

以 HVPE 成長之氮化鎵單晶基板的摻雜研究
The doping study of GaN single crystal substrate grown by hydride vapor
phase epitaxy

計劃編號：NSC87-2215-E009-068

執行期限：八十六年八月一日到八十七年七月三十一日

計劃主持人：施敏 國立交通大學電子工程學系

一、中文摘要

我們已成功的使用 HVPE 方式成長出 GaN film 且其成長速率至少可達每小時 20 μm 其 X-ray Rocking curve 的半高寬可達 500 arcsec 以下，但 n 型背景摻雜濃度偏高，故 p 型摻雜有待加強。

關鍵字：氮化物氣相磊晶成長、氮化鎵、厚膜、摻雜

二、英文摘要

We have successfully grown thick film GaN by HVPE and the growth rate can be higher than 20 $\mu\text{m/hr}$. The FWHM of X-ray Rocking curve is small than 500 arcsec. But the background concentration is too high ($10^{18}\sim 10^{19}\text{ cm}^{-3}$), so the p type doping is very difficult to reach.

Keywords: HVPE, GaN, thick film, doping

三、緣由與目的

自從 1991 Nakamura 成功的研至高亮度藍光 LED¹⁾ 以來，GaN 就成為一相當熱門的 III-V 族光電半導體材料，由於 GaN 為一寬能隙半導體且其具有很好的化學穩定性，因此具有抗輻射及可用於高溫抗腐蝕的環境中，所以可應用於製作短波長發光元件(如 Blue LED, Blue Laser 等)，亦可應用於製作 High power electronic device 等等。

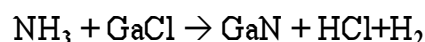
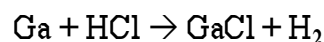
目前 GaN 的磊晶最大的問題是沒有 lattice match 的 substrate 可以使用，直至目前為止 GaN 的磊晶成長大都使用 Al_2O_3 或

SiC 為其基板，而 Al_2O_3 與 GaN 的 lattice mismatch 程度高達 13%，這使得成長於其上的 GaN film 產生 dislocations 而影響其特性，為了降低 GaN film dislocation density，尋找 lattice match 的基板是必須的。因此 GaN substrate 的研製為一重要課題。

成長 GaN 基板的方法有：高溫高壓、HVPE 等方式，本實驗使用 HVPE 的方式來製作 GaN substrate，因為 HVPE 方式具有高成長速率及低成本的優點，所以是一很好的成長 GaN substrate 的方式。目前已有許多有關使用 HVPE 成長 GaN 的文獻²⁻⁵⁾，在此實驗中我們將對 HVPE 的成長機制作一探討。

四、結果與討論

在本實驗中使用 HVPE 來成長 GaN substrate。HVPE 成長 GaN 的基本方式為將 HCl 通入 Ga metal 中使其產生 GaCl 來作為其 Ga 的原料，而在和 NH_3 產生反應而生成 GaN 沉積於 substrate 上，其基本反應式為



在本實驗中使用 Al_2O_3 為其基板，其成長溫度為 1050 $^\circ\text{C}$ 。

圖一所示為在不同氮氫混和比下的 surface morphology，由圖一可以看出，隨著氮氣含量的增加，氮化鎵的表面變得更加的平坦；當使用氮氣為 Main flow gas 時其表面的 morphology 將會產生大的且層層重疊的六角形的 grain 由此一現象判斷

在此一狀況下為 3-D 成長過於快速，且在純氮的氣氛下成長時其二次成核 (secondary nucleation) 的效應相當明顯因此才會有層層重疊的表面狀態，為了要抑制其 3-D 成長及二次成核效應降低 GaN film Growth rate，但其 morphology 並無明顯改變只是其 grain 顆粒變小如圖一(a)所示。在此一狀況下參考 MOCVD 的方式將 main flow 由純氮改成氮氫混合並改變氮的含量來觀察其 morphology 的狀態是否有所變化。當氮的含量增加時其表面的 morphology 由大且層層重疊的六角形 grain 的狀態改變成為小且平坦的六角形 grain 如圖一(c)所示，當加入氫氣時其 3-D 成長及二次成核的效應將被抑制住而變為 2-D 成長。因此在此一狀態下雖仍有 grain boundary 產生，但其每個 grain 的表面都相當的平坦，由於目前的 GaN film 都直接長於 Al_2O_3 上，因此要消除其 Grain boundary 實不容易，但我們認為加入 buffer layer 於 Al_2O_3 與 GaN film 之間的話將為改善其狀態。而 buffer layer 及側向蔓延成長的研究將是下一年度的計劃重點。

其成長速率與氮含量的關係如圖二所示，當氮含量加大時其成長速率將會降低，由於氮含量的增加使得其逆向化學反應的速率增加因此會造成邊成長邊 etching 的效應產生，因此使得 growth rate 明顯下降，但相對的也抑制住 second nucleation 的效應而改善其表面的 morphology。

圖三為兩吋圓的 PL 頻譜分佈圖，1 表中心點，以平邊為底，距中心上下左右 1.5 公分，分別標記為 2、3、4、5，由圖三可以看出，以 HVPE 所成長的厚膜氮化鎵磊晶層的發光均勻性非常的好，發光峰值的 mean deviation 約只有 0.2%。

圖四則為中心點的 PL 頻譜，峰值的半高寬為 80 Å，由圖中可以看出，幾乎沒有

yellow band 的存在，這或許是因為和一般的 MOCVD 成長機制不同所致。

五、計劃結果自評

我們已成功的使用 HVPE 方式成長出 GaN film 且其 Growth rate 至少可達每小時 20 μm 其 Rocking curve X-ray 的半高寬可達 500 arcsec 以下，其表面在氮氣環境成長時呈現 3-D 成長的狀態而產生大且層層重疊的六角形 Grain，當加入氫氣時其 3-D 成長的效應將會被抑制住，進而改善其表面的 morphology，但仍有六角形的大 Grain 產生，這可能是因 GaN 直接成長在 Al_2O_3 上的緣故，但背景摻雜濃度仍然很高，由於 n 型背景摻雜濃度過高，p 型摻雜無法將傳導性轉換成 p 型，因此為了降低背景摻雜濃度及改善其 surface morphology，下一步將研究使用緩衝層的概念來改善其磊晶的品質及其 surface morphology，並進一步研究側向蔓延成長，以期能將氮化鎵厚膜剝離氧化鋁基板。

參考文獻

- [1] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, JJAP Vol.30, No.12A,(1991) pp.L1998-L2001.
- [2] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, H. Amano and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. **61**, 22, (1992), pp.2688.
- [3] Y. Golan, X. H. Wu, and J. S. Speck, Appl. Phys. Lett., **21** Vol. 73,(1998), pp. 3090-3092.
- [4] H. Tsuchiya, T. Okahisa, F. Hasegawa, H. Okumura and S. Yoshida, JJAP Vol.33 No.4R pp.1747.
- [5] H. Tsuchiya, K. Sunaba, S. Yonemura, T. Suemasu and F. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36, No. 1A/B, (1997) pp. L1.
- [6] H. Tsuchiya, K. Sunaba, M. Minami, T.

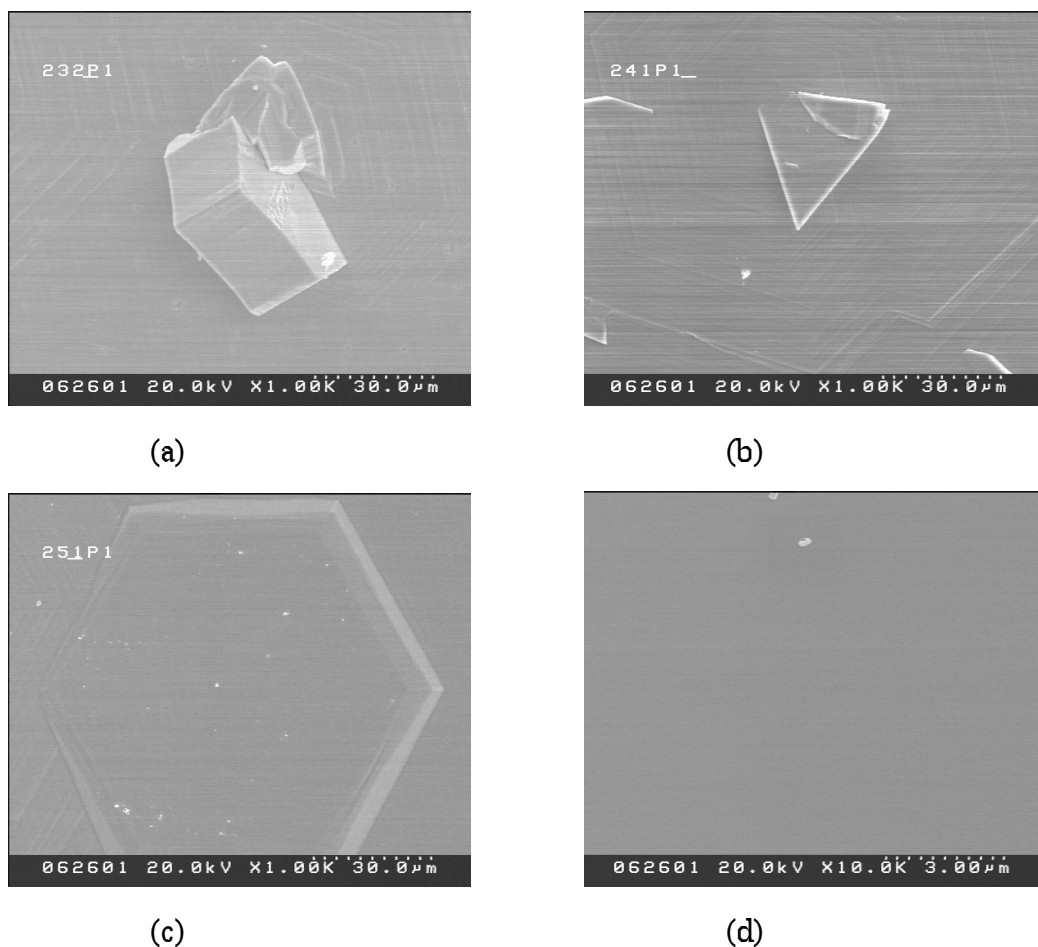


Figure 1. 在不同氮氫混和比下的 surface morphology, 氫/(氮+氫)比為(a)0, (b)0.22, (c)0.78, (d)1。

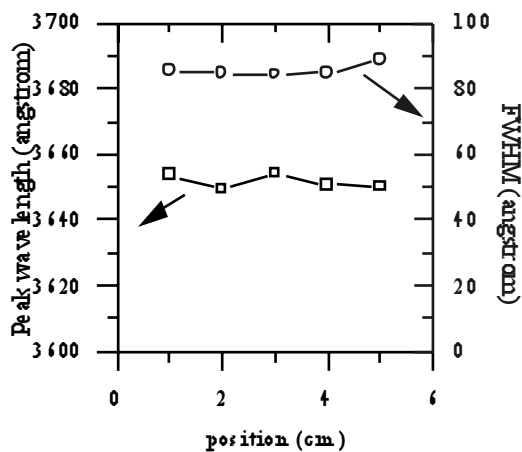
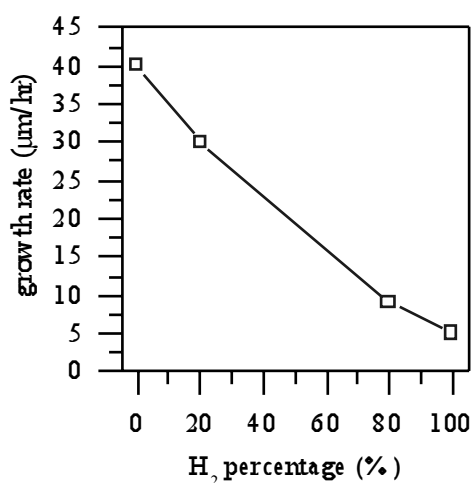
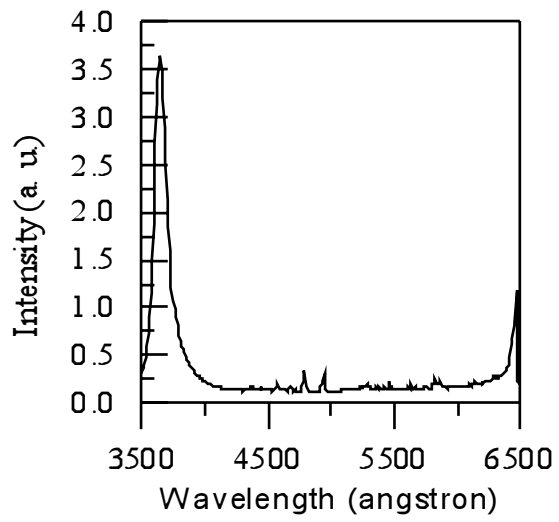


Figure 2. 成長速率與氫/(氮+氫)比的關係。 Figure 3. 2吋圓不同位置的 PL 峰值及半高寬分佈圖。



圖四、中心點的 PL 頻譜圖，半高寬約為 80 Å。