

令和元年6月10日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04945

研究課題名(和文) 新しい原料分子を用いた気相成長による高品質・超厚膜窒化ガリウムの高速結晶成長

研究課題名(英文) High speed growth of high quality, ultra-thick gallium nitride crystal using newly developed source materials

研究代表者

村上 尚 (Murakami, Hisashi)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90401455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：新しい原料分子である三塩化ガリウム( $\text{GaCl}_3$ )を用いたGaN高温・高速成長に関する研究を行い、これまで報告例のない1300℃を超える成長温度でのGaN成長の実現および実用に耐える結晶品質および不純物濃度の結晶作製を達成した。現在GaN基板の生産に用いられているHVPE法による成長速度に対し、本研究では2.5～3倍の成長速度を結晶品質の劣化無しに達成したことから、将来のGaNバルク結晶生産の新技术としての可能性が見いだされた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、従来法に比べて3倍程度の成長速度を得つつ、結晶品質の優れたGaN単結晶を提供する手法を確立した点において、将来のGaN基板作製コストの低減のほか、その基板上に作製されるGaN系電力変換素子やレーザー等の性能向上にも貢献するものとする。また、原料生成部の詳細な解析を行い見いだされた知見は、学術的に大きな指針を与え、他の結晶成長に対してもユニバーサルに適用可能なものとなったことから、学術的にも大きな意義をもっていると考える。

研究成果の概要(英文)：Study on high temperature and high speed growth of GaN using newly developed source materials of  $\text{GaCl}_3$  was performed. We have succeeded in the growth of GaN at over 1300 degree C which has never been reported previously, and grown crystal was high quality that could withstand practical use for devices. Growth rate of GaN by using  $\text{GaCl}_3$  (achieved in this study) was 2.5-3 times higher than that by conventional method of HVPE. Furthermore, crystalline quality of GaN grown with quite high speed was not degraded because the growth temperature was high. Therefore, technique using newly developed  $\text{GaCl}_3$  source materials explore the future manufacturing method of GaN bulk crystal.

研究分野：結晶工学

キーワード：結晶成長 窒化物半導体 エピタキシャル成長 窒化ガリウム 半導体

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

低炭素、省エネルギー、持続可能社会の構築のため、国内全消費電力の約 20% を占める照明光源(白熱電球、蛍光灯等)の発光ダイオード(LED)への置き換えが強く求められている。省エネルギー光源と目されている白色 LED の発光効率は、現状 125lm/W 程度と低く、今後はできるだけ多くの光を 1 つの LED から取り出すことによるコストダウンである。現在主流のサファイア基板上に作製された LED では電流密度 100A/cm<sup>2</sup> が実用的な限界となっている。この理由はサファイアの熱伝導が小さく、エピタキシャル層が薄いいため電流集中によるいわゆるホットスポットの発生による。バルク GaN 結晶を基板として用いることによりこの問題は解決され、最近の研究では 1kA/cm<sup>2</sup> でも効率の低下が少ないことが報告されている。このような背景で次世代基板結晶材料として GaN バルク結晶の研究が 2000 年初頭から現在まで発展してきている。一方で、現在の技術で GaN 基板結晶を用いた白色 LED を製造した場合、価格がサファイア基板の約 3 倍以上になると試算されていることから、一般照明として普及させるには未だ解決すべき課題が多いのが現状である。もし GaN バルク結晶を低コストで成長させる新たな結晶成長技術が確立されれば、高効率白色 LED の照明応用が普及し省エネルギー及び低炭素社会の実現に大きく貢献することができる。また、発光デバイスのみならず、高耐圧で低損失の大容量電力制御用電子デバイスも現実的なものとなり、非常に大きな社会的・学術的インパクトが期待できる。現在、商業化されている GaN 自立基板製造法の主流は、ハライド気相成長 (Halide Vapor Phase Epitaxy, HVPE)法である。この方法では、約 800°C で金属 Ga 上に供給した HCl ガスの反応[ $\text{Ga(l)}+\text{HCl(g)}\rightarrow\text{GaCl(g)}+1/2\text{H}_2\text{(g)}$ ]により生成される GaCl ガスを Ga 原料として、N 原料として独立に供給する NH<sub>3</sub> ガスとの反応[ $\text{GaCl(g)}+\text{NH}_3\text{(g)}\rightarrow\text{GaN(s)}+3/2\text{H}_2\text{(g)}$ ]により GaN を析出させる。本成長法の特徴は、高品質、高純度の厚膜結晶の高速成長が可能なことであり、成長温度約 1050°C で 100 ~ 300µm/h の成長速度が得られる。過去には 2mm/h の GaN 成長の報告もなされたが、結晶性との両立が難しく、典型的には上述の成長速度にて基板製造がなされている。また、厚さ 500µm の自立基板結晶の成長や長時間成長 (数週間) により 5 ~ 10mm の GaN バルク成長も行われているが、再現性や人件費を含む製造コストが大きな課題となっている。本研究で提案した新しい原料分子を用いた気相成長、すなわちトリハライド気相成長 (Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy, THVPE)法は原料としてこれまで殆ど検討されてこなかった、三塩化ガリウム(GaCl<sub>3</sub>)ガスを Ga 原料として GaN の結晶成長を行う方法であり、極めて大きな成長の駆動力が得られるだけでなく、これまで GaN 成長に用いられることのなかった高温においても結晶成長の可能性があり、高速成長と高品質化の両立が期待される方法である。本研究では、THVPE 法による GaN 高温・高速成長の有用性を見出し実証することを背景として推進した。GaCl を用いた GaN 成長では成長温度の増加に伴って平衡定数が小さくなる一方、GaCl<sub>3</sub> を用いた場合には増加することが見いだされている。実際には NH<sub>3</sub> の分解に伴う H<sub>2</sub>(水素)の発生による駆動力の低下を考慮しなければならないが、それを加味しても THVPE 法による GaN 成長はこれまで検討例のない高温において高速結晶成長の可能な非常に有望な成長系となると考える。

