

窒化ガリウム基板の開発

元 木 健 作

Development of GaN Substrates — by Kensaku Motoki — To commercialize violet lasers, the mass production of high quality gallium nitride (GaN) single crystal substrates is the key. Sumitomo Electric had successfully developed a process to obtain GaN substrates by means of vapor phase epitaxy. In this process, a thick GaN crystal layer is grown epitaxially on a foreign GaAs substrate, and later, the GaAs is removed. However, a large number of crystal defects (dislocations) generated on the interface between GaN and GaAs had remained a problem. To reduce the dislocations, Sumitomo Electric had developed an original method, DEEP; dislocation elimination by the epitaxial-growth with inverse-pyramidal pits. With this method, numerous large inverse-pyramidal pits are provided on the surface of GaN crystals and as the crystals grow, dislocations move to pit centers. As a result, for the outside of the pit centers, high-quality GaN crystals with scarce dislocations, are obtained. Furthermore, with our advanced-DEEP (A-DEEP), pit positions can be predetermined by the areas with opposite polarity of GaN. Thus, Sumitomo Electric has succeeded in reducing a remarkable number of dislocations and finally realized high-quality GaN substrates, which satisfy all the requirements for the violet laser diode, by A-DEEP. This paper reviews the early stage of R&D on GaN substrates at Sumitomo Electric.

Keywords: GaN, substrate, dislocation, DEEP, A-DEEP

1. 緒 言

1993年に窒化ガリウム (GaN) を用いた高輝度青色LED (発光ダイオード) が開発されたことにより、窒化物系化合物半導体は急速に注目を集め、その後、白色LEDにも応用され、技術的にも産業としても大きく進展を遂げた。これらのLEDは、サファイア単結晶基板上にGaNのヘテロエピタキシャル成長を行うことにより製造されている。

一方、光ディスクは1980年台初めに出現した音楽用のCDから、1990年代後半に映像用途のDVDへと1枚の光ディスクに書き込まれる記録容量が大きく拡大してきた。これらの光ディスクに書き込まれた情報の読み取り、書き込みには半導体レーザーが使われる。記録容量が拡大するにつれ、この半導体レーザーには、より短い波長のレーザー光が要求されて来た。CDにはGaAs基板上にAlGaAs系エピタキシャル層を成長した波長780nmの赤外レーザーが、DVDにはGaAs基板上にAlGaInP系エピタキシャル層を成長した波長650nmの赤色レーザーが使用された。さらに、大容量化が検討され、ハイビジョン放送が2時間以上記録できる次世代光ディスクには、波長405nmの青紫色レーザーが必要とされた。この青紫色レーザーには、窒化ガリウム系のInGaNエピタキシャル層が用いられる。

この青紫色レーザーについては、当初、LEDと同じくサファイア基板を使って研究開発がなされた。しかしながら、サファイア基板を用いては、青紫色レーザーは実現不可能であることが明らかとなってきた。その理由は、一つはレー

ザチップの反射面を形成するためのチップ端面の良好な劈開面が、サファイア基板では得られない事による。これは、サファイアとその上のGaNエピタキシャル層との間に劈開面のズレがあるためである。また、もう一つの理由は、サファイア基板上に成長したGaNエピタキシャル層には大量の結晶欠陥（転位という線状の欠陥）が存在する事にある。サファイアの結晶格子とGaNの結晶格子との間には、16%もの不整合があり、このためにGaNをエピタキシャル成長した場合、その界面からGaN結晶薄膜中に大量の結晶欠陥が発生した。これは、LEDの場合には問題とはならなかった。ところが、レーザーにおいては、使用時の電流密度が遙かに高いため、これらの結晶欠陥が原因となり、レーザーの寿命が非常に短く、実用化には遠かった。

これらの問題を解決し、窒化ガリウム系の青紫色レーザーを実現するためには、結晶欠陥が少なく、高品質かつ大口径の窒化ガリウム基板が必須であると言われた（図1）。当時、窒化ガリウムのバルク単結晶を得る試みは、ポーランドのグループによって高温・超高压状態での結晶成長が研究されていたが、長時間の結晶成長で1cm程度の薄い小片のバルク結晶しか得られておらず、工業化は困難であると言われていた。

