

技術報告

THVPE 法による高純度 GaN 結晶の高速成長

Growth of Highly Crystalline GaN at High Growth Rate by Trihalide Vapor-Phase Epitaxy

山口 晃* 松本 功** 村上 尚*** 瀨瀬 明伯***
 YAMAGUCHI Akira MATSUMOTO Koh MURAKAMI Hisashi KOUKITU Akinori

GaN 基板製造のコスト低減を目指して、THVPE (tri-halide vapor phase epitaxy) 法を用いた 1400°C に達する高温成長を検討し、種結晶基板と同等な X 線ピーク半値幅を有する高結晶性と 300 μ m/h という高速成長とを両立した。1300°C で成長したサンプルのカソードルミネッセンス測定においては、転位と関連付けられる暗点密度は種結晶基板と同等であった。2 インチサンプルの常温フォトルミネッセンス測定においては、カーボン不純物と点欠陥に関係づけられるイエローピークがほとんど観測されなかった。SIMS 分析では酸素、シリコン、カーボン、塩素不純物が低く抑えられていることを確認した。加えて、高温成長により基板周辺やリアクター壁への多結晶副生成物の生成が抑えられるため、基板製造時の収率上昇および、装置メンテナンスタイムの減少による、生産性の向上が期待できるアドバンテージポイントを確認した。

In the attempt of reducing cost of manufacturing GaN substrate, tri-halide vapor phase epitaxy (THVPE) is investigated to explore the effect of high-temperature growth up to 1400°C. High growth rate and high crystal quality are achieved simultaneously using THVPE. High quality GaN with a comparable XRC FWHM as that of a seed substrate was obtained at the growth rate of more than 300 μ m/h. Dark spot density (DSD) by cathode luminescence measurement decreases to seed substrate level at growth temperatures above 1300 °C. There is hardly any yellow peak in the PL spectra of 2-inch-diameter sample, indicating very small amounts of carbon impurities in the crystal. SIMS measurement revealed oxygen, silicon, carbon and chlorine impurities were at low level. In addition to high purity materials growth, parasitic polycrystal growth around the wafer and the reactor wall is eliminated, which can improve productivity of the THVPE thanks to very little down time of the reactor.

1. はじめに

GaN 基板はすでに高輝度光デバイス分野¹⁾で使われており、今後は自動車、航空機など高出力スイッチング機器、また低いパワー損失によって高周波電子機器などへの電子デバイス分野²⁾⁴⁾への応用が期待されている。これらの高性能デバイスを実用化するために、より低い製造コストおよび高い結晶性を持つ基板が必要となる。

現在、HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法により <0001> 成長方向に沿って GaN 自立基板が製造されている⁵⁾⁶⁾。ここでの問題点は、例えば (10-11) 面のファセッ

トが選択的に成長することにより、GaN 基板の膜厚の増加につれて GaN 基板の直径が縮んでしまうことである⁷⁾。またそのファセットを含む基板外周側面に、寄生成長により酸素不純物を多く含む結晶が生じ易く、その結果結晶全体にひずみが生じ、割れる場合がある⁸⁾。そのため外周部分を削り取る必要があるため製品にできる結晶の口径が小さくなってしまふ。そこでわれわれは GaCl₃ を前駆体として使用する、Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy (THVPE) と呼ばれる HVPE 法を發展させた新結晶成長方法を提案した⁹⁾¹¹⁾。THVPE を使うことによって、成長は <000-1> に沿って行われるため、GaN 基板の直径は従来とは反対に、GaN 基板の膜厚の

* 部署名 開発本部つくば研究所電子機材技術部

** 部署名 開発本部

*** 国立大学法人東京農工大学

増加につれて GaN 基板の直径が拡大する¹²⁾。熱力学解析¹²⁾によると、HVPE は 1100°C 程度で成長駆動力が低下するが、THVPE は 1100°C 以上の高温においても大きな駆動力を持つ。われわれは、実際に HVPE 及び THVPE の両方法にて GaN 結晶成長が可能な実験炉を用意し、原料濃度、流速などを同一条件とし、各成長温度における両成長方法の成長速度を比較した¹²⁾。その結果、先に述べた熱力学解析の結果と一致し、900°C~1400°C のどの温度帯においても THVPE の成長速度は HVPE の速度を上回り、特に 1100°C 以上の高温では、HVPE ではほとんど成長しないが、THVPE では大きな成長速度が得られた。高温で成長できる理由は成長の過飽和度が大きいことによるが、副作用として気相での粒子成長が起こりやすい。この抑制のために過剰な塩素の添加が有効であることを見出し、最適化を行った¹³⁾。

