

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760611

研究課題名(和文)新規液相成長法による単結晶窒化アルミニウムの作製と成長機構の解明

研究課題名(英文) Fabrication of single-crystalline AlN layer using a novel LPE technique and discussion of the growth mechanism

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) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：AlNはAlGaIn系深紫外発光素子の基板として期待される材料である。筆者らは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いる。本研究課題により、本手法における酸素の役割が明らかとなり、その結果を元に結晶成長メカニズムが構築された。また、液相成長のテンプレートとして窒化a面サファイア基板を用いることで、サファイア基板上のAlN結晶としては世界最高水準の品質のAlNを作製することに成功した。

研究成果の概要(英文)：AlN is a promising substrate material for AlGaIn-based deep UV-LED. Recently, authors investigate an original liquid phase epitaxial growth technique using Ga-Al solution. In this study, it was clarified the role of oxygen in the liquid phase epitaxy technique, and, based on the results, growth mechanism of this technique was discussed. Moreover, we have attempted to grow AlN on nitrided a-plane sapphire template. In consequence, high-quality AlN layer successfully grew using nitrided a-plane sapphire.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：窒化アルミニウム 液相成長 Ga-Alフラックス 結晶育成

### 1. 研究開始当初の背景

窒化アルミニウムガリウム (AlGaN) 系紫外発光素子は、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 6.2 eV までの範囲で発光波長を選択できるため、殺菌光源や蛍光体と組み合わせた白色光源、高密度情報記録光源など、幅広い用途での使用が期待されている。この AlGaN 系発光素子の基板材料の候補として、AlGaN との格子整合性の高さから、シリコンカーバイド (SiC)、GaN、および AlN が挙げられる。しかし、SiC や GaN はそれぞれ 380 nm、365 nm よりエネルギーの高い光を吸収するため、取り出せる波長領域が制限される。そのため、AlN が基板候補として最良となるが、AlN の持つ融点の高さ、高温での解離圧の高さから、シリコン単結晶の育成法のように自身の融液から AlN 単結晶を作製することは極めて困難である。これまでハイドライド気相成長法や昇華法などの方法で、バルク AlN 単結晶の作製が試みられているが、結晶のサイズおよびコストに対して実用化に耐えうる製造プロセスは確立されていない。そのため、多くの研究者が紫外波長に対し透明なサファイアをテンプレートとして用いた AlN ヘテロエピタキシャル成長法の開発を行っている。近年、サファイア単結晶の口径は増大しており、8 インチ径の基板も入手できるようになった。サファイアをテンプレートとして用いることで、大口径の AlN/サファイアテンプレートの作製が期待できる。サファイアをテンプレートとして用いた 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。有機金属気相成長法では、この格子不整合を克服するため、表面を溝加工したサファイア基板上に AlN を成長させ、界面応力の緩和と貫通転位密度の低減を意図した Lateral epitaxial overgrowth (LEO) 法が用いられている。この手法の導入により貫通転位密度の低減が実現されているが、実用化に向け今後さらなる高品質化が必要となる。

当研究室では、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 薄膜を得る技術確立している。この基板をテンプレートとして用いることで AlN のホモエピタキシャル成長が実現し、LEO 法のような溝加工プロセスを導入しなくとも格子不整合の問題を克服することができる。そこで筆者らは、Ga-Al をフラックスとして用いた独自の液相エピタキシャル成長法を開発し、AlN の厚膜化プロセスの研究を行っている。

### 2. 研究の目的

平成 24 年度までの筆者らの研究により、Ga-40mol%Al の組成のフラックスを用い、1573 K の温度で 5 h のプロセスで、窒化 c 面サファイア上に膜厚 1.2  $\mu\text{m}$  の AlN を成長できることがわかっている。成長した AlN の

結晶配向性の指標となる X 線ロックアップカーブの半値幅は、(0002) について 50 arcsec であり、高い c 軸配向性を示している。しかしながら、(10-12) の X 線ロックアップカーブは互いに約  $1^\circ$  ずれたダブルピークが観測された。このダブルピークは、AlN の面内に回転ドメインが存在することを示している。また、ダブルピークの半値幅はそれぞれ、569、590 arcsec であった。

本研究課題では、窒化 c 面サファイア上に成長した AlN の極性判定を収束電子回折 (CBED) 法により行った。また、供給する窒素ガス中の酸素分圧を変化させて AlN を成長させることにより、酸素が AlN 成長に及ぼす影響を調査した。さらに極性判定の結果と酸素分圧を制御した実験の結果を併せ、Ga-Al フラックス法における結晶成長メカニズムを構築し、AlN の極性反転構造のモデルを提案した。

