

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760011

研究課題名(和文) 高品質窒化ガリウムインゴットの実現を目指した超高温成長技術の開発

研究課題名(英文) Development of high-temperature growth technique for high-quality GaN ingots

研究代表者

今出 完 (IMADE, MAMORU)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40457007

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、高品質窒化ガリウム(GaN)インゴットの実現を目指したGaN成長技術の開発を目的として実施され、主に以下の成果が得られた。(1)育成温度の高温化、水素キャリアガス、種基板表面処理過程の最適化により種結晶の品質を維持したまま180um/hの高速成長を実現した。(2)長時間成長に向けて安定なGa₂O供給を実現する新規Ga₂O生成反応系(金属Ga(融点：約30℃)+H₂Oガス)を発見した。(3)流体解析に基づいた新規CVD構造にて長時間育成を行い、最大で400um厚結晶を得ることに成功した。
以上の成果から、本手法が原理的にGaNインゴットの作製に有用な手法であると結論づけた。

研究成果の概要(英文)：High-temperature growth technique for high-quality GaN ingots have been developed. In this study, progresses as follows have been obtained. (1)High-temperature growth, H₂ carrier gas and optimization of surface state of seed crystals enabled to increase the growth rate (180um/h) and improve crystallinity. (2)New reaction between Ga metal and H₂O vapor for synthesizing Ga₂O vapor has been developed to perform the long-term growth. (3)New CVD gas flow pattern has been developed by the fluid calculation. By using this new pattern, 400um-thick GaN crystals could be obtained. These results indicate that the high-temperature GaN growth technique using Ga₂O vapor, which has been developed in this research, is useful for fabricating high-quality GaN ingots.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎：応用物性・結晶工学

キーワード：窒化ガリウム 酸化ガリウム 高温成長 高速成長

1. 研究開始当初の背景

窒化ガリウム(GaN)は、低消費電力照明である高効率白色発光ダイオードや、電気自動車、高速通信に必要不可欠なハイパワー・高周波スイッチングデバイス用材料として期待されてきた。それにも関わらず実用化に至っていないのは、シリコンのように大口径で高品質な単結晶(インゴット)が実現しておらず、低コストかつ高品質 GaN ウェハが存在しないためである。

従来、ウェハ用 GaN 結晶はハライド気相エピタキシャル(HVPE)法によって作製されてきた。この方法では、成長速度が速い(商用で 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上)という利点があるが、欠陥(転位)密度が高い($\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$)、反りが大きい等、品質の面で多くの課題がある。加えて、この方法では、結晶が錐状化するため、長時間成長してもウェハを切り出せる GaN インゴットの作製は困難である。

2. 研究の目的

一般に、品質の良い結晶を得るためには高温成長が望ましいと言われているが、HVPE 法では使用する塩化水素ガスによる GaN の分解や反応管の腐食が制約となるため、1100 以上の高温成長は困難である。そこで申請者は、酸化ガリウム(Ga_2O)を用いる新しい気相成長技術を開発し(図 2)、HVPE 法を遥かに凌ぐ高温(1250 以上)での GaN 成長に成功した。その結果、高温ほど結晶品質(結晶性、不純物濃度)が向上することを実証し、特に 1300 では、成長層の結晶性が HVPE 法で作製された GaN 種結晶よりも向上することが明らかになった。更に、高温化の新しい効果として 錐状化の原因となる(10-11)面の出現が抑制されることを発見した。この「品質の向上」、及び「錐状化の抑制」は、高品質 GaN インゴットを実現する上で最も重要なポイントである。

本研究では、1300 以上の超高温 GaN 成長を行い、X 線ロックアップカーブ半値幅 30 秒以下、転位密度 10^4 cm^{-2} 以下の高品質柱状 GaN 単結晶(厚さ 1cm 以上)を作製することで、本手法における GaN インゴットの実現可能性を検証する。