さらに前述の結果を踏まえ、製造工程に即して THVPE のアドバンテージを検討した。Fig. 1a は従来の HVPE 法による GaN 基板製造例を示す。従来は 100 μm/hr 程度の成長速度で、薄膜を成長後、異種基板からはがす工程が主流である。この場合、異種基板との格子状数差や熱膨張係数の差により GaN 結晶にひずみが生じた結果、GaN 結晶面の反りが生じ、研磨処理後は基板オフ角の面内分布が生じる。基板上的オフ角の分布はその上に成長するエピ膜の成長速度やカーボン不純物量の分布を生じ¹⁴⁾、デバイスの収率が落ちる。また基板外周側にはポリ結晶(雑晶)が堆積し、そこに酸素不純物が凝縮し、結晶内に応力分布を生じさせ、厚い膜を成長しようとするとう割れてしまう場合もある¹⁴⁾。さらに、異種基板からの剥離等工程が複雑で歩留まりが上がらず、コストが下がらない。

一方、Fig. 1b は THVPE 法による理想的な GaN 基板製造例を示す。結晶性の良い GaN の種結晶基板があれば、そこに THVPE 法で高速成長することで、ひずみの少ない、良質なブロックを製造することができ、それを Si 他の基板材料のようにスライス、研磨することで、低コストで良質な GaN 基板を製造することが可能である。今回両製造例における GaN 基板 1 枚当たりの製造コストを、THVPE の成長速度を HVPE の 3 倍として試算したところ、概算で Fig. 1b に示される製造例が 1/2 ~ 1/3 のコストダウンが見込まれる結果となった。

しかし、一般に結晶品質が成長速度増加につれて悪化するのによく知られている。ここでわれわれは高品質な結晶性を維持しながら高速で成長を行うためには、高い温度成長が効果的であると予測し、本研究においてこの仮定を実証していく。

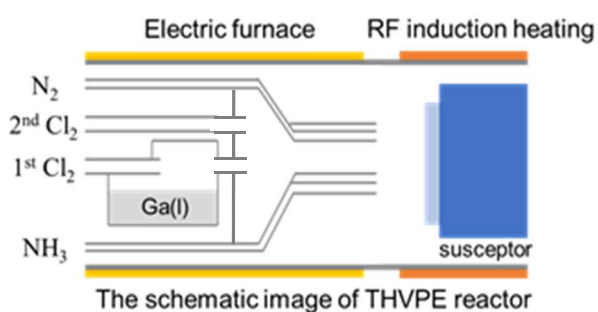


Figure 1 Fabrication of GaN substrate by HVPE and THVPE. The growth scheme in (b) cannot be realized by conventional HVPE.

2. THVPE 装置と実験方法

2.1 THVPE 装置

今回の実験には 2 インチ径 GaN 種基板を縦に回転可能に載置可能な横型の THVPE 装置を開発し、使用した。その断面図と写真を Fig. 2 に示す。炉の前半部の外周には電気炉が設置され、その中心部には 800°C に加熱された Ga ボートが設置されている。このガリウムボートに原料のひとつである Cl₂ をキャリアガスである N₂ とともに導入し、GaCl を発生させる。次に GaCl は Ga ボートと空間的に区切られた 2 次塩素混合室にてさらに追加導入される Cl₂ と反応し GaCl₃ が発生する。次に GaCl₃ は炉中央部に設置される 3 重管ノズルの中心部に導入される。またもう一方の原料である NH₃ は 3 重管ノズルの最外周に導入される。その間の層には両原料を基板近傍まで分離するバリアの目的で N₂ が導入される。ノズルから放出された原料ガスは、基板を支えるサセプタへと向かい、サセプタ上に載置された種基板上で反応し、膜状の GaN 結晶が GaN 種基板上に成長される。サセプタが収容される炉後半部の外周側には RF コイル(高周波コイル)が設置され、サセプタを囲む被加熱体を加熱し、サセプタ周辺の空間全体を均一に加熱することで、基板面内及び膜成長方向の温度均一性を実現している。本装置の最大加熱可能温度は 1600°C である。



