

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21006

研究課題名（和文）ジェットエンジン型超高温MOVPEによる低転位AIN成長

研究課題名（英文）Low dislocation AlN growth by super high temperature MOVPE in jet engine model

研究代表者

永松 謙太郎（NAGAMATSU, Kentaro）

徳島大学・ポストLEDフォトリニクス研究所・准教授

研究者番号：40774378

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：熱流体シミュレーションを用いて高温での成長原料の反応を予想し、ジェットエンジンの機構を模倣した超高温結晶成長装置の開発を行い、深紫外LEDの下地層であるAIN高品質化について検討を行った。具体的には、熱流体シミュレーションにより気相反応という成長原料を輸送中に発生する反応が本手法で抑制できることがわかり、この条件での実際の結晶成長においても気相反応が抑制されていることが分かった。本手法により従来の結晶成長装置では実現することが難しい1500 以上の成長温度でAINの結晶成長を実現した。AINの結晶成長における高温成長の優位性を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、殺菌技術の発展が求められるアプリケーションにおいて、深紫外LEDの要素技術と言えるAINの結晶性改善に効果が高い高温結晶成長を実現した。AINの高品質化により、深紫外LEDの高輝度化に大きく貢献できる可能性があり、デバイスの応用分野拡大や半導体レーザーなど新たなデバイスの創出に発展することが期待される。また、結晶成長装置の高温プロセス実現は、AINだけにとどまらず高温成長が求められる材料のポテンシャルを引き出すことが可能になり、新たな材料開発の礎となることを期待している。

研究成果の概要（英文）：Computational fluid dynamics simulation estimated the reaction between the raw materials in high-temperature growth processing. Moreover, we realized to develop ultra-high temperature metalorganic vapor phase epitaxy with the immitted jet engine structure. Then, we study the improvement of crystalline quality in AlN for the underlying layer of deep ultra-violet LEDs. Specifically, this method can reduce parasitic reactions in the vapor phase for pre-reaction during raw material transportation by computational fluid dynamics simulation. The actual crystal growth experiment also reduced the parasitic reaction at the estimated growth condition in the simulation. The growth method achieved AlN crystal growth at over 1500 , which is difficult to conventional metalorganic vapor phase epitaxy. We confirmed the improved crystalline quality of AlN by high-temperature growth.

研究分野：結晶工学

キーワード：窒化物半導体 高温結晶成長 窒化アルミニウム

1. 研究開始当初の背景

紫外 LED は波長帯によりさまざまな応用が期待されており、特に深紫外波長になると大腸菌などの細菌やウイルスの不活化に効果があり、浄水システムなど多くの産業的応用が期待されている。一方で、現状の深紫外 LED は、発熱が大きいため、冷却システムが必要であり応用が限定的なものになっている。深紫外領域の LED では下地層として AlN を選択する必要があるが、GaN と比べてはるかに高い成長温度が必要であるが、一般的な化合物半導体のデバイス作製結晶成長手法である有機金属気相成長法では、この成長温度を実現することが困難であった。結果として、AlN は材料として求められる成長温度と比べて低い成長温度が採用されており、AlN 結晶中の転位密度が高くなる。AlN の高温成長が実現できれば結晶欠陥を大幅に低減することが可能となり、延いては大きな冷却システムを必要としない深紫外 LED の実現につながる考えた。しかし、AlN の高温成長には大きな課題があった。まずは、高温、アンモニア雰囲気では、部材が劣化してしまうことが懸念される。そして、もっとも本質的な問題が、アルミニウム原料と窒素原料が基板への輸送過程の気相中で反応してしまうことである。この反応は温度が高くなるにつれて顕著になり、AlN の本来の成長温度と純粋な原料の供給がトレードオフの関係になってしまう。

2. 研究の目的

本研究では、ジェットエンジンの機構を模倣した有機金属気相成長装置を開発し、気相反応を抑制しつつ、AlN にとっての高温成長を実現することを目的としている。また、高温成長が実現した場合に結晶性への影響を調べる。

