

大型量産 GaN 用 MOCVD 装置の開発

Development of Production Scale Atmospheric Pressure GaN MOCVD System

徳永裕樹*	福田靖*	生方映徳*	阿久津仲男*
TOKUNAGA Hiroki	FUKUDA Yasushi	UBUKATA Akinori	AKUTSU Nakao
稲石美明*	小関修一**	山口晃**	植松邦全**
INAISHI Yoshiaki	KOSEKI Syuichi	YAMAGUCHI Akira	UEMATSU Kunimasa

2インチ基板10枚または、3インチ基板8枚の成長が可能な大型量産 GaN 用 MOCVD 装置 (SR23K) を開発した。本装置の性能評価を行うことを目的として、中型の横型 GaN 用 MOCVD 装置である SR4000 (2インチ基板×3枚) の成長条件をベースにして大気圧でノンドープ GaN, AlGa_xN, InGa_xN/GaN 多重量子井戸 (MQW) の成長実験を行った。その結果、ノンドープ GaN においては、膜質、膜厚均一性において SR4000 と同等の結果が得られ、SR4000 のプロセス条件がそのまま適用できることを確認した。AlGa_xN の成長においては、Al 気相比；8.65%，成長速度 1 μm/h の条件においても気相反応の影響をほとんど受けない均一性の高い AlGa_xN 膜が得られた。

また、SR23K で成長した LED サンプルは発光輝度は SR4000 により成長した LED と比べて遜色ないレベルであった。

We have developed production scale GaN MOCVD system (SR23K) which is capable of growing 10 × 2inch wafer or 8 × 3inch wafer per batch. Nondoped GaN, AlGa_xN, InGa_xN/GaN multi quantum well (MQW) were grown at atmospheric pressure by extending the growth condition of a smaller sized GaN MOCVD system (SR4000) for the purpose of evaluating the performance of SR23K. As a result, we obtained nondoped GaN with high quality and uniformity as good as the nondoped GaN grown by SR4000, which confirmed that we can apply SR4000's process condition to SR23K. As for the AlGa_xN growth, we have grown uniform Al_xGa_{1-x}N (x = 8.65%) at a growth rate of 1 μm/hour at atmospheric pressure. We have not observed any evidence of a parasitic reaction between TMA and NH₃ for this Al composition and the growth rate. Electro luminescence of LED structure grown by SR23K was comparable with that of the LED of SR4000.

1. はじめに

1993年に日亜化学によって窒化ガリウム (GaN) を用いた高輝度青色発光ダイオード (LED) が開発され¹⁾、それ以来今日に至るまで GaN 系半導体デバイスは、多くの大学、研究機関や企業によってさまざまな研究が行われ急速な進歩を遂げてきた。

近年、GaN 系 LED は、屋外用大型フルカラーディスプレイ、信号機、イルミネーションや携帯電話や液晶テレビのバックライト等さまざまな用途に利用され

ている。

また、結晶性と光取り出し効率の改善によって発光ダイオードは長寿命かつ低消費電力の照明用光源として注目されている。民生用のエネルギー消費量の約 20% 以上を占めるとされている照明の省エネルギー技術開発は極めて重要である。現在、最先端の白色 LED の効率は 130 lm/W を越え、既に蛍光灯を上回るエネルギー効率を達成している²⁾。しかし、照明としてふさわしい高演色性の白色 LED の効率は半分程度にまで落ちてしまう。また、製造に掛かるコストが白色電球や蛍光灯などに比べ高価であるため、現在、その応用は簡易的なランプなどの用途に留まってい

* 電子機材事業本部事業戦略推進部

** 電子機材事業本部化合物事業部

る。今後開発が進むに連れ、既存の照明器具との置き換えが進んでいくと考えられている。これに伴い、今後急速な市場の拡大が予想されており、2010年頃の市場規模は1兆円を超えるとみられている^{3,4)}。

現在、当社は GaN 用 MOCVD 装置として SR2000 (2インチ1枚)⁵⁾、SR4000 (2インチ3枚又は4インチ1枚)⁶⁾、SR6000 (2インチ6枚又は3インチ3枚)⁷⁾ を主力商品として市場展開しているが、将来の固体照明用高輝度白色 LED 需要の伸びに対してスルーputの面では不十分であり、市場では更に大型の量産装置が望まれている。今回、2インチ基板×10枚又は3インチ基板×8枚対応のプラネタリー型 GaN 用 MOCVD 装置 (SR23K) を開発し成長実験を行ったので報告する。

2. SR23K の構造及び特徴

SR23K では、3層構造の中央ノズルから横方向に原料ガスを供給し、外周に排気するプラネタリー型リアクタで、サセプタの公転に伴い各々の基板が自転する自公転方式を採用している。基板は、成長面を上向きになるようセットするフェイスアップ式であり、2インチ基板10枚、または3インチ基板8枚を処理できる。成長圧力は大気圧または、圧力コントロールバルブを用いて、10~90 kPa の範囲で減圧成長が可能である。成長基板の加熱には、抵抗加熱型カーボンヒーターを採用し、これらのヒーターを3ゾーン (3本の熱電対) でそれぞれ独立にコントロールすることで成長エリアの温度分布調整が可能である。

SR23K では、1200℃から約30 min で100℃以下、35 min で70℃以下まで温度を下げる事が可能である。これは、中型機である SR4000 や SR6000 と比較しても速い。

基板のセッティング及び回収は、グローブボックスを用いた手動搬送により行う。グローブボックス内は常に窒素によりパージされており、これにより、全ての接ガス部石英ガラス反応炉部品をリアクタを大気暴露することなくパスボックス経由で容易に取り出しが可能である。更にドライ洗浄装置を使うことで、エピソードに石英ガラス製反応炉部品の毎回洗浄が可能となり、パーティクル低減、成長再現性向上を図れると共にメンテナンス周期の長期化も図れる。また、従来機 (SR2000, SR4000) の成長条件を使うことができることで、プロセス立上げに要する時間を大幅に短縮することができる。

3. 実験

今回は全て大気圧下で成長実験を行った。成長基板として、直径2インチ、厚さ430 μm のc面サファイアを用いた。V族原料として当社製スーパーアンモニア、Ⅲ族原料としてトリメチルガリウム (TMG)、トリメチルアルミニウム (TMA)、トリメチルインジウム (TMI) をそれぞれ用いた。p型ドーパントとしてシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp₂Mg)、n型ドーパントとしてモノシラン (SiH₄) を用い、キャリアガスとして精製水素及び精製窒素をそれぞれ用いた。

成膜したサンプルの膜厚及び膜厚分布の評価には、PL マッパー (RPM-Σ)、あるいはFE-SEMを、結晶性の評価にはX線回折装置を、発光波長及び波長分布の測定には、PL マッパーを、キャリア濃度や移動度等の電気的特性の評価にはホール測定装置をそれぞれ用いた。

成長により汚れた石英ガラス部品は全て、新規に開発したドライエッチング装置 (CLEAN-DEX100) により毎回洗浄を行った。

4. 実験結果及び考察

4.1 ノンドープ GaN の成長

今回、SR23K で実験を行うにあたり、初期の成長条件は、当社の中型機である SR4000 をベースにして設定した。ガス流量条件は、基板中心付近の流速が SR4000 の流速に等しくなるよう、計算により決定した。また、原料供給量に関してもキャリアガス中の原料濃度が SR4000 の条件と等しくなるよう考慮した。以下において標準条件というのは基板中心を通過するキャリアガスの流速を SR4000 の条件と同じに設定したものをさす。