また、窒化 a 面サファイア基板をテンプレートとして AlN を成長させた。その結果、窒化 a 面サファイア基板上の AlN では回転ドメインのない AlN が成長し、また結晶配向性も向上した。

### 3. 研究の方法

Fig.1 に実験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挿入し、炉芯管の上下に真空フランジを取り付ける。炉芯管内の均熱帯に Ga-Al フラックスを入れたアルミナ製の坩堝を設置し、炉芯管内を窒素ガスで置換する。フラックスを加熱・融解した後、アルミナ管で支えられたアルミナ製の基板ホルダーをフラックスに浸漬させ、基板上の AlN 膜をホモエピタキシャル成長させる。本手法では、簡便かつ直接的な窒素の供給を実現するため、アルミナ管を通してフラックスに直接窒素ガスを吹き込みバブリングする。

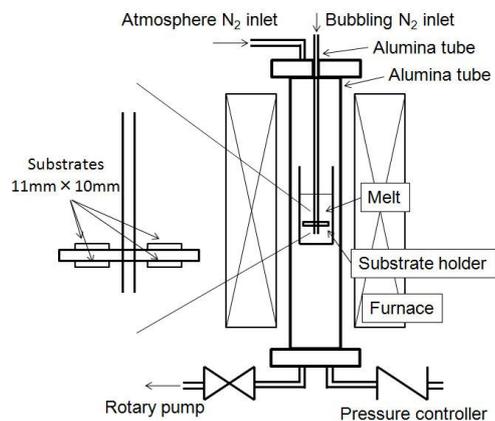


Fig.1 実験装置概略図。[1]

酸素が AlN 成長に及ぼす影響を調査するため、フラックスにバブリングする窒素ガス中の酸素分圧 ( $P_{O_2}$ ) を  $10^{-1}$  から  $10^{-17}$  Pa までの範囲で制御し、AlN 成長実験を行なった。 $P_{O_2}$  の制御法を以下に示す。 $P_{O_2}=10^{-1}$  Pa のガスを供給する実験では、市販の高純度窒素ガ

スを用いた。また、 $P_{O_2}=10^{-4}\text{-}10^{-6}$  Pa までの範囲のガスを供給する実験では、ジルコニア式酸素ポンプ (STLab Co. Ltd., SiOC200S) を用いた。  $10^{-12}$  Pa のガスは、気化した液体窒素を用いることで得、  $10^{-15}$  および  $10^{-17}$  Pa のガスに関しては、気化した液体窒素を 823 K に熱したニッケルおよびマグネシウムに通すことで酸素を吸着し、それぞれのガスを得た。すべてのガスの  $P_{O_2}$  は、ジルコニア式酸素センサー (第一熱研, TB-IIIF-P) を用いて測定した。

Reference

[1] M. Adachi et al., Phys. Stat. Sol. (a), 208 (2011) 1494.

4. 研究成果

Fig.2 に AlN とサファイア基板の界面の高分解断面 TEM 像を示す。サファイア層と液相成長層の間に、厚さ 5 nm 程度のサファイア窒化層が観察された。また、サファイア窒化層と液相成長層の界面は不明瞭であった。

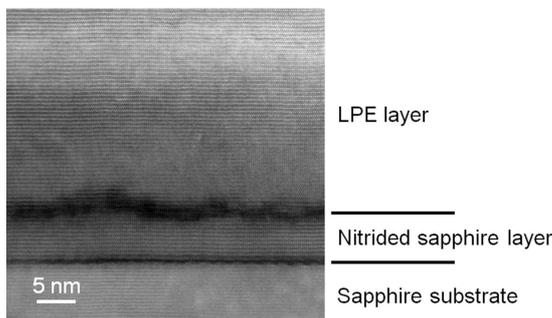


Fig.2 サファイアと AlN の界面の高分解断面 TEM 像。 [発表雑誌論文 ]

AlN は c 軸に対して対称面を持たないため、+c 方向と -c 方向が区別される。それぞれ Al 極性、N 極性と呼び、Al 極性の AlN は N 極性の AlN に比べ、化学的に安定している。本研究で成長した AlN の極性を判定するため、サファイア窒化層および液相成長層それぞれについて、CBED 図形を取得した。CBED を用いた極性判定では、実験により得た CBED 図形とシミュレーションにより得た CBED 図形を比較し、極性を決定する。Fig.3 および Fig.4 に、サファイア窒化層および液相成長層それぞれについて、実験およびシミュレーションにより得られた CBED 図形を併せて示す。CBED 図形の比較の結果、サファイア窒化層は N 極性を有するのに対し、液相成長層は Al 極性を有しており、サファイア窒化層と液相成長層の界面で極性が反転していることがわかった。