3. 研究の方法

本研究では、GaN(0002)X 線ロックアップカーブ半値幅 30 秒以下、転位密度 10^4 cm^{-2} 以下の柱状 GaN 単結晶成長を目指し、「超高温 GaN 成長による高品質化、及び形状制御」、「長時間成長による柱状 GaN 単結晶成長」の 2 つに重点を置いて研究を遂行す。以下に、具体的な研究方法を示す。

(A) 超高温 GaN 成長による高品質化、及び形状制御

(1)超高温(1250 ~ 1500)での GaN 育成と評価：超高温 CVD 装置を開発し、超高温成長の効果を検証する。

(2)低転位 Na フラックス GaN 上への成長：

低転位 GaN 結晶を種結晶に用いることで、成長結晶の低転位化を狙う。

(3)熱力学解析による理論的検討：成長速度、品質(不純物濃度等)について計算を行い、育成にフィードバックする。

(B) 長時間成長による柱状 GaN 単結晶成長

(4) Ga_2O 原料連続ローディング機構の確立：時間的に Ga_2O 供給量が変動しない機構を開発する。

(5)長時間成長：長時間成長を行い、厚さ 1cm 以上の柱状 GaN 単結晶を作製する。

4. 研究成果

(1) 超高温(1250 ~ 1500)での GaN 育成と評価

1250 を超える高温では、石英ガラスが失透し、強度が低下するため従来のホットウォール型 CVD 装置は使用できない。そこで、従来の CVD 装置内部にカーボン製セプタを導入し高周波加熱方式を採用することで、石英ガラスを加熱すること無しに、最高で 1500 の育成雰囲気を実現した。

開発した高温 CVD 装置を用いて、本手法における GaN 成長速度と結晶中の不純物(酸素)濃度の相関を調べた(図 1)。

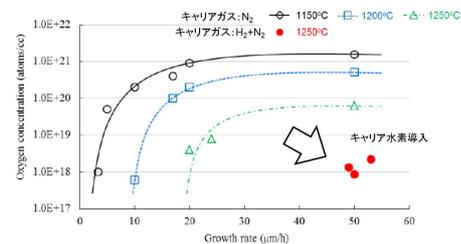


図 1 成長速度と不純物(酸素)濃度、育成温度の相関

一般的に他の気相法では成長速度を増加させると不純物濃度は上昇するが、図 1 の結果より、本手法においては、高温条件下で成長させることにより、速い成長速度であっても、低い不純物(酸素)濃度を実現できることが分かった。

さらに本研究期間内において、成長速度の飛躍的な増加、及び品質(結晶性)の向上につながる以下に示す 2 つの知見が新たに得られた。

高濃度水素キャリアガスの導入

図 2 はキャリアガス中の水素濃度と成長速度、及び結晶性の相関を示した実験結果である。従来、キャリアガスには窒素ガスのみを用いていたが、水素ガスを導入することで、成長速度、及び結晶性が向上することが明らかになった。その結果、1200 の高温条件において、種結晶の結晶性を維持したまま 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上の高速成長を達成した。

種基板表面の高温水素処理技術の導入

種結晶表面の結晶性、及びモフォロジーと成長層の成長速度、及び結晶性の関係を調査

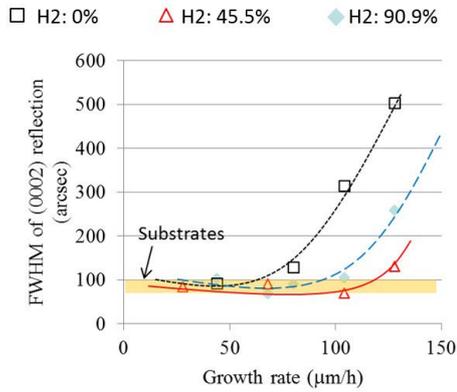


図2 キャリアガス中の水素濃度と成長速度、及び結晶性の相関

したところ、化学的機械研磨された種結晶表面に対し、成長前に高温で水素アニールを施すことで、平坦性・結晶性に優れた種結晶表面を実現できることが明らかになった。その結果、種結晶と比較して結晶性が劣化することなく、成長速度を180 $\mu\text{m/h}$ と飛躍的に増加させることに成功した(図3)。