Fig. 1 に TMG 供給量を固定しガス流速を変えて (アンモニア、水素及び窒素ガスのトータル流量をガス比を変えずに標準条件より20%及び40%減らした)1時間成長したノンドープ GaN の膜厚分布測定結果を示した。また、SEM により測定した成膜速度も併せて示した。ガス流速1.0倍は、SR4000 とほぼ同じ流速になるように設定したガス流量条件である。キャリアガス流量を変化させた場合にも TMG 供給量および NH₃ 濃度を一定としているので、ガス流速を下げることで V / Ⅲ比は小さくなる。流速を下げるような条件では同じ TMG の供給量に対して TMG の濃度を大きくすることになるので成膜速度を上げることができる。一方で、基板面内の膜厚均一性は凸の分布傾向

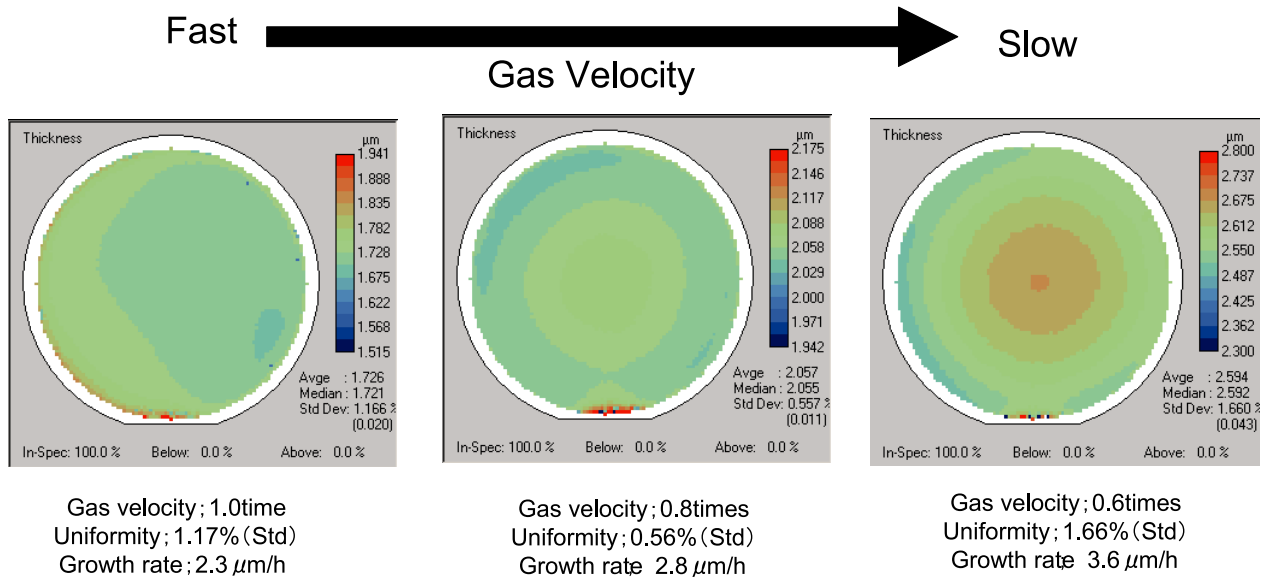


Fig. 1 Thickness uniformity dependence on gas velocity of nondoped GaN.

に膜厚均一性が悪化するというトレードオフの関係があることが分かった。

また、これらのサンプルについて結晶性の評価としてX線回折の(002)及び(102)方向の ω スキャン測定を行った。得られたロッキングカーブの半値幅はFWHM(002); 230~270arcsec, FWHM(102); 350~370arcsecであり、結晶性は流量条件にそれほど依存しないことが分かった。また、これらの結果は、成長初期の結果としては、比較的良好であり、SR4000の成長条件をベースとして設定した今回の成長条件が、最適な成長条件とそれほど大きくはズレていないものと判断できる。これまでの実験で、キャリアガスの水素分圧を制御することにより、FWHM(002); 220arcsec, FWHM(102); 300arcsecを達成している(Fig. 2)。