分子線エピタキシー法による GaN の成長では、成長中に酸化アルミニウム層を挿入することにより、極性が反転することが報告されている。そこで、酸素が AlN の極性に及ぼす影響を調査するため、供給ガス中の  $P_{O_2}$  を制御し AlN 成長実験を行なった。Fig.5 に各

$P_{O_2}$  の窒素ガスを供給した基板の表面の鳥瞰 SEM 像を示す。 $P_{O_2}=10^{-1}$  Pa の窒素ガスを供給した基板では、均一に AlN が成長しているのに対し、 $P_{O_2}$  の減少とともに AlN が成長している領域が減少し、 $P_{O_2}=10^{-12}$  Pa 以下の窒素ガスを供給した基板では AlN が成長せず、膜が分解していることがわかった。

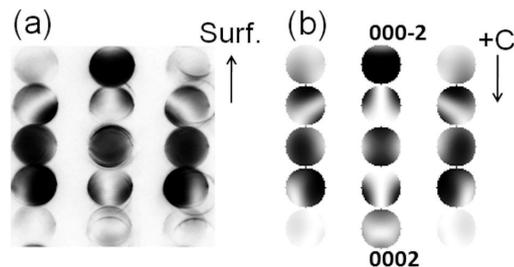


Fig.3 (a) 実験から (b) シミュレーションから得られた窒化サファイア層の CBED 像 [発表雑誌論文 ]。

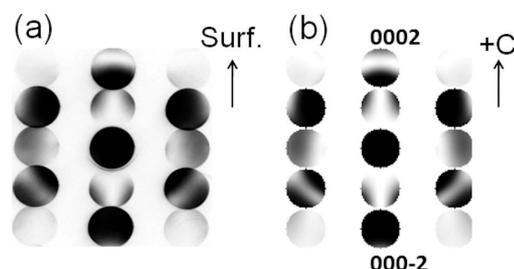


Fig.4 (a) 実験から (b) シミュレーションから得られた LPE 層の CBED 図形 [発表雑誌論文 ]。

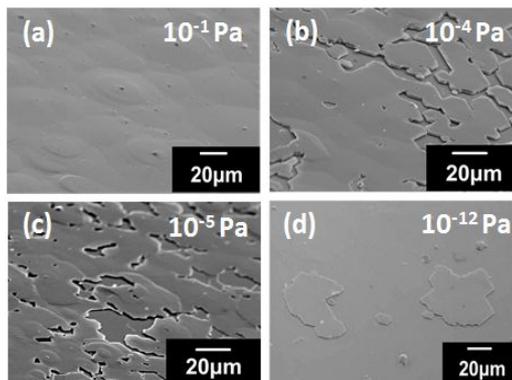


Fig.5 各酸素分圧の窒素ガスを供給した基板の表面の鳥瞰 SEM 像。

これらの結果より、結晶成長メカニズムと極性反転構造について考察する。窒化サファイア層は化学的に不安定な N 極性を有する AlN 薄膜を表面に形成するため、フラックスに接すると、窒化サファイア層はフラックスへ溶解する。ここで酸素が表面に供給されると、酸素原子が窒化サファイアのアルミニウム原子と結合し、対称性を持つ八面体構造を形成する。その結果、窒化サファイアの極性がリセットされ、その後、化学的に安定な Al 極性の AlN 膜が成長するものと考えられ

る．窒素ガス中の  $P_{O_2}$  の減少とともに，酸素がトラップされたなった箇所では AlN 膜が分解し不均一な膜となり，さらに  $P_{O_2}$  が低い窒素ガスを導入した時は，全面でサファイアが分解したものと考えられる．

また，さらなる高品質 AlN 成長を目的とし，窒化 a 面サファイア上へ AlN を成長させた．窒化 a 面サファイア基板を用いることで，回転ドメインのない c 面の AlN が成長すると期待できる．窒化 a 面サファイア上への成長の条件は酸素分圧をコントロールした実験と同様にし， $P_{O_2}$  は Fig.5 で均一成長した  $10^{-1}$  Pa とした．

Fig.6 に成長した AlN の明視野断面 TEM 像を示す．Fig.6 より，窒化 c 面サファイア上へ成長させた時と同様に，1573 K，5 h のプロセスで膜厚 1.2  $\mu\text{m}$  の AlN が成長したことがわかる．この試料の(0002)および(10-10)の g/3g ウィークビーム暗視野像を取得し，比較した結果，Fig. 6 で AlN 中に見えている転位線は刃状転位であることがわかった．

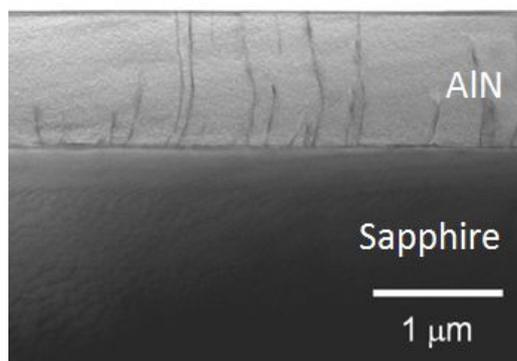


Fig.6 窒化 a 面サファイア上へ成長した AlN の断面 TEM 像[発表雑誌論文]．

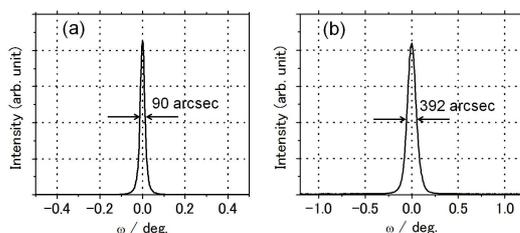


Fig.7 窒化 a 面サファイア上へ成長した AlN の(a)(0002)，(b)(10-12)の X 線 ロッキングカーブ[発表雑誌論文]．

また，Fig.7(a)，7(b)に，窒化 a 面サファイア基板上へ成長した AlN の(0002)および(10-12)の X 線ロッキングカーブをそれぞれ示す．窒化 c 面上へ成長した AlN とは異なり，(10-12)の X 線ロッキングカーブはシングルピークとなった．これは，回転ドメインが存在しない単結晶であることを示している．X 線ロッキングカーブの半値幅は(0002)，

(10-12)それぞれに対し，90，392 arcsec であった．これは，サファイア基板上の AlN としては，世界最高水準の品質である．

#### 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 2 件)

Masayoshi Adachi, Kenji Tsuda, Masashi Sugiyama, Junji Iida, Akikazu Tanaka, Hiroyuki Fukuyama “High-quality AlN layer homoepitaxially grown on nitride a-plane sapphire”

Applied Physics express, 査読有, vol.6, 2013, 091001-3.

[doi:10.7567/APEX.6.091001](https://doi.org/10.7567/APEX.6.091001)

Masayoshi Adachi, Mari Takasugi, Daisuke Morikawa, Kenji Tsuda, Akikazu Tanaka, Hiroyuki Fukuyama “Analysis of the Dislocation and polarity in an AlN layer grown using Ga-Al flux”

Applied Physics express, 査読有, vol.5, 2012, 101001-3.

[doi:10.1143/APEX.5.101001](https://doi.org/10.1143/APEX.5.101001)

[学会発表](計 18 件)

安達正芳，福山博之，杉山正史，飯田潤二

“Ga-Al 液相法を用いた窒化サファイア基板上 AlN 膜成長”

日本鉄鋼協会, 2014 年 3 月 22 日, 東京 福山博之，安達正芳

“固液界面制御による単結晶 AlN 膜の結晶成長”

日本金属学会, 2014 年 3 月 22 日, 東京 関谷竜太，安達正芳，大塚誠，福山博之

“Al 極性 AlN 膜基板上への低酸素分圧下における AlN 膜液相成長”

日本金属学会, 2014 年 3 月 22 日, 東京 安達正芳，杉山正史，飯田潤二，田中明和，福山博之

“Ga-Al を用いた AlN の液相成長における結晶極性と成長機構”

日本結晶成長学会, 2013 年 11 月 7 日, 長野

安達正芳，福山博之，杉山正史，飯田潤二，田中明和

“Ga-Al フラックスを用いた AlN の液相エピタキシャル成長法の開発”

日本金属学会, 2013 年 9 月 19 日, 金沢 関谷竜太，安達正芳，大塚誠，福山博之

“大気中熱処理による a 面サファイア基板の表面性状の変化と表面窒化に及ぼす影響”

日本金属学会, 2013 年 9 月 19 日, 金沢 Masayoshi Adachi，Mari Takasugi,

Masashi Sugiyama, Junji Iida, Akikazu Tanaka, Hiroyuki Fukuyama  
“Liquid phase epitaxial growth of AlN on nitrided sapphire substrate using Ga-Al solution”

2013JSAP-MRS Joint Symposia, 2013年9月18日, 京都.

