

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：33803

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04962

研究課題名(和文)窒素プラズマによるAlN転換層形成機構の解明と反応性スパッタによる単結晶成長技術

研究課題名(英文)Elucidation of AlN conversion layer formation mechanism by nitrogen plasma and single crystal growth by reactive sputtering

研究代表者

小澤 哲夫(Ozawa, Tetsuo)

静岡理工科大学・理工学部・教授

研究者番号：90247578

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、窒素プラズマによるAlN転換層形成機構を利用して、rf反応性スパッタリング法であってもAlN(0002)配向性のあるAlN膜の形成に成功した。さらに、AlN成長過程におけるチャンバ内圧力、窒素流量比の依存性を明らかにした。加えて、今回初めて定性的ではあるが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびAlN転換層基板におけるAlN堆積モデルを提案することができた。加えて、反応性RFスパッタリング法を用いることでサファイア基板上にInAlN混晶を結晶成長させることができた。さらに、AlN転換層上にInAlN混晶をスパッタすることで結晶性を向上させることができると分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

反応性RFスパッタによる育成技術の開発により、低電力でも基板近傍のスパッタ粒子密度を増加させる技術を創生することで、In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N、In<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N、Ga<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>Nのような窒化物混晶半導体育成技術に応用でき、窒化物半導体製造における安価、安全な次世代高効率多接合型太陽電池材料の基礎製造技術は大変重要であり、提案した技術で成し遂げられる。また、他の分野の波及効果として、自動車部品等の軽量化で使用されているAl系合金における窒化膜コーティングにも応用でき、材料強度の向上にも寄与できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, we succeeded in forming an AlN film with AlN (0002) orientation even by the rf-reactive sputtering method using the AlN conversion layer formation mechanism by nitrogen plasma. Furthermore, in the chamber during the AlN growth process. The dependence of pressure and nitrogen flow ratio was clarified.

In addition, for the first time, we were able to propose an AlN deposition model for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlN conversion layer substrates, albeit qualitatively. In addition, by using the reactive RF sputtering method, InAlN mixed crystals could be crystal-grown on the sapphire substrate. Furthermore, it was found that the crystallinity can be improved by sputtering the InAlN mixed crystal on the AlN conversion layer.

研究分野：電子材料

キーワード：反応性RFスパッタ AlN InAlN 窒化物半導体 結晶成長 混晶 単結晶

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会形成のために、パワーエレクトロニクスの分野では省エネルギー化が重要であり、次世代のパワー半導体材料として AlN が近年注目されている。AlN は直接遷移型であることから深紫外領域 LED としても期待されている。さらに、 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  混晶は近赤外(0.7eV)から深紫外(6.3eV)までの広い直接遷移型のバンドギャップを有し、次世代の多接合太陽電池の材料としても有望である。しかし、AlN 薄膜の成膜には高い成長温度(1000 °C以上)と圧力(1 GPa)が必要とされ、単結晶膜の育成には困難が多く、結晶品質の向上は大変難しい。さらに、 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  混晶の育成上の問題点として、InN と AlN の構成要素の非混和により高品質な単相層を成長させることは困難である。これは、成長温度、結合エネルギーが異なることによる非混和により、一般的な合金で起こる相分離と組成の不均質性が原因とされている。 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  は MOCVD や MBE で高い結晶品質を示すことが報告されているが、いずれも高温、高圧下での育成条件が必要である

### 2. 研究の目的

本研究では AlN 結晶成長において、低温低圧下での成膜が有利である rf 反応性スパッタリング法に着目した。具体的には、高純度 Al と  $\text{N}_2$  ガスを用いて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に rf 反応性スパッタリング法により AlN を堆積させ、チャンバー内圧力、窒素流量比率と AlN 結晶成長状態の依存性を調べた。さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に形成した AlN 転換層(0002)を基板とした成膜についても検討した。加えて、高純度 Ar と  $\text{N}_2$  ガスを用いてサファイア基板上に反応性 RF スパッタリング法で  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  の単相を育成することを試みた。具体的には、1)チャンバー内圧力、2)窒素流量比率、3) 基板種類の差異が  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  混晶の単相化にどのような影響を及ぼすのかを調べた。

### 3. 研究の方法

反応性 rf スパッタ装置を用いてチャンバー内を  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa 程度まで真空引き後、ターゲットに Al を使用し、アルゴン-窒素雰囲気中で  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)基板上に AlN を堆積させた。スパッタ電力 200 W、スパッタ時間 5 ~240 min、チャンバー内圧力 2~14 Pa、窒素流量比率 30~70 vol%とした。成膜した試料は XRD, SPM, EPMA, SEM で評価した。 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  混晶の成膜では、ターゲットに Al:50%, In:50%の合金ターゲットを使用し、アルゴン-窒素雰囲気中で  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)基板上に  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  混晶を堆積させた。スパッタ電力 50W、スパッタ時間 15~60min、チャンバー内圧力 2~8Pa、基板温度100°C付近、窒素流量比率 30~70vol.%とした。成膜した試料は XRD, PL で評価した。

### 4. 研究成果

#### (1)AlN 結晶成長とチャンバー圧力の関係

窒素流量比を 50 vol%一定とし、チャンバー内圧力を 2~14 Pa の間で変化させて AlN 薄膜を作成した。XRD 測定結果において、圧力 14 Pa では XRD の回折ピークが見られなかった。8 Pa では AlN の回折ピークが鋭く現れ、6 Pa から 2 Pa まで圧力が減少するにつれて小さくなった。反対に AlN(0002)の回折ピークが増加する傾向がみられた。圧力 14, 8, 2 Pa で作成した試料の

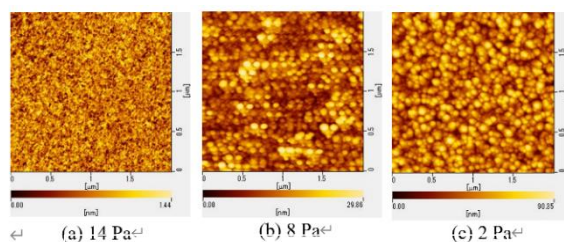


図 1 チャンバー内圧力変化させたときの SPM による表面模様

SPM 測定による表面模様を図 1 に示す。XRD でピークが見られなかった圧力 14 Pa では、SPM

において結晶粒が確認できずアモルファス状態になっていることが分かる。圧力 8, 2 Pa では表面に結晶粒のように見えるステップが確認でき、AIN(0002)の配向が強くなるにつれて輪郭がはっきりする傾向があることが分かった。

## (2)窒素流量比と AIN 結晶性の関係

チャンバー内圧力を 2~8 Pa, 窒素流量比を 30~70 vol%の間で変化させ AIN を作成した。ここで, XRD 測定で現れた回折ピーク AIN(10 $\bar{1}$ 0)の強度 $\Delta_{(10\bar{1}0)}$ で AIN(0002)の強度 $\Delta_{(0002)}$ の強度を規格化した。ここでパラメータ  $\alpha = \Delta_{(0002)}/\Delta_{(10\bar{1}0)}$ と定義した。 $\alpha$ を X 線回折強度比として縦軸にとり, 横軸を窒素流量比とした X 線回折強度比 $\alpha$ と窒素流量比の関係を図 2 に示す。ここで $\alpha$ が 1 より大きくなればなるほど AIN(0002)面の寄与が大きくなり, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の

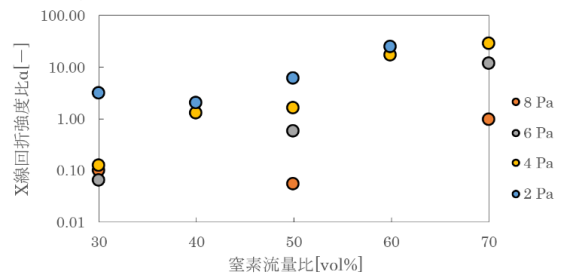


図 2 X 線回折強度比 $\alpha$ と窒素流量比の関係

面方位と一致し, エピタキシャル成長の傾向が強まることを示す。

各圧力で窒素流量比を増加させると, X 線回折強度比 $\alpha$ は増加する傾向があり, 窒素流量比と AIN(0002)面の配向性には依存性があることが分かる。特に, チャンバー内圧力 6 Pa 以下で, 窒素流量比 60 vol%以上の過剰な窒素プラズマ下では AIN(0002)面の配向性が顕著に現れ, エピタキシャル成長モードに移行することが示唆された。

