

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02643

研究課題名(和文)新規高温有機金属気相成長法における高品質AlNヘテロエピタキシーに関する研究

研究課題名(英文)High-quality hetero-epitaxial AlN research by newly proposed high temperature metalorganic vapor phase epitaxy

研究代表者

沈 旭強 (SHEN, XUQIANG)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・上級主任研究員

研究者番号：50272381

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 7,300,000円

研究成果の概要(和文)：新規開発されたアンモニアフリー高温有機金属気相成長法を用い高品質AlNヘテロエピタキシーを行った。この新規成長法における成長メカニズムの解明し、高品質AlNヘテロエピタキシャル成長に成功した。

具体的には、まず、本新規成長法における原料ガス高温反応プロセスの理解及び成長制御に向けAlN成長速度の成長条件依存性を詳しく調べ、高温ガス反応に基づいた成長メカニズムを明らかにした。そして、(0001)極性面及び(10-13)半極性面AlNエピ膜のヘテロエピ成長と評価を行った。極性面AlN膜について従来のMOVPE法と比べ同等以上の品質を得られ、半極性面AlN膜に関してはトップ品質の成長に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は新規開発された窒化物結晶成長法における基礎的な結晶成長メカニズム研究である。本研究に使われている結晶成長方法は世界的に唯一で、得られた知見は該当分野で前例なく斬新的な物だと考えられる。将来、得られた研究成果は窒化物半導体結晶成長の新たな発展に貢献できることが期待できる。

また、窒化物半導体は2050年にゼロエミッション社会の実現に大きな役割を果たすことが期待されている。本研究成果を旨く活用することで窒化物半導体に限らず結晶成長分野での技術発展に役に立ち、ゼロエミッション社会の実現に貢献できる。

研究成果の概要(英文)：We studied the high-quality AlN heteroepitaxial growth by the newly developed ammonia-free high temperature metalorganic vapor phase epitaxy technique. The main purposes of the study are the growth mechanism investigation and the realization of high-quality AlN heteroepitaxial layers by the technique.

We investigated the dependence of the AlN growth rate on the experimental conditions to study the source gases reaction at the high-temperature. We explained the growth behaviors by the gas reaction mechanism and successfully made the growth controllable.

Meanwhile, we tried the high-quality AlN epitaxial growth both in the polar (0001) plane and the semipolar (10-13) plane. As a result, the structural quality of our (0001) AlN epilayer is comparable or even better than the conventional MOVPE-grown ones. Furthermore, we successfully grew the semipolar (10-13) AlN epilayer with top structural quality. Our results show the potential future of the newly proposed growth technique.

研究分野：結晶工学

キーワード：窒化物 ヘテロエピタキシャル成長 アンモニアフリー 窒化アルミニウム

### 1. 研究開始当初の背景

ワイドバンドギャップ半導体である窒化物半導体は高い電子飽和ドリフト速度、高い熱伝導率、大きな絶縁破壊電界、低い誘電率及び環境に優しい材料など優れる特性を持ちながら AlGaIn/GaN のようなヘテロ構造の作製が可能であり、次世代高周波、高出力、高温動作など省エネルギー電子デバイスの最適な材料の 1 つとなっている。更に次世代固体照明の普及に不可欠な光源である青色発光ダイオードなど光デバイスの実用化が起爆剤となり、窒化物半導体材料及びそのデバイスに関する研究が世界的に最も注目されている分野の一つであり、現在、世界各国で精力的に研究開発が行われている。

近年、半導体深紫外光源の研究開発<sup>①</sup>による殺菌・医療分野(波長 270nm)、公害物質の高速分解処理による環境分野(波長 260~320nm)及び高密度光記録レーザによる情報分野(波長~250nm)などへの応用が非常に注目されている。これらのデバイス構成には高 Al 組成 AlGaIn が不可欠であり、その高品質化が重要課題となっている。高 Al 組成 AlGaIn 薄膜の結晶成長には AlN 基板が最適な選択であり、高性能光・電子デバイスを実現するには高品質な AlN 単結晶基板及び AlN テンプレートが求められている。現状では、高品質な AlN バルク基板が市販されておらず、まだ研究開発途上である。非常に魅力的な将来性があるため、世界的に高品質な AlN バルク及び AlN テンプレートの結晶成長に関する開発競争が非常に激しくなっている。