4.2 高速成長 GaN の成長

装置のスループットを向上させることを目的とし

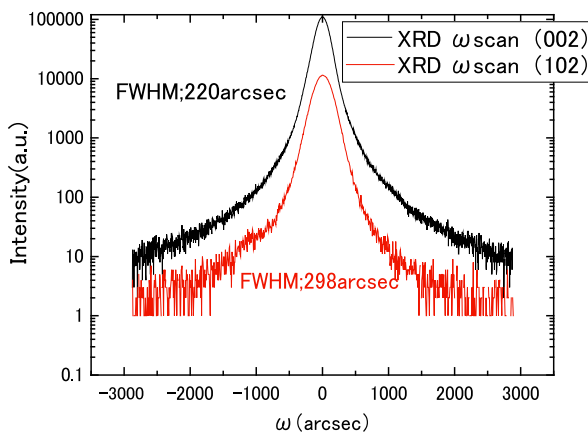
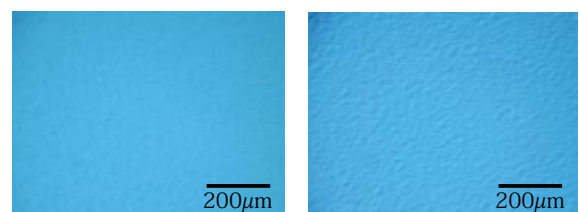


Fig. 2 XRD ω scan result of nondoped GaN.

て、ノンドープ GaN の高速成長を行った。MOCVD における一般的な GaN の成長速度は2~3 $\mu\text{m}/\text{h}$ である。今回、成長温度や流量条件は全く変えず、Ⅲ族原料であるトリメチルガリウム (TMG) の供給量だけを変えて成長を行った。Fig. 3に標準条件及び標準条件に対して TMG 供給量を5倍に引上げて成長したノンドープ GaN の表面ノマルスキー画像 (50倍率) をそれぞれ示した。いずれもピットやファセットフリーの平坦な表面モフォロジであり、成膜速度に対する表面モフォロジの差は確認されなかった。また、成膜速度に関しても約5倍の12 $\mu\text{m}/\text{h}$ を達成しており、TMG の供給量に対してほぼ比例関係であることが分かった。また、Fig. 4に示したように膜厚均一性、結晶性に関しても高速度成長に伴う問題はないことが分かった。いずれのサンプルにおいても低温バッファ層の成長条件は共通である。この成長速度の範囲では低温バッファ層上に高温成長させる GaN 膜の一体化過程に大きな差異がないと思われる。

4.3 AlGaIn の成長

AlGaIn は、GaN に比べてバンドギャップが大きい⁸⁾。また、屈折率が小さいため光やキャリアの閉じ込めを



(a) Standrd condition Growth rate : 2.3 $\mu\text{m}/\text{h}$
 (b) TMG supply is 5 times Growth rate : 12 $\mu\text{m}/\text{h}$
 Fig. 3 Surface morphology of nondoped GaN.

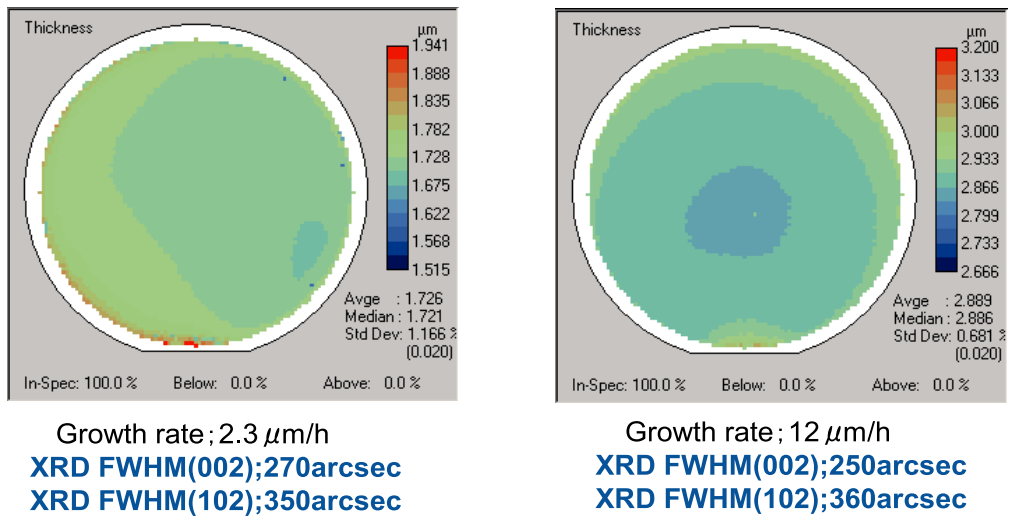


Fig. 4 RPM thickness mapping of high growth rate GaN.

目的とした GaN 系発光デバイスのクラッド層として用いられる。

AlGaIn の成長条件についてもノンドープ GaN と同様、SR4000 の成長条件をベースとした。一般に AlGaIn を成長するときの流速は GaN よりも早い条件に設定する。AlGaIn の成長条件は、SR4000 における AlGaIn 成長時の流速とほぼ同等の流速に設定した。

AlGaIn の成長速度は、格子緩和していないものとして XRD ω-2θ スキャン測定の結果からシミュレーションにより求めた。TMA の気相比 5% または 10% において、原料供給量 (TMG+TMA) に対して約 1 μm/h の成長速度までほぼニアな関係があることを確認し、少なくともこの領域では、気相反応の影響はないと考えられる。これはガス流速を更に下げられる余地があることを示唆している。Fig. 5 には TMA 気相比 10%、成膜速度約 1 μm/h で成長した AlGaIn の Al 固相比及び成膜速度の面内均一性を示した。面内分布はいずれも ±1% 以内と非常に均一であり、AlGaIn 成長制御性は 2 インチ × 3 枚の SR4000 と比較して同等の性能

を有することが分かった。

また、Al_{0.05}GaN_{0.95}N/GaN の 50 周期の超格子構造 (SLS) を成長し、Fig. 6 に XRD ω-2θ スキャンの結果を示した。得られた XRD 回折パターンは、シミュレーションの結果と非常に良く一致しており、周期性及び界面の急峻性において良好であることを示唆している。

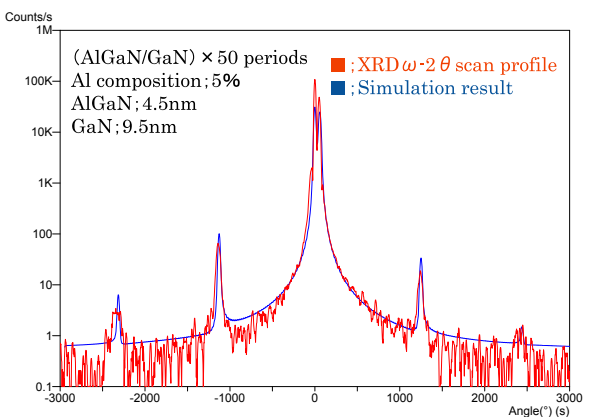


Fig. 6 XRD ω-2θ scan profile of AlGaIn/GaN SLS.

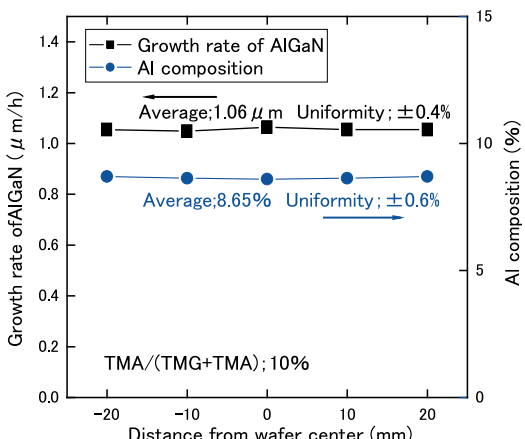


Fig. 5 Growth rate of and Al composition of AlGaIn grown by SR23K.