3. 研究の方法

本研究では、ジェットエンジンの機構を模倣した結晶成長装置の開発および気相反応を抑制しつつ AlN の高温成長を実現することを目的としている。図 1 にベースとなったジェットエンジンの燃焼室の構造の模式図と本研究で開発した有機金属気相成長装置の断面模式図を示す。ジェットエンジンの機構では内部の温度が 2000 にもなるのに対して外壁では 650 以下の温度を実現している。これは、外部から大量の大気がガスの流れを作り、高温気体を外壁に近づかせないことに起因している。さらに、音速に近いガス流速にもかかわらず段階的にガス流速を高くすることで乱流が起きにくいガスフローとなっていることが特徴である。本研究で開発した有機金属気相成長装置は上部にジェットエンジンの燃焼室と同様に水素ガスよっての吹き付けが構造として取り込まれており、段階的に流速が高くなる構造を実現している。本構造では、熱流体解析シミュレーションの結果から 1500 での流速は毎秒 100m を超える速度になっており、一般的な結晶成長装置と比べて非常に高い線流速となる。このように高い線流速を用いて窒素源のアンモニアとアルミニウム源であるトリメチルアルミニウム(TMA)を空間的に分離することが本研究の主要な原理となる。

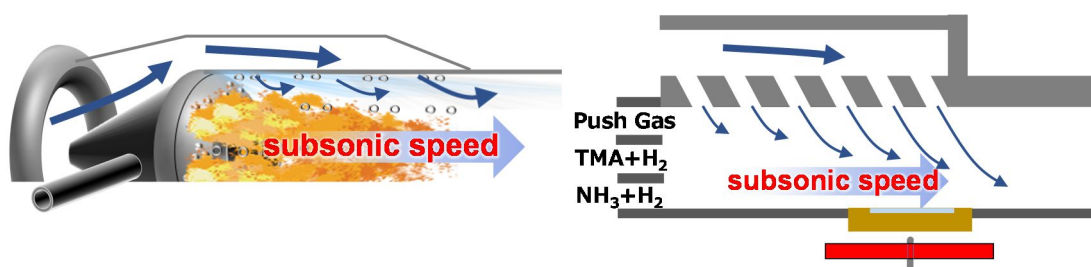


図 1 各炉でのガスの流れと段階的に流速が速くなる様子 ジェットエンジンの燃焼室タービン付近の模式図(左) 本研究で開発した有機金属気相成長装置の模式図(右)

本研究では熱流体解析シミュレーションとして STR 社製の Virtual Reactor Nitride edition を用いて反応炉リアクタの構造設計を行った。有機金属気相成長装置の本体はエピックエスト社製 SH2001-HT をベースとして各種高温化の改造を実施している。

4. 研究成果

(1) AlN 成長における気相反応の抑制

本研究での要素技術としては、高品質な AlN を結晶成長する条件の中でトレードオフの関係にあるはずの成長温度と気相反応による影響を解消することにある。つまり、気相反応下では、原料の供給に課題が発生するため実現することが困難とされる高速成長を高温下で実現することが分かりやすい評価となる。図 2 に供給原料からの反応経路を気相反応による反応経路と熱

分解による反応経路に分けて示した反応経路図を示す。一般的には、原料である TMA は基板に到達する前にアンモニアと反応してアダクトを形成する。その後も重合化を行い、3重結合程度までなら成長として取り込まれることが予想されている。一方で、シンプルなアルミニウム源の供給としては、熱分解によるメチル基の分解が想定される。結晶性の観点から成長にはシンプルな原料の供給が望まれるが、アンモニアを供給している環境では、反応エネルギーが低いアダクト形成が支配的になる。本研究では、線流速を高くし、かつ上部からのガス

