

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630376

研究課題名(和文) Cr系溶媒を用いた高品質AlN単結晶の低温高速溶液成長

研究課題名(英文) Low temperature solution growth of high quality AlN single crystal using Cr-alloy solvent

研究代表者

吉川 健 (Yoshikawa, Takeshi)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：90435933

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Cr系溶媒を用いたAlN結晶の溶液成長の研究を行った。第一に、Cr系溶液の窒素並びにAlN溶解度の測定を行い、従来の溶液系に比べてCr-Ni系溶液が高いAlN溶解度を有することを示した。第二に、Cr-Ni系溶液を用いたAlNの溶液成長挙動を調査した。Cr-44mol%Ni、Cr-30mol%Ni合金溶媒に用いて溶液成長を実施し、AlNコートC面サファイアを種結晶に用いた際に最高速の300ミクロン/hでの成長を達成した。さらにサファイア基板を通したAlNの成長挙動の直接観察用装置を製作し、1600℃にてサファイア上でのAlNのアイランド生成と成長の観察に成功した。

研究成果の概要(英文)：In the present work, research on solution growth of AlN using Cr-alloy solvent was conducted. Firstly, nitrogen and AlN solubilities in Cr-alloy were measured, and higher AlN solubility in Cr-Ni alloy than previous solvent was determined. Secondary, solution growth of AlN using Cr-Ni alloy was examined. Solution growth using Cr-44mol%Ni and Cr-30mol%Ni alloys was performed, and the highest growth rate of 300 micron/h was achieved on the AlN-coated sapphire seed. Furthermore, the apparatus for direct-observation of AlN growth through sapphire substrate was fabricated, and the observation of island growth of AlN on sapphire substrate was successfully achieved at 1600℃.

研究分野：高温物理化学

キーワード：窒化アルミニウム 溶液成長 直接観察 溶解度

### 1. 研究開始当初の背景

窒化アルミニウム(AIN)結晶は、著しく大きいバンドギャップ(6.2eV)を有する直接遷移型半導体である。深紫外LEDや紫外・青色レーザー半導体の基材として注目を集めるとともに、GaNとの格子整合性からパワーデバイス用基板への応用が期待されている。

種々のデバイスへの応用へ向け自立結晶への期待が特に大きい。AIN結晶の製造法として、昇華再結晶法やHVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy)法が開発されてきた。昇華再結晶法では2000にて600 μm/hの高速成長が報告されている [M. Yamakawa et al., Appl. Phys. Express 4 (2011), 045503.]。しかし単結晶は高価格であるとともに転位密度が大きく、実用化に向けてはハードルが大きい。昇華法等に対抗して、一般的に高品質結晶が得られ易い溶液成長法を用いたAIN結晶の育成が近年試みられている。Cu系[K. Kamei et al., Phys. Stat. Sol. C 4(2007), 2211.]やGa系[M. Adachi et al., Phys. Stat. Sol. A 208(2011), 1494.]等の合金溶媒が用いられているが、成長速度は昇華法等に比べ著しく小さく(Cu系:8μm/h、Cu系以外:<0.5μm/h)、抜本的な改善が要される。

### 2. 研究の目的

AINのワイドギャップ性を利用した種々のデバイス応用を実現するには、高品質結晶の育成が不可欠である。著者らはAIN結晶の高速成長の達成へ向け、高窒素溶解度を持つCrを主成分とした合金系に着目した。本研究ではCr系溶媒を用いて高品質結晶の高速成長を目指し、以下の検討項目について研究を行うこととした。

1550~1600におけるCr系溶媒組成の最適化

1550~1600における単結晶AINの溶液成長速度の評価

AIN結晶の溶液成長界面のリアルタイム観察技術の確立と、それを用いた転位の挙動の解明

### 3. 研究の方法

(1) 1550~1600におけるCr系溶媒組成の最適化

Cr中窒素溶解度が高いことを利用して、Cr系溶媒に高AIN溶解度を付与することを念頭に、溶媒探索を行った。

第一に、Crは高融点であるため、比較的低温(~1500)で均一融解し得るCr-C、Cr-Sn、Cr-Ni系を溶媒系の候補とし、各系の合金を多結晶AIN片とともにアルミナ坩堝に入れ1600で溶融保持した際のAIN片の溶損量から好適な溶媒系を選定した。

