

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18896

研究課題名（和文）種結晶からエピ成長まで一貫通貫のバルク結晶技術の実現に向けたAlNロッドの開発

研究課題名（英文）Development of AlN rods for realization of bulk crystal technology from seed crystal to epi growth

研究代表者

福山 博之（Fukuyama, Hiroyuki）

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：40252259

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）：本研究は、AlNバルク単結晶を溶液成長させる際の種結晶となるAlN単結晶ロッドを得るための可能性を検証するための基礎研究である。Fe-Al合金溶液を原料とし、この合金溶液からAlの蒸発によって坩堝壁にAlN単結晶ロッドを成長させる熱力学的条件について検討し、この条件に基づき、mmサイズのAlN単結晶ロッドを得るための成長条件（フラックス組成、成長温度、窒素分圧）に関する指針を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

窒化物系紫外発光素子の量子効率を高めるためには、窒化アルミニウム（AlN）単結晶基板を使用することが求められている。研究代表者は、AlN単結晶の溶液成長に関する研究を行っているが、そのネックとなるのが、種結晶の確保である。本研究では、このネックを解消するための新たな種結晶作製法を開発することを目的とする。本研究が成功すれば、紫外発光素子が殺菌光源として普及し、パワーデバイス分野においても、AlNウエハーに置き換えが進むことが期待される。このように、本研究の社会的意義と挑戦的研究としての意義は大きく、ワイドバンドギャップ半導体分野における国際競争力の向上に資するものである。

研究成果の概要（英文）：This study is a basic research to verify the feasibility of obtaining AlN single-crystal rods as seed crystals for solution-grown AlN single-crystals. The thermodynamic conditions for growing AlN single-crystal rods on the crucible wall by evaporation of Al from Fe-Al alloy solution as a raw material were investigated. Based on these conditions, AlN growth experiments were conducted to obtain guidelines on the growth conditions (flux composition, growth temperature, and nitrogen partial pressure) to obtain mm-sized AlN single-crystal rods.

研究分野：材料プロセス

キーワード：熱力学 結晶成長 窒化物半導体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

窒化物系紫外発光素子は、殺菌力を用いた水浄化分野や新型ウイルスなど新たな感染症対策として大きな役割を担うが、その内部量子効率を高めるためには、格子整合性の良い窒化アルミニウム (AlN) 単結晶基板を使用することが求められている。研究代表者は、AlN 単結晶の溶液成長に関する研究を行っているが、そのネックとなるのが、種結晶の確保である。本研究では、種結晶からエピ成長まで一気通貫の独自技術でバルクの AlN 結晶を得るという研究構想を実現するため、合金融液を蒸気源とする新たな種結晶作製法を開発することを目的とする。本研究は、熱力学的な設計指針に基づき、融液表面では、AlN を生成させずに Al の蒸発を維持したまま、坩堝壁に AlN ロッド結晶を持続的に成長させる獨創性を有する。本研究構想が成功すれば、昇華法一辺倒の AlN ウエハー市場の価格破壊が起こり、一気に紫外発光素子が殺菌光源として普及し、パワーデバイス分野においても、AlN ウエハーに置き換えが進むことが期待される。このように、本研究の社会的意義と挑戦的研究としての意義は大きく、ワイドバンドギャップ半導体分野における国際競争力の向上に資するものである。

2. 研究の目的

AlGaN 系紫外発光素子 (LED) は、滅菌、殺菌力を用いた水浄化関連分野および新型ウイルスなど新たな感染症対策として大きな役割を担うが、その量子効率は、青色 LED と比較して格段に小さい。紫外 LED は窒化物半導体から構成され、サファイア基板上に、窒化アルミニウム (AlN) 層を介して AlGaN 層を積層している。しかしながら、サファイア基板と AlN 層には 13% に達する大きな格子不整合が存在するため、AlGaN 層内には、 10^8cm^{-2} 以上もの多数の貫通転位が存在する。素子の内部量子効率を 90% 以上に高めるためには、窒化物層の転位密度を 10^7cm^{-2} 以下に低減する必要があり、完全に格子整合するバルクの AlN 単結晶基板を使用することが緊急の課題である。

当研究室では、10 年以上にわたり AlN 単結晶の新たな溶液成長に関する研究を行っており、優れた成果を上げつつある。溶液成長法でネックとなるのが、成長用種結晶の確保である。これまで、当研究室では、昇華法 AlN ウエハーや AlN 膜付きサファイア基板上にエピ成長を実施してきた。しかしながら、昇華法 AlN ウエハーは、極めて高価であり、知財上の制約もある。また、AlN 膜付きサファイア基板上では、転位密度が大きいため、高品質 AlN 結晶を得るという観点からは、不利である。本研究では、種結晶からエピ成長まで一気通貫の独自技術でバルクの AlN 結晶を得るという研究構想を実現するため、新たな種結晶作製法を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 実験原理

Fe-Al 溶液中の Al 活量と N_2 分圧を与えると、AlN の生成反応： $\text{Al}(\text{l}) + 1/2\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{AlN}(\text{s})$ の駆動力と温度の関係を表すことができる。ここで、駆動力 (μ) は、実験中に与えた N_2 の化学ポテンシャルと平衡時の N_2 の化学ポテンシャルとの差として定義する。駆動力 = 0 が AlN 生成反応の平衡状態を表しており、駆動力 > 0 の領域は、反応が右に進行する、つまり、AlN が熱力学的に安定であることを示す。本研究では、Fe-Al 溶液表面における駆動力を負に設定し、Al の蒸発を維持したまま、坩堝壁に AlN 結晶を持続的に成長させることを意図して研究を開始した。Fe-Al 融液中の Al 活量データと、AlN(s) 生成反応の平衡定数から熱力学的な考察によって、駆動力と温度の関係を得ることができる (図 1)。この図から分かるように、Fe-20mol%Al 溶液を用いる場合、 N_2 分圧を 0.04 bar に設定すると、約 2000 K で駆動力の正負が逆転する。本研究では、この 2000 K より高い 4 つの温度、2033、2073、2113、2153 K で実験を行った。

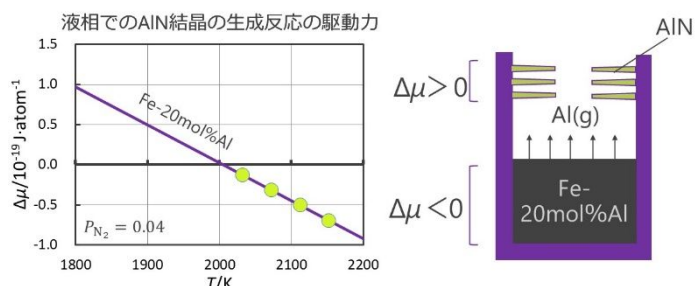


図 1 Fe-20mol%Al 溶液からの AlN 生成の駆動力 (N_2 分圧 : 0.04 bar)

(2) 試料作製

Fe (99.99 mass%、粒状、高純度化学製) と Al (99.99 mass%、粒状、高純度化学製) を組成が Fe-20 mol%Al となるように所定量混合した後、アーク炉を用いて合金試料を溶製した。アーク溶解時の試料の酸化を防ぐために、炉内を 10^{-4} Pa まで真空排気した後に、Ar ガスによって置換し、Zr をアーク溶解する事で、炉内の残留酸素を除去した。Fe と Al を完全に合金化させるために、アーク溶解後に試料を反転させ、再びアーク溶解を行った。この作業を 3 回繰り返し、試

料を合金化させた。

(3) 結晶成長実験

本研究で用いた結晶育成実験装置の概略図を図2に示す。炉内の温度は1200 KまではR型熱電対を用い、それ以上の高温では放射温度計(チノー製、IR-CA)に切り替えて制御した。Fe-Al合金を入れたAlN坩堝を炉内に設置し、チャンバー内をロータリーポンプを用いて 10^{-1} Paまで真空排気した後、Ar-4 vol%N₂ガスにより1 barまで復圧した。保持する温度は図1に示した2033、2073、2113、2153 Kとした。いずれの条件についても常温から保持温度まで3 hで昇温した。目的の温度まで昇温した後、Ar-4 vol%N₂ガスを流量1.0 L/minで供給し、チャンバー内の圧力を1 barに保ちながら24 h保持した。その後、室温まで冷却した。成長実験で最も大型の針状結晶が生成した2113 Kでは、成長時間を1 hと72 hと変化させ、成長挙動の時間依存性を調査した。

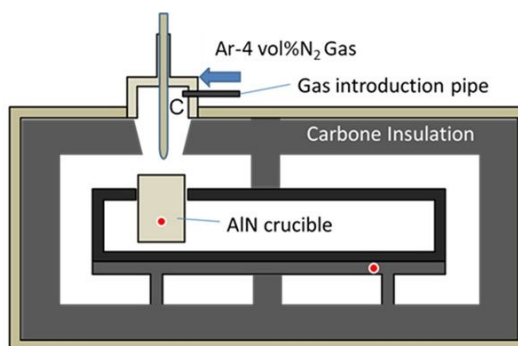


図2 結晶成長実験炉

生成した針状結晶について、走査型電子顕微鏡(SEM)観察およびSEM-EDX分析を行った。さらに、生成した針状結晶のうち、電子線が通る程度に細い結晶について透過型電子顕微鏡(TEM)観察およびTEM-EDX分析を行った。

4. 研究成果

(1) 生成したAlN結晶の様子(温度依存性)

図3に2033、2073、2113、2153 Kの各温度で24h保持した後の坩堝内の様子を示す。2033 Kおよび2073 Kでは、細いウィスカー状のAlN結晶が高密度に生成していることが分かる。一方、温度を高くすると一本の結晶は太くなるが、生成の密度は低下することが分かった。針状結晶は坩堝内壁を起点として生成しており、坩堝の上方ではフラックス近傍よりも大きい結晶が観察される傾向があった。また、フラックス近傍の小さい針状結晶は生成密度が大きく、坩堝上部の大きな針状結晶が生成している場所では結晶生成密度が小さくなっていった。

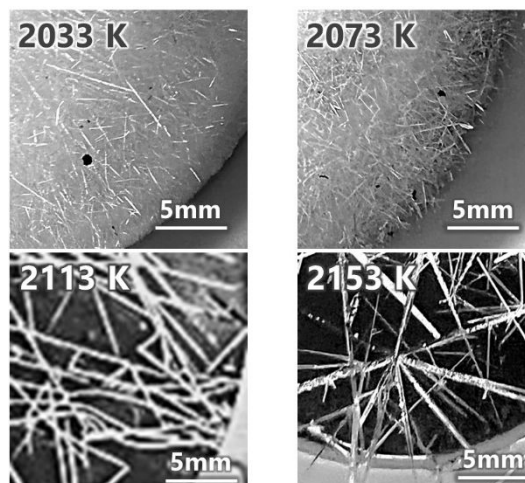


図3 各温度におけるAlN生成の様子

実験後のAlN結晶を拡大したSEM像を図4に示す。針状結晶の大きさは高温ほど大きくなる傾向があった。観察した最も長い結晶は2113 Kの実験で生成したもので、長さ33 mm、太さは最大285 μmであった。図に示すように、六角柱状の形状をしており、c軸方向に向かって結晶が成長していることが分かった。

最も太い結晶は2153 Kの実験で得られたもので、長さ28 mm、太さは最大530 μmであった。また、図に示すように放射状に成長している結晶の様子も観察された。

(2) 生成したAlN結晶の様子(時間依存性)

2113 Kにおいて、保持時間を1、24、72 hと変化させた実験後の坩堝内全体の様子を図5に示す。下段はそれぞれの坩堝の拡大写真である。白く見えているのが生成した針状AlN単結晶である。1 hでは結晶生成密度が大きく、小さい結晶が多数生成していた。針状結晶は坩堝内壁を起点として生成しており、坩堝の上部ではフラックス近傍よりも大きい結晶が観察される傾向があった。24 h保持した実験では、1 hに比較すると結晶生成密度は小さいが、サイズの大きい結晶が生成した。72 h保持した実験では結晶はまったく観察されず、フラックスの表面が完全に露出していた。