これまでの申請者の研究において、同原料濃度、同成長温度で THVPE 法及び HVPE 法による GaN 成長を比較した場合、THVPE 法ではおよそ 4 倍の成長速度が得られることを明らかにしており、その技術的ポテンシャルの高さを明らかにした一方で、装置構造に由来して原料濃度の増加に限界があることが見出されている。また、通常の HVPE 法で用いられる成長温度よりも数百°C 以上高い温度にて成長した GaN 結晶の物性についても不明な点が多く、成長温度と結晶品質との相関を明らかにすることは学術的に極めて重要である。特に、成長温度の上限付近は熱平衡に近く高品質の結晶が得られることから、成長温度領域の拡張とその把握は良質な結晶を再現性良く得る上で重要である。酸素不純物や原子空孔をはじめとする点欠陥の制御が、今後の窒化物半導体の結晶成長やデバイス応用におけるキーとなることが予想され、その観点からも成長温度の高温化というアプローチは多くの知見を与える。

### 2. 研究の目的

本研究では、この新しい原料分子 GaCl<sub>3</sub> による高温・超高速・厚膜 GaN 結晶成長の実現を主目的とし、以下のことを明らかにする。

- 1) 高濃度 GaCl<sub>3</sub> の安定供給のため、熱平衡化学計算により原料分子選択生成条件を明らかにする。
- 2) 熱流体シミュレーションにより高原料濃度を得るための原料生成機構の解明及び石英反応管の設計を行い、原料安定供給技術を確立する。
- 3) 成長温度及び成長速度と GaN 結晶品質(結晶欠陥密度、不純物濃度)との相関を解明する。
- 4) 高温・高原料濃度条件下の成長による、3mm/h を超える超高速・高品質の GaN バルク結晶成長技術の確立を行う。
- 5) 2 インチ径 GaN 高温成長が実現した後、フォトルミネッセンス(PL)による面内マッピングにより GaN 結晶面内の不純物及び結晶欠陥分布の解析を行う。

### 3. 研究の方法

本研究では、成長の駆動力が大きい THVPE 法(GaCl<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub> 成長系)を用いて超高速成長を実現し、従来の GaN 製造プロセスを変革した大量生産プロセスを可能とする技術開発を行った。THVPE 法では成長温度の上限が HVPE 法よりも遥かに高いことが予測され、結晶品質の向上

に必須の高温での高速成長が可能であることから、THVPE 法により図のような数 mm ~ 数十 mm の GaN パルク結晶を短時間で成長した後、スライスすることで複数枚の GaN を 1 回のプロセスで製造することでコストが下げられる。また、THVPE 法による GaN 成長は HVPE 法とは異なり Ga 原子が一層下の N 原子と 1 本の結合を有する -c 面成長となるため、成長膜厚の増加による結晶面積減少はなく、むしろ拡大する可能性も秘めている。以上から、3 年間の研究期間において、高速成長のための高効率 GaCl<sub>3</sub> 原料生成条件および構造の探索、-c 面成長による結晶径増大の実証、各種解析による物性評価を実施した。

#### 4. 研究成果

高濃度 GaCl<sub>3</sub> の安定供給および最終目標である 3mm/h を目指した原料供給システム構築のため、熱平衡解析および熱流体シミュレーションによる原料部の最適化を行った。図 1 は原料濃度の上限探索のために熱平衡解析を行った結果を示している。化学平衡を考慮した解析から、GaCl<sub>3</sub> 濃度は塩素の供給量を増加させることで線形的に増加させることが可能であることが明らかとなった。したがって、化学反応の立場からは成長速度増大のための原料生成に関しては特に問題は生じないことがわかった。一方で、熱流体シミュレーションによる金属ガリウムと塩素との反応の可否(窒素キャリアガス中での塩素の拡散による金属ガリウム表面との接触頻度)を解析した結果を図 2 に示す。本解析は、金属ガリウムと塩素の反応により GaCl が生成する化学反応も考慮している。図 2(上)は従来構造のものであり、塩素ガスが原料ポートの右にある壁に当たり左方向に流れていく様子を濃度分布として色表示している。高濃度に塩素が存在することを示す赤色から低濃度を表す黄→緑→青色のように徐々に濃度が変化の様子が見て取れるが、ポート出口(左側)から塩素ガスが未反応状態で流出していることがわかった。すなわち、塩素の拡散性が悪く金属ガリウムと塩素の反応が不十分の状態となっていることがわかった。そこで、塩素ガスが通過する領域にヒサシ構造を設け、金属ガリウムとの反応を促進する構造を設計し解析を行った。その結果、図 2(下)に示すように金属ガリウムとの反応効率を向上し、未反応塩素量が劇的に減少することが見いだされた。実際に、本解析で検討した原料ポートを製作し、熱平衡解析結果をフィードバックした成長条件により研究を推進した。

各成長温度における成長速度の上限値の探索を実施した。1250°C以上の成長温度においては成長は物質輸送に律速されているため、原料供給量を増加させれば成長速度を大きく増加させることができる。しかしながら、結晶成長表面で十分に原料が拡散・マイグレーションしなければ、表面テラス上で次々と 3 次元島成長が進行し結晶品質の悪い GaN 結晶が得られることになり、実用には耐えられないものになってしまう。したがって、種結晶基板の品質を維持しつつ高速に結晶成長することが肝要である。そこで、成長温度と成長速度、結晶品質の関係を明らかにすべく、さまざまな成長温度において GaCl<sub>3</sub> 供給分圧を変化させた際の

成長速度および XRC 半値幅の変化を調査した。図 3 は成長温度 1300°Cにおいて、アンモニア供給分圧を 0.2atm で一定とし、GaCl<sub>3</sub> 供給分圧を変化させた際の成長速度および X 線回折ロックアップカーブ半値幅の変化をプロットしたものである。GaCl<sub>3</sub> 供給分圧を増加するにしたがって成長速度は線形的に増加し、P<sup>0</sup><sub>GaCl<sub>3</sub></sub>=4.0×10<sup>-3</sup>atm において

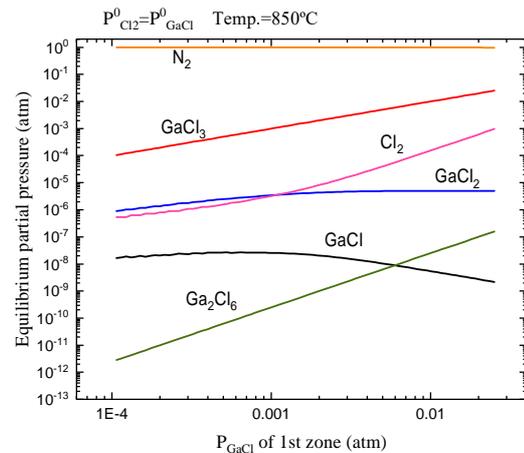


図 1 一段階目原料分子(GaCl)濃度に対する各分子種平衡濃度の関係。GaCl 供給濃度に対して等モルの Cl<sub>2</sub> ガスを供給した際の計算結果となっている