AlN は高融点材料であり、高品質な AlN を得るために高温での結晶成長が望まれる。現在、主流な AlN バルク結晶成長は昇華法<sup>②</sup>やハイドライド気相成長(HVPE)法<sup>③</sup>で行われている。昇華法では高温成長(2000℃以上)ができるものの高濃度不純物の混入による結晶の着色が大きな問題点である。一方、HVPE 法ではアンモニア原料ガスが必要の上生成物には塩素ガスの発生が避けられない。これらの有害ガスが毒性と腐食性を持ち環境に悪影響を与える恐れがある。また、異種基板上の AlN テンプレート成長には有機金属気相成長法(MOVPE)がよく使われており、AlN の高速成長及び高温成長(1500℃~)に限界があり非常に困難である。

上記に述べたように高品質な AlN の実現には高温成長が不可欠で、同時に環境への安全配慮も持続発展社会への責任である。この考えに基づき、現存問題を解決するために新規結晶成長法の開発とその成長法への理解が重要である。本研究では上記の問題点を克服するために世界初で新規開発したアンモニアフリー高温有機金属気相成長法(AFHT-MOVPE)<sup>④</sup>を用い高品質な AlN ヘテロエピタキシーを行う。現状ではこの新規成長法における独特な AlN ヘテロエピタキシャル成長メカニズム(核形成・成長モードのガス流量・チャンバー圧力依存性、ガス反応過程、高温での結晶成長振舞いなど)がまだ明らかになっていない。従って、新規成長法を確立するためにその成長メカニズムの解明が早急な課題である。そして、成長メカニズムを理解した上で高品質な AlN ヘテロエピタキシャル成長を行い、窒化物高温結晶成長分野へ展開する。

① H. Hirayama, et al. Appl. Phys. Exp. 3 (2010) 031002.

② M. Bickermann, et al. J. Crystal Growth 339 (2012) 13.

③ Y. Kumagai, et al. Appl. Phys. Exp. 5 (2012) 055504.

④ X.Q. Shen et al. CrystEngComm. 20 (2018) 7364.

### 2. 研究の目的

本研究の目的は新規提案したアンモニアフリー高温有機金属気相成長法(AFHT-MOVPE)における AlN 結晶成長メカニズムの解明とその成長法を用いた高品質な AlN 薄膜の実現である。

### 3. 研究の方法



図 1. アンモニアフリー高温有機金属気相成長装置の成膜室部分の概略図

一般的には窒素分子が非常に安定で、その熱分解温度も非常に高い。従って、従来の成長方法で窒化物結晶成長には V 族原料として窒素ガスの使用が不可能であった。最近、窒素ガスと Al 粉末を使用し、窒素極性を持つ AlN の結晶成長に成功した報告があった<sup>⑤</sup>。そのメカニズムとして高温(1300℃以上)で窒素ガスと金属 Al が反応し、AlN 薄膜の結晶成長を実現した。理論根拠として、熱力学理論計算では窒素ガスと金属 Al 反応の場合には負の Gibbs free energy を示し、AlN 結晶成長が可能であることを示唆した。従って、うまく化学反応などを利用すれば、特

定の条件（例えば、高温、触媒のようなガス利用など）で窒素ガスがV族原料ガスとしての使用が可能だと考えられる。

図1に本研究に使われた装置の概略図を示す。成長装置は1800°Cまで加熱できる高温チャンバーに窒素、水素及び有機金属原料（TMAなど）を供給できるように設計されている。本新規成長法では、結晶成長には通常のMOVPE法に使用されているV原料ガスであるアンモニア原料ガスを使わず、単純に窒素と水素ガスを使用する。結晶成長に使われている基板は主にサファイア基板であり、その種類はc面(0001)及びm面(10-10)の2種類である。最適化された成長温度は1600°Cである。

