

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360008

研究課題名(和文)原料分子制御法による新しいバルク GaN 成長法の創出

研究課題名(英文)New Growth Method for Bulk GaN using molecule-controlling method

研究代表者

纈纈 明伯(Koukitu, Akinori)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10111626

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,800,000円、(間接経費) 4,740,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、低酸素社会の構築のためのキーマテリアルである窒化ガリウム(GaN)の高品質で低コストの新しい結晶性成長方法の確立を目指した。熱力学解析および第一原理計算により見出した新しい原料分子(三塩化ガリウム、GaCl₃)を原料に用いることにより、これまで成長することができなかった1200以上の高温下での成長に成功するとともに、毎時200ミクロンメートル以上の高速成長が可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：High quality crystal of GaN is a key material promising for energy-saving light emitting and high-power devices. In the study, a new source molecule, which was found out by the thermodynamic analysis and first principle calculation, was used as precursor for hydride vapoe phase epitaxy. Actually, the growth of GaN occurred at 1200 C and the growth rate became more than 200 micron-m/hr.

研究分野：応用物理学・工学基礎

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：窒化ガリウム 窒化物 エピタキシャル成長 自立基板結晶 HVPE THVPE

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会の構築のキーマテリアルである窒化物半導体の基本材料である窒化ガリウム (GaN) のバルク結晶に大きな期待が寄せられている。無限の可能性を秘めた窒化物半導体であるが、他の半導体材料のように高品質な基板結晶が無いために、サファイヤなどの異種結晶が基板結晶 (ウェハー) として用いられている。このため、格子定数差や熱膨張係数差から起因する活性層中の転位の発生さらにはクラックの発生などにより、窒化物自体の機能の全てを活かす事ができていないのが現状である。

この目的のために、96年頃から GaN 自立基板結晶 (自立基板: 厚みが500 μm 程度以上の結晶) の研究が世界的に行われ、2002年頃に初めて次世代 DVD のレーザ用2インチ GaN 基板が日本の大手材料メーカーから市販されるに至った。この GaN 基板の成功が次世代 DVD を実現したと言っても過言ではない状況である。多くの論文(Preparation of Large Freestanding GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy Using GaAs as a Starting Substrate, K. Motoki, A. Koukitu et al., Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) L140.など)に示されているように、この世界初の GaN 基板の実現は申請者らの基盤的な研究成果と材料メーカーとの共同研究により見出されたものである。この GaN 基板結晶は、ハイドライド気相成長法(Hydride Vapor Phase Epitaxy, HVPE)を用いた500 μm 程度の厚膜成長により作製される。この方法の特徴であり成長が成功したキーポイントは、それまでの申請者らの原子レベルでの結晶成長メカニズムの研究から明らかになった GaAs(111)A 面を初期基板に用いたことであった。当時、この面の利用を考える研究者は皆無であったが、原子レベルでのその場測定および第一原理計算から、GaN on GaAs のためには As 原子が完全に表面から脱離した完全な Ga 原子面が必要であることが解明

されていたため、成長に GaAs(111)A 面を用いた。

一方、低炭素社会のための高効率照明用デバイスおよび携帯基地局用や車載用電子デバイスなどへの強い社会的要求から、世界的に窒化物デバイスへの更なる高機能化への期待が高まっている。このためには、GaN 基板結晶の一般の発光デバイスや電子デバイスへの利用は不可欠な状態になっている。しかし、これまでの GaN 基板結晶はレーザー用途のみであったために、高価格過ぎ一般のデバイスには利用できない。例えば、一本100円程度の白熱電球から価格が20から30倍の発光ダイオード(LED)光源への置換え率の世界的向上は望めないことから明らかである。このため、GaN バルク結晶の低コストで大量生産可能な成長方法が模索され、多くの研究機関で HVPE 成長法が研究されるに至っている。さらに、HVPE とは別の方法による模索も多くなされている。それは、高温高压雰囲気中で成長する高压法、GaN パウダーを原料とする昇華法、溶解度を利用する液相法、液体アンモニアへの溶解度を利用するアマノサーマル法などである。これらの研究が目指すのは、上述したが高品質 GaN 結晶を高速に成長させるバルク成長法の確立である。

2. 研究の目的

低炭素社会の構築のキーマテリアルである窒化物半導体の基本材料である窒化ガリウム (GaN) の新しい原材料を用いた気相成長法を提案する。この方法によれば、GaN 成長において①高温成長、②高品質成長、③高速成長が可能となり、現在、世界的にも精力的に研究・開発が行われている種々の GaN バルク成長法を凌駕するとともに、高品質で低コストな GaN 自立基板結晶の提供が可能となる。その結果、我が国でのこの高品質自立基板結晶を用いた各種新機デバイス研究の大きな支援になると期待される。

本申請研究の最終目標は、1200℃以上の成長温度で成長速度 500μm/hr 以上の高品質 GaN バルク結晶の成長であり、高速成長を活かした GaN 基板結晶のコスト低減を可能にする。

3. 研究の方法

本研究では、現有の成長装置の改良を行い、原料部における GaCl₃の完全な選択的生成方法の確立、および GaCl₃と NH₃を用いた成長条件の確立を目指す。このために、実際の成長実験と流体解析とを同時並行して遂行する。本申請研究の最終目標は、500μm/hr 以上の成長速度で高品質 GaN 結晶を得る成長方法および成長条件の確立である。

本研究では、独自に行った初歩的な解析および成長実験をさらに進め、高温で高速度な成長条件を探索し、高品質な GaN 自立基板結晶の作製が低コストで可能な新しい成長方法を提案する。現在、世界的に低コストな GaN バルク成長法の研究が精力的に行われているが、本申請研究の成功により、基盤的な反応メカニズムの解明および成長条件の確立とともに、さらに GaN 基板結晶の低コストで量産が可能な成長方法の提案まで可能になる。何故ならば、本申請の THVPE 法の反応系は、現在、量産されている GaN 自立基板結晶の成長法である HVPE の反応系に類似しているため、HVPE 成長装置の改良で THVPE が可能になるためである。研究目的の項でも書いたが、申請者らは世界で始めて市販された GaN 自立基板結晶の HVPE 成長に関する多くの知見を有しており、本申請の THVPE を成功に導く最適な研究機関であると自負している。

本申請研究の最終目標は、500μm/hr 以上の成長速度で高品質 GaN 結晶を得る成長方法および成長条件の確立である。さらに、本研究終了後の近未来には、企業などの協力を得て2-4インチのバルク GaN を目指し、低炭素社会の重要なキーマテリアルである

GaN バルク結晶の大量・低コスト化を確立する。これにより、地盤沈下が著しい我国の窒化物半導体の草分けとしての地位の維持向上に寄与できると考えている。

4. 研究成果

本研究では、流体解析、熱力学解析および第一原理計算を用いた理論的研究および既存の成長装置を改造して基本的な THVPE-GaN 成長の成長条件と成長速度および各種分析を行った。以下、主な成果を示す。

図1に成長温度1200℃一定で、反応管壁温度を500℃および1000℃に変化させた場合の成長結晶の表面および結晶断面のSEM写真を示す。500℃および1000℃どちらも成長速度は60μm/hと一定であるが、SEM写真からも明らかであるが、1000℃の高温における成長結晶の品質が良好であることがわかる。さらに、図2に示した成長結晶のXRD(X線回折)からも、高温の反応管壁での成長結晶の結晶品質も高品位であることが示唆される。

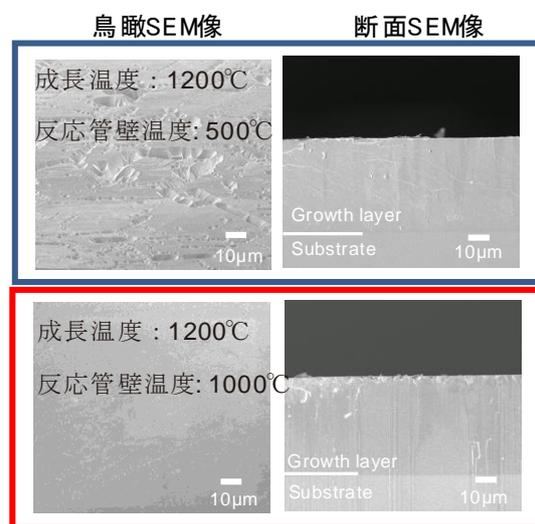


図1 成長温度および反応管壁温度依存性：GaN エピタキシャル成長表面および断面SEM像

この反応管壁温度と結晶品位の関係は次のように理解することができる。どちらも、成長温度（基板結晶をセットするサセプター

温度)は1200°Cであった。つまり、反応管壁温度は原料流のガス温度と考えることができる。一方、初期基板結晶+成長膜厚で示される縦方向の温度は、反応管壁温度と膜厚に依存する。つまり、成長膜厚の増加とともに実効的な温度が下がることが予想され、反応管壁温度が低ければ、この傾向はより顕著になることが予想される。

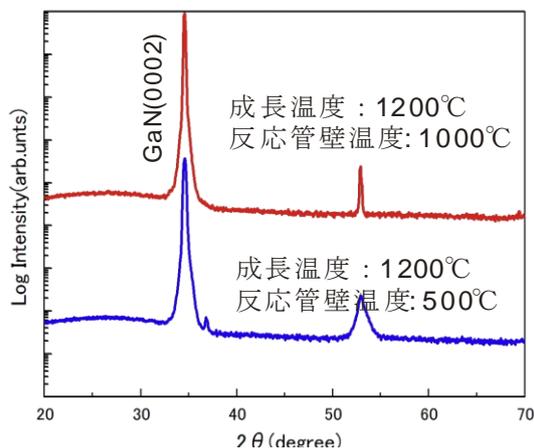


図2 エピタキシャル成長 GaN のX線回折

図3にIII族原料濃度を一定にし、V族原料濃度を变化させたときの成長速度およびXRDへの影響を示す。上図が成長速度を示し、下図がX線半値幅の値を示す。図から成長速度は、V族原料濃度の増加にともない、幾分減少しているが大きな変化は見られない。この現象は、V族原料の増加にともなって、反応速度が速くなり成長領域が析出領域よりも前部に移ったことにより、基板成長部での実質的な原料濃度が減少したためと考えられる。このような現象は、HVPE系では良く観測される。

結晶品質を示すX線半値幅はV族原料濃度とともに、Tilt(傾き)およびTwist(回転)どちらも減少している。このことは、V族濃度の増加とともにGaNEピタキシャル層の結晶品質が改善されていることが示唆される。

以上述べたように、本科研費研究により、全く新しい原料分子を用いる新しい成長法(THVPE)が可能なることを明らかにした。さら

に、熱力学解析で予想されたように①高温で、②高速成長が可能なることが明らかになった。この新しい方法によれば、現在の1/10以下の低コストでのGaNE自立基板結晶の製造が可能になると予想される。現在、GaNE自立基板結晶の価格がネックとなっている、今後、電子デバイスおよび光デバイスへの応用が期待でき、その結果、省エネルギー社会構築へ大きな貢献をすると考えている。

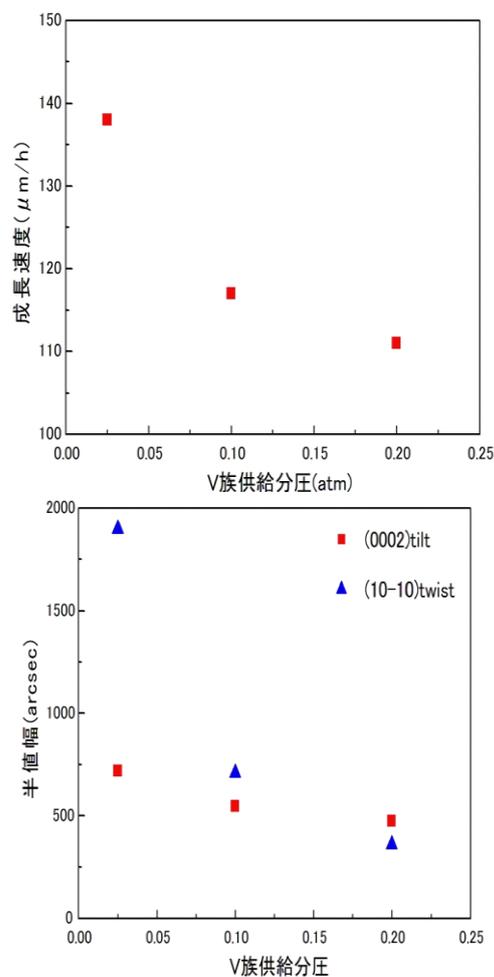


図3 エピタキシャル成長 GaN 成長速度のV族原料濃度依存性(上): X線半値幅(下)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12件)

(1) Takahide Hirasaki, Masato Ishikawa, Fumiaki Sakuma, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitsu, "Growth of Thick InGaN Layers by Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy", Japanese Journal of

Applied Physics, 53 (2014) 0FL02-1-4.
(2) Takahide Hirasaki, Koshi Hanaoka, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, "Thermodynamic analysis of InGa_N-HVPE growth using group-III chlorides, bromides, and iodides", Physica Status Solidi C, 10 (2013) 413-416.
(3) Hisashi Murakami, Sae Takenaka, Tetsuro Hotta, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, "Suppression of twin formation for the growth of InN(10-1-3) on GaAs(110) by metalorganic vapor phase Epitaxy", Physica Status Solidi C, 10 (2013) 472-475.
(4) H.C. Cho, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, "Effects of substrate nitridation and buffer layer on the crystalline improvements of semi-polar InN(10-13) crystal on GaAs(110) by MOVPE", Journal of Crystal Growth, 367 (2013) 122-125.
(5) Kazuhiro Nomura, Shoko Hanagata, Atsushi Kunisaki, Rie Togashi, Hisashi, Murakami, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, "High-Temperature Heat-Treatment of c-, a-, r-, and m-Plane Sapphire Substrates in Mixed Gases of H₂ and N₂", Japanese Journal of Applied Physics, 52 (2013) 08JB10-1-4.

[学会発表] (計 25 件)

(1) T. Kinoshita, T. Obata, T. Nagashima, H. Yanagi, J. Xie, R. Collazo, S. Inoue, Y. Kumagai, A. Koukitu and Z. Sitar, "DUV-LEDs Fabricated on HVPE-AlN Substrates"

10th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-10)

発表年月日: 2013 年 8 月 26 日

発表場所: Washington, D.C., U.S.A. (招待講演)

(2) Benjamin E. Gaddy, Zachary A. Bryan, Isaac S. Bryan, Ronny Kirste, Jinqiao Xie, Rafael Dalmau, Baxter Moody, Yoshinao Kumagai, Toru Nagashima, Yuki Kubota, Toru Kinoshita, Akinori Koukitu, Zlatko Sitar, Ramon Collazo and Douglas L. Irving, "Donor-Acceptor Pair Compensation and the Broad 2.8 eV Luminescence in Bulk AlN"

10th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-10)

発表年月日: 2013 年 8 月 26 日

発表場所: Washington, D.C., U.S.A.

(3) 熊谷義直, 瀬藤明伯, "HVPE 法による AlN 基板作製と 260 nm 帯深紫外 LED への応用"

応用物理学会応用電子物性分科会研究例会

発表年月日: 2013 年 6 月 7 日

発表場所: 京都テルサ, 京都府 (招待講演)

(4) T. Kinoshita, T. Obata, T. Nagashima, H. Yanagi, J. Xie, R. Collazo, S. Inoue, Y. Kumagai, A. Koukitu, and Z. Sitar, "Fabrication of DUV-LEDs on AlN Substrates", Conference on LED and Its Industrial Application '13 (LEDIA '13)

発表年月日: 2013 年 4 月 25 日

発表場所: パシフィコ横浜, 神奈川県 (招待講演)

[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 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀬藤 明伯 (Kokitsu, Akinori)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号 : 10111626

(2) 研究分担者

熊谷 義直 (Kumagai, Yoshinao)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号 : 20313306

村上 尚 (Murakami, Hisashi)

東京農工大学・大学院工学研究院

・准教授

研究者番号 : 90401455

(3) 連携研究者

富樫 理恵 (Togashi, Rie)

東京農工大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号 : 504441112