4.4 InGaIn/GaN MQW または LED 構造の成長

目標波長 400 nm の InGaIn/GaN MQW 構造を成長し、PL マッパーを用いて発光波長の測定を行った。成長間の再現性を調べることを目的として同一条件で 3 回の成長を行った。Fig. 7 に No. 1, No. 3 及び No. 5 の各ポケットにおける平均波長をプロットしたグラフを示す。それぞれのポケットにおける run to run のばらつきは、2 nm 以下 (Max-Min) であり、run to run の成長再現性は概ね良好であった。

Fig. 8 に示した構造で目標波長 450nm の LED 構造の成長を行った。成長したサンプルについて ω-2θ の X 線回折測定を行った結果を Fig. 9 に示す。

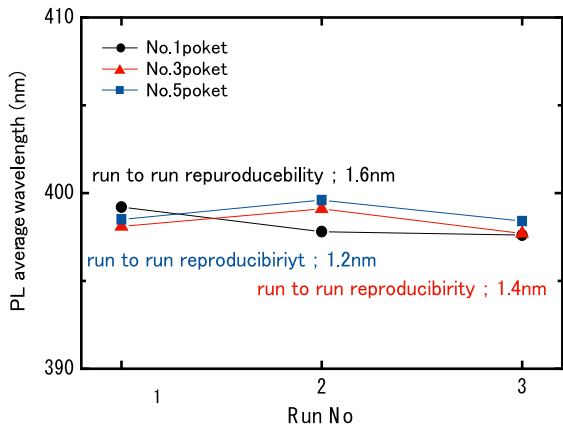


Fig. 7 Run to run reproducibility of PL wavelength of LED.

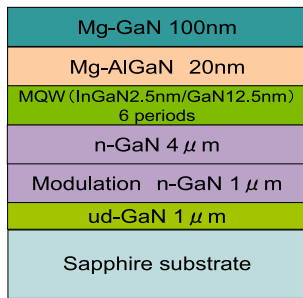


Fig. 8 Structure of LED.

シミュレーションの結果とよく一致しており、また、サテライトピークも4次まで観測されていることからMQWの平坦性、界面急峻性は、良好であることが分かる。また、HeCdを励起光源としたPLスペクトルをFig. 10に示す。

半値幅 FWHM; 20 nm は、この波長帯の LED では、標準的な値である。900℃、N₂雰囲気中でアニール処理を行った後、金属 In を電極としてエレクトロルミネッセンス (EL) の評価を行った。電流 20 mA 投入時にける EL 出力は SR4000 で成長した LED サンプル

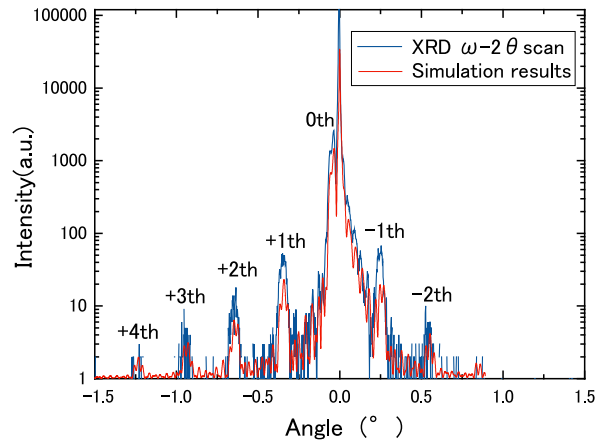


Fig. 9 XRD ω -2 θ scan of LED structure.

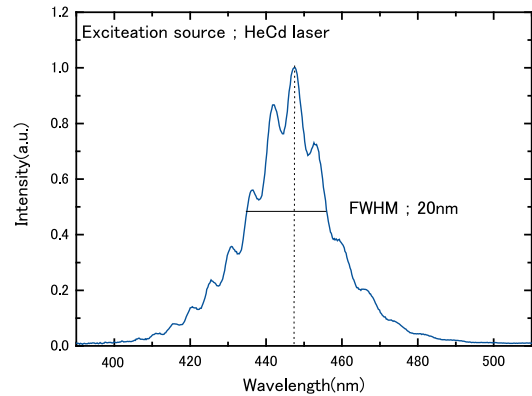


Fig. 10 Room temperature PL spectrum of LED.

と遜色ないレベルであった。

5. まとめ

2インチ基板×10枚または、3インチ基板×8枚の成長可能な大型量産 GaN MOCVD 装置 (SR23K) について成長実験による装置の性能評価を行った。

Table 1 に SR4000 の成長条件をベースに大気圧下

Table 1 Comparison SR23K results and SR4000 results.

Material	Item	SR23K (10 × 2 inch)	SR4000 (3 × 2 inch)	
GaIn (shallow dope)	Thickness uniformity	$\sigma = 1.1\%$	$\sigma = 1.5\%$	
	XRD FWHM (002)	220 arcsec	190 arcsec	
	XRD FWHM (102)	300 arcsec	310 arcsec	
n-type GaIn	Carrier concentration	$n = 3.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$n = 3.59 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$n = 4.19 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
	Mobility	$\mu = 230 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$	$\mu = 227 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$	$\mu = 444 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$
p-type GaIn	Carrier concentration	$p = 7.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$p = 6.54 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	
	Mobility	$\mu = 6.7 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$	$\mu = 9.7 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$	
AlGaIn	Al concentration	0.087	0.12	
	Al uniformity	$\pm 0.6\%$	$\pm 3\%$	
	Thickness uniformity	$\pm 0.4\%$	$\pm 2.6\%$	
InGaIn MQW	PL wavelength	$\lambda = 450 \text{ nm}$	$\lambda = 455 \text{ nm}$	
	Peak position uniformity	std 2.5 nm	std 3 nm	
	PL FWHM	FWHM = 20 nm	FWHM = 30 nm	

で成長したノンドープ GaN, n-GaN, p-GaN, AlGaIn, InGaIn/GaN MQW の評価結果を示した。比較として SR4000 で得られた標準的なプロセス結果を併せて示した。その結果、ほとんどの項目に関して SR4000 と同等若しくは、SR4000 よりも優れた結果であることを確認した。大型装置ということで懸念されていた、気相反応の問題に関しては、AlGaIn の成長実験により問題ないことが分かった。LED 構造の成長を行い評価を行った結果、均一性や再現性、更には EL の輝度などの結果から総合的にみて次世代の量産装置として実用レベルでの大きな問題はないと考えられる。

参考文献

- 1) Nakamura, S. ; Mukai, T. ; Senoh, M. *Appl. Phys. Lett.* 64, 1687 (1994) .
- 2) 2006年度版 白色 LED の現状と将来性 . 名古屋 , 総合技研 , 2006,104p.
- 3) 白色 LED の現状と将来性 . 名古屋 , 総合技研 , 2002.
- 4) Solid State Lightning: Growth Opportunities for High-Brightness LEDs 2002 (Strategies Unlimited, CA, USA) .
- 5) Uchida, K. ; Tokunaga, H. ; Inaishi, Y. ; Akutsu, N. ; Matsumoto, K. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 449, 129 (1997) .
- 6) 阿久津仲男, 山口晃, 畠山文明, 植松邦全, 松本功 . 日本酸素技報 . (21) , 8-14 (2002) .
- 7) Tokunaga, H. ; Ubukata, A. ; Yano, Y. ; Yamaguchi, A. ; Akutsu, N. ; Yamasaki, T. ; Matsumoto, K. *J. Crystal Growth.* 272, 348-352 (2004) .
- 8) Takeuchi, T. ; Takeuchi, H. ; Sota, S. ; Sakai, H. ; Amano, H. ; Akasaki, I. *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, 177-179 (1997) .
- 9) Chen, C. H. ; Liu, H. ; Steigerwald, D. ; Imuler, W. ; Kuo, C. P. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 395, 103-108 (1996) .