

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 6 月 11 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560014

研究課題名（和文）アンモニア触媒分解式ハイドライド気相成長法を用いた窒化アルミニウムの高速成長

研究課題名（英文） High growth-rate hydride-vapor-phase of aluminum nitride

研究代表者

三宅 秀人（Hideto Miyake）

三重大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70209881

研究成果の概要（和文）：

高性能 AlGa_N 系深紫外発光デバイスの基板として AlN が有用である。AlN 及び AlGa_N の選択成長では、SiO₂ 等をマスクに用いることができないため、基板に溝加工を行って横方向成長を制御する成長法が有望である。本研究では、三角ストライプ状にシード部の加工を行った AlN/サファイア基板上へ HVPE 法により厚膜成長を行い、ファセット制御により貫通転位の伝搬を制御して、その密度を約 1 桁低減した。また、エッチピット法を用いて AlN エピタキシャル膜中の貫通転位密度の評価を行った。KOH と NaOH の混合融液によりウェットエッチングを行った結果、エッチピットの大きさにより転位種類を判別できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

AlN is an attractive substrate for short-wavelength optoelectronics devices based on AlGa_N. For growth of AlN and AlGa_N, lateral overgrowth using a patterned substrate is useful for control of dislocation penetration, because selective-area growth with masks, such as SiO₂, cannot be applied. In this study, thick AlN films were grown by HVPE on AlN/sapphire stripe patterned seeds with triangular shape in cross section, and the TDs density on the surface of HVPE-grown films was reduced one order of magnitude from a AlN film without pattern seeds. We also have investigated threading dislocations (TDs) in epitaxial AlN films by etch-pit method. Epitaxial AlN films were etched by mixed acid solution (KOH+NaOH). The etch-pits were classified into TD groups by those sizes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物医学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：窒化物半導体、窒化アルミニウム、AlN、ハイドライド気相成長法、HVPE、選択横方向成長、加工基板、エッチピット

1. 研究開始当初の背景

窒化物半導体のうち、AlN と GaN との混晶 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (以下、本報告では AlGaN と略す) は、混晶比 x を変化させることにより直接遷移型のバンドギャップエネルギーを 3.4eV から 6.2eV まで変えることが可能である。申請者らは、殺菌やバイオ光化学分野などで新たに応用が期待されている波長 300nm 以下の深紫外領域をターゲットとした発光・受光素子への応用を目指して、AlN モル分率 x が 0.5 以上で、貫通転位密度が $1 \times 10^8\text{cm}^{-2}$ 以下の AlGaN 成長技術の開発を行ってきた。

高 Al モル分率の AlGaN のエピタキシャル成長では、これまでサファイア上に成長を行った AlN 下地結晶を基板として用いてきたが、貫通転位密度が高く、また厚膜の成長を行うとクラックを生じる問題がある。さらに、熱伝導の面からも AlN バルク基板結晶が強く求められている。

2. 研究の目的

本研究では、ハイドライド気相エピタキシャル成長(HVPE)法により AlN 厚膜成長を実現することを目的に以下の研究を行う。この研究を通して、①格子定数・熱膨張係数が大きく異なる系でのヘテロエピタキシャル成長における歪みコントロールを行い、②AlN 成長に適した新しい HVPE を提案し、これにより高速成長を実現する。

3. 研究の方法

基板には、6H-SiC 及び MOVPE 法によりサファイア上に成長を行った $1\text{-}4\mu\text{m}$ 厚さのエピタキシャル成長 AlN を用いた。凹凸加工は基板にプラズマ CVD 法を用いて SiO_2 を堆積させ、フォトリソグラフィ技術によってのストライプパターンを $\langle 1\text{-}100 \rangle$ AlN 方向と平行に作製し、さらにその SiO_2 マスクに、誘導結合プラズマエッチング装置(ICP)を用いてストライプ AlN/サファイア基板上で作製した。この溝加工基板上に HVPE 法により AlN 厚膜を成長させた。成長条件は圧力 5 kPa のもと、成長温度 $1450\text{-}1500^\circ\text{C}$ である。

エッチピットによる貫通転位の評価では、成長後の試料について、 $350\text{-}400^\circ\text{C}$ に加熱した KOH と NaOH の混合融液に 60 秒間浸し、エッチングを行った。各試料の評価は光学顕微鏡、レーザ顕微鏡、原子間力顕微鏡 (AFM)、電子顕微鏡 (SEM)、カソードルミネセンス (CL)、透過電子顕微鏡 (TEM) 等による観察、X 線ロックアップカーブ (XRC) 測定を行った。