このような状況の下、当社では、独自の方向でGaN基板の研究開発を開始していた。その結果、青紫色レーザーとして全ての要求を満足する窒化ガリウム結晶基板を初めて

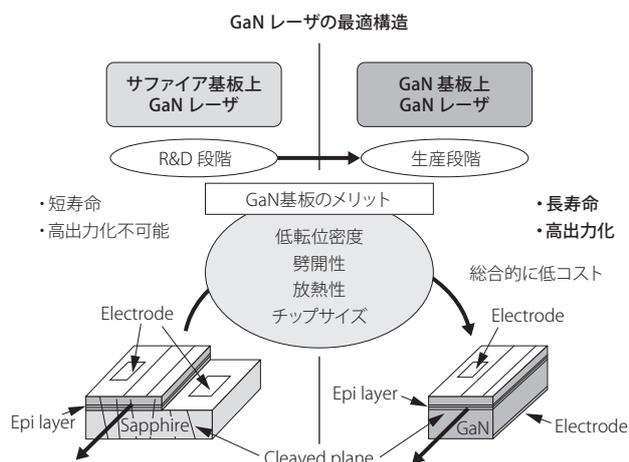


図1 青紫色レーザーの最適構造

得ることに成功した。本論文では、当社におけるその初期の研究開発の結果について総説する。

2. 当社の化合物半導体材料

当社では、III-V族の化合物半導体を研究開発し、それを事業化してきたという歴史がある⁽¹⁾。1961年より研究開発を初めたGaAs、InPを色々な結晶成長手法で生産を行ってきた。例えばGaAsは、HB (Horizontal Bridgeman) 法から始まり、LEC (Liquid Encapsulated Czochralski) 法からさらには、VB (Vertical Bridgeman) 法へと進んできており、ウエハサイズも2インチ径から6インチ径へと大口径化が進んできている。しかしながら、GaAsもInPも全て熔融成長法によっている。即ち、これらの結晶は融点以上の高温で一旦熔融させた後、冷却され、その凝固の過程で種結晶から原子配列を引き継いで単結晶として結晶成長させるものである。その単結晶の固まり（インゴット）をスライス、研磨加工を行い、基板製品としている。

また、エピタキシャル成長基板製品においては、当社の基板の上に様々なエピタキシャル成長手法を用いて、様々な機能を付加したエピ基板製品としている。古くは1970年代後半より、塩化物系の原料ガスを用いた気相成長によるクロライドVPE (Vapor Phase Epitaxy) があった。これは、GaAs系、InGaAs系エピに適用され、独占的に製品供給がなされた。当社の強みとなる独自技術であり、2007年まで生産を行っていた。それ以外にも古くから取り組んでいた液相エピは1980年の前半には、GaAs赤外用エピへと展開された。気相成長については、その後、MBE、OMVPEへと発展していった。

しかしながら、窒化ガリウム基板については、結晶を成長するには、GaAsのような熔融成長は非常に困難であった。窒化ガリウムは、高温で融解する温度では分解してし

まうため、前述の様に数万気圧の超高压状態に保持する必要があるためである。一方、技術進展の速いIT分野で、窒化ガリウム基板に対する要求に追随するためには、当社の既存の技術に結びつける事は開発スピードを上げるという点で非常に好ましい。

3. 窒化ガリウム基板開発における当社のアプローチ

当社は、それまでに塩化物系ガスによる窒化ガリウムのエピタキシャル成長技術について大学と共同研究を行っていた。これをベースに同じく塩化物系のHVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法に変更すれば、大きな結晶成長速度が得られる。このHVPEという手法は、当社が既に保有していたクロライドVPEの技術と類似点が多く、そのまま横展開が可能であった。当社は、まず異種基板上にこのHVPEにより高速で厚くGaNを結晶成長し、その後に異種基板を除去することで窒化ガリウム基板を得るという方法を採用した (図2)。

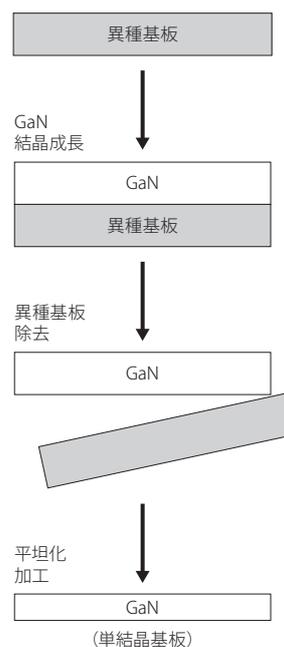


図2 GaN基板作成の概略プロセス

しかしながら、通常GaNのエピタキシャル成長に使われるサファイア基板 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) は、窒化ガリウムとは熱膨張係数で $2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 程度の差がある。このために、例えば数百 μm 厚さのGaN結晶を高温にてエピタキシャル成長した後、室温に降温した際にその熱膨張差に基づく熱応力により、大きな反りと界面付近においてクラックが発生した。その際に窒化ガリウムのエピ結晶層においても多数

のクラックが発生する事を確認した。これでは、GaN 基板結晶は得られない。

この問題を解決するために、他の異種基板材料を検討した。使用する異種基板としては、熱膨張係数は窒化ガリウムに出来るだけ近い必要がある。当社は、異種基板としてGaAsを用いるという方向を探った。図3には、代表的な異種基板と窒化ガリウムの関係を示した。縦軸に窒化ガリウムとの結晶格子の不整合率(%)を示し、横軸に熱膨張係数を示した。異種基板として、GaNと対比してサファイア、SiC、Si、GaAsを示した。熱膨張係数差が大きい場合は、前述のように結晶成長の後の冷却時の熱応力により、大きな反りとさらにはクラックが発生する。この図表から、GaNとGaAsの熱膨張係数差は、 $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ とサファイアと比べ、非常に小さいことがわかる。これにより、熱膨張差に起因する反り、クラックは防止できる可能性がある。

さらには、結晶成長の後、異種基板を除去する必要がある。これについては、サファイア基板を異種基板として用いた場合は非常に硬く安定な材料であるためにその除去が非常に困難である。それに対し、GaAs基板を用いた場合は、GaAsが柔らかい材料であり、化学的な安定性も高くないために、加工も容易で、機械加工により除去が非常に容易にできるというメリットがある。

しかし、図3にあるように、結晶格子の不整合率はいずれにしても、数%以上であり、エピ結晶界面からの結晶欠陥の発生は避けられない。GaNに格子整合する基板材料が存在しない中、結晶欠陥の発生については、何らかの技術的対処が必要と考えられた。

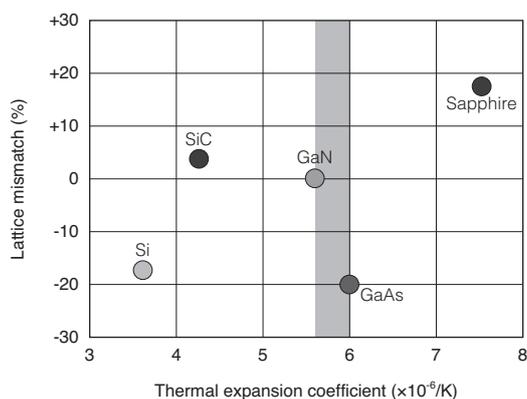


図3 各種基板の結晶格子の不整合と熱膨張係数

4. 窒化ガリウム基板の作成プロセス

前項で述べたアプローチにより、窒化ガリウム基板の作成を行った。石英製の反応管からなる標準的なHVPE炉を

GaNの結晶成長に用いた。HVPEは、水素ガスをキャリアガスとして用い、第1段階の反応として成長炉の上流部を850℃以上に保持し、石英製ポート中のGa金属とHClガスを反応させてGaClを形成し、さらにその下流部にて、第2段階の反応としてGaClとNH₃とを混合し反応させることで、その混合部付近に設置した下地基板上に成長温度にてGaNを析出させるというものである。その原理図を図4に示した。

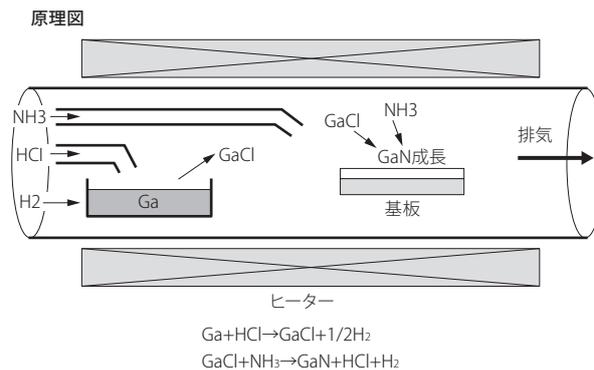


図4 HVPE (Hydride vapor phase epitaxy) による気相成長

下地基板としては、GaAs (111) 面基板を使用した。基板サイズは2インチ径以上のものを用いた。その基板表面には、あらかじめ、厚さ0.1μm程度のSiO₂膜を直接形成しておき、フォトリソグラフィーにより、円形状の窓を形成し、下地のGaAsを露出させた。窓のサイズは、2μm程度の径として、6回対称に配置した。結晶成長は、前述の基板上にまず、500℃程度の低温でGaNバッファ層を60nm程度の厚さで形成した後、昇温して約1030℃にて厚くGaNのエピタキシャル成長を行った。厚さ500μm以上に厚膜成長した後、機械加工により下地GaAs基板を除去し、その後、得られた単独のGaN結晶厚膜を表裏両面において研磨加工を実施した^{(2)~(8)}。

GaNの結晶成長が終了後、HVPE炉から結晶が取り出されたが、クラックの発生は見られなかった。結晶の表面は平坦ではなく、3次元的な凹凸が形成されている状態であった。その後、機械加工によって下地のGaAs基板を除去し、結果として、全くクラックのないGaNの結晶単体が得られた。さらに、平坦な基板形状にするために、この結晶の両面を研削加工、および研磨加工を行った。

写真1に最初に得られた2インチ径基板を示す。結晶は透明でやや灰色を帯びていた。なお、八角形の外周形状は外周加工によるものである。厚さは、約500μmであり、基板の電気特性はキャリア濃度が、 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、移動度が、 $170 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ であった。比抵抗は、 $8.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ で

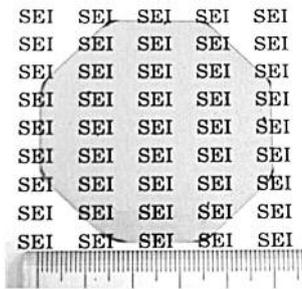


写真1 2インチ径のGaN基板

あり、導電性基板としての十分な電気伝導性を有していた。この基板は、GaAsを下地基板としてHVPEでのエピタキシャル成長により得られた最初の2インチ径のGaN自立基板である^{(2)~(8)}。

5. 結晶欠陥の低減

しかしながら、異種基板上に窒化ガリウムを結晶成長することの最大の問題は、結晶欠陥であった。既に述べた様に、結晶格子の異なる異種基板と窒化ガリウムの界面から、必然的に結晶欠陥（転位：線状の欠陥）が多量に発生した。その結晶欠陥密度は、 10^9cm^{-2} のオーダーに達していた。このような欠陥が多量に存在する限りは、レーザ用の基板としては使用出来ない。窒化ガリウムと結晶格子が一致する適当な物質が存在しないため、この問題はどうしても解決しなければならない課題であった。しかし、これらの欠陥の効率的な低減方法は、まだ、知られていなかった。厚く成長すれば、若干低減される傾向はあったが、限界があった。通常発生する 10^9cm^{-2} の欠陥密度（1平方cmあたり10億個の欠陥）を少なくともその10,000分の1以下の 10^5cm^{-2} 以下に低減する必要があった。

当社では、この窒化ガリウム結晶中の結晶欠陥の低減に集中して取り組んだ。そして、その研究開発の過程で、結晶成長の際に窒化ガリウムの表面に逆錐型の窪み（巨大な成長ピット、例えば逆六角錐型）を数多く形成して厚く結晶成長を行うと、結晶成長の進行に従って欠陥が逆錐型の窪みの中心（中心にある最も深い底）に集まるという現象を発見した。その結果、窪みの中心に欠陥が集合するために、逆にその周辺では、欠陥が激減するという事実を見出した。この現象を利用すると転位密度の大きな低減が図れる可能性がある。当社では、この新しい現象をDEEP (Dislocation Elimination by the Epitaxial-growth with inverse-pyramidal Pits) と命名した。なお、成長表面に多数形成する逆錐形状の窪みは成長条件を選ぶことにより、自然発生的に形成させる。このDEEPを利用して欠陥密度の低減検討を行った^{(3)~(8)}。

DEEPについてももう少し詳しく述べる。図5に代表例と

して、逆六角錐状の窪みを形成した場合のDEEPによる転位低減のモデルを示した。多数形成する窪みの内の一つを例示した。図5 (a) は、結晶成長表面の窪みの形状の模式図である。窪みの表面には逆六角錐を構成する{11-22}面からなるファセット面を有している。この形態をほぼ維持したまま、厚み方向（上方向）に成長する。もし、この{11-22}ファセット面の表面に転位（線状の欠陥）が露出していた場合、例えば図5 (b) はその断面図であるが、表面に露出した転位は、成長と共に、即ちファセット面上昇移動と共に、逆六角錐の中心に向かって、細い矢印で示したように水平方向に伝播していく。断面図においては、転位は左右から中心に向かって伝播する。さらに図5 (c) は、逆六角錐状の窪みを上から見た図であるが、転位は窪みの内部に存在していた転位は、窪みの中心に向かって収束するように伝播していく。その結果、窪み周辺の転位欠陥は窪みの中心に向かって集合し、それにより中心部以外の領域では、低欠陥化がなされる。また、窪みの形状は必ずしも逆六角錐である必要はなく、逆12角錐形状となっても同じ効果が得られる。

図6に成長後の表面状態の模式図と実際の光学顕微鏡写真を示した。表面に形成した多数の窪みの底に転位欠陥が集合する。この写真に見られるように、表面には多数の逆六角錐型の窪みによる凹凸があるため、平坦な窒化ガリウム基板とするには、結晶成長の後に表面を加工し、平坦化することが必要である。

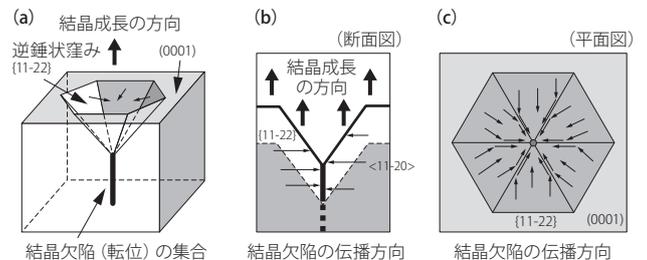


図5 DEEPの転位低減モデル

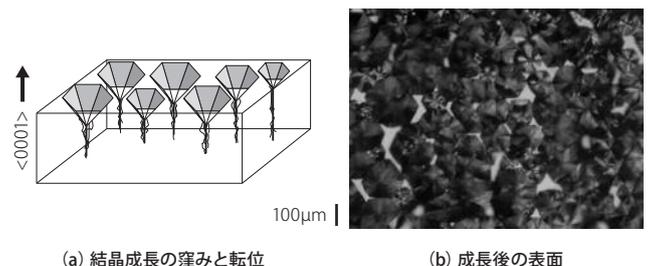


図6 窒化ガリウムの結晶成長図と実際の表面

さらに図7にDEEPによる結晶において、窪みの底の転位欠陥の集合部と、窪みの周辺部の転位欠陥の少ない領域とを透過電子顕微鏡により、直接観察した。図7(a)に窪みの底の欠陥集合部からの透過電子顕微鏡写真を示すが、線状の転位が無数に集合しているのがわかる。それに対し、図7(b)に転位欠陥密度の低いと予想される領域からの透過電子顕微鏡写真を示したが、やはり転位も少ないことが確認された。この低転位の領域においては、観察した視野では、貫通転位は見られず、C面に平行な転位が1本見られただけであった。観察領域から、この領域では、転位密度は、 $2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ と見積もられる。

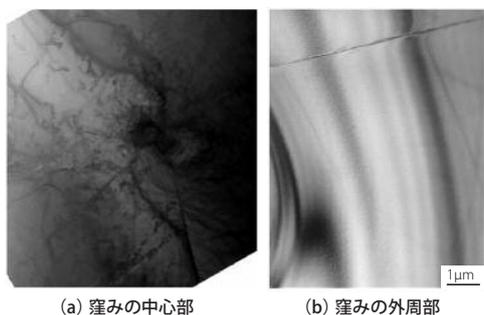
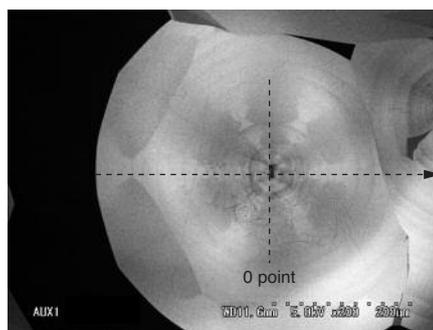


