

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02633

研究課題名（和文）Ni-Al合金液を用いた新規AlNバルク単結晶作製技術の開発

研究課題名（英文）Development of novel bulk AlN crystal growth method using Ni-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・講師

研究者番号：90598913

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：現代社会において電力エネルギーの消費は増大の一途をたどっており、その輸送過程での電力変換技術を担うワイドギャップパワーデバイスが非常に重要となっている。AlN単結晶は広いバンドギャップエネルギーと大きい絶縁破壊電界を有することからSiCやGaNを超えるポテンシャルを持つ材料として期待されているが、低コストでの量産技術が確立していない。本研究課題では、低コストで量産技術となり得る手法の開発を目指し、Ni-Alを用いた新しいAlN液相成長法の開発を行う。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題により、Ni-Alを用いた新しいAlN単結晶の液相成長法が開発された。本研究課題での系統的な実験により、各成長条件が成長したAlN結晶に及ぼす影響が調査され、Ni-AlフラックスからのAlNの成長挙動を明らかにすることができた。これら一連の成果を元に、今後本手法の大型化を目指した研究を継続し、本手法の実用化を目指した研究を展開していく。

研究成果の概要（英文）：AlN single crystals are expected to be a potential material exceeding SiC and GaN due to their wide bandgap energy and large breakdown field strength, however, low-cost mass production technology has not been established. In this research project, a novel solution growth method of AlN crystal using Ni-Al have developed.

研究分野：結晶工学

キーワード：液相成長法 窒化アルミニウム

1. 研究開始当初の背景

現代社会において電力エネルギーの消費は増大の一途をたどっており、その輸送過程での電力変換技術を担うワイドギャップパワーデバイスが非常に重要となっている。ワイドギャップ半導体の持つ広いバンドギャップと大きい絶縁破壊電界により、低損失・高温で動作するデバイスを作製することが可能となる。現在、SiC や GaN を用いたデバイスが開発されており、一部では実用化もされているが、更なる高い変換効率を目指すならば、GaN と比べて 1.8 倍のバンドギャップエネルギーと 3.6 倍の絶縁破壊電界を有する AlN がパワーデバイスとして最適である。しかしながら、AlN パワーデバイスの研究開発は、その AlN バルク単結晶の製造の難しさから、SiC や GaN と比べて大きく遅れている。現在、AlN バルク単結晶の作製に使用されている手法は昇華法である。昇華法により、現在、1 インチサイズのバルク単結晶基板が製造されているが、昇華法は原料の昇華に 2200 °C 以上の高温を必要とするため、コストの低下が難しい。

これまで、申請者は、Ga-Al フラックスを用いた AlN 液相成長法の開発を行ってきた。Ga-Al フラックス法では、1 気圧の窒素と Ga-Al フラックス中の Al を反応させることで、AlN を成長させる (M. Adachi et al., Phys. Stat. Sol. B, 255 (2018) 1700478, M. Adachi et al., Phys. Stat. Sol. A, 208 (2011) 1494 など)。Ga-Al フラックス成長に関する一連の研究で、サファイア基板の上に高品質な AlN 膜を作製することに成功した。しかしながら、成長速度が他の手法に比べて小さく、実用化は困難であることがわかった。そこで、本研究課題では、Ga-Al フラックスとは異なり、あえて Al との親和性の高い Ni をフラックスとして用いることで、高い成長速度で安価に AlN を成長させることができる AlN 液相成長法の開発を行うことを目的とした。

2. 研究の目的

本研究課題では、Ni-Al フラックスを用いた AlN 液相成長法の開発を目指した研究を行った。本手法では、次節で示す AlN の成長の駆動力を制御し、AlN を成長させる。本研究では主に、膜厚 0.5 μm の AlN 結晶を有した AlN/サファイアテンプレート基板の上に AlN をホモエピタキシャル成長させる実験を行ない、成長の前工程として高温保持プロセスを導入した時の AlN 成長の変化、成長時間と AlN 成長量、および坩堝材による AlN 成長の変化について調査した。また、その研究と並行して、針状のバルク単結晶上に AlN を成長させる実験および、フラックスの基礎的な熱物性データとして、Ni-Al 合金の融体の熱物性値を測定する実験も行った。

3. 研究の方法

具体的な実験方法の説明に先立ち、まず Ni-Al フラックスからの AlN 成長メカニズムについて、熱力学的に説明する。金属の Al 融液は高い蒸気圧および高い反応性を有しているため、AlN 単結晶を育成するために高温で保持することが難しい。そのために本研究課題では Ni に注目した。Ni と Al は非常に高い融点を有する NiAl 化合物を作る系であることからわかるように、親和性の高い合金である。そのため、Ni-Al 中の Al の活量は低く抑えられる。例えば、1873 K の Ni-30mol%Al における Al の活量は 0.0046 と非常に低い。そのため、Ni-Al を用いることで、Al の蒸気圧を低く抑えられる。まあ、フラックス合金の組成、温度、雰囲気窒素分圧により、結晶成長の駆動力を制御することができる。本手法の AlN 結晶の生成の反応式およびその反応式の平衡定数 K は以下に示される。

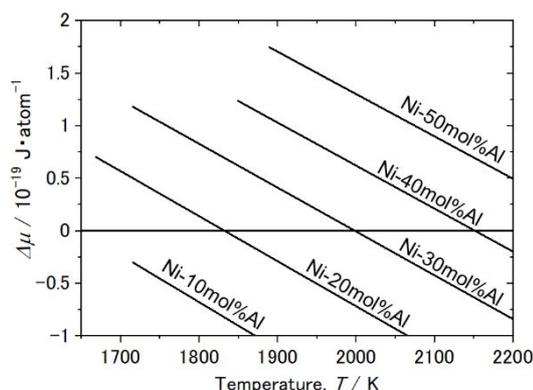
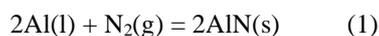


図 1. 本手法の AlN 結晶の成長の駆動力の温度・フラックス組成依存性。



$$K = a_{\text{AlN}}^{eq.2} / a_{\text{Al}}^{eq.2} p_{\text{N}_2}^{eq.} \quad (2)$$

ここで、 $a_{\text{AlN}}^{eq.}$ 、 $a_{\text{Al}}^{eq.}$ 、 $p_{\text{N}_2}^{eq.}$ はそれぞれ、(1)式が平衡している時の AlN の活量、Al の活量、および窒素ガスの分圧である。AlN が固体であるため AlN の活量は 1 となる。一方、AlN 結晶の成長の駆動力 $\Delta\mu$ は、リアクター内の窒素分圧 p_{N_2} と (1)式が平衡している時の窒素ガスの分圧の差によって表され、さらに(2)式を用いることで $\Delta\mu$ は、

$$\Delta\mu = kT(\ln p_{\text{N}_2} - \ln p_{\text{N}_2}^{eq.}) = kT(\ln p_{\text{N}_2} + \ln K + \ln a_{\text{Al}}^{eq.2}) \quad (3)$$

と表される。(3)式より、AlN 結晶の成長の駆動力は、窒素分圧、温度、および合金中の Al 組成

によって制御できることがわかる。図1に1 barの窒素雰囲気下のNi-Al合金中でのAlN生成反応の駆動力の温度・フラックス組成依存性を示す。例えば、Ni-20mol%Alのフラックスを用いると、1832 Kよりも低い温度で反応の駆動力が正となるため、AlNを成長させることができるが、1832 Kよりも高い温度では駆動力が負となるため、AlNは分解する。この駆動力を用いて、AlNを成長させる。本研究課題の初年度にこのAlN成長を実現するための結晶育成炉を作製した。構築した実験装置について説明する。坩堝内にNi-Al合金を入れ、坩堝を加熱する。その際、フラックスの温度を、AlNが分解する温度(図1で $\Delta\mu$ が負となる温度)に保持する。これにより、フラックス内ではAlNが成長せず、フラックスの自由表面にて窒素ガスがフラックスに接することでフラックス内に窒素が溶解する。その状態で、冷却機構を有した種結晶ホルダーで保持した種結晶をフラックスに浸漬させる。それにより、フラックス内の種結晶近傍の温度が低下し、局所的に結晶成長の駆動力 $\Delta\mu$ が正となる温度となることで、種結晶上に結晶を成長させることができる。

本研究課題では、実験1、成長の前工程として高温保持プロセスを導入した時のAlN成長の変化、実験2、成長時間とAlN成長量、および実験3、坩堝材によるAlN成長の変化、について調査した。本研究では、フラックス組成をNi-20mol%Alとした。図1より、1 barの窒素分圧下におけるNi-20mol%Alフラックスで、結晶成長の駆動力 $\Delta\mu$ がゼロとなる温度は1832 Kであることがわかる。

まず、1、成長の前工程として高温保持プロセスを導入した実験の手順について説明する。焼結体AlN製の坩堝に入れたNi-20mol%Al合金をチャンバー内に設置し、チャンバー内をArガスで置換した後加熱する。その際、フラックスを $\Delta\mu = 0$ となる温度より20 K高い1852 Kまで加熱した後種結晶を浸漬し、7 h保持する。またその実験とともに、結晶浸漬前に一旦フラックスの温度を保持温度よりも34 K高い1886 Kで1時間加熱したあとで1852 Kまでフラックスを冷却し種結晶を浸漬させる実験を行い、両者の結晶を比較した。続いて、2、の成長時間とAlN成長量の関係の調査のための実験手順を説明する。この実験では、焼結体AlN製の坩堝に入れたNi-20mol%Al合金をチャンバー内に設置し、チャンバー内をArガスで置換した後、前述の前工程として1886 Kで1 hフラックスを加熱した後でフラックスを1852 Kまで冷却して種結晶を浸漬させ、浸漬後、フラックス内での種結晶の保持時間を1, 7, 17 hと変化させてその時の結晶成長の挙動の違いを調査した。最後に3、坩堝材によるAlN成長の変化の調査のための実験手順を説明する。この実験では、坩堝材を焼結体のAlN、カルシア安定化ジルコニア、BNの3種類とし、それぞれの坩堝を用いてAlN成長を試みた。この実験では、前述の前工程プロセスを手順に含めず、フラックスを $\Delta\mu = 0$ となる温度より20 K高い1852 Kまで加熱した後種結晶を浸漬し、その温度で種結晶を7 h保持してAlNの成長を試みた。

4. 研究成果

上記の実験1について、成長前に前工程を導入した場合としていない場合それぞれで成長したAlN結晶の断面SEM像を図2に示す。図2より、前工程を導入しない場合に成長したAlN結晶の成長厚さは、3.7 μm であったのに対し、前工程を導入したときのAlN結晶の成長厚さは7.5 μm で、およそ2倍の成長量の変化があることがわかった。これは、AlN結晶の成長前に、成長温度よりも高い温度でフラックスを保持することで、坩堝材であるAlNもしくは雰囲気中の窒素からフラックス中へ溶解する窒素量が増大し、またそのフラックスが冷却されることでフラックス中でのAlNの過飽和度が増大したために生じた変化だと考えられる。この結果から、AlN成長前の前工程がAlN成長量の増大に寄与することが明らかとなった。

続いて、上記の実験2について、それぞれの成長時間で成長したAlN結晶の成長量を観察したところ、1、7 hの成長時間での実験ではそれぞれ、0.8、7.5 μm の厚さのAlNが成長しており成長時間の増加とともにAlNの成長量が増加していたが、一方で、17 hの成長時間でAlNを成長させたときは、AlN膜が消失していた。これは、AlNと下地のサファイアとの格子不整合に起因する応力が成長したAlN結晶内に生じてしまい、その結果、サファイア上にAlNが保持されず、AlN膜が破壊・剥離されてしまったものと考えられる。この実験2により、成長量は成長時間の増加とともに増加するが、AlN/サファイアテンプレートを使用する場合は、厚膜化のために成長膜内の応力を軽減する策が必要となることがわかった。また、これは、テンプレートではなくバルク結晶を種結晶とすることで回避することができる。このことから、今後、バルク結晶を種結晶として使用する研究も展開していく。

最後に、上記の実験3について、図3に焼結体AlN坩堝を用いて成長したAlN結晶およびジルコニア坩堝を用いて成長したAlN結晶の断面SEM像を示す。AlN坩堝を用いて成長したAlN結晶の成長厚さは3.7 μm である一方、ジルコニア坩堝を用いた場合のAlNの成長厚さは8.3 μm

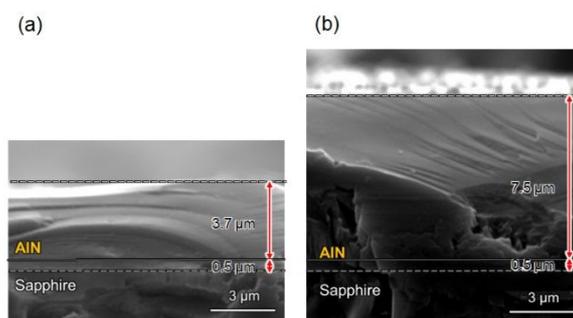


図2 (a)前工程なし、(b)前工程ありのそれぞれの条件で成長したAlNの断面SEM像。

であり、ジルコニアを用いた方が、成長量が大きいことがわかった。これは、AIN とジルコニアの熱伝導率の違いにより生じたものと考えられる。熱伝導率の低いジルコニアを坩堝材とすることで、ヒーターの熱がフラックスへ伝わりにくく坩堝壁の温度が高くなるため、フラックス内に大きな温度勾配が形成され、それにより種結晶近傍での過飽和度が大きくなり、成長量が増大したと考えられる。一方、BN を坩堝として用いた場合は、AIN が成長しなかった。これは、BN の一部がフラックスへ溶解することにより、フラックス内での Al の活量が低下し、それによって AIN 生成の駆動力が低下したためと考えられる。

これら一連の実験により、Ni-Al フラックスを用いた AIN 成長の成長条件が結晶成長に及ぼす影響を明らかにし、AIN を高速で成長できる条件を見出すことができた。この成果を元に、本手法の大型化に関する研究を展開し、本手法の実用化を目指す。

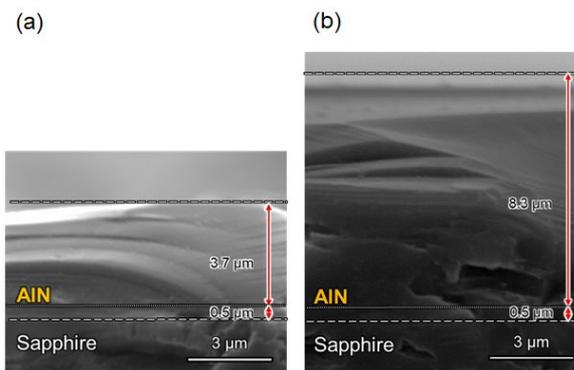


図 3 (a) 焼結体 AIN 坩堝、(b) 焼結体 ZrO₂ 坩堝を用いて成長した AIN の断面 SEM 像。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Masayoshi Adachi, Sonoko Hamaya, Daisuke Morikawa, Benjamin G. Pierce, Ahmad M. Karimi, Yuji Yamagata, Kenji Tsuda, Roger H. French, Hiroyuki Fukuyama	4. 巻 153
2. 論文標題 Temperature dependence of crystal growth behavior of AlN on Ni-Al using electromagnetic levitation and computer vision technique	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Science in Semiconductor Processing	6. 最初と最後の頁 107167-1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mssp.2022.107167	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
1. 著者名 Adachi Masayoshi, Fujiwara Keigo, Sekiya Ryuta, Kobatake Hidekazu, Ohtsuka Makoto, Fukuyama Hiroyuki	4. 巻 142
2. 論文標題 In situ observations of the dissolution of an AlN film into liquid Al using a high-temperature microscope	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Science in Semiconductor Processing	6. 最初と最後の頁 106469 ~ 106469
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mssp.2022.106469	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 -
1. 著者名 Adachi Masayoshi, Yamagata Yuji, Watanabe Manabu, Hamaya Sonoko, Ohtsuka Makoto, Fukuyama Hiroyuki	4. 巻 61
2. 論文標題 Composition Dependence of Normal Spectral Emissivity of Liquid Ni-Al Alloys	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 684 ~ 689
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-233	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 -
1. 著者名 Li Sen, Adachi Masayoshi, Ohtsuka Makoto, Fukuyama Hiroyuki	4. 巻 13
2. 論文標題 Synthesis of AlN single crystal by solution growth method using type 430 ferritic stainless steel flux	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 085105-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0161962	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 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 朴 珉秀, 大塚 誠, 安達 正芳, 福山 博之
2. 発表標題 Ni-Alフラックス法によるAINの結晶成長挙動に及ぼす坩堝材の影響
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季(第172回)講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 李 森, 福山 博之, 大塚 誠, 安達 正芳
2. 発表標題 Synthesis of AlN Single Crystal by Solution Growth Method in SUS430 Flux
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季(第172回)講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Minsoo PARK, Makoto OHTSUKA, Masayoshi ADACHI, Hiroyuki FUKUYAMA
2. 発表標題 Growth Behavior of AlN on AlN/Sapphire Substrates by Solution Growth Using Molten Ni-Al Alloy
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋季(第171回)講演大会
4. 発表年 2022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
---------	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------