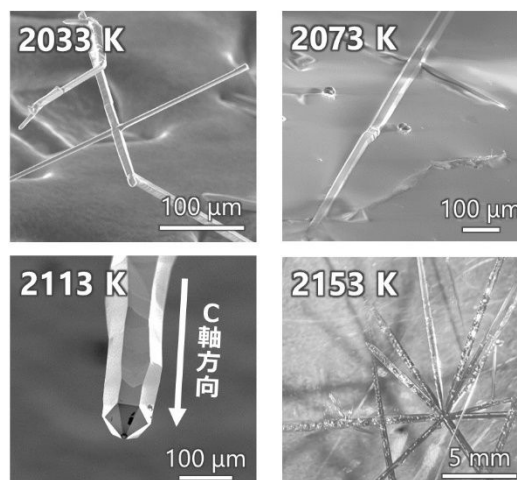


図4 各温度におけるAlN結晶の形態

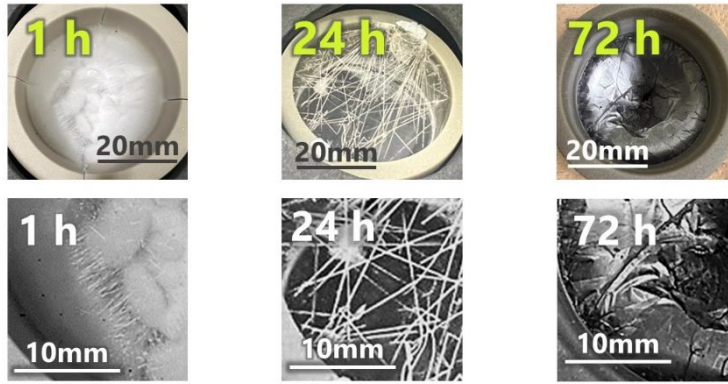


図5 2113 Kにおける AlN 結晶の成長の様子の時間依存性

(3) 考察1 気相成長機構

図6は、Fe-20mol%Al 溶液から蒸発する Al の平衡蒸気圧および気相中で AlN が生成する時の Al の平衡蒸気圧の温度依存性を示したものである。この図から、いずれの溶液保持温度でも、溶液から蒸発する Al 蒸気圧は、AlN 生成に必要な Al 蒸気圧よりも小さいことが分かる。坩堝に温度勾配があり、坩堝上部が溶液表面に比べて低温であるとすると AlN が生成する時の Al の蒸気圧を超える可能性がある。例えば、保持温度が 2113 K の時は、坩堝上部の温度が 51 K 低い状況であった仮定すると、AlN が生成することが分かる。

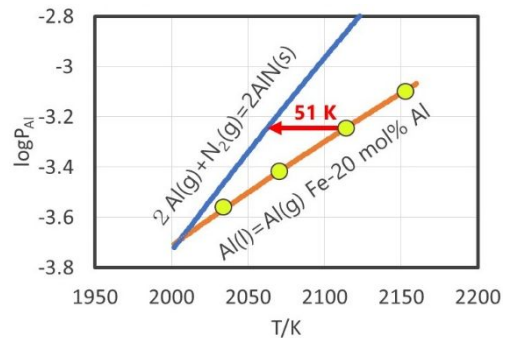


図6 フラックスからの Al 蒸気圧と AlN と平衡する Al 蒸気圧

そこで、実際に坩堝内の温度分布を調べたところ、坩堝上部と溶液表面の温度差は 10 K 以下と小さく、逆に坩堝上部はフラックス表面よりもわずかに高温になっていることが分かった。そのため、溶液から蒸発した Al 蒸気が坩堝上部で過飽和となり AlN 結晶を生成したとするこの成長機構の可能性は低いことが分かった。

(4) 考察2 VLS 成長機構

次に VLS (Vapor-Liquid-Solid) 成長機構の可能性について検討した結果について説明する。VLS 成長法は図7の模式図のように、気相中の原子が凝縮して液相を介し、結晶が生成する成長機構である。本研究では、蒸発した Fe と Al 蒸気が坩堝壁に凝縮して Fe-Al 合金液滴を生成し、この液滴を起点として雰囲気中の窒素と反応し、AlN が成長している可能性について検討した。

実験で使用した Fe-Al 溶液からの Fe と Al の平衡蒸気圧を合金組成と温度の関数で求めた結果を図8(左)に示す。この図から、本研究で使用した Fe-20mol%Al 溶液のデータだけを抽出して、Fe と Al の蒸気圧の温度依存性を示したものが図8(右)である。

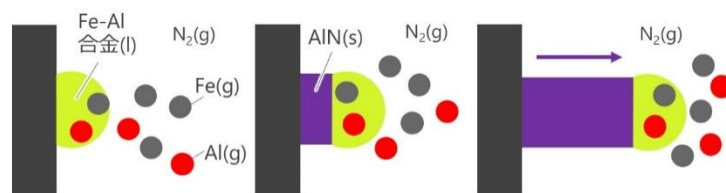


図7 VLS 成長機構

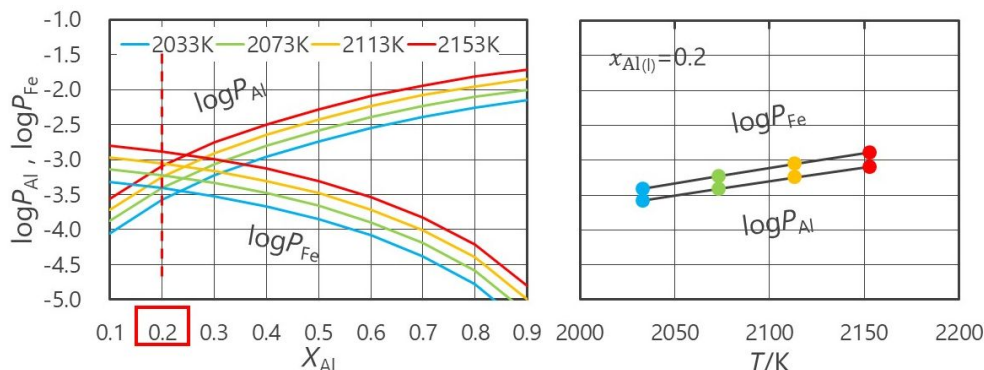


図8 Fe-Al 溶液からの平衡蒸気圧の組成依存性(左)、温度依存性(Fe-20mol%Al)(右)

図8(右)に示したFeとAlの蒸気圧から、気相中のFe-Al中のAlの組成比($P_{Al}/(P_{Fe}+P_{Al})$)を計算した結果を図9に示す。このように、気相中では、いずれの温度においても合金融液中よりもAl濃度が大きいことが分かる。これらの蒸気が坩堝内壁ですべて凝縮したと仮定すると、駆動力は図10の赤丸で示されるように計算される。このように、合金融液中では駆動力が負でAINを生成しないが、気相中の蒸気がすべて凝縮すると仮定すると凝縮した溶液中のAl濃度が大きくなることによって駆動力が正となり、AIN結晶が生成することが考えられる。しかし、保持時間を72hとした実験では、AIN結晶がまったく生成しなかった現象については、この機構では説明できないため、さらに別の可能性について検討した。

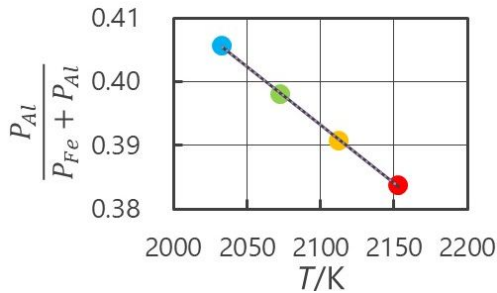


図9 気相中のAlの組成

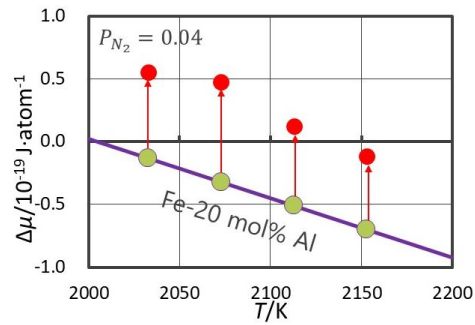


図10 AlN生成の駆動力

(5) 考察3 昇温中の気相成長機構

図11は、Fe-Al溶液からのAlの蒸気圧とAINと平衡するAlの蒸気圧を低温まで外挿して示したものである。この図に基づいて昇温中も考慮した結晶成長機構について考察し、図12のように模式図にまとめた。

フラックスが融解してから約2000Kに到達するまでは、本実験のAlの蒸気圧は、AIN生成反応が平衡する時のアルミの蒸気圧より大きく、図11のAIN生成の範囲にあるため、AIN生成の駆動力が正となり、針状AIN結晶が坩堝内壁に生成する。2000Kを超えてさらに昇温し、保持温度に達した後、一定時間保持している間は、AIN生成の駆動力が負であり、AINは分解し始める。すると、分解したAINからAl蒸気が供給されることで坩堝上部で過飽和となり再析出することによってAINの結晶が太く成長したものと考えられる。

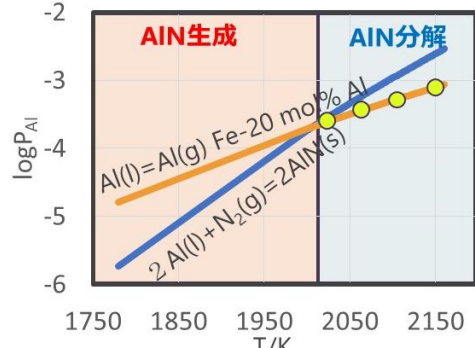


図11 フラックスからのAl蒸気圧とAINと平衡するAl蒸気圧

上記のように考えると、AIN結晶の生成密度が低温でかつ保持時間が短いほど大きくなったこと、また、高温でかつ保持時間が長いほど坩堝上部に見られた結晶が大きくなったことも理解できる。さらに長時間高温で保持すると、最終的にはすべてのAINが分解して、保持時間72hの実験のようにAIN結晶は、まったく観察されなくなったものと考えられる。

本研究から、Fe-20mol%Al溶液からの蒸発によって針状AIN単結晶を得られることが分かった。AINの熱力学的安定領域に基づいて、AINの分解、再析出を利用すると、ミリサイズのAIN単結晶ロッドが得られる指針を得た。

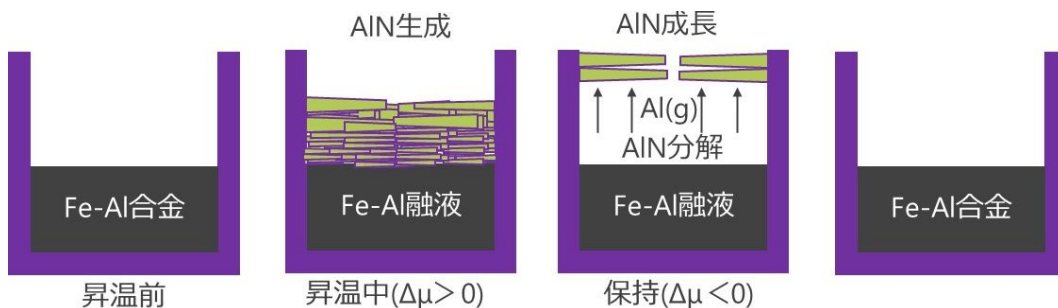


図12 Fe-Al溶液からのAIN針状結晶成長・分解機構

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 鮎井千晃, 得地悠希, 安達正芳, 大塚誠, 福山博之
2. 発表標題 Fe-Al 融液を原料とした針状 AlN 単結晶の気相成長における温度の影響
3. 学会等名 日本金属学会2023年秋期第173回講演大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

福山研究室 https://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/fukuyama/
--

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