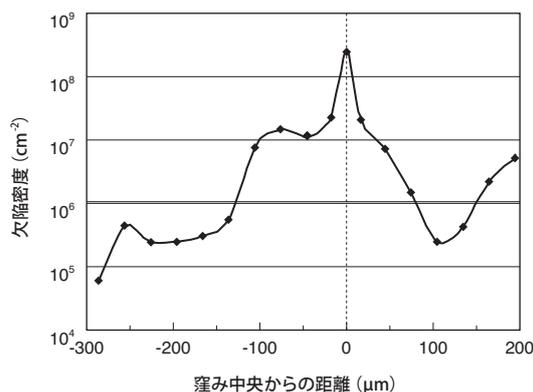
図7 窒化ガリウム結晶の透過電子顕微鏡観察

さらに、平坦化加工後のGaN基板において、図8に窪みの領域付近のカソードルミネッセンス (CL) 像とそのCL像からカウントした欠陥密度分布を示した。図8(a)の窪みのCL像に示した矢印に沿った転位密度分布が窪み中心部を原点として図8(b)に示されている。窪み中心では、転位密度が最も高く、 10^8cm^{-2} 台であるが、中心から離れるに従って、急速に転位密度が低減しているのがわかる。中心から100~200 μm 離れた領域では、 10^5cm^{-2} のオーダーに入っている。この領域はレーザ用基板として必要とされる 10^5cm^{-2} 台程度以下の転位密度が実現できている。しかし、窪みの中心付近の約200 μm の領域が貫通転位密度 10^6cm^{-2} 以上の比較的転位密度の高い領域となっている。この領域はレーザ用の基板としては不適切な領域である。ところが、DEEPにおいては、窪みの位置を自然発生的に形成しているために、窪みの位置を制御できないという問題点があった。即ち、窪みの位置が任意の場所に固定できずランダムであり、かつ、窪み中央付近の転位密度の高い領域が比較的広いという問題であった⁽⁹⁾。

実際にこの基板を用いて、レーザデバイスを作製すると、レーザの最も重要なレーザリッジ構造にこの転位密度のやや高い領域がかかる確率が高く、これでは高品質のレーザを再現性良く生産することはできない。この問題はどうしても解決する必要があった。



(a) 窪み部のカソードルミネッセンス像



(b) 窪み中心を含む転位欠陥密度分布

図8 窪み周辺の転位欠陥密度分布

6. さるなる結晶欠陥の低減

以上に述べたようにDEEPによって得られた窒化ガリウム結晶を、青紫色レーザ用基板として供するには、下記の問題を解決する必要がある。

①窪みの位置の制御方法の確立

②窪み位置中央付近の領域の転位密度低減

の2点の問題である。当社はこれらの解決に取り組んだ。その結果、新たに開発した手法がDEEPを改善したAdvanced-DEEP (A-DEEP) である。以下にその概要について述べる。

まず、窪みの位置を任意の位置に固定できることが必要である。既に述べたようにこの窪みの形成は自然発生的になされており、その位置はランダムである。また、例えばその位置を一旦制御できたとしても厚く成長すると共に窪み同士の合体によって、その位置は変動してしまう。そこで、当社は、窪みの位置の固定化に対して、窒化ガリウム結晶においてC軸が 180° 反転した結晶方位を有する極性反転した領域を形成させ、この極性反転領域の結晶成長速度が遅いことを利用して、窪み位置の固定に利用することを試みた。その状況を図9に示した。即ち、下地異種基板上の所定の場所に、ある材質のパターン層を形成し、その上に

GaNを結晶成長した場合、そのパターン層の上部だけに極性反転領域が形成されることを見出した。この領域をコアと呼ぶ。その結果、結晶成長速度の遅いコアに引っ張られる形でファセット面が形成され、窪み位置の固定が可能であることを見出した。さらには、窪みの位置が固定され、それによりファセット面の形状が安定的に維持されて結晶成長が行われる事により、窪みの中央付近の転位欠陥密度を一層低減する事ができることを見出した。

このように、DEEPに改善を加え、所定の位置にコアを形成して成長することにより窪みの位置を固定し、かつ、窪みのファセット面を安定に維持して成長することで一層、転位密度を低減するプロセスを、Advanced-DEEP (A-DEEP) と命名した⁽⁹⁾。

1) A-DEEPの具体例 (ドット型コア)

前述のAdvanced-DEEPの具体例について述べる。まず、最初に下地異種基板上にパターン層を、ドット形状として6回対称に配置した。ドット間隔は400 μm として、その上にHVPEにて、窒化ガリウム結晶層を厚く成長した。その結果、ちょうどドット状のパターン配置に対応して規則正しく逆12角錐状の窪みが配列した。さらに、これらの窪みの中心の位置は、ドット状パターンの位置と対応していた。対応の状況は図9、図10に示した通りである。これらの結晶を平坦化加工した後、蛍光顕微鏡で表面を観察した結果を図11に示した。これらのコントラストは、結晶成長の履歴を示しており、直径400 μm 程度の窪みが規則正しく並んで成長したことが示されている。こうして、窪みの位置の制御、規則化が実現出来た。また、蛍光顕微鏡像では、ピットの中央が明るいコントラストで観察されるが、この領域は、極性反転しており、前述のコアとなっていることが確認された。

さらにカソードルミネッセンス (CL) 観察により転位密度を測定した。窪み中心の周辺の転位密度も低減しており、中心のコアの近傍で 10^5cm^{-2} 以下に低減している所もあった。DEEPに対して転位密度においても改善が認められた。以上のように、ドット型コアの形成により窪みの位置が固定され、さらなる転位低減がなされたことが確認された⁽⁹⁾。