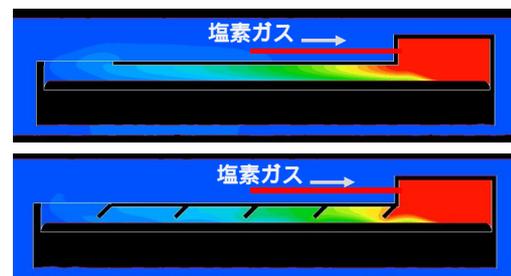


図 2 熱流体シミュレーションによる原料ポート解析結果(断面図)。(上)従来の原料ポート、(下)原料拡散促進のためにヒサシ構造を組み込んだ原料ポート。

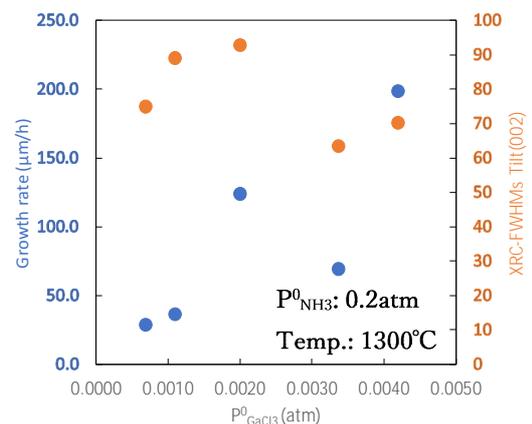


図 3 成長温度 1300 °Cにおける、GaCl<sub>3</sub> 供給分圧を変化させた際の成長速度および X 線回折ロックアップカーブ半値幅の変化。アンモニア供給分圧は 0.2atm に固定した。

200 $\mu\text{m}/\text{h}$  の成長速度に至った。前述のように原料供給量を増加させればさらなる高速成長が可能である。XRC 半値幅の推移を見ると、60arcsec ~ 90arcsec の間に分布しており、全試料ともにほぼ種結晶基板の品質を保った状態でホモエピタキシャル成長できていることがわかった。図4は成長温度 1350 $^{\circ}\text{C}$ において、アンモニア供給分圧を 0.2atm で一定とし、GaCl<sub>3</sub> 供給分圧を変化させた際の成長速度およびX線回折ロッキングカーブ半値幅の変化をプロットしたものである。1300 $^{\circ}\text{C}$ の結果と同様に GaCl<sub>3</sub> 供給分圧の増加とともに成長速度が線形的に増加していることがわかり、 $P_{\text{GaCl}_3}^0=1.0\times 10^{-2}\text{atm}$  のときに 325 $\mu\text{m}/\text{h}$  の成長速度を達成した。また、結晶品質を表す XRC 半値幅の値は成長速度が増大してもほぼ一定の値であり、また種結晶基板の半値幅と遜色ない値となっている。したがって、本成長条件によれば、結晶性の劣化なく 300 $\mu\text{m}/\text{h}$  を超える高速にて結晶成長が可能であることが実証された。従来法である HVPE では、GaN 基板の生産に使用される成長速度は 100 ~ 150 $\mu\text{m}/\text{h}$  と一般的には言われており、さらに HVPE 法は成長温度を高くすると成長の駆動力が急激に減少することから、1100 $^{\circ}\text{C}$ 以上の結晶成長は行われぬ。よって、成長速度を増大させるために原料供給濃度を増大すると結晶品質を保つことができず、時には異常成長が発生する要因となることから、原理的に超高温・高速成長は困難である。一方、本成果は 1350 $^{\circ}\text{C}$ というこれまでの GaN の気相成長では報告例のない高温で THVPE によって 300 $\mu\text{m}/\text{h}$  を超える高速成長が達成されたことに大きなインパクトがあり、さらなる高温化によって成長速度上限の拡大にも可能性が見出された点は学術的、産業応用の観点からも重要である。本研究期間中に最終目標であった 3mm/h を達成するに至らなかったが、産業応用の観点では実用に耐える成長速度であると考えられる。また、上記目標のためにはさらに原料供給分圧を増大し、成長温度を高温化することで達成できることが本研究で明らかとなったのは大きな成果と言える。

続いて、結晶中に取り込まれる不純物の濃度にどのような違いが生じるかについて、二次イオン質量分析によって解析を行った。本研究で成長を行う -C 面上 GaN 成長においては、酸素取り込み量が他の結晶面に比べて非常に高いことが知られている。パワーデバイスをはじめとする応用デバイス製品への使用を考えた場合、種結晶基板のキャリア(電子)濃度は、シリコンやゲルマニウムを意図的にドーピングして  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  ~  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  程度に制御する必要がある。したがって、ノンドープの結晶のバックグラウンドのキャリア濃度を  $1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  以下とする必要がある。結果の一部を図4に示すが、1250 $^{\circ}\text{C}$ にて GaN 厚膜成長を行ったサンプルの二次イオン質量分析(SIMS)による不純物濃度の深さプロファイルである。当初の予想通り、-C 面成長ゆえ、酸素不純物濃度が大きく、 $1.5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  程度の酸素が結晶中に取り込まれていることがわかった。酸素不純物の由来は石英反応管および結晶固定に用いているアルミナ系接着剤のみが考えられ、特にアルミナ系接着剤からの酸素放出が顕著であることも本研究で明らかとなった。今回得られた不純物濃度でも十分に実用に耐えるレベルのものとなっているが、さらなる高純度化を目指し、接着剤フリーのための成長装置改良および反応管部材の石英フリー化を今後実施する。

以上の研究成果から、これまで報告例のない 1300 $^{\circ}\text{C}$ を超える成長温度での GaN 成長の実現および実用に耐える結晶品質および不純物濃度を達成したことから、将来のバルク GaN 結晶作製のための多くの知見を見出すことができたと考えられる。今後は更なる成長速度の増加および大口徑結晶上での成長を検討し、産業への応用展開を目指していく。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 16 件)

Nao Takekawa, Machi Takahashi, Mayuko Kobayashi, Ichiro Kanosue, Hiroyuki Uno, Kikuro Takemoto, and Hisashi Murakami\*, GaN growth via tri-halide vapor phase epitaxy using solid source of GaCl<sub>3</sub>: the investigation of the growth dependence on NH<sub>3</sub> and additional Cl<sub>2</sub>, Japanese Journal of Applied Physics, 58 (2019) SC1022. 査読有

Kentaro Ema, Rio Uei, Hisashi Murakami\* and Akinori Koukitu, Influence of intermediate layers on thick InGaN growth using tri-halide vapor phase epitaxy, Japanese Journal of Applied Physics, 58 (2019) SC1027.

Nao Takekawa, Naoto Hayashida, Daisuke Ohzeki, Akira Yamaguchi, Hisashi Murakami\*, Yoshinao Kumagai, Koh Matsumoto, Akinori Koukitu, Growth temperatures and the excess chlorine effect of N-Polar GaN growth via tri-halide vapor phase epitaxy, Journal of Crystal Growth,

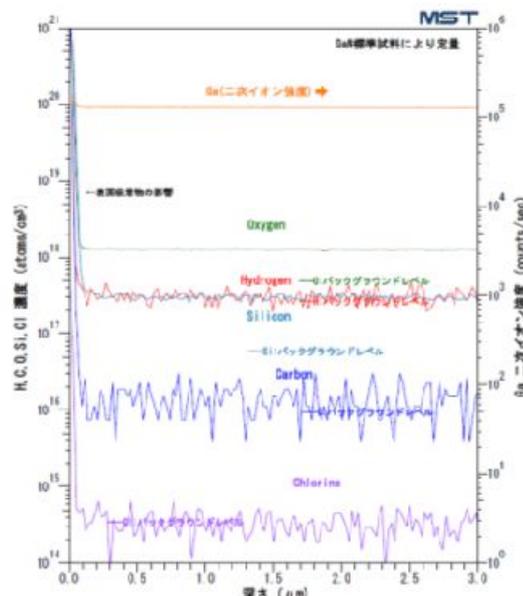


図4 成長温度 1250 $^{\circ}\text{C}$ にて GaN 厚膜成長を行ったサンプルの二次イオン質量分析(SIMS)による不純物濃度の深さプロファイル。