次にCr-Ni合金(共晶温度1347)の1550および1600でのN溶解度およびAIN溶解

度を調査した。高周波誘導加熱炉を用いて、Cr-30、45、60mol%Niの3組成のCr-Ni合金のN溶解度を測定した。純Cr(4N)、純Ni(3N)の計0.4または0.6gを黒鉛ホルダー内に設置したアルミナるつぼ中、H<sub>2</sub>-5~90%N<sub>2</sub>雰囲気、1550もしくは1600にて溶融保持したAIN溶解度の測定では、合金に多結晶AINを加えて溶解した。冷却後の試料のN濃度を燃焼-熱伝導法により、Al濃度をICP発光分光分析により測定した。

(2) 1550~1600における単結晶AINの溶液成長速度の評価

(1)で選定したCr-Ni合金系を溶媒に用いて、AINの溶液成長実験を行った。Cr-30mol%Ni、44mol%Niの組成となるよう秤量した純Cr(4N)と純Ni(3N)の計1.0gを黒鉛サセプタに設置した多結晶AIN基板上に置き、1600まで加熱し溶融させた。一定のN<sub>2</sub>分圧下で溶融合金をAINと平衡させた後に、サファイア基板、もしくはAINコートサファイア基板を溶融合金の上部より水平に接触させ、1時間保持して溶液成長を促した。得られた結晶の断面を露出し、成長層厚みを計測するとともに、ラマン分光測定を行った。

(3) AIN結晶の溶液成長界面のリアルタイム観察技術の確立と、それを用いた転位の挙動の解明

(1)で選定したCr-Ni合金系を溶媒に用いたサファイア結晶上でのAINの溶液成長のその場観察を行った。タンタル線抵抗加熱装置中アルゴン雰囲気中で、多結晶AIN基板上でCr-Ni合金を溶融して液滴頂部にサファイア基板を付着させることで、サファイア下面へのAINの成長を促した。その際の成長挙動を、長焦点対物レンズを備えた光学顕微鏡によりリアルタイム観察した。

### 4. 研究成果

(1) 1550~1600におけるCr系溶媒組成の最適化

図1にCr-Ni合金中N溶解度の測定結果を示す。各合金中のN濃度が5mol%以下では、N濃度と窒素分圧の平方の間に直線関係があり、Sieverts則が成立した。またCr-30、60mol%Niについては既報 [J.C. Humbert et al, Trans. TMS-AIME 218 (1960), 1076.]と良く一致した。

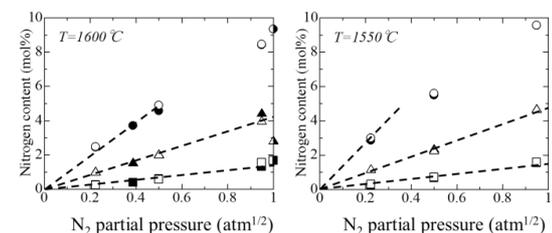


図1: Cr-Ni合金中N濃度とN<sub>2</sub>分圧の関係性

はそれぞれ Cr-30, 45, 60mol%Ni 合金合金中 N の活量の基準を  $N_2$  1atm とした場合の N の活量係数  $\gamma_N$  の合金組成依存性を図 2 に示す。図中には Cr-Ni-N 系溶体に対して準正則溶体モデル及び擬化学モデル[K. T. Jacob et al, Acta Metall., 20 (1972) 221.]を適用した際の  $\gamma_N$  の推算結果を、同図中破線と一点鎖線にて示す。正則溶体モデルでは実測値を再現できないのに対して、擬化学モデルはよく再現しており、合金中 N の熱力学的挙動については擬化学モデルの適用が妥当であると考えられる。

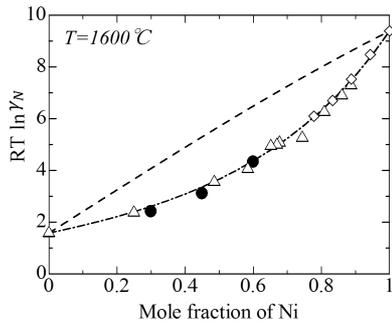


図 2 : Cr-Ni 中 N の活量の合金組成依存性  
本研究 J.C.Humbert et al. [Trans. TMS- AIME 218 (1960) 1076.] R.F. Abdulrahman et al. [Metall. Trans. B, Vol.32B, (2001) 1103.]

図 3 に Cr-Ni 合金の AlN 溶解度積の測定結果を示す。1600 における Cr-Ni 合金の AlN 溶解度積は  $X_{Al} \cdot X_N = 6.5 \sim 11(\text{mol}\%)^2$  であった。AlN の溶液成長で最高速成長が報告された Cu 溶媒中の AlN 溶解度積は熱力学的推算により  $4.0 \times 10^{-2}(\text{mol}\%)^2(1700)$  と予想され、Cr-Ni 合金中の AlN 溶解度が著しく大きいことがわかった。また図中の曲線は、Cr-Ni-Al-N 系溶液に擬化学モデルを適用して合金中 N の活量係数を、Cr-Ni-Al 溶液に準正則溶体モデルを適用して Al の活量を推算して求めた溶解度積である。実測値を比較的良好に再現したことから、熱力学推算により AlN 溶解度を幅広く予想可能であることが分かった。

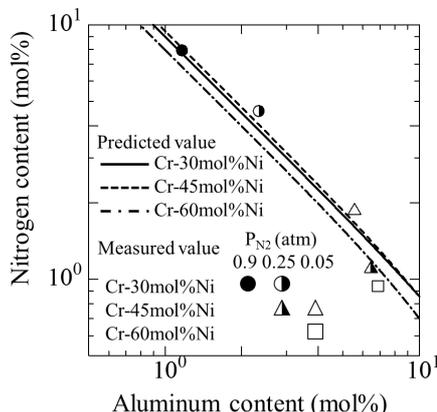


図 3 : Cr-Ni 合金中 AlN 溶解度(1600 )

(2) 1550 ~ 1600 における単結晶 AlN の溶液成長速度の評価

図 4 に AlN コート c 面サファイア基板上の成長層の断面の一例を示す。ラマン分光測定により、同成長層は AlN であると特定された。また一部の試料については EBSP 測定に供し、C 面サファイア基板および AlN コート c 面サファイア基板を種結晶に用いた場合には、C 軸配向 AlN 結晶が成長し、a 面および m 面サファイア基板を用いた場合には、配向性が悪く、また多結晶成長する傾向にあった。

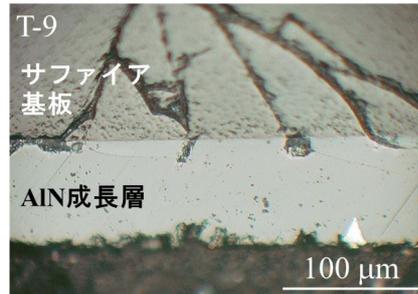


図 4 : AlN 成長層断面図  
(Cr-30mol%Ni 合金 1600 P<sub>N2</sub>=0.4atm)

AlN コート c 面サファイア結晶を種結晶に用いて種々の窒素分圧で 1 時間の成長により得られた成長速度を図 5 に示す。本実験では  $P_{N_2} = 0.4\text{atm}$  の条件で最も高い成長速度が得られた。(2)項の AlN の溶解度積の測定及び推算により、溶媒中の Al/N モル比はおよそ 0.3 と見積もられ、N 過剰の条件下での成長が好適であることが示唆された。また c 面、a 面、m 面サファイア基板上での成長は AlN コート基板上での成長よりいずれの条件においても成長速度が小さい結果であった。

