

機関番号：12605

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18069004

研究課題名（和文） 原料分子制御法による AlN および AlGaIn 混晶の厚膜エピタキシャル成長

研究課題名（英文）

Thick epitaxial growth of AlN and AlGaIn by using controlling molecules of source precursors

研究代表者

額額 明伯 (KOUKITU AKINORI)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10111626

研究成果の概要（和文）：

本申請研究では、原料分子を制御した新しい気相成長法により窒化物半導体の高品質基板結晶の実現を目的として、①石英反応管と反応しない Al 原料の利用、②生成の自由エネルギー変化が大きく高温成長や高速成長が期待できる In 原料の利用により、高品質な AlN, InN および AlGaIn の厚膜エピタキシャル成長に関する研究を行った。その結果、AlN, AlGaIn および InN の高品質・厚膜エピタキシャル成長に成功した。

研究成果の概要（英文）：

In this project, we have researched the growth of the high-quality and thick epitaxial layer of the group III nitrides by using a new HVPE growth method with controlling the molecules of source precursors. For Al-related nitrides, the molecule which doesn't react with quartz reactor was used and for In-related nitrides, the molecule which has a large formation energy of InN was used. As a result, we succeeded the growth of the high-quality and thick epitaxial layers of AlN, AlGaIn and InN.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	22,900,000	0	22,900,000
2007 年度	15,300,000	0	15,300,000
2008 年度	12,700,000	0	12,700,000
2009 年度	8,500,000	0	8,500,000
2010 年度	8,500,000	0	8,500,000
総計	67,900,000	0	67,900,000

研究分野：結晶成長

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理・結晶工学

キーワード：窒化物半導体、厚膜エピタキシー、自立基板結晶、Al 系窒化物、原料分子制御法、HVPE 成

## 1. 研究開始当初の背景

ワイドバンドギャップである窒化物半導体材料は青紫色発光材料、耐劣悪環境半導体、さらにテラ Hz が可能な次世代の電子デバイス材料として世界的に注目されている。そ

の中において、温暖化などの地球規模でのエネルギー問題の解決のための高効率光源の実現や超高速電子デバイスの実現には、よりエネルギーバンドの広い Al 系窒化物半導体が必要不可欠である。

このような Al 系窒化物半導体ニーズに対応すべく、GaN エピタキシャル層上への AlN あるいは AlGaN のヘテロエピタキシャル成長の研究が精力的に行われているが、GaN と AlN あるいは AlGaN との格子定数差および熱膨張係数差に加え、「Al 系窒化物半導体の硬さゆえの脆さ」から、GaN 上に成長した Al 系窒化物のエピタキシャル成長層にはクラックが入るなど高品質結晶の成長が困難な状況であった。このため、GaN 厚膜基板の創製が次世代 DVD 用青色レーザを実現したように、AlN あるいは AlGaN の大型基板結晶の実現以外に道は無い状態であった。

## 2. 研究の目的

上記のような背景のもと、本研究では高速で高品質な結晶成長が可能な原料分子制御 HVPE(ハロゲン系気相成長法)を用いた高品質な AlN および AlGaN の厚膜基板結晶の実現を目指した。具体的な研究目的を下記に示す。

### (AlN 成長)

従来、Al 系の HVPE は原料分子(AlCl)が反応容器(石英反応管)と反応するため、Al 系の成長は不可能であると言われてきた。我々は原料分子の探索と石英との反応を熱力学解析により詳細に調べ、その結果、AlCl<sub>3</sub> を原料分子に用いる原料分子制御法により高品位・厚膜の AlN エピタキシャル成長の確立を目指す。

### (AlGaN 成長)

AlN に加え AlGaN 三元混晶の HVPE 成長が可能なのが熱力学解析により明らかになった。具体的には、AlN 成長のための原料分子 AlCl<sub>3</sub> を GaN の原料分子として GaCl を用いた AlGaN 成長の①成長の可能性、②原料供給比と固相組成の関係を明らかにし

た。これらの事前準備の成果を用いて、高品質な AlGaN の厚膜エピタキシー研究を推進する。

### (InN 成長)

Al 系に加え、光学素子の重要な材料である InGaN の構成結晶 InN の高品質化および厚膜化も重要な課題である。熱力学解析によれば、InN の HVPE 成長における成長の駆動力は、InCl を原料分子とした場合殆どゼロであり、実質的に InN の HVPE は不可能であることが知られている。本研究では、InCl<sub>3</sub> を原料分子に用いる原料分子制御法を用いることにより、InN の高速成長を目指した。

## 3. 研究の方法

AlN および AlGaN 成長は、既存の成長装置を改修し、原料供給比の制御により GaN から AlN までの結晶成長可能な成長装置を構築する。さらに、この装置を用いて、AlN では高品質な高速成長条件の確立を行い、AlGaN に関しては、成長の可能性を確認後、原料供給比と固相組成の関係を明らかにする。

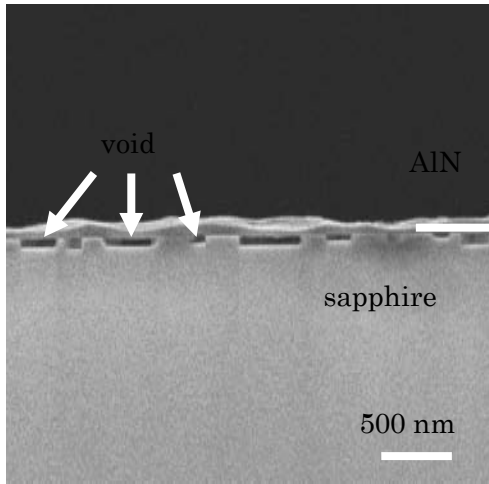
InN 成長では、詳細な熱力学解析を行い、その結果を利用して装置設計および装置の構築を行う。装置完成後、高速 InN 成長の成長条件の確立を目指す。

## 4. 研究成果

下記に主な研究結果を示す。

### (1) AlN 自立基板結晶の作製

AlCl<sub>3</sub>原料を用いた AlN の HVPE 法の確立を行い、AlN 自立基板結晶の作製に成功した。サファイヤ基板上に約 100nm の AlN 中間層を成長後、1450°C で H<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> 雰囲気下で熱処理することによりサファイヤと AlN 中間層との界面の AlN 表面にボイドが形成される。



断面 SEM 像

図 1

図 1 に熱処理後のサファイヤ表面に形成したボイドの断面 SEM 像を示す。その後、HVPE 成長による AlN 厚膜成長後の降温時に AlN 厚膜層がサファイヤから自発分離する。これは、サファイヤと AlN の熱膨張係数差による応力により、ボイドに沿って分離するものと考えられる。図 2 に自発分離後の AlN 自立基板と剥離したサファイヤの写真を示す。左側が AlN 自立基板、右側がサファイヤ基板である。AlN にサファイヤの一部が残っているものの、初期基板であるサファイヤと同じ大きさの AlN 自立基板の作製に成功した。ボイド形成の制御により、完全にサファイヤを分離することが可能と考えられる。



図 2 自発分離後の AlN 自立基板写真

図 3 に得られた AlN 自立基板の鳥瞰 SEM 像を示す。この図より、クラックフリーな AlN 自立基板結晶が作製されていることがわか

る。なお、この場合の AlN の膜厚は  $85 \mu\text{m}$  であった。

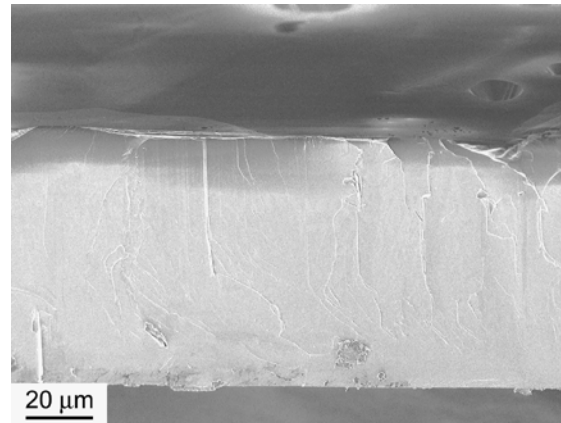


図 3 AlN 自立基板の鳥瞰 SEM 像

さらに、得られた AlN 自立基板結晶の光透過率測定および PL(フォトルミネッセンス)測定より、自立 AlN 厚膜結晶のバンドギャップエネルギーの値は  $5.96\text{eV}$  となった。

## (2) AlGaN 混晶の HVPE 成長

本研究では  $\text{AlCl}_3\text{-GaCl-NH}_3$  反応系を用いた AlGaN-HVPE 成長を行い、原料供給比と析出組成の関係を明らかにした。図 4 に原料供給比と析出組成の関係を示す。また、キャリアガス中の水素分圧 ( $F^\circ$ ) により気相一固相関係は大きく異なることが明らかになった。この関係から、組成制御性のためにはキャリアガス中の水素分圧は 10%以下に保つ必要があることが明らかにされた。

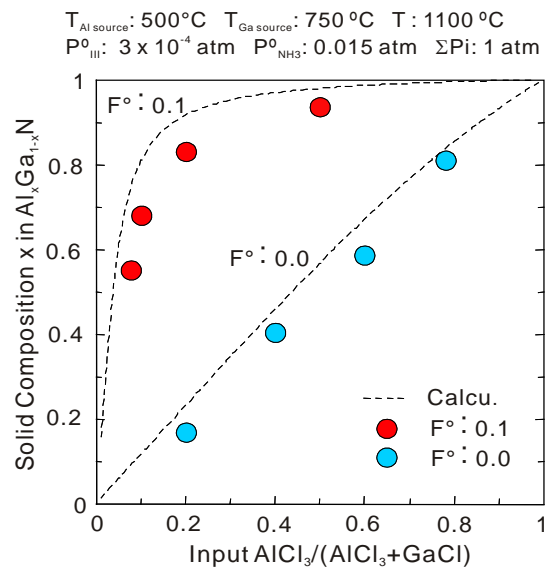


図4 AlGaIn 混晶における気相-固相関係

図5に2インチ基板の1/4で成長した表面写真を示す。混晶組成は $Al_{0.1}Ga_{0.9}In$ で成長速度は $24\mu\text{m/hr}$ であった。また、組成および膜厚の均一性は5%以内と良好な三元混晶の厚膜結晶の成長に成功した。



図5 AlGaIn 三元混晶の厚膜エピタキシャル層

### (3) InNのHVPE成長

InNのHVPE成長は、熱力学解析により $InCl-NH_3$ 反応系によるInN成長の駆動力が殆どゼロであることから、不可能であることが明らかになっている。一方、原料分子種に $InCl_3$ を用いることにより大きなInNの成長の駆動力が得られることが、熱力学解析から明らかにされている。

本研究では $InCl_3-NH_3$ 反応系を用いたInNの高品質・厚膜成長を目指して研究を進めた。その結果、サファイヤ(0001)基板上で約0.75 eVのバンドギャップエネルギーを有するN極性InN成長に成功した。(0001)及び(000 $\bar{1}$ )を表面とした両面研磨半絶縁性GaInN自立基板を同時に大気圧HVPE装置中に設置し、水素気流中600°Cにて15分間サーマルクリーニングした後、原料として $InCl_3$ 、 $NH_3$ ガス、キャリアガスとして $N_2$ (露点温度: -110°C)を用いて450-650°Cで3時間InN成長を行った。収束電子線回折(CBED)測定

より、Ga極性GaInN面上にはIn極性、N極性GaInN面上にはN極性InNが成長し、InNが下地のGaInN{0001}基板の極性を引き継いで成長していることが明らかになった。

両極性ともに成長部温度550°Cでは平坦な表面、理想的な格子定数値、約0.75 eVの光吸収端エネルギーを有するInN層が得られた。一方、550°C成長におけるInNの表面モフォロジーの $NH_3$ 供給分圧依存性は、極性の違いにより正反対の傾向を示した。図6に示すように、平坦なInN膜の成長のためには、In極性InN成長においては高い $NH_3$ 供給分圧、N極性InN成長においては低い $NH_3$ 供給分圧が必要であることが明らかになった。

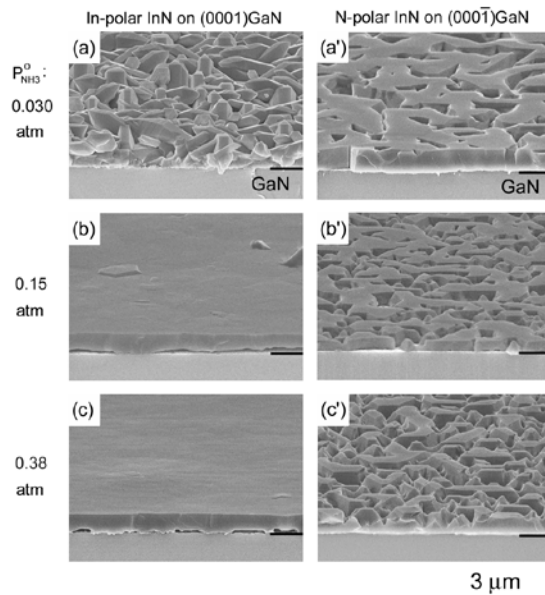


図6 InN成長表面の鳥瞰SEM像

### 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 53 件)

- ① Carrier Gas Dependence at Initial Processes for *a*-Plane AlN Growth on *r*-Plane Sapphire Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy, Jumpei Tajima, Chikashi Echizen, Rie Togashi, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Kazuya Takada, Akinori Koukitu, Jpn. J. Appl. Phys., **50**, 2011, 055501-1-5. (査読有)
- ② Investigation of void formation beneath thin AlN layers by decomposition of sapphire substrates for self-separation of thick AlN

layers grown by HVPE, Yoshinao Kumagai, Yuuki Enatsu, Masanari Ishizuki, Yuki Kubota, Jumpei Tajima, Toru Nagashima, Hisashi Murakami, Kazuya Takada, Akinori Koukitu, *J. Cryst. Growth*, **312**, 2010, 2530-2536. (査読有)

- ③ Influence of substrate polarity of (0001) and (0001)GaN surfaces on hydride vapor-phase epitaxy of InN, Rie Togashi, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, *J. Cryst. Growth*, **312**, 2010, 651-655. (査読有)
- ④ Self-Separation of a Thick AlN Layer from a Sapphire Substrate via Interfacial Voids Formed by the Decomposition of Sapphire, Yoshinao Kumagai, Jumpei Tajima, Masanari Ishizuki, Toru Nagashima, Hisashi Murakami, Kazuya Takada, Akinori Koukitu, *Appl. Phys. Express*, **1**, 2008, 045003-1-3. (査読有)
- ⑤ HVPE growth of  $Al_xGa_{1-x}N$  ternary alloy using  $AlCl_3$  and  $GaCl$ , Akinori Koukitu, Fumitaka Satoh, Takayoshi Yamane, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, *J. Cryst. Growth*, **305**, 2007, 335-339. (査読有)
- ⑥ Preparation of a Freestanding AlN Substrate by Hydride Vapor Phase Epitaxy at 1230°C Using (111)Si as a Starting Substrate, Yoshinao Kumagai, Toru Nagashima, Akinori Koukitu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 2007, L389-L391. (査読有)
- ⑦ Hydride vapor phase epitaxy of InN by the formation of  $InCl_3$  using In metal and  $Cl_2$ , Yoshinao Kumagai, Jun Kikuchi, Yuuki Nishizawa, Hisashi Murakami, Akinori Koukitu, *J. Cryst. Growth*, **300**, 2007, 57-61. (査読有)

[学会発表] (計 163 件)

- ① Formation of AlN on sapphire surface by high temperature heating in the mixed flow of  $H_2$  and  $N_2$ , Y. Kumagai, T. Igi, M. Ishizuki, R. Togashi, H. Murakami, K. Takada, A. Koukitu, 7th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors (IWBNS-VII), Koyasan, Wakayama, Japan, March 16, 2011, S3-6 (招待講演).
- ② Self epitaxial lateral overgrowth of HVPE-AlN layers on 6H-SiC(0001) substrates by the intentional formation of non *c*-axis oriented AlN grains, H. Murakami, S. Sekiguchi, M. Ishizuki, R. Togashi, K. Takada, Y. Kumagai, A. Koukitu, 7th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors (IWBNS-VII), Koyasan, Wakayama, Japan, March 16, 2011, S3-4 (招待講演).

- ③ Control of in-plane Epitaxial Relationship of *c*-plane AlN Layers Grown on *a*-plane Sapphire Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy, Jumpei Tajima, Rie Togashi, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Kazuya Takada, Akinori Koukitu, International Workshop on Nitride Semiconductors 2010 (IWN2010), Tampa, FL, U.S.A., September 22, 2010, A1.8 (口頭発表).
- ④ In situ gravimetric monitoring of hydrogen etching rates of GaN, sapphire and SiC, Akinori Koukitu, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, The 16th International Conference on Crystal Growth in Conjunction with The 14th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy (ICCG-16/ICVGE-14), Beijing, China, August 9, 2010 (基調講演).
- ⑤ Growth of InN Films by Hydride Vapor Phase Epitaxy, Yoshinao Kumagai, Rie Togashi, Hisashi Murakami, Akinori Koukitu, The 16th International Conference on Crystal Growth in Conjunction with The 14th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy (ICCG-16/ICVGE-14), Beijing, China, August 12, 2010, DK1 (招待講演).
- ⑥ Hydride Vapor Phase Epitaxy of AlN at High Temperatures on Freestanding (0001)AlN Substrates, Y. Kumagai, J. Tajima, Y. Kubota, M. Ishizuki, R. Togashi, H. Murakami, T. Nagashima, K. Takada, A. Koukitu, 2010 International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (22nd IPRM), Kagawa, Japan, June 2, 2010, WeB3-3 (口頭発表).
- ⑦ Progress in Preparation of Freestanding AlN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy, Y. Kumagai, J. Tajima, Y. Kubota, M. Ishizuki, R. Togashi, H. Murakami, T. Nagashima, K. Takada, A. Koukitu, International Workshop on Nitride Semiconductors 2008 (IWN2008), Montreux Music and Convention Center, Montreux, Switzerland, October 8, 2008, We2b-C1 (招待講演).

[図書] (計 5 件)

- ① A. Koukitu, Y. Kumagai, Technology of Gallium Nitride Crystal Growth Hydride Vapor Epitaxy of GaN, Springer, 2010, 31-60.
- ② Carl Hemmingsson, Bo Monemar, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, Springer Handbook of Crystal Growth, Springer, 2010, 869-896

- ③ 瀨瀬明伯, 熊谷義直, 熱力学解析による  
化合物半導体の気相成長, 金属, 第 79 卷,  
第 11 号, 2009, 972-978.

[その他]

ホームページ等

<http://epitcs.chem.tuat.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

瀨瀬 明伯 (KOUKITU AKINORI)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10111626

### (2) 研究分担者

熊谷 義直 (KUMAGA YOSHINAO)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

授

研究者番号：20313306

村上 尚 (MURAKAMI HAJIME)

東京農工大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：90401455