4. 研究成果

4.1 SiC を基板に用いた減圧 HVPE 法による AlN 成長

4.1.1 バッファ層の検討

6H-SiC 上の AlN 成長の最適化を行うため、まずバッファ層の検討を行った。バッファ層膜厚 0nm , 20nm , 40nm とし全体の膜厚は $600\text{-}800\text{nm}$ として比較を行った。

バッファ層を有する物でいずれもクラックが発生しそれに沿った剥離が全面で見られた。HVPE 法による 6H-SiC 上への AlN 成長の場合表面状態においても結晶性の観点からもバッファ層を積むことなく良好な AlN が得られることが分かった。

4.1.2 6H-SiC 上への厚膜成長

6H-SiC 上に直接 AlN を約 $15\mu\text{m}$ 成長した。顕微鏡像よりほぼ全面にクラックが入り、SEM 像から AlN と SiC の界面で剥離が起こっていることが分かる。AlN を厚膜化することでこのように大きなクラックが入った原因としては熱膨張係数の大小関係に起因すると考えられる。Sapphire 上に AlN を成長した場合を考えると表 1 より Sapphire の熱膨張係数は AlN のそれよりも大きいため、降温時に AlN には圧縮応力がかかるため降温時のクラックの発生は少ないと考えられる。しかし SiC の熱膨張係数は AlN のそれより小さいため、降温時 AlN には引っ張り応力が加わる。そのためこのように界面からの大きなクラックが発生し剥離につながったものと考えられる。

4.1.3 溝加工 SiC 基板上への厚膜成長

実験 3.2 より厚膜化には基板からの応力を緩和する必要があることが分かった。選択横方向成長(ELO)技術は、Sapphire 上で低転位密度、クラックフリーの AlN 成長に成功している。また、溝加工基板上に成長することで基板から受ける応力を緩和できると考えられる。そこで、図 1 に示すように溝幅 $3.5\mu\text{m}$, テラス幅 $4.5\mu\text{m}$, 溝深さ $2.3\mu\text{m}$ を誘導結合プラズマエッチング装置(ICP)を用いて作製した。加工基板は $\langle 1\text{-}100 \rangle$, $\langle 11\text{-}20 \rangle$ に沿ってパターンニングした 2 種類の基板を準備した。

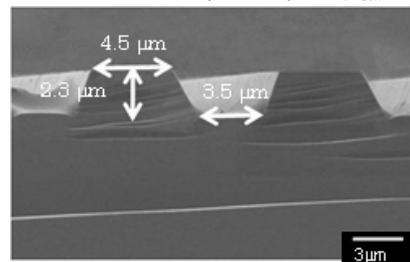
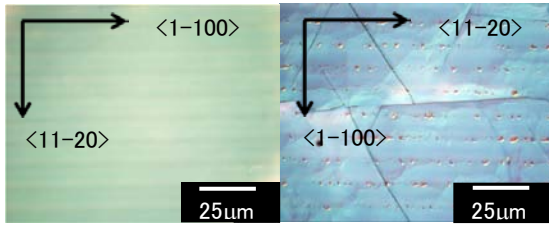


図 1 溝加工を施した 6H-SiC の SEM 像

図 2 に方位の違う基板上に成長した顕微鏡像を示す。図 2(a)の $\langle 1\text{-}100 \rangle$ に沿って加工を施した基板上では AlN は平坦な膜を形成していた。しかし、(b)の $\langle 11\text{-}20 \rangle$ に沿って加工を施した基板では溝側面で合体していない部分が見られ、全面でクラックが発生していた。



(a)溝方向$\langle 1-100 \rangle$ (b)溝方向$\langle 11-20 \rangle$

図2 溝加工 6H-SiC 基板上に成長した AlN の顕微鏡像

図3に図2の断面 SEM 像を示す。いずれの基板もボイドを形成して成長しており、得られたボイドにより基板からの応力は緩和されている。また、図3(a)の溝方向$\langle 1-100 \rangle$基板上では AlN の合体が起こりやすく、クラックの発生しやすい方向に垂直にストライプ加工が施されているため、クラックの少ない平坦な膜が得られたと考えられる。一方、図3(b)の溝方向$\langle 11-20 \rangle$基板上では合体しにくい方位であるためボイドの終端位置は高く完全には合体していなかった。また、ストライプ方向に沿ってクラックが生じやすいためその方向に沿ってクラックが入り剥離したものと考えられる。