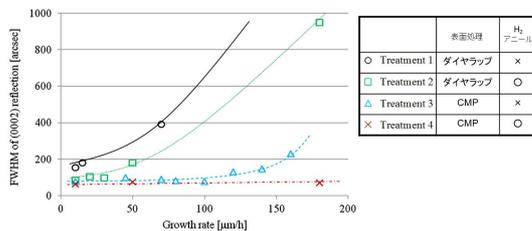


図3 成長速度と GaN(002)X 線ロックンクカーブ半値幅、及び種結晶表面処理過程の相関

以上の結果より、高速・高品質 GaN 成長には、高温・水素キャリアガス、及び種結晶表面の高温水素アニール処理が極めて有効であることが明らかになった。

(2) 高品質 Na フラックス GaN 基板上への成長

(1)において、種基板から品質の劣化なく高速成長が可能であることが明らかになったが、種基板として用いる市販の GaN 基板には 10^6 cm^{-2} もの転位が存在する。そこで、本研究室が有する Na フラックス法で作製された、極めて結晶性の高い GaN 結晶を種基板に用いて高品質 GaN 結晶の高速成長に取り組んだ。

図4は、各種基板上に成長させた GaN 結晶の結晶性と成長速度の関係である。従来の市販 GaN 基板を種に用いた成長では、GaN(002)X 線ロックンクカーブ半値幅が100秒程度であり、市販結晶と同程度であった。一方、Na フラックス法で作製された高品質 GaN 結晶を種に用いて成長を行ったところ、120 $\mu\text{m/h}$ において、X 線ロックンクカーブ半値幅が46秒と極めて結晶性の高い結晶の高速成長が実現した。

転位密度に関しても、成長速度の低いサン

プルではあるが、大部分で転位が観測されな

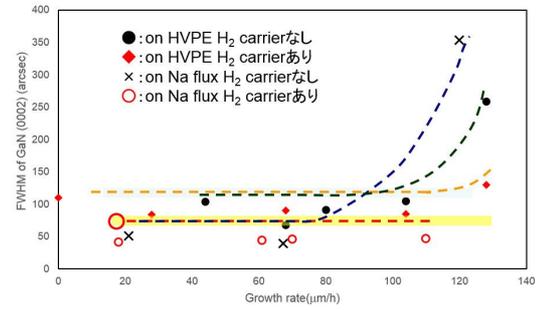


図4 各種基板上に成長させた GaN 結晶の結晶性と成長速度の関係

い GaN 膜の成長に成功しており、種基板/成長層界面において、新たに転位が導入されることなく成長できることが明らかになった。

(3) 熱力学解析による理論的検討

熱力学計算により、本手法で高品質結晶の高速成長が可能な条件を理論的に検討した。以下に示す GaN 生成反応における、各ガス種分圧の成長温度依存性を図5に示す。

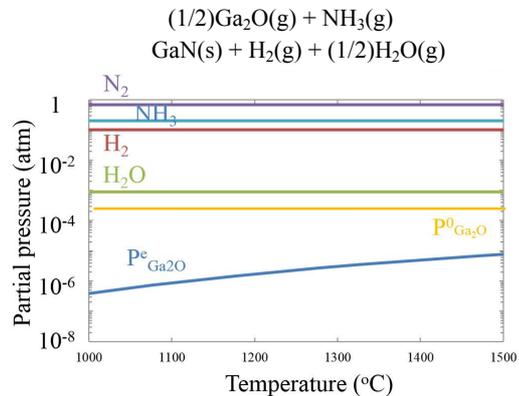


図5 GaN 生成反応における、各ガス種分圧の成長温度依存性

図5に示す結果より、成長温度を1500まで増加させても、成長に必要な駆動力 ($\Delta P = P^0_{\text{Ga}_2\text{O}} - P^e_{\text{Ga}_2\text{O}}$) が十分得られることが理論的に実証された。加えて、高温では Ga_2O の平衡分圧 ($P^e_{\text{Ga}_2\text{O}}$) が上昇するため、多結晶生成頻度を決定する過飽和比 ($P^0_{\text{Ga}_2\text{O}}/P^e_{\text{Ga}_2\text{O}}$) が低下する。これは、高温ほど多結晶が生成しにくくなることを示しており、高温では GaN 結晶の結晶性向上が可能であると言える。

(4) Ga₂O 原料連続ローディング機構の確立

(1)~(3)の取り組みにおいて、Ga₂O を原料に用いる本手法では、成長速度、及び結晶性の向上が可能であることが、実験的・理論的に実証された。本手法を用いれば、長時間成長によりバルク GaN 結晶成長が期待できるが、そのためには、長時間安定して Ga₂O 原料を供給できる、Ga₂O 原料連続ローディング機構の確立が必須である。

従来、市販の Ga₂O₃ 粉末と水素ガスを反応

させることで Ga₂O 原料を生成してきたが、本反応では、Ga₂O 分圧が Ga₂O₃ 粉末の表面積に依存して変化すること、Ga₂O₃ 粉末の連続ローディングが困難であることが問題となっていた。そこで、本研究では、以下に示すように、Ga 金属と H₂O ガスから Ga₂O 原料を生成する反応系を発見した。



出発原料に用いる Ga 金属は融点が約 30 と低いため、液体 Ga として反応システムへの連続供給が容易である。別途実施した熱力学計算の結果より、高温ほど Ga₂O 分圧が上昇することが分かっており、本反応系を用いれば、長時間の安定したバルク GaN 成長が期待できる。

(5) 長時間成長

本手法により長時間成長を実施するためには(4)で述べた Ga₂O 原料の長時間安定供給に加え、成長部の環境に関しても長時間の安定性が求められる。特に種基板以外で多結晶が発生すると、Ga₂O 原料が多結晶生成に消費されてしまうだけでなく、気相中に浮遊する微結晶が種基板上に付着し、GaN 結晶の結晶性を劣化させる原因となる。そこで、本研究では、反応管内の各種ガスフローパターンを検討し、多結晶発生のない環境を実現したので以下に詳細を述べる。

図 6(a)、(b)はそれぞれ従来と新規に開発した装置内の構造概略図である。

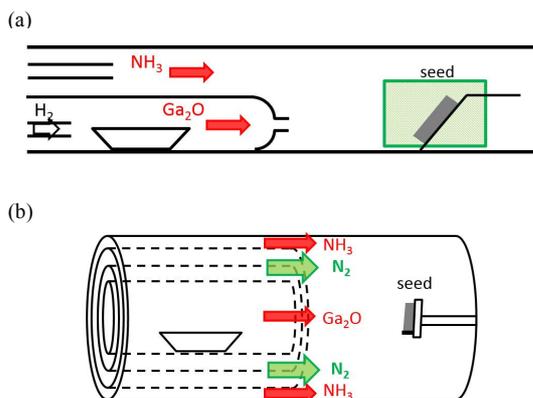


図 6 CVD 装置構造の概略図：(a)従来構造、(b)新規構造

従来の構造(図 6(a))では、写真で示すように、Ga₂O 原料ノズル口付近に多量の GaN 多結晶が生成する問題があった。この問題は、Ga₂O 原料ノズル口付近の Ga₂O 分圧、NH₃ 分圧がともに高いことが原因と考え、流体計算を行った上でノズル口付近の NH₃ 分圧が低い新規構造(図 6(b))を作製した。新規構造を用いて結晶育成を行ったところ、Ga₂O ノズル口付近に多結晶の生成は確認されなかった。開発した新規構造にて長時間育成を行い、結

晶品質を悪化させることなく最大で 400μm 厚結晶(5 時間育成)を得ることに成功した。

以上、2 年間の本研究の実績により、新規超高温 GaN 気相成長法は、長時間育成により高品質な GaN 結晶育成が可能であり、GaN インゴットの作製に極めて有用な手法であると言える。

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 3 件)

Y. Bu, M. Imade, A. Kitamoto; M. Yoshimura, M. Isemura and Y. Mori, Effect of H₂ carrier gas on the physical properties of a GaN layer grown using Ga₂O vapor and NH₃, Journal of Crystal Growth, 査読あり, Vol. 392, 2014, pp. 1-4

DOI:10.1016/j.jcrysgro.2014.01.031
Y. Bu, A. Kitamoto, H. Takatsu, M. Juta, T. Sumi, M. Imade, M. Isemura and Y. Mori, Dramatic increase in the growth rate of GaN layers grown from Ga₂O vapor by epitaxial growth on HVPE-GaN substrates with a well-prepared surface, Applied Physics Express, 査読あり, Vol.7, 2014, pp.035503 1-4
DOI:10.7567/APEX.7.035504

T. Sumi, Y. Bu, A. Kitamoto M. Imade, M. Yoshimura, M. Isemura and Y. Mori, High Temperature Growth of Non-polar a-Plane GaN Film Grown Using Gallium-Oxide as Ga Source, Japanese Journal of Applied Physics, 査読あり, Vol.52, No.2, 2014, pp. 025503 1-3
DOI: 10.7567/JJAP.52.025503

〔学会発表〕(計 20 件)

隅智則、重田真実、卜淵、北本啓、今出完、吉村政志、伊勢村雅士、森勇介、金属 Ga を出発原料とした Ga₂O を用いた GaN 結晶の成長、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 18 日、青山学院大学相模原キャンパス、神奈川県

高津啓彰、重田真実、隅智亮、淵ト、北本啓、今出完、吉村政志、伊勢村雅士、森勇介、Ga₂O を Ga 源とした GaN 気相成長法による Na フラックス基板上高速成長、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 18 日、青山学院大学相模原キャンパス、神奈川県

Y. Bu, M. Juta, T. Sumi, A. Kitamoto, M. Imade, M. Yoshimura, M. Isemura and Y. Mori, Effect of H₂ Carrier Gas on the Physical Properties of GaN Layer Growth by Using Ga₂O Vapor and NH₄, JSAP- MRS Joint Symposia 2013, 2013.9.16, Kyoto JAPAN

T. Sumi, M. Juta, Y. Bu, A. Kitamoto, M. Imade, M. Yoshimura, M. Isemura and Y. Mori, Growth of GaN crystal with high growth rate synthesized from Ga₂O vapor-T, JSAP- MRS Joint Symposia 2013, 2013.9.16, Kyoto JAPAN

Y. Bu, M. Juta, T. Sumi, A. Kitamoto, M. Imade, M. Yoshimura, M. Isemura and Y. Mori, Effect of H₂ Carrier Gas on the Physical Properties of GaN Layer Growth by Using Ga₂O Vapor and NH₄, 10th International Conference on Nitride Semiconductors, 2013.8.28, Washington, USA

T. Sumi, M. Juta, J. Takino, Y. Bu, A. Kitamoto, M. Imade, M. Yoshimura, M. Isemura and Y. Mori, Growth of GaN Crystal with High Growth Rate Using Ga₂O as Ga Source, 10th International Conference on Nitride Semiconductors, 2013.8.27, Washington, USA

T. Sumi, M. Juta, J. Takino, Y. Bu, A. Kitamoto, M. Imade, M. Yoshimura, M. Isemura, M. Hata and Y. Mori, Influence of the GaN Layer Thickness on the Crystallinity in the Vapor Phase Epitaxy Growth of GaN Using Ga₂O, (Conference on LED and Its Industrial Application '13, 2013.4.24, Kanagawa JAPAN

Y. Bu, M. Juta, T. Sumi, A. Kitamoto, M. Imade, M. Yoshimura and Y. Mori, Effect of growth temperature on crystalline of GaN layers by vapor phase epitaxy using Ga₂O as a Ga source, Conference on LED and Its Industrial Application '13, 2013.4.24, Kanagawa JAPAN

滝野淳一、隅智亮、卜淵、北本啓、今出完、吉村政志、秦雅彦、伊勢村雅士、森勇介、Na フラックス製 GaN 自立基板上への Ga₂O を用いた GaN 気相成長、第 42 回結晶成長国内会議、2012 年 11 月 09 日、九州大学筑紫キャンパス総合研究棟、福岡県