Photograph of THVPE system

Figure 2 The schematic and photograph of THVPE reactor

2.2 実験方法

実験には標準的な HVPE 法にて製造された<000-1>方向に沿った面が表(窒素極性面)となる GaN 基板が用いられた。成長温度は 1220°C から 1400°C の範囲で変化させ、GaCl₃ と NH₃ の原料供給分圧はそれぞれ 1.8×10^{-3} から 1.0×10^{-2} atm, 1.0×10^{-1} から 3.0×10^{-1} atm であった。この時 GaN 結晶の成長速度は GaCl₃ の分圧にほぼ比例しており、また、原料が基板に達する前の反応を抑える目的で、化学反応に必要な塩素量よりも 10~100%過剰に塩素を導入した¹³⁾。

各成長温度において、主に原料供給分圧を変更することで成長速度を変更し、成長したサンプルの結晶性を X 線 2 結晶法 (XRC) にて (002) 面の半値幅 (FWHM) を測定し、結晶性の指標とした。また、各温度において、高結晶性を維持しつつ、高速成長できたサンプルについて、表面モフォロジーを走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。またカソードルミネッセンス測定にて暗点密度 (DSD) より転位密度を推定し、成長状態を比較した。さらに常温フォトルミネッセンス法 (PL) にて 2 インチサンプルの発光スペクトル、また二次イオン質量分析法 (SIMS) により結晶中の不純物量について測定した。

3 実験結果と考察

Fig. 3 に各成長温度における、成長速度と XRC (002)

半値幅の関係を示す。図中の薄色の領域は成長の元となる種結晶 GaN 基板の半値幅を示す。円で囲まれたプロットは、各成長温度において、高結晶品質を維持したまま最も速い成長速度を得られた点を示しており、後述の各分析、比較を行っているプロットである。一般的傾向として、同じ成長温度においては、成長速度が僅かでも増加すると、XRC (002) 半値幅が増加し、結晶性が劣化することがわかる。また結晶性を維持しながら出せる最高成長速度は、成長温度の増加に伴い増加している。そして、成長温度 1400°C においては、初期 GaN 基板の同じ結晶性の品質を保ちつつ、300 μm/h を越える高い成長速度を得ることができた。

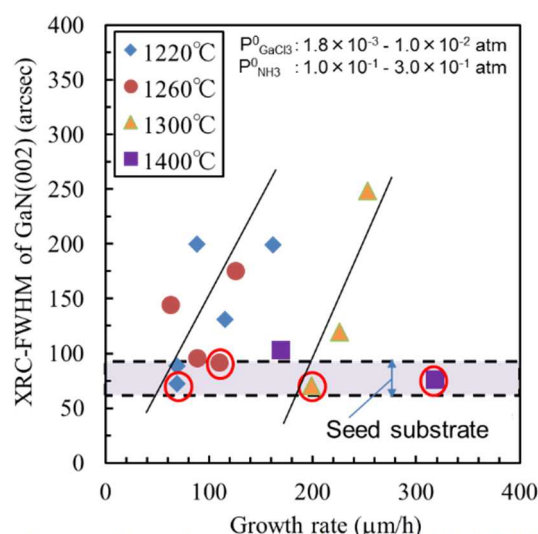


Figure 3 Dependence of growth rate and XRC FWHM of (002) on growth temperature.

次に Fig. 3 の丸で囲われたプロットのサンプルの SEM 像と成長速度、XRC 測定結果を Fig. 4 に示す。

Growth Temp. (°C)	1220	1260	1300	1400
Growth rate (μm/h)	69.2	110.4	198.8	318.3
XRC(002) FWHM (arcsec)	72.4	91.4	70.2	76.0
DIC Nomarski image (×200)				

Figure 4 Comparison of morphology at different upper growth rate limit points.

1220°Cでの成長サンプルには多くの小さなヒロックが存在しているが、1400°Cではヒロックは消失し、二次元成長が観察される。成長モードは、成長温度増加とともに三次元成長から二次元成長へと移行している。これは成長温度を増加させることにより、前駆体のマイ

グレーションが促進されたためと考えられる。

Fig. 5 は, Fig. 4 の各サンプルについてカソードルミネッセンス法により暗点密度 (Dark Spot Density : DSD) を測定し, 比較した結果である。この暗点密度は結晶の品質の指標となる転位密度と同等であることが知られている。また, 同時に前述の XRC (002) 半値幅と, 新たに (102) 面の X 線回折結果である XRC (102) 半値幅 n データを追加している。

Growth Temp. (°C)	1220	1260	1300	1400
CL image (×1000)				
Dark Spot density (cm ⁻²)	uncountable	2.21 × 10 ⁷	9.89 × 10 ⁵	1.01 × 10 ⁶
XRC(002) FWHM (arcsec)	72.4	91.4	70.2	76.0
XRC(102) FWHM (arcsec)	256.3	187.2	119.1	158.0

Figure 5 Comparison of DSD at different upper growth rate limit points. Comparison of DSD at different upper growth rate limit points. The DSD of initial GaN substrate: 10⁵–10⁶ cm⁻²

1260℃までの低い成長温度では, DSD の値は極めて高い。この理由は, この成長中に転位が新しく生成されていると考えられる。Fig. 4 の考察と同様, 低温では前駆体のマイグレーションが十分ではないと考えられる。

一方, 1300℃以上の高温成長では, DSD は種結晶 GaN 基板の値と同等である。これより, 1300℃以上では結晶成長中に新たな転位は発生していないか, 新たな発生と消滅が同等程度生じていると考えられる。

また各温度で XRC (002) FWHM の値はほぼ同等だが (102) FWHM の値は低温側で増加していることについては検討中である。

次に実験を行う過程で観察された, HVPE 炉に比べて THVPE 炉の優位な点について記述する。

一点目は, 成長温度が高いため, 基板のまわりのポリ結晶 (雑晶) が少ない点である。

HVPE では, 成長温度は相対的に低いため, 基板外周に多くの多結晶が成長し, 基板中心側の単結晶部を圧迫する。成長後はこの部分を切り離すことが必要で, 基板の有効範囲は小さくなる。またここに酸素不純物が偏析し, ひずみが発生するため, 厚膜が成長できない要因ともなっている。一方, THVPE の成長温度は高いため, 原料分子の吸着確率は基板を除いて非常に低い。したがって外周のポリ結晶はほとんど付着せず, 単結晶部の成長を阻害しない。Fig. 6 に今回実験で使用したサ

セプタの, 実験後の様子を示す。さらにポリ結晶の付着は, 上流のノズルや, リアクタ下流側でもほとんど無いため, ノズルや, リアクタの交換もほぼ不要である。

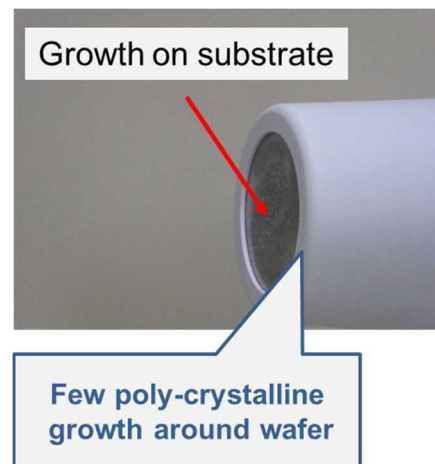


Figure 6 Photograph of THVPE susceptor after growth.

二点目は, 炉内部材として使用する石英の寿命が長い点である。HVPE 炉においては, キャリアガスに水素を用いるが, 高温で水素は石英と反応し, 石英を浸食し, 失透させるとともに, シリコンや酸素を炉内に放出し, 結晶中の不純物源にもなっている。Fig. 7 に 1000K における石英, 水素, および窒素の反応系の平衡分圧の熱力学的解析結果を示す。横軸である水素濃度を増加させると, 石英は水素との反応が増加し, 水とシランを生成することがわかる。

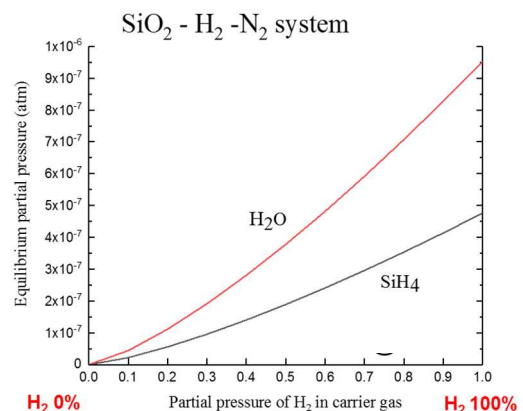


Figure7 Calculated equilibrium partial pressure calculation result in a system of quartz, hydrogen, and nitrogen at 1000 K.

一方, THVPE のキャリアガスは 100%窒素である。アンモニアの分解による少量の水素以外にキャリアに水素を含まないので, 石英反応炉管は劣化しにくい。Fig. 8 の写真は, 3 年間実験に使用したわれわれの THVPE

反応炉を示す。反応炉内には黒色の物質が付着していたが、水洗するだけで、反応管は初期の透明な状態に戻った。



Figure 8 Photograph of THVPE reactor after three years of use (just after washing with water)

次に 2 インチ種結晶基板上へのサンプル結晶成長を試みた。Fig. 9 は 2 インチ種結晶 GaN 基板上に 1300°C で 50 μm 程度の GaN 結晶を成長したサンプルについて、中心から外周にかけて面内 3 点の常温フォトルミネッセンス (PL) の測定結果を示している。横軸は発光波長、縦軸は発光強度 (任意単位) で対数表示である。波長 361nm に GaN 種基板と結晶の発光が重なっている。これより、ピーク強度、波長とも揃っており、結晶性が均一であることがわかる。また、比較的カーボン不純物を多く含む MOCVD 成長では、はっきりと現れるイエローピーク¹⁵⁾が今回の測定では観測されなかった¹⁶⁾。

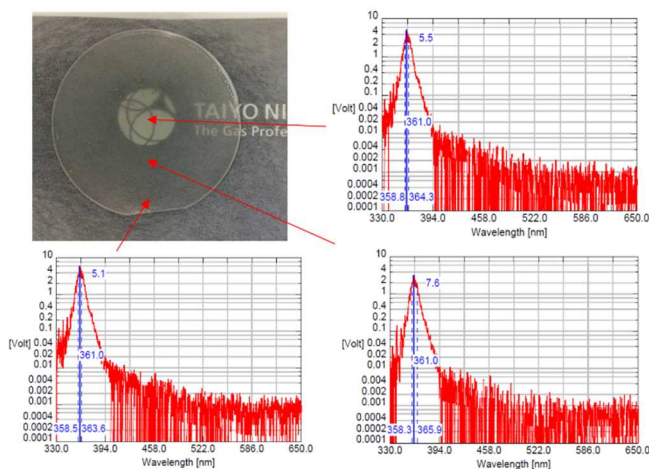


Figure 9 Comparison of PL spectra at each position on a 2-inch-diameter wafer.

次に Fig. 9 のサンプルと同条件で 250 μm 成長したサンプルの SIMS 測定の結果を Table 1 に示す。

Table 1 Residual impurity concentrations in the 250um thickness GaN sample by SIMS measurement

Impurity	Atoms (cm ⁻³)	Detection limit (cm ⁻³)
Oxygen	3x10 ¹⁷	2x10 ¹⁶
Silicon	1x10 ¹⁷	3x10 ¹⁵
Carbon	<3x10 ¹⁵	3x10 ¹⁵
Chlorine	<3x10 ¹⁴	3x10 ¹⁴

これより、窒素極性面の成長により多く混入されると予想された酸素¹⁷⁾は予想より一桁以上低く、通常の HVPE 法で<0001>成長方向 (ガリウム極性面) に成長した場合の値 1x10¹⁷/cm³ 程度と比較してもさほど多くなかった。これは高温成長による原料前駆体のマイグレーション促進と、窒素キャリアによる石英分解の抑制のためと考えられる。また最近の研究によると、高温での酸素不純物の取り込まれの第一原理計算と実験において、基板のわずかな傾き方向の違いにより、取り込まれ量に大きな差が出るということが報告されている¹⁸⁾。

前述のイエローピークに関して、ピーク高さの増減がカーボンに関連した点欠陥の増減と関係していること^{16) 19) 20)}が報告されており、ピークが観測されなかった要因として SIMS 結果においてカーボン不純物量が 3x10¹⁵/cm³ と非常に少なかったことが一因と考えられる。

4 まとめ

GaN 基板の効率的な製造方法として THVPE 法を検討し、高温成長による効果を実証した。条件を最適化した結果、300 μm/h という高速成長と、種結晶基板と同程度の X 線半値幅、転位密度より確認された高結晶性の両立を達成した。また、基板周辺のポリ結晶が少なく、収率が高い、石英の寿命が長いなど工業的優位な点を見出した。また 2 インチ種結晶基板上に成長した GaN 結晶サンプルの常温フォトルミネッセンス発光ピークの良い均一性と不純物ピークが無いことを確認した。さらに結晶中の残留不純物濃度を直接測定し、酸素、シリコン、カーボン、塩素の不純物量が HVPE 法と比べ遜色ないことを確認した。