Masayoshi Adachi, Mari Takasugi, Masashi Sugiyama, Junji Iida, Akikazu Tanaka, Hiroyuki Fukuyama  
“Polarity inversion and growth mechanism of AlN layer grown on nitrided sapphire using Ga-Al flux”

10th International Conference on Nitrided Semiconductors, 2013年8月28日, アメリカ, ワシントン DC

安達正芳, 高杉茉莉, 杉山正史, 飯田潤二, 田中明和, 福山博之

“Ga-Al 液相成長法により成長した AlN の極性と成長メカニズム”

日本結晶成長学会ナノ構造エピタキシャル成長分科会, 2013年6月21日, 大阪

Masayoshi Adachi, Kenji Tsuda, Masashi Sugiyama, Junji Iida, Akikazu Tanaka, Hiroyuki Fukuyama

“Ga-Al solution growth of high-quality AlN on nitrided a-plane sapphire”

The Sixth Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors, 2013年5月14日, 台湾, 淡水

安達正芳, 津田健治, 渡邊郁磨, 杉山正史, 飯田潤二, 田中明和, 福山博之

“Ga-Al 液相法により成長した AlN 膜の極性反転構造”

応用物理学会, 2013年3月28日, 神奈川

Hiroyuki Fukuyama, Masayoshi Adachi, Mari Takasugi, Masashi Sugiyama, Junji Iida, Akikazu Tanaka  
“Growth of high quality AlN layer and its polarity control by LPE using Ga-Al flux”

Photonics West-OPTO, 2013年2月4日, アメリカ, サンフランシスコ

Masayoshi Adachi, Masashi Sugiyama, Akikazu Tanaka, Hiroyuki Fukuyama  
“High quality AlN layer homoepitaxially grown on nitrided a-plane sapphire using Ga-Al flux”

International Workshop on Nitride Semiconductors, 2012年10月18日, 札幌

Mari Takasugi, Masayoshi Adachi, Masashi Sugiyama, Akikazu Tanaka, Hiroyuki Fukuyama

“Influence of oxygen partial pressure on the growth of aluminum nitride layer using Ga-Al flux”

International Workshop on Nitride Semiconductors, 2012年10月18日, 札幌

幌  
安達正芳, 杉山正史, 田中明和, 福山博之

“Ga-Al フラックスを用いた窒化 a 面サファイア基板上への高品質 AlN 成長”

応用物理学会, 2012年9月13日, 愛媛高杉茉莉, 安達正芳, 杉山正史, 田中明和, 福山博之

“Ga-Al 液相成長法を用いた AlN 成長における酸素分圧の影響”

応用物理学会, 2012年9月13日, 愛媛

Masayoshi Adachi, Masashi Sugiyama, Akikazu Tanaka, Hiroyuki Fukuyama  
“Annealing effect for unification of in-plane domain in AlN layers grown from Ga-Al flux”

International Symposium on Growth of III-Nitrides, 2012年7月17日, サンクトペテルブルグ, ロシア

Mari Takasugi, Masayoshi Adachi, Masashi Sugiyama, Akikazu Tanaka, Hiroyuki Fukuyama

“Effect of oxygen partial pressure on the growth of single-crystalline aluminum nitride layer using liquid phase epitaxy technique”

International Symposium on Growth of III-Nitrides, 2012年7月17日, サンクトペテルブルグ, ロシア

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計3件)

名称: 窒化アルミニウム結晶の製造方法  
発明者: 大保安宏, 杉山正史, 飯田潤二, 福山博之, 安達正芳  
番号: 特願 2013-111290  
出願年月日: 2013.5.27  
国内外の別: 国内

名称: 窒化アルミニウム結晶の製造方法  
発明者: 福山博之, 安達正芳, 飯田潤二, 杉山正史, 大保安宏  
番号: 特願 2013-156766  
出願年月日: 2013.7.29  
国内外の別: 国内

名称: 窒化アルミニウム結晶の製造方法  
発明者: 福山博之, 安達正芳, 飯田潤二, 杉山正史, 大保安宏  
番号: 特願 2013-261161  
出願年月日: 2013.12.18  
国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

〔その他〕  
なし

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし