

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19067

研究課題名(和文) Ga-Al融液からのAl蒸発を用いたシンプルなAlN気相成長法の開発

研究課題名(英文) Development of novel AlN crystal growth method using Al vapor generated from heated Ga-Al solution

研究代表者

安達 正芳 (Adachi, Masayoshi)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：90598913

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：窒化アルミニウムは(AIN)は次世代白色光源や殺菌光源など幅広い用途での使用が期待される窒化アルミニウムガリウム(AlGaIn)系深紫外発光ダイオードの基板材料として、最良の材料である。本研究課題では、このAIN単結晶の大量生産技術となり得る手法の開発を目指し、Ga-AlフラックスからのAlの蒸発を用いた新たなAIN気相成長法の開発を行った。本研究課題により、本AIN成長法が構築され、各成長条件がAIN成長に及ぼす影響が明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

AINは高温で高い解離圧を示すため、常圧下では融解する前に解離する。そのため、シリコンのように自身の融液から単結晶を作製することが困難であり、その量産技術が確立していない。そこで、本研究課題では、AIN結晶の量産技術となり得る手法の開発を目指した研究を行った。本研究課題の成果を元に、本技術の実用化へ向けた研究を継続し、AIN結晶の量産技術の確立を目指す。

研究成果の概要(英文)：AlGaIn-based LEDs have a wide ultraviolet light emission range between 3.4 and 6.0 eV; therefore, they have potential in many applications such as sterilization, white light illumination, water or air purification equipment. AlN is a promising substrate material for AlGaIn-based LEDs. In this study, authors have developed a new AlN vapor phase growth method using evaporation of Al from Ga-Al flux.

研究分野：結晶成長

キーワード：気相成長 蒸発 窒化アルミニウム エピタキシャル成長

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1. 研究開始当初の背景

窒化アルミニウムガリウム (AlGaIn) 系深紫外発光ダイオード (LED) は、窒化ガリウム (GaN) と窒化アルミニウム (AlN) の混合比により、3.4 から 6.0 eV までの範囲で発光波長を選択できるため、蛍光体と組み合わせた次世代白色光源や殺菌光源など、その用途に合わせた幅広い使用が期待されている。特に殺菌光源への応用に関して、現在広く使用されている殺菌光源は低圧水銀ランプであるが、2013 年に採択された水銀に関する水俣条約では、2020 年までに水銀製品の製造・輸出を禁止することを定めており、AlGaIn 系深紫外 LED の早急な実用化が要求されている。そのため、現在、AlGaIn 系深紫外 LED に関する研究は国内外共に広く行われている。日本がこの分野のリーダーとなるためにも、プロセス開発のブレイクスルーが早急に必要となる。

AlGaIn 系深紫外 LED の基板材料として、格子整合性および深紫外光透過性の観点から、AlN が最良である。しかしながら、AlN は高温で高い解離圧を示し、常圧下では融解する前に解離するため、シリコンのように自身の融液から AlN バルク単結晶を作製することは極めて困難である。昇華法やハイドライド気相成長法による AlN バルク単結晶作製技術の開発が行われているが、現在のバルク AlN 単結晶ウェハは非常に高額であり、実用化に耐え得るプロセスは確立されていない。そのため、現在多くの研究者が、紫外光に対して透明なサファイア基板を用いた AlN ヘテロエピタキシャル成長法の開発を行っている。サファイアを下地基板に用いることで、大口径の AlN/サファイアテンプレートを作製することが期待できる。サファイア上への AlN のヘテロエピタキシャル成長では、サファイアと AlN の格子不整合が問題となる。筆者が所属する研究室では、窒化反応の駆動力を制御しながらサファイア基板表面を窒化し、厚さ 10 nm の高品質な AlN 薄膜を得る独自技術を確立している [H. Fukuyama et al., J. Appl. Phys., 107 (2010) 043502]。この AlN 薄膜を厚膜化することで、安価で深紫外光に対し透明なサファイア基板を用いながら、AlN のホモエピタキシャル成長が実現でき、高品質 AlN 単結晶の成長が可能になると期待できる。そこで、申請者はこれまで、Ga-Al フラックスを用いた独自の AlN 液相成長技術の開発を行ってきた [M. Adachi et al., Phys. Stat. Sol. A, 208 (2011) 1494]。これまでの研究で、10 mm 角の小さいサンプルながら、サファイア基板上の AlN としては世界最高水準の配向性を有する AlN 結晶を成長することに成功した [M. Adachi et al., Appl. Phys. Express, 6 (2013) 091001]。しかしながら、この Ga-Al フラックスを用いた AlN 液相成長法の成長速度は遅く、現在広く研究されている有機金属気相成長 (MOCVD) 法やハイドライド気相成長法と比べて、それぞれ、1/10、1/100 程度であった。1673 K までの温度範囲では、成長温度を上げることで、成長速度を上げることが可能 [M. Adachi et al., Mater. Trans., 53 (2012) 1295] ではあるが、1673 K よりも高い温度で成長を試みると、Ga-Al フラックス内の基板以外の箇所でも AlN の三次元結晶が析出してしまい、AlN のエピタキシャル成長ができず、抜本的なプロセスの改良が必要となっていた。

上記の通り、筆者らが開発した Ga-Al フラックスを用いた独自の液相成長法では、高い成長速度を実現できていなかった。一方、この Ga-Al を用いた AlN 液相成長法の開発中に、Ga-Al フラックスの上部の気相部で AlN 結晶が成長していることを見出した。

2. 研究の目的

筆者らは、シンプルかつクリーンな AlN 成長法の開発を目指し、本研究を実施した。本研究課題では、上記の通り、Ga-Al フラックスを用いた AlN 液相成長法の開発中に見出したフラックス上部の気相部での AlN 成長の事実を元に、Ga-Al フラックスから発生する Al 蒸気と窒素ガスとを気相反応させることで、AlN 結晶を成長させる。本研究課題の方法では、後述の通り、炉内に温度分布を付け、窒素ガスの役割を炉内の場所ごとでわけること、窒素ガスのみを導入するシンプルな系で AlN を成長させる。

本研究課題では、この Ga-Al フラックスから発生する Al 蒸気と窒素ガスとの気相反応による新しい AlN 成長技術の開発を目指した研究を行った。平成 29 年度は、本成長技術を実現するための結晶育成炉の構築を行い、1 bar の窒素分圧雰囲気下での AlN 成長を試みた。平成 30 年度は、平成 29 年度の結果を元に、炉内の圧力が AlN 成長に及ぼす影響を調査した。さらに、令和元年度は、供給ガスとして窒素-アンモニア混合ガスを用いることで、AlN 結晶の高速成長を目指した研究を行った。

3. 研究の方法

本研究課題で構築した Ga-Al フラックスからの Al の蒸発を用いた AlN 気相成長法について説明する。図 1 に本研究課題で構築した結晶成長装置の概略図を示す。縦型管状炉内にアルミナ製炉芯管を設置し、炉芯管内にアルミナ製坩堝に入れた Ga-Al 合金および AlN 成長のための基板ホルダーを設置する。炉芯管内を窒素ガスで置換後、炉内を加熱し、Ga-Al 合金を融解させる。融解した Ga-Al フラックスを 1573 から 1773 K の温度で保持し、また、基板 (AlN の成長部) を Ga-Al よりも 100 から 200 K 高い温度で保持する。その際、Ga-Al フラックスに窒素ガスを吹き込み、バブリングすることで、Ga-Al フラックスからの Al 蒸気の発生を促進する。発生した Al

蒸気が、基板上で雰囲気中の窒素と反応することで、基板上で AlN が成長する。このフラックスと基板との温度差が本手法の成長プロセスの重要な点である。比較的低温に設定した Ga-Al フラックス内では、窒素ガスが Ga-Al フラックスと直接接していても、AlN の核生成に十分な温度ではないため、Al と窒素ガスとの反応は起こらず、窒素ガスは Al 蒸気の発生を促進しさらに基板表面に Al 蒸気を運ぶキャリアガスとして働く。一方、Ga-Al フラックスと比較して高温に設定した基板（AlN の成長部）では、その高い温度のため Al 蒸気と窒素ガスが AlN 生成に必要な活性化エネルギーを超えるエネルギーを得るため、窒素ガスが反応ガスとして働き、AlN が成長する。つまり、炉内に温度分布をつけることで、窒素ガスの役割を炉内の場所ごとに分けることができ、その結果、窒素ガスのみを導入するシンプルな系で AlN を成長させることが可能となる。系がシンプルであることは、系の大型化を考えた場合に非常に有利である。本手法では、Ga-Al フラックス中の Ga も蒸発し、基板付近に輸送される。しかしながら、1119 K 以上の 1 bar の窒素分圧雰囲気下では、純 Ga があっても GaN は生成しないため、1119 K の温度に基板を保持することで、選択的に AlN のみを成長させることができる。

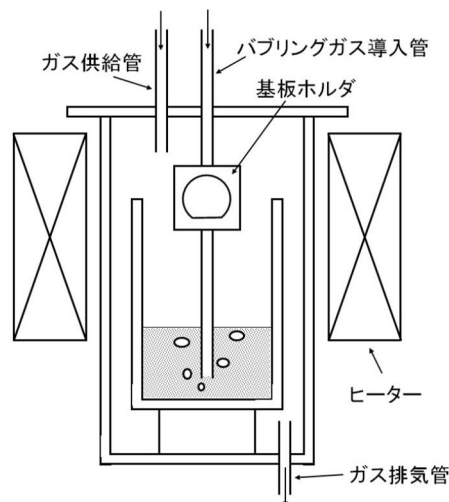


図 1 本研究課題で開発した AlN 成長法の装置概略図

4. 研究成果

(1) 基板上に成長する AlN の温度・バブリングガス流量依存性

図 1 に示した実験装置を用い、本手法で成長する AlN 結晶の、成長温度依存性およびバブリングガス流量の依存性を調査した。この研究では、フラックスとして、Ga-40mol% Al を使用し、フラックスの温度を 1573 K とし、炉内を 0.1 MPa の窒素ガス雰囲気とした。基板の温度は 1673 K または 1773 K とし、バブリングガス流量を 20, 40, 60 sccm と変化させて AlN の成長を試みた。また、基板には、サファイア窒化法で作製した c 面の表面窒化サファイア基板を用いた。

SEM を用いてそれぞれの条件で成長させた AlN を観察したところ、1673 K の温度で AlN を成長させた基板の上には、0.数マイクロメートルオーダーの AlN の微結晶が観察された一方、1773 K の温度で AlN を成長させた基板の上には、六角錐状の 2 から 3 マイクロメートルの AlN 結晶が観察された。また、1673, 1773 K 両方の成長温度で、AlN の成長量はバブリングガス流量の増加とともに増加することがわかった。1773 K の温度で基板上に成長した AlN について、XRD 分析を行ったところ、20 および 40 sccm のバブリングガス流量で成長した AlN の(0002)の X 線ロックアップカーブの半値幅はそれぞれ 1066, 1065 arcsec であったのに対し、60 sccm のバブリングガス流量で成長した AlN の(0002)の X 線ロックアップカーブの半値幅は 1519 arcsec であり、60 sccm のバブリングガス流量では成長する AlN の結晶配向性が低下することがわかった。

(2) AlN 成長の炉内圧力依存性

本研究課題の AlN 成長法において、炉内の圧力は、フラックスからの Al 蒸気の蒸発量やガス中の Al 蒸気拡散・輸送に影響すると考えられる。そのため、本項目では、結晶成長中の炉内の圧力が AlN 成長に及ぼす影響を調査した。この実験では、フラックスとして、Ga-20mol% Al を使用し、フラックスの温度を 1773 K、基板の温度を 1883 K とし、バブリングガス流量を 20 sccm とした。ロータリーポンプをガス排気管に接続し、ロータリーポンプとガス排気管の間にニードルバルブを設置することで排気速度を制御して、炉内の圧力をコントロールした。また、基板には、サファイア窒化法で作製した c 面の表面窒化サファイア基板を用いた。

実験の結果、AlN の成長量は炉内圧力の低下とともに増大することが明らかとなった。SEM を用いてそれぞれの条件で成長させた AlN を観察したところ、1.0 および 0.5 bar の窒素雰囲気下で成長させた AlN は膜状にはならず、アイランド状に AlN が成長していることが観察されたが、0.3 bar の窒素雰囲気下で成長させた AlN は不完全な膜状になっていた。またさらに、0.1 bar の窒素雰囲気下で成長させた AlN は完全な膜状になっており、その膜厚は 4.1 マイクロメートルであった。これは、炉内の圧力が低下するとともに、フラックスから蒸発する Al の蒸発速度が増大し、また、炉内の圧力が低下することで原料ガスの拡散定数が増大し、AlN の成長速度が増大したためと考えられる。AlN 結晶の形態の炉内圧力依存性に関しては、今後調査を続ける必要がある。

(3) N₂-NH₃ 混合ガスを用いた AlN 結晶成長

本手法では、Ga-Al フラックスに窒素ガスをバブリングし、蒸気となった Al を窒素と反応させて AlN を成長させる。標準反応ギブスエネルギー変化を考えた場合、Al 蒸気と窒素ガスから

AIN が生成する反応の標準反応ギブスエネルギー変化よりも、Al 蒸気と NH₃ 若しくは NH₃ の熱分解における中間生成物から AIN が生成する反応の標準ギブスエネルギー変化の方が小さい値であるため、NH₃ ガスを反応ガスとして用いることは AIN 成長において有利に働くことが期待できる。そこで、本項目では、反応ガスとして N₂-NH₃ 混合ガスを用いた AIN 結晶成長を試みた。この実験では、フラックスとして、Ga-20mol%Al を使用し、フラックスの温度を 1573, 1673, 1773 K とし、基板の温度をフラックスの温度よりも 100 K 高くなるように設定した。バブリングガス流量を 60 sccm とし、別途ガス供給管を通して基板付近に N₂-20vol.%NH₃ ガスを供給した。炉内の圧力は、1.0 もしくは 0.1 bar とした。また、基板には、サファイア窒化法で作製した c 面の表面窒化サファイア基板を用いた。

温度 1673 K、炉内圧力 1.0 bar の窒素分圧下での成長について、N₂-NH₃ 混合ガスを使用した場合としない場合で比較したところ、混合ガスを使用しなかった場合は AIN 微結晶が僅かに生成したのに対し、混合ガスを使用した場合は長さ数マイクロメートルから数十マイクロメートルの針状の AIN 結晶が生成しており、混合ガスを使用することのメリットが明らかになった。また、混合ガスを使用した場合、成長温度を上げると、温度の上昇とともに、生成する AIN の形態が針状から膜上へ変化していくことがわかった。また、温度 1873 K、炉内圧力 0.1 bar の窒素雰囲気下での成長について、N₂-NH₃ 混合ガスを使用した場合としない場合で比較したところ、混合ガスを使用することにより、AIN 結晶の成長量が低下することがわかった。これは、高温下においては、供給した NH₃ ガスが、基板上のみならず炉内雰囲気中でフラックスから発生した Al 蒸気と反応することで AIN 微粉体を形成し、基板表面に到達する Al の蒸気量が低下したためと考えられる。

これらの成果を元に、今後、本研究課題で発案した新しい AIN 結晶成長法について、実用化を目指した研究を行っていく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Adachi Masayoshi, Hamaya Sonoko, Yamagata Yuji, Loach Andrew J., Fada Justin S., Wilson Laura G., French Roger H., Carter Jennifer L. W., Fukuyama Hiroyuki	4. 巻 103
2. 論文標題 In situ observation of AlN formation from Ni-Al solution using an electromagnetic levitation technique	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 2389 ~ 2398
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.1111/jace.16960	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Masayoshi Adachi, Yuji Yamagata, Makoto Ohtsuka, Hiroyuki Fukuyama
2. 発表標題 Composition dependence of normal spectral emissivity of liquid Ni-Al alloys measured by electromagnetic levitation technique
3. 学会等名 The 12th International Workshop on Subsecond Thermophysics (IWSSTP-2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Adachi, S. Sonoko, A. Kanbara, L.G. Wilson, B.G. Pierce, A.M. Karimi, R.H. French, J.L.W. Carter, H. Fukuyama
2. 発表標題 AlN Growth Behavior on Ni-Al Liquid Solution
3. 学会等名 4th International Workshop on Ultraviolet Materials and Devices (IWUMD4) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masayoshi Adachi, Keigo Fujiwara, Hidekazu Kobatake, Makoto Ohtsuka, and Hiroyuki Fukuyama
2. 発表標題 In-Situ observation of liquid phase epitaxial growth of an AlN layer by optical microscopy
3. 学会等名 Twentieth Symposium on Thermophysical Properties (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Keigo Takahashi, Masayoshi Adachi, Hiroyuki Fukuyama
2. 発表標題 AlN Crystal Growth Using Vaporized Al from Ga-Al flux with Nitrogen Injection
3. 学会等名 12th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-12) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高橋慧伍, 安達正芳, 福山博之
2. 発表標題 Ga-Al融液を用いたAlN結晶気相成長法における炉内圧力が結晶成長に及ぼす影響
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考