

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：33803

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04668

研究課題名(和文)窒素プラズマによるサファイア基板表面における高品質AIN転換層の単結晶成長技術

研究課題名(英文)AIN single crystals growth converted from Al₂O₃ under atomic nitrogen plasma

研究代表者

小澤 哲夫(Ozawa, Tetsuo)

静岡理科大学・理工学部・教授

研究者番号：90247578

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：サファイア基板表面に窒素マイクロ波プラズマを低温低圧で照射することにより、サファイア基板表面にAIN単結晶を育成させることを目的とした。500W、数百から千Pa、数百度の範囲で、窒素プラズマはサファイア中の酸素を攻撃し、表面に良質のAIN転換層を形成することができた。形成過程は、サファイアへの活性化した窒素の侵入過程と置換過程の共存により進行することが分かった。得られたAINの転換層は、サファイア(0001)面を使用したときのみ、単結晶となり、CL測定により欠陥も従来のものと比較すると減少させることができた。

研究成果の概要(英文)：Aluminium nitride (AIN) is a promising material for optoelectronic device applications such as UV light-emitting diodes and UV laser diodes. The method to prevent a large mismatch with AIN/ sapphire and to avoid the high equilibrium pressure and temperature environment is required to grow high crystalline AIN. To investigate the chemical change from Al₂O₃ on the surface of Al₂O₃ substrate, XRD peaks was monitored. Samples were included N-Al bonding for the formation of AIN. The peaks assigned to N-O and Al-O bondings were not observed. Therefore, it was indicated that AIN was formed by Al₂O₃ substrate nitridation. We have carried out preliminary experiments to explore sub-atmospheric pressure solution growth to grow thick single AIN crystal films for the use as substrate. Semi-transparent AIN layer was grown on the (0 0 01) sapphire substrate by using plasma mixture of nitrogen. The luminescence property without a deep level yellow emission suggested the growth of high-crystalline AIN.

研究分野：結晶成長

キーワード：AIN プラズマ 単結晶 転換層

1. 研究開始当初の背景

窒化物半導体のバルク結晶成長法には、1) 高温高压融液成長法があるが、2000℃以上、数万気圧の条件が必要である。また、2) フラックス法は、窒素雰囲気中で金属 Na もしくはアジ化ナトリウム (NaN₃) 使用し、1000℃、数十気圧の条件でアジ化ナトリウムを媒介にして金属 Ga と窒素を反応させ GaN を結晶成長させる。3) アンモサーマル法は、数十気圧の超臨界アンモニアを600℃でGaと反応させ GaN を成長させる方法である。4) 昇華法による AlN 成長では、2000℃以上が必要であり、製造装置の劣化と共に成長した AlN の品質もデバイス製造には耐えられない。上述の育成方法では、高温もしくは高压のプロセスが不可欠であり、製造装置の劣化、安全性に十分注意する必要がある。

本研究では、窒素マイクロ波プラズマ合成法は、700℃以下、1気圧以下の低温低压で Ga と窒素プラズマを反応させ GaN の合成に成功した [文献1、小澤：特願 2008-223767]。しかし、GaN 系窒化物半導体の高い核形成密度による微結晶化の問題を解決する必要があった。H23~H25 年の学術研究助成基金助成金 (基盤 (C) 課題番号 23560014) において、水素-窒素混合プラズマ照射により Ga-NH_x 中間体の生成が核生成密度を低下し、基板への GaN の層状の厚膜成長に成功した。