重田真実、滝野淳一、隅智亮、卜淵、北

本啓、今出完、吉村政志、秦雅彦、伊勢村雅士、森勇介、Ga₂O 原料 GaN 気相成長法における基板表面処理効果の検討、第 42 回結晶成長国内会議、2012 年 11 月 09 日、九州大学筑紫キャンパス総合研究棟、福岡県

J. Takino, T. Sumi, Y. Bu, A. Kitamoto, M. Imade, M. Yoshimura, M. Isemura and Y. Mori, Growth of a low dislocation GaN layer on a Na-flux-GaN substrate using Ga₂O as a Ga source, International Workshop on nitride Semiconductors 2012, 2012.10.16, Hokkaido JAPAN

T. Sumi, J. Takino, Y. Bu, A. Kitamoto, M. Imade, M. Yoshimura, M. Isemura and Y. Mori, Growth of thick GaN layers by the vapor phase epitaxy using Ga₂O source, International Workshop on nitride Semiconductors(IWN2012), 2012.10.16, Hokkaido JAPAN

Y. Bu, J. Takino, T. Sumi, A. Kitamoto, M. Imade, M. Yoshimura, M. Isemura and Y. Mori, High temperature growth of high crystalline GaN layers with a high growth rate by vapor phase epitaxy using Ga₂O as a Ga source, International Workshop on nitride Semiconductors (IWN2012), 2012.10.15, Hokkaido JAPAN

重田真実、滝野淳一、隅智亮、卜淵、北本啓、今出完、吉村政志、秦雅彦、伊勢村雅士、森勇介、Ga₂O 原料 GaN 気相成長法における基板表面処理効果の検討、第 36 回結晶成長討論、2012 年 9 月 26 日、国民宿舎 虹の松原ホテル、佐賀県

滝野淳一、重田真実、隅智亮、卜淵、北本啓、今出完、吉村政志、秦雅彦、伊勢村雅士、森勇介、Ga₂O を用いた気相成長法による HVPE 自立基板上への GaN 結晶成長、第 36 回結晶成長討論会、2012 年 09 月 26 日、国民宿舎 虹の松原ホテル、佐賀県

Y. Bu, M. Juta, J. Takino, T. Sumi, A. Kitamoto, M. Imade, M. Yoshimura and Y. Mori, High crystallinity GaN growth on c- and a-plane free-standing GaN substrates using Ga₂O vapor and NH₃, 7th Photonics Center Symposium "Nanophotonics in Asia 2012", 2012.09.18 ~ 2012.09.20, Ishikawa JAPAN

滝野淳一、隅智亮、卜淵、北本啓、今出

完、吉村政志、伊勢村雅士、森勇介、Na
フラックス製 GaN 自立基板上への Ga₂O を
用いた GaN 気相成長、第 73 回応用物理学
学会学術講演会、2012 年 9 月 13 日、松山
大学文京キャンパス、愛媛県

Y. Bu, M. Juta, J. Takino, T. Sumi, A.
Kitamoto, M. Imade, M. Yoshimura and Y.
Mori, Growth of high crystalline GaN
layers at high temperature on
freestanding GaN substrates by vapor
phase epitaxy using Ga₂O as Ga source,
2012.07.25 ~ 2012.07.28, Miyagi JAPAN

T. Sumi, J. Takino, Y. Bu, A. Kitamoto,
M. Imade, M. Yoshimura, M. Isemura and
Y. Mori, Growth of GaN layer with high
crystallinity on free-standing GaN
substrate using Ga₂O as Ga source, 4th
International Symposium on Growth of
III-Nitrides(ISGN4), 2012.7.17,
RUSSIA

隅智亮、池田憲治、滝野淳一、卜淵、北
本 啓、今出完、吉村政志、伊勢村雅士、
森勇介、Ga₂O を原料とした GaN 結晶成長
法における厚膜化に向けた取り組み、第
4 回窒化物半導体結晶成長講演会、2012
年 04 月 27 日、東京大学生産技術研究所、
東京都

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

()

研究者番号:

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: