

## GaNの結晶成長とその電気的性質

田地新一・龍山智栄・市村昭二

## Crystal Growth and Electrical Properties of GaN

Shin-ichi TACHI・Chiei TATSUYAMA・Shôji ICHIMURA

The epitaxial growth of GaN by employing a technique previously reported of vapor phase reaction between GaCl and  $\text{NH}_3$  in an Ar carrier gas ambient is described. Single crystal layers 10~100  $\mu\text{m}$  thick and  $\sim 0.5 \text{ cm}^2$  in area, were obtained on (0001) oriented sapphire substrate at deposition temperature about 1045  $^\circ\text{C}$

The best undoped layers obtained had carrier concentration of  $2\sim 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and electron mobility about 90  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ .

## 1. 序

III-V化合物GaN（窒化ガリウム）は、直接遷移形のエネルギーバンド構造を有し、その結晶構造はウルツ鉱形で六方晶系に属する。その禁制帯幅は室温で約3.4 eV<sup>(1)(5)</sup>であり、光学的基礎吸収端が3650 Åの近紫外部にある。この大きな禁制帯幅のため種々の応用が考えられている。既に今日までに、不純物（主としてII-B族元素Zn, Mg等）を添加し絶縁体としたGaNと、undopedの $n$ 形GaNによる $i$ - $n$ 形ダイオードで、青色・緑色・黄色・赤色の発光が報告されている。特にZnを添加したものからは最高パワー

効率0.1 %が得られている。<sup>(2)</sup>しかし現在までに得られたundoped GaNは常に $n$ 形を示し、その自由電子濃度も $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上と高く、又 $p$ 形結晶はまだ確認されていない。ドナーの原因としては、窒素の空格点が考えられている。

我々は、高効率青色発光素子の材料としてGaNを取り上げ、その結晶成長を試みている。本論文には、我々の行ったundoped GaNの作成とその電気的性質について報告する。

## 2. GaNの結晶成長

## 2, 1 単結晶作成法とその特徴

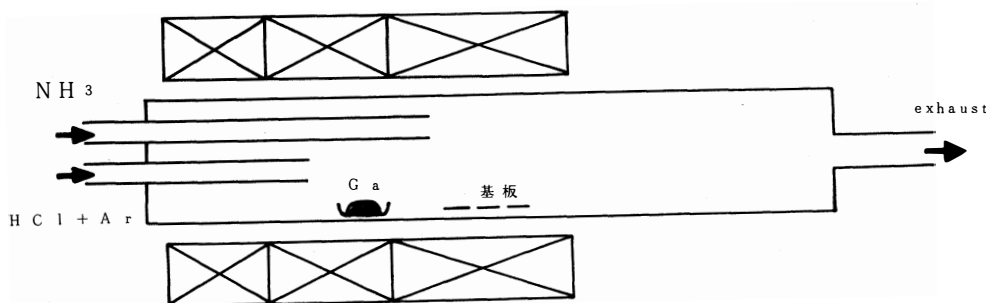


図-1. GaN作成装置

GaN単結晶の作成法として今日まで種々報告されているが、近年最も広く用いられているのは、1969年にMaruskaらにより報告された開管気相エピタキシャル法<sup>(3)</sup>であり、基板として通常サファイア(0001)面が用いられている。我々の用いた気相エピタキシャル装置(図-1)は、Maruskaらにより報告されたものと原理的には同じである。その反応のプロセスを述べると次の様である。長さ約2mの開管中においてHClガスと約900℃に置かれたGaが反応しGaClを生ずる。この時HClガスのキャリアガスとしてArを用いている。Arにより運ばれたGaClが、他の細い石英管より導入されたNH<sub>3</sub>ガスと、1045℃前後にコントロールされた反応領域で混合反応され、GaNを生ずる。生じたGaNは基板上にdepositするという形でヘテロエピタキシャル成長する。

この方法の特徴は、一つには化合物GaNの構成元素であるGaとNをそれぞれ独立な系から供給するため、その構成比と量を変化させることができるということである。又、反応管内のガスの流れを制御することで、それ以前の系の状態の結晶成長に及ぼす影響を少なくすることができ、成長途中で不純物を添加し結晶の構成を段階的かつ繰り返し変化させることができる。また成長結晶の面積は用いる基板の面積に等しいので、広い面積にわたり一様なGaN単結晶層が得られる。欠点としては、基板として用いるサファイアとGaNの格子走数の不一致と、熱膨張係数の違いにより成長した結晶にひずみが入っていると考えられることである。

## 2. 2 作成実験

図-1に示すような結晶作成装置を用いて、Ga-HCl-NH<sub>3</sub>-Ar系の開管気相反応法でサファイア(0001)面上にGaN単結晶をヘテロエピタキシャル成長させた。

用いた原料の純度は、HCl;99.9%、NH<sub>3</sub>;99.9% or 99.99%、Ar;99.999%、Ga;99.99999%である。配管系はテフロンチューブ、硬質ガラス製三方コック、流量計により構成されている。ガイスラー管とロータリーポンプによる簡単な評価によると $10^0 \sim 10^{-1}$  torrの真空度が得られる。炉の成長領域の温度は、SCRを用いた微分制御形のコントローラーで、又、Gaを置く領域はオン・オフ形のコントローラーで制御している。

基板の前処理と実験の手順は次の様にして行った。鏡面研磨された基板をトリクレン中で超音波洗浄し続いてメチルアルコール・純水でも超音波洗浄する。この手続きを繰り返した後、アセトンで乾燥させる。その後直ちに反応管中の所定の位置に置く。Gaはアルミナポートに入れ反応管中の所定の位置に置く。基板を挿入した後直ちにArを流し始め、反応管中の空気をArに置換する。

この時までには炉を所定の温度まで昇温させておき、Arを流し始めて約10~20分後に反応管を所定の位置まで平行移動させる。その後NH<sub>3</sub>ガスを流し、その流量を所定の値に設定し、ガスの流れが平衡状態になった後、ニードルバルブを開けてHClガスを流し始め結晶成長を開始する。実験を終る際には、まずHClを止め、炉の電源を切り、NH<sub>3</sub>を止める。その後直ちに反応管を平行移動し基板の置かれている位置を炉の外へ出す。基板の温度が100℃以下に下がったら試料を反応管から取り出す。

Ga 温度900℃、基板温度1045℃、Ar 流量 1.2 l/min、NH<sub>3</sub>流量1.8 l/min、HCl流量30ml/minに設定し、3時間成長実験を試みた。その結果、基

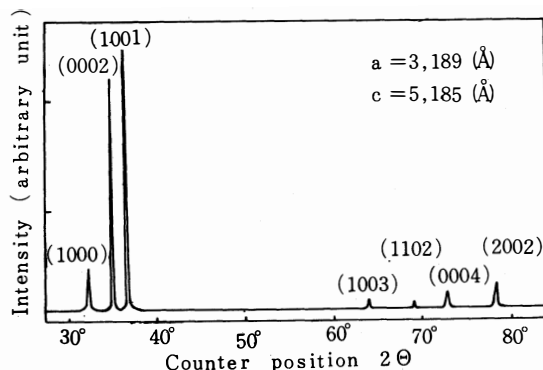


図-2. X線粉末法によるディフラクトパターン板(7mm×7mm)上に、厚さ約15μmの結晶が得られた。結晶の色は黄色で透明であった。

GaNであるか否かをみるのに、X線粉末法によるディフラクトパターンを調べた。その結果が図-2に示されている。以前に報告された格子定数<sup>(3)</sup>( $a = 3.189 \text{ Å}$ ,  $c = 5.185 \text{ Å}$ )を用いて回折のピークを計算した値と図-2のピーク位置が良く一致している。又単結晶であるということは、X線背面ラウエ法により確認した。その写真が図-3に示されている。

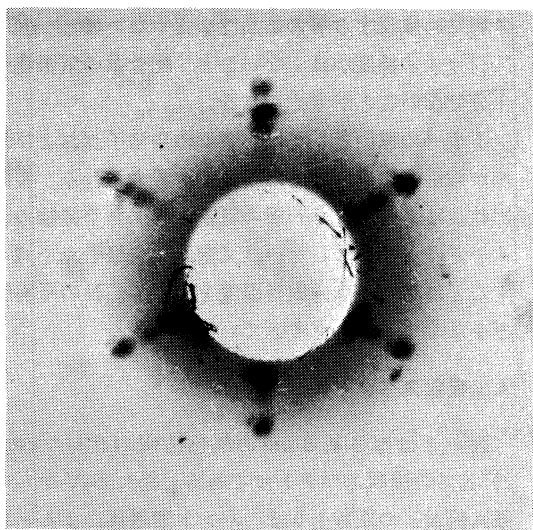


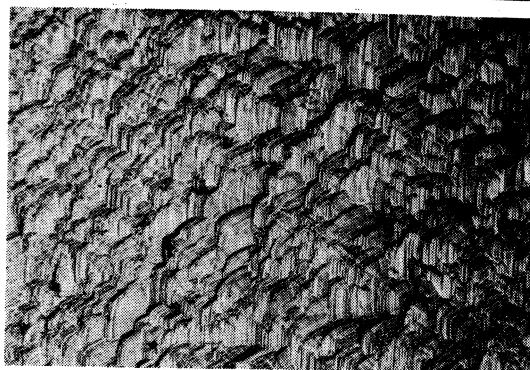
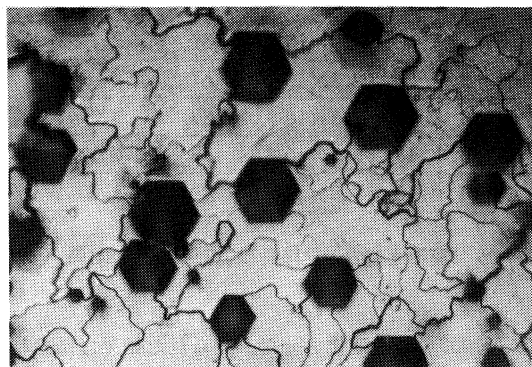
図-3. X線背面ウエ法による写真

HCl流量と成長する層との関係調べるため、基板温度・Ga温度・Ar流量・NH<sub>3</sub>流量を上述の様に設け、HCl流量を2 ml/minから80 ml/minまで変化させた。3時間成長させた結果が表1に示されて

No.	Hcl (ml/min)	時間 (h)	結 晶 色	厚さ ( $\mu$ m)	パターン
48-1	2	3	無色透明	18	ウロコ状
65-2	5	3	褐色半透明	50	テラス状
65-3	5	3	褐色半透明	40	ウロコ状
63-1	8	3	無色透明	55	テラス状
44-1	10	3	黄色透明	99	テラス状
59-1	32	3	黄色透明	18	六角形
61-1	50	3	黒褐色	12	六角形
47-1	80	3	黄色	55	テラス状
60-1	160	3	黄色	25	テラス状

表-1 HCl流量と成長結晶の形状

いる。どの流量においてもほぼ様なGaN単結晶層が得られた。又NH<sub>3</sub>ガス吹き出し口から上流の部分の石英管壁にGaNが付着していないことから、逆流はしていない。又下流側7cmから10cmまでの石英管壁に付着がみられた。基板上に成長したGaNの層の厚さは、10~100  $\mu$ mであり、結晶色は無色透明のものから褐色のものまでのばらつきがみられる。HCl流量が多いと成長層は黄色ないしは褐色を程する様になる。又少ないと成長層が薄くなる。最も厚い結

図-4. 六角形パターンを示すGaN  
膜厚9  $\mu$ m図-5. ウロコ状GaN  
膜厚22  $\mu$ m図-6. テラス状GaN  
膜厚96  $\mu$ m

晶の得られた流量は10 ml/minであり、その時の成長速度は0.5  $\mu$ m/minであった。他の報告にみられる値(2~3  $\mu$ m/min)に比して成長速度が悪い。又流量も参考文献(1)(5)(6)では1.6~3 ml/minが最適とされているが、我々は最適流量として10 ml/minを得た。その相違の原因として考えられるのは、

$\text{NH}_3$ の流量が1.8 l/minと大きいこと、Gaの量が1～2 gと少ないことが考えられる。

得られたGa<sub>2</sub>Nエピタキシャル層は膜厚によりその表面の形状が変化している。厚さ約10 $\mu\text{m}$ 程度の層では六角形の重なったパターン（図-4）がみられ、20 $\mu\text{m}$ 程度になると図-5の様なウロコ状を示す。40 $\mu\text{m}$ 以上の厚さになると図-6の様なテラス状パターンが観察される。

### 3. 電気的性質

これら undoped GaN単結晶層について、その自由電子濃度とホール移動度を調べるため、d.c Van der Pauw 法を用い、295 Kにてホール測定を行った。測定には均一性の良いサンプルだけを使用し、オーミック性の電極としてAgペーストを用いた。測定に際しては電流・電圧端子の変換などを行ったが計算値には余り変化がみられなかった。又磁場は2 K G

No.	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	抵抗率 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ )	自由電子濃度 ( $\text{cm}^{-3}$ )
44-1	99	$9.4\times 10^{-2}$	29	$2.3\times 10^{18}$
47-1	60	$3.7\times 10^{-2}$	64	$2.8\times 10^{18}$
64-1	52	$2.0\times 10^{-3}$	93	$6.2\times 10^{18}$
68-1	46	$5.9\times 10^{-3}$	56	$1.9\times 10^{19}$
58-1	43	$4.7\times 10^{-2}$	57	$8.3\times 10^{18}$
65-3	40	$2.2\times 10^{-2}$	37	$7.7\times 10^{18}$
62-1	26	$2.3\times 10^{-3}$	67	$4.0\times 10^{19}$
60-1	25	$2.3\times 10^{-2}$	83	$3.3\times 10^{18}$
48-1	18	$9.5\times 10^{-2}$	67	$1.1\times 10^{18}$
51-1	15	$7.9\times 10^{-2}$	60	$1.3\times 10^{18}$

表-2 膜厚と抵抗率、移動度、電子濃度の関係

から10 K Gまで変化させた。得られた結果は抵抗率とともに表2に示した。全ての試料はn形であり、自由電子濃度 $n$ は $n=1.0\times 10^{18}\sim 2.0\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ であり、ホール移動度 $\mu_H$ は $\mu_H=5\sim 100\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であった。最も良いと思われる試料で $n=2.0\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 、 $\mu_H=60\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であり、他の報告にみられる値(厚さ100～250  $\mu\text{m}$ で $n=10^{17}\sim 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 、 $\mu_H=100\sim 440\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ )に比して、 $n, \mu_H$ ともに悪い。その原因としては、試料が100  $\mu\text{m}$ 以下と薄いこと、 $\text{NH}_3$ 流量が大

きいため成長する層の結晶性が良くないこと、HCl  $\text{NH}_3$ ガスの純度が良くないこと、配管系の気密性が十分でないことが考えられる。

ドナーの原因としては、窒素の空格子点および外部から混入する酸素等の不純物が考えられる。装置の改良により、より一層の気密性を保ち不純物の混入をさけるようにしたい。又窒素の空格子点を減らすことに対しては、成長温度を下げて、Nの平衡圧を小さくする方法を考えている。

### 4. 吸収スペクトル

図-7は厚さ約6  $\mu\text{m}$ の無色透明のサンプルの295 Kでの吸収スペクトルである。約3.35 eVからの吸収係数 $\alpha$ の立ち上りは、バンド間遷移によると思

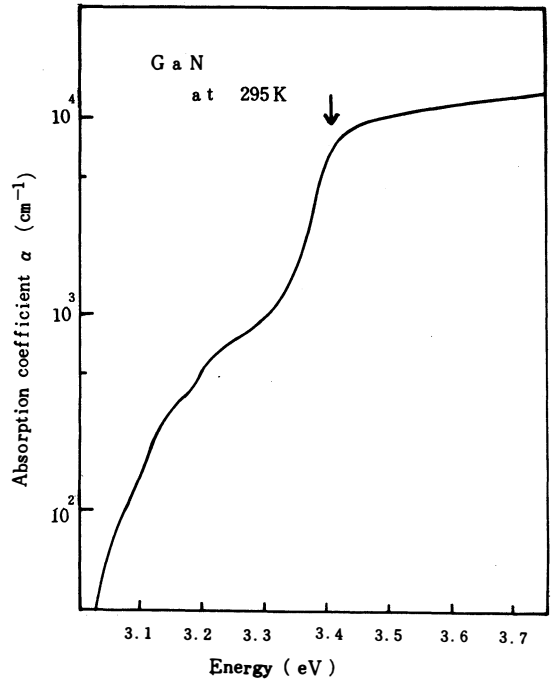


図-7. 吸収スペクトル

われる。又吸収係数 $\alpha$ は3.6 eVで $10^4\text{ cm}^{-1}$ 以上である。図-8は図-7の吸収係数 $\alpha$ の二乗をプロットしたものであり、吸収が直接遷移形のエネルギーバンド構造によると考えられる。点線はその傾きを外挿したものであり、それによるとバンドギャップエネルギーは約3.36 eVとなる。又図-7の矢印は他の報告にみられる値 $E_g=3.4\text{ eV}$ を示したものである。

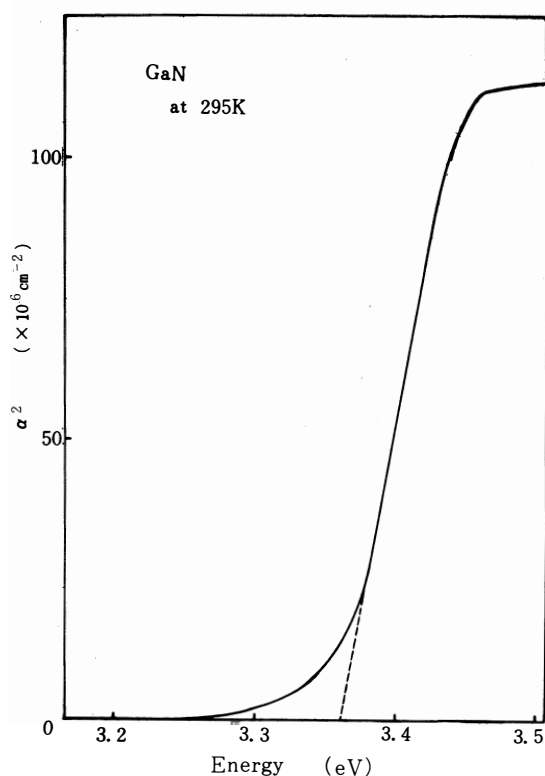


図-8. 吸収係数の二乗をプロットしたグラフ

## 参考文献

- (1) 青木昌治・松本俊; 電気4学会連合大会昭和46年、292
- (2) J.I.Pankove; J.Lumi **4**, 63 (1971)
- (3) H.P. Maruska; Appl. Phys. Lett **15** 327 (1969)
- (4) 青木昌治・佐野雅敏; 応用物理 **42** 1230 (1970)
- (5) 青木昌治・松本俊・佐野雅敏; 東京大学工学部付属総合試験所年報**32**, 115 (1973)
- (6) M.Ilegems; J.Phys. Chem. Solids **34** 885 (1973)
- (7) 田地・龍山・市村; 昭和50年度電気4学会北陸支部連合大会、C-6  
 。電気4学会北陸支部連合大会 (1975-10) にて一部発表

## 5. まとめ

我々はundoped GaN単結晶の作成を行い、その自由電子濃度  $n$  とホール移動度  $\mu_H$  を測定した。得られた電子濃度が他の報告の値に比して大きく、ホール移動度が小さい。その原因としては、装置の気密性の不備、又最適流量の選択の誤りによるものと思われる。今後配管系の気密性の改善を行うつもりである。又最適HCl 流量として10 ml/min という値をえたので、次にNH<sub>3</sub>の流量を変化させ、その最適な流量を得たい。

謝辞 本研究を行う際、適切な助言を下さった上羽弘助手、又作成実験に協力して下さった角崎雅博、青木邦友両君に謝意を表します。