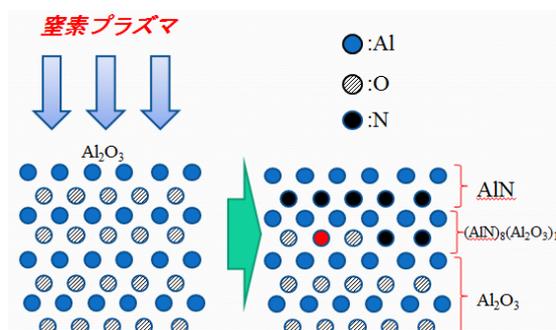


図1 サファイア表面の AlN 転換過程

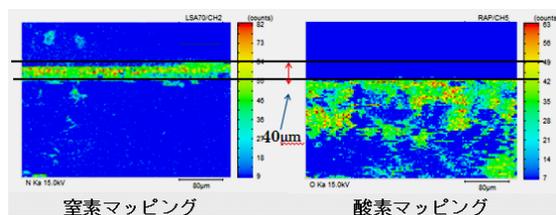


図2 サファイア表面に形成した AlN 断面の EPMA 像

この課題を実行中に、窒素マイクロ波プラズマがサファイア (Al₂O₃) 基板表面の Al-O 結合部を Al-N に置換できる新しい窒化技術を見出し、700℃、500Pa 下で AlN 転換層の形成に成功した。図1にサファイア表面の AlN 転換過程の模式図を示す。マイクロ波によりプラズマ状態となった窒素は、窒素ラジカル (N*) または窒素イオン (N+) となり、サフ

ァイア内部に侵入する。活性種となった窒素は、Al-O 結合を切断し、酸素と置換して Al-N 結合を形成する。図2は転換した試料の断面の窒素と酸素のマッピング画像である。表面から 40μm までは窒素が分布しており、その下部には酸素分布がはっきりと観察できた。この酸素-窒素の転換技術は、従来の AlN 単結晶育成技術である AlN 粉末を昇華し、堆積させる方法に比べると、現時点で膜の形成時間で 1/25、成膜温度 1/3 と短時間、低温で作成でき、装置の簡便さ、ランニングコストの点ではるかに優れている。さらに、市販の AlN 基板と本研究で作成した AlN 転換層の外観と SEM による表面状態から、市販の AlN は黄色に着色しており、明らかに結晶構造の欠陥が多いことが分かる。一方、AlN 転換層は、着色もなく良質な単結晶膜であることが分かった。

しかし、作成した AlN 転換層を CL (カソードルミネッセンス) で調べてみると、市販品のものよりはるかに品質は良いが、わずかであるが欠陥に起因したイエローバンド (550nm) が観測された。そこで、結晶構造の完全性、光学特性、成膜速度の向上のために、(1) 酸素-窒素の置換機構の解明、(2) プラズマ照射密度の最適化、(3) サファイア基板の面方位依存性、(4) 光学特性と結晶品質の依存性を調査する必要がある。

2. 研究の目的

窒素マイクロ波プラズマによる AlN 転換層形成技術は、40μm までの AlN 単結晶層が形成できることは確認できたが、大容量のモーター制御に使用するパワーデバイスや太陽電池、LED のような光デバイスに使用するには結晶構造の完全性、光学特性、成膜速度の向上、が必要不可欠となる。以下に、研究目的を記す。

(1) 酸素-窒素の置換機構の解明と物理モデルの構築

マイクロ波により活性化種となった窒素プラズマが、サファイア内部に侵入し、Al-O 結合を切断し、酸素と置換して Al-N 結合を形成する過程の物理モデルを構築する。Si における O の拡散により SiO₂ が形成するディール・グロブモデルを本研究モデルに修正して、成膜時間と転換層厚さの関係、プラズマ密度と拡散係数 (活性化エネルギー) の関係から a) 窒素プラズマの侵入および拡散、b) Al-O 結合の切断、c) Al-N 接合の形成を明らかにする。

(2) プラズマ照射密度の最適化とサファイア基板の面方位依存性

窒素プラズマ照射時の窒素ラジカルの密度向上により、成膜速度と表面平坦性を促進する。具体的には、基板バイアスを印加し、

試料上部に発生するプラズマ密度を制御することで最適化を図る。さらに、サファイア基板の極性基板と無極性基板による窒素活性種の侵入速度依存性を調査し、成膜速度の依存性を明らかにする。

(3) 光学特性と結晶品質の依存性

上記の (1)、(2) の調査を基に作成した AlN 転換層の結晶性の調査を EPMA (H22~26 年度私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 分担者) による CL マッピング技術により、イエローバンドによる欠陥分布の測定を通して、欠陥密度の低減化を図る。

3. 研究の方法

(1) 酸素-窒素の置換機構の解明

Al-N 結合を形成する過程の物理モデルを構築する。具体的には、マイクロ波による窒素プラズマが、サファイア内部に侵入し、Al-O 結合を切断し酸素と置換して Al-N 結合形成する過程である。Si における O の拡散により SiO₂ が形成する **ディール・グローブモデル** を本研究モデルに適用して、成膜時間と転換層厚さの関係、プラズマ密度と拡散係数 (活性化エネルギー) の関係から **a) 窒素プラズマの侵入および拡散、b) Al-O 結合の切断、c) Al-N 接合の形成** を明らかにする。物理モデ

Al₂O₃ 基板(0001)上への AlN 転換層形成手順

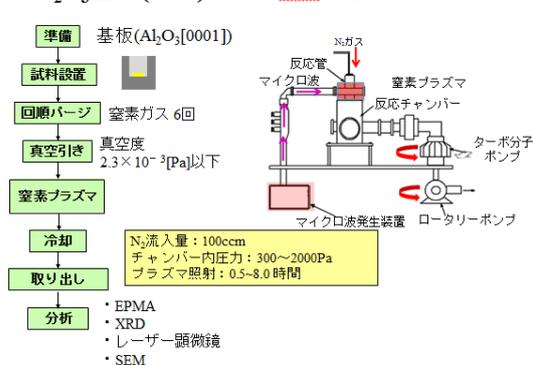


図 3 試料作製手順とプラズマ CVD 装置模式図

ルを構築するための試料作成過程は、図 3 に示す手順で行う。成膜に使用する装置はアリオス社製のプラズマ CVD 装置を使用した。

- ① サファイア基板 C 面 (0001) を PBN 製坩堝に設置し、回転パージ後、窒素プラズマを照射する
- ② 成膜条件は、反応容器圧力 300~2000Pa、照射時間 0.5~8 時間、坩堝温度 500~900°C の間で順次組み合わせて行う。プラズマ照射下の温度制御精度を向上させるため、アリオス社製の基板加熱ヒータユニットに対応する申請した基板加熱電源 AHP-701HT (プログラム温調) を使用する。
- ③ AlN 単結晶形成の判定は、X 線回折装置 (SmartLab, リガク) で行う。

- ④ AlN 転換層の厚さは、X 線回折装置 (SmartLab, リガク) の小角測定ユニットで 10μm 以下を測定し、それ以上の厚さは、劈開した断面を電子プローブマイクロアナライザ (EPMA 1720H, 島津製作所) を用いて、窒素マッピング機能から計測する。

X 線回折装置、電子プローブマイクロアナライザとともに H22~26 年度私立大学戦略的研究基盤形成支援事業により購入した測定装置であり、本研究ではこれらの装置がフル稼働した。

得られた AlN 転換層厚に対して、ディール・グローブモデルを適用して以下の項目を検討した

- ① 転換層厚と照射時間の関係を見出し、拡散係数、Al-N 結合の活性化エネルギーを検討
- ② 拡散係数に対するプラズマ圧力、照射温度の依存性の検討
- ③ AlN と Al₂O₃ 界面の結合状態の検討
- ④ ①~③ の検討から、窒素プラズマが Al-O 結合を切断し、酸素と置換して Al-N 結合を形成する過程の物理モデルを構築
- ⑤ ディール・グローブモデルが適応不可の場合には、圧力依存、温度依存を含んだ拡散方程式を新たに構築

4. 研究成果

4-1. 酸素-窒素の置換機構の解明

1) Al₂O₃ (0001) 基板上への AlN 転換層の形成

Al₂O₃ (0001) 基板上へ形成した AlN 転換層試料の表面の結晶構造を XRD により解析した。図 4 に、反応容器内圧力を 1000 [Pa]、窒素プラズマ照射時間を 2~8 時間とした試料の回折角と X 線回折強度の関係を示す。いずれの試料も AlN (0002) 面の回折ピークのみが検出された。このことから、Al₂O₃ (0001) 基板の面方位を受け継いだ単結晶 AlN 転換層が成長したことが確認できた。

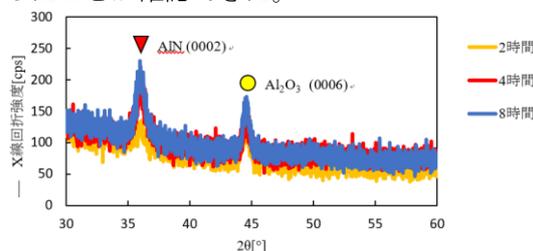


図 4 試料表面の XRD 測定結果

同試料の断面の窒素濃度分布を EPMA により測定した結果を図 5 に示す。窒素プラズマ照射時間を 2 時間 (a)、4 時間 (b)、8 時間 (c) とした試料の断面の窒素濃度分布を示す。(EPMA 断面測定結果) 断面の窒素濃度分布は

窒素プラズマ照射時間が増えるに従って深さ方向に広がっていることが確認できた。

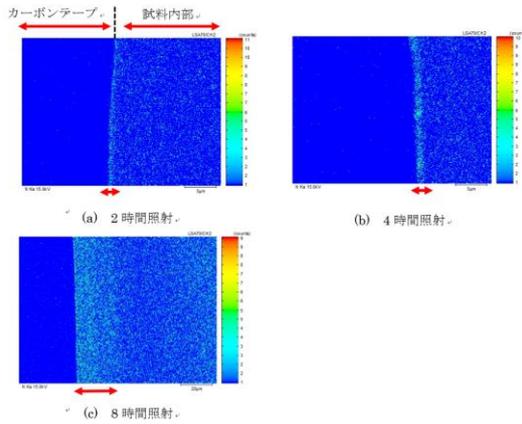


図5 試料断面の窒素濃度分布

2) AlN 転換層形成モデルの構築

図6にプラズマ照射時間を2時間、4時間および8時間とした試料のEPMAによる深さ方向へのラインプロファイル分析結果を示す。いずれの試料も窒素濃度は試料表面で最も高くなり、その後、深さ方向に向かって指数関数的に減少していることが確認できた。過去の研究では、Si酸化膜形成に用いられるDeal-Groveモデルのみが支配的であり、矩形の濃度分布を示すと考えていた。しかし、このモデルのみでは図6のラインプロファイル分析結果と一致しないことが分かった。

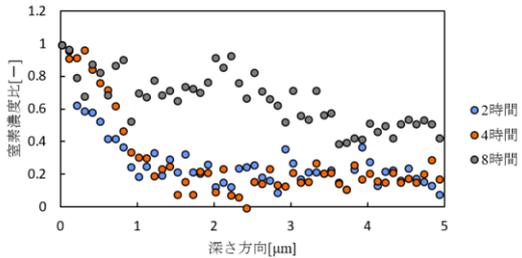


図6 試料断面のラインプロファイル分析結果

そこで新たに、Deal-GroveモデルとFickの第二法則によるモデルを組み合わせた2段階拡散モデルを構築した。図7に2段階拡散モデルの概略図を示した。

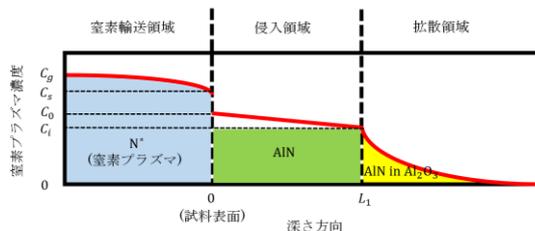


図7 2段階拡散モデルの概略図

ここで、 L_1 はAlN転換層の膜厚、 C_g は気相中窒素プラズマ濃度、 C_s は気相側試料表面近傍

窒素プラズマ濃度、 C_0 はAlN側試料表面窒素プラズマ濃度、 C_1 は反応界面窒素プラズマ濃度である。

2段階拡散モデルは3つの領域で構成されている。窒素輸送領域は窒素プラズマが流入され、輸送される領域である。侵入領域はAlN転換層が完全に形成された領域であり、窒素プラズマはAlN転換層内を移動して拡散していく。この領域ではDeal-Groveモデルが支配的となっており、AlN転換層厚さ L_1 、プラズマ照射時間 t の間には次の(1)式のような関係が成り立つ。

$$L_1 = \sqrt{D_1 t} \quad (1)$$

ここで、 D_1 はDeal-Groveモデルにおける拡散定数である。拡散領域は Al_2O_3 内にAlNが部分的に混在している領域であり、窒素プラズマは Al_2O_3 内の酸素原子と置換しながら拡散していく。この領域ではFickの第二法則が支配的となっており、窒素プラズマ濃度 $c(x, t)$ 、プラズマ照射時間 t および深さ方向 x の間には次の(2)式のような拡散方程式が成り立つ。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

ここで、 D_2 はFickの第二法則における拡散定数である。この2段階拡散モデルを基に境界条件を設定し拡散方程式を解くと、窒素プラズマ濃度 $c(x, t)$ は次の(3)式のように表され

$$\begin{cases} L_1 = \sqrt{D_1 t} \\ 0 \leq x \leq L_1 \\ c(x, t) = c_1 \\ x \geq L_1 \\ c(x, t) = c_1 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - L_1}{2\sqrt{D_2 t}} \right) \right\} \end{cases} \quad (3)$$

この(3)式を用いて、窒素濃度の解析を行った。窒素濃度は、初期段階ではDeal-Groveモデルのように矩形の濃度分布を示し、その後、Fickの第二法則に従って減少する。そして、窒素プラズマ照射時間を増加させるに従って、Deal-Groveモデルの領域とFickの第二法則に従う領域のそれぞれで拡散が進行する。

3) 2段階拡散モデルによる数値解析

2段階拡散モデルにおいて、Deal-Groveモデルにおける拡散定数 D_1 とFickの第二法則における拡散定数 D_2 を変化させた

様々なパターンと、図6に示したEPMA測定結果とを比較することで数値解析を行った。結果を図8に示す。

$D_2 = 5.0 \times 10^{-16} [\text{m}^2/\text{s}]$ としたときは、(c)の $D_2/D_1 = 100$ のときに残差平方和は最小となり、EPMA測定結果とモデル解析結果が定性的に一致していることが確認出来た。以上の解析結果から、 $D_2 = 5.0 \times 10^{-16} [\text{m}^2/\text{s}]$ 、 $D_2/D_1 = 100$ の条件でEPMA測定結果とモデル解析結果は定性的に一致することが分かり、フィックの第二法則における拡散形態は、Deal-Groveモデルの拡散形態よりも窒素の移動が100倍速いことが推測できた。

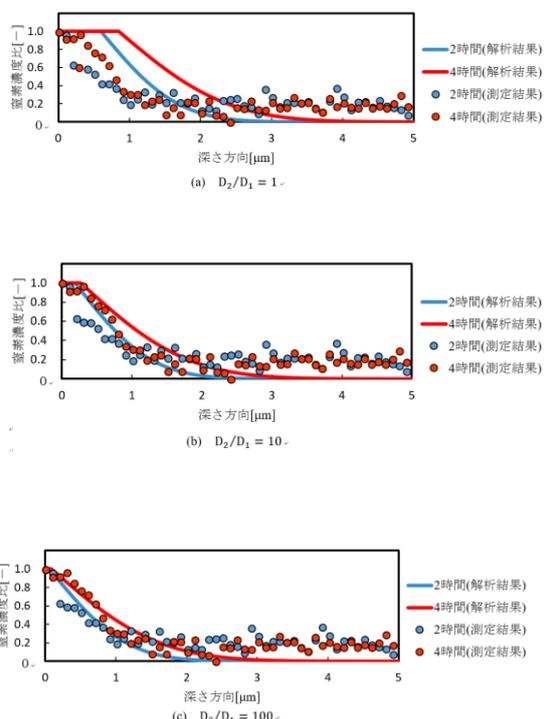


図8 $D_2 = 5.0 \times 10^{-17} [\text{m}^2/\text{s}]$ としたときの、EPMA測定結果とモデル解析結果

4-2. サファイア基板の面方位依存性

4-2-1 酸素-窒素置換機構

EPMAによる窒素濃度分布から、照射時間の増加に伴い試料表面の窒化量が増加することが確認できた。また、図9のDFM像から、AlN転換層の形成には隆起物が伴うことが確

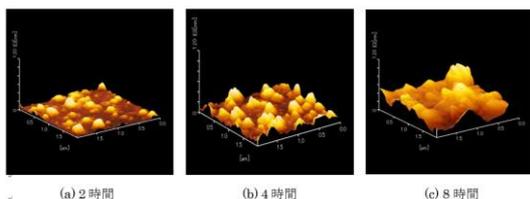


図9 試料表面のDFM像

認できた。隆起物は照射時間の増加に伴い数と体積を増加させ、後に重なり合いながら成

長することが確認できた。得られた結果を踏まえ、結晶構造描写ソフトVESTAを用いて酸素-窒素置換機構の構築を行った。酸素-窒素置換機構の流れは、1) 酸素空孔の発生、2) 酸素空孔の利用である。

1) 酸素空孔の発生

Al原子が持つ結合手は、 Al_2O_3 の構造で6本、AlNの構造で4本である。つまり、 Al_2O_3 をAlNに転換させる場合は、4か所のみ置換が行われるため、 Al_2O_3 内のO原子はAl原子に対し2個空孔となる。これを踏まえた窒化の過程を図10に示す。

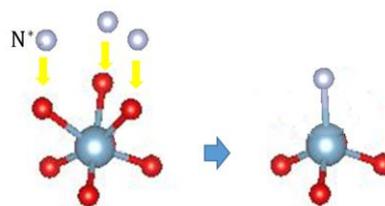


図10 酸素空孔を伴う置換の過程

2) 酸素空孔の利用

Al_2O_3 内のAl原子間の距離は4.75 Å、AlN内のAl原子間の距離は3.11 Åである。ここから、 Al_2O_3 をAlNに転換させる場合は、Al原子間の距離を詰めて成長していくことがわかる。この時、原子が移動するため、移動先となるスペースが必要となるが、そのスペースとしての役割を酸素-窒素の置換過程で発生した酸素空孔が担うと考えられた。

以上の流れで酸素-窒素の置換が行われ、 Al_2O_3 がAlNに転換する。なお、原子が凝集しAlN転換層を形成するため周囲には高低差が生じる。この高低差から、AlN転換層が島状に形成していくと考えられた。

4-2-2 AlN 転換層の面方位依存性

極性面である Al_2O_3 (0001) 基板、非極性面である Al_2O_3 (01-12) 基板、 Al_2O_3 (10-12) 基板上にそれぞれ成長させたAlN転換層のXRD測定結果を図11に示す。なお、照射時間は Al_2O_3 (0001) 基板と Al_2O_3 (01-12) 基板では8時間とし、 Al_2O_3 (10-12) 基板では6時間の試料を使用した。極性面では、AlN (0002) の回折ピークのみが検出され、単結晶成長していることが確認できた。一方非極性面では、AlNの回折ピークが複数の面方位で検出され、多結晶成長していることが確認できた。極性面である Al_2O_3 (0001) 基板でのみ単結晶成長する理由を以下に示す。

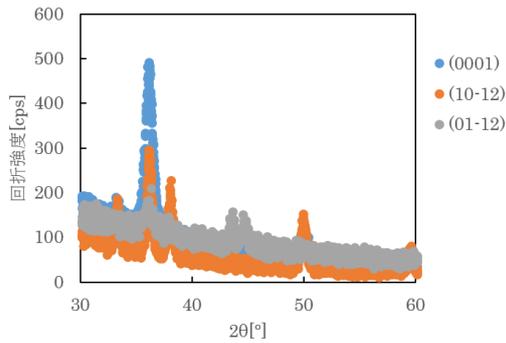
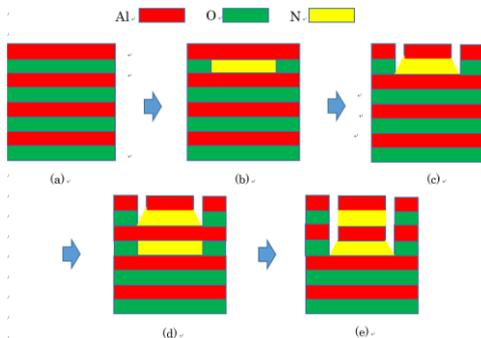


図 11 極性面および非極性面上に成長させた転換層の XRD 測定結果

Al_2O_3 の極性面は、Al 層は同じ層の Al とは結合を持たず上下の O 層とのみ結合を持つという性質を持つ。O 層も同様に、上下の Al 層とのみ結合を持つ。この性質を考慮した Al_2O_3 (0001) 基板の窒化の過程を図 11 に示す。図 11(a)は Al_2O_3 (0001) 基板の簡略図で、窒化させると図 11(b)のようになる。原子間距離の関係で、図 11(c)のように原子が凝集して AlN を形成していくが、この時 Al_2O_3 の極性面の性質から、同じ層には結合を持たないため a 軸および b 軸方向で原子の自由度が高く移動が安易に行われる。一方、深さ方向の界面



の N 層では、真下の Al 層が Al_2O_3 の配列であるため結合が歪む。しかし、N プラズマが深さ方向に侵入し、真下の Al 層の下層が窒化され図 11(d)のように AlN となる。つまり、 Al_2O_3 の配列であった真下の Al が AlN の配列となるため図 11(e)のように歪みが解消されていく。結果として、極性面では問題なく AlN(0001) が形成されていく。

図 11 極性面 Al_2O_3 基板の窒化の過程

非極性面 Al_2O_3 基板の窒化の過程は、極性面と同様に原子間距離の関係で原子が凝集して AlN を形成する。ここで、発生した空間を極性面と比較すると、極性面では外部にのみ空間が発生したのに対し、非極性面では内部にも空間が発生している。しかし、凝集して発生するスペースすべてが空間になるわけではなく、実際には結合が歪んだ状態である程度存在すると考えられる。さ

らに、結合の力が多方面に働くため、原子は内部の空間を埋めながら AlN 形成のために移動し、様々な方位の AlN が形成される。また、並行して深さ方向に N プラズマが侵入していき、移動中の Al 原子と結合するため、AlN の配列が形成され、完全に移動が終わらないまま固定される。結果として、窒化後は様々な面方位の AlN が混在する形になるため多結晶化することになる。

4-3. 光学特性と結晶品質の依存性

図 12 は、CL 測定結果で得られたイントリンシックなスペクトル強度と欠陥準位のスペクトル強度の比を縦軸、プラズマ照射時間を横軸とした図である。AlN 転換層形成の過程では、プラズマを照射して 2 時間までは欠陥が増加し、2 時間以降は欠陥が減少していくのが確認できた。

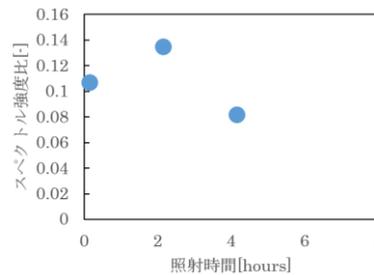


図 12 CL 法による結晶性の評価

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

平成 30 年度に出願予定

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者 小澤 哲夫 (教授)

静岡理工科大学 理工学部

電気電子工学科

研究者番号：90247578

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者 なし