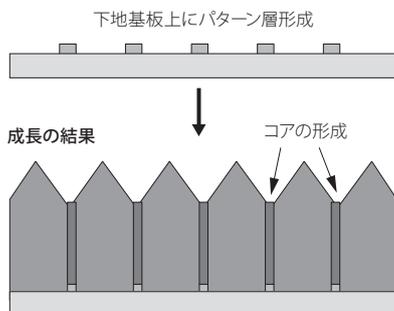


図9 Advanced-DEEPの原理

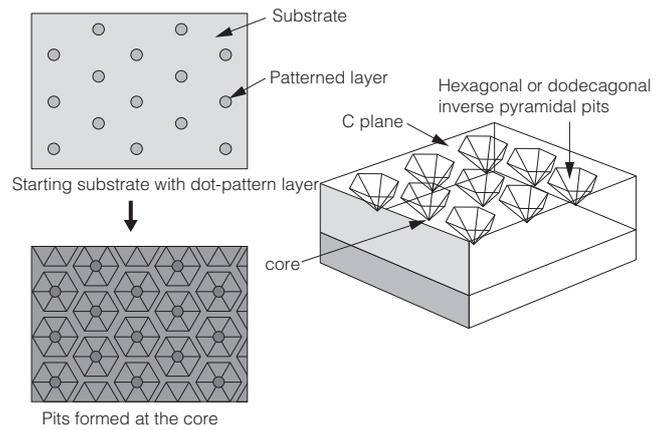


図10 ドット型コアによる成長

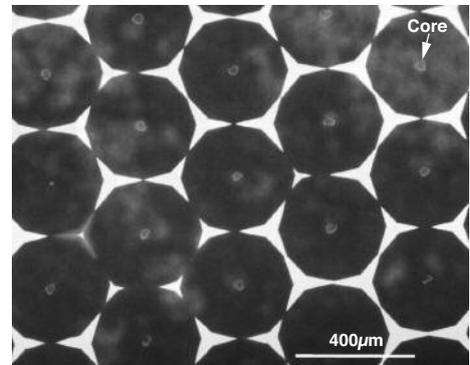


図11 A-DEEP (ドット型コア) 蛍光顕微鏡像

2) A-DEEPの具体例 (ストライプ型コア)

当社では、同様にしてドット型以外のコア形状も検討を行った。レーザへの応用を考えるとレーザ素子の細長いキャビティを考慮した構造が好ましい。そこで下地異種基板上に形成するパターン層をストライプ状の形状とした。ストライプ状パターン間隔を400 μm としストライプの方向をGaNの $\langle 1-100 \rangle$ とした。HVPEによりこのパターン層を有した下地異種基板上に窒化ガリウムを厚く成長した結果、図12に示したような形状となった。窪みの形状は逆錐形状ではなく、V字谷形状となった。即ち $\{11-22\}$ 面からなるファセット面で挟まれたV字谷が400 μm の間隔で規則正しく並んだ構造となった。このV字谷の中心にある底が、ストライプパターン層の位置に相当している。この結晶の平坦化加工後の蛍光顕微鏡写真を図13に示した。前述のドット型とは異なり、長く伸びた成長履歴が見て取れる。また、400 μm の間隔で見られるやや明るいコントラストの領域は、ドット型と同じく極性が反転しており、コアであることを確認した。このようにコアの形状によって、全く異なる窪みの形状とファセット

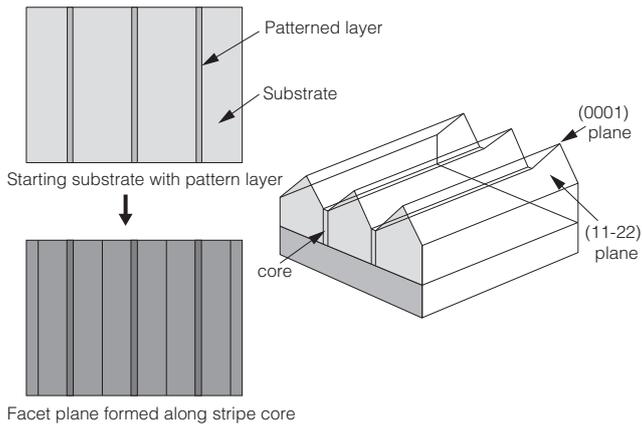


図12 ストライプ型コアによる成長

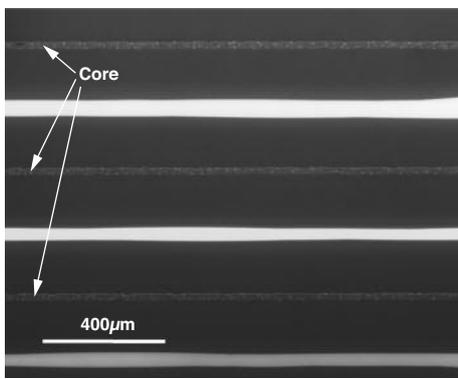


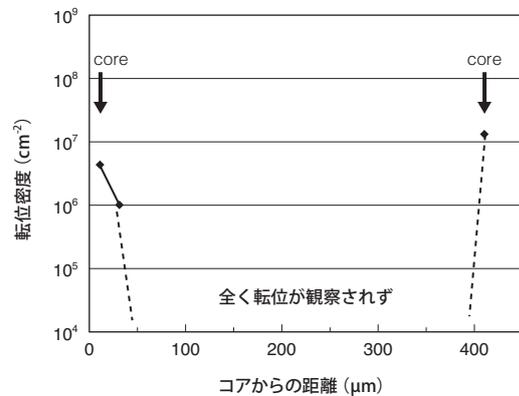
図13 A-DEEP (ストライプ型コア) 蛍光顕微鏡像

面が形成されることがわかった。また、ストライプ型においてもドット型と同様に、コアの形成により、その位置に窪みの中心（あるいは底）を固定することができることが示された⁽⁹⁾。

ドット型と同様にCL観察により転位密度を測定した。図14 (a) に観察したサンプルのCL像を示した。このCL像において、両端に存在するやや明るく見える領域がコアであり、この両側のコアの間の転位密度分布を測定し、その結果を図14 (b) に示した。コアの近傍においても転位密度が激減しており、このコアの間の50μm×360μmの測定領域において、転位は全く観察されなかった。これよりこの領域においては、転位密度は、 10^3cm^{-2} 台にまで低減していると考えられる。このストライプ型コアを有した結晶において、一層の転位密度の低減がなされる事が示された⁽⁹⁾。この欠陥密度は、当初目標としていた、 10^5cm^{-2} 以下を十分に満たす結果であった。さらに写真2に示したように2インチ径基板も実現できた。



(a) GaN結晶のストライプ型コア間のカソードルミネッセンス像



(b) 転位密度分布

図14 A-DEEP (ストライプ型コア) による結晶中の転位欠陥密度

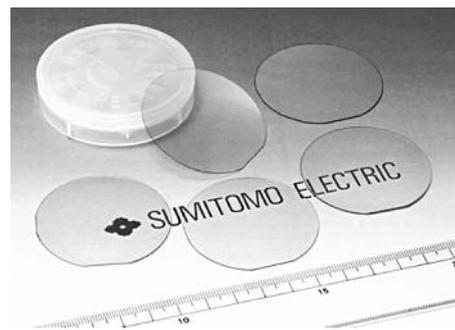


写真2 A-DEEPによる窒化ガリウム基板

7. レーザ用基板への応用

以上述べたようにA-DEEPによって、窪みの位置が安定に固定され、予め決められた場所に、レーザ素子の要求を満たす結晶欠陥密度の低い領域が形成できるようになった。これにより、例えば、異種基板上のストライプ型パターン層の設計で、低欠陥領域のサイズを400μm程度として、レーザ素子と同程度のサイズするに事により、レーザ素子1チップ内の大部分の領域を低欠陥化することが可能になった。基板とレーザチップの具体的な位置関係を図15に図示した。こうして、初めてレーザ素子の欠陥密度を安定して従来の10,000分の1にあたる 10^5cm^{-2} 以下に低減することができた。チップサイズほぼ全面の低欠陥化により結晶の劈開性も良好であった。特にストライプ型コア

に垂直に劈開を行った場合、非常に良好な劈開面が得られた。これにより、初めて出力・寿命において優れた特性を有したレーザ素子が製造できるようになった。既に報告された論文からレーザの寿命と転位密度との関係を引用して図16にグラフとして纏めた。図16に見られるように当社のA-DEEPによる基板を用いて既に10万時間以上の寿命を有するレーザが報告されている^{(10)~(12)}。当社のGa₂N基板は、青紫色レーザ素子の製造におけるデファクトスタンダードとして、位置付けられるに至った。

本論文において総説したGa₂N基板のプロセスは、初期の研究開発段階のものであったが、製造プロセスはその後大きく進化を遂げた。それらは当社で量産プロセスとして確立され、既に2003年より量産に入っている(写真3)。

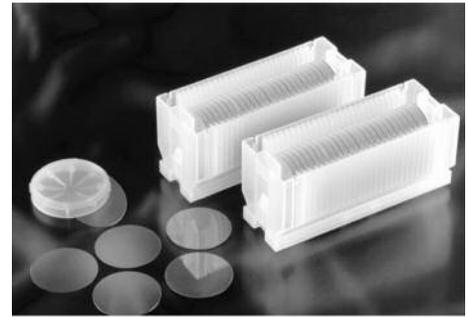


写真3 窒化ガリウム基板の量産

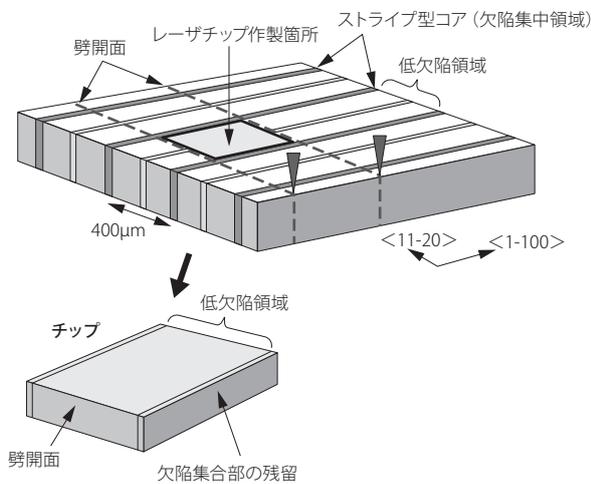


図15 A-DEEPによる基板とレーザチップ

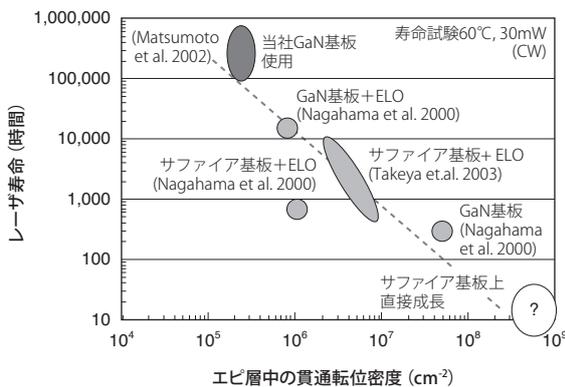


図16 レーザ寿命と転位密度(欠陥密度)の関係

8. 結 言

窒化ガリウム基板の開発についてその初期の研究開発段階の結果を中心に述べてきた。窒化ガリウムは、III-V族半導体とは言いながら、それまでのGaAs、InPとは全く異なる材料であり、ほとんど従来の常識が通用しなかった。第一、バルクの基板が存在しなかったし、異種基板上のGa₂Nエピタキシャル層には、多量の結晶欠陥が含まれ、しかしそれでも高輝度の青色LEDが実現されていた。そういう中で窒化ガリウム基板の開発を進めてきた訳であるが、新材料で、かつここまで異質であると、常識に捕らわれないでと言うよりむしろ常識を排除し、自由な発想で進めて行くしかなかった。まだ正体のよくわからない材料に対し、とにかく、目の前の現象をありのままに捉え、事実をベースにして、そこから自由に発想して実際に試みる。そして、その結果として、それまでになかった物や技術を作り出す、ということに繋がったと考える。開発に係わった諸氏は一生懸命に取り組んだが、後で振り返ると、まさに、材料開発の醍醐味を味わったということになる。まだまだ、材料開発においても、雪の中に足跡が残されていない領域もあったのだと思う。

また、研究開発の成果は、自社の得意とするところに繋げて行くことが大事だと思われる。この研究開発も1970年代から当社が保有していた塩化物系の気相エピタキシャル成長(クロライドVPE)の独自の設備技術に結びつけることができた。クロライドVPEは過去のもので既に主流ではなくなっているが、この設備技術を横展開する事で、短時間で量産技術まで持って行くことができた。世の中の開発スピードがますます加速される中、自社の優位性を生かすことは、今後重要になっていくと思われる。正に温故知新である。

この興味深い材料である窒化物系半導体の今後の発展を願ってやまない。

参 考 文 献

- (1) 「住友電工百年史」(1999)
- (2) K. Motoki, T. Okahisa, N. Matsumoto, M. Matsushima, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, T. Hirano, M. Nakayama, S. Nakahata, M. Ueno, D. Hara, Y. Kumagai, A. Koukitu and H. Seki: "Preparation of Large Freestanding GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy Using GaAs as a Starting Substrate", Japanese Journal of Applied Physics 40, L140-143 (2001)
- (3) K. Motoki T. Okahisa, S. Nakahata, N. Matsumoto, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, M. Ueno, Y. Kumagai, A. Koukitu, H. Seki: "Preparation of Large GaN Substrates", Materials Science and Engineering B, B93, 123-130 (2002)
- (4) K. Motoki, T. Okahisa, S. Nakahata, N. Matsumoto, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, M. Ueno, Y. Kumagai, A. Koukitu, H. Seki: "Growth and Characterization of Freestanding GaN Substrates", Journal of Crystal Growth 237-239, 912-921 (2002)
- (5) 中畑成二、岡久拓司、松本直樹、元木健作、上松康二、上野昌紀、笠井仁、木村浩也、竹本菊郎、「大口径 GaN 単結晶基板の開発」SEI テクニカルレビュー、第161号76-79 (2002)
- (6) K. Motoki, T. Okahisa, S. Nakahata, K. Uematsu, H. Kasai, N. Matsumoto, Y. Kumagai, A. Koukitu and H. Seki: "Preparation of 2-inch GaN substrates", Proc. 21st century COE Joint Workshop on Bulk Nitride, IPAP Conf. Series 4, 32-37 (2003)
- (7) 元木健作、「Hydride Vapor Phase Epitay (HVPE) によるバルク結晶」、白色LED照明システム技術の応用と将来展望 (シーエムシー出版) (2003)
- (8) 元木健作、「窒化ガリウム基板結晶」、日本電子材料技術協会会報 Vol.37、Oct. p2-6 (2006)
- (9) Kensaku Motoki, Takuji Okahisa, Ryu Hirota, Seiji Nakahata, Koji Uematsu and Naoki Matsumoto: "Dislocation reduction in GaN crystal by advanced-DEEP", Journal of Crystal Growth 305, 377-383 (2007)
- (10) 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; High-Power and Long-Lifetime InGaN Multi-Quantum-Well Laser Diodes Grown on Low-Dislocation-Density GaN Substrates, Jpn. J. Appl. Phys. 39, L647 (2000)
- (11) Motonobu Takeya, Takashi Mizuno, Tomomi Sasaki, Shinro Ikeda, Tsuyoshi Fujimoto, Yoshio Ohfuji, Kenji Oikawa, Yoshifumi Yabuki, Shiro Uchida, Masao Ikeda; Degradation in AlGaInN lasers; physica status solidi (c) Volume 0, Issue 7, Pages: 2292-2295 (2003)
- (12) O. Matsumoto, S. Goto, T. Sakai, Y. Yabuki, T. Tojyo, S. Tomiya, K. Naganuma, T. Asatsuma, K. Tamamura, S. Uchida, and M. Ikeda: "Extremely Long Lifetime Blue-violet Laser Diode Grown Homo epitaxially on GaN Substrates", Extended Abstracts of the 2002 International Conference on Solid State Devices and Materials, Nagoya, pp 832-833 (2002)

執 筆 者

元木 健作 : シニアスペシャリスト
半導体技術研究所 コア技術研究部
グループ長 博士 (工学)
窒化物半導体関連の開発に従事