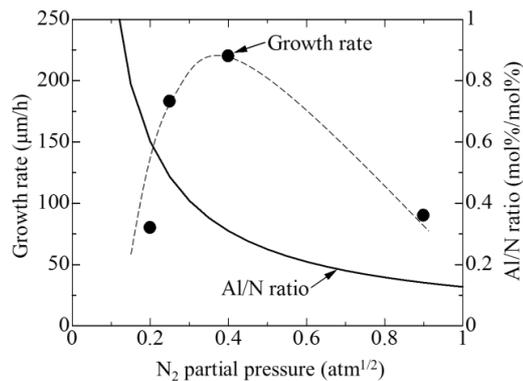


図 5 : Cr-30mol%Ni 合金を用いた AlN コートサファイア上への AlN の成長速度の窒素分圧依存性(1600 )

本研究での成長速度は最大で  $220 \mu\text{m/h}$  であり、従来研究に比べ 10 ~ 20 倍の大きい成長速度が得られた。よって、Cr-Ni 合金が高速溶液成長用の溶媒として好適であることを明らかにした。

(3) AlN 結晶の溶液成長界面のリアルタイム観察技術の確立と、それを用いた転位の挙動の解明

成長界面を観察するうえで、水銀キセノンランプ光源による低波長光を用いることと、対物レンズ下にバンドパスフィルターを配置することで、数 10nm 高の結晶成長ステップが 1600 までとらえることができるようになった。

(2)項の調査において、AlN コートのないサファイア結晶を用いた場合に AlN コートサファイア基板より低成長速度となったことを受け、c 面サファイア基板上での AlN の成長挙動を観察した。その結果、AlN の成長開始は目的温度に到達後停滞時間を経た後に数 10 μm 大の島状 AlN の成長が開始することが分かった。サファイア基板では AlN の異種核生成が遅延することで、見かけ上 AlN の成長速度が小さくなると考えられる。

当初本研究では、結晶成長に伴う結晶中転位の挙動の評価も研究対象に掲げていたが、観察結晶に冷却過程で入る亀裂の抑制が困難であり、転位の評価には至らなかった。今後継続して取り組む予定である。

## 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 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

1. Hiroki Yoshitome, Sakiko Kawanishi, Hideaki Sasaki, Takeshi Yoshikawa and Masafumi Maeda, "Solution growth of AlN using Cr-Ni solvent", The 10th European Conference on Silicon Carbide & Related Materials, Grenoble, France, 2014 年 9 月 25 日.

2. 黒坂真一郎, 鳴海大翔, 川西咲子, 佐々木秀顕, 吉川 健, 前田正史, "Cr-Ni 溶媒を用いた AlN の溶液成長におけるサファイア種結晶の結晶面の影響", 応用物理学会, 東京工業大学, 2016 年 3 月 21 日.

3. 川西咲子, 吉留裕貴, 佐々木秀顕, 吉川 健, 前田正史, "Cr-Ni 溶媒を用いた AlN の低温高速溶液成長の基礎検討(その 1) Cr-Ni 合金中 N および AlN 溶解度の測定", 日本金属学会, 東京理科大学, 2016 年 3 月 25 日.

4. 黒坂真一郎, 川西咲子, 吉留裕貴, 佐々木秀顕, 吉川 健, 前田正史, "Cr-Ni 溶媒を用いた AlN の低温高速溶液成長の基礎検討(その 2) 窒素分圧制御下における AlN 単結晶成長", 日本金属学会, 東京理科大学, 2016 年 3 月 25 日.

〔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 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

吉川 健 (Takeshi Yoshikawa)  
東京大学・生産技術研究所・准教授  
研究者番号: 90435933

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし