

有機金属気相成長法による GaN 系化合物半導体成長に対する NH₃ ガス中の水分の影響

— On-Site 不純物分析技術の確立と NH₃ ガス精製装置の有効性 —

Effects of Moisture Impurities in NH₃ Gas on Nitride-Semiconductor Films Grown by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy

- Establishment of On-Site Analysis Technology and Usefulness of NH₃ Gas Purification System -

小林 芳彦***	万行 大貴***	小野 宏之*	池田 拓也*
KOBAYASHI Yoshihiko	MANGYO Hirota	ONO Hiroyuki	IKEDA Takuya
池 永 和 正***	松 本 功***	杉 原 健 一**	渋谷 和 信***
IKENAGA Kazutada	MATSUMOTO Koh	SUGIHARA Kenichi	SHIBUYA Kazunobu

当社は窒化物半導体分野に関連する技術として、有機金属気相成長 (MOVPE) 技術、NH₃ ガス精製技術、原料中の微量不純物分析技術等の技術開発を行ってきた。本報では、原料 NH₃ ガスに含まれる水分に限らず供給配管中に残存する水分も MOVPE 成長による GaN 系化合物半導体の成長膜に大きな影響を与えることを明らかにした。

供給配管の途中にキャビティリングダウン式 (CRDS) レーザー水分分析計のサンプリングポートを設置し、定量下限値 10 ppb において On-Site で測定可能な分析技術を確立した。LED 構造において、NH₃ ガス中の水分は InGa_xN_{1-x} 量子井戸発光層に酸素として取り込まれ易く、水分濃度の上昇に伴い発光強度が低下する結果が得られた。

NH₃ ガス精製装置の性能評価においては、あらかじめ 2.5 ppm の水分添加を行った原料 NH₃ ガスを精製装置に流通して、出口側の水分濃度の測定値が 10 ppb 以下となる除去能力を有していることを確認した。また、高純度 NH₃ ガス (水分濃度 10 ppb 以下) で成膜した LED の発光強度と比較して同等レベルの輝度が得られた。これらにより、NH₃ ガス精製装置の使用によって装置入口側での水分濃度変化に関わらず、常に安定した純度の NH₃ ガスの供給が可能であることが示された。

Taiyo Nippon Sanso has been developing nitride-semiconductor related technologies, such as, Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE), purification technology of NH₃ gas and analysis techniques for trace impurities in NH₃ gas. In this report, we have shown that trace moisture in piping process affected the property of nitride semiconductor films grown by MOVPE as well as moisture contained in NH₃ gas cylinder.

We established On-Site analysis technique of trace moisture in NH₃ gas with detection limit of 10ppb using cavity ringdown laser analyzer, which was equipped upstream of the reactor. As a result, we found that oxygen from moisture was selectively incorporated in InGa_xN_{1-x} well layer of multi quantum well layers of LED structure.

As H₂O concentration in NH₃ gas increases, electroluminescence intensity decreased. Prior to this experiment, we have tested NH₃ gas purifier and confirmed that 2.5ppm H₂O in input NH₃ gas was removed to less than 10ppb. And also, electroluminescence intensity of the LED sample using the purifier was on the same order of strength of those using high purity NH₃ gas (H₂O<10ppb). As a result, we have shown that stable quality of NH₃ gas can be supplied by using the purifier with regardless to the variation of moisture concentration in in-put NH₃ gas source.

* 開発・エンジニアリング本部つくば研究所分析技術センター

** 電子機材事業本部技術統括部機器技術部

*** 電子機材事業本部事業戦略推進部

1. はじめに

化合物半導体技術は、半導体レーザー、LED (Light Emitting Diode)、高速電子デバイス等様々な製品に応用されている。当社はガスサプライヤーとしてだけでなく、化合物半導体製造装置 (MOVPE)¹⁾ やアンモニア (NH₃) ガス精製装置²⁾ を販売しており、本分野において総合的な技術開発を推進している。

今後更なる LED の高輝度化やデバイス性能向上のアプローチとしては、原料中の不純物除去が挙げられることから、当社の保有する有機金属気相成長 (MOVPE) 技術、微量不純物分析技術、NH₃ ガス精製技術を総合して、NH₃ ガス中の水分が GaN 系化合物半導体成長に与える影響について実験を行った。

2. 評価概要

Fig.1 に本実験の評価フロー図を示した。シリンダーキャビネットに高純度 (99.999%) NH₃ ガス (当社製) を収納し、気相採取にて MOVPE 装置 SR-6000 (当社製) に供給した。なお、SR-6000 は評価用に製作されたものであり販売している装置とは性能が異なる仕様である。

シリンダーキャビネットと MOVPE 装置間には、最大使用流量 6m³/h の NH₃ ガス精製装置 SPMP-1000-00060X (当社製) を設置した。バルブマニホールドボックス (VMB) 内には N₂ ガスをバランスガスとした水分標準ガスを収納し、MOVPE 装置に導入する NH₃ ガスを目的の水分濃度に調製可能なラインを設けた。また、VMB と SR-6000 リアクター間の配管には分析ポートを設け、導入される NH₃ ガス中の水分濃度を測定・管理する目的で、微量水分分析計を設置した。

本分析計により、SR-6000 のリアクターに導入される直前の水分濃度の常時モニタリングを可能とした。さらに、NH₃ ガス精製装置出入口の水分濃度についても同様の分析を実施することを可能とした。Table 1

には、成膜評価の概要を示した。種々の NH₃ ガス供給条件にて成膜評価を実施し、ホール効果測定、フォトルミネッセンス (PL) 測定、エレクトロルミネッセンス (EL) 測定、二次イオン質量分析 (SIMS) による不純物濃度比較を行った。

Table 1 Experimental outline.

Equipment	SR-6000 (TNSC's experimental tool)
Sample Layer	ud-GaN, AlGaN, LED structure, p-GaN (Bulk layer), p-GaN/p-AlGaN multilayer structure
Supply condition of NH ₃	a. Back Ground (99.999%, H ₂ O < 10ppb) b. Add to H ₂ O (VMB) & pass through NH ₃ purifier c. Pass through NH ₃ purifier (without addition H ₂ O) d. Add to H ₂ O (VMB)

本報では On-Site 分析技術の確立及び必要性、種々の NH₃ ガス供給条件での成膜評価結果、それらの結果を踏まえた NH₃ ガス精製装置の有効性について述べる。

3. On-Site 分析方法について

当社としては過去に、NH₃ ガス中の高感度水分分析法としてフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いた方法³⁾ を開発した。ただし、この方法では 1 点の測定時間が数分程度であり、定量値での安定には 30 分以上を必要とする。GaN 半導体成膜工程での On-Site 分析においては、各工程の変化に対応した応答時間の速さが必要であった。このため、本実験では NH₃ ガス中の微量水分分析装置として Cavity Ring-Down Spectroscopy 方式 (CRDS) の Tiger Optics 社製 MTO-LP を使用し、Fig.1 の VMB とリアクター間の配管に設けたサンプリングポートから、供給中における NH₃ ガスの水分濃度を測定した。分析装置には NH₃ ガスを流量 1 L/min, Cell 内圧力 6 × 10³ Pa の条件にて導入した。

はじめに On-Site における水分濃度変化の応答性や定量性を検証する目的で、気相中の水分濃度が 10 ppb 以下である高純度 NH₃ ガスに、VMB 内に設置した水分標準ガスを添加し、規定の水分濃度となるように調製した。Fig.2 に水分濃度の応答性について評価を行った結果を示した。測定条件は、添加する水分濃度を 100 ~ 1000 ppb の範囲内で変化させた。水分濃度 1000 ppb の急激な濃度変化においても、設定値の 95% に到達する時間は 10 分以内であり、定量測定に必要な安定時間は 30 分以内であった。また、繰り

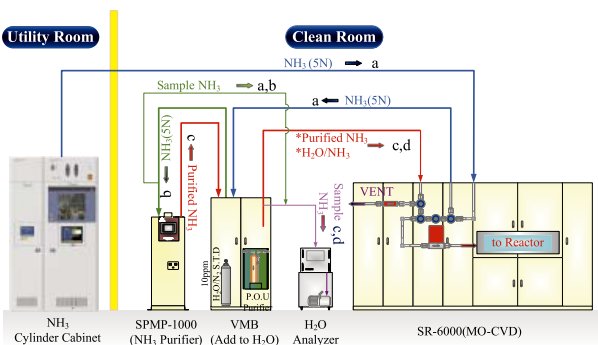


Fig. 1 Experimental schematic diagram of film growth.

