

CVDSim HVPE Edition Add-on for FLUENT March 2009

新機能等のご紹介

CVDSim HVPE Edition Add-on for FLUENT とは…Fluent 上で動作する (Solver は Fluent) CVD プロセス専用のアドオンモジュールです。

HVPE Edition は、H₂/N₂ をキャリアガスとして、液体 Ga に HCl を供給して生成する GaCl および NH₃ を用いた系において、ハイドライド気相エピタキシャル成長法 (HVPE 法) による GaN 結晶成長をシミュレーションすることが出来ます。

New model

- Low-Temperature Kinetics of GaN HVPE
反応律速における GaN の成長モデル
- AlN, AlGa_xN_{1-x} HVPE モデル

機能追加

- Extended Species List in the Model of GaN HVPE
GaN HVPE モデルの扱う化学種の追加

Low-Temperature Kinetics of GaN HVPE

成長温度 900～950℃以下では、HVPE 法における GaN の成長は温度依存型の反応律速とすることが知られています。(詳細は、Ref [1] をご覧下さい) 通常、GaN HVPE の成長温度は非常に高く、このような条件下では、供給律速となり、温度依存はほとんどありません。しかし、反応炉壁における多結晶 GaN の寄生成長は、反応律速の温度範囲で起こります。加えて、反応律速における GaN 成長を考慮できることは、プロセス条件を調整する際に、非常に役立ちます。以上の理由から、新しく GaN の反応律速モデルを追加しました。実験結果によると、反応律速段階では表面の吸着サイトが、他の吸着種(H, Cl)でブロックされる効果によって反応速度が決まることが示されています。QT モデルでは、この効果を吸着サイトの考え方を導入し、化学種の付着確率で説明しています。GaN 生成に関わる気相種の付着確率は、H, Cl が付着していない空サイトの割合から、以下の式で表されます。

$$\alpha_i(\theta_v) = \alpha_{i0}(\theta_v)^{P_i}$$

α_{i0} :最大の付着確率、 $\theta_v=1-\theta_H-\theta_{Cl}$: 空サイトの割合、 P_i : 吸着次数
 H, Cl の吸着割合 θ_H, θ_{Cl} は、Hertz-Knudsen の式から算出されます。

参考文献

- [1] W. Seifert, G. Fitzl, E. Butter, J. Crystal Growth 52 (1981) 257.
 [2] A.S. Segal, A.V. Kondratyev, S.Yu. Karpov, D. Martin, V. Wagner, M. Ilegems. J. Cryst. Growth 270 (2004) 384.

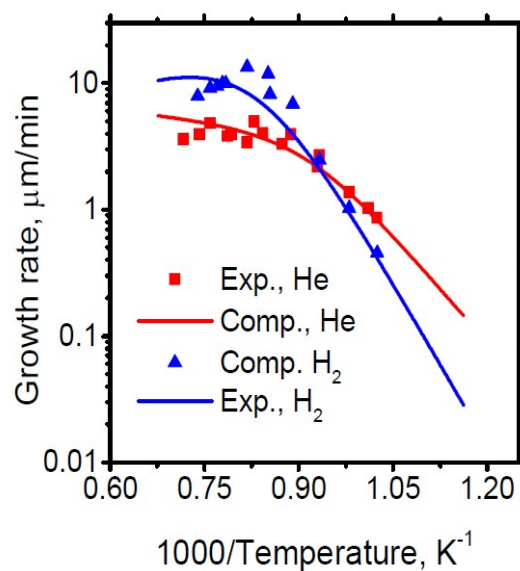


図1 GaN 成長速度 の温度依存性 (解析結果は実線, 実験結果は点データ)

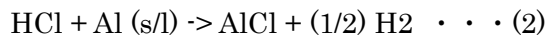
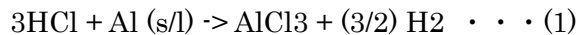
新しいモデルによる成長速度の計算結果は、図1をご覧ください。

キャリアガス H_2, He のどちらの場合でも、供給律速から反応律速での成長速度の変化をよく表現しています。キャリアガスによって成長反応の活性化エネルギーが異なりますが、これによる成長速度の違いもよく表現することができています。

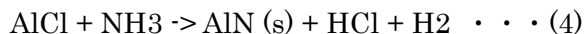
Modeling of AlN Hydride Vapor Phase Epitaxy

物理特性が特異的であるため、AlN は、AlGaIn ベースの青色～紫外の発光素子やパワーデバイスの製作のための有望な基板材料として注目されています。従来、AlN 基板は、AlN のバルク結晶から昇華法によって作成する方法が取られてきました。しかし、この成長法では、再現性を得るのが難しく高価であることから、その代替法として HVPE 法による生成が注目されております。現在では、0.2～20 μm の AlN 層の作成では、HVPE 法が最もよく用いられております。しかしながら、この分野の発展において、更なる AlN のバルク結晶の生成が HVPE 法に期待されています。

AlN HVPE モデル Al ソースからの、原料ガスの生成反応は以下になります。



AlN 結晶は、原料ガス AlCl₃, AlCl, NH₃ から以下の反応で成長します。



Al, AlN 固体表面における反応は、QT モデルで計算されます。また、反応炉壁における AlN の多結晶の寄生成長は、同じモデルで計算されますが、成長結晶からのエッチングも考慮されます。また、キャリアガスには、Ar も使用することが出来ます。AlN HVPE における低温での AlN の温度依存の成長モデルは、まだ検討が必要なため考慮されておりません。供給律速から、反応律速の遷移温度は、1000～1300℃としています。さらに、反応律速段階での成長反応の活性化エネルギーは、若干低く、またその範囲が広いことが知られています。その為、低温壁では、AlN の成長速度を過大評価してしまいますので、ご注意ください。

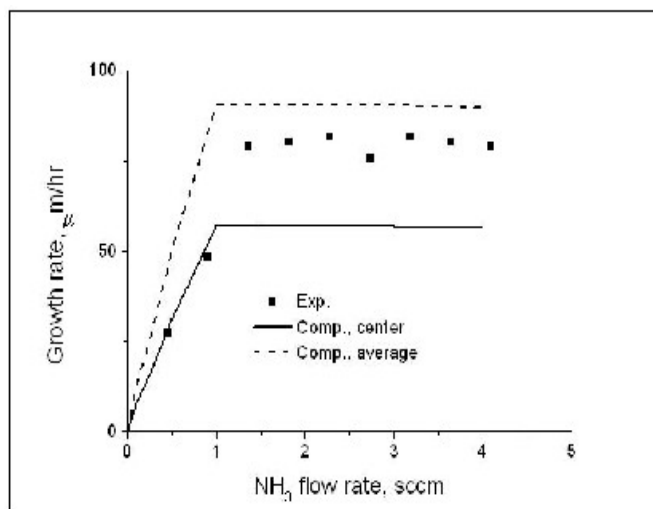


図2 AlN 成長速度の NH₃ 流量依存性 (実験データ Ref.6)

図2は、NH₃の流量に対するAlNの成長速度をプロットしたグラフです。NH₃流量が少ない範囲では、AlNの成長速度はNH₃量に依存します。しかし、ある流量からNH₃流量を増やしても成長速度に変化が見られなくなります。AlNは、NH₃とAlCl₃の反応で生成しますので、この段階では、AlCl₃で供給律速となっていることが分かります。AlNの新しいモデルは、このような実験結果をよく再現しております。

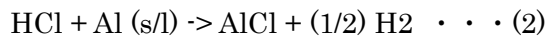
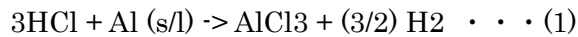
参考文献

- [3] B. Raghoeamachar, M. Dudley, J.C. Rojo, K. Morgan, and L.J. Schowalter, *J. Cryst. Growth* 250 (2003) 244.
- [4] V. Sukhoveev, A. Usikov, O. Kovalenkov, V. Ivantsov, A. Syrkin, V. Dmitriev, C. Collins, and M. Wraback. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 892 (2006) 743-748.
- [5] T. Nagashima, M. Harada, H. Yanagi, Y. Kumagai, A. Koukitu, and K. Takada. *J. Cryst. Growth* 300 (2007) 42.
- [6] B. Armas, M. de Icaza Herrera, and F. Sibieude. *Surf. and Coat. Technology* 123 (2000) 199.
- [7] Y. Kumagai, T. Yamane, and A. Koukitu. *J. Cryst. Growth* 281 (2005) 62.

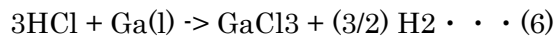
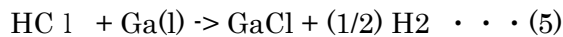
Modeling of AlGa₂N Hydride Vapor Phase Epitaxy

最近では、AlGa₂N の成長にも HVPE 法が使用されるようになりました。特に、HVPE 法では、Al と Ga ソース間の HCl の分配を変更したり、キャリアガスに H₂ を混合することによって、Al の含有率を自由に変更することが出来ます。また、HVPE 法では、バルク結晶 (>30 μm) と、薄膜の両方を成長させることが出来ます。そのため、HVPE 法は AlGa₂N の有望な成長法として注目されています。

AlN HVPE モデル Al ソースからの原料ガスの生成反応は以下になります。

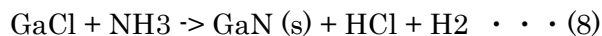
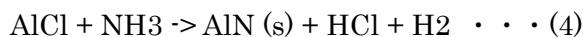
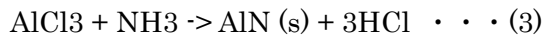


また、Ga ソースからの原料ガスの生成反応は以下になります。



(6)の反応は、400~500°C以下における Ga ソースからの GaCl₃ の生成を区別するためにモデルに加味しました。600~900°Cの典型的な温度の反応には変更はありません。

AlGa₂N 結晶は、原料ガスから以下の反応で成長します。



Al, Ga の固体表面における反応は、QT モデルで計算されます。また、AlGa₂N の表面反応には、QT モデルを 2 元系の固溶体に対して修正したモデルを使用します。具体的には、構成原子の化学ポテンシャルと混合エンタルピーを成長モデルに考慮しております。リアクター壁における AlN と GaN の寄生成長は、通常の QT モデルから計算されます。AlGa₂N HVPE における低温での AlGa₂N の温度依存の成長モデルは、十分なデータが得られていないため考慮しておりません。

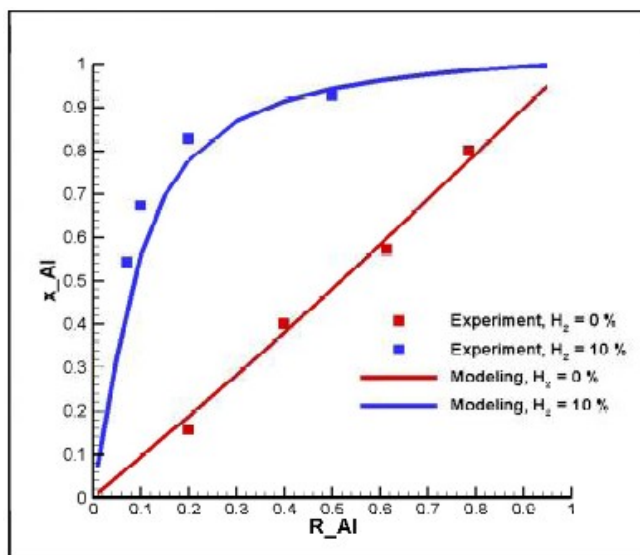


図3 III族ガス中のAlを含むガス分率に対するAlGaN中のAlNのモル含有率の依存性
(実験データ Ref.9)

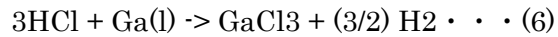
図3は、III族ガスのAlを含むガス分率を変化させ、なおかつ、キャリアガスN₂に対するH₂の割合を変化させたときの、AlGaNのAl含有率の実験結果 [Ref 9] と解析結果です。いずれも定量的に実験結果とよく一致しています。キャリアガスがN₂のみの場合、AlとGaの含有率は原料ガスの割合に依存しますが、H₂をキャリアガスに加えることで、AlGaN中のGaの含有率が大きく減少する傾向を再現することが出来ています。

参考文献

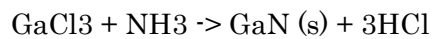
- [8] V. Soukhoveev, O. Kovalenkov, L. Shapovalova, V. Ivantsov, A. Usikov, V. Dmitriev, V. Davydov, and A. Smirnov. Phys. Stat. Solidi (C) 3 (2006) 1483-1486.
- [9] A. Koukitu, F. Satoh, T. Yamane, H. Murakami, and Y. Kumagai. J. Cryst. Growth 305 (2007) 335.

Extended Species List in the Model of GaN HVPE

以前の GaN のモデルに 400~500°C 以下における Ga ソースからの GaCl₃ の生成を区別するために新しく “GaCl₃” を加味しました。その為、Ga ソースからの原料ガスの生成反応に以下の反応が追加されています。



また、GaN 結晶の成長反応に以下の反応が追加されました。



600~900°C の典型的な温度の反応には変更はありません。