成長手順として、AlNヘテロエピタキシャル成長時に所定成長温度に達した後窒素、水素ガス及びTMAを同時に供給しながら直接成長を行い、通常のアリ化及び低温バッファー層などの手法を採用しない。成長されたAlNエピ膜を様々な手段で研究目的に沿って評価を行った。本研究に次のような評価手段を使用した。

- \* 成長速度の評価：走査電子顕微鏡（SEM）
- \* 結晶品質：X線回折法（XRD）
- \* 薄膜中の微細構造：透過電子顕微鏡（TEM）
- \* 表面モロロジーの評価：微分干渉顕微鏡及び走査電子顕微鏡（OMとSEM）
- \* 極性の判別：走査型透過電子顕微鏡（STEM）の断面観察及びケミカルエッチング
- \* 薄膜中の不純物：二次イオン質量分析法（SIMS）とエネルギー分散型X線分光法（EDS）

上記の評価手段を研究目的によって使い分け、本研究目的の達成に向け研究を進めてきた。次に本研究で得られた研究成果を報告する。

⑤ P. Wu, et al. Sci. Rep. 5 (2015) 17405.

#### 4. 研究成果

##### (1) 新規成長法における高温成長メカニズムの解明

本新規成長法における原料ガス高温反応プロセスの理解及び成長制御を実現するためにc面サファイア(0001)基板にAlNヘテロエピタキシャル成長を行った。AlN成長速度のガス流量依存性、成長温度依存性、TMA原料供給依存性などを詳しく調べた結果、AlN薄膜の成長速度はガス流量、成長温度及びTMA原料の供給量に依存することが分かった<sup>⑥</sup>。

ガス流量に関しては、AlN薄膜の成長速度が窒素ガス流量の増加と共に減少し、水素ガス流量の増加と共に増加する（図2）ことが分かった。そして、成長温度の上昇及びTMA原料供給量の増加もAlN薄膜の成長速度の増加に貢献することが分かった。

その依存性から成長中のガス反応プロセスメカニズムを次のように考えられる。窒素ガス流量の依存性に関しては窒素ガス流量増加と共に窒素ガスの高い粘性で成長表面に原料の到達が低減し、それによってAlN成長速度が減少する。一方、水素ガス流量の依存性について、水素ガスと窒素ガスとの高温反応でAlN結晶成長に欠かせない窒素源を作り出す。そして、水素ガスとTMA原料との反応でTMA原料の分解促進によるAl源を増加させることが成長中に起こった化学反応の基本的な考え方である。水素ガス流量の増加でAlN成長用の原料供給が実質的に増え、AlN成長速度が増加することが実験結果と一致した。

以上の実験結果より本新規成長法に潜んでいる高温ガス反応による結晶成長メカニズムを次のように述べる。AlN成長用の窒素源は高温で窒素ガスと水素ガスの反応により得られる。Al原料は二つのルートで得られる。一つはTMAと水素の反応で、もう一つはTMAの高温熱分解により得られる。これらの高温ガス反応でAlN結晶成長用の原料を生成し、結晶成長が可能になる。このメカニズム解明よりAlN成長速度と実験条件依存性の解釈ができ、実際の結晶成長の制御に成功した。更にこのメカニズムを有効に参照し、将来に新たな高温ガス結晶成長法の新規開発に大きく役に立つことが期待できる。

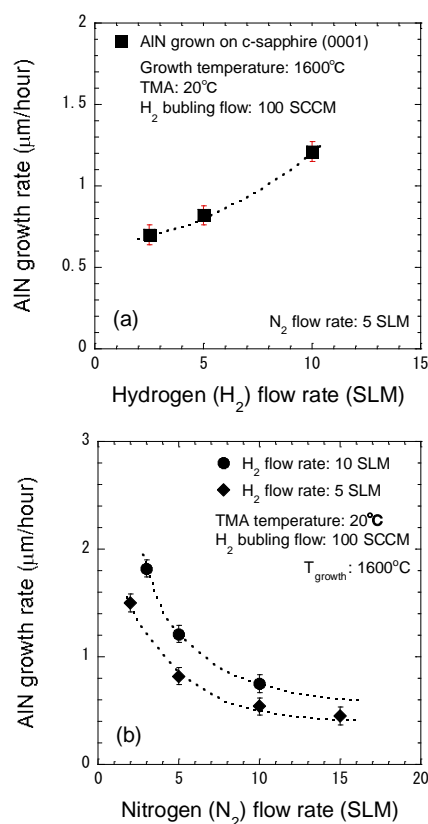


図2. AlN成長速度の(a)水素ガス、(b)窒素ガス流量の依存性



## (2) 結晶構造品質の評価とエピ膜中の微細構造観察

本新規成長法で得られた AlN エピ膜の構造的品質を評価するために X 線回折法 (XRD) を使い対称 (002) 及び非対称 (102) 回折のロックンクカーブ測定を行った。図 3 にその半値幅の膜厚依存性を示す。図から分かるように両方の半値幅は AlN 膜厚に大きく依存し、膜厚の増加と共に構造的品質の改善 (半値幅の減少) が確認できた。本研究で得られたベスト結果として、厚み約 3 ミクロンの AlN の薄膜の対称 (002) 及び非対称 (102) 回折のロックンクカーブ半値幅は其々 211arcsec と 325arcsec であった。この結果は従来の MOVPE で成長された同程度膜厚の AlN エピ膜と比べ、優れた結果を示し、本新規成長法の有効性と将来性を示唆した。

そして、AlN 薄膜の内部様子を明らかにするために、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用い AlN 薄膜の断面観察を行った。図 4 に [1-100] 方向に観察した STEM 像を示す。図から分かるように AlN/Sapphire の界面にボイドが形成され、高温でサファイア基板の分解及び水素との反応が原因だと考えられる。また、AlN エピ膜中に貫通転位が観察された。一部転位ループの形成も観察され、AlN エピ膜の上部に転位密度の低減に繋がること分かった。

## (3) 成長された AlN エピ膜の極性評価

窒化物半導体のデバイス応用には結晶の極性がデバイス構造設計及びデバイス性能に大きな影響を与えることが良く知られている。そこで本新規成長法で成長された AlN エピ膜の極性研究は非常に興味深い課題である。本研究では KOH ケミカルエッチング法と透過電子顕微鏡法より成長された AlN エピ膜の極性評価を詳しく行った<sup>⑦</sup>。