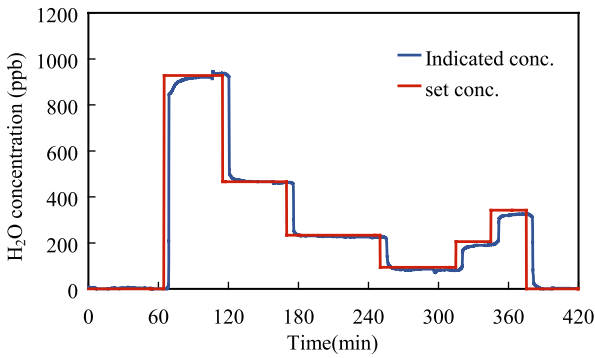


Fig. 2 Response of H₂O concentration in NH₃ gas.

返し再現性についても良好な結果が得られた。

Fig.3では本実験ラインにおける NH₃ ガス中の水分濃度の定量性の評価結果を示した。この結果、水分濃度 10 ~ 3000 ppb の範囲での検量線においては、良好な直線性が得られた。

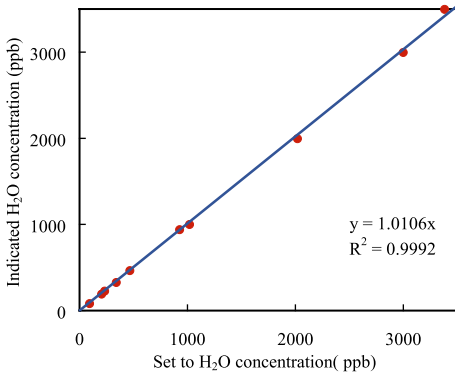


Fig. 3 Calibration curve at H₂O in NH₃.

これらの結果から、微量水分分析装置である CRDS の定量下限値は 10 ppb 以下であり、応答時間は 30 分以内であることから、MOVPE 装置近傍での On-Site 分析装置として十分適用が可能であることを確認した。

4. NH₃ ガス供給配管中の水分濃度

NH₃ と水分は分子間の相互作用が非常に強く、特異な性質を有する。その一つとして、NH₃ 中の水分の濃縮現象がある³⁾。一般的に使用されている NH₃ 容器において NH₃ は容器内では液化しており、気相の NH₃ ガスを取り出して容器残量が少なくなると、水分濃度が上昇する傾向がある。

また、気相採取の場合には、NH₃ の蒸発潜熱により容器内の液相の温度が低下し、容器中の水分の液相 / 気相の存在比は変化する。

これらは、周囲温度やガス取り出し流量等の影響を受けるため、NH₃ 供給源としての容器内管理だけでは、

ガス中の水分濃度を把握することは不可能である。一方、ガス供給配管中においても、以下のような現象が認められた。

一般的に高純度 NH₃ ガスは、NH₃ 容器の交換後、管路内を高純度 N₂ ガス等の不活性ガスで十分なパージを行った後に供給を開始する。この一連の作業を想定したときの系内の水分濃度変化を調べると次の通りである。

Fig.4には、高純度 N₂ ガスから NH₃ ガスに供給を切り替えた際の水分濃度変化を示した。ここでは高純度 N₂ ガス (水分濃度 < 5 ppb) を流通し、その水分濃度を CRDS により測定して 5 ppb 以下であることを確認後、NH₃ ガスに切り替えた。NH₃ ガス中の水分濃度は急激に増加し、その後 NH₃ ガスの連続パージにより、水分濃度は徐々に減少する結果となった。

