有機金属気相エピタキシー法における GaN 薄膜の成長シミュレーション

大川 和宏^{*1,*2}・平子 晃^{*2}・徳田 耕太^{*1}

Computational Fluid Dynamical Simulation of GaN Metal-Organic Vapor Phase Epitaxial Growth

Kazuhiro OHKAWA^{*1,*2}, Akira HIRAKO^{*2} and Kota TOKUDA^{*1}

^{*1}Department of Applied Physics, Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku, 162-8601 Tokyo, Japan

^{*2}NAKAMURA Inhomogeneous Crystal Project, Japan Science and Technology Agency (JST)
1-3 Kagurazaka, Shinjuku, 162-8601 Tokyo, Japan

(Received October 18, 2005, Accepted March 4, 2006)

1. はじめに

青色や緑色 LED さらに最近の白色 LED の発光部は窒化ガリウム (GaN) 系半導体積層構造で構成されている。その成長には、量産性と積層構造作製に優れた有機金属気相エピタキシー (MOVPE) 法が広く用いられている。窒化物デバイスでは GaN 層, InGaN 層そして AlGaN 層などから構成されている。各層とも高品質成長は容易でなく、それぞれの成長における問題を抱えている。本論文では主たる材料である GaN の成長に絞って報告する。

GaN 薄膜成長において、原料ガスはトリメチルガリウム ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$; TMGa) とアンモニア (NH_3) が一般的である。TMGa と NH_3 は寄生反応することが知られており¹⁻⁵⁾, GaN 成長下の化学反応を複雑にしている。化学反応や流れを結晶成長下で直接観測することは容易ではない。GaN の MOVPE 成長には最適とされる約 1300 K の高い成長温度と常圧の成長圧力が、各種の観測手段の導入を阻んでいるからである。したがって MOVPE 成長条件の最適化は、経験に依存している。最適化には原料輸送としての流れや結晶成長としての化学反応を同時に制御することが必要である。ここで紹介するシミュレーション解析は、温度分布と化学反応の精度向上を追及した結果、実験との一致性が向上している。すなわち計算された化学的状态や流れが実際の MOVPE 成長を表現していると考えられる。MOVPE 成長の経験を科学に変えることができ、成長の良し悪しの判定のみならず、発展すれば装置設計への応用が期待できる。

MOVPE 成長過程の観測の試みはいくつか行われており、化学状態に関する情報が得られている。質量分析計の実験では、TMGa と NH_3 は、室温で $\text{TMGa} : \text{NH}_3$ アダクト分子を形成することが確認されている²⁻⁴⁾。Kuech らによると $\text{TMGa} : \text{NH}_3$ アダクト分子は 450 K 以下で一つ目の CH_4 が解離して $(\text{CH}_3)_2\text{GaNH}_2$ 分子 (DMGaNH_2) へ分解し、750 K まで熱的に安定して存在することが報告されてい

る⁴⁾。量子化学計算から、 DMGaNH_2 分子やさらに CH_4 が解離した CH_3GaNH 分子 (MMGaNH) などの反応性の高いラジカル分子は容易に重合反応を起こし、重合体を形成すると示唆されている^{5,6)}。しかしながら、これらの研究では成長条件とは異なる状況下で個々の素反応過程を取り扱っているため、MOVPE 反応炉内の化学状態を表現していると言えない。いくつかのグループ⁷⁻⁹⁾では流体計算により GaN 成長下の気相化学反応を解析しているが、上述の量子化学計算によって示唆される重合反応⁶⁾が考慮されていない。実際の MOVPE 成長では黒い煤がリアクターの内部や排気ガス系に付着するなど重合体の存在は明らかであるが、シミュレーションではそれらの反応はほとんど考慮されていなかった。

我々は質量分析や量子化学計算の結果を基にして TMGa, NH_3 そしてキャリアガスの水素 (H_2) からなる気相での寄生反応及び重合反応を含んだ新たな化学反応系を構築した¹⁰⁾。本稿ではシミュレーションにより MOVPE 成長下での GaN 成長の化学反応経路を解説し、重合体の発生経路についても議論する。また応用として、6 inch サファイア基板を用いた量産型リアクターの設計の試みを紹介する。

2. 熱流体計算

2.1 TMGa/ NH_3 / H_2 化学反応系

我々が構築した $\text{TMGa}/\text{NH}_3/\text{H}_2$ 系の化学反応経路の概略図を図 1 に示す。この化学反応系では TMGa および NH_3 の分解反応、 NH_3 の寄生反応によるアダクト分子の形成、 CH_4 解離によるアダクト分子の分解反応 ($\text{TMGa} : \text{NH}_3 \rightarrow \text{DMGaNH}_2 \rightarrow \text{MMGaNH} \rightarrow \text{Ga-N}, \text{H}_3\text{N} : \text{TMGa} : \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{N} : \text{DMGaNH}_2 \rightarrow \text{DMGaNH}_2 \rightarrow \text{MMGaNH} \rightarrow \text{Ga-N}$)、分解反応により発生したラジカル分子の重合反応 ($\text{DMGaNH}_2 \rightarrow [\text{DMGaNH}_2]_{2-3}, \text{MMGaNH} \rightarrow [\text{MMGaNH}]_{2-6}, \text{Ga-N} \rightarrow [\text{Ga-N}]_{2-6}$) を考慮している。化学反応の速度定数 k はアレニウスの式 ($k = A T^n \exp(-E_a/RT)$, A : 頻度因子, T : 温度, n : 温度指数, E_a : 活性化エネルギー, R : 気体定数) の形で温度依存性を持つとして計算に取り込んでいる。この化学反応系には気相反応 68 過程と表面反応 16 過程が含まれており、化学反応パラメータの詳細は別の論文に示してある¹⁰⁾。

2.2 計算モデル

成長実験で使用されている水平型反応炉を図 2 のように 2

^{*1} 東京理科大学理学部応用物理学科 (〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3)

^{*2} 科学技術振興機構 中村不均一結晶プロジェクト (〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3 東京理科大学理学部応用物理学科大川研究室内)

図1 GaN 結晶のMOVPE 成長下におけるTMGa/NH₃/H₂ 化学反応系の概略図. TMGa, DMGa, MMGa はそれぞれ Ga(CH₃)₃, Ga(CH₃)₂, GaCH₃ を示している. 二重枠は原料ガスを示し, 太枠は主たる成長経路を示す.

図2 2次元水平型反応炉モデル

次元モデル化し, 計算で用いた. 壁は2 mmの厚さの石英板で, 反応炉内の高さは20 mmである. ガスの導入口から100 mmの位置にサセプタがあり, そこに2 inch (50 mm)のサファイア基板が設置してある. 原料ガスの流量はTMGa = 30 μ mol/min, NH₃ = 1 slm, H₂ = 5 slmで, NH₃/TMGa比は1490である. 成長圧力は104 kPaで, 反応炉外の上下の雰囲気気ガスはN₂としている. 重力は9.8 m/s²である. サセプタ温度は300~1400 Kの範囲で計算した. GaNの典型的な成長温度である約1300 Kでは熱放射の影響が強く, 化学反応は温度に敏感なため, 反応炉内の正確な温度分布を得る必要がある. 計算モデルでは石英壁とサファイア基板の熱伝導, 比熱, 光学特性の熱伝達に関する物性を考慮して, 温度分布に対して高い精度の計算を行っている¹¹⁾. 熱流体計算には商用コードのCFD-ACE+を使用し, 有限体積法により流体の基本方程式である質量, 運動量, エネルギー, 分子種保存方程式を解き, 反応炉内の定常状態を計算した.

2.3 気相化学反応

図3にGaNの成長レートの実験値¹⁾と計算値の比較を示す. 計算値は750 Kより低い温度での反応律速, 750~1300 Kの供給律速, そして1300 K以上の蒸発律速の各成長段階を再現しており, 実験値とよく一致していた. 従って, 今回構築した化学反応系は原料供給の観点で実験に沿うものであると言える.

次に反応律速, 供給律速そして蒸発律速における化学状態を議論する. 原料ガスの化学反応経路を解析するために, 気相における化学分子種の濃度を調べた. 図4に300~1400 Kでの基板中心の表面から0.1 mm上での気相分子種濃度の温度依存性を示す. 300 Kの低温ではTMGaとNH₃は即座に寄生反応して, Gaを含む原料ガスの総数に対して76%が

図3 GaN 成長レートの実験値^[1]と計算値の比較

TMGa:NH₃に, 残りの24%がH₃N:TMGa:NH₃アダクト分子に至っていた. 実際の装置において, これらの寄生反応は基板より上流におけるTMGaとNH₃のガス合流領域で起こっていると考えられる. 400 KではH₃N:TMGa:NH₃アダクト分子から急速にNH₃が分離し, さらに一つ目のCH₄が解離してDMGaNH₂が発生し始める. これらのアダクト分子に関する同様の傾向が質量分析計でも観測されている²⁾. 図4のようにDMGaNH₂の発生に伴い[DMGaNH₂]₂は発生したが, [DMGaNH₂]₃は10⁻¹¹ mol/L以下と非常に少なく, 基板付近ではほとんど発生していなかった. この結果は, [DMGaNH₂]₃が成長に寄与するとしたMihopoulosの結果⁸⁾を支持しない. その理由として, 我々の計算では量子化学計算で示されているDMGaNH₂からのCH₄解離による分解反応¹²⁾(DMGaNH₂→MMGaNH→Ga-N)を考慮しており, 基板付近の高温領域では[DMGaNH₂]₃への重合反応より速く分解反応が起きたためである. 二つ目のCH₄解離反応は600 Kから始まり, MMGaNHが発生している. 700 Kを越えると三つ目のCH₄解離によりGa-N分子へと分解する. このGa-N分子は基板に到達するとGaN薄膜成長に至るため, 図3のように700 K付近で成長レートが急激に増加している. 800 K以上ではほぼ全ての原料がGa-N分子に分解していた. 以上から, GaN結晶の主な成長反応経

図4 気相分子種濃度の温度依存性

路は $\text{TMGa} : \text{NH}_3 \rightarrow \text{DMGaNH}_2 \rightarrow \text{MMGaNH} \rightarrow \text{Ga-N} \rightarrow \text{GaN}$ 成長であることがわかった。昇華レートが速くなる1200 K以上では、GaN 薄膜自身から Ga 原子が蒸発しており、その Ga 原子がさらに CH_3 と反応し MMGa が発生していた。このため、図3のように高温領域で成長レートが減少している。

2.4 重合体の形成

400~750 K の温度領域ではアダクト分子が Ga-N 分子へ分解するための十分な熱エネルギーが得られない。その結果、温度上昇した領域では DMGaNH_2 や MMGaNH の反応性のあるラジカル分子がサセプタ付近で発生する。これらのラジカル分子は互いに反応し重合体を形成する。 DMGaNH_2 と MMGaNH 分子の濃度は670 K で最大になっており、これらの重合体がサセプタから下流域にかけて分布していた。例えば670 K における $[\text{MMGaNH}]_4$ 重合体の濃度分布を図5(i-b)に示す。MOVPE 法での GaN 結晶の一般的な成長温度である1300 K では、ほとんどの原料が Ga-N 分子へ分解するため図5(ii-b)のように $[\text{MMGaNH}]_4$ の濃度は670 K の時に比べ非常に低くなっている。よって、600~750 K では MMGaNH の重合体が発生しやすくなっている。一方、 $[\text{Ga-N}]_{4,6}$ は高温で発生していた。Ga-N 分子は750 K より高い温度で多く発生する。図5(i-c)の670 K の場合よりも図5(ii-c)の1300 K の方が多くの $[\text{Ga-N}]_4$ が発生していた。また、図5(ii-c)では基板表面から8 mm ほど離れた空間で $[\text{Ga-N}]_4$ が高濃度の領域が存在する。この領域は図5(ii-a)の温度分布と比較すると約700 K に相当し、 $[\text{Ga-N}]_2$ 分子が分解反応 ($[\text{Ga-N}]_2 \rightarrow \text{Ga-N}$) もしくは重合反応 ($[\text{Ga-N}]_2 \rightarrow [\text{Ga-N}]_{4,6}$) のどちらへ進むかを定める境界温度になっている。本論文の成長条件より6倍多い TMGa 供給量用い NH_3/TMGa 比を250程と Ga リッチとした Creighton らの実験[13]においてサセプタから6 mm ほど離れた場所に数十 nm の直径をもつ GaN 微粒子が観測されている。よって $[\text{Ga-N}]_4$ 重合体は微粒子の発生源であると考えられる。微粒子は小さくても表面への成長速度が桁違いに大きい¹³⁾ため、基板上流に存在すれば原料供給への阻害要因となりうる。計算では $\text{H}_3\text{N} : \text{MMGa}(\text{NH}_2)_2$ や $\text{DMGaMMGa}(\text{NH}_2)_3$ の大きい分子量の化学種形成も考慮したが、これらの分子濃度は 10^{-12} mol/L 以下と低かった。

図5 リアクター内の温度分布と重合体の濃度分布

3. 大型装置のシミュレーション検討

白色 LED が照明の主役になる時代が近づいている。世界中の家庭内の蛍光灯が LED 化するためには、更なる量産性を持つ GaN 系薄膜成長手段が欠かせない。さらに高出力・高周波デバイスとしての窒化物電子デバイスも注目されている。LED よりも何十倍も大きな素子であるため、基板サイズが大きいとデバイスの収率が上がる。従って、現在の2 inch (50 mm) 基板成長から4 inch, 6 inch と大型化した装置は、新時代に魅力ある生産能力を提供するものと期待される。このような装置のリアクター設計にシミュレーション技術を適用した例を紹介する。

図6のような6 inch (150 mm) 基板5枚を搭載するような次世代の MOVPE 装置を想定している。検討すべき項目は多岐に渡るが、ここでは重要なポイントである温度分布と原料供給について議論する。窒化物半導体は成長温度に極めて敏感であり、結晶品質を大きく左右する。さらに基板サイズが大型になると、熱歪による基板湾曲が問題となる。歪は、更なる温度分布差や基板自身の割れを引き起こす。原料供給は、原料が途中で枯れることなく6 inch 基板の全面に

図6 大型MOVPE装置の3次元平行平板型リアクターモデル。サファイア基板は6インチ円形が5枚装着

図7 (a)平行平板型リアクターの断面図、(b)傾斜型リアクターの断面図。ガス1はTMGa=1.35 mmol/min, NH_3 =24 slm, H_2 =144 slm, ガス2は H_2 =306 slm, ガス3は N_2 =80 slm。ガス入り口におけるこれらのガスは300 K, 100 kPaである。

供給できる必要がある。MOVPE装置の構造として、図7のような平行平板型と傾斜型の二種類を想定した。基板表面には原料ガスを含むガス1が、基板から遠くは不活性な N_2 がガス3として、その中間には原料ガスのキャリアガスと同じ H_2 がガス2として供給されている。サセプタ温度は1323 Kとした。サファイア基板は、サセプタからの熱伝導によって加熱されると同時にガスによって熱が表面から奪われる。従って、表面温度は、ガス上流側が低く、下流側が高くなりやすい。

1300 K以上の高温であるため、熱対流が起こりやすい。図8に流れの方向を示す。平行平板型では、気体が基板上に差しかかると熱対流により上昇している。早くから上昇する原因の一つは、図7の説明文にあるような低流量であるため、基板手前でのガス流速は1.0 m/s前後と低速だからである。基板に差し掛かったガスが上昇すると、下部の空白部を埋めるために回転循環の流れが基板上流側に生ずる。さらに基板の横から流れ込みが生じ、それが基板中腹部における流れの乱れを生じさせている。しかしながら、リアクターの上壁に適切な傾斜を与えると熱対流が抑えられ、図8(b)のように流れがスムーズになることがわかる。温度分布にも影響を与えており、流れの乱れている平行平板型では9 Kの温度差が生じていた。しかし傾斜型では、基板の下流側におけるガス流速の高速化によって冷却効果がでており、温度差は

図8 平行平板型と傾斜型リアクターにおける流れの向き。平行平板型(a)では基板の上流側で逆流領域や中程で流れが乱れている。

図9 6 inch (150 mm) 基板の中央線に沿った成長速度分布の平行平板型装置と傾斜型装置の比較図。

半分以下の4 Kに改善した。基板温度は結晶品質に影響を与えるだけでなく、混晶組成にも大きく影響する。6 inchで5 K以下は必要な数字になると思われる。

流れによって原料ガスが輸送されるため、リアクター形状で成長速度は大きく変わる。図9に示すように、平行平板型リアクターでは上流50 mm程までは原料が供給されているが、熱対流による上昇で成長速度は激減する。しかし基板横からの回り込みによって下流側で再び成長速度が上がっている。しかし傾斜型では上流側の基板端を除いて緩やかな傾斜分布を持つ成長速度が実現している。このような成長速度を説明するカギはGa-N分子濃度にある。2.3節で説明したようにGa-N結晶成長はこの分子を通して行っているからである。図10にGa-N分子の濃度分布を示す。平行平板型は明らかに2つの分布ができており、成長速度の変化と一致している。傾斜型では上流から下流にかけて流れに沿うように分布している。基板表面直上ではGa-N分子濃度は低くなっているが、これは成長に寄与したためである。成長に寄与しない分子は、2.4節に述べたように重合体となって成長を阻害する可能性がある。そのため、原料ガスを一気に分解し、基板表面に輸送し成長へと導くことが肝要であると考えられる。

図10 気相における Ga-N 分子の濃度分布。(a)平行平板型リアクター，(b)傾斜型リアクター。

4. ま と め

重合反応を考慮した TMGa/NH₃/H₂ 化学反応系で GaN-MOVPE 成長を熱流体計算により解析した。

構築した化学反応経路によって，成長の律速段階を再現することができた．気相化学反応の温度依存性を解析することで，次に示すような4つの段階が別けられることが分かった。

- () 低温での TMGa と NH₃ 間の寄生反応による TMGa : NH₃, H₃N : TMGa : NH₃ アダクト分子の形成．
- () 400～750 K におけるアダクト分子の分解反応による DMGaNH₂, MMGaNH ラジカル分子種の発生．(反応律速)
- () 750 K 以上での Ga-N 分子の発生．(供給律速)
- () 高温での GaN 結晶の昇華による Ga および MMGa の発生．(蒸発律速)

これらの気相反応の結果は GaN の主な化学反応経路が TMGa : NH₃ → DMGaNH₂ → MMGaNH → Ga-N → GaN 成長であることを示している．またサセプタより下流域においては重合体が発生しやすく，600～750 K で [MMGaNH]_{4,6}，1300 K では [Ga-N]_{4,6} が確認できた．

さらにこの解析法を大型装置の検討に応用し，異なるモデルにおける流れ，温度分布，成長速度分布を計算した．基板温度の均一性さらに成長速度の均一性についてリアクター形状で異なることを化学反応のレベルから表現することができた．

GaN 系半導体の MOVPE 成長は強烈な熱対流の発生と複雑な化学反応が絡み合っている．従って，コンピュータを用いたシミュレーションが成長現象の解釈のキイテクノロジーとなることは明らかであろう．

〔文 献〕

- 1) C. H. Chen, H. Liu, D. Steigerwald, W. Imler, C. P. Kuo, M. G. Craford, M. Ludowise, S. Lester and J. Amano: J. Electron. Mater., 25 (1996) 1004.
- 2) U. Bergmann, V. Reimer and B. Atakan: Phys. Chem. Chem. Phys., 1 (1999) 5593.
- 3) J. Schafer, A. Simons, J. Wolfrum and R. A. Fischer: Chem. Phys. Lett., 319 (2000) 477.
- 4) A. Thon and T. F. Kuech: Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 55.
- 5) K. Nakamura, O. Makino, A. Tachibana and K. Matsumoto: J. Organomet. Chem., 611 (2000) 514.
- 6) A. Y. Timoshkin, H. F. Bettinger and H. F. Schaefer: J. Phys. Chem., A 105 (2001) 3249.
- 7) S. A. Safvi, J. M. Redwing, M. A. Tischler and T. F. Kuech: J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 1789.
- 8) T. Mihopoulos and Ph. D. Thesis: Massachusetts Institute of Technology, 1999.
- 9) D. Sengupta: J. Phys. Chem., B 107 (2003) 291.
- 10) A. Hirako, K. Kusakabe and K. Ohkawa: Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 874.
- 11) A. Hirako and K. Ohkawa: J. Cryst. Growth, 276 (2005) 57.
- 12) A. Y. Timoshkin, H. F. Bettinger and H. F. Schaefer: J. Phys. Chem., A 105 (2001) 3240.
- 13) J. R. Creighton, W. G. Breiland, M. E. Coltrin and R. P. Pawlowski: Appl. Phys. Lett., 81 (2002) 2626.