fig.5 Cut and polished wafers of 30 mm in diameter.

β -Ga₂O₃単結晶ウエハーは紫外から可視域にかけて高い透過性を示した。両面を研磨し反射防止を施していないウエハーの透過スペクトルと反射スペクトルをFig.6に示す。吸収端は250~260 nmの間に観察され、そこから透過率は急峻な立ち上がりを見せている。近赤外域において吸収が増加しているが、これはTCOではよく知られた性質であり、フリーキャリアの存在を示すものである。

4 GaN系薄膜の結晶成長

次に、これまでに得られたウエハーを基板として使用し、GaN系薄膜のエピタキシャル成長を試みた。基板には(100)面のウエハーを用いた。GaN系薄膜の成長はIII-V族化合物半導体でよく用いられる低压プロセス、いわゆるLP-MOVPE法を用い、100 Torrの圧力下で行った。ソースガスにはトリメチ

Fig.6 Transmittance and reflectance of a 0.5 mm wafer.

Fig.7 Surface morphology of the GaN epi-layer grown on β - Ga_2O_3 .

ルガリウム (TMG) と NH_3 を使用した。 NH_3 の流量は 1200 sccm とした。 薄膜成長は 2 段階で行い、はじめに低温で GaN バッファーレイヤーを 600°C で成長し、引き続き厚さ 1000 nm の GaN 層を 1070°C で成長させた。

最初に GaN 単層膜をバッファーレイヤー上に成長させた。 Fig.7 は光学顕微鏡で観察したエピ層の表面状態である。 β - Ga_2O_3 基板上に成長した GaN 層の表面は非常に高い平坦性を持つことがわかった。

Fig.8 に成長後のウエハーに対し X 線回折による θ - 2θ スキャンを行った結果を示す (線源: $\text{CuK}\alpha$)。 スペクトルは β - Ga_2O_3 の $\{100\}$ a 面に相当するいくつかのシャープなピークと、成長膜である GaN の $\{0001\}$ c 面に相当するいくつかの幅広いピークを示している。 GaN の他の方位からのピークは観察されなかった。 エピ層の X 線ロッキングカーブを測定したところ、半値幅 (FWHM) は 1200 arcsec であった。 FWHM が比較的大きかったことから、成膜条件、特に低温バッファー

Fig.8 XRD θ - 2θ scan of the GaN epi-layer. Plane indices of wurtzite GaN are shown.

Fig.9 PL spectrum of the GaN epi-layer.

レイヤーの成長条件を今後改善する必要があると示唆された。

Fig.9 にエピ層の発光スペクトルを示す。 cw He-Cd レーザーの 325 nm 線で励起した結果、 Wurtzite 型 GaN のバンド端に相当する 362.6 nm にピークを持つ発光スペクトルが得られた。 FWHM が 44 meV となるこのバンド端発光が支配的であり、ディープレベル発光はほとんど観察されなかった。 Fig.8 と Fig.9 の結果から、 Wurtzite 型 GaN の c 面が β - Ga_2O_3 の $\{100\}$ a 面上に成長していることがわかった。

GaN エピ層の成長が得られたので、続いて垂直に電気を流す LED の製作を試みた。 最初に、基板と GaN 層との間での通電を可能とするため、バッファーレイヤーを導電性とすることにした。 導電性のバッファーレイヤーを成膜するため、成長時に SiH_4 を流し、 Si がドーピングされた n 型のバッファーレイヤーとした。 導電性バッファーレイヤー上に成長した GaN エピ層の表面状態は、通常のバッファーレイヤー上に成長させたものと変化がなかった。 続いてその上に $\text{In}_{0.12}\text{GaN}/\text{In}_{0.03}\text{GaN}$ MQW を成膜し、更に p-GaN 層を成長させた。 Fig.10 にこう

Fig.10 Top view of the InGaN MQW on the β -Ga₂O₃ substrate.

して得られた基板上の MQW の外観を示す。透明な β -Ga₂O₃ 基板上に透明な GaN MQW 膜が成長していることがわかる。その後、p 型、n 型の電極をそれぞれエピ層、基板の裏面上に蒸着した。そして基板を通して垂直に通電した結果、青色の発光が観察された。Fig.11 に、30 mA の電流で青色に発光している様子を示す。バッファレイヤーの電気特性など今後の課題はいくつかあるが、今回の結果は、 β -Ga₂O₃ 基板を利用して垂直構造を有する GaN 系 LED が得られることを示している。

5 ま と め

FZ 法により直径 30 mm の β -Ga₂O₃ 大型単結晶を育成し、切断・研磨による直径 30 mm のウエハーを得ることができた。また方位を変えてもバルク状単結晶を得ることができ、(100), (010), (001) など、異なる方位を持つウエハーも得ることが出来た。また LP-MOVPE 法により、得られた β -Ga₂O₃ 基板上に GaN MQW 薄膜を成長させることができ、垂直構造を持つ青色 LED の試作に成功した。 β -Ga₂O₃ はサファイアと SiC の特徴を併せ持つ、つまり高い透過性と導電性を併せ持つ基板として今後を期待したい。

謝 辞

本研究の一部は NEDO・大学発事業創出実用化研究開発事業の助成を受けています。GaN 系薄膜成長にご協力をいただきましたユーディナデバイス株式会社の堂免恵氏、由比圭一氏、堀野和彦氏に感謝いたします。

文 献

- 1) H.H.Tippins: "Optical absorption and photoconductivity in the band edge of beta-Ga₂O₃", Phys. Rev., **140**(1965)A316-A319.
- 2) N.Ueda, H.Hosono, R.Waseda and H.Kawazoe: "Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting β -Ga₂O₃ single crystals", App. Phys. Lett., **70**(1997)3561-3563.
- 3) M.Orita, H.Ohta, M.Hirano and H.Hosono: "Deep-ultraviolet transparent conductive β -Ga₂O₃ thin films", App. Phys. Lett., **77**(2000)4166-4168.
- 4) K.Domen, A.Kuramata, R.Soegima, K.Horino, S.Kubota and

Fig.11 Blue emission from the LED with vertical current injection through the β -Ga₂O₃ conductive substrate.

T.Tanahashi: "Lasing mechanism of InGaN-GaN-AlGaIn MQW laser diode grown on SiC by low-pressure metal-organic vapor phase epitaxy", IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics, **4**(1998)490-497.

- 5) L.Liu and J.H.Edgar: "Substrates for gallium nitride epitaxy", Mat. Sci. Eng., **R37**(2002)61-127.
- 6) S.Geller: "Crystal structure of β -Ga₂O₃", J. Chem. Phys., **33**(1960)676-684.
- 7) M.Schieber: "Growth of oxide crystals by the flux method", J. Am. Ceram. Soc., **47**(1964)537-538.
- 8) R.Nitsche: "Crystal growth by chemical transport reactions IV. New results on the growth of binary, ternary and mixed-crystal chalcogenides", J. Phys. Chem. Solids, Suppl., **C1**(1967)215-220.
- 9) G.Garton, S.H.Smith and B.M.Wanklyn: "Crystal growth from the flux systems PbO-V₂O₅ and Bi₂O₃-V₂O₅", J. Cryst. Growth, **13/14**(1972)588-592.
- 10) T.Matsumoto, M.Aoki, A.Kinoshita and T.Aono: "Absorption and reflection of vapor grown single crystal platelets of β -Ga₂O₃", Jpn. J. Appl. Phys., **13**(1974)1578-1582.
- 11) A.Pajaczowska and H.Juskowiak: "On the chemical transport of gallium oxide in the Ga₂O₃/N-H-Cl system", J. Cryst. Growth, **79**(1986)421-426.
- 12) A.B.Chase: "Growth of β -Ga₂O₃ by the Verneuil technique", J. Am. Ceram. Soc., **47**(1964)470-470.
- 13) M.Fleischer and H.Meixner: "Electron mobility in single- and polycrystalline Ga₂O₃", J. Appl. Phys., **74**(1993)300-305.
- 14) M.Saurat and A.Revcolevschi: "Elaboration par la methode de zone flottante de monocristaux d'oxydes refractaires", Rev. Int. Hautes Temper. et Refract., **8**(1971)291-304.