

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21071

研究課題名（和文）「反応チョクラルスキー法」の提案と窒化物単結晶成長への適用検証

研究課題名（英文）Development of reactive Czochralski method for nitride crystal growth

研究代表者

福山 博之（Fukuyama, Hiroyuki）

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：40252259

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）：本研究では、窒化アルミニウム（AlN）成長用フラックスとしてNi-Al融液を取り上げ、熱力学的検討を行ない、温度、窒素分圧とフラックス組成をパラメータにして、AlN生成の駆動力を示した結晶成長ダイアグラムを作成し、AlN生成反応の駆動力を平衡近傍に制御して結晶成長を行う指針を得た。結晶成長ダイアグラムに基づき、電磁浮遊法を用いたAlN結晶成長のその場観察を実施し、成長の最適条件を得た。本研究の最終段階として、Ni-Al融液を用いて最適な駆動力条件下でAlN結晶成長実験を行った結果、成長速度および結晶品質の観点から、反応チョクラルスキー法が実現可能であることが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

幅広い紫外領域をカバーするAlGaIn系紫外発光素子の内部量子効率、サファイア基板とAlGaIn層の格子不整合に起因する多数の貫通転位のために低く抑えられている。本研究結果は、AlN単結晶の新たな成長方法を提案するものであり、サファイア基板をAlN基板で置き換えることによって、飛躍的な格子整合性の向上、ひいては、内部量子効率の向上につながることを期待される。AlN単結晶は、原料粉末を2000以上の高温で昇華させ、温度勾配下で再結晶させて単結晶を得る昇華法により製造されているため、極めて高価で、市場への供給も不安定である。本研究は、昇華法に代わる低コストな結晶成長法としても期待されている。

研究成果の概要（英文）：The crystal growth diagram for aluminum nitride (AlN) crystal has been built to develop the reactive Czochralski method using Ni-Al fluxes based on thermodynamic considerations. The driving force of AlN formation was displayed in the diagram as a function of temperature, N<sub>2</sub> partial pressure and flux composition. The crystal growth process can be designed near the equilibrium condition by using the diagram. Based on the diagram, in-situ observations of AlN growth were conducted using an electromagnetic levitation technique, and optimum growth condition was obtained. Finally, AlN growth experiments were conducted with the optimum driving force condition using Ni-Al fluxes. The reactive Czochralski method was demonstrated to be a promising method for AlN crystal growth from viewpoints of growth rate and crystal quality.

研究分野：材料プロセス

キーワード：熱力学 結晶成長 窒化物半導体 電磁浮遊法

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) AlGaIn 系紫外発光素子 (LED) は、幅広い紫外領域 UV-A ~ C (波長 340 ~ 265 nm) をカバーすることが可能である。しかしながら、その外部量子効率、青色 LED (波長 460 nm) が 80% に達するのに比較して格段に小さい。殺菌効果の高い波長 270 nm の UV-C 領域では、多数の研究機関や企業において、開発競争が激しくなっているが、それでもほとんどの外部量子効率が 10% 以下にとどまっている。現状では、低圧水銀ランプの出力が数 W ~ 数十 W に達するのに比較して、紫外 LED の出力は高々数十 mW 程度である。紫外 LED が水銀ランプに代わって普及するためには、外部量子効率の向上 (30 ~ 40%) が必要である。

紫外 LED は、サファイア基板上に窒化アルミニウム (AlN) 層を介して AlGaIn 層を積層した構造となっている。しかしながら、サファイア基板と AlN 層には 13% の大きな格子不整合が存在するため、AlN 層および AlGaIn 層内には、 $10^8 \text{ cm}^{-2}$  以上もの多数の転位が存在する。内部量子効率を 80% 以上に高めるためには、少なくとも窒化物層の転位密度を 1 桁以上低減する必要がある。

研究代表者は、これまで、サファイア基板上の AlN 膜の成長について研究を行い、サファイア窒化法およびアニール法 [1, 2] を開発し、サファイア基板上に世界トップレベルの高品位 AlN 膜の成長技術を確立した。しかしながら、サファイア基板と AlN 膜の格子不整合に起因する多数の貫通転位の生成、および、熱膨張係数差に起因する結晶膜の反り、が生じるため、LED の内部量子効率が低く抑えられている。この状況をブレイクするために、サファイア基板をバルクの AlN 基板で置き換え、飛躍的に格子整合性を向上させるという今回の研究につながっている。

(2) AlN は、常圧では融解せず高温で窒素が解離するため、バルク AlN 単結晶は、昇華法によって作製されている。昇華法は、密閉した容器内で原料粉末を 2300 の高温で昇華させ、温度勾配下で再結晶させて単結晶を得る方法であり、炭素等の不純物のため、その結晶は、琥珀色に着色している。現状では、AlN 単結晶は、極めて高価 (100 万円 / 2 インチ) で、市場への供給も不安定である。昇華法に代わる低コストな結晶成長法の開発が要求されている。

### 2. 研究の目的

チョクラルスキー法は、シリコンなどの単結晶成長法として確立された方法で、不活性ガス雰囲気中で種結晶を融液に接触させて回転させながら引き上げ、成長させる方法である。シリコンとは異なり、高温では窒素が解離して融液を形成しない窒化物結晶には本手法は適用できないと考えられてきた。本研究では、熱力学的考察とその場観察を組み合わせ、融液が窒素ガスと反応しながら結晶成長できる条件を探索し、窒化物生成反応を組み入れた新たな『反応チョクラルスキー法』を提案する。窒化物結晶の中でも窒化アルミニウム (AlN) の結晶成長は、特に難易度が高く、AlN が高温で解離するため、昇華法によって作製されている。本研究は、昇華法に替わり成長温度を 500 以上下げることが可能な新たな反応チョクラルスキー法を開発するための学術原理を構築し、実現可能性まで検証することを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) AlN 生成反応の熱力学的検討

AlN 成長用フラックスとして Ni-Al 系融液を取り上げ、熱力学的検討を行ない、 $\text{N}_2$  分圧 1 bar の条件下でフラックス組成をパラメータにして、AlN 生成の駆動力を示した結晶成長ダイアグラムを図 1 に示す。ここで、駆動力は AlN 生成時の平衡窒素化学ポテンシャルと成長時の窒素化学ポテンシャルの差として定義する。駆動力  $> 0$  の時、AlN が生成することを示す。この図から、Ni-Al 系溶融フラックスを用いる場合、AlN の生成反応を支配する熱力学的自由度は 2 であるので、温度、 $\text{N}_2$  分圧、フラックス組成のうち任意の 2 つを制御すれば平衡 (駆動力 = 0) は規定される。本研究では、図 1 に示す結晶成長ダイアグラムを用いて、 $\text{N}_2$  分圧を 1 bar に固定し、フラックス組成と温度を適切に選択することによって、駆動力を制御して結晶成長を行うこととした。

#### (2) 電磁浮遊法による AlN 成長実験とその場観察

結晶成長ダイアグラムから、AlN 成長の最適条件を見つけるためには、成長を支配する反応の駆動力 (成長温度、 $\text{N}_2$  分圧、フラックス組成) をパラメータにして繰り返し成長実験を行う必要がある。これは、厄介な高温実験を数多くこなさなくてはならず、コストと長時間を要する作業である。本研究では、この作業を飛躍的に効率化するために、図 2 に示すような電磁浮遊法を適用する。電磁浮遊法とは、高周波コイル内で電磁気力により金属試料を浮遊・融解させる技術である。本研究では、この電磁浮遊法を用いることによって、1 g 程度の質量のフラックスを溶融・浮遊させて、フラックス表面での結晶成長実験を行うことができるため、極めて効率よく最適な結晶成長条件を見出すことができる。本研究では、Ni-40mol%Al および Ni-30mol%Al フラックスを浮遊させて一定温度に保持した後、 $\text{N}_2$  ガスを吹き付けて、フラックス表面で AlN 結

晶の核生成から成長する様子を高速カメラでその場観察した。

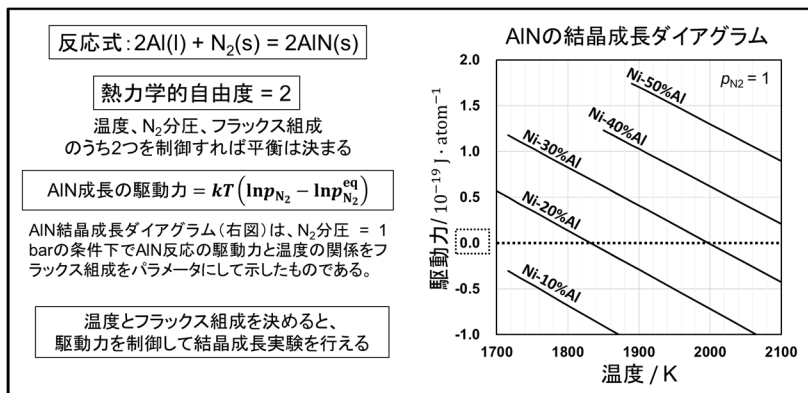


図1 AIN 結晶成長ダイアグラム (Ni-Al フラックスの場合)

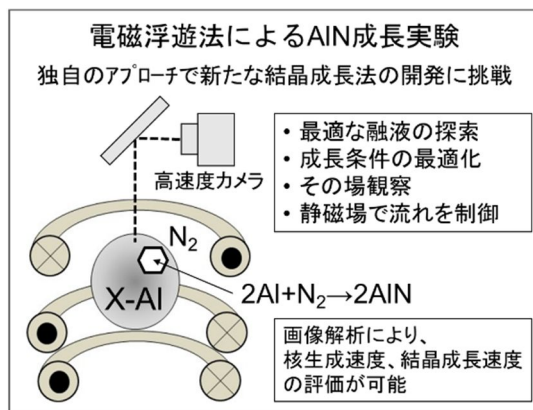


図2 電磁浮遊法による AIN 成長その場観察実験の模式図

(3) 反応チョクラスキー法の実現可能性検証

本研究の最終段階において、AIN 坩堝を用いた AIN 結晶の成長実験を行い、反応チョクラスキー法の実現可能性を検証する。図3に示すように、フラックスとして Ni-30mol%Al 融体を用い、先ず ① の温度 (2053 K、駆動力<0) にフラックスを 5 h 保持して、AIN 坩堝から Al と N をフラックス中に溶解させた。 ② の温度 (1996 K、駆動力=0) で種結晶をフラックス中に浸漬させ、 ③ の温度 (1903 K、駆動力>0) で AIN 結晶を 1 h 成長させた。この ①-③ のプロセスを合計 3 回繰り返した後、成長した AIN 結晶の評価を行った。結晶の評価には、SEM 観察による成長量の評価、X 線ロッキングカーブによる結晶配向性の評価、SIMS による不純物の定量評価を行った。種結晶には、当研究室においてアルミナ熱還元法で作製した AIN 結晶を用いた。

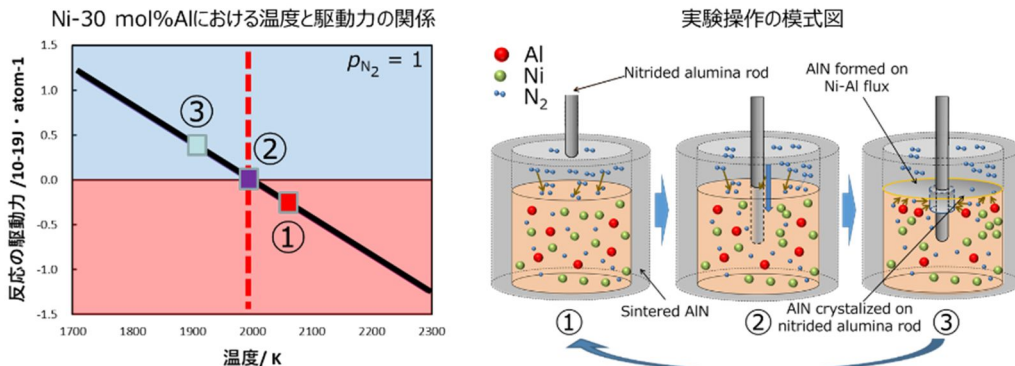


図3 反応チョクラスキー法の実現可能性検証実験

4. 研究成果

(1) 電磁浮遊法による AIN 成長実験とその場観察

Ni-40mol%Al および Ni-30mol%Al フラックスを浮遊させて一定温度に保持した後、N<sub>2</sub> ガス

を吹き付けて、フラックス表面で AlN 結晶の核生成から成長する初期段階の様子を高速度カメラでその場観察した結果の一例を図 4 に示す。球形のフラックス表面に白く見える部分が生成した AlN である。図 5 に示すように高速度カメラで得られたイメージを画像解析することによって、AlN がフラックス表面を覆う被覆率を算出し、その経時変化を図 6 に示す。温度が低いほど、反応の駆動力が大きく、フラックス表面の被覆率は増大することが分かる。

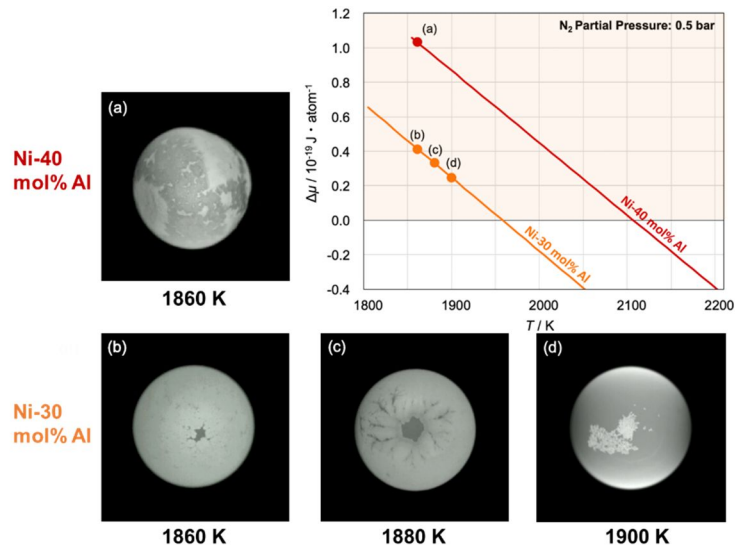


図 4 電磁浮遊法による AlN 成長その場観察実験

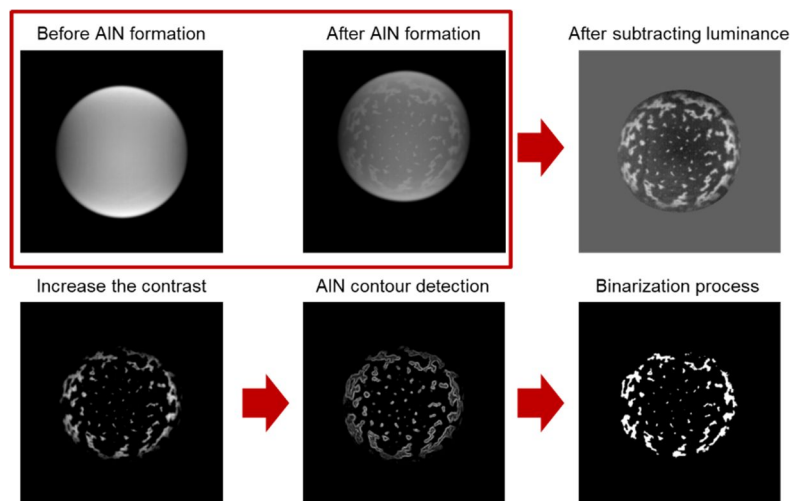


図 5 画像解析によって AlN の被覆率を定量化

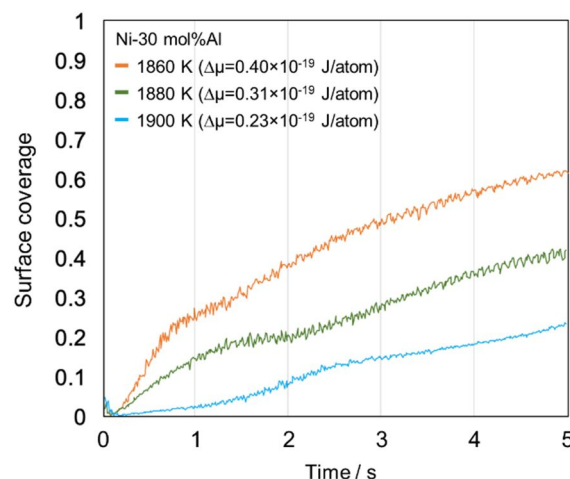


図 6 Ni-30mol%Al フラックス表面を AlN 結晶が覆う被覆率の経時変化

( 2 ) 反応チョクラスキー法の実現可能性検証

Ni-30mol%Al フラックスを用いて、AlN 種結晶上に結晶成長を試みた後の m 面種結晶の側面

観察の結果を図7に示す。m 面上に 360  $\mu\text{m}$  成長したことがわかった。図8に X 線ロックン グカーブ測定を c 軸方向と m 軸方向で行った結果を示す。半値幅は 2 種類の方向についてそれぞ れ 36 arcsec および 28 arcsec であった。実験前の半値幅と比較すると、若干減少しており、成 長後に結晶品質の向上が得られたことが分かった。

得られた AlN 単結晶について、SIMS を用いて AlN 単結晶中の不純物 (C, O, Ni) 濃度を定 量した結果、以下のことが判明した。

- ・ C 濃度：種結晶中には  $2.5 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>、成長部には  $1.5 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>
- ・ O 濃度：種結晶中には  $2.2 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>、成長部には  $1.2 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>
- ・ Ni 濃度：種結晶、成長部ともにバックグラウンドレベル ( $2.5 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup>) 以下

今回用いた種結晶は、昇華法で作製したものであり、種結晶中の C、O 濃度は昇華法で得られる 平均的な不純物濃度であった。Ni-Al フラックスを用いて成長させた成長部の C、O 濃度は、種 結晶と比較すると若干減少する傾向がみられた。また、フラックス成分である Ni の混入が懸念 されたが、種結晶および成長部ともに Ni 濃度は SIMS のバックグラウンドレベル以下であった。 このように、不純物の混入の観点からも、Ni-Al フラックスは AlN 成長に適しているものと判 断できる。

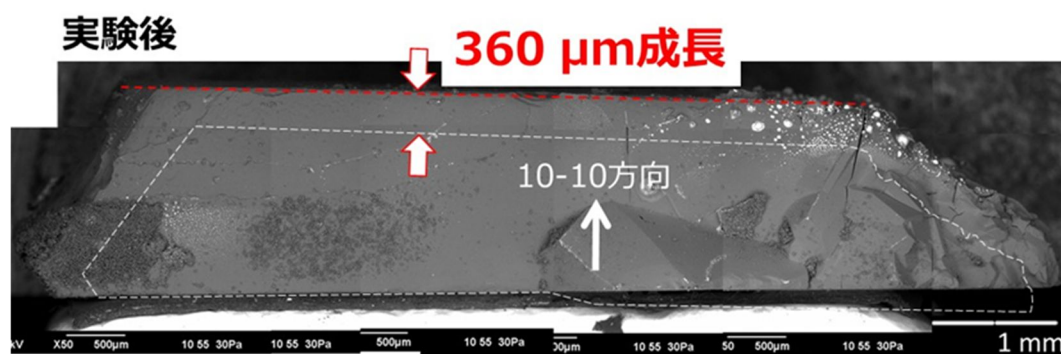


図7 Ni-30mol%Al フラックス中で成長した AlN 結晶外観。白い破線は、成長前の AlN 種結 晶を示している。

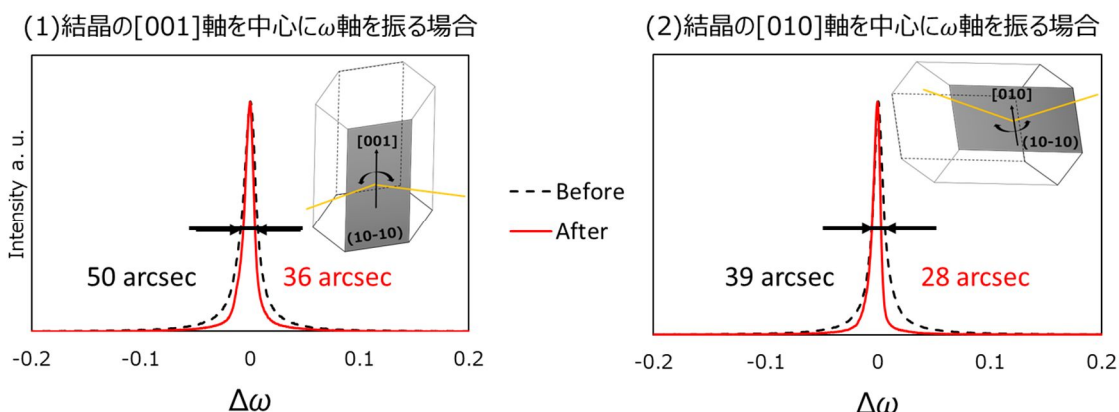


図8 Ni-Al フラックス中で成長した AlN 結晶の X 線ロックン グカーブ、破線は実験前の値、 赤実線は実験後の半値幅の値を示す

### (3) まとめ

本研究では、熱力学的考察と電磁浮遊法を用いたその場観察を組み合わせ、Ni-Al フラック スから AlN 単結晶を成長できる条件を探索し、これを実際に坩堝を用いた結晶成長実験で検証 することに成功した。このように平衡近傍の条件で、適切に駆動力を制御し、窒化物結晶をフラ ックスから成長させる原理を『反応チョクラルスキー法』として提案した。本手法によれば、昇 華法 (2300 ) に代わり成長温度を 1780 ~ 1630 と 500 以上下げることが可能であることが 分かった。

### < 引用文献 >

- [1] H. Miyake, G. Nishio, S. Suzuki, K. Hiramatsu, H. Fukuyama, J. Kaur, and N. Kuwano, Appl. Phys. Express, 9 (2016) 025501.
- [2] H. Fukuyama, H. Miyake, G. Nishio, S. Suzuki, K. Hiramatsu, Jpn. J. Appl. Phys., 55 (2016) 05FL02.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔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 山形武史, 安達正芳, 大塚 誠, 福山博之
2. 発表標題 Fe-Al融液表面でのAlN結晶の生成・成長挙動
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期（第167回）講演大会, オンライン開催, (2020.9.15-18) 発表日9/18
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤田一輝, 安達正芳, 大塚 誠, 福山博之
2. 発表標題 溶融Ni-Al合金の半球全放射率の測定
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期（第167回）講演大会, オンライン開催, (2020.9.15-18) 発表日9/17
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安達正芳, 藤田一輝, 大塚 誠, 福山博之
2. 発表標題 Ni-Alを用いたAlN結晶の液相成長技術開発のための融液熱物性測定と熱流体解析
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期（第167回）講演大会, オンライン開催, (2020.9.15-18) 発表日9/17
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 窒化アルミニウム結晶の製造方法	発明者 安達正芳 福山博之 大塚 誠 神原 新	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-141981	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

福山研究室

<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/fukuyama/>

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