続いて前述の操作とは逆に、NH₃ ガスから高純度 N₂ ガスへと切り替えた場合には、急激な水分濃度変化は見られなかった。再び高純度 N₂ ガスによる連続パージ後、NH₃ ガスへと切り替えた時には、同様に急激な水分濃度の上昇が認められた。

このように供給する高純度な NH₃ ガス中の水分濃度を管理するためには、容器内の状態や供給量、配管パージ方法等多くの要因があり、On-Site 分析は供給ガスの管理において非常に重要である。

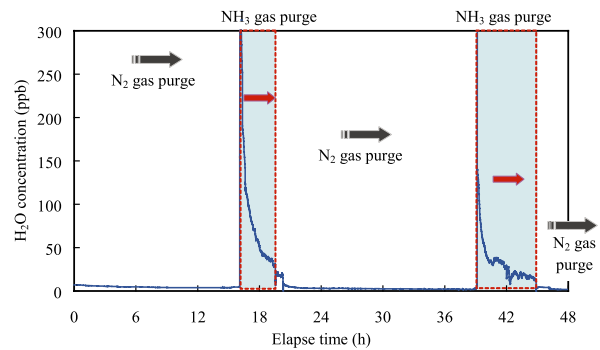


Fig. 4 Fluctuation of H₂O concentration when changing purge gases (N₂ ⇌ NH₃).

5. 成膜評価結果

5.1 評価膜について

Table 1 に示す通り、種々の膜種について評価を実施したが、本報では LED 構造における NH₃ ガス中水分の影響調査結果について詳細を述べる。なお、評価に当たって前述の CRDS を用いて MOVPE 装置直近の NH₃ ガス中の水分濃度を常時モニタリングした。

Fig.5には、本評価に用いた LED 構造を示した。LED 構造における評価条件として、低温バッファ

層 (LTBL), 及び n-GaN 層を成長する際には水分の添加を行わず, 常に水分濃度が 10 ppb 以下である NH₃ ガスを供給した。水分添加は多重量子井戸 (MQW) 層より所定の水分濃度 (12.5 ~ 2500 ppb) に調整し, p-GaN 層の成長が終了するまで水分添加を継続した。

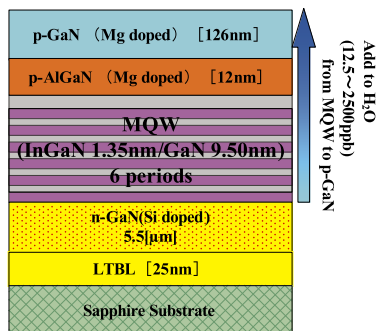


Fig. 5 Structure of LED.

5.2 成膜への水分の影響

Fig.6 に供給した NH₃ ガス中の水分濃度と波長 450 nm, 電流値 20 mA における EL 発光強度の関係を示した。

図中において, X 軸は NH₃ ガス中の水分濃度, Y 軸は EL 発光強度の相対値を表している。青印は Table 1 の a → d を経由して NH₃ ガスに所定の水分濃度を添加して実施した成膜結果を, 赤印は a → b 経由で水分添加をした NH₃ ガスを NH₃ 精製装置に流通し, VMB 経由での成膜結果を示した。ここでは, 発光強度を相対比較するために, a からの高純度 NH₃ を用いて行った成膜結果を基準 (バックグラウンドサンプル) とした。なお, 本サンプル成長中の水分濃度は 10 ppb 以下であった。

この結果から, NH₃ ガス中の水分濃度が高いほど EL 発光強度は小さくなる傾向が認められた。また, 100 ppb の水分が NH₃ ガス中に含まれていると発光強度は 30% 程度低下した。

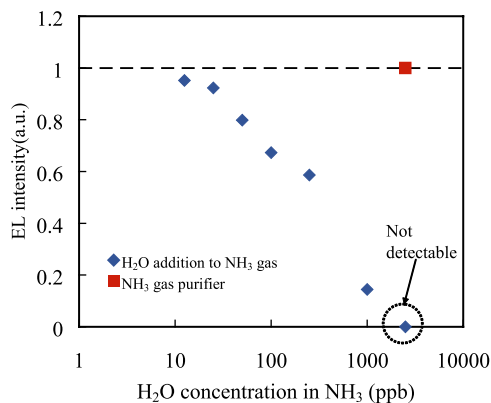


Fig. 6 Relationship between H₂O concentration in NH₃ gas and intensity of electroluminescence.

一方, NH₃ ガス中の水分を 2500 ppb に調整し, NH₃ ガス精製装置に流通させて成膜評価を行った結果, バックグラウンドサンプルと同等レベルの発光強度が得られた。このことから供給する NH₃ ガス中に水分が存在していても, 最終的に NH₃ ガス精製装置を使用することにより, 必要な LED の発光強度を得るための, 水分除去効果が十分に得られることを確認した。

5.3 膜の分析結果

Fig.7 に各水分濃度での NH₃ ガスにより成膜したサンプルを SIMS による分析を行い, 膜中の酸素濃度を比較した結果を示した。図中, 左側の第一 Y 軸には膜中の酸素濃度, 右側の第二 Y 軸には膜中の In, 及び Al 濃度 (半定量マーカー) を示している。MQW 層において, 添加水分濃度が高くなるほど膜中の酸素濃度が増加する傾向が見られた。さらに, 膜中の酸素濃度は MQW の井戸層に同期している傾向が見られた。

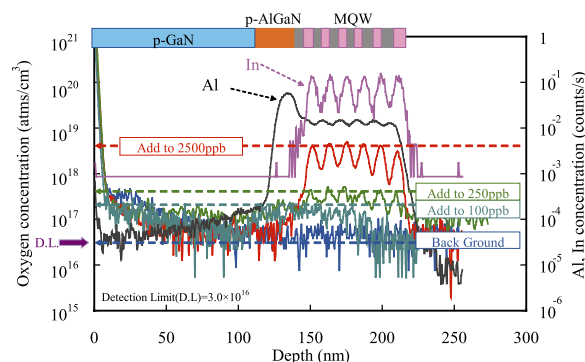


Fig. 7 SIMS depth profile in oxygen of LED by various NH₃ gas condition.

水素濃度に関しても, Fig.7 と同様に SIMS 分析結果を比較したが, 各サンプルに大きな濃度の差異は見られなかった。この結果から NH₃ ガス中の水分は MQW の井戸層に酸素原子として, より取り込まれやすいことが判明した。

p-GaN 層及び p-AlGaIn 層においては, 添加水分濃度の多少に関わらず, 膜中の酸素濃度には顕著な差異は見られなかった。その他 C, Si についても水分添加の大小に関わらず全ての層で顕著な差異は見られなかった。

Fig.7 にて得られた MQW 層の酸素濃度の違いに着目し, Fig.8 では NH₃ ガス中の水分濃度と MQW 層の 6 周期目の井戸層での最大酸素濃度 (ピークトップ位置) との関係を示した。NH₃ ガス中の水分濃度と膜中に取り込まれる酸素濃度は, ほぼ直線関係があることが分かる。このことから, NH₃ ガス中の水分は膜中に n 型不純物の酸素として取り込まれ, その結果 EL 発

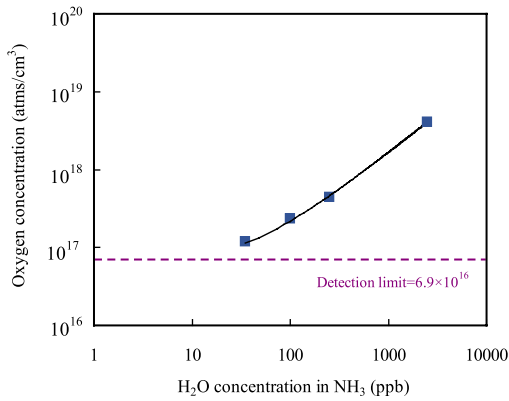


Fig. 8 Relationship between H₂O concentration in NH₃ gas and oxygen concentration in MQW layers.

光強度が小さくなったものとする。

その他、各種膜の影響実験結果については、Table2 に実験条件とその結果を記した。

6. NH₃ ガスの水分管理方法

6.1 精製装置の水分除去効果

本実験においては、Fig.1 に示すように 47 L の高純度 NH₃ 容器を、2 本立てのシリンダーキャビネットに収納して気相採取した。Fig.9 に NH₃ 容器中の残量比と気相中の水分濃度について一例を示した。

図中において、赤線は NH₃ ガス精製装置をバイパスさせた際の水分濃度を、青線は NH₃ ガス精製装置に導入した際の精製装置出口側の水分濃度を示している。前述のように容器内の残量減少に伴って、水分濃度が上昇する傾向が見られた。容器内の NH₃ 残量が約 14 % の時に 50 ppb 以上の水分が検出された。これは、Fig.6 から推定すると EL 相対強度がバックグラウンドに比べ 20% 程度低下すると考えられる。この NH₃ ガスを精製装置に導入した際、Fig.9 に示すとおり、精製装置出口水分濃度は常に 10 ppb 以下であ

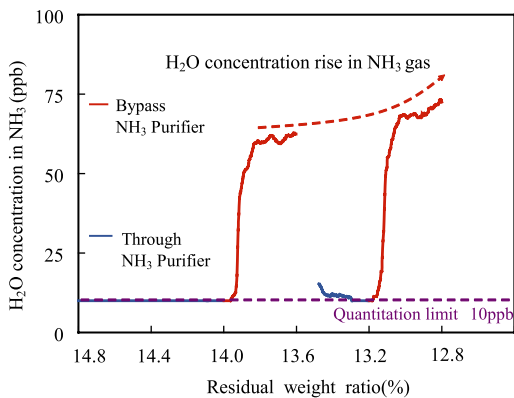


Fig. 9 Relationship between residual weight ratio and H₂O concentration in NH₃ gas.

Table 2 Results in other kind of GaN films.

Sample Layer	Experiment result outline
ud-GaN (4.4 μm)	[Comparison conditions] Add to 3000 ppb H ₂ O in NH ₃ (a) Add to H ₂ O in the initial stage of growth (b) Add to H ₂ O in the half of finish of growth (2.2 μm)
	[Result] (SIMS analysis (O, C, Si, H)) No difference between (a) and (b) . (Carrier concentration) The carrier conc. of (a) is higher than that of (b) . (Sheet resistance) Sheet resistance of (a) is lower than that of (b) . *H ₂ O is supposed to influence on the process of the initial stage of growth. (Three-dimensional growth)
	[Comparison conditions] Add to H ₂ O 3300 ppb in NH ₃ (a) Bypass NH ₃ gas purifier (b) Pass through NH ₃ gas purifier
	[Result] (a) H ₂ O is taken in as oxygen at the boundary layer. (b) Not influenced. *H ₂ O inclusion is extremely inefficient.
p-GaN (0.8 μm) /ud-GaN (3.0 μm)	[Comparison conditions] Add to H ₂ O in p-GaN layer (a) H ₂ O 100 ppb in NH ₃ (b) H ₂ O 1000 ppb in NH ₃
	[Result] (Carrier conc., Sheet resistance, Mobility, SIMS analysis (O,C,Si,H)) There is no difference between (a) and (b) .
p-GaN /p-AlGaIn /ud-GaN (3-layer structure)	[Comparison conditions] Film of 3-cycles of 3-layer structure 1 cycle : Not add to H ₂ O 2 cycle : Add to H ₂ O 100 ppb in NH ₃ 3 cycle : Add to H ₂ O 1000 ppb in NH ₃
	[Result] (SIMS analysis (O,C,Si,H)) There is no difference between (a) and (b) .

り、NH₃ ガス精製装置を設置することで安定した純度の NH₃ ガスを MOVPE 装置に供給することができる。

6.2 NH₃ ガス中の水分分析方法

本実験に用いた On-Site 分析方法は、3 章で示した通り、十分な応答性と検出感度を有するものであるが、成膜との関係から、その適正を成膜評価における SIMS 分析の膜中の酸素濃度結果と比較した。一例として NH₃ ガスに水分を添加して 2500 ppb に調製し、NH₃ ガス精製装置を流通した場合とバイパスさせた場合とで成膜評価を実施し、SIMS 分析にて酸素濃度の

比較を行った。Fig.10に膜中の酸素濃度を測定した結果を示した。図中において、赤線はNH₃ガス中の水分濃度を2500ppbに調製したガスで成膜したサンプルを、青色はこのNH₃ガスを精製装置に導入して成膜したサンプル中の酸素濃度を示した。

この分析結果から、MQW層において精製装置に導入した流通ガスを用いた場合、急激な酸素濃度の上昇は見られず、酸素濃度は検出下限値(1×10¹⁶atm/cm³)と同等レベルであった。一方、この時に使用したガス中の水分は10ppb以下であり、SIMS分析の結果からも今回のOn-Site分析方法が妥当であることが証明された。

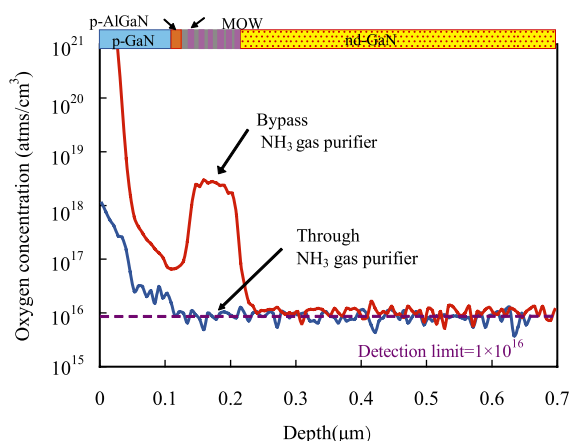


Fig. 10 Comparison of oxygen concentration in LED structure between NH₃ gas purifier and bypass NH₃ gas purifier.

7. まとめ

GaN系化合物半導体に多く使用されているNH₃ガスについて、供給に際しての管理方法を確立するため、主に不純物としての水分に関し、精製、分析技術の有効性を実際の膜成長との関係を含めて実験を行った。

その結果、On-Site分析技術の確立として、CRDS

方式の微量水分分析計を配管中に設置し、MOVPE装置に流通する直前のNH₃ガス中水分濃度を定量下限10ppb、応答時間30分以内で常時測定することが可能となった。これにより、N₂ガス等の不活性ガスパージから、NH₃ガスに切り替る際、NH₃ガスの特性である水分との親和性により水分濃度が一時的に増加することが判明し、NH₃原料の不純物管理と共に供給配管中の水分管理が非常に重要であることが明らかとなった。

NH₃ガス中の水分によるGaIn成膜に対する影響調査については、LED構造を成膜した際に、その影響が顕著に現れた。NH₃ガス中の水分濃度とEL発光強度には密接な相関関係が示され、100ppbレベルの水分ではバックグラウンドと比較して30%程度の輝度低下が見られた。水分はMQWの井戸層に酸素として顕著に取り込まれ、NH₃ガス中の水分濃度と膜中に取り込まれる酸素濃度には比例関係が認められた。

NH₃ガス精製装置においては、配管中での不活性ガスパージからNH₃ガスに切り替る際に生じる水分濃度上昇や、気相採取時の容器内のNH₃ガス残量低下に伴う水分濃度上昇に対しても、常に安定した純度でMOVPE装置に供給可能であることが確認された。これら一連の実験により、NH₃ガス中の不純物である水分はLED構造に大きな影響を与え、On-Site分析技術や精製技術を用いることで製品の歩留り向上に大きく寄与するものと考えられる。

参考文献

- 1) 徳永裕樹, 福田靖, 生方映徳, 阿久津仲男, 稲石美明, 小関修一, 山口晃, 植松邦全, 大陽日酸技報. (25), 1-6 (2006).
- 2) 小林芳彦, 富田修康, 青村洋子, 杉原健一, 大陽日酸技報. (25), 32-33 (2006).
- 3) 伊崎隆一郎, 柏木一浩, 日本酸素技報. (18), 28-29 (1999).