5 謝辞

本研究は国立研究開発法人 科学技術振興機構(JST)の NexTEP プログラムの支援を受けて行われたものである。

参考文献

- 1) S. P. DenBaars, D. Feezell, K. Kelchner, S. Pimplkar, C. C. Pan, C. C. Yen, S. Tanaka, Y. Zhao, N. Pfaff, R. Farrell, M. Iza, S. Keller, U. Mishra, J. S. Speck, S. Nakamura, *Acta Mater.* 2013, 61, 945.
- 2) A. M. Armstrong, A. A. Allerman, A. J. Fischer, M. P. King, M. S. van Heukelom, M. W. Moseley, R. J. Kaplar, J. J. Wierer, M. H. Crawford, J. R. Dickerson, *Electronics Lett.* 2016, 52 (13), 1170.
- 3) I. C. Kizilyalli, A. P. Edwards, O. Aktas, T. Prunty, D. Bour, *IEEE Trans. Electron Dev.*, 2015, 62 (2), 414.
- 4) P. Kruszewski, P. Prystawko, I. Kasalynas, A. Nowakowska-Siwinska, M. Krysko, J. Plesiewicz, J. Smalc-Koziorowska, R. Dwilinski, M. Zajac, R. Kucharski, M. Leszczynski, *Semicond. Sci. Technol.* 2014, 29 (7), 075004.
- 5) J. A. Freitas Jr., J. C. Culbertson, N. A. Mahadik, T. Sochacki, M. Iwinska, M. S. Bockowski, *J. Cryst. Growth* 2016, 456, 113.
- 6) T. Yoshida, Y. Oshima, K. Watanabe, T. Tsuchiya, T. Mishima, *Phys. Status Solidi C* 2011, 8, 2110.
- 7) K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita, S. Nagao, *J. Cryst. Growth* 2009, 311, 3011.
- 8) T. Sochanacki, M. Amilusik, M. Fijalkowski, M. Iwinska, B. Lucznik, J. Weyher, G. Kamler, R. Kucharski, I. Grzegory. M. Bockowski, *Phys. Status Solidi B* 2015, 252, 1172.
- 9) Y. Kumagai, K. Takemoto, T. Hasegawa, A. Koukitu, H. Seki, *J. Cryst. Growth* 2001, 231, 57.
- 10) K. Iso, N. Takekawa, K. Matsuda, K. Hikida, N. Hayashida, H. Murakami, A. Koukitu, *Appl. Phys. Exp.* 2016, 9, 105501.
- 11) T. Hirasaki, K. Asano, M. Banno, M. Ishikawa, F. Sakuma, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, *Japan. J. Appl. Phys.* 2014, 53, 05FL02.
- 12) H. Murakami, N. Takekawa, A. Shiono, Q.T. Thieu, R. Togashi, Y. Kumagai, K. Matsumoto, A. Koukitu, *J. Cryst. Growth* 2016, 456, 140.
- 13) N. Takekawa, N. Hayashida, D. Ohzeki, A. Yamaguchi, H. Murakami, Y. Kumagai, K. Matsumoto, A. Koukitu, *J. Cryst. Growth* 2018, 502, 7.
- 14) F. Horikiri, Y. Narita, T. Yoshida, T. Kitamura, H. Ohta, T. Nakamura, T. Mishima, *Japan. J. Appl. Phys.* 2017, 56, 061001.
- 15) B. Lucznik, M. Iwinska, T. Sochanacki, M. Amilusik, M.

Fijalkowski, I. Grzegory. M. Bockowski, *J. Cryst. Growth* 2016, 456, 86.

16) T. Ogino, M. Aoki, *Japan. J. Appl. Phys.* 1980, 19, 2395.

17) N. A. Fichtenbaum, T. E. Mates, S. Keller, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, *J. Cryst. Growth* 2008, 310, 1124.

18) F. Shintaku, Y. Kangawa, J. Iwata, A. Oshiyama, K. Shiraishi, A. Tanaka, H. Amano, *Abstr., 2019 Int. Conf. on Solid State Devices and Materials.*

19) J. L. Lyons, A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Exp.* 2010, 97, 152108.

20) D. O. Demchenko, I. C. Diallo, M. A. Reshchikov. *Phys. Rev. Lett.* 2013, 110, 087404.