

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月8日現在

機関番号： 12605

研究種目： 基盤研究 (C)

研究期間： 2009~2011

課題番号： 21560009

研究課題名（和文） 窒化アルミニウム薄膜ヘテロ成長界面の分解メカニズムの解明

研究課題名（英文） Investigation of void formation mechanism beneath thin AlN layers grown on foreign substrates

研究代表者

熊谷 義直 (KUMAGAI YOSHINAO)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号： 20313306

研究成果の概要（和文）：ハイドライド気相成長（HVPE）法で、様々な面方位のサファイアおよびSiC基板表面にAlN薄膜を1065℃で成長後、アンモニア添加した水素雰囲気中で最高1450℃の熱処理を行った。AlN薄膜中の転位を介して水素が界面に拡散し、還元反応により基板が分解し、AlN直下にボイドが形成されるメカニズムを明らかにした。ボイド形成状態の制御により、引き続き成長したAlN厚膜を再現性良く基板から自発分離させることに成功した。

研究成果の概要（英文）：Thin AlN layers were grown on sapphire and SiC substrates with various orientations at 1065°C by hydride vapor phase epitaxy. Then, heat-treatment of the substrates was performed in NH₃ added H₂ flow up to 1450°C. It was found that hydrogen diffuses through the thin AlN layer to the interface via dislocations and reacts with the substrate, which yields voids beneath the thin AlN layer. Self-separation of thick AlN layers, subsequently grown at 1450°C after the void formation, occurred during post-growth cooling when segment ratio of voids at interface was about 50%.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード： エピタキシャル成長・窒化アルミニウム・自立基板

1. 研究開始当初の背景

III族窒化物半導体結晶である窒化アルミニウム (AlN) は、禁制帯幅が約6 eVの直接遷移型半導体で、光遮断波長は約200 nmと深紫外域で透明な材料である。このような特性から、AlN単結晶基板（ウェーハ）を実現

することで、その上にAl_xGa_{1-x}N混晶（200-365 nmで発光）からなる発光素子構造を作製でき、医療、殺菌、次世代白色照明用の高出力、長寿命の深紫外発光素子の実現が可能となる。

そのため、多くの研究グループでAlNバル

ク結晶の作製が試みられている。本研究では、高純度結晶を高速成長可能なハイドライド気相成長 (HVPE) 法を AlN 結晶の成長に用いている。HVPE 法は同じ III 族窒化物結晶である窒化ガリウム (GaN) のバルク結晶の量産で用いられている結晶成長法である。AlN および GaN の HVPE 法で大きな問題となるのは、異種単結晶ウェーハ上に成長した窒化物厚膜結晶を如何に分離させるかという点である。窒化物の HVPE 成長は 1000°C 以上の高温、かつアンモニア (NH₃) や塩化水素 (HCl) ガス等、腐食性の強いガス雰囲気で行われるため、耐熱性と耐腐食性を有するサファイアまたは炭化珪素が初期基板として一般に用いられている。しかしこれらの材料は硬度が高く、化学的にも安定なため、窒化物結晶厚膜の成長後に除去することが非常に難しい。初期基板側よりレーザーを入射して界面を蒸発させ分離する手法や、界面に分離のためのマスクパターンを形成しておく方法等も実施されているが、より簡便で、再現性とスループットの高い分離手法が求められている。

2. 研究の目的

研究代表者は、高品質 AlN 結晶をより高速で成長するために HVPE 装置の初期基板温度を検討例の無い 1500°C にまで高め実験を実施していた。その中で、c 面サファイア基板表面に 1065°C で c 面 AlN 薄膜 (100 nm) を HVPE 成長後、NH₃ を添加した水素気流中で 1450°C まで基板を昇温したところ、図 1 に示すように AlN 薄膜直下に空隙 (ボイド) が形成されるという興味深い現象を見出した。このボイド形成メカニズムを明らかにし、様々な面方位のサファイアおよび炭化珪素基板上でボイド形成 (形状、サイズ、密度) を制御できれば、引き続き成長した各種面方位の AlN 厚膜を、成長後の冷却過程で生じる初期基板との熱膨張係数差に起因する応力により自発分離させることができるのではと考えた。そこでボイドの形成メカニズムの解明とその制御、AlN 厚膜の自発分離に適するボ

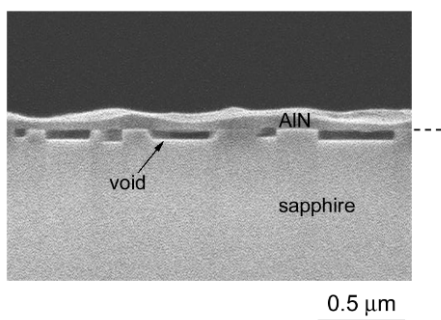


図 1 c 面サファイア基板上に 1065°C で AlN 薄膜を HVPE 成長後、H₂, NH₃ 混合雰囲気下にて 1450°C, 30 分の熱処理を実施した後の界面の電子顕微鏡像

イド形成状態を明らかにすることを研究の主目的とした。

3. 研究の方法

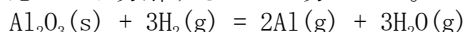
マルチゾーン電気炉と基板局所加熱機構を有する水平横型石英製 HVPE 成長装置を用いた。局所加熱機構は熱分解窒化ホウ素でコーティングした炭素ヒータからなり、加熱上限は 1500°C である。Al 源として、500°C に保った上流部に設置した高純度金属アルミニウム上に HCl ガスを導入し、三塩化アルミニウム (AlCl₃) ガスを得た。窒素源には NH₃ ガスを用いた。AlCl₃ と NH₃ の搬送用キャリアガスには水素と窒素の混合ガス (H₂:N₂ = 7:3) を用いた。

基板には c, a, r 面サファイアおよび c 面炭化珪素を用い、有機洗浄後に成長炉内へ設置した。1000-1065°C において 50-200 nm の AlN 層を成長し、引き続き様々なガス気流中で 1300-1450°C の熱処理を行った。試料によっては、熱処理に続いて AlN 厚膜の成長を 1450°C にて行った。この際、AlCl₃ および NH₃ の供給分圧はそれぞれ 5.0 × 10⁻⁴, 2 × 10⁻³ atm とした。この条件における AlN の成長速度は約 20 μm/h で、およそ 80 μm 厚の AlN 厚膜を成長した。

4. 研究成果

(1) AlN 薄膜直下へのボイド形成メカニズム

c 面サファイア基板上に 1065°C で 100 nm の AlN 薄膜成長後、1450°C、30 分の熱処理を行い、界面の状態を観察した。その結果、N₂ 気流中で熱処理を行った場合には界面にボイドは観察されず、NH₃ を添加した H₂ 気流中で熱処理した場合のみ、ボイドが観察された。NH₃ を添加しない H₂ 気流中では AlN は水素と反応して分解した。これらの結果から、NH₃ 添加した H₂ 気流中では AlN の分解は抑制され、一方、サファイアは水素による以下の還元反応により分解することが分かった。



界面におけるボイドの線分比率を R_v (%) として評価すると、キャリアガス中の水素比率で R_v 値は変化せず、ボイド形成は反応律速であることが分かった。アレニウスプロットから求められた活性化エネルギーは 883 kJ/mol と極めて大きく、水素と c 面サファイアの反応の活性化エネルギー値 362 kJ/mol よりも大きい。このことから、ボイド形成は AlN 薄膜中を界面まで水素が拡散して上記の還元反応が生じることで生じ、その結果生じる Al ガスおよび H₂O ガスが AlN 表面へ拡散する過程が律速過程であることが示唆された。

ボイド形成過程における Al ガスおよび H₂O ガスの拡散パスを明らかにするため、界面にボイドを形成した AlN/c 面サファイアを KOH 水溶液で処理した結果を図 2 に示す。KOH 水

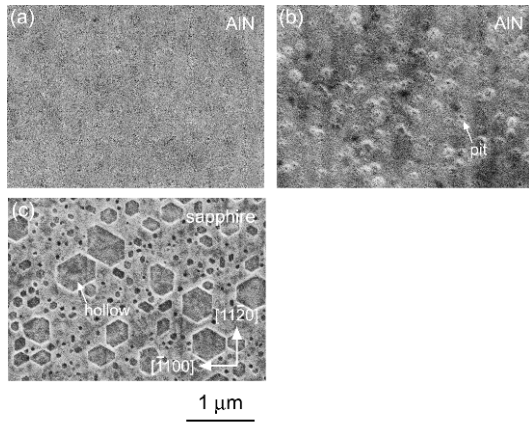


図2 H₂, NH₃ 混合雰囲気下にて 1450°C, 30 分の熱処理を実施した AlN (100 nm)/c 面サファイア試料の表面 SEM 像: (a) 処理直後、(b) KOH エッチング 2 分、(c) KOH エッチング 10 分

溶液は AlN をエッチングするが、特に転位におけるエッチング速度が速いため、AlN 中の転位をピットとして観察することに用いることができる。その結果、KOH エッチング前は平坦でピットが観察されないのに対し、2 分エッチング後はピット (転位) が観察され、その密度は $1.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であった。さらにエッチングを継続し、10 分処理すると AlN は完全に無くなり、サファイア表面が露出した。この表面には (0001) 面を底面、{10 $\bar{1}$ 2} および {10 $\bar{1}$ 0} 面を側壁とする六角形状の窪み (ポイド) が多数観察され、その密度は $1.8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ と AlN 中の転位密度とほぼ一致している。以上より、ポイド形成過程におけるガス拡散の経路は AlN 中の転位であることが示唆される。

以上の結果より、AlN 薄膜直下のポイド形成は AlN 薄膜の膜厚と熱処理の温度および時間に依存することが考えられる。図 3 はそれを検討した結果で、50-200 nm の AlN 薄膜成長後に NH₃ 添加水素気流中で 1450°C で 1-60

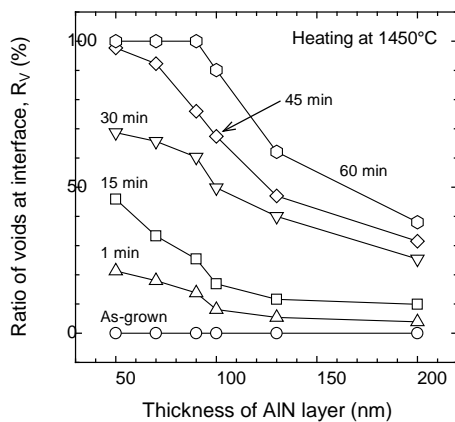


図3 ポイド形成の線分比率 R_v の AlN 薄膜膜厚および 1450°C 熱処理 (NH₃ 添加 H₂ 気流中) 時間依存性

分の熱処理を行った時に界面に形成されるポイドの線分比率 R_v 値をまとめている。この結果から、AlN 薄膜の膜厚が薄いほどポイドは形成され易く、また処理時間が長くなるほどポイドが大きくなることが分かる。

(2) AlN 厚膜自発分離による自立基板化

ポイドを利用した c 面サファイア基板上に成長した c 面 AlN 厚膜の自発分離を調査した。図 3 に示したポイド形成の制御チャートを利用し、AlN 薄膜の膜厚が 50, 100 および 200 nm の各場合において R_v 値が約 50% である状態を熱処理時間の調整により得た。その後 AlN 厚膜を成長し、成長後の冷却に入ったところ、図 4 に示すように AlN 厚膜が冷却過程でサファイア基板より自発分離した。AlN 薄膜が 50 nm の場合は AlN 厚膜の成長中に剥離が生じたため使用した基板と同じ大きさの AlN 厚膜は得られなかった。また AlN 薄膜の膜厚が 100 nm の場合は、AlN 厚膜表面に多数のピットが形成された。AlN 薄膜の膜厚が 200 nm の場合のみ、表面が鏡面状の自立 AlN 基板が得られた。この自立基板の光透過率測定結果は光吸収端 208.1 nm を示し、透過電子顕微鏡による転位密度測定より、AlN 基板の最表面付近の転位密度は $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であることが分かった。これらの結果は国内外で大変注目され、国際会議で招待講演 (学会発表②, ⑥) となり、また英文論文誌に掲載 (雑誌論文④) されている。

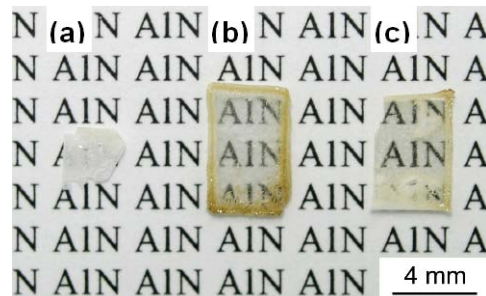


図4 AlN 薄膜直下の 50% をポイド化した後、1450°C で成長した約 80 μm の AlN 厚膜の自発分離状態の AlN 薄膜膜厚依存性: (a) 50 nm、(b) 100 nm、(c) 200 nm

(3) c 面サファイア基板以外での取り組み

(1) で述べたように、一般に熱的・化学的に安定と言われるサファイア基板であるが、高品質 AlN 結晶成長に必要な 1400°C 付近の高温では不安定化する。このメカニズムの熱力学的見地からの解明も実施し、その結果は国際会議の招待講演 (学会発表③) となり、国内会議でも結果発表している (学会発表①)。さらに英文論文誌に結果が掲載されている (雑誌論文①)。

そこで次の段階として c 面以外のサファイア基板上で AlN 成長に取り組んだ。a 面およ

び r 面サファイア基板の上に AlN 成長を試みたところ、a 面サファイア基板の上では c 面 AlN 成長が生じるが、AlN グレインが面内回転を起こし面内配向制御が極めて難しいことが分かった（学会発表④および雑誌論文②）。すでに c 面サファイア上で高品質 c 面 AlN 厚膜の自発分離に成功していることもあり、次に r 面サファイア基板上で検討を開始した。r 面サファイア基板は水素による還元反応が c, a 面サファイアよりも低温の 980°C 程度から生じること、その際、キャリアガス中の窒素とサファイア還元で生じた Al ガスが反応し、AlN ウィスカーが生じることが分かった。よって基板を 1050°C まで昇温する過程および AlN 薄膜成長中のキャリアガスが 1450°C で成長する AlN 厚膜の結晶性に影響を与える（図 5 参照）。図 5 に示すように、キャリアガスが水素のみの場合にはサファイア基板表面の分解により AlN 厚膜のモロロジーが劣化し、水素と窒素の混合ガスの場合には AlN 成長前に意図せず形成された AlN ウィスカーにより AlN 厚膜中に配向状態の異なる結晶粒が発生した。キャリアガスが窒素の場合にのみ、均一な AlN 厚膜が得られ、X 線構造解析により、無極性面である a 面 AlN の単結晶であることを確認した（雑誌論文③で公表）。

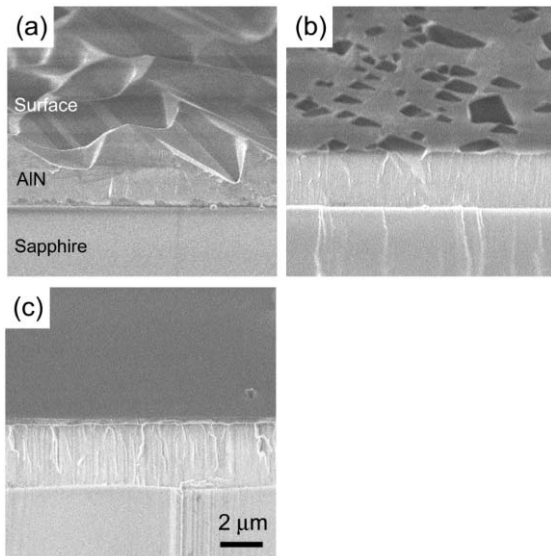


図 5 r 面サファイア上に AlN 薄膜 (1050°C 成長) を介して成長した AlN 厚膜 (1450°C 成長) の、AlN 薄膜成長までのキャリアガス依存性: (a) H₂, (b) H₂+N₂, (c) N₂

次に r 面サファイア基板からの無極性 a 面 AlN の自発分離に向けて r 面サファイア基板上に成長した AlN 薄膜直下へのボイド形成を試みた。N₂ キャリアガス中で 1065°C で 100 nm の AlN 薄膜を成長後、NH₃ 添加 H₂ 気流中で 1450°C で 30 分の熱処理を実施したところ、c 面サファイア基板の時と同様に界面に c 面と

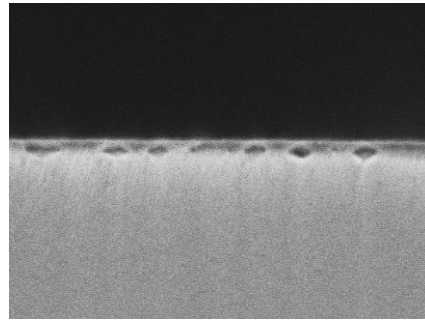


図 6 r 面サファイア基板上に 1065°C で AlN 薄膜を HVPE 成長後、H₂, NH₃ 混合雰囲気下にて 1450°C, 30 分の熱処理を実施した後の界面の電子顕微鏡像。AlN 薄膜の厚さは 100 nm

m 面からなるボイドが形成された（図 6）。ただしその線分比率 R_v は 37% と c 面サファイア基板の時よりも低い値であった。これは AlN 中の転位密度が低いためか、または転位の導入のされ方の差異によるものと思われる、現在詳細に検討中である。ボイドの線分比率の最適化により、引き続き 1450°C で成長した無極性 a 面 AlN 厚膜の自発分離手法を確立できた。

サファイア基板に代わって c 面 SiC 基板を用いた場合についても基板の分解を制御することで AlN 厚膜の自発分離プロセスを検討した。SiC を水素と反応させた場合、SiH₄ ガスと炭素に分解し、炭素が基板表面に残留し引き続き実施する AlN 成長時にマスクとして機能することが分かった。炭素をマスクとした AlN の選択成長により、c 面 AlN 成長初期に AlN 中にボイドを形成でき、AlN の自発分離が可能となることが分かり、学会発表している（学会発表⑤）。

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 4 件）

- ① Y. Kumagai, T. Igi, M. Ishizuki, R. Togashi, H. Murakami, K. Takada, A. Koukitu, Formation of AlN on sapphire surfaces by high-temperature heating in a mixed flow of H₂ and N₂, Journal of Crystal Growth, 査読有, Vol. 350, 2012, pp. 60-65, DOI:10.1016/j.jcrysgro.2011.12.023
- ② J. Tajima, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai, K. Takada, and A. Koukitu, Control of in-plane epitaxial relationship of c-plane AlN layers grown on a-plane sapphire substrates by hydride vapor phase epitaxy, Physica Status Solidi (c), 査読有, Vol.

8, No. 7-8, 2011, pp. 2028-2030,
DOI:10.1002/pssc.201000954

- ③ J. Tajima, C. Echizen, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai, K. Takada, and A. Koukitu, Carrier Gas Dependence at Initial Processes for *a*-Plane AlN Growth on *r*-Plane Sapphire Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 50, No. 5, 2011, pp. 055501-1-5,
DOI:10.1143/JJAP.50.055501
- ④ Y. Kumagai, Y. Enatsu, M. Ishizuki, Y. Kubota, J. Tajima, T. Nagashima, H. Murakami, K. Takada, A. Koukitu, Investigation of void formation beneath thin AlN layers by decomposition of sapphire substrates for self-separation of thick AlN layers grown by HVPE, Journal of Crystal Growth, 査読有, Vol. 312, 2010, pp. 2530-2536,
DOI:10.1016/j.jcrysgro.2010.04.008

[学会発表] (計30件)

- ① 猪木孝洋、他、高温熱処理によるサファイア表面分解・AlN 形成における面方位依存性、第72回応用物理学会学術講演会、2011年8月30日、山形大学
- ② Y. Kumagai, Growth of AlN on homo- and hetero-substrates by HVPE, 5th International Workshop on Crystal Growth Technology, June 30, 2011, Berlin, Germany
- ③ Y. Kumagai, 他, Formation of AlN on sapphire surface by high temperature heating in the mixed flow of H₂ and N₂, 7th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors, March 16, 2011, Wakayama, Japan
- ④ J. Tajima, 他, Control of in-plane Epitaxial Relationship of *c*-plane AlN Layers Grown on *a*-plane Sapphire Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy, International Workshop on Nitride Semiconductors 2010, September 22, 2010, Tampa, U.S.A
- ⑤ 関口修平、他、非 *c* 軸配向 AlN グレインを利用した 6H-SiC(0001) 基板上 AlN の Self-ELO、第71回応用物理学会学術講演会、2010年9月14日、長崎大学
- ⑥ Y. Kumagai, 他, Investigation of void formation beneath thin AlN layers by decomposition of sapphire substrates for self-separation of thick AlN layers grown by HVPE, 6th International Workshop on Bulk Nitride

Semiconductors, August 24, 2009,
Galindia Mazurski Eden, Poland

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊谷 義直 (KUMAGAI YOSHINAO)
東京農工大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：20313306

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし