

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月13日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656170

研究課題名（和文）

高密度反応媒体を用いた窒化物半導体基板の創製

研究課題名（英文）

Development of nitride semiconductor substrate by using the reaction in high density medium.

研究代表者

佐藤 譲 (SATO YUZURU)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80108464

研究成果の概要（和文）：

窒化アルミニウム(AIN)は、紫外領域の発光素子や次世代のパワー半導体として期待されているが、AINの自立基板の製造法が確立されていないため実用化に至っていない。本研究では、金属 Al の表面に形成されたアルミナ層を、熔融弗化物を共存させることで溶解・除去し、N₂もしくは NH₃を反応させ AIN を合成することを試みた。その結果、熔融弗化物を用いることにより、Al の融点以下の温度においてすら窒化反応が顕著に進行することが分かった。

研究成果の概要（英文）：

Although AlN semi-conductor is promising for UV emitting device, power, significant power semi-conductors etc., it is not yet practically realized because the substrate made of AlN is not yet produced. In this work, it was tried to synthesize AlN by reacting Al metal with N₂ or NH₃ in the fluoride molten salts which was expected to remove the stable oxide film formed on the Al metal to promote the nitriding reaction. As the results, it was confirmed that the nitriding reaction was successfully brought forward even if the temperature was under the melting point of Al.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	0	1,700,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	420,000	3,520,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、金属生産工学

キーワード：結晶育成、窒化物、化合物半導体、熔融塩

1. 研究開始当初の背景

- AIN は次世代の発光デバイス（ダイオードやレーザー）やパワー半導体として期待されている。
- AIN の自立基板が存在しないために、

実用化されていない。

- AIN の自立基板の開発が重要である。
- AIN は熱力学的に安定であり、Al と N₂ や NH₃ 等の窒素源との直接反応でも生成可能である。

2. 研究の目的

- 化合物半導体製造の主流である、気相反応法では原料ガスの大部分が未反応で排出されるので、金属 Al を出発原料とした AlN の合成法を確立する。
- 効率的な AlN の合成を目的として、高密度媒体中での反応を行なわせ、効率を検討する。
- 得られる AlN 結晶の性状を詳細に検討し、より良い結晶が得られる条件を探索する。

3. 研究の方法

反应用の高密度媒体としては、代表者が長年の研究で、特性をよく知る熔融塩を用いることとした。以前の研究で AlCl_3 を含む塩化物系の熔融塩中で、金属 Al を N_2 や NH_3 と反応させたが 10% 程度の AlN 収率しか得られず、その原因を検討した結果、金属 Al 表面に極薄く存在するアルミナ層が窒化反応を阻害していると推定された。

そこで、表面のアルミナ層を除去するため、酸化物を溶解する能力を有する、弗化物系の熔融塩を用いることを企図した。その概念を Fig.1 に示す。弗化物系熔融塩により、表面の酸化物を除去すれば、清浄な金属表面が露出し、窒化が順調に行なわれることを期待したものである。熔融塩としては比較的低融点の KF-45mol% AlF_3 共晶組成（共晶温度 560°C）を選定した。

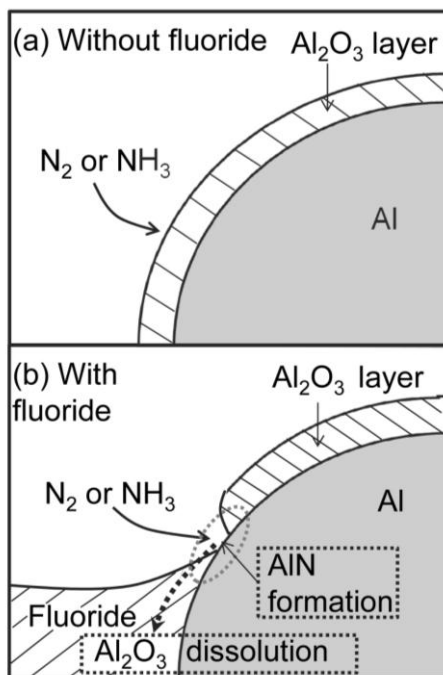


Fig. 1 Schematic illustration of the reaction interface between metallic aluminum and nitrogen source for AlN synthesis.

具体的な実験装置を Fig.2 に示す。金属 Al と弗化物熔融塩はこれらに侵食されない BN 製のるつぼに入れた。これを高純度アルミナ製のタンマン管に収容して石英製反応中に収めた。この石英製反応管が弗化物熔融塩の蒸気で侵食されない様に、反応管内には保護用の石英管を設置している。反応管内の均熱部に置かれた BN るつぼには高純度アルミナ製の管を通じて N_2 あるいは NH_3 を吹き付けて反応を試みた。尚、弗化物熔融塩は金属 Al の表面を濡らす程度の少量とし、Al、熔融塩、反応気体が共存する 3 相界面を意識的に作る様にした。

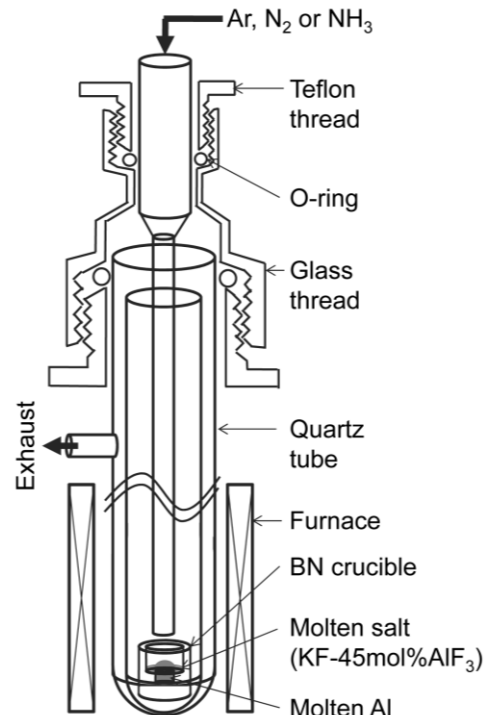


Fig. 2 Experimental apparatus for the synthesis of AlN from Al metal coexisted with fluoride.

この BN るつぼ内の試料の様子を Fig.3 に示す。るつぼには 2 種類あり、(a)の型は、底にるつぼ内径より小さな穴を掘って塊状の Al 棒を挿入し、少量の弗化物熔融塩を共存させたものであり、熔融 Al の一部は熔融塩に濡れてはいるものの完全には埋没していない。この様にして 3 相界面を確保する様にした。一方、(b)の型は単純形状のるつぼに熔融塩と粉末状の金属 Al を装入したものである。熔融塩の中で Al 粉末が移動できる様に、熔融塩の量は多めとした。実験温度は 600°C、700°C 800°C および 900°C とした。600°C は Al の融点以下であるが、固体でも反応が起こるかどうかの検討のために設定した。

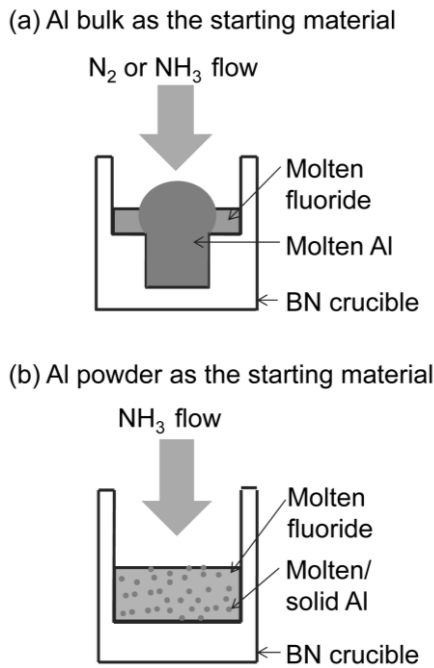


Fig. 3 Schematic illustration of sample during synthetic experiment.

実験手順を以下に述べる。先ず、BN りつばに試料を装入し、石英製反応管に設置する。内部を Ar で置換した後、 $10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で昇温。400°Cに到達した時点で、石英製吹込管を通して、窒素（純度 99.9999%）あるいはアンモニア（純度 99.999%）を $80\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で試料表面に吹き付けを開始する。引き続き昇温して 600~900°Cに到達した後に、0~3 h その温度を保持して反応させる。保持後、 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で冷却し、室温になってから試料を回収した。粉末の Al を用いた場合、実験後、真空蒸留（1000°C、10 Pa、2 h）を行い、弗化物を蒸発除去して AlN の収率を検討した。

4. 研究成果

Fig.4 に塊状 Al を用いて Al の融点以上の 800°Cで実験を行なった試料の写真を示す。(a)は加熱前の試料で、棒状である。(b)は弗化物溶融塩を用いて N_2 を吹き付けたものである。溶融の結果、丸みを帯びているが元の形状に近く、塩の付着はあるが反応した様子は見られない。(c)は弗化物溶融塩を用いて NH_3 を吹き付けたものであり、元の形状から大きく変形し、かつ白色の粉末が多量に発生した。(d)は弗化物溶融塩を用いず、溶融した Al に NH_3 だけを吹き付けたものであり、ほぼ元の形状を保ち、反応の形跡は窺えない。

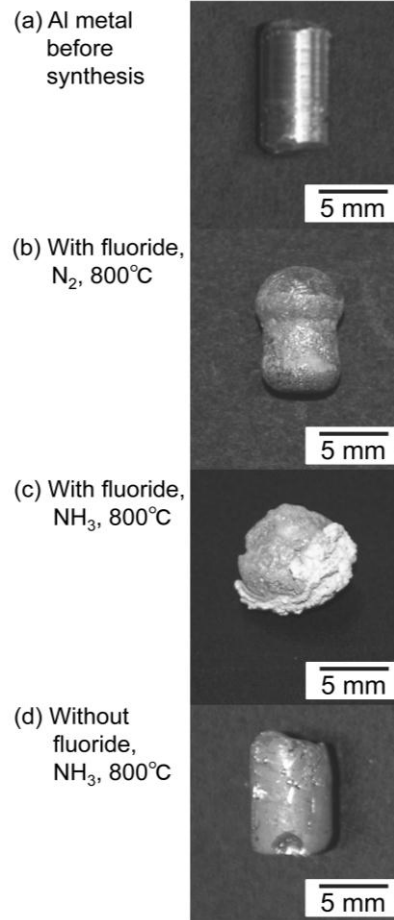


Fig. 4 Appearance of the samples before and after the experiments (starting material: Al bulk).

(b)および(c)の条件で得られた粉末の XRD 解析の結果 Fig.5 に示す。反応の様子が見られなかった(b)では Al および溶融塩の成分である $KAlF_4$ のみが見出され、AlN は検出されなかった。一方、(c)の場合は、これらに加えて AlN の強いピークが見出された。これらの結果より、AlN の合成は弗化物溶融塩の存在下で NH_3 とのみ可能であることが明らかとなった。弗化物溶融塩があっても N_2 とは殆ど反応しない。これは Al 表面の酸化層が除去されているはずなので、 N_2 が NH_3 よりも反応性がかなり低いことを示している。また、弗化物溶融塩が存在しなければ、反応性の高い NH_3 であっても殆ど反応しないことが分かる。これは、事前に予測された様に表面の酸化層によって反応が阻害されているためと考えられる。 NH_3 が N_2 よりも反応性が高い理由は必ずしも明らかではないが、熱力学的に不安定な NH_3 が分解する際に何らかのラジカルの様な物質を生成するためと推測される。

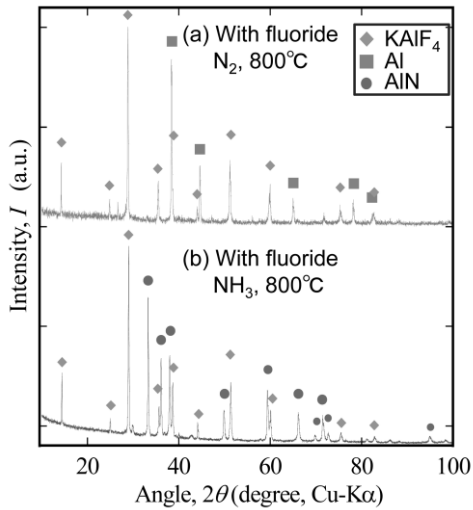


Fig. 5 XRD patterns of the samples recovered after the synthesis experiments (starting material: Al bulk).

次に、粉末状の Al を用いた実験の結果を述べる。この場合には原料 Al 粉末と凝固塩、生成した AlN が混合しているために目視では結果の確認が困難である。そこで、実験後の試料を真空加熱して弗化物塩を蒸溜除去して XRD 解析を行なった。その結果、いずれの実験においても AlN の生成が確認され、その反応収率を決定することが出来た。特筆すべきは、事前の想定とは異なり、Al の融点以下の 600°C の実験においても AlN の生成が確認されたことである。Fig.6 にこれら粉末状の Al を用いた実験後、塩を真空除去した粉末の XRD 回折結果を示す。

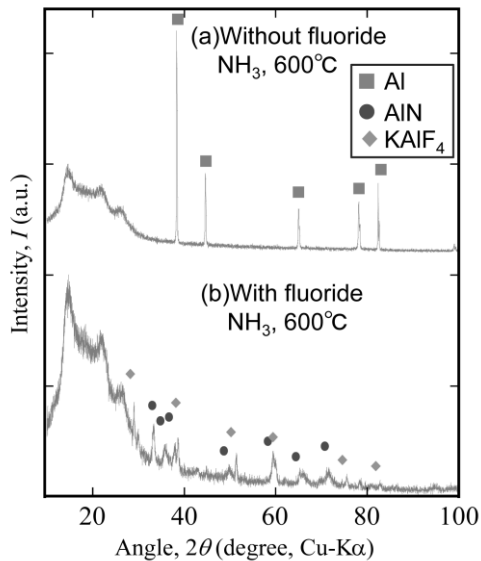


Fig. 6 XRD patterns of the samples recovered after the synthesis experiments (starting material: Al powder).

これによれば、弗化物溶融塩を用いない場合は NH₃ を吹き付けても塊状試料の場合と同様に AlN は生成しなかったが、弗化物溶融塩中で NH₃ を作用させれば固体 Al といえども反応して AlN を生成することが明らかとなり、弗化物溶融塩を用いる方法の有効性が確認された。

以上の実験より、AlN 生成の収率を求め、Fig.7 に示す。何れも窒素源は NH₃ である。塊状 Al を用いた場合は 700°C 以上でのみ AlN が得られ、3h の実験時間で、温度が高いほど収率が高くなる傾向はあるが高々 30% 程度までである。一方、粉末状 Al を用いた場合は、700°C 以上での収率は 90% 以上であり、900°C では 99% にも達するほどで、非常に高い。尚、実験時間 0h (その温度まで昇温した後、直ちに冷却) であっても長時間の実験と遜色のない収率が得られた。但し、Al が固体状の 600°C では、収率は明確に実験時間に大きく依存した。しかし、3h の実験時間では 700°C の結果に近い高い収率が得られることが分かった。

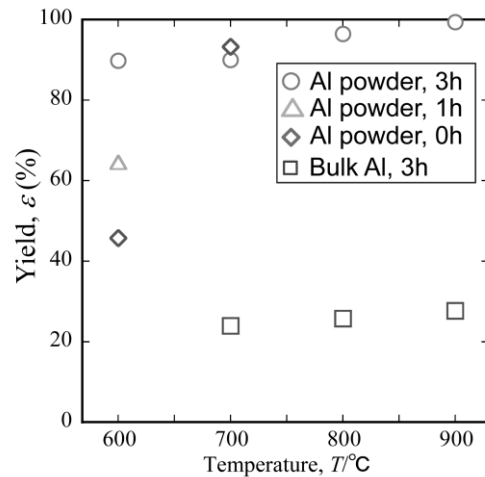


Fig. 7 Yield of AlN in the synthesis coexisted with fluoride.

粉末状の Al を用いて NH₃ により窒化実験を行なった試料の SEM 像を Fig.8 に示す。図から明らかに、得られた結晶は針状のものが多く、塊状や板状のものも見られた。しかしながら、形状の形状は自然発生的なもので制御されてはいない。結晶成長のためには任意の形状の結晶を得る条件の探索が必要であり、今後の課題である。図から明らかな様に、針状結晶は温度の上昇と共に太く、また長くなる傾向が見られた。この様に結晶の大きさが温度に依存することより、温度の制御は大型結晶を得るための条件の一つであると考えられる。

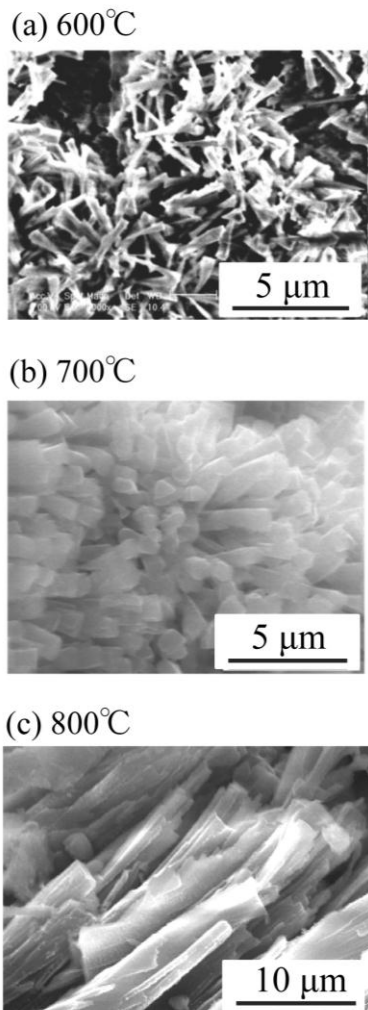


Fig. 8 SEM images of the samples recovered after the synthesis coexisted with fluoride (starting material: Al powder).

以上の様に、金属 Al を弗化物溶融塩中で NH_3 と反応させることによって高い収率で AlN が得られることが明らかになったので、種基板上に Al を成長させることを試みた。基板としてはサファイア (Al_2O_3) が用いられることが多いが、弗化物溶融塩中では侵食される可能性が高い。そこで Si 単結晶の劈開面を用いることとした。700°C で実験した後の基板には Fig.9 の SEM 写真に示す様に AlN の結晶の成長が見られた。Si 基板上には Al は存在しないにも拘わらず、AlN の結晶が得られたことより、Al は弗化物溶融塩に幾分溶解し、基板上で NH_3 と反応して結晶を生成したものと考えられる。結晶方位の制御が課題ではあるが、本研究の、弗化物溶融塩を用いて NH_3 と反応させる方法は AlN 結晶成長の有効な方法と考えられる。

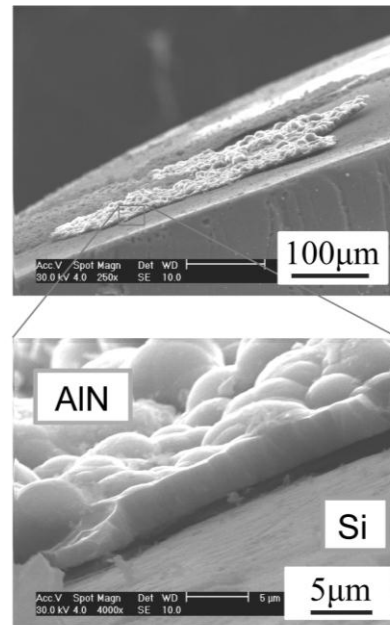


Fig. 9 SEM images of the samples recovered after the synthesis coexisted with fluoride charged with cleavage Si as seed crystal at 700°C (starting material: Al powder).

5. 主な発表論文等

(研代表者、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 2 件)

1. 溶融弗化物を用いた窒化アルミニウムの合成：高木幸之輔、竹田修、佐藤讓、日本金属学会 2012 年春期 (第 150 回) 大会、2012 年 3 月 28 日、横浜国立大学
2. 溶融弗化物を共存させた窒化アルミニウム合成法の検討：高木幸之輔、竹田修、佐藤讓、第 43 回溶融塩化学討論会、2011 年 11 月 21 日、大阪大学中之島センター

[図書] (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況（計 0件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 譲 (SATO YUZURU)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80108464

(2) 研究分担者

なし ()

(3) 連携研究者

なし ()