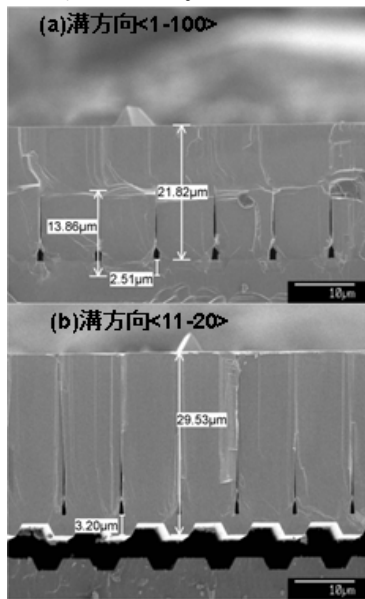


図3 溝加工 6H-SiC 基板上に成長した AlN の断面 SEM 像

溝方向$\langle 11-20 \rangle$よりも溝方向$\langle 1-100 \rangle$の方が結晶性は良好であった。さらに、溝方向$\langle 1-100 \rangle$では合体後結晶性が改善される傾向にあることが分かった。溝方向$\langle 1-100 \rangle$基板上に成長した AlN の原子間力顕微鏡(AFM)像から、原子的にも平坦な膜が得られたということが分かる。また表面平坦性を示す RMS 値は 0.16nm であった。

基板は溝方向$\langle 1-100 \rangle$に加工した 6H-SiC 上の AlN を測定した。Sapphire 上に成長した

AlN はいずれも圧縮応力を受けており、6H-SiC 上に成長したものは引っ張り応力を受けていることが分かった。受けている応力は 6H-SiC 上の方が Sapphire 上のものよりも小さかった。6H-SiC は AlN 成長に適した基板であるといえる。

4.2 エッチピット法による貫通転位の評価

サファイア上に MOVPE 法により成長させた AlN を KOH と NaOH の混合融液を用いてエッチングを行い、形状と密度から貫通転位の種類と密度の評価を行った。なお、この試料の XRC による FWHM は(0002)回折は 154 arcsec, (10-10)回折は 504 arcsec である。図4にエッチング後の表面像を示す。図4よりピットの径が 3-5 μm(N)の他に、AlN の表面には 3 種類(M,S,E)の大きさの異なるピットが形成された。図5の TEM 観察より転位の種類を判別することができ、最も小さなピットである E が a 型転位(edge dislocation)である。続いて M は a+c 型の混合転位(mix dislocation), S は M より若干大きい、同程度の大きさのものもあり、差異は不明である。N は数個の転位が束になったものであった。a 型転位密度は $1.9 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, a+c 型転位密度は $2.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であった。

なお、昇華法により作製された AlN 自立基板についても同様のエッチピット法による転位密度の評価を行った。試料の XRC はいくつかのドメインを持つことが示唆されるような多重ピークであった。FWHM は(0002)回折で 202 arcsec, (10-10)回折では 179 arcsec である。測定された a 型転位密度は $6.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, a+c 型転位密度は $1.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であった。

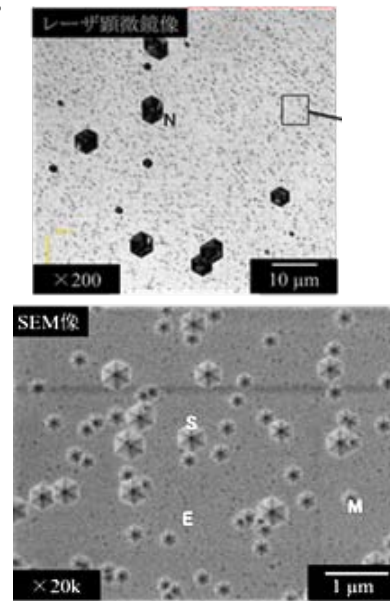


図4 エッチング後の AlN/サファイアの表面像。

(上)レーザ顕微鏡像, (下)SEM 像。

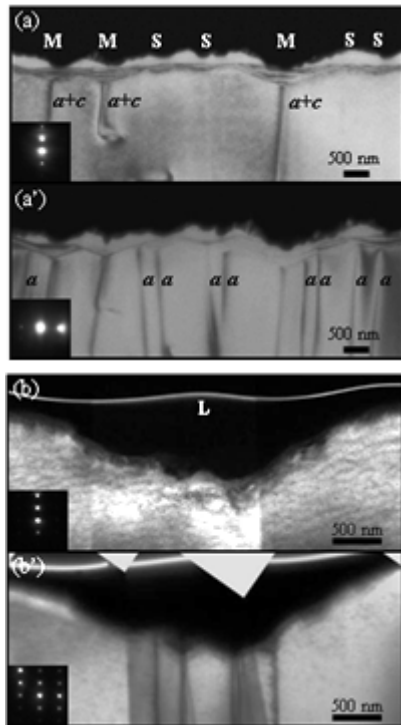


図5 断面 TEM 明視野像。
 (a),(a') エッチピット[S]又は [M]と [E]について
 の観察,
 (b),(b') エッチピット(L)についての観察。
 (a),(b) $g=0002$, zone axis $\sim [1\bar{1}00]$,
 (a'),(b') $g=11\bar{2}0$, zone axis $\sim [1\bar{1}00]$.

4.3 三角ストライプ基板への HVPE 成長

AIN/サファイア基板にプラズマ CVD 法を用いて SiO₂ を堆積させ、フォトリソグラフィ技術によつてのストライプパターンを $\langle 1-100 \rangle_{\text{AIN}}$ 方向と平行に作製し、さらに断面形状が三角形をした SiO₂ マスクを形成した。その後、誘導結合プラズマエッチング装置 (ICP) を用いて三角ストライプ AIN/サファイア基板上で作製した。図 6 にシード部の断面形状を三角形とした周期溝 AIN/サファイア基板の例を示す。

7 μm : 3 μm 基板上への 180 min の成長により 28 μm のクラックフリー AIN 膜を得た。横方向成長によりボイドが形成され応力緩和がなされたため、クラックの発生を抑制された。また、AFM 像では、明瞭な原子ステップが観察でき、転位密度が大幅に低減されていることが示唆される。表面平坦性を示す RMS 値は 0.121 nm で、平坦性の極めて優れていることがわかる。

図 7 に断面 SEM 像を、図 8 に図 7 と同一部分の断面 CL 像(強度分布像)を示す。CL 像では溝側面から斜めファセット面を形成しながら成長した部分は比較的暗く、テラスから c 面成長した部分は明るく発光している。その明暗の境界線からテラスのグロースフロントを推察し、図 7 中に示した。

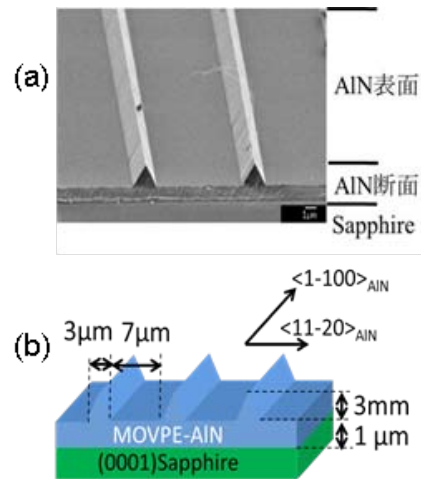


図 6 三角ストライプ AIN/サファイア基板の鳥瞰 SEM 像(a)と模式図(b)。

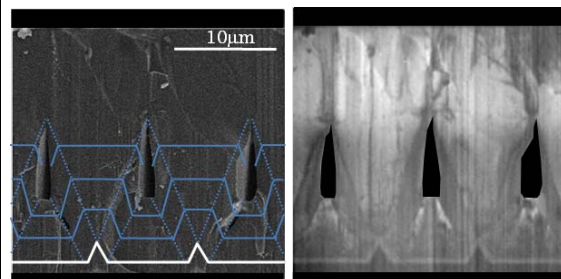


図 7 断面 SEM 像。 図 8 断面 CL 強度分
 布線は、成長フロントを
 示す。

XRC による FWHM は(0002)回折で 176 arcsec, (10-10)回折では 241 arcsec であり、加工前に比べて、特にツイスト成分の結晶性が改善していることがわかった。図 9 にエッチピット形成後の表面 SEM 像を示す。エッチピットはボイド上端の合体部に集中している。a 型転位密度は $7.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, a+c 混合転位の密度は $4.2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であり、加工前に比べ大きく低減した。

4.4 まとめ

本研究では、6H-SiC 基板上への AIN 成長の検討を行った。バッファ層の検討ではバッファ層無しのものが結晶性も良好で、表面平坦性に優れたクラックフリー薄膜が得られた。

6H-SiC 上に直接 AIN の厚膜成長を行うと降温時に熱膨張係数の違いによる応力を基板から受け、そのためクラックができ剥離につながるものと考えられる。それらの応力を緩和するため 6H-SiC に溝加工を施した。この溝加工により成長中 AIN にボイドを形成することができ、基板からの応力を緩和することができた。溝方向 $\langle 1-100 \rangle$ と $\langle 11-20 \rangle$ に成長を行った結果、溝方向 $\langle 1-100 \rangle$ の方が結晶性、表面平坦性に優れた厚膜の AIN が得られるということが分かった。ラマン分光測定

結果からも 6H-SiC は Sapphire よりも AlN の成長に適しているということが分かった。

転位密度の低減を目的に、その伝搬制御を行う方法として、三角ストライプ形状にシード AlN を溝加工した AlN/サファイアを基板に用いて HVPE 法により厚膜成長を行った。転位の評価には、エッチピット法を用いた。形成されたエッチピットは大きさにより転位の種類を判別することができた。サファイア基板上に成長した AlN の a 型転位密度は $1.9 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, a+c 型転位密度は $2.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であった。TEM 観察から、溝部から伝搬する転位はボイド下部で終端し、三角側面からの横方向成長により転位を曲げられていることがわかった。a 型転位密度は $7.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, a+c 型転位密度は $4.2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であり、加工前に比べ表面への貫通転位を低減することができた。

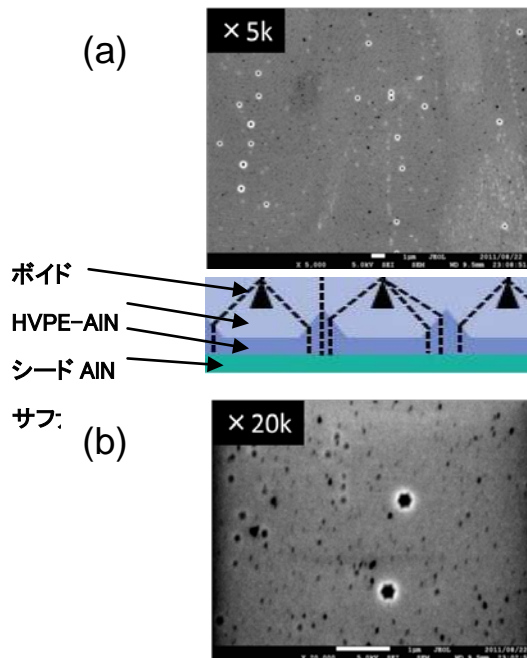


図9 HVPE 成長 AlN 厚膜の成長後にエッチピットを形成した試料の表面 SEM 像。

(a) 表面 SEM 像及び三角形状シード位置との関係を示す模式図, (b)高倍率 SEM 像基板の表面 SEM 像。

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 24 件)

① “Fabrication of Deep-Ultraviolet-Light-Source Tube Using Si-Doped AlGaN”, Y.Shimahara, H.Miyake, K.Hiramatsu, F.Fukuyo, T.Okada, H.Takaoka, H.Yoshida, Applied Physics Express, 4, pp.0421031-1 - 3 (2011) 査読有

② “HVPE growth of thick AlN on trench-patterned substrate”, K.Fujita, K.Okuura,

H.Miyake, K.Hiramatsu and H.Hirayama, Physica Status Solidi (c), 8, 1483-1486 (2011)査読有

③ “HVPE growth of AlN on trench-patterned 6H-SiC substrates”, K.Okumura, T.Nomura, H.Miyake, K.Hiramatsu and O.Eryuu, Physica Status Solidi (c), 8, pp.467-469 (2011) 査読有

④ “Growth of high quality c-plane AlN on a-plane sapphire”, R. Miyagawa, J. Wu, H. Miyake and K. Hiramatsu, Material Research Society Symposium Proceedings, 1201, pp. 1202-I05-02-1 - 5 (2010) 査読有

⑤ “Study of High-Quality and Crack-Free GaN Growth on 3C-SiC/Separation by Implanted Oxygen”, M. Narukawa, H. Asamura, K. Kawamura, H. Miyake and K. Hiramatsu, Jpn. J. Appl. Phys, 49, pp. 041001-1 - 3 (2010) 査読有

⑥ “Fabrication and characterization of binary diffractive lens with the 100 μm -order-focal length”, A. Motogaito, K. Arakawa, Y. Nakayama, H. Miyake and K. Hiramatsu, Technical Digest of the 16th Microoptics Conference, pp.207-208 (2010) 査読有

⑦ “Influence of off-cutangle of r-plane sapphire on the crystal quality of nonpolar a-plane AlN by LP-HVPE”, J. Wu, K. Okuura, K. Fujita, K. Okumura, H. Miyake, and K. Hiramatsu, Journal of Crystal Growth, 311, pp.4473-4477 (2009) 査読有

⑧ “Effects of Substrate Plane on the Growth of High Quality AlN by Hydride Vapor Phase Epitaxy”, J. Wu, K. Okuura, H. Miyake, and K. Hiramatsu, Applied Physics Express, 2, pp. 111004-1 - 111004-3 (2009) 査読有

⑨ “Effects of initial stages on the crystal quality of nonpolar a-plane AlN on r-plane sapphire by low-pressure HVPE”, J. Wu, Y. Katagiri, K. Okuura, D. Li, H. Miyake and K. Hiramatsu, Journal of Crystal Growth, 311, pp.3801-3805 (2009) 査読有

⑩ “Effects of initial conditions and growth temperature on the properties of nonpolar a-plane AlN grown by LP-HVPE”, J. Wu, Y. Katagiri, K. Okuura, D. Li, H. Miyake and K. Hiramatsu, Physica Status Solidi (c), 6, pp.S478-S481 (2009) 査読有

⑪ “Low-pressure HVPE growth of crack-free thick AlN on a trench-patterned AlN template”, Y. Katagiri, S. Kishino, K. Okuura, H. Miyake and K. Hiramatsu, 311, pp.2831-2833 (2009) 査読有

[学会発表] (計 62件)

① “Growth of High-Quality Si-Doped AlGaN by Low-Pressure Metalorganic Vapor Phase Ultraviolet Light Source using MOVPE grown Si-doped AlGaN on AlN/Sapphire”, H. Miyake, Y. Shimahara, K. Hiramatsu, F. Fukuyo, T. Okada, H. Takaoka, H. Yoshida, *E-MRS 2011 Spring Meeting*, Nice, France (2011) (招待講演) 2011年5月11日

② “Control of AlN buffer/sapphire substrate interface for AlN growth”, R. Miyagawa, S. Yang, H. Miyake, and K. Hiramatsu, *Physica Status Solidi (c)*, 8, pp.2069-2071 (2011)
Homo-epitaxial growth of thick AlN film by HVPE, H. Miyake, K. Okumura, T. Nomura, K. Hiramatsu and Y. Yamada, *7th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors*, Wakayama, Japan (2011) (招待講演) 2011年3月16日

③ “Fabrication Deep-violet Light Source using MOVPE-grown Si-doped AlGaN”, H. Miyake, Y. Shimahara, K. Hiramatsu, F. Fukuyo, T. Okada, H. Takaoka and H. Yoshida, *Korea-Japan Workshop on Semiconductor for Energy Saving and Harvesting*, Seoul Korea (2010) (招待講演) 2010年10月11日

④ “Fabrication of Deep Ultra-violet Light Source using AlGaN on AlN/sapphire”, H. Miyake, H. Taketomi, Y. Shimahara, K. Hiramatsu, F. Fukuyo, T. Okada, H. Takaoka and H. Yoshida, *8th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED2010)*, Beijing, China (2010) (招待講演) 2010年5月18日

[図書] (計 1件)

三宅秀人, 宮川鈴衣奈

「窒化物基板および格子整合基板の成長とデバイス特性」第2章 非極性基板とその上の成長, 3. r面サファイア上 a面 GaN 成長
監修: 天野 浩 (名城大学)
シーエムシー出版 (2009.10). pp.119-127

[産業財産権]
○出願状況 (計1件)

名称: 半導体素子用エピタキシャル基板, 半導体素子用エピタキシャル基板の作製方法, および AlN 単結晶自立基板
発明者: 三宅秀人, 平松和政
権利者: 国立大学法人 三重大学
種類: 特許
番号: 特願 2012-129102
出願年月日: 2012年6月6日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]
ホームページ等

<http://www.opt.elec.mie-u.ac.jp>

(三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻オプトエレクトロニクス研究室)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三宅 秀人 (Miyake Hideto)
三重大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 70209881

(2) 研究分担者

平松 和政 (Hiramatsu Kazumasa)
三重大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 50165205

直井 弘之 (Naoi Hiroyuki)
和歌山工業高等専門学校・電気情報工学科・准教授
研究者番号: 10373101