

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656475

研究課題名（和文）窒化アルミニウム結晶の転位発生メカニズム解明に向けた高温顕微鏡によるその場観察

研究課題名（英文）In situ observation of LPE growth process of aluminum nitride for understanding the dislocation formation mechanism

研究代表者

小島 秀和 (KOBATAKE HIDEKAZU)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：10400425

研究成果の概要（和文）：

本研究では Al-Ga フラックスからの単結晶窒化アルミニウム（以下「AlN」）成長プロセスの高温その場観察を行った。結晶品位の低下を引き起こす転位の形成は、成長開始直後における基板上での AlN 核形成過程に依存することが分かった。サファイア基板上では不均質核形成によりランダムな結晶方位関係を持つ AlN が形成され、それぞれが接合成長によって成長している。この結果、高転位密度の低品質の AlN が作製される。一方、窒化基板上では AlN の epitaxial 成長が卓越し、ランダムな結晶方位関係を引き起こす不均質核形成は抑制される。また、AlN 形成直後には接合成長も抑制されることが分かった。この結果窒化基板上では低転位密度の高品質の AlN が作製できるということが分かった。

研究成果の概要（英文）：

The growth process of AlN from Al-Ga flux at high temperature was observed in-situ. The dislocation formation, which leads to the formation of low quality AlN, is strongly dependent on the AlN nucleation process on the substrate. On the sapphire substrate, AlN crystals formed by heterogeneous nucleation. Each of the crystal, which has mismatched crystallographic orientation, grows by coalescence growth mechanism. This growth process resulted in low quality AlN crystal with high dislocation density. On the other hand, AlN crystals grow homo-epitaxially on the nitride sapphire substrate. And the coalescence growth was suppressed on the nitride sapphire. These growth mechanisms resulted in the high quality AlN formation on nitride sapphire substrate.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

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：窒化物半導体、窒化アルミニウム、結晶成長、その場観察

## 1. 研究開始当初の背景

次世代の光源として注目される紫外発光素子は、幅広い用途（蛍光灯の代替、高密度 DVD、生化学用レーザー、光触媒による公害物質の分解、He-Cd レーザーや水銀灯の代替）が期待されており、裾野の広い基礎科学

および新産業分野を創出する。この紫外発光素子は、ワイドギャップ半導体と呼ばれる窒化物（AlN や GaN）を主成分とする半導体からなる。

この半導体は、通常サファイアや SiC などの異種基板上に成長が行われるが、基板との

格子不整合が大きいと、未だに欠陥の少ない窒化物薄膜を得るのはきわめて難しく、多数の貫通転位が存在している。発光素子を構成する結晶層中に貫通転位が存在すると、非発光再結合中心となって内部量子効率を著しく低下させる。

当研究室では高温でサファイアを表面で窒化する“サファイア窒化法”での高品質 AlN 薄膜の作製法を開発している[1]。この薄膜を厚膜化することで実用に耐えうる AlN 結晶基板を作製できると考えられる、当研究室は、Ga-Al フラックスを用いた新たな LPE 成長法を提案し、この方法による AlN 薄膜上での高品質な AlN 結晶をエピタキシャル成長させる実験を行っている[2]。しかし AlN 結晶の実用化には、更なる貫通転位密度の抑制が必要である。

従来の LPE 成長実験では、坩堝内で試料を成長させた後の回収試料から成長メカニズムの考察や得られた結晶性の評価を行ってきた。しかし、従来の方法では、何時、どこで、その組織が形成されたのかを明らかにすることはできない。

この問題を解決し、実用可能な AlN 結晶基板を作製するためには、(1) “サファイア窒化法”で作製された種結晶上に AlN が沿面成長するフラックスの濃度および温度条件を決定するとともに、(2) LPE 成長時に転位の発生するメカニズムを明らかにし、(3) 転位の発生を抑制する技術を確認することが必要である。本研究では AlN 結晶の LPE プロセスをその場観察することで貫通転位発生メカニズム解明し、実用化可能な高品質 AlN 結晶を育成することを目的とする。

本研究で提案する AlN の LPE 成長界面の“その場観察”によって高品質 AlN 結晶成長の指針を提示することができる。

## 2. 研究の目的

深紫外発光デバイスの基板材料として単結晶窒化アルミニウム (AlN) が注目されている。当研究室では、サファイア表面を窒化することによって高品質 AlN 薄膜を作製する手法を開発している。この AlN 薄膜を厚膜化することができれば、実用に耐えうる AlN 結晶基板となると考えられる。