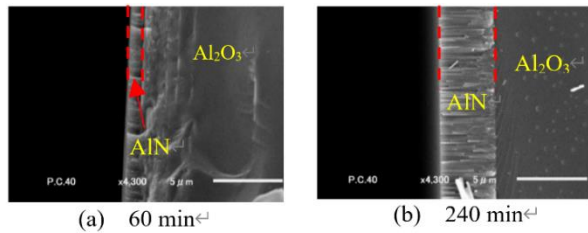


図 3 SEM による AIN 断面画像

## (3)スパッタ時間, 窒素流量比の変化と AIN 膜厚の関係

チャンバー内圧力 2 Pa, 窒素流量比 70 vol%においてスパッタ時間を 30~240 min の間で変化させ, AIN を作成した。AIN 断面 SEM 画像を図 3 に示す。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板と AIN 成長膜の界面は, 両者の硬度が異なるため SEM 像のようにはっきりと区別できた。スパッタ時間の経過と共に AIN 膜厚が増えていることが確認できた。スパッタ時間 30~240 min の試料における AIN 膜厚を SEM のスケール機能で測定した膜厚の平均値とスパッタ時間の関係を図 4 に示す。各々の試料で, 平均値からの変位は最大で  $\pm 1.2\%$  であり, 均一性が高いことが分かった。スパッタ時間の増加と共に膜厚は比例しながら増加していることが確認できた。また, 成長速度は  $0.966 \mu\text{m/h}$  であることが分かった。

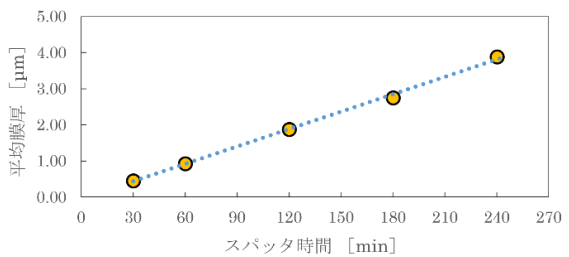


図 4 スパッタ時間と平均膜厚の関係

チャンバー内圧力 2 Pa, スパッタ時間一定とし, 窒素流量比を 30~70 vol%で変化させたときの窒素流量比と膜厚の関係を図 5 に

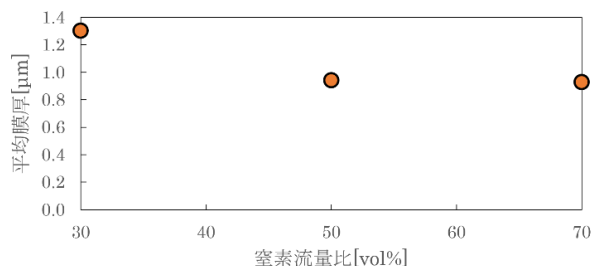


図 5 窒素流量比と平均膜厚の関係

示す. 50, 70 vol%では膜厚はそれぞれ 0.94  $\mu\text{m}$ , 0.93  $\mu\text{m}$  であり, 窒素流量比では違いはほぼ現れなかった. 一方, 30 vol%では膜厚が 1.3  $\mu\text{m}$  となり, 50, 70 vol%のときよりも 38 %増加した. これは, Ar が  $\text{N}_2$  より多く供給されることにより, ターゲットの Al が他の窒素流量比のときよりも多くスパッタされるので膜厚が増加したと考えられた.

#### (4) AlN 転換層上への AlN の結晶成長

マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて,  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  基板表面に圧力 1000 Pa, 窒素ガス流量 100 ccm で窒素プラズマを 60, 120 min 照射することで, AlN 転換層( $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )を形成した.

作成した AlN 転換層を基板として, rf 反応性スパッタリング法で圧力 2 Pa, スパッタ時間 60 min, 窒素流量比 30~70 vol%で AlN を作成した. XRD 測定で現れた回折ピーク  $\text{AlN}(10\bar{1}0)$ の強度 $\Delta_{(10\bar{1}0)}$ で  $\text{AlN}(0002)$ の強度 $\Delta_{(0002)}$ の強度を規格化したグラフを図 6 に示す. ここで, ●は AlN 転換層上にスパッタにより AlN を成膜した試料の X 線回折強度比 $\alpha$ であり, ○は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に圧力 2 Pa で AlN を成膜したときの X 線回折強度比 $\alpha$ である.

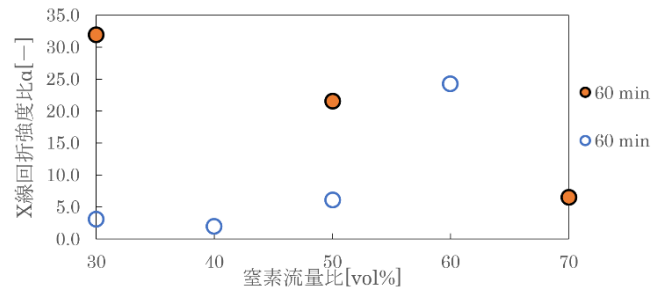


図 6 AlN 転換層上に成膜した AlN の XRD 測定結果

$\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に成膜したとき, チャンバー内圧力 2 Pa, 窒素流量比 30 vol%で $\alpha = 3.05$ であったのに対し, AlN 転換層基板上に成膜した窒素流量比 30 vol%の条件では,  $\alpha = 32.0$ となり,  $\text{AlN}(0002)$ 面への配向性が 10 倍程度増加した. AlN 転換層基板を用い

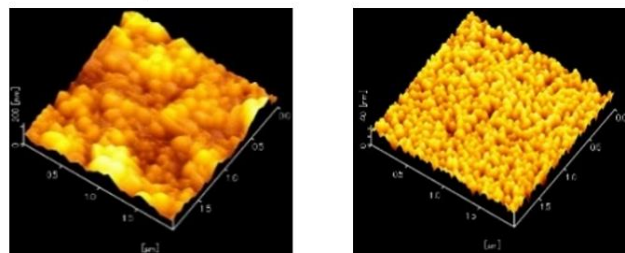


図 7 SPM による表面模様

ることで,  $\text{AlN}(0002)$ 面への配向性に伴うエピタキシャル成長モードに近づいたといえた.

図 7 に AlN 転換層上に窒素流量比 30 vol%で AlN を堆積(a),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に 70 vol%で AlN を堆積(b)したときの SPM による表面模様を示す.(a)において, 転換層上に AlN を堆積させたときは(b)の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に AlN を堆積させたときと比べてステップの大きさは 5 倍程度に拡張していることが分かった.

#### (5) AlN 転換層基板を用いた rf 反応性スパッタリング法による AlN 成膜モデル

SEM スケール機能を用いて, 各窒素流量比の AlN 層の膜厚を測定し, 任意の 12 点から平均膜厚を算出した. その平均膜厚と窒素流量比の関係を図 8 に示す.ここで, ●は AlN 転換層上にスパッタにより AlN を成膜した試料の膜厚であり, ○は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に窒素流量比 30~70 vol%で成膜した AlN 断面の膜厚である. 転換層上に AlN を成膜したものは, 窒素流量比の減少とともに膜厚が増加するので

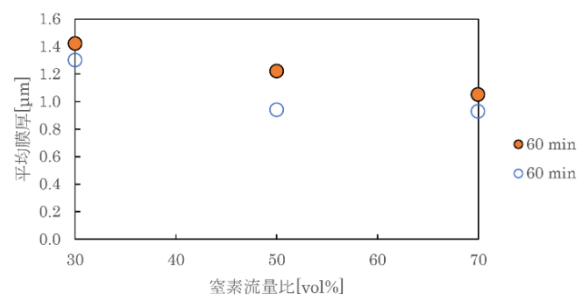


図 8 窒素流量比と平均膜厚の関係

$\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に AlN を成膜した際と同じであった. 窒素流量比 30 vol%の膜厚は, 窒素流量比 70 vol%と比較して 35 %増加した. また, 窒素流量比 30 vol%において, AlN 転換層上の AlN 膜厚

は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上的  $\text{AlN}$  膜厚と比較して 9 %増加した。これは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板の上に  $\text{AlN}$  を成膜した際に生じた格子不整合緩和過程が、 $\text{AlN}$  転換層上に  $\text{AlN}$  を成膜した際には必要がないため膜厚が増加したと考えられる。

転換層上へ  $\text{AlN}$  がどのように結晶成長していくかを、SPM の表面形状測定及び X 線回折強度比  $\alpha$  の結果から、図 9 の  $\text{AlN}$  転換層基板を用いた  $\text{AlN}$  成膜モデル提案する。

(a) はスパッタする前の  $\text{AlN}$  転換層の突起物の様子である。(b),(c) はそれぞれ 30 vol%, 70 vol% で  $\text{AlN}$  を成膜させたときの様子である。