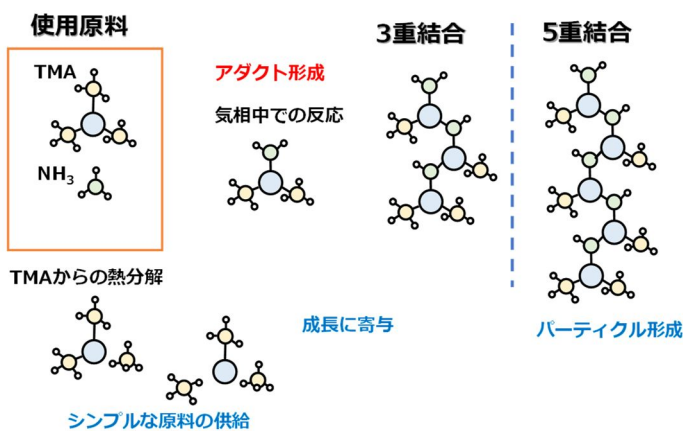


図2 原料の気相中での反応経路のイメージ図

供給をメインとして段階的に流速を高くすることで、基板などリアクタ内部の部材の位置ずれを防ぎつつ乱流なく線流速を高くすることができる。TMA 供給量依存性、NH₃ 供給量依存性などを評価することで実際の実験において気相反応が抑制されていることを確認している。また、熱流体解析シミュレーションの結果からメチル基分解によるシンプルな原料供給がされている結果が得られた。この結果は、気相反応が支配的な高温領域では困難な高温かつ高速成長が実現可能であることを示している。

(2) AlN にとっての高温成長

高温成長にとって本質的と言える課題である気相反応が抑制されていた結果を得ることができたため、実際に AlN の成長温度をさらに高温にする検討を行った。図3に AlN の成長温度に対する成長速度について示す。前述した内容を反映して、各成長温度帯で高い成長速度を実現している。また、成長速度を比較しやすくするために表示エリアを拡大しているが、線流速が高い条件で検討しているため成長速度の面内分布が比較的小さいことが確認できる。1400 から 1550 程度までの成長温度ではおおそ成長速度は一定であることが分かるが 1600 以上の成長温度から成長速度が低減することが確認された。影響が顕著に見られた 1700 で気相反応の影響を確認したが、気相反応の影響ではないことが示唆される結果が得られた。つまり 1600 以上の成長温度は、別の影響を受けていることを示しており、アドアトムの離脱現象が影響していることが考えられる。GaN では 1000 以上の温度帯で見られており、1600 以上が AlN にとって高温領域に到達していることが分かる。以上の実験において、AlN の成長温度として高温成長が実現したといえる。

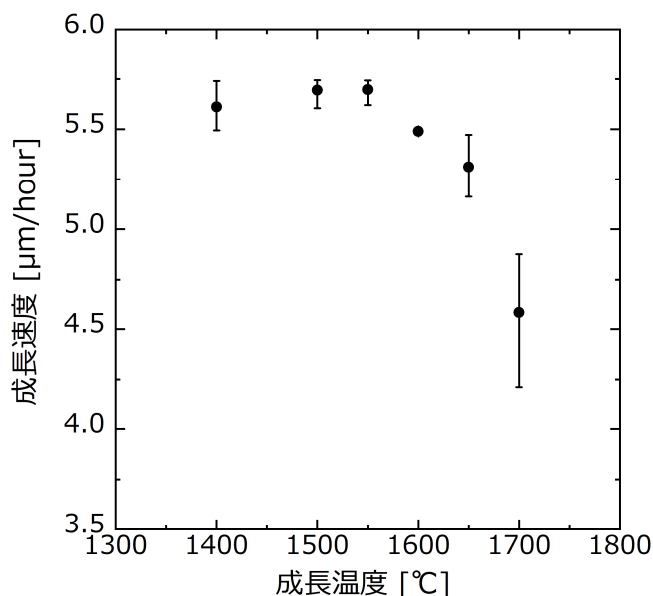


図3 AlN の成長速度に対する成長温度依存性
全サンプル基板サイズは2インチで半径方向に5mm 間隔で5点を測定し最大値、最小値、平均値が示されている。1700 のプロットは3点測定になっている。

(3) 高温 AlN 成長における低転位化技術

本研究で目的としていた AlN の高温成長が実現したため、これまで実現できなかった高温での AlN の転位密度低減効果を確認した。図4に 1700 で成長した AlN の暗視野における断面透過型電子顕微鏡像を示す。XRD の半値全幅および断面透過型電子顕微鏡像から得られた転位密度はいずれも 1 平方 cm あたり 8 乗台前半であり、同手法(低温)で成長した AlN と比べて大幅な結晶性改善が見られたと言える。また、透過型電子顕微鏡像より横方向へ伝搬する転位が数多く確

認されており、高温成長での特徴的な転位の挙動だと言える。この転位伝搬方向の特徴をうまく活用した低転位化技術についても検討が可能であり、今後さらなる低転位化が期待できる。

(4)まとめ

本研究では、ジェットエンジンの機構を模倣した有機金属気相成長装置を開発し、これまでに実現できなかった超高温成長を目指し検討を行った。結果として、高温成長の本質的な課題であった気相反応の影響を抑制し、AlN にとっての高温成長を実現した。また、高温成長で成長した AlN において従来の成長手法の AlN に比べて大幅な転位密度低減が可能になったことを示した。

< 引用文献 >

1) Kentaro Nagamatsu, Shota Tsuda, Takumi Miyagawa, Reiya Aono, Hideki Hirayama, Yuusuke Takashima and Yoshiki Naoi,

Reduction of parasitic reaction in high temperature AlN growth by jet stream gas flow metal organic vapor phase epitaxy, Scientific Reports, **12**, 7662, 2022.

2) Kentaro Nagamatsu, Miyagawa Takumi, Tomita Atsushi, Hirayama Hideki, Yuusuke Takashima and Yoshiki Naoi, High growth temperature for AlN by jet stream gas flow metalorganic vapor phase epitaxy, Scientific Reports, **13**, 2438, 2023.

3) Tomita Atsushi, Miyagawa Takumi, Hirayama Hideki, Yuusuke Takashima, Yoshiki Naoi and Kentaro Nagamatsu, Investigation of V/III ratio dependencies for optimizing AlN growth during reduced parasitic reaction in metalorganic vapor phase epitaxy, Scientific Reports, **13**, 3308.1-7, 2023.

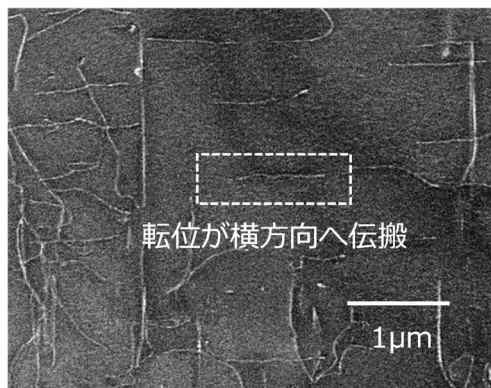


図4 二波励起法による暗視野断面透過型電子顕微鏡像による転位評価
試料 AlN (11-20)面断面
g=1-100 200kV

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Nagamatsu Kentaro, Tsuda Shota, Miyagawa Takumi, Aono Reiya, Hirayama Hideki, Takashima Yuusuke, Naoi Yoshiki	4. 巻 12
2. 論文標題 Reduction of parasitic reaction in high-temperature AlN growth by jet stream gas flow metalorganic vapor phase epitaxy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 7662 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-022-10937-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Nagamatsu Kentaro, Miyagawa Takumi, Tomita Atsushi, Hirayama Hideki, Takashima Yuusuke, Naoi Yoshiki	4. 巻 13
2. 論文標題 High growth temperature for AlN by jet stream gas flow metalorganic vapor phase epitaxy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 2438 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-023-29150-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Tomita Atsushi, Miyagawa Takumi, Hirayama Hideki, Takashima Yuusuke, Naoi Yoshiki, Nagamatsu Kentaro	4. 巻 13
2. 論文標題 Investigation of V/III ratio dependencies for optimizing AlN growth during reduced parasitic reaction in metalorganic vapor phase epitaxy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 3308 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-023-30489-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 3件/うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Shota Tusuda, Takumi Miyagawa, Reiya Aono, Atsushi Tomita, Hideki Hirayama, Yuusuke Takashima, Yoshiki Naoi, and Kentaro Nagamatsu
2. 発表標題 The improvement of crystal orientation in AlN with controlled inversion domain
3. 学会等名 Photonics West 2022, 12001-67, San Francisco. (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shota Tusuda, Takumi Miyagawa, Reiya Aono, Atsushi Tomita, Hideki Hirayama, Yuusuke Takashima, Yoshiki Naoi, and Kentaro Nagamatsu
2. 発表標題 Threshold temperature in annihilation radius of dislocation for AlN
3. 学会等名 Photonics West 2022, 12001-66, San Francisco. (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 富田 敦之, 津田 翔太, 宮川 拓己, 平山 秀樹, 高島 祐介, 直井 美貴, 永松 謙太郎
2. 発表標題 低オフ角サファイア基板を用いた高温AlN成長におけるV/III比依存性
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮川 拓己, 津田 翔太, 富田 敦之, 平山 秀樹, 高島 祐介, 直井 美貴, 永松 謙太郎
2. 発表標題 高温有機金属気相成長法におけるAlNの特異的なステップバンチング
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 富田 敦之, 津田 翔太, 宮川 拓己, 高島 祐介, 直井 美貴, 平山 秀樹, 永松 謙太郎
2. 発表標題 気相反応を制御したMOVPEにおけるAlNのV/III比依存性
3. 学会等名 第50回日本結晶成長学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 津田 翔太, 宮川 拓己, 富田 敦之, 平山 秀樹, 高島 祐介, 直井 美貴, 永松 謙太郎
2. 発表標題 インバージョンドメインの抑制による高品質AIN成長手法の確立
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 永松謙太郎、津田翔太、青野零弥、宮川学、揚田侑哉、平山秀樹、高島祐介、直井美貴
2. 発表標題 高温有機金属気相成長法におけるAIN成長の気相反応抑制
3. 学会等名 第68回 応用物理学会春季学術講演会 19p-Z27-14
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮川学、津田翔太、青野零弥、揚田侑哉、平山秀樹、高島祐介、直井美貴、永松謙太郎
2. 発表標題 AINの高流速成長における成長メカニズム
3. 学会等名 第68回 応用物理学会春季学術講演会 19p-Z27-13
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青野零弥、津田翔太、揚田侑哉、宮川学、平山秀樹、高島祐介、直井美貴、永松謙太郎
2. 発表標題 低温AINバッファ層上高温AIN初期成長
3. 学会等名 第68回 応用物理学会春季学術講演会 19a-Z27-1
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 津田翔太、青野零弥、揚田侑哉、宮川学、平山秀樹、高島祐介、直井美貴、永松謙太郎
2. 発表標題 AlNテンプレート上高温AlN結晶成長
3. 学会等名 第68回 応用物理学会春季学術講演会 19p-Z27-3
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kentaro Nagamatsu
2. 発表標題 Virus inactivation using ultraviolet LEDs
3. 学会等名 CLEO-PR 2022, Sapporo (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kentaro Nagamatsu, Takumi Miyagawa, Atsushi Tomita, Hideki Hirayama, Yuusuke Takashima and Yoshiki Naoi
2. 発表標題 The high-temperature growth in AlN with the unaffected parasitic reaction by Jet gas stream MOVPE
3. 学会等名 International Workshop on Nitride semiconductor 2022, Berlin (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takumi Miyagawa, Atsushi Tomita, Shota Tsuda, Hideki Hirayama, Yuusuke Takashima, Yoshiki Naoi and Kentaro Nagamatsu
2. 発表標題 Dependence of c-plane sapphire misorientation angle in high temperature AlN growth and specific step bunching at large angle
3. 学会等名 International Workshop on Nitride semiconductor 2022, Berlin (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takumi Miyagawa, Atsushi Tomita, Hideki Hirayama, Yuusuke Takashima, Yoshiki Naoi and Kentaro Nagamatsu
2. 発表標題 Lateral epitaxial overgrowth by mass transport in AlN with the temperature of 1700
3. 学会等名 International Workshop on Nitride semiconductor 2022, Berlin (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kentaro Nagamatsu
2. 発表標題 High-temperature growth in AlN by MOVPE
3. 学会等名 ISPlasma2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Atsushi Tomita, Shota Tsuda, Takumi Miyagawa, Hideki Hirayama, Yuusuke Takashima, Yoshiki Naoi and Kentaro Nagamatsu
2. 発表標題 The dependence of the V/III ratio in high-temperature AlN growth with several misorientations off-angle sapphire substrate
3. 学会等名 International Workshop on Nitride semiconductor 2022, Berlin (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永松 謙太郎
2. 発表標題 有機金属気相成長法による高温AlN成長
3. 学会等名 第14回ナノ構造エピタキシャル成長講演会, Fr-104 山口県 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 富田 敦之, 宮川 拓己, 平山 秀樹, 高島 祐介, 直井 美貴, 永松 謙太郎
2. 発表標題 超高温MOVPEを用いたAlGaIn成長
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会, 18p-B401-8
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------