502 (2018) 7-13. 査読有

Iwinska M., Takekawa N., Ivanov V.Yu., Amilusik M., Kruszewski P., Piotrkowski R., Litwin-Staszewska E., Lucznik B., Fijalkowski M., Sochacki T., Teisseyre H., Murakami H., Bockowski M., Crystal growth of HVPE-GaN doped with germanium, Journal of Crystal Growth 480 (2017) 102-107. 査読有

Kenji Iso, Nao Takekawa, Karen Matsuda, Kazuhiro Hikida, Naoto Hayashida, Hisashi Murakami\*, Akinori Koukitu, Tri-halide vapor-phase epitaxy of GaN using GaCl<sub>3</sub> on polar, semipolar, and nonpolar substrates, Applied Physics Express 9 (2016) 105501-1-4. 査読有

Takahide Hirasaki, Martin Eriksson, Quang Tu Thieu, Fredrik, Karlsson, Hisashi Murakami\*, Yoshinao Kumagai, Bo Monemar, Per Olof Holtz, Akinori Koukitu, Growth of thick and high crystalline quality InGaN layers on GaN (000-1) substrate using tri-halide vapor phase epitaxy, Journal of Crystal Growth 456 (2016) 145-150. 査読有

Hisashi Murakami\*, Nao Takekawa, Anna Shiono, Quang Tu Thieu, Rie Togashi, Yoshinao Kumagai, Koh Matsumoto, Akinori Koukitu, Tri-halide vapor phase epitaxy of thick GaN using gaseous GaCl<sub>3</sub> precursor, Journal of Crystal Growth 456 (2016) 140-144. 査読有

〔学会発表〕(計43件)

Hisashi Murakami, Nao Takekawa, Kentaro Ema, Yoshinao Kumagai, and Akinori Koukitu, Recent progress in tri-halide vapor phase epitaxy of GaN-related materials, International Workshop on Nitride Semiconductors 2018, ANA クラウンプラザ金沢, 石川県, 2018年11月16日。(招待講演)

村上 尚, 竹川 直, 熊谷 義直, 纈纈 明伯, トリハライド気相成長法による GaN 高温高速厚膜成長, 第10回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会, 名古屋大学, 愛知県, 2018年7月13日。(招待講演)

村上 尚, 竹川 直, 熊谷 義直, 山口 晃, 松本 功, 纈纈明伯, トリハライド気相成長法による GaN 高温厚膜成長, 第46回結晶成長国内会議(JCCG-46), ホテルコンコルド浜松, 静岡県, 2017年11月27日。(招待講演)

Hisashi Murakami, Kentaro Ema, Naoya Matsumoto, Machi Takahashi, Rio Uei, Yoshinao Kumagai, and Akinori Koukitu, Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy of Thick InGaN and AlGaIn Ternary Alloys, 10th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors, Nuukio, Finland, 2017年9月22日。(招待講演)

Hisashi Murakami, Nao Takekawa, Takahide Hirasaki, Yoshinao Kumagai, Kou Matsumoto, Akinori Koukitu, Recent Progress in Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy of Thick GaN and InGaIn, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2016), Orlando, Florida, USA, 2016年10月6日。(招待講演)

H. Murakami, T. Hirasaki, M. Meguro, Q.-T. Thieu, R. Togashi, Y. Kumagai, B. Monemar, A. Koukitu, High-Speed Growth of Thick InGaIn Ternary Alloy by Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy, 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan 2016年8月9日。(招待講演)

竹川 直, 引田 和弘, 松田 華蓮, 林田 直人, 村上 尚, 熊谷 義直, 纈纈 明伯, トリハライド気相成長法を用いた N 極性窒化ガリウムの高温成長, 第8回窒化物半導体結晶成長講演会, 京都大学, 2016年5月9日。

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年:  
国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:

番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://murakamilab.jp.org/>

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。