

平成 30 年 5 月 27 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03555

研究課題名(和文)バルク窒化アルミニウム結晶の点欠陥形成メカニズム解明によるn形導電性結晶の創出

研究課題名(英文) Realization of n-type AlN by clarifying the mechanism of point defect formation in bulk AlN crystal

研究代表者

熊谷 義直 (Kumagai, Yoshinao)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・卓越教授

研究者番号：20313306

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：物理気相輸送法で作製した低転位密度の窒化アルミニウム(AlN)単結晶基板上にハイドライド気相成長(HVPE)法でAlN厚膜を高速成長することでn形導電性を有するAlN基板を創出することを検討した。AlN表面に意図せず蓄積する高濃度シリコン(Si)不純物の蓄積メカニズムを解明し、その抑制により意図的なSiドーピングの影響を検討可能とした。四塩化珪素をドーピングガスに用いることで、Si不純物濃度の制御を達成した。SiドーピングAlNバルク結晶の電気的特性評価からn形導電性の発現を確認した。また、n形AlN基板を用いて作製した世界初の縦型ショットキーバリアダイオードの動作を確認した。

研究成果の概要(英文)：Realization of AlN substrates with n-type conductivity was investigated by high-speed growth of thick AlN layers using hydride vapor phase epitaxy (HVPE) on low-dislocation-density bulk AlN substrates prepared by physical vapor transport. Mechanism of unintentionally accumulated high concentration of Si impurity on the HVPE-AlN surface was clarified, which made it possible to eliminate the Si accumulation and investigate intentional Si doping for AlN. Control of Si concentration in AlN could be achieved by using silicon tetrachloride as a doping gas. Bulk AlN substrates with n-type conductivity were successfully prepared by the intentional Si doping. World first vertical Schottky barrier diodes fabricated using the n-type AlN substrates showed high rectification and high reverse breakdown voltage.

研究分野：結晶成長

キーワード：窒化アルミニウム 点欠陥 n形導電性 不純物 ドーピング HVPE法 ショットキーバリアダイオード

1. 研究開始当初の背景

(1)高出力な縦型構造の深紫外線発光ダイオードや省エネルギー用途の縦型構造パワーデバイスを開発が注目を集めており、ワイドバンドギャップ半導体結晶である窒化アルミニウム(AIN)に導電性を付与した単結晶基板の開発が求められていた。

(2)AIN 粉末結晶を高温で昇華させる物理気相輸送(PVT)法で作製した AIN 単結晶基板は低転位密度 ($<10^4 \text{ cm}^{-2}$) である反面、炭素不純物汚染による深紫外光透過性の消失が問題となっていた。研究代表者のグループでは、独自に開発したハイドライド気相成長(HVPE)法で AIN 結晶を数 $10 \mu\text{m}$ 毎時の高速で成長する技術を開発しており、AIN の HVPE 成長の種結晶に PVT 法で作製した AIN 単結晶基板を用いることで世界初となる深紫外光透過性と低転位密度を併せ持つ AIN 基板を実現した(科研費基盤研究(B)24360006)。本基板の使用により殺菌およびウイルス不活性化用途の 265 nm 帯の深紫外線発光ダイオードの高出力化・長寿命化が大きく進展した。しかしながら、HVPE 法で作製した AIN 基板は高純度であり、比抵抗が $10^9 \cdot \text{cm}$ 以上と絶縁体であった。そのため本基板上に作製される発光ダイオードは横型構造となり、素子の上面側にアノードとカソード電極が配置された複雑な構造となり、発光ダイオードの一層の高出力化の達成で問題となった。

2. 研究の目的

(1)HVPE 法で作製した AIN 基板表面には高濃度の Al 原子空孔が含まれており、ドナー不純物を意図的にドーピングした結晶を成長しても伝導性を付与することができないと考えられた。そこで高温プロセスで AIN 表面の汚染・点欠陥形成が受ける影響を詳細に調査し、その抑制により意図的なドーピングによる導電性発現を検討可能にすることを第一の目的とした。

(2)次に、ドナーとしてシリコン(Si)不純物を意図的にドーピングした AIN 結晶を HVPE 成長し、自立基板を作製した後に電気的特性を評価して n 形導電性の発現を確認すると同時に、他の電気的特性も評価することとした。また、導電型基板を用いたデバイスとして縦構造のショットキーバリアダイオード作製を試み、その動作を実証することを目的とした。本ケースでは種結晶の近傍に配置した石英の還元分解による Si ドーピング法を用いることとした。

(3)最後に、HVPE 法と相性の良いドーピングガスとして四塩化珪素(SiCl_4)の供給ラインを HVPE 炉に付加し、 SiCl_4 の供給分圧で AIN 結晶中の Si ドーピング濃度を制御できることを実証すると共に、Si の取り込みメカニズム解明を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1)PVT 法で作製した AIN(0001)単結晶基板の Al 極性面上に HVPE 法で AIN 厚膜のホモエピタキシャル成長を試み、成長後に PVT-AIN 基板の除去、HVPE 成長 AIN 厚膜の表裏面を研磨することで HVPE-AIN 基板を作製した。AIN の成長は三塩化アルミニウム(AlCl_3)とアンモニア(NH_3)を気相原料とし、水素と窒素の混合ガスをキャリアガスに用いて原料を搬送した。成長温度は 1450 で、成長速度 $25 \mu\text{m/h}$ で AIN を成長した。

(2)AIN の HVPE 成長の際、PVT-AIN 基板を設置するサセプターの周囲に石英ブロックを配置した。石英は 1450 の高温では水素キャリアガスにより還元され、 SiO ガスを発生させる。そのため AIN 成長層に Si が不純物としてドーピングされるものと推定される。本手法では AIN 中の Si 濃度が石英ブロックの配置数で決まるため濃度の制御性は悪いが、Si ドーピングした AIN の電気物性を簡便に検討可能となる。また、本手法で作製した Si ドープ AIN 基板の Al 極性面側にオーミック電極、N 極性面側にショットキー電極を形成し、縦構造のショットキーバリアダイオードを試作してその動作特性を解析した。

(3) SiCl_4 ガス供給ラインを用いて Si ドープした AIN を HVPE 成長した。Si の供給量は AlCl_3 供給分圧固定の下で $R_{\text{Si}} = \text{SiCl}_4$ 供給分圧 / (AlCl_3 供給分圧 + SiCl_4 供給分圧) をパラメータとして制御を試みた。

4. 研究成果

(1)意図的なドーピングを行わないアンドープ AIN 層から AIN 自立基板を作製する過程で AIN 基板表面状態を各種分析法で検討した。

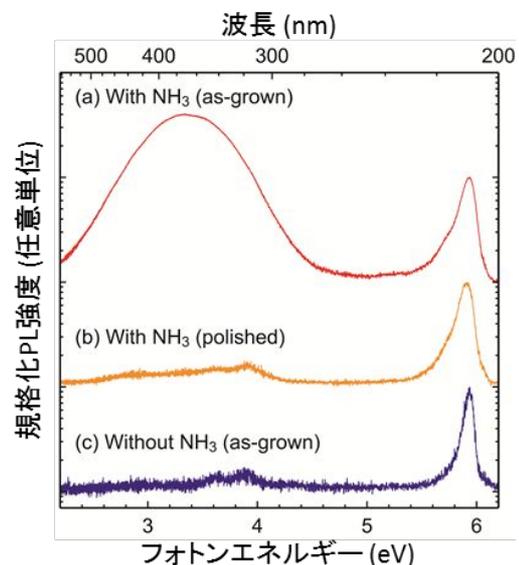


図1 1450 で HVPE 成長したアンドープ AIN 表面の PL スペクトル: (a) NH_3 中での冷却直後、(b) NH_3 中で冷却後に表面研磨、(c) NH_3 供給無で冷却した直後

図1はAlN表面の規格化フォトルミネッセンス(PL)スペクトルである。(a)は1450で成長後、AlN表面の分解を抑えるためにNH₃中で冷却(通常のプロセス)、(b)は(a)の表面を研磨したもの、(c)はAlN成長後にNH₃供給を停止して、H₂で表面をエッチングしながら冷却した場合である。5.96 eVにバンド端発光に起因するピークが共通して見られるが、(a)では3.3 eVにアルミニウム原子空孔(V_{Al})とアルミニウムサイト置換Si(Si_{Al})準位間遷移に起因するブロードなピークが観測される。本ピークは表面を研磨した後(b)や、表面をエッチングしながら冷却(c)した場合には観測されず、Si不純物汚染はAlN成長後の冷却過程で石英炉壁のH₂還元によるSiの表面拡散で生じていることが解明された。

(2)PVT-AlN基板の周囲に石英ブロックを配置して意図的にSi不純物をドーピングしたAlN自立基板を作製した。前述の結果を受け、AlN成長後はNH₃の供給を停止し、表面をH₂でエッチングしながら冷却し、意図しないSiの表面拡散を排除した。Siドーブ層の二次イオン質量分析(SIMS)から、AlN中のSi、O、C不純物濃度はそれぞれ 3×10^{17} 、 $<1 \times 10^{17}$ 、 $<7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ とSiのみが意図的にドーピングされていることが確認された。また、エッチピット法を用いた転位密度計測によりSiドーブAlN基板の転位密度はPVT-AlN基板と同等の $<10^4 \text{ cm}^{-2}$ であり、ピット部の断面透過電子線回折観察からHVPE層中の転位は基板から伝播していることを確認した。図2は本AlN基板のAl極性面側にTi/Al/Ti/Auオーミック電極を形成後にホール測定で求めたn形キャリア濃度およびキャリア移動度の測定温度依存性である。電荷中性式フィッティング(実線)によりドナー不純物濃度 N_D 、アクセプタ不純物濃度 N_A 、Siの活性化エネルギー E_D がそれぞれ $2.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、245 meVと求まった。ドナー不純物濃度はSIMSで求めたSi不純物濃度にほぼ等しくなっていることが確認された。一方、室温においてはキャリア濃度 $2.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $115 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、低いキャリア濃度は高いア

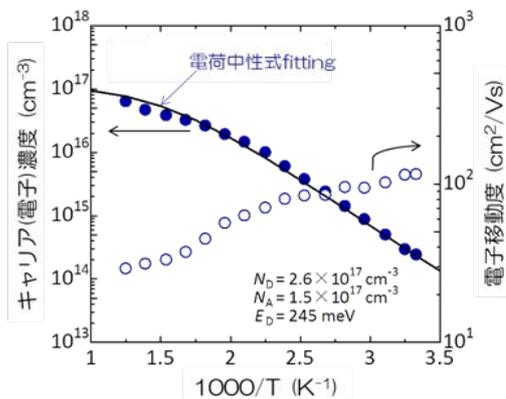


図2 HVPE成長したSiドーブAlN厚膜から作製したAlN基板のホール測定結果の測定温度依存性

クセプタ性点欠陥($N_A = 1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)が原因と分かった。現状、高い成長温度と低いV/III供給比でAlNを成長しているため、フェルミレベル効果でSiドーピングに伴ってアクセプタ性点欠陥(V_{Al})が導入されていると考えられる。次にこのn形AlN基板を用いて図3に示す縦型ショットキーバリアダイオードを作製した。オーミック電極はTi/Al/Ti/Au、ショットキー電極はNi/Auを用いた。図4は作製した縦型ショットキーバリアダイオードの電流電圧特性である。順方向のターンオン電圧が2.2 Vの高い整流比が確認された。研究代表者らが知る限り、本結果は世界で初のn形バルクAlN基板を用いた縦型デバイスの動作確認である。逆方向電流が 10^{-3} A/cm^2 を超える点で定義した逆方向耐圧は表面パッシベーション等の無い単純なデバイス構造にも関わらず550~770 Vに達し、ワイドバンドギャップ半導体としてのAlNのポテンシャルが示された。一方、順方向の理想化係数は7を超えており、オン抵抗も $2 \times 10^3 \cdot \text{cm}^2$ と大きな状態である。現在までのところ、ショットキー電極を形成するN極性面の化学機械研磨技術が確立しておらず、加工によるダメージが残っていることが原因となっていると考えられる。

(3)SiのみをドーピングしたAlNがn形導電性を有することが分かったので、AlN結晶中のSi濃度を精密に制御する手法の確立を

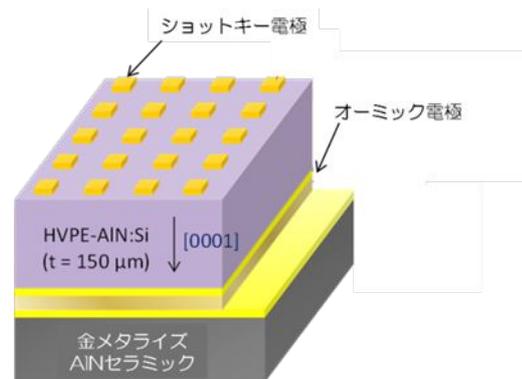


図3 HVPE法で作製したn形AlN基板を用いて試作した縦型ショットキーバリアダイオードの構造模式図

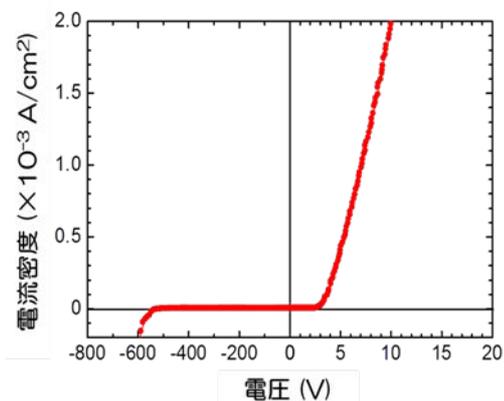


図4 Siドーブn形AlN基板を用いた縦型ショットキーバリアダイオードの電流電圧特性

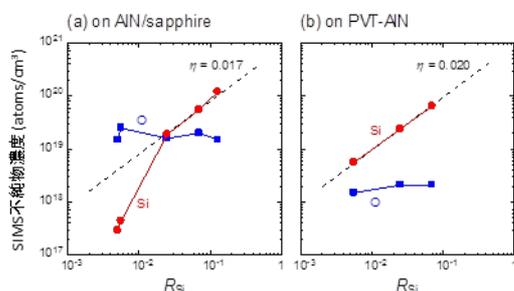


図5 異なる R_{Si} 値でHVPE成長したSiドーピングAIN中のSiおよび0濃度：(a) AlN/sapphire テンプレート上、(b) PVT-AlN 基板上

討した。1450 °C で AlN 成長中に $SiCl_4$ を様々な R_{Si} 値で供給し、Si ドーピング AlN 層を成長した。 $SiCl_4$ は N_2 をキャリアガスとして炉に導入した。基板として PVT-AlN 基板以外に有機金属気相エピタキシー (MOVPE) 法でサファイア (0001) 基板上にヘテロエピタキシャル成長した AlN (厚み 2 μm) テンプレートを用いた。図5に異なる R_{Si} 値でHVPE成長したAIN中のSiおよび0濃度をSIMSで評価した結果を示す。PVT-AlN基板上では、 R_{Si} を変えてAIN成長を行うと、Si濃度のみが線形に変化し、Si濃度の制御が可能になったことが分かった。 R_{Si} と固相中のSi濃度の関係から、Siの取込率が約2.0%と見積もられた。一方、AlN/sapphireテンプレート上で同様の成長実験を行った場合には、 R_{Si} によらず一定の0不純物(濃度 $2 \times 10^{19} cm^{-3}$)が観測され、Si濃度がそれ以上の領域ではPVT-AlN基板上と同様に約1.7%の取り込み率でSiが取り込まれ、Si濃度が0濃度を下回る領域ではSiの取込率が大きく減少することが分かった。AlN/sapphireテンプレートを用いた時に観測される高濃度の0取り込みは、サファイア基板が水素で還元されたことによるものと考えられる。この時、 $SiCl_4$ がサファイアの還元で放出される H_2O と反応することで SiO ガスが形成されるためSiの取り込み率が下がるメカニズムが考えられる。

(4)以上の一連の研究により、HVPE成長したAIN基板の成長層表面の汚染を回避可能とするプロセスが確立し、意図的にSiをドーピングすることで絶縁体であったHVPE-AlN基板に結晶性を損なうことなくn形導電性を付与できるようになった。本基板を用い、世界で初めてとなる縦型ショットキーバリアダイオードの試作と動作を確認した。また、 $SiCl_4$ ガスをドーピングガスとしてAIN結晶中のSi濃度を制御可能なことも実証した。一連の結果は研究分担者および研究協力者と緊密に連携して解析し、AINの国際研究ネットワークを構築できた。また、一連の結果は学術面および産業面から世界中で大変注目され、国際会議発表7件(うち2件招待講演)となった。また、学会賞を一件受けると共に、プレスリリースにより新聞に成果が掲載された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

- S. Tojo, R. Yamamoto, R. Tanaka, Q. T. Thieu, R. Togashi, T. Nagashima, T. Kinoshita, R. Dalmau, R. Schlessner, H. Murakami, R. Collazo, A. Koukitu, B. Monemar, Z. Sitar, Y. Kumagai, Influence of high-temperature processing on the surface properties of bulk AlN substrates, *J. Cryst. Growth*, 査読有, Vol. 446, 2016, pp. 33-38
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.04.030
- T. Kinoshita, T. Nagashima, T. Obata, S. Takashima, R. Yamamoto, R. Togashi, Y. Kumagai, R. Schlessner, R. Collazo, A. Koukitu, Z. Sitar, Fabrication of vertical Schottky barrier diodes on n-type freestanding AlN substrates grown by hydride vapor phase epitaxy, *Appl. Phys. Express*, 査読有, Vol. 8, 2015, pp. 061003 1-3
DOI: 10.7567/APEX.8.061003

〔学会発表〕(計16件)

- M. Higuchi, T. Mitsui, T. Nagashima, R. Yamamoto, K. Konishi, G. Pozina, R. Dalmau, R. Schlessner, R. Collazo, B. Monemar, Z. Sitar, Y. Kumagai, Defect selective etching of MOVPE grown AlN and HVPE grown bulk AlN substrates in a molten KOH/NaOH eutectic, International Workshop on UV Materials and Devices 2017, 2017年
Y. Kumagai, Preparation of bulk AlN substrates by hydride vapor phase epitaxy, International Workshop on UV Materials and Devices 2017, 2017年
- T. Mitsui, M. Higuchi, T. Nagashima, T. Kinoshita, R. Yamamoto, G. Pozina, R. Dalmau, R. Schlessner, R. Collazo, B. Monemar, Z. Sitar, Y. Kumagai, Characterization of threading dislocations in HVPE-grown AlN substrates by wet chemical etching, 11th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices, 2017年
- K. Konishi, R. Yamamoto, R. Togashi, T. Nagashima, R. Dalmau, R. Schlessner, H. Murakami, R. Collazo, B. Monemar, Z. Sitar, Y. Kumagai, Influence of ambient oxygen on Si incorporation during hydride vapor phase epitaxy of AlN at high temperature, 11th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices, 2017年
Y. Kumagai, R. Togashi, T. Nagashima, T. Kinoshita, R. Yamamoto, R. Dalmau, R. Schlessner, H. Murakami, R. Collazo, A.

Koukitu, B. Monemar, Z. Sitar, Development of bulk AlN substrates for deep-UV optoelectronic devices by HVPE method, 11th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices, 2017 年

小西敬太, 山本玲緒, 富樫理恵, 永島徹, 木下亨, R. Dalmau, R. Schlessner, 村上尚, R. Collazo, B. Monemar, Z. Sitar, 熊谷義直, 高温 AlN-HVPE における系内酸素が Si ドープ量に与える影響, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年

樋口真里, 三井太朗, 永島徹, 山本玲緒, 小西敬太, G. Pozina, R. Dalmau, R. Schlessner, R. Collazo, B. Monemar, Z. Sitar, 熊谷義直, エッチピットを用いた HVPE-AlN 基板の貫通転位評価, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年

小西敬太, 山本玲緒, 富樫理恵, 永島徹, 木下亨, R. Dalmau, R. Schlessner, 村上尚, R. Collazo, B. Monemar, Z. Sitar, 熊谷義直, 高品質窒化アルミニウムのハイドライド気相成長における Si ドープ量制御, 日本結晶成長学会ナノ構造・エピタキシャル成長分科会第 9 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会, 2017 年

樋口真里, 三井太朗, 永島徹, 木下亨, 山本玲緒, 小西敬太, B. Monemar, 熊谷義直, エッチピットを用いた MOVPE AlN テンプレートの貫通転位評価, 日本結晶成長学会ナノ構造・エピタキシャル成長分科会第 9 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会, 2017 年

T. Mitsui, M. Higuchi, T. Nagashima, T. Kinoshita, R. Yamamoto, B. Monemar, Y. Kumagai, Wet chemical etching of MOVPE-AlN templates for evaluation of threading dislocations, International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications ' 17, 2017 年

佐藤圭介, 寺尾真人, 三井太朗, 山本玲緒, 富樫理恵, 永島徹, 木下亨, B. Moody, 村上尚, R. Collazo, 瀧澤明伯, B. Monemar, Z. Sitar, 熊谷義直, HVPE 法 AlN 単結晶基板表面の Si 蓄積の原因調査および制御の検討, 応用物理学会結晶工学分科会第 5 回結晶工学未来塾, 2016 年

熊谷義直, 富樫理恵, 山本玲緒, 永島徹, 木下亨, 村上尚, Monemar B., 瀧澤明伯, HVPE 法による n 形 AlN バルク基板作製の検討, 応用物理学会結晶工学分科会第 145 回研究会, 2016 年

R. Yamamoto, T. Kinoshita, T. Nagashima, T. Obata, S. Takashima, R. Togashi, Y. Kumagai, R. Schlessner, R. Collazo, A. Koukitu, Z. Sitar, Fabrication of vertical Schottky barrier diodes on n-type freestanding AlN substrates grown by hydride vapor phase epitaxy,

The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides, 2015 年

寺尾真人, 山本玲緒, 木下亨, 永島徹, 小幡俊之, 高島信也, 富樫理恵, 村上尚, R. Schlessner, R. Collazo, 瀧澤明伯, B. Monemar, Z. Sitar, 熊谷義直, Si ドープ n 形 HVPE-AlN バルク基板の作製と縦型ショットキーバリアダイオード作製への適用, 応用物理学会結晶工学分科会第 4 回結晶工学未来塾, 2015 年

寺尾真人, 山本玲緒, 木下亨, 永島徹, 小幡俊之, 高島信也, 富樫理恵, 村上尚, R. Schlessner, R. Collazo, 瀧澤明伯, B. Monemar, Z. Sitar, 熊谷義直, HVPE 法による Si ドープ n 形 AlN 基板作製と縦型ショットキーバリアダイオード試作への適用, 第 45 回結晶成長国内会議, 2015 年

山本玲緒, 木下亨, 永島徹, 小幡俊之, 高島信也, 富樫理恵, 熊谷義直, R. Schlessner, R. Collazo, 瀧澤明伯, Z. Sitar, HVPE 法による n 型 AlN 基板作製と縦型ショットキーダイオードへの適用, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年

〔その他〕

日本結晶成長学会ナノ構造・エピタキシャル成長分科会発表奨励賞(学会発表), 2017 年 7 月 15 日

「導電性窒化アルミ開発」, 化学工業日報, 2015 年 7 月 2 日, 1 面トップ記事

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊谷 義直 (KUMAGAI, Yoshinao)
東京農工大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 20313306

(2) 研究分担者

村上 尚 (MURAKAMI, Hisashi)
東京農工大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 90401455

富樫 理恵 (TOGASHI, Rie)
東京農工大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 50444112

(3) 研究協力者

Zlatko Sitar (SITAR, Zlatko)

木下 亨 (KINOSHITA, Toru)

Filip Tuomisto (TUOMISTO, Filip)