

# 窒化ガリウム結晶の常圧下液相エピタキシャル成長

田中 昭, 船山幸憲, 村上隼也, 勝野廣宣

(2002年11月11日受理)

## Liquid Phase Epitaxy of GaN Crystals at Atmospheric Pressure

Akira TANAKA, Yukinori FUNAYAMA, Toshiya MURAKAMI, Hironobu KATSUNO

(Received Nov. 11, 2002)

### Abstract

In order to obtain GaN epitaxial layers at atmospheric  $N_2$  pressure, effects of reaction at the Ga solution surface with  $NH_3$  on the growth at the SiC substrate surface were investigated. The growth experiments from the meniscus region on a stationary substrate revealed the presence of a solution thickness preferable to epitaxial growth. Using wetting solution formed on a rotating substrate, a GaN layer with about  $4 \mu m$  was grown on a part of Si-face of the substrate at  $980^\circ C$  with the  $NH_3$  supply rate of 1sccm. Effects of  $NH_3$  supply rate on the preferable thickness of solution are also discussed.

### 1. はじめに

GaN (窒化ガリウム) 結晶はMOVPE (有機金属気相成長法) によってサファイア基板上に成長するのが通例である。結晶成長論から見れば、非平衡性の強い環境からの成長である。他の多くの半導体結晶が平衡に近い溶液成長の歴史をもつのに比べ、GaN結晶にはその歴史がない。特に常圧下における溶液成長は、平衡窒素圧が非常に高いことと溶解度が頗る低いことによって、一般には無理というのが常識である。一方、GaNデバイスを作製する工学的な立場からは、サファイア基板との大きな格子不整が大問題である。ホモ成長に使えるGaN自体のバルク結晶や厚い成長層の成長技術の開発が熱望される所以であり、溶液成長に大きな期待が寄せられている。

GaN結晶の溶液成長の開発には主として二つの潮流がある。一つはGa-N<sub>2</sub>二元系そのものの平衡状態図を利用する方法である。Karpinskiら<sup>1,2)</sup>はGaNの分解を抑え、溶解度を確保するために、1200℃、8000気圧の高温高压での成長を開発中である。熱力学的には王道ではあるが、温度と圧力が如何にも高い。山根ら<sup>3)</sup>はこの条件を緩和するためにNaフラックスの利用を提案し、800℃、100気圧程度での成長に取り組んでいる。今ひとつはGaとNH<sub>3</sub>との反応を利用して、溶質GaNを生成する方法

である。この反応は常圧下でも十分な速さで進行するので、これが利用できれば特別な耐圧装置の不要な実用的な成長方法が実現できる。Loganら<sup>4)</sup>はこの反応を急峻な温度勾配をもつGa溶液に適用してGaNを成長させたが、その後の報告はなされていない。近年、柴田ら<sup>5,6)</sup>はGa溶液に直接NH<sub>3</sub>ガスを吹き込み、溶液中に置いた基板に泡を当てることによって成長を得ているが、工業的な成長技術にはまだ遠い。

しかしながらこのNH<sub>3</sub> Injection Methodは新しい成長方法を考える上で示唆的である。なぜならば、この方法においてはGaN結晶はまったく均一な温度環境で成長しており、いわゆる溶液成長では常識である温度勾配などの結晶成長の駆動力は働いていない。考えて見れば、溶解度が極端に低いGa-N系において温度勾配を設けても、溶質輸送に有効に働く溶質濃度勾配は生じない。上記方法の場合、NH<sub>3</sub>の泡とGaとの界面で起こるGaN生成反応が、基板と泡との間のGaの薄い液膜を介して、基板上に結晶成長の駆動力を発生したと考えざるを得ない。すなわち基板面上の溶液層が薄ければ、液表面での化学反応が基板面上で結晶成長の駆動力を生じさせ得ることを示唆している。

本報告では、こうした新しい結晶成長の駆動力の存在を実験的に示すと共に、それを広い面積への成長に応用する一つの試みとしておこなった、濡れ液成長実験につ

いて述べる。

## 2. 実験装置および手順

Fig.1に成長実験に用いた装置の概略を示す。装置は水平から30度傾いた台座上に組み立てた。ルツボはカーボン製であり、基板保持部とGa溶液溜めとからなっている。溶液溜めは内径22mm、長さ55mmであり、内面にはBNによるコーティングを施した。これは通常はカーボンと濡れることのないGa液が、NH<sub>3</sub>ガスの存在下ではルツボカーボンに滲み込む現象が見られ、これを防止するためである。この実験では簡易的にスプレー(Denka Co. #1520)を用いている。成長用基板には6H-SiC基板のSi面、15×15mm<sup>2</sup>を用い、ルツボ底に固定した。この上に約5gのGa液を仕込むが、この量は基板の下半分がGa液中に浸る量である。このルツボをN<sub>2</sub>ガスを流した石英管中で1rpmの速さで回転した。この時のルツボ中での濡れ液の状態を見るために、別のルツボを用いて直接観察したところ、少量のNH<sub>3</sub>ガスを導入するだけで、Ga液は基板全面とルツボ下部内壁とを濡らしていることが確認できた。原料ガスとしては1sccmあるいは9sccmの純NH<sub>3</sub>ガスを100sccmのN<sub>2</sub>ガスで希釈し、ガスをルツボ内に閉じ込めるために、ルツボ上部の8mm径の孔を通して外径6mmの石英管で導入した。加熱には高周波加熱を用い、ルツボ下部がほぼ均一に980℃となるよう、コイル位置を調節した。この時、ルツボ上部は約800℃と低温になるが、この温度が下部よりも高い場合にはGa液はルツボ内壁を這い上がり、外部に流れ出す現象が起こる。所定の成長時間保持した後、冷却した

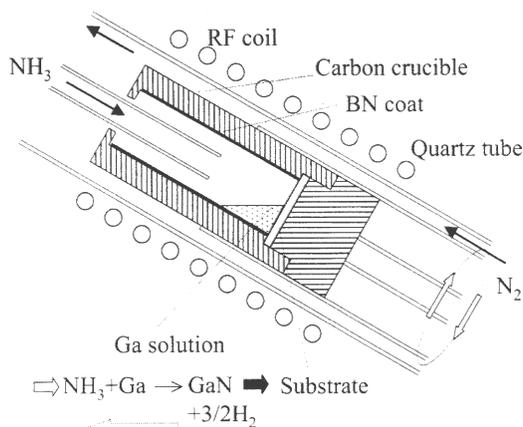


Fig.1 Schematic drawing of the growth system used for the wetting solution growth.

ルツボから取り出した基板を塩酸水溶液で煮沸し、付着しているGa液を溶解除去した。

## 3. 実験結果および討論

### 3.1 静止系でのメニスカス部からの成長と最適溶液厚さの存在証明

回転系の実験に先立ち、静止系において基板上に自然形成されるメニスカスからの成長の様子を観察した。NH<sub>3</sub>供給速度1sccmで5時間静置した後の基板には幅数mmの黄色っぽい色の帯がメニスカスに沿って生成していた。Fig.2(a)はその帯の下端付近を光学顕微鏡の透過モードで観察した写真である。帯上部の大部分は不規則な形状のグレインから成っており、ピンセットで引っ掻くと容易に基板から剥離する。このことはこの領域に生成した結晶と基板との密着性が弱いことを示している。帯の厚さはメニスカスの断面形状を反映して上方で薄く下方に行くに従って厚くなり、下端近傍で約10μmに達する。これを過ぎると急激に薄くなり、基板面まで落ち込む。この間約0.1mmである。この帯の下端近傍は挿入のSEM写真(b)(c)に見られるように、多くの微結晶から成る。これらの結晶は引っ掻いても剥がれ落ちることはなく、基板と強固に接着している。これより下

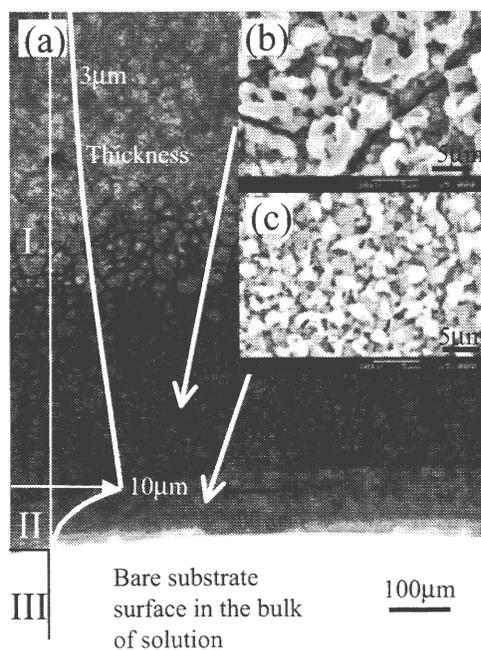


Fig.2 Optical transmitted microphotograph of the crystals grown from meniscus of the solution (a), and SEM images (b) and (c) of two parts indicated by arrows. The graph inserted in the left side is a schematic drawing of the thickness distribution of the crystal assembly segregated.

は基板そのものの露出面であり、結晶核の発生は見られない。

この結果は以下のように説明できる。Fig.3にメニスカス部の断面と溶液中の過飽和度分布の模式図を示す。溶液表面での反応は、溶液表面近傍のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶質の濃度を増大させる。溶解度が頗る低いので、溶質濃度は容易に均一核生成の過飽和度を超える。したがって溶液厚さが厚い、すなわち基板が深い場合には、溶液表面で生成した溶質は基板に到達する途中においてパウダーとなって析出してしまい、基板に到達しない。こうした条件下にあるのが結晶核の見られない基板下部である。逆に溶液層が薄い場合には、基板が大きな過飽和度の均一核生成領域にあるので、基板上に結晶が析出するが、不均一核生成ではないので基板との接着は悪い。帯状析出物の上部がこれに対応する。これらの間の領域において、基板上での過飽和度が不均一核生成に要する過飽和度となる領域がある。こうした領域で基板上に析出する結晶は不均一核生成によるので、基板との接着は頗るよい。この条件で成長したのが帯状の下部である。この時には溶液表面で進行する化学反応は、基板表面への溶質の連続供給と過飽和の維持に貢献するから、エピタキシーをおこなうためには、この領域の成長モードを利用すべきである。

このように溶解度の低いGa-GaN系においても、NH<sub>3</sub>との反応によって溶液表面の下の適当な深さのところに、不均一核生成を起こす過飽和度の領域を生成させることができる。すなわちNH<sub>3</sub>とGaとの反応でGaN結晶を基板上に成長させる場合には、溶液層の最適な厚さの

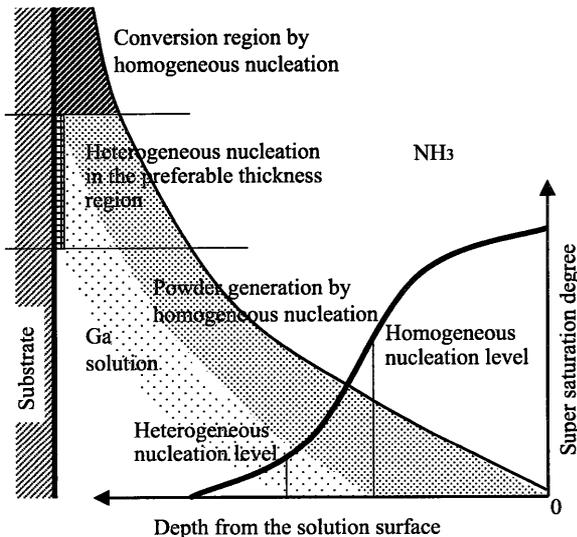


Fig.3 Illustration of the cross section of meniscus region and the profile of saturation degree.

あることが判った。

### 3.2 濡れ液成長と最適溶液厚さのNH<sub>3</sub>供給速度依存性

前節で議論した厚さの溶液層を基板上の広い範囲で実現すれば、広い面積での層状成長が期待できる。その一つの方法として回転する基板上に形成される濡れ液層の利用を試みた。

Fig.4は回転するルツボ中の液表面の形状を模式的に描いたものである。Ga溶液は基板表面と同時にルツボ内壁も濡らすので、液表面は基板とルツボ内壁との接触部において引き上げられ、外側ほど厚い濡れ液層を形成する。反対側においても溶液の引き込みは起こらず、濡れ液となつていることは直接観察で確かめた。この濡れ液層の何処かの領域において、前節で述べた適当な厚さの溶液層が実現されるはずである。その領域は基板の回転に従って基板上を移動するので、基板面上のその場所は回転回数（あるいはその倍）に応じて何度も成長が繰り返され、厚い成長層が期待できる。

Fig.5はNH<sub>3</sub>供給速度9sccmの条件で30時間の成長をおこなった結果である。回転を反映してリング状の成長が見られ、半径方向に成長の様子が図(a)から図(c)に示すように変化していた。中央近傍では不規則な形状をした高さ約2μmの畝状の成長が見られた。外に移るにしたがって畝状成長は小さな六角の孔を残しながら融合し、周辺部においては六角の晶癖を示す厚さ約4μmのほぼ完全な層を形成している部分が見られた。

この実験結果はここで用いたNH<sub>3</sub>供給速度9sccmの条件下で起こる液表面での反応速度が、周辺部の溶液層の厚い領域において成長に適した過飽和を生成したことを示している。NH<sub>3</sub>供給速度を1sccmに減じた実験におい

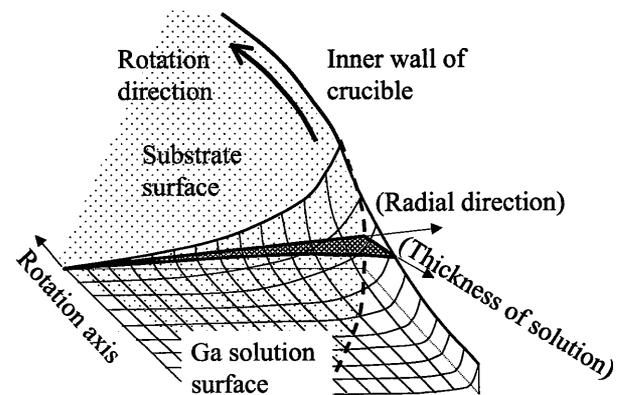
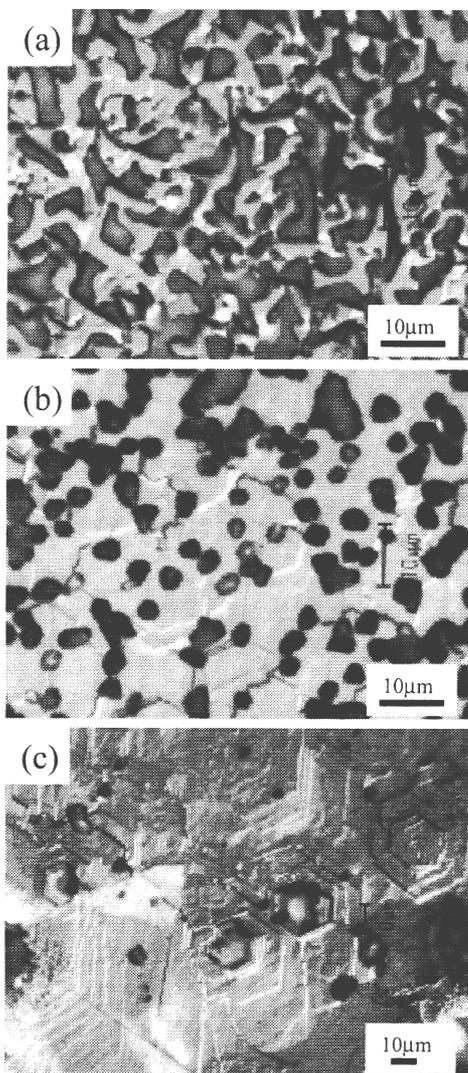
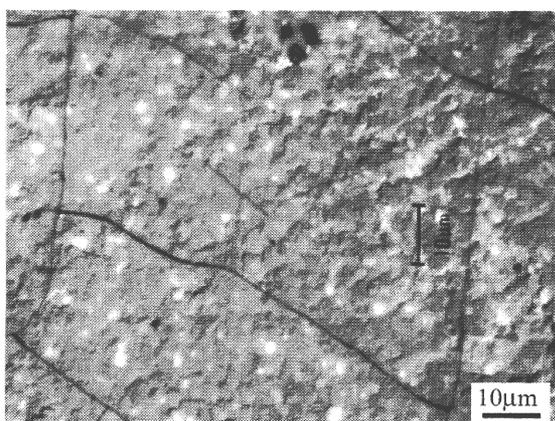


Fig.4 Illustration of the wetting solution standing in a rotating crucible.



**Fig.5** Microphotographs of the crystals grown on the areas of near center (a), middle (b) and outer region (c) of the rotating 6H-SiC substrate. The  $\text{NH}_3$  supply rate was 9 sccm.



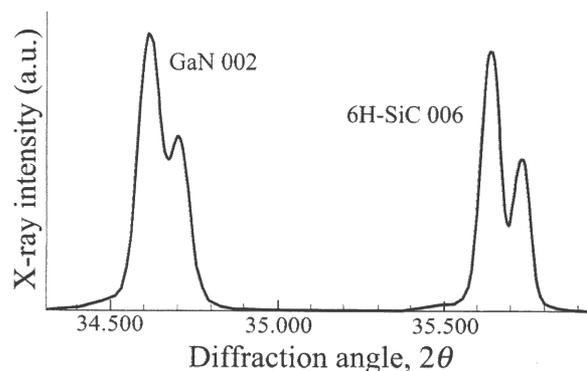
**Fig.6** Microphotograph of the GaN layer grown by reducing the  $\text{NH}_3$  supply rate to 1 sccm.

ては層状成長の領域は中央部に移動した。その層状成長の様子を **Fig.6** に示す。ひび割れやインクルージョンなどが見られ、まだまだ改善の余地は多いが、これらの実験結果は  $\text{NH}_3$  供給速度、言い換えれば液表面での反応速度が基板表面上で成長に適する過飽和度を生成する深さに影響することを示している。すなわち大きな  $\text{NH}_3$  供給速度はパウダー生成領域を広げ、結果として適切な過飽和領域を深くに形成する。したがって成長に適した溶液厚さは大きい。  $\text{NH}_3$  供給速度が小さくなればその逆となる。このように最適溶液厚さが  $\text{NH}_3$  供給速度に関係することが判った。

### 3.3 基礎的評価

**Fig.7** は成長結晶からの X 線回折 ( $\theta$ - $2\theta$  モード) の例である。基板全面が GaN で覆われていないので、GaN002 と共に SiC006 も同時に観測される。両者を比較すると線源に用いた  $\text{CuK}\alpha_1$  と  $\text{CuK}\alpha_2$  との分離が GaN において悪い。おそらく **Fig.6** に見られたようなひび割れなどによるものと思われる。この問題は将来の課題として解決に取り組まなければならない。

**Fig.8** は 77K で測定したフォトルミネセンススペクトルである。成長時間の比較的短いもの (9 時間) と長いもの (30 時間) とを示した。前者においては非常に強いバンド間発光が見られるのに対し、後者では特に層状成長の部分において黄色帯が顕著である。GaN の黄色帯はカーボンに起因すると言われていることから<sup>7)</sup>、本実験で用いたカーボンルツボ自体、あるいはカーボンと  $\text{NH}_3$  との反応などが原因と考えられる。今は簡易コーティングを施しているに過ぎないが、工夫によって解決できるものと考えている。



**Fig.7** X-ray diffraction pattern of the sample shown in **Fig.5**.

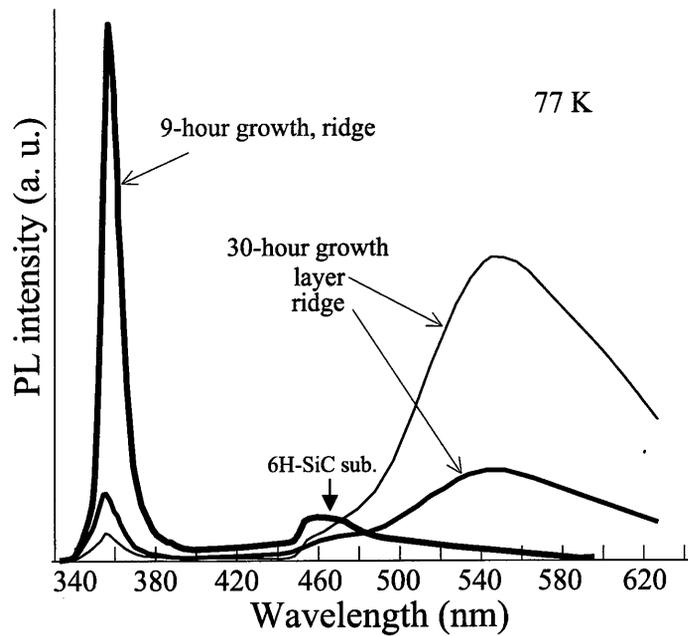


Fig.8 Photoluminescence spectra of the samples grown for 9 hours (thick line) and for 30 hours (fine lines).

#### 4. おわりに

回転する SiC 基板上に形成された Ga 溶液の濡れ液と NH<sub>3</sub> ガスとの反応によって GaN 結晶を成長させる実験をおこなった。その結果、溶液表面での反応の駆動力を基板表面での結晶成長の駆動力の生成に利用できること、そのためには適当な溶液厚さがあること、その溶液厚さは NH<sub>3</sub> 供給速度に依存すること、まだ部分的ではあるが層状成長が得られることなどの知見が得られ、常圧下で GaN 結晶の新しい液相成長方法の開発に展望を拓くことができた。

#### 謝 辞

本研究の推進に際し、当研究所天明二郎教授のご協力、三菱電線工業（株）の只友一行氏のご支援に感謝します。また本研究の一部は高橋産業経済研究財団の助成によるものであることを記し、謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) J. Karpinski, J. Jun and S. Porowski, *J. Crystal Growth* **66** (1984) 1.
- 2) J. Karpinski and S. Porowski, *J. Crystal Growth* **66** (1984) 11.
- 3) H. Yamane, M. Shimada, T. Sekiguchi, F.J. DiSalvo, *J. Crystal Growth* **186** (1998) 8.
- 4) R.A. Logan and C.D. Thurmond, *J. Electrochem. Soc.*, **119** [2] (1972) 1727.
- 5) M. Shibata, T. Furuya, H. Sakaguchi, S. Kuma, *J. Crystal Growth* **196** (1999) 47.
- 6) M. Shibata, Y. Ooi, T. Furuya and H. Sakaguchi, *J. Japan. Association for Crystal Growth* **26** [2] (1999) 143 (in Japanese).
- 7) T. Ogino and M. Aoki, *Japan. J. Appl. Phys.*, **19** [12] (1980) 2395.