

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：33919

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26600089

研究課題名(和文) 流速支援液相成長を用いたGa_Nテンプレート基板の成長

研究課題名(英文) Growth of GaN template substrate by flow-assisted-mode liquid phase epitaxy

研究代表者

成塚 重弥 (Naritsuka, Shigeya)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：80282680

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：流速支援液相成長によるGa_Nの成長を実現するため、3Dプリンタを用いたボートの設計および試作、LPE装置の改造、成長条件の最適化をおこなった。水車を用いた機械的方式により溶液中に対流を発生し、成長速度およそ0.5um/hの面内均一性の高いGa_N層の無添加大気圧成長に成功した。同時に、メサ加工基板を用いたGa_Nの電流制御型液相成長によるマイクロチャンネルエピタキシーをおこない、c面Ga_Nの平坦性の優れた横方向成長に成功するとともに、隣同士の成長層を合体化することにより平坦膜を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to realize flow-assisted-mode liquid phase epitaxy of Ga_N, the following processes were pursued; design and trial fabrication of boat by the aide of 3D printer, modification of normal LPE system, optimization of growth conditions. With mechanically generated a convection in the solution by a rotating wheel, it was succeeded in a very flat and uniform growth of Ga_N layer with the growth rate of 0.5 um/h under atmospheric pressure without using any additives in the solution. At the same time, we have succeeded in a very-flat lateral growth of c-plane Ga_N by liquid phase electro epitaxy by using mesa-shaped Ga_N template substrate. The growth of the very-wide and flat Ga_N layer was successfully obtained to combine the adjoining laterally grown layers.

研究分野：結晶成長

キーワード：液相成長 窒化ガリウム 流速支援 回転攪拌 メサ加工基板 マイクロチャンネルエピタキシー 転位低減化 横方向成長

1. 研究開始当初の背景

通常、ナイトライド系材料は MOCVD を用いて成長されるが、MOCVD 装置は 2 億円程度と極めて高価であり、使用する有機金属原料もグラム数千円と高価である。さらに族原料のアンモニアの使用量も多く、除外システムのコストとともに成長基板のコストを引き上げている。このような状況の中、ナイトライド系材料の成長コストを大幅に低下することが出来れば、その応用範囲はさらに大きく広がるものと考えられる。そこで、本研究ではナイトライド系材料を安価でなおかつ安全性の高いシステムで成長することを目指す。そのため、本研究課題では、常圧で、ナトリウムなどの反応性が高く扱いづらい材料を用いない新たな LPE 手法を探索することとした。

従来、ナイトライド系材料の LPE においては、溶媒である Ga への窒素の溶解度が低く成長速度が極めて遅いので、高温、高圧下の環境を利用するか、ナトリウムなどの添加剤を用いて Ga への窒素溶解度を向上させる手法がとられている。このため、成長装置は大がかりとなりオートクレーブ等の設備が必要となる。その上、ナトリウムは極めて反応性が激しい材料であるため取り扱いが難しく、安全性に問題がある。一方、これらを用いずに窒素濃度の低い溶液を使っては、成長速度の向上が難しくこれも問題であった。

以上の背景のもと、本研究では、窒素濃度の低い溶液を用いても、速い速度で結晶成長出来る新たな LPE 方式を提案する。

本方式の着想に至った経緯は、従来から、我々は電流制御型液相成長(LPEE)を用い、エレクトロマイグレーション効果を利用し、常圧で Na などの添加をしない LPE において成長速度を増加させる実験をおこなっていた。そのとき、基板端で異常に成長膜厚の厚い成長層が得られた。この異常成長のメカニズムを詳細に検討した結果、溶媒中に対流が発生し、それにより原料の輸送が加速されたことが判明した。そこで、濃度の低い溶液であっても流れにより溶質の輸送速度を向上(流速支援)させれば、原料の輸送が加速され、成長速度が速められることに思い至った。

2. 研究の目的

本研究課題における研究では、溶液の流れにより原料の輸送を加速する「流速支援 LPE」を実現するため、新 LPE 装置を設計・試作し、常圧で Na などの添加物なしに GaN の成長速度の向上をはかる。

新 LPE 装置の設計と並行して従来の方式である LPEE を用い、GaN マイクロチャンネルエピタキシーの改善をおこなう。特にメサ加工基板を用いることにより、良好な横方向成長を実現することをもう一つの目的とする。

3. 研究の方法

本研究課題で実現しようとする流速支援型の LPE は他に例を見ない極めて独自性の高い技術であるので、新装置の設計に多くの時間を費やすことが予想される。特に、新ポートの設計には困難がともなうことが予想されるので、BN 製のポートを発注する前に、3D プリンタを用いて、設計案に基づき仮のポートを試作し、溶液中に対流を発生させる機構をあらかじめ検討することにした。

また、ポートの発注製作期間に LPEE を用いてメサ加工基板を用いてマイクロチャンネルエピタキシー(MCE)の実験をおこなった。

新たに設計した BN ポートが手に入った後、回転機構の増設等の装置改造をおこない。流速支援 LPE の実験をおこない、各種パラメータに関する成長条件依存性をもとめる。

4. 研究成果

本研究の成果は先に述べたように、2 本立てである。一つは本研究課題で提案する新しい流速支援 LPE に関するもの、もう一つは、新ポートの設計製作と平行しておこなった従来型の LPEE を用いたメサ加工基板によるマイクロチャンネルエピタキシーに関する成果である。

(1)【流速支援 LPE】

ポートの設計、予備実験

流速支援 LPE を実現するためには、溶液中に流れを生成する仕組みが必要である。一つの方式は、キャリアガスにより溶液中に泡(バルブ)を発生させ、バルブが溶液中を下方から上方へ移動する力を利用し、溶液中に対流を生成させるものである(バルブ発生対流駆動法)。この方式によれば、図 1 に示す様に、連続して発生するバルブが重力により上へ移動する時に、バルブ上方にある溶液を押し上げる。その動きにより、垂直に立ち上がった配管部 a では、溶液中に上方への流れが発生する。その結果、配管部 a をその上下の部分でつなく配管部 b の下部から、溶液が流れ込み、一方、バブルにより押し上げられた溶液は配管部 b の上部へ流れ込み、配管部 b 中には上方から下方への流れが生成される。これらにより、配管全体(a+b)では右回りの対流が発生する。この方式の特徴は、ガスの供給により対流が生成できる点にあり、反応管内に駆動部がなく、ポートならば

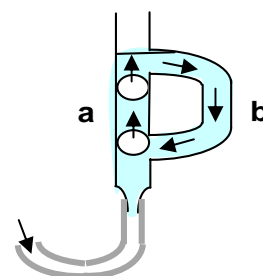


図 1. バルブ発生対流駆動法の原理

に装置全体の構成が単純に出来る点にある。もう一つの対流発生方式は、機械的対流駆動法であり、溶液中に水車などの駆動部を入れ、外部からこれを機械的に回転(駆動)するものである。この方式の特徴は、対流の発生が確実であり、対流の大きさ(水車の回転)も独立したパラメータとして制御できる点にある。しかし、装置構成が複雑になるという欠点を持っている。

本研究課題では、構成が簡単なバルブ発生対流駆動法で対流を発生させることを最初に試みたが、現有の反応管の中に入るコンパクトなポートに対しては、小さな駆動力が替えられなかったため、採用を断念し、最終的には機械的対流駆動法を採用することにした。

成長に用いるポートは BN 製で有り、製作コストが高価な上に、製作に月単位の時間が必要であるので、設計の時間の短縮のために 3D プリンタを用いた模型による試し実験をおこなうこととした。また、採用は至らなかったが、設計の観点からいくつかの重要なポイントが判明したので、バルブ発生対流駆動用ポートの設計に関して、最初に簡単に触れる。

今回、GaN の成長のためには、溶液として Ga を用いている。そのため、溶液の表面張力ならびにポートへの溶液のぬれが、ポート設計のための重要なポイントとなった。バルブによる対流の発生機構の動作チェックのため、我々は最初図 2a に示す様な、方形の溶液だめを作製した。下の丸い穴から窒素を吹き込み、水を溶液に見立てた実験では、バルブがうまく発生したが、Ga を用いた予備実験ではバルブを全く発生させることが出来なかった。検討の結果、方形の溶液だめを使用した場合、Ga 溶液が持つ表面張力のため、容器の角と Ga 溶液との間に小さな隙間が出来、そこから気体が漏れバルブが発生出来なかったことがわかった。よって、図 2b に示す様に円柱状の溶液だめを作製したところ、バルブが良好に発生できた。表面張力の強い、Ga 等の溶液を使用する際には、この様なポイントへの配慮も重要な設計要素となる。

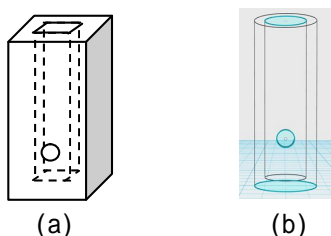


図 2 . バルブ発生機構

次に上記のバルブ発生機構を用いて、図 3 の様なポートを設計し、対流の発生実験をおこなった。しかしながら、バルブの発生箇所が一箇所であるため、駆動力が弱く、対流を有効に発生することが出来なかった。ここで、図 2a のような筒状のバルブ発生機構を複数

個採用すれば、溶液全体に対流を発生することは可能とは考えられるが、ポートが複雑で大きなものになること、駆動ガス導入パイプを高温下でガス漏れなく BN ポートへ信頼性高く結合する機構の作製の難易度の高さから、バルブ発生対流駆動法を断念することとなった。

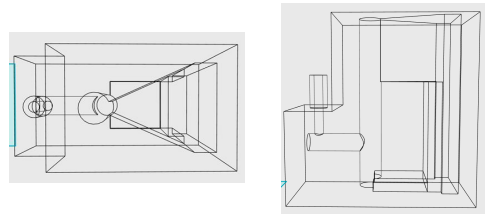


図 3 . バルブ発生対流駆動法用ポート

図 4 に我々が設計した機械的対流駆動法のポートを示す。六角形の水車を使用し、さらに、水車に成長基板を固定し、水車を用いて溶液を攪拌するとともに、基板自体も溶液の各場所を移動するとともに、溶液の仕込み量にもよるが、上方に移動したときに直接アンモニアガスにも触れる様な設計とした。図より分かるようにこの方式の成長ポートは単純な構造をもつ。回転駆動力の導入は、外部にモータを置き、回転導入端子を用いて回転力を反応管の中に導入することとした。最終的に高温部は石英棒を用いて回転力を伝え、ポートの可動部である水車を回転させる構成とした。モーターの回転数はコントローラにより制御でき、実験のパラメータの一つとなった。

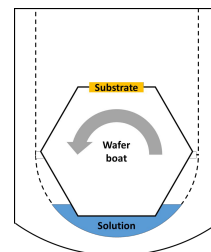


図 4 . 機械的対流駆動法用ポート

GaN の成長実験

実験手順

成長基板が水車の回転位置によっては、溶液中で覆われない時間が存在するため、水素による GaN のエッチング効果を加味し、成長の雰囲気ガスを H_2 から N_2 に変更した。従来型の LPE で使用していた添加剤としての Ge の混入をやめ、純粋な Ga 溶液を液相成長用溶液として使用することにした。

step	(1)	(2)
temp(°C)	Tg	
Time(min)	Tg	

図 5 . 流速支援 LPE の成長シーケンス

図5に成長シーケンスを示す様に、流速支援LPEにおいては、N₂雰囲気にて成長温度まで昇温し、成長温度到達後、NH₃を導入(step1)し成長を開始する。成長時間が経過した後は、NH₃の導入を止め、成長を停止する。また、成長終了後は、サンプルを冷却する(step2)。

溶液として用いるGaの量は3g、5g、10gと変化した。昇温中は水車の回転をおこない、通常の実験では回転数を10rpmとし、回転数依存性の実験において回転数をパラメータとし変化した。成長温度は980、成長時間は2h、H₂:NH₃=99:1混合ガス流量は50sccmと設定した。

Ga 溶液量依存性

流速支援LPEにおいて、Ga溶液の量がGaN成長に与える影響を調べた。図6にGa溶液量を変えて流速支援LPE成長をおこなった場合の成長層の表面SEM像を示す。Ga溶液が3gの場合は真ん中に丸く成長領域があるのに比べ、Ga溶液の分量が増えるにしたがい成長領域の面積ならびに均一性が向上することがわかる。同図には水車の回転方向も示す。3gと5g場合は、水車の回転方向の前方側の成長量が多く、面内均一性が悪かったが10gと溶液量が多い場合は成長層の厚さの均一性が向上した。これらの成長層の平均した成長速度はおよそ0.4-0.45 μm/hとなった。

溶液の量が3gと少ない時は、溶液がポート下部に溜まらず水車と一緒に回ってしまうため、溶液が基板と均一に接触せず、成長層の面内均一性が悪かったものと考えられる。

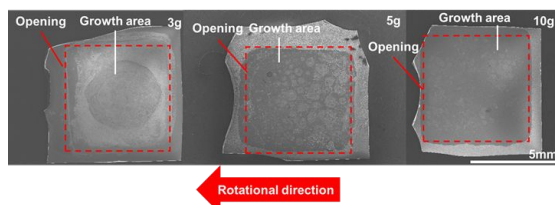


図6 .Ga 溶液量依存性を示す各表面 SEM 像

成長時間依存性

流速支援LPEにおける成長時間依存性を調べた。Ga溶液5gの場合である。成長速度の成長時間依存性のグラフ図7に示すように、成長速度は成長時間に依存せずほぼ同じ値をとった。このことは、この条件範囲においては成長が安定しておこなわれており、成長速度の変化はなかったことを示している。

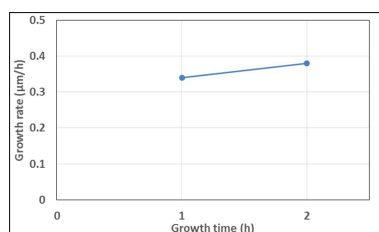


図7 . 流速支援LPEにおける成長速度の成長時間依存性

水車の回転数依存性

流速支援LPEにおける成長速度の水車の回転数依存性を図8に示す。Ga溶液の分量は5gで実験をおこなった。水車の回転数のみを6rpmと10rpmと変化させた。図より水車の回転数が増加することにより、成長速度が増加することが分かる。このことは、水車の回転数の増加により、溶液の攪拌が促進されNが溶液に均一に良く溶けること、もしくは、この溶液量であると、回転の上部に基板が来るとNH₃混合ガスに直接基板がさらされる。よってそのような効果との二つの効果が相まって成長速度が向上したことが考えられるが、それぞれの効果の分離は今のところ出来ていない。

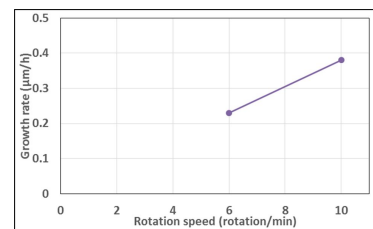


図8 . 流速支援LPEにおける成長速度の水車の回転数依存性

NH₃ 混合ガス供給量依存性

流速支援LPEにおけるNH₃混合ガスの供給量と成長速度の関係を調べた結果を図9に示す。今回の供給量の変化に対して成長速度はほとんど変化せず、約0.4 μm/hという値が得られた。このことから、溶液の飽和濃度以上の窒素が反応管に供給されている可能性が示唆される。最悪の場合は、過剰分の窒素が溶液中に3次元核を形成し、成長速度を低下してしまう可能性があるため、さらなる成長メカニズムならびに成長条件の最適化が今後の研究課題として残された。

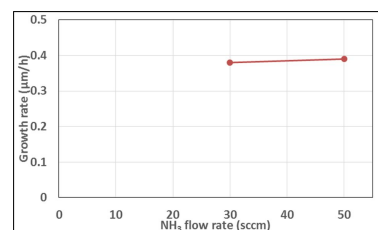


図9 . 流速支援LPEにおけるNH₃混合ガス供給量と成長速度との関係

(2)【メサ加工基板を用いたマイクロチャンネルエピタキシー】

液相成長を用いて良好なGa_{0.5}In_{0.5}Nのマイクロチャンネルエピタキシーを実現するため、マスク材料の検討等を今までにおこなってきたが、今回はテンプレート基板自体をメサ状に加工し、横方向成長を試みた。この手法は、メサ加工基板を用いたマイクロチャンネルエピタキシーと呼ばれ、本手法によれば、図10に示す原理図にあるように、成長開始時にはメサ側面に切り立った面が形成出来てい

るので、斜めの結晶面が形成し横方向成長が抑制される心配がない。その結果、同図下に示す様に良好な横方向成長が得られることが期待できる。

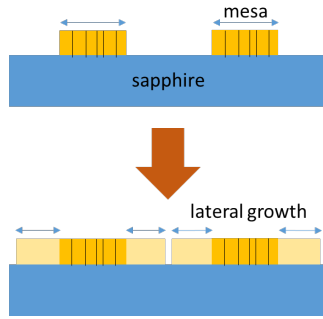


図 10 .メサ加工基板を用いたマイクロチャンネルエピタキシー

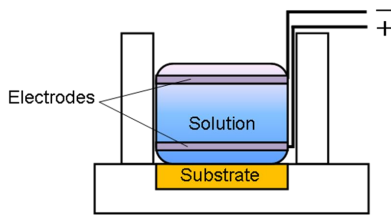


図 11 . LPEE ポート周りの構造図

電流制御液相成長 (LPEE) では、図 11 にポート周りの構造の模式図を示す様に溶液の上部下部に電極をもうけ、電流を溶液に流すようになっている。電流を下から上に向かって流すこと、すなわち、電子を溶液の上から下へ流すことにより、溶質である窒素原子の移動を促進する。大気圧下で溶液に Na などの添加物を含まない場合、溶液に溶け込む窒素原子の飽和濃度はかなり低い。その結果、成長速度が非常に遅く実用上の問題が発生するが、上に示したように電流を溶液中に流すことで、エレクトロマイグレーション効果で、窒素原子の輸送を加速することが可能であり、電流を流さない場合のおよそ 5 倍の $0.5\mu\text{m}/\text{h}$ の GaN 成長速度を得ることに成功している。図 12 に LPEE 実験に用いた電極の形状を示す。

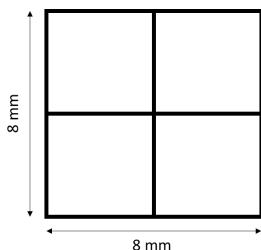


図 12 . LPEE に使用した電極形状

図 13 に、成長前後のサンプルの上面ならびに断面 SEM 像を示す。成長前にはメサ側面に切り立った面が形成されていることが分かる。一方、成長後は成長層の上下に $\pm c$ 面が形成し、メサの高さをほぼ維持した平坦な良

好な横方向成長層が得られている。この様にメサ加工基板を用いることにより、縦方向の成長が抑制され、横方向に大きく広がった良好な横方向成長領域を得ることに成功した。

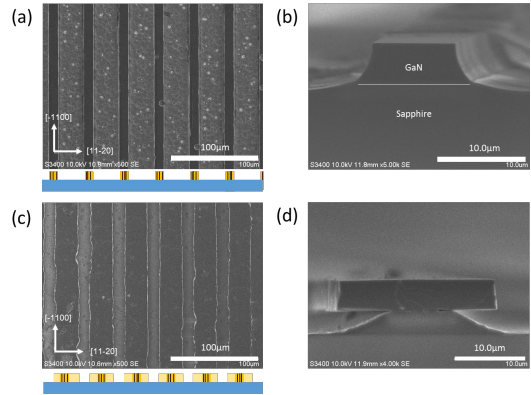


図 13 .メサ加工基板を用いた GaN のマイクロチャンネルエピタキシー

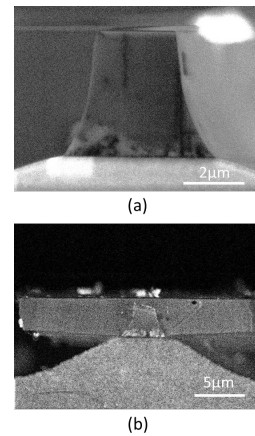
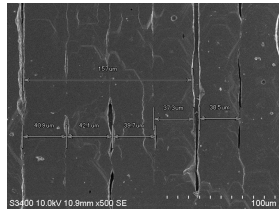


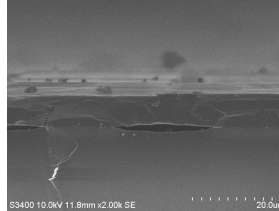
図 14 . CL による転位の観察

横方向成長中への転位の伝搬の様子を調べるために、成長前後で断面の CL 像を測定した。図 14 に示す様に、メサ領域には成長前にも黒い縦方向に伸びるラインが観察され、転位が存在することがわかる。基板界面での転位密度が高いことも分かる。一方、成長後の CL 像では、メサの位置がコントラストの違いでわかり、横幅はほぼ変わらないもののメサの頂上付近がガタガタにわずかにメルトバックエッチングされていることが分かる。成長上面に c 面が形成されると上方への成長がとまり、良好な横方向成長が進行したものと思われる。CL 像から分かるように、横方向成長領域には転位は観察されず、無転位領域が成長したことが、示唆される。

成長時間を延長することにより、隣り合うストライプ同士が合体し、平坦な成長層を得ることが可能である。図 15 には成長時間 120 h の長時間成長により合体平坦化した GaN 成長層の断面 SEM 像を示す。隣り合うストライプが良好に合体し、成長表面には平坦な $+c$ 面が形成されていることがわかる。



(a)表面 SEM 像



(b)断面 SEM 像

図 15 . 長時間成長による合体平坦化した MCE 層

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 7 件)(すべて査読有り)

- 1) Shigeya Naritsuka, “Microchannel epitaxy”, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 62 (2016) 302-316. 10.1016/j.pcrysgrow.2016.04.016
- 2) Daisuke Kambayashi, Hiroyuki Takakura, Masafumi Tomita, Muneki Iwakawa, Yosuke Mizuno, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, “Lateral growth of GaN by liquid phase electroepitaxy using mesa-shaped substrate”, Jpn. J. Appl. Phys., 55 (2016) 105502-1-4. 10.7567/JJAP.55.105502
- 3) Daisuke Kambayashi, Hiroyuki Takakura, Masafumi Tomita, Muneki Iwakawa, Yosuke Mizuno, Junpei Yamada, Takahiro Maruyama and Shigeya Naritsuka, “Selective growth of GaN by liquid phase electroepitaxy using alumina oxide mask”, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 11RC06.

[学会発表](計 2 3 件)

- 1) Daisuke Kambayashi, Yosuke Mizuno, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, “Effect of NH₃ flow rate on Microchannel Epitaxy of GaN by Liquid Phase Electroepitaxy using mesa shaped GaN template substrate”, 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Nagoya, Japan, August 7-12, (2016) TuP-T09-22.
- 2) Shigeya Naritsuka, “Microchannel epitaxy”, 16th International Summer School on Crystal Growth, Lake Biwa, Shiga, Japan, August 1-7, (2016) (invited).
- 3) Daisuke Kambayashi, Muneki Iwakawa, Yosuke Mizuno, Yuko Shiraki, and Shigeya

Naritsuka, “Microchannel Epitaxy of GaN Layer using Mesa-shaped Substrate by Liquid Phase Electroepitaxy - Mesa Orientation Dependence”, Technical digest of the 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-6), Act City, Hamamatsu, Shizuoka, November 8-13, (2015) Tu-A43 p.104. Nov 10.

4) Muneki Iwakawa, Daisuke Kambayashi, Yosuke Mizuno, Hiroyuki Takakura, Masafumi Tomita, Takahiro Maruyama and Shigeya Naritsuka, “Microchannel epitaxy of GaN by liquid phase electroepitaxy using mesa-shaped substrate” International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-11), Beijing, China, August 30 - September 4th, (2015) TuGP143. Sep 1.

5) 岩川宗樹、神林大介、水野陽介、白木優子、丸山隆浩、成塚重弥、“3D プリンターを用いた流速支援 GaN 液相成長のポート設計”第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、愛知 9 月 13 日-16 日(2015) 14p-PB12-23.

6) 岩川宗樹、高倉宏幸、富田将史、神林大介、水野陽介、山田純平、安井亮太、丸山隆浩、成塚重弥、“3D プリンターを用いた流速支援 GaN 液相成長用ポートの検討”第 6 回窒化物半導体結晶成長講演会、名城大学、名古屋、7 月 25 日-26 日 (2014) St-10. 他

[産業財産権]

出願状況(計 1 件)

名称: 窒化物半導体の製造基板、及び窒化物半導体の製造方法
 発明者: 成塚重弥
 権利者: 名城大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2016-032707
 出願年月日: 平 28. 2. 24
 国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

名城大学 教員情報 成塚重弥

<https://kyoinjoho.meijo-u.ac.jp/search/profile/ja.0759dbaf2f7f4ea6.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

成塚 重弥 (NARITUSUKA SHIGEYA)
 名城大学・理工学部・教授
 研究者番号: 80282680

(2)研究分担者

丸山 隆浩 (MARUYAMA TAKAHIRO)
 名城大学・理工学部・教授
 研究者番号: 30282338