厚み 1 ミクロン以上の AlN エピ膜を用い KOH エッチングを行い、実施前の表面モホロジーと比較する

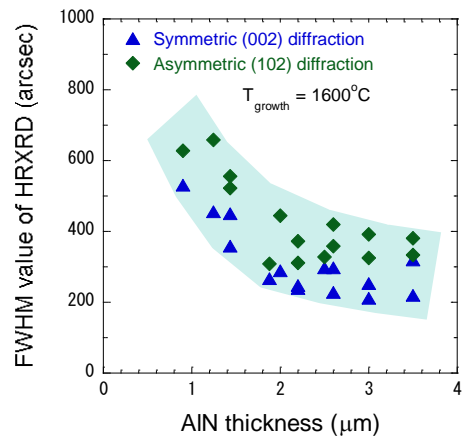


図 3. AlN の対称 (002) 及び非対称 (10-2) のロックンクカーブ半値幅の膜厚依存性

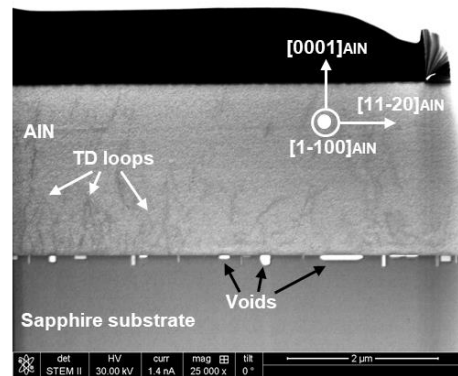


図 4. STEM による [1-100] 方向に断面 AlN エピ膜の観察

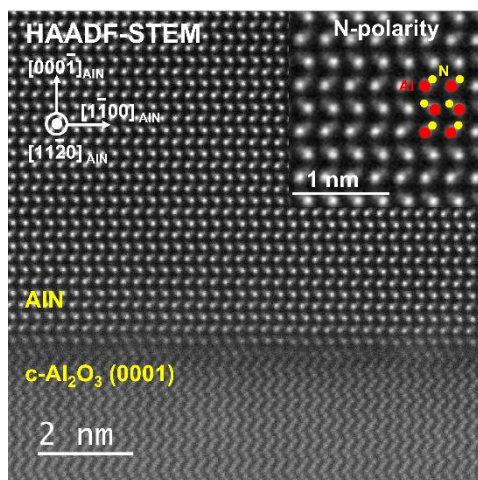


図 5. 超高分解能走査型透過電子顕微鏡観察による AlN/Sapphire 界面の AlN 極性の特定

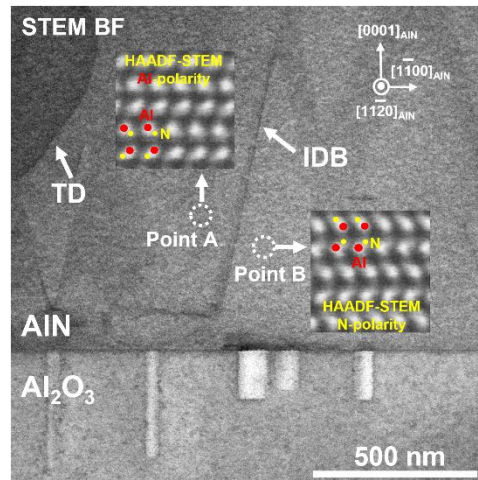


図 6. 明視野 STEM によるインバージョンドメンの観察及び超高分解能走査型透過電子顕微鏡による極性の判別

と AlN エピ膜がエッチングされていないことが分かり、最終薄膜の極性が Al 極性であることが分かった。しかし、詳細な成長初期の研究で図 5 に示すようにサファイア基板上に成長直後の AlN エピ膜の極性は窒素極性であることが分かった。この結果は KOH エッチングの結果と矛盾しており、その原因究明をするためにより広範囲のエピ膜中の微細構造評価を行った。

図 6 には広範囲の AlN エピ膜中の断面観察結果を示す。観察方向は [11-20] である。図から

分かるように AlN/Sapphire 界面より約 100 ナノメートル上に山のようなジグザグなコントラストが観察された。その正体を明らかにするために超高分解能走査型透過電子顕微鏡を用い、図 6 の挿入図に示したようにそのコントラストの両側の極性の特定を行った。結論として、ジグザグなコントラストはインバージョンドメン境界であり (Inversion domain boundary (IDB))、山の内の極性は窒素極性で、その外は Al 極性であることが分かった。

以上の評価結果より、先述した極性評価結果に関する矛盾を完全に解け、本成長法における AlN ヘテロエピ成長への理解を一層に深めることができた。極性反転のメカニズムはまだ完全に解明されていないが、SIMS によるエピ膜中の不純物測定及び IDB 周辺の超高分解能 EDS 評価により一定の知見が得られたので、今後の発展に期待できる。

#### (4) 新規成長法における高速成長の試み

高速成長はバルク基板作り及び実用化のコストダウンにとって重要な課題である。本新規成長法の潜在能力を把握するために、原料 TMA ガス供給量を通常の 6 倍まで増やし、その AlN 成長速度の変化様子を調べた。結果として、現状の装置配置で AlN 成長速度は～4 ミクロン/hr が限界であった (図 7)。その限界理由として、AlN 成長速度は TMA 供給量に依存するだけではなく、水素ガス及び窒素ガスの流量にも大きく依存する (図 1 と図 2)。その 3 者にはトレードオフの関係があり、装置設計時に十分な考慮が必要であることが分かった。

#### (5) 高品質半極性面 (10-13) AlN エピ膜の成長と評価

挑戦的に M 面 (10-10) サファイア基板上に AlN 薄膜の成長を試み、単結晶・ツインフリーの半極性面 (10-13) AlN エピ膜の成長に成功した。その品質は世界最高レベルに達し、今後それを使い半極性面上のデバイス応用に期待している。

薄膜中の微細構造を透過電子顕微鏡で評価した所、様々な微細構造が観察され、特に注目すべきが AlN/Sapphire 界面のボイド形状及び特定方向に向いている鋸状の模様である (図 8(a))。詳しく調べると、三角形のボイド斜面がサファイア {11-20} 面であり、その面が高温下 (~1600°C) かつ水素環境で比較的安定していることを示唆している。また、特定方向に向いている鋸状の模様を超高分解能走査型透過電子顕微鏡で調査した所、極性反転が起因になるインバージョンドメンであることが判明された。その鋸状インバージョンドメンが向いた方向は電子回折パターンにより確定し、図 8 (b) に示すように c 軸 [0001] であることが分かった。

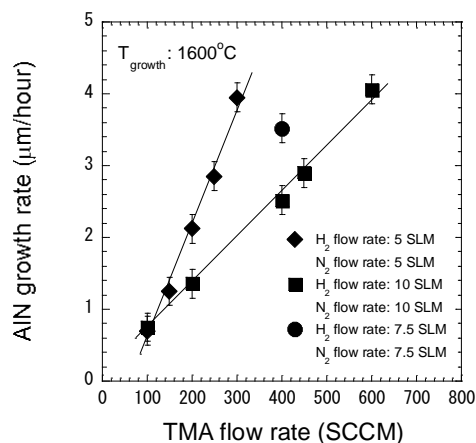


図 7. AlN 成長速度の TMA 供給量依存性

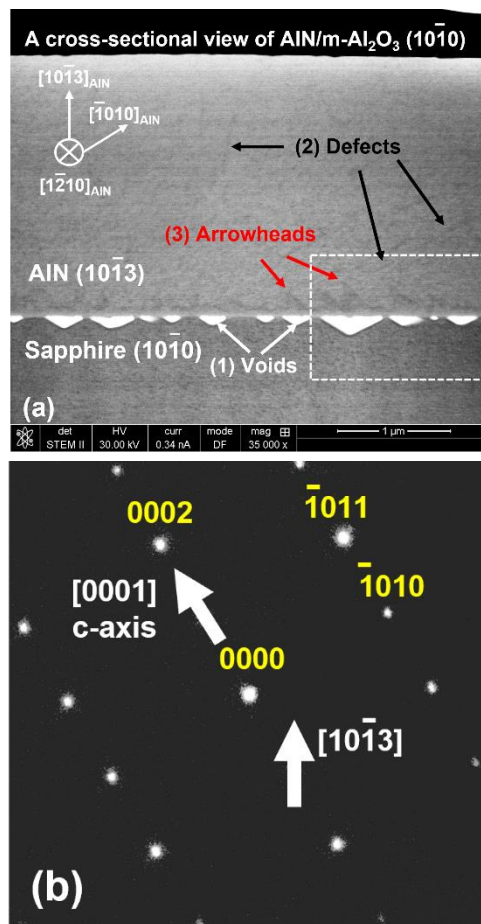


図 8. (a) 明視野 STEM による半極性 (10-13) AlN エピ膜の断面観察、(b) 電子回折パターンによる結晶方位の確定

以上は本研究目的に基づいた研究推進で得られた研究成果であり、この研究成果により当初の研究目的に達成できたと考えられる。本研究に使われている結晶成長方法は世界的に唯一で、得られた主な成果は該当分野で前例なく斬新な知見だと考えられる。将来、この成果は窒化物半導体結晶成長の新たな発展に大きな役割が果たせることを確信している。得られた研究成果は国内外学会・学術論文など経由して外部に発信され、社会へ貢献できたと考えられる。

⑥X. Q. Shen et al. J. Cryst. Growth 581 (2022) 126496.

⑦X. Q. Shen et al. CrystEngComm 24 (2022) 5922.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Shen Xu-Qiang, Kojima Kazutoshi  | 4. 巻<br>581                   |
| 2. 論文標題<br>Heteroepitaxial AlN growth on c-plane sapphire substrates by ammonia-free high temperature metalorganic chemical vapor deposition | 5. 発行年<br>2022年               |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Crystal Growth  | 6. 最初と最後の頁<br>126496 ~ 126496 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.jcrysgro.2021.126496   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                     |

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Shen Xuqiang, Matsuhata Hirofumi, Kojima Kazutoshi   | 4. 巻<br>24                |
| 2. 論文標題<br>Behaviours of the lattice-polarity inversion in AlN growth on c-Al2O3 (0001) substrates by ammonia-free high temperature metalorganic chemical vapor deposition | 5. 発行年<br>2022年           |
| 3. 雑誌名<br>CrystEngComm   | 6. 最初と最後の頁<br>5922 ~ 5929 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/d2ce00652a   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                 |

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>X. Q. Shen, and K. Kojima  |
| 2. 発表標題<br>High quality polar and semipolar AlN grown by ammonia-free high temperature metalorganic chemical vapor deposition |
| 3. 学会等名<br>The 7th International Forum on Wide Bandgap Semiconductors (IFWS2021) (招待講演) (国際学会)                                |
| 4. 発表年<br>2021年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>沈旭強、児島一聡  |
| 2. 発表標題<br>アンモニアフリー高温有機金属気相成長法で成長したAlNヘテロエピタキシャル薄膜中の微細構造評価 |
| 3. 学会等名<br>第82回応用物理学会秋季学術講演会                               |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>沈旭強、児島一聡  |
| 2. 発表標題<br>アンモニアフリー高温有機金属気相成長法による高品質(10-13)半極性面AlNヘテロエピタキシャル成長 |
| 3. 学会等名<br>第68回応用物理学会春季学術講演会                                   |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>X.Q. Shen and K. Kojima   |
| 2. 発表標題<br>High-quality semipolar (10-13) AlN epilayers grown on m-plane sapphire substrates by NH <sub>3</sub> -free high temperature MOCVD |
| 3. 学会等名<br>5th International Workshop on Ultraviolet Materials and Devices (IWUMD 2022) (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>X.Q. Shen, H. Matsuhata and K. Kojima   |
| 2. 発表標題<br>Lattice-polarity and microstructures in AlN films grown on c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) substrates by NH <sub>3</sub> -free high-temperature MOCVD |
| 3. 学会等名<br>International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2022) (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|                                       |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>沈旭強、児島一聡                   |
| 2. 発表標題<br>半極性(10-13)面AlNエピ膜中の微細構造の評価 |
| 3. 学会等名<br>第83回応用物理学会秋季学術講演会          |
| 4. 発表年<br>2022年                       |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>X.Q. Shen and K. Kojima  |
| 2. 発表標題<br>Heteroepitaxial growth of AlN by ammonia-free high-temperature metalorganic chemical vapor deposition (AFHT-MOCVD) |
| 3. 学会等名<br>International conference on optoelectronic materials, technology and application 2022 (OMTA2022) (招待講演) (国際学会)     |
| 4. 発表年<br>2022年   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                         | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                                      | 備考 |
|-------|---|--|----|
| 研究分担者 | 児島 一聡<br><br>(Kojima Kazutoshi)<br><br>(40371041) | 国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究チーム長<br><br><br><br>(82626) |    |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

|         |         |
|---------|---------|
| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|