当研究室では、Ga-Al フラックスを用いた新たな液相成長法 (LPE 法) を提案し、この方法による AlN 薄膜上での高品質な AlN 結晶育成に向けたエピタキシャル成長実験を行っている。

本研究では、AlN の LPE 成長過程を“その場観察”することで貫通転位発生メカニズムを明らかにし、高品質 AlN 結晶を作製することを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) サファイア窒化法による種結晶基板の作製  
当研究室で開発された“サファイア窒化法”を用いて LPE 成長に使用する種結晶薄膜を作製する。実験には 2-インチのサファイア基板から高品質 AlN 薄膜を作製し、高温顕微鏡で観察可能な 10 mm×10 mm に加工した AlN 種結晶薄膜を用いる。

(2) 高温顕微鏡によるフラックス-結晶成長界面のその場観察

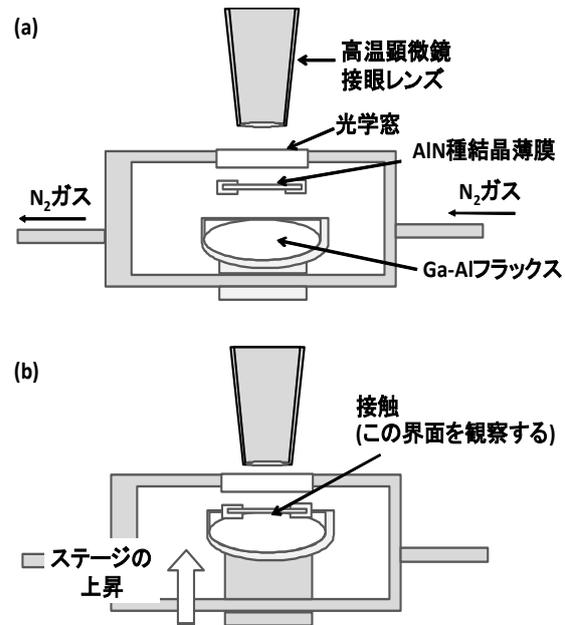


図 1. 高温顕微鏡を用いた AlN とフラックス界面のその場観察概略図(a)試料をセットし (b)フラックスと AlN 種結晶基板を接触させる。この接触した界面をその場観察する。

高温顕微鏡による AlN 結晶成長時のフラックス-AlN 界面その場観察装置の作製を行う。装置の概略図を図 1 に示す。反応チャンバ中でサファイア単結晶基板を窒化ボロン (BN) 持具で固定する。その基板直下にアルミナ坩堝にセットした Ga-Al 合金を設置する。雰囲気制御のためにマスフローコントローラで流量を制御した N<sub>2</sub> ガスを流しながら Ga-Al 合金の温度を上昇させ、融解させる。フラックスの温度は R-type の熱電対を用いてモニターする。

フラックスの融解後、Ga-Al フラックスに AlN 種結晶薄膜を接触させる。その接触した界面から AlN が成長する様子を高温顕微鏡で観察する。申請者らがこれまでの研究で確認したところ、LPE 成長させた AlN 表面には 10 μm 程度成長組織が形成されており、光学顕微鏡の分解能で十分観察することができる。

(3) 成長条件に応じた結晶メカニズムの解

明

LPE 成長で起こりうる結晶成長モードの概略図を図 2 に示す[3]. 一般に, 結晶成長メカニズムは高過飽和若しくは低温状態では, 表面に多くの 2 次元核形成が起こり, 島状成長が起こる. この成長モードでは, 個々に成長した島が合体する際生じた粒界で転位が形成される.

一方, 過飽和度が小さい又は温度が高い場合, 2 次元核形成は抑制され, 表面にできた少ない核が基点となり結晶面に平行にステップが前進することで成長する沿面成長へと変化する. 転位の密度を軽減し高品質の AlN を成長させるためには, 後者の沿面成長モードが起こる条件を見つけなければならない.

本研究では界面のその場観察を通じて, この島状成長が抑制される成長条件を明らかにする. 本研究で想定される過飽和度を変化させるパラメータは窒素ガス流量とフラックス中のアルミ濃度および, フラックス温度である. これらを変化させながら“その場観察”を行う.

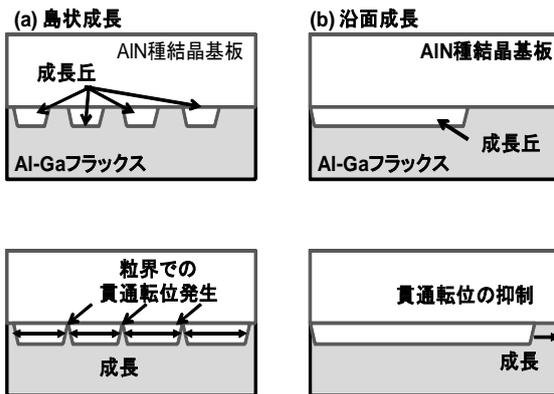


図 2. 結晶成長モードと転位発生のメカニズム

#### (4) 結晶成長速度の測定

結晶成長速度の過飽和度依存性の概略図を図 3 に示す. 結晶成長速度は過飽和度の増大に伴い最初は緩やかに増加する. そして 2 次元核形成の活性化エネルギーを越える過飽和度が与えられたとき, 成長メカニズムは沿面成長から島状成長へと変化する. 転位発生を抑制できる沿面成長であるが, この成長モードが起こるのは, 低下飽和の条件である.

しかしこの条件では高品質の結晶が得られるが, 成長に時間がかかり効率が悪くなるという問題が生じる. この問題を解決するためには沿面方向へのステップ前進速度が最大となりかつ, 島状成長が抑制される条件を見つける必要がある. この条件はステップ前進

速度よりも 2 次元核形成速度が遅い条件を時に達成されることが考えられる. そこで, 本研究では“その場観察”によって, ステップ前進速度測定と 2 次元核形成速度の測定を行い, 最適な条件を決定する.

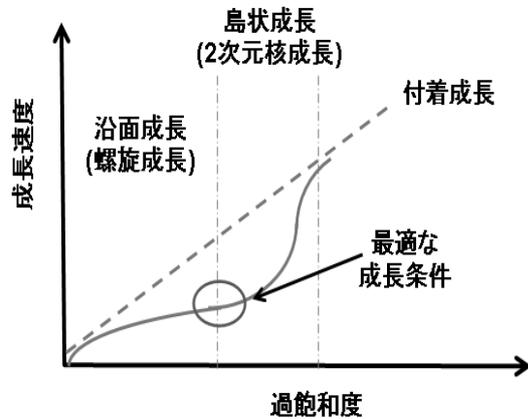


図 3. 結晶成長速度と成長メカニズムの過飽和度依存性

#### 4. 研究成果

(1) Ga-Al フラックスからのサファイア基板上での AlN 結晶成長過程のその場観察

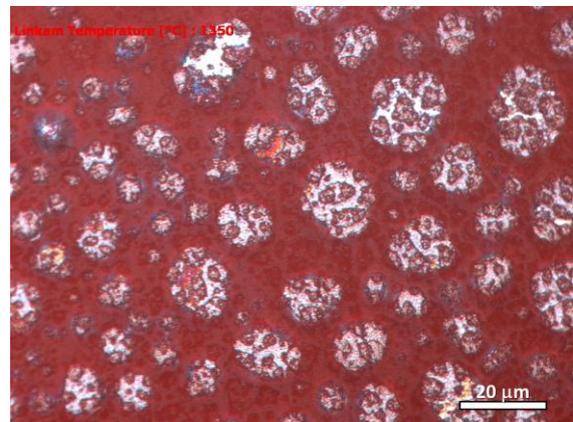


図 4. サファイア基板上に成長させた AlN

本研究で作製した高温その場観察顕微鏡を使って, 1350°C でサファイア基板上への Al-Ga フラックスからの AlN 結晶成長プロセスのその場観察を行った. 1350°C で 10 分間成長させた時のサファイア基板上の様子を図 4 に示す.

成長開始から 10 分ほどで多数の AlN 結晶がサファイア基板上に核形成していることが分かった. これらの AlN は成長開始から数 10 分程の極めて短時間で 5 μm 程度の成長島へと成長している. それぞれの成長島は不

定形を示しており、AIN 結晶特有の 6 回対象は見られなかった。

さらに拡大した画像を図 5 に拡大した AIN 結晶の画像を示す。個々の成長島は多数の数ミクロンサイズの微小な結晶の集合体から構成されている。サファイア基板の上に AIN がエピタキシャル成長を行って行けば、サファイア基板の上の AIN はサファイア基板の結晶方位を引き継ぎ、個々の結晶方位もそろうはずである。

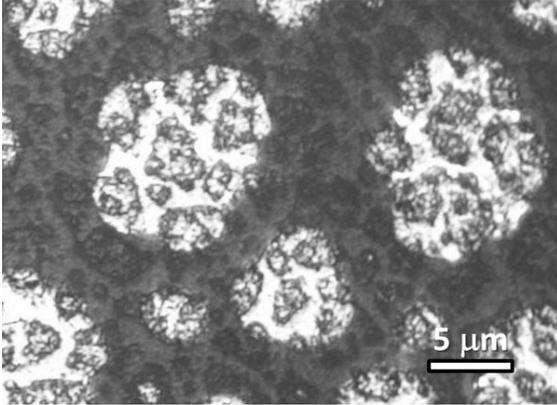


図 5. サファイア基板の上に成長した AIN の拡大画像。個々の成長島が微結晶の集合体で形成されていることが分かる。

しかし、サファイア基板の上に形成されたこれらの微結晶には明確な結晶方位関係は見られなかった。この観察結果は、サファイア基板の上では AIN 結晶は結晶下地の結晶方位を引き継ぐエピタキシャル成長を行っておらず、AIN 結晶の不均質核形成が起こっていることを示す。

また基板面に沿った沿面成長はほとんど行われておらず、サファイア基板の上に不均質核形成した AIN 微小結晶が互いに合体することで成長する接合成長で成長している。

ランダムな方位関係を持つ微結晶の接合成長は、微結晶同士が合体する粒界において転位を形成する。今回のその場観察によって、サファイア基板の上では高品位の AIN が得られないのは、基板上での結晶方位が維持されない AIN の不均質核形成と、それに続く接合成長という成長様式によって引き起こされることが明らかとなった。

## (2) Ga-Al フラックスからのサファイア窒化基板上への AIN 結晶成長過程のその場観察

1250°C でサファイア窒化基板上に 10 分間 AIN を成長させた時の基板の様子を図 6 に示す。サファイア基板上に AIN を成長させた時と同様に多数の成長島が基板上に形成されていることが分かる。加熱開始から 10 分程

度ですでに AIN 結晶が基板上に核形成し、成長を始めていることが分かる。それぞれの成長島は 5-10 μm まで成長していた。

窒化基板上に形成された成長島は、サファイア基板上に形成されたものと異なり、個々の成長島が単独で存在しており、基板上に均質に分布している事が分かった。

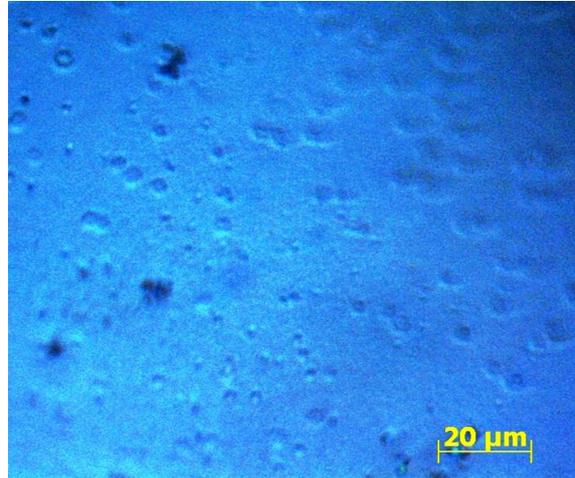


図 6. 1250°C で窒化基板上に成長した AIN 結晶。サファイア基板上で見られた接合成長はほとんど起こっておらず、個々の成長島が均質に基板上に分布し、形成されていることが分かる。

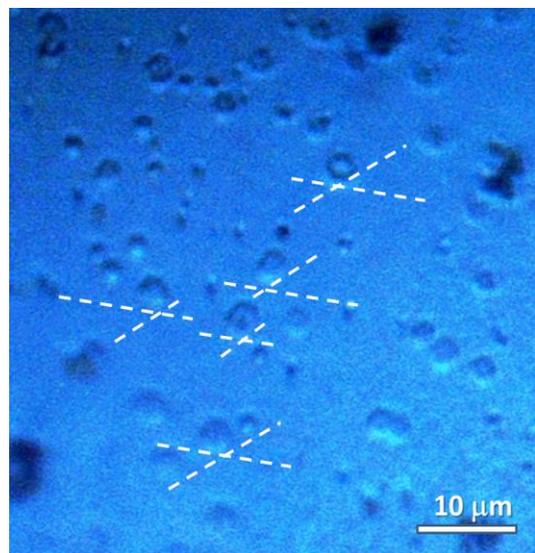


図 7. 窒化基板上で成長させた AIN の高倍率画像。破線は(11-20)に平行な方向を示す。個々の成長島の方位関係が一致してい

個々の成長島を詳細に観察するために、拡大した画像を図 7 に示す。サファイア基板上

に形成された AlN の成長島は多数の微結晶の集合体によって形成されていたが、窒化基板上に形成された AlN の成長島は AlN 特有の 6 回対象を示している単結晶であることが分かる。また窒化基板上の AlN 結晶はそれぞれが沿面成長を行っており、サファイア基板上の AlN で見られた接合成長はほとんど起こっていない。

6 回対象を持った個々の AlN を詳細に観察したところ、これらの結晶は単独に存在しているにも関わらず、互の結晶方位関係は維持されていた。この場合、これらの成長島が成長し、互に接合したとしても粒界での結晶方位のミスマッチは起こらないことを示唆している。

以上のことから、窒化基板上ではサファイア基板上でみられた不均質核形成および接合成長が抑制されることが分かった。この結果、窒化基板上で形成された AlN 結晶間の方位のミスマッチが減少し、粒界での転位形成が抑制される。このように窒化基板上で高品質の AlN が形成されるのは、成長初期における基板上での AlN 核形成過程に依存することが大きいことが明らかになった。

### (3)本研究のまとめと今後の課題

本研究によって、Al-Ga フラックスを利用して AlN 膜を作製する際、結晶品位の低下を引き起こす転位は、成長開始直後における基板上での AlN 核形成プロセスに大きく依存することが分かった。サファイア基板上では不均質核形成によりランダムな結晶方位関係を持つ AlN が形成され、それぞれが接合成長によって成長している。この結果転位密度の高い低品質の AlN が作製される。一方、窒化基板上では AlN の epitaxial 成長が卓越し、ランダムな結晶方位関係を引き起こす不均質核形成は抑制される。また、AlN 形成直後には接合成長も抑制されることが分かった。この結果窒化基板上では転位密度の低い高品質の AlN が作製できるということが分かった。

今回の研究では当初予定していた結晶成長速度とそのメカニズムの解明を行うには至らなかった。フラックス中の AlN 溶解度はフラックスの温度に依存しているため、過飽和度と成長温度を同時に制御することが難しいためである。今後の課題として、Al-Ga フラックス温度をパラメータとして、AlN 成長速度とメカニズムがフラックスの温度に依存してどのように変化するかを明らかにする予定である。

### [参考文献]

[1] .Fukuyama,K.Nakamura,T.Aikawa,H.Kobatake,A.Hakomori,K.Takada,K.Hiraga, J. Appl. Phys, 107, 043502 -1-7(2010), [2] M. Adachi, K.

Maeda, A. Tanaka, H. Kobatake, H. Fukuyama, submitted in Phys.Stat.Sol.(c), [3] 砂川一郎 結晶成長・形・完全性 (共立出版) 2003.

### 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 1 件)

1. M. Adachi, K. Maeda, A. Tanaka, H. Kobatake, H. Fukuyama

Homoeptaxial growth of AlN on nitrided sapphire by LPE method using Ga-Al binary solution

Physica Status Solidi A: Applied research, 208(7), 1494-1497(2011.5)

DOI: 10.1002/pssa.201001014

査読あり

[学会発表] (計 4 件)

1. 加藤三香子, 小島秀和, 大塚 誠, 福山博之, アルミナの炭素熱還元挙動の温度依存性, 日本金属学会 2011 年秋期講演 (第 149 回) 大会, 日本, 宜野湾市, (2011.11.7-2011.11.9)

2. 安達正芳, 田中明和, 森川大輔, 津田健治, 小島秀和, 大塚 誠, 福山博之, Ga-Al 液相成長 AlN の転位解析および極性判定, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 日本, 山形, (2011.8.29-2011.9.2)

3. M. Adachi, A. Tanaka, D. Morikawa, K. Tsuda, H. Kobatake, M. Ohtsuka, H. Fukuyama  
Dislocation and polarity analysis of AlN layer grown from liquid phase epitaxy using Ga-Al flux

9th International Conference on Nitride semiconductors (ICNS-9), UK, Glasgow, (2011.7.10-2011.7.15)

4. M. Adachi, K. Maeda, A. Tanaka, D. Morikawa, K. Tsuda, H. Kobatake, M. Ohtsuka, H. Fukuyama

Solution growth of AlN layer on nitrided sapphire substrate under normal pressure using Ga-Al binary flux

5th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS-2011), Japan, Mie, (2011.5.22-2011.5.26)

[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

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小畠 秀和 (KOBATAKE HIDEKAZU)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号：10400425

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：