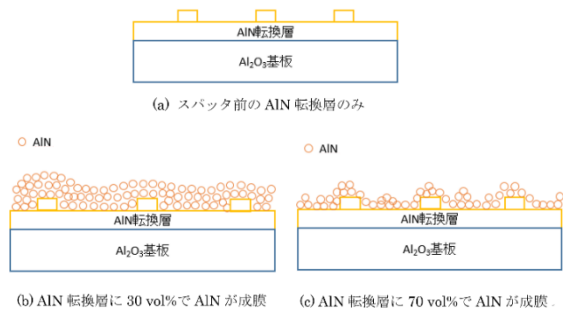
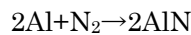


図 9  $\text{AlN}$  転換層基板を用いた  $\text{AlN}$  成膜モデル

$\text{AlN}$  転換層基板を用いた rf 反応性スパッタ法による  $\text{AlN}$  成膜モデルでは、転換層の面方位(0002)により、7-4 の rf 反応性スパッタ法における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板を用いた  $\text{AlN}$  堆積モデルで述べた格子不整合による緩和を生じない。よって、格子不整合を緩和する緩和時間は必要とせず、横方向のステップ形成よりも縦方向の成長速度を増加させるベクトルが生じやすくなる。具体的には、Ar に対する Al のスパッタ率が関与している。Ar における Al のスパッタ率は 0.8 であり<sup>[16]</sup>、1 mol の  $\text{AlN}$  を生成するには  $\text{N}_2$  は 0.5 mol 必要になる。つまり



の化学式となる。ここでスパッタ率 0.8 を適用すると 2 mol の Al をスパッタするには Ar は  $2 \times 1/0.8 = 2.5$  mol 必要になる。 $\text{N}_2:\text{Ar} = 1:2.5$  窒素流量比に直すと  $\text{N}_2:\text{Ar} = 28:72$  となる。化学量論組成の  $\text{AlN}$   $\text{Al}:\text{N} = 1:1$  を得るには  $\text{N}_2:\text{Ar} = 28:72$  の混合ガスを導入する必要がある。窒素流量比 30 vol% 以上で  $\text{N}_2$  過剰となり窒素流量比 30 vol% 以下で Al 過剰となる。

つまり、化学量論組成に近い窒素流量比 30 vol% では成長速度が大きくなるが、 $\text{AlN}$  転換層基板を用いた  $\text{AlN}$  転換層モデルでは、縦方向の成長ベクトルを増加させても  $\text{AlN}$  転換層基板(0002)により不整合がないため成長した  $\text{AlN}$  層の(0002)の配向性は崩壊することなく維持された。しかし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板を用いた  $\text{AlN}$  堆積では、格子不整合の緩和により窒素流量比 70 vol% のような成長速度が遅いモードでないとも横方向に移動する時間が得られず(0002)の配向性は保てない。つまり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板を用いた  $\text{AlN}$  堆積では、化学量論組成に近い窒素流量比 30 vol% では成長速度が大きく結晶化が促進される。

### (6) $\text{AlN}$ 転換層上への $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 結晶成長

マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001) 基板表面に窒素プラズマを 30min 照射することで、 $\text{AlN}$  転換層 ( $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を形成した。 $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  を基板として、反応性 RF スパッタで  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  混晶 (スパッタ時間 30min、圧力 2Pa、

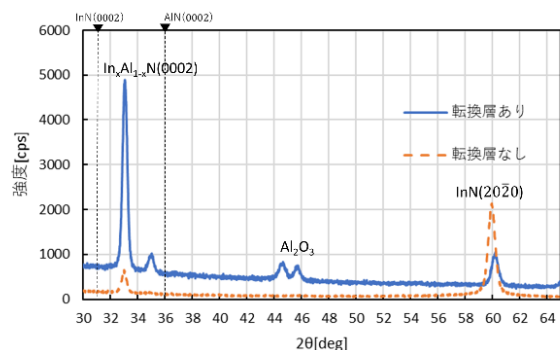


図 10  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  の XRD 測定結果

窒素流量比 70vol%) を堆積させた試料の XRD 測定結果を図 10 に示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板の上に  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  混晶をスパッタした際に現れた  $\text{InN}(20\bar{2}0)$  は、 $\text{AlN}$  転換層上に  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  混晶をスパッタすることで  $\text{InN}(20\bar{2}0)$  のピークが小さくなり、 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}(0002)$  のピークが鋭くなる傾向となった。X 線回折強度比  $\alpha$  は 0.242 から 5.858 と改善された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------