研究報告

ハイドライドVPE法によるGaNの成長及びその諸特性

佐藤 祐一*, 蓬田 拓*,
佐藤 進*

Growth and Properties of GaN films by Hydride Vapor-Phase-Epitaxy Method

by

Yuichi SATO†, Taku YOMOGIDA† and Susumu SATO†

Gallium nitride (GaN) epitaxial layers are grown on α -Al₂O₃ (0001) substrates, by using a hydride vapor-phase-epitaxy method. Surface morphology, crystal structures and electrical properties of the films are investigated in respect of the growth conditions. Surface morphology of the films depends upon the growth temperature and the ratio of the reactive gas flow rates. Relatively smooth surface is obtained when the NH₃ flow ratio is large, and its electrical properties are also good. The optical band gap of the films with smooth and transparent surface is about 3.4eV.

Key Words: GaN, Thin Film, Hetero-Epitaxy.
Hydride VPE.

1. ま え が き

III族元素の窒素化合物半導体は他のIII-V族化合物半導体と比較して大きなバンドギャップエネルギーを有することが知られている。その中でも窒化ガリウム (GaN) は室温で 3.39eV¹⁾ の直接遷移型のバンドギャップエネルギーを有するため、紫外あるいは青色の発光素子としての応用が期待されている。我々は、これまでこのような窒化物系半導体薄膜として、反応性蒸着法による窒化インジウム (InN, 1.9eV) の作製^{2), 3)}、及び InGa_{1-x}N_x 系薄膜の作製を試み、その諸物性に関する研究を行ってきた。これらIII族元素の窒化物においては、本質的に窒素が脱離しやすいため窒素空格子が多

く発生し、ドナーの密度が大きなものしかできにくいこと、格子定数及び熱膨張係数が良く合った結晶基板が無いこと等、良質な膜を得るのが困難な傾向にある。反応性蒸着法による InN においては GaAs の (111) 面へのヘテロエピタキシャル成長を試み、比較的良好な膜を形成することができた³⁾。一方、GaN においては、格子定数差の解消に関しては α -Al₂O₃ 基板と GaN 膜との間に AlN のバッファ層を設ける等のことが試みられ、結晶性の向上が計られている^{4), 5)}。これらに加えて、GaN はアクセプタ性の不純物を添加しても自己補償効果により p 型にはなりにくいという性質があるが、その特性の改善に関する研究も近年試みられている⁶⁾。

GaN を作製するために、これまで MOVPE 法^{5)~9)}、ハイドライド VPE 法^{1), 10)~14)}、RMBE 法^{4), 15), 16)}、スパッタリング法^{17), 18)}、反応性イオンプレーティング法¹⁹⁾等の方法が試みられている。本報では原材料に炭素が含まれておらず、又プラズマによるダメージ等の影響が

平成2年7月26日受付

* 秋田大学鉱山学部電子工学科, 〒010 秋田市手形学園町1-1

† Department of Electronic Engineering, Mining College,
Akita University, Akita, 010 Japan

ないハイドライド VPE 法に着目し, InGaN 系薄膜のエピタキシャル成長に関する研究の一環として, より欠陥の少ない GaN 膜の成長条件を確立することを目的として α -Al₂O₃ 基板上へのヘテロエピタキシャル成長を行い, 各成長条件に対する GaN 膜の特性の評価を行った結果について述べる。

2. 実験方法

GaN 膜の成長を行ったハイドライド VPE 装置を Fig.1 に示す。N₂ をベースとした濃度1%の HCl ガス (5N) を, 900℃ に加熱した金属 Ga (6N: 同和鉱業(株) 製, 石英製ボートの実効表面積は約5cm²) 上に導入し, Ga との反応生成物 (GaCl)²⁰⁾ を反応領域に導いた。N₂ +1% HCl ガスの流量は 50~250ml/min に設定した。Ga ボートを置いた部分の石英管の内径は 16mm であるため, その時の流速は 0.4~2.1cm/s となっている。一方, 内径 4mm の石英管から NH₃ ガス (5N) を 50~250ml/min の流量 (流速 6.6~33cm/s) で同様に反応領域に導入した。これらのガスが混合され反応する領域の石英管の内径は 25mm であり, 各設定流量においておよそ 0.3~1.7cm/s の速度でガスは流れることになる。基板は二方からのガスが丁度混合され始める点に置き, その時の GaN 膜の成長温度として 800~1050℃ に設定した。GaN のヘテロエピタキシャル成長を試みた基板には 5×5×0.4mm の片面研磨 α -Al₂O₃ (0001) 基板を使用した。 α -Al₂O₃ 基板を反応管内にセットする前に熱リン酸系エッチャント (H₃PO₄: H₂SO₄=1:3) で 5 min エッチングを行った²¹⁾。反応管内に基板をセットし, N₂ ガスを流した状態で 1000℃ で 5 min の熱処理を施した後に GaN 膜の成長を開始した。GaN 膜の成長は各条件においてそれぞれ 1h 行った。GaN 膜の成長条件を Table.1 に示す。

作製した GaN 膜について X 線回折の測定により結晶構造の解析を行い, 走査型電子顕微鏡により表面モルフォロジーの観察及び膜厚の測定を行った。尚, 膜厚

Fig.1 Schematic diagram of a hydride VPE apparatus.

Table .1 Growth conditions of the GaN films.

NH ₃ ガス流量	: 50~250ml/min
N ₂ +1% HCl ガス流量	: 50~250ml/min
N ₂ ガス流量	: 0~100ml/min
Gaソース温度	: 900℃
成長温度	: 800~1,050℃
基板	: α -Al ₂ O ₃ (0001)

に関しては GaN 膜のついた α -Al₂O₃ 基板を割り, その断面を観察することにより厚さを決定した。又, 作製した膜の四隅に真空蒸着法により In 電極を付け, ファン・デル・パウ法により電気的特性の測定を行った。更に, ダブルビーム分光光度計 (日立 124型) により 300~800nm の波長範囲で透過特性の測定を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 GaN 膜の表面モルフォロジー及び結晶構造

Fig.2 に NH₃ 及び N₂+1%HCl の流量を共に 125 ml/min あるいは 50ml/min として同流量に設定した場合, 又 NH₃ の流量を 100ml/min, N₂+1%HCl の流量を 50ml/min として NH₃ の流量を 2 倍に設定して成長を行った場合の, 各成長温度に対する GaN 膜の成長速度を示す。反応ガスの総流量が多くなるほど成長速度は大きくなる傾向が見られるが, それと共に, 成長温度が高くなることによっても成長速度が大きくなるという傾向が見られる。尚, 得られた GaN 膜の膜厚は成長速度に比例しており, それぞれ 1~17 μ m の

Fig.2 Growth rates of the GaN films as a function of growth temperature.

Fig. 3 SEM images of the surface of the GaN films.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the GaN films.

厚さとなった。Fig.3 (a), (b), (c)に各条件で成長を行った GaN 膜の表面 SEM 像を示す。反応ガスの総流量が大きい条件 ($\text{NH}_3:\text{N}_2+1\% \text{HCl}=125:125\text{ml/min}$) で成長を行った膜に関しては、成長温度が高い場合に表面が大きく荒れているが、成長温度を低くするに従いその表面の荒れが小さくなり、最も低い温度では小滴状の構造が見られるようになった。このことは、成長温度が高い場合にはガスの反応及び膜の結晶化が共に進んでいるものと思われるが、成長温度が低い場合にはガスの反応が不十分になり、反応が不十分な部分が凝集して小滴状のものとなっているものと思われる。

反応ガスの総流量が小さい条件 ($\text{NH}_3:\text{N}_2+1\% \text{HCl}=50:50\text{ml/min}$) で成長を行った膜に関しては表面の荒れは反応ガスの総流量が大きい場合よりも小さいという傾向が見られ、成長温度が最も高い場合には多少荒れているものの 1000°C の成長温度では比較的良好な表面モルフォロジーとなっている。しかしながら、成長温度が低い場合には反応ガスの総流量が大きい場合に見られたものと同様に小滴状の構造が認められた。これらに対して、 $\text{N}_2+1\% \text{HCl}$ の流量を固定し NH_3 の流量を 2 倍 ($\text{NH}_3:\text{N}_2+1\% \text{HCl}=100:50\text{ml/min}$) にして成長を行った場合には、成長温度によらず比較的良好な表面モルフォロジーが得られた。このことより、 GaCl と NH_3 の反応が低温では不十分であるものの、 NH_3 の流量比を大きくすることにより反応を促進することができ、より広い成長温度の範囲で良質な膜が得られやすいものと思われる。これらの膜の表面モルフォロジーと先に示した成長速度との間には何らかの関連性があるものと思われる。すなわち、小滴状の向上が見られるような条件では成長速度が小さくなっているということ、又表面のモルフォロジーに大きな変化が見られないような NH_3 の流量が大きい条件では成長速度にも大きな変化が生じない等の傾向が見られた。

Fig.4 に GaN 膜の X 線回折図形を示す。GaN はウルツ鉱型構造であるが、反応ガスの総流量が大きい条件で成長を行った膜では、多くの面指数に対応する回折ピークがそれぞれ強く現われるという傾向が見られた。一方、反応ガスの総流量が小さい条件及び NH_3 の流量が 2 倍の条件で成長を行った膜については GaN (0002) の回折ピーク強度が強く、c 軸の配向性が良い膜が得られやすいものと思われる。

3. 2 電気的特性及び光学的特性

Fig.5 (a), (b)にそれぞれの膜のキャリア密度及びホール移動度を示す。伝導型はすべて n 型であった。反応ガスの総流量が大きい条件で成長を行った膜は表面モルフォロジーがあまり良くない傾向が見られたが、キャリア密度に関しても 10^{20}cm^{-3} 以上と大きな値を示している。この場合において GaN 膜内部の構造欠陥が表面モルフォロジーに反映されており、結果的に表面モルフォロジーの良くないものは電気的特性も良くないものと思われる。一方、他の条件で成長を行った膜に関してはキャリア密度は比較的小さく、又、成

Fig.5 (a) Carrier density and (b) Hall mobility of the GaN films.

Fig.6 The square of the absorption coefficient as a function of photon energy for the GaN film.

長温度が高くなるに従い減少するような傾向が見られた。特に、 NH_3 の流量を2倍とした条件で成長を行った場合には、キャリア密度はより小さいという傾向も認められた。ホール移動度に関しては、 NH_3 の流量を2倍とした条件の場合は成長温度への依存性はほとんど見られないが、その他の条件では成長温度が高い場合の方が大きいという傾向が見られた。

我々がこれまで反応性蒸着法により $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上に作製した GaN 膜で得られたキャリア密度の値は $4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 程度、ホール移動度は $7 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 程度であり、今回ハイドライド VPE 法により作製した膜において、よりすぐれた結果を得ることができた。従来までの報告においても、MBE 系の方法により作製された GaN 膜の電気的特性は VPE 系によるものよりも良いものができにくいという傾向があることがいわれており²²⁾、我々の実験結果からも同様な傾向が認められた。

成長した GaN 膜の色相は反応ガスの総流量が大きな条件の場合は全体的に灰色がかった緑色を呈していた。一方その他の条件による膜の場合はほぼ無色であったが、 NH_3 と $\text{N}_2+1\% \text{HCl}$ の流量が同じ条件による膜に関しては若干白濁状となる傾向にあった。無色透明でなめらかな面を有する膜の光学的特性の一例を

Fig.6 に示す。吸収係数の2乗が光子エネルギーに比例し、直線部分を外挿することによりバンドギャップエネルギーはおおよそ 3.4eV という値が得られた。

3.3 ガス流量比の変化による影響

NH_3 と $\text{N}_2+1\% \text{HCl}$ の流量が同一でそれらの流量を共に変えた場合に膜の特性が大きく変わっていることを先に述べたが、この点について詳しく検討をするために、 NH_3 の流量を固定し、 $\text{N}_2+1\% \text{HCl}$ に更に N_2 を加えて膜の成長を行ってみた。 N_2 の流量を変えた場合の成長速度に関しては、 NH_3 と $\text{N}_2+1\% \text{HCl}$ の流量を共に変えた場合に比べ成長速度の変化量は小さなものとなった。Fig.7 (a), (b)にキャリア密度及びホール移動度の変化を示すが、 N_2 の流量が増加するに従ってキャリア密度は大幅に増え、一方、ホール移動度は減少している。又、膜の表面モルフォロジーに関しても N_2 の流量が大きくなるに従って悪くなった。Monemarら¹⁰⁾によって、2成分のガスの混合端よりわずかに離れた所で最も良質な膜が得られ、その混合端から離れるに従って膜質は悪化するということが報告されており、これらの特性の悪化は反応管内におけるガスの混合状態の変化によるものが主な原因であるものと思われる。

NH_3 の流量を2倍にした場合に膜の特性が良くなる

Fig.7 (a) Carrier density and (b) Hall mobility of the GaN films as a function of N_2 flow rate.

Fig. 8 Growth rates of the GaN films as a function of NH₃ flow rate.

(a)

(b)

Fig. 9 (a) Carrier density and (b) Hall mobility of the GaN films as a function of NH₃ flow rate.

ということを前述したが、次に、N₂+1% HCl の流量を固定し NH₃ の流量を更に大きくして成長を行ってみた。Fig. 8 に NH₃ の流量に対する成長速度を示すが、NH₃ の流量を大きくしても成長速度はほとんど変わらず、膜の成長は III 族の供給量、すなわち III 族元素を含む GaCl を生成し輸送する HCl の流量によってほぼ支配されているものと思われる。Fig. 9 (a), (b) にキャリア密度及びホール移動度の変化を示す。キャリア密度は NH₃ の流量が 100 ml/min の場合に最も小さくなっている。しかしながら、ホール移動度に関しては NH₃ の流量が最も大きい 200 ml/min の場合に最も大きくなっている。NH₃ の流量が小さい場合においてキャリア密度が小さい割にホール移動度が小さいということは、何らかの不純物によってキャリアが補償されているということも考えられる。又、膜の表面モルフォロジーが NH₃ の流量が大きい方がより良くなっていること、ホール移動度が大きいということから、膜質に関しては NH₃ の流量がより大きい方がより良いものと思われる。しかしながら、NH₃ の流量が大きい場合にはガスの混合端との関係に基づく影響等も現われてくるものと思われ、その点については更に詳しい検討が必要であると思われる。

4. む す び

ハイドライド VPE 法により GaN 膜のヘテロピタキシャル成長を行い、成長条件に対する諸物性の評価を行った結果、以下の様な知見を得た。

(1) GaN 膜の表面モルフォロジーは反応ガスの流量比及び成長温度により大きく変化し、低温では小滴状の構造が見られ、高温では窒素の脱離によるものと思われる荒れた構造が見られた。これらに対し、NH₃ ガスの流量を大きくした場合には、広範な成長温度において比較的良好な表面モルフォロジーを有する膜が得られ、反応の促進及び窒素の脱離の抑制等の効果が認められているものと思われる。

(2) 得られた GaN 膜の中で表面モルフォロジーの良好なものは膜内部の結晶性も良いものと思われるが、電気的特性も比較的良好という傾向が認められ、キャリア密度及びホール移動度に関してそれぞれ $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $30 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 程度の値が得られた。しかしながら、キャリア密度が小さい割にホール移動度が小さく、何らかの不純物によってキャリアが補償されてい

るということも考えられる。

(3) 良好な表面モルフォロジーを有し、無色透明となった膜の光学的特性を測定した結果、バンドギャップエネルギーはおよそ 3.4eV の値が得られた。

今回得られた結果により、InN と GaN の混晶系である InGaN 膜の成長を行うための指針が得られたが、ガスの流量比及び不純物等の影響については今後更に詳しい検討が必要と思われる。

References

- 1) H.P.Maruska and J.J.Tietjen : Appl. Phys. Lett., 15, (10), 327, (1969).
- 2) 佐藤 祐一, 佐藤 進 : 素材物性学雑誌, 2, (1), 92, (1989).
- 3) Y.Sato and S.Sato : Jpn. J. Appl. Phys., 28, (9), L1641, (1989).
- 4) S.Yoshida, S.Misawa and S.Gonda : Appl. Phys. Lett., 42, (5), 427, (1983).
- 5) H.Amano, N.Sawaki, I.Akasaki and Y.Toyoda : Appl. Phys. Lett., 48, (5), 353, (1986).
- 6) H.Amano, M.Kito, K.Hiramatsu and I.Akasaki : Jpn. J. Appl. Phys., 28, (12), L2112, (1989).
- 7) M.Mizuta, S.Fujieda, Y.Matsumoto and T.Kawamura : Jpn. J. Appl. Phys., 25, (12), L945, (1986).
- 8) T.Sasaki and S.Zembutsu : J. Appl. Phys., 61, (7), 2533, (1987).
- 9) D.K.Gaskill, N.Bottka and M.C.Lin : Appl. Phys. Lett., 48, (21), 1449, (1986).
- 10) B.Monemar, O.Lagerstedt and H.P.Gislason : J. Appl. Phys., 51, (1), 625, (1980).
- 11) D.K.Wickenden, K.R.Faulkner, R.W.Brander and B.J.Isherwood : J.Cryst. Growth, 9, 158, (1971).
- 12) R.Fremunt, P.Cerny, J.Kohont, V.Rosicka and A.Burger : Cryst. Res. Technol., 16, (11), 1257, (1981).
- 13) Y.Ohki, Y.Toyoda, H.Kobayashi and I.Akasaki : Inst. Phys. Conf. Ser., 63, 479, (1981).
- 14) R.Franzheld, H.Sobotta, W.Seifert and E.Butter : Cryst. Res. Technol., 21, (5), K71, (1986).
- 15) H.Gotoh, T.Suga, H.Suzuki and M.Kimata : Jpn. J. Appl. Phys., 20, (7), L545, (1981).
- 16) M.J.Paisley, Z.Sitar, C.H.Carter, Jr. and R.F.Davis : Proc.Soc.Photo-Opt.Instrum.Eng., 877, 8, (1988).
- 17) T.L.Tansley, R.J.Egan and E.C.Horrigan : Thin Solid Films, 164, 441, (1988).
- 18) H.J.Hovel and J.J.Cuomo : Appl. Phys. Lett., 20, (2), 71, (1972).
- 19) T.Nagatomo, Y.Hatooka and O.Omoto : Trans. IECE Japan, E69, (4), 482, (1986).
- 20) 関 寿, 額 明伯 : 半導体研究 23 卷, (西沢潤一編, 工業調査会, 1985), p.118.
- 21) Zb.Kalinski : Kristall und Technik, 12, (10), 1105, (1977).
- 22) D.Elwell and M.M.Elwell : Prog.Cryst.Growth and Charact., 17, 53, (1988).