

平成 30 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26706013

研究課題名(和文) Gaを用いたAlNの独自液相成長法の技術開発と融液ダイナミクスからの技術向上

研究課題名(英文) Development of AlN growth technique using Ga-Al flux

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) 18,600,000円

研究成果の概要(和文)：単結晶窒化アルミニウム(AlN)はAlGa系深紫外発光素子の基板材料として気合される材料である。近年、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。本研究課題では、実用化へ向け、AlNの成長に関する研究を行うとともに、フラックス温溶解度や融液熱物性等の基礎データを取得することで、融液ダイナミクス・結晶成長メカニズムの解明に必要な基礎データを取得する。

研究成果の概要(英文)：Aluminum nitride single crystal is a promising substrate material for AlGaN-based light emitting diodes. Recently, we have developed an original liquid phase epitaxial technique using a Ga-Al flux. In this project, the effects of growth conditions on the AlN growth were investigated. Moreover, nitrogen solubility of the Ga-Al flux and thermophysical properties of the Ga-Al flux were also investigated. Based on the results of this project, crystal growth mechanism for the Ga-Al liquid phase epitaxy was discussed.

研究分野：結晶成長

キーワード：液相成長 窒化アルミニウム 融液熱物性

1. 研究開始当初の背景

AlGaIn 系深紫外発光素子は、GaIn と AlIn の混合比により 3.4 から 6.0 eV までの範囲で発光波長を選択できるため、蛍光体と組み合わせた次世代白色光源や殺菌光源など、その用途に合わせた幅広い使用が期待されている。次世代照明への応用によりエネルギー効率が向上することで、エネルギー需要問題の解決が期待でき、また従来の水銀ランプを用いた殺菌光源と置き換わることにより、消費電力のみならず環境負荷の低減も期待できる。

AlGaIn 系発光素子の基板材料として、深紫外光透過性および AlGaIn との格子整合性の観点から、AlN 単結晶が最良である。しかしながら、AlN は高温で高い解離圧を示し常圧下では融解する前に解離するため、Si のように自身の融液から AlN のバルク単結晶を作製することは困難である。これまで昇華法やハイドライド気相成長法などの方法で、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得る製造プロセスは確立していない。そのため、多くの研究者が紫外波長に対して透明なサファイア基板を用いた AlN ヘテロエピタキシャル成長法の開発を行っている。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。サファイア上への 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。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 薄膜を得る独自技術を確立している[1]。この AlN 薄膜を厚膜化することで、安価で深紫外光に対して透明なサファイア基板を用いながら、AlN のホモエピタキシャル成長が実現でき、高品質 AlN 単結晶の成長が可能となる。そこで、筆者らはサファイア上の高品質 AlN 薄膜を成長させるため、Ga-Al フラックスを用いた独自の AlN 液相成長法の開発を行っている[2-5]。これまでの研究で、10 mm 角の小さいサンプルながら、c 面サファイア基板上に c 面の AlN を作製し、サファイア基板上の AlN としては世界最水準の品質の AlN 結晶を育成させることに成功している。今後、本手法を発展させて実用化を目指すためには、本手法の成長メカニズムの理解が必要となる。そこで、本研究課題では、フラックス融液の基礎データを取得すること、および成長条件と成長した結晶の品質の相関を取得することで、熱・物質輸送等の融液ダイナミクスを明らかにするための融液物性を測定し、更なる高品質化および高速成長化につながる結果を得ることを目指した。

2. 研究の目的

本研究課題では、Ga-Al 液相成長法の高品質化・高速成長化および大型化につながるデ

ータを得ることを目的とし、Ga-Al 融液の飽和窒素溶解度測定および窒化サファイア基板の Ga-Al 融液に対する濡れ角測定を行った。さらに窒化アルミニウム基板上への AlN 成長実験も行った。

3. 研究の方法

本研究で用いる Ga-Al 液相成長法について記述する。図 1 に Ga-Al 液相成長法の概略図を示す[5]。アルミナ製のるつぼに入れた Ga-Al 合金を炉の均熱帯に設置する。反応管内を窒素ガスで置換し、Ga-Al 合金を加熱する。Ga-Al 合金が融解した後、アルミナ製の基板ホルダーに設置した窒化サファイア基板を Ga-Al 融液に浸漬させる。その際、Ga-Al 融液に浸漬させた基板の表面に直接的に窒素を供給するため、アルミナ管を通して窒素ガスを Ga-Al 融液に吹き込む。この窒素ガスの吹き込みにより、常圧下での AlN の成長が可能となる。

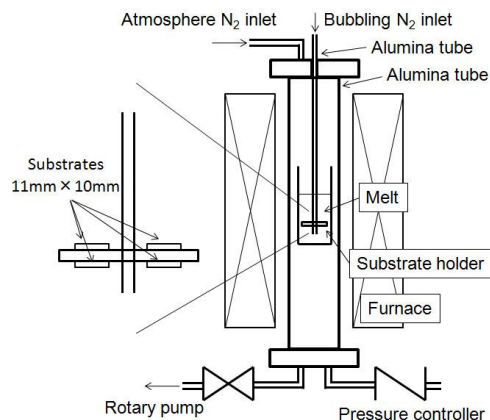


図 1 Ga-Al を用いた AlN 液相成長法の装置概略図

本手法を理解するためには、Ga-Al 融液の熱物性値等の基礎データが必要であるが、本手法はその独自性ゆえ、それらの基礎的なデータはない。そこで本研究課題では、Ga-Al 融液の窒素溶解度の測定および窒化サファイア基板の Ga-Al 融液に対する濡れ角の測定を行った。まず窒素溶解度測定の方法について記述する。表面（内側および外側）を窒化処理したアルミナ坩堝の中に Ga-Al 合金および AlN の焼結体を入れ、その坩堝をステンレス製の容器に封入する。ステンレス製の容器内の雰囲気は常温下で 1 bar の Ar ガスとした坩堝を封入したステンレス容器を 1573 K の Ar 雰囲気下で保持し、所定の時間が経過した後、ステンレス容器を氷水に浸漬させることで試料を急冷した。試料の急冷後、回収した試料の表面は固体の AlN で覆われる可能性がある。そのため、試料の表面を除去し、試料の内側をサンプリングした。サンプリングした試料中の窒素濃度を測定することで、Ga-Al 合金の窒素溶解度を求めた。次に、窒化サファイア基板の Ga-Al 融液に対する濡れ角測定の方法について記述する。炉内に窒化サファイア基板を設置し、炉内を Ar ガスで

置換する。その際、炉内の残留酸素を除去するために Zr を基板近傍に設置する。昇温中はノズルのついたアルミナ製坩堝を用いて Ga-Al を保持し、昇温後 Ga-Al を滴下することで、液滴の雰囲気暴露時間を短縮し、濡れ角の測定を行った。測定は 973, 1273, 1573 K の温度で行った。

また、実際の窒化アルミニウム結晶の厚膜化実験として、実験温度、Ga-Al フラックスの Al 組成比、Ga-Al フラックスへの炭素添加量、および窒化サファイアテンプレートの AlN 面方位が結晶成長に及ぼす影響を調査した。

4. 研究成果

Ga-Al 融液の窒素溶解度を測定した結果、1573 K における純 Al の窒素溶解度が 0.05 wt.% であるのに対し、Ga-Al 合金融液の窒素溶解度は、純 Al の窒素溶解度の 1/20 程度となることがわかった。詳細なデータについては、現在執筆中の論文にて公開する予定である。また、窒化サファイア基板の Ga-40mol%Al 融液に対する濡れ角測定に関して、各温度での Ga-40mol%Al 液滴の画像を図 2 に示す。図 2 に示す通り、973 K から 1273 K の間で濡れ角が大きく変化することが分かった。

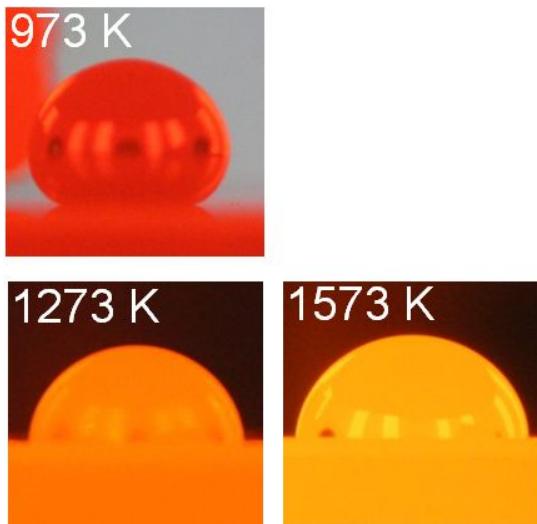


図 2 各温度で滴下された Ga-40mol%液滴

また、AlN 成長実験に関して、各温度・各組成のフラックスから窒化サファイア基板上に成長した AlN の表面を図 3 に示す。図 3 より、1573 K の Ga-20mol%Al および 1473 K、1573 K、1673 K の Ga-40mol%Al のフラックスから成長した AlN は面内で均一に成長していたのに対し、その他の条件で成長した AlN は面内で不均一に成長し、サファイアがむき出しになっている箇所があることが確認された。図 4 に 1573 K における AlN の成長速度の Al 組成依存性を示す。図 4 より、Ga-60mol%Al より低い Al 組成のフラックスから成長した AlN の成長速度は、Al 組成の

増加とともに増大するが、Ga-60mol%Al よりも高い Al 組成では、Al 組成の増加とともに成長速度が減少することがわかった。これは、成長温度および Ga-Al 中の Al 組成が高くなると基板上での AlN 生成反応が促進される一方、フラックス中での 3 次元核生成も促進されるために基板に到達する窒素が減少するためであると考えられる。

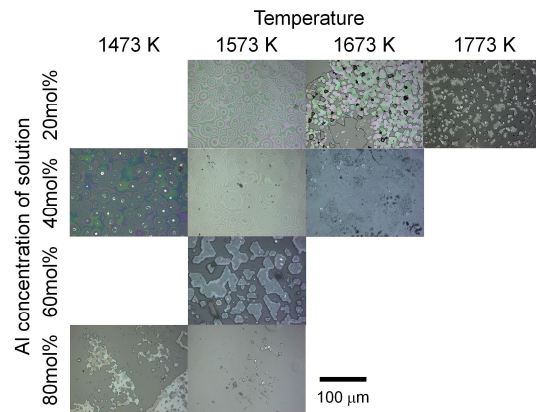


図 3 各温度・Al 組成のフラックスから成長した AlN の表面の 3D レーザ顕微鏡像 [5, 発表論文等 [雑誌論文]] .

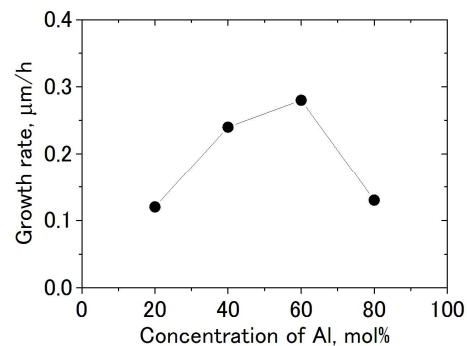


図 4 1573 K における AlN の成長速度の Al 組成依存性 [5, 発表論文等 [雑誌論文]] .

フラックスに添加した炭素が AlN の成長に及ぼす影響を調査した実験の結果、フラックス中の Al に対しての炭素の添加量が 0.01mol% より低い範囲では、炭素の添加量の増加とともに AlN 膜の成長速度は増加するのに対し、さらに添加する炭素の量を増加すると、成長速度が低下し、さらに面内で不均一な AlN 膜となり、サファイア基板がむき出しになる箇所も確認された。この成果の詳細についても現在執筆中の論文にて公開する予定である。

最後に a 面 AlN の成長に関する結果について記述する。a 面 AlN の成長実験に用いる基板として、r 面のサファイア基板を用いた。図 5 に窒化した r 面サファイア上に成長させた a 面 AlN の断面 SEM 像を示す。図 5 からわかる通り、1-2 μm の膜厚の AlN を作製することに成功したが、成長した AlN の表面は平坦になっていないことがわかった。表面に

現れるファセット面のなす角が120度であることから、表面に現れているファセット面はAlNのm面であることがわかった。図6(a)にr面基板上に成長したAlNのa面の極点図を示す。図6(a)より、成長したAlNは基板の垂直方向から4度傾いており、且つ、ダブルドメインとなっていることが分かる。このAlNをシングルドメイン化する目的で、a軸方向に1度傾いたオフ基板を用いてAlNを成長させた。図6(b)にオフ基板上に成長したAlNのa面の極点図を示す。図6(b)より、極点図中でシングルピークが得られ、シングルドメインのAlNが得られたことが分かった。

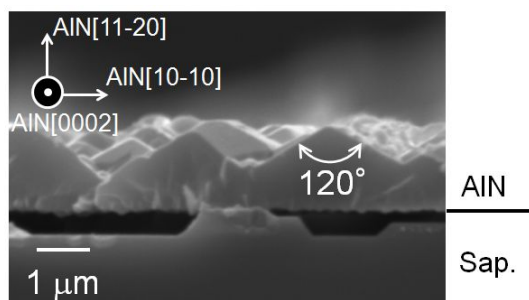


図5 窒化r面サファイア基板上に成長したa面AlN[5, 発表論文等[雑誌論文]] .

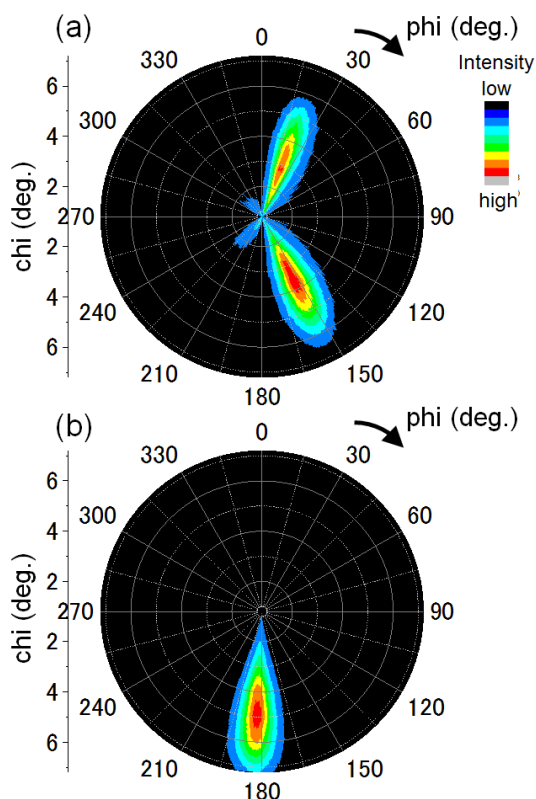


図6 (a)窒化r面サファイア基板, (b)a軸方向に1度のオフ角を持った窒化r面サファイア基板, 上に液相成長したAlNのa面の極点図[5, 発表論文等[雑誌論文]] .

本研究課題により, Ga-Alフラックス法の

理解に必要な融液の物性値が得られた。また、結晶成長に及ぼす各成長条件の影響が系統的に得られた。本研究課題の成果を元に、今後、結晶成長メカニズムを明らかにし、本研究手法の実用化へ向けた研究を展開していく。

また、本研究において、Ga-Alフラックスの上部に位置する治具の周辺でAlNが気相から生成していることを見出した。治具に析出しているAlNはウイスキー状ではあるが、肉眼で確認できるほどに大きい。現在、このAlNの気相成長のポテンシャルを活かしたAlN結晶の育成プロセスの開発を、2017年度に採択された科研費挑戦的研究(萌芽)のプロジェクトとして進めている。

Reference

- [1] H. Fukuyama et al., J. Appl. Phys., 107(2010)043502.
- [2] M. Adachi et al., Appl. Phys. Express, 6 (2013) 091001.
- [3] M. Adachi et al., Appl. Phys. Express, 5 (2012) 101001.
- [4] M. Adachi et al., Mater. Trans., 53 (2012) 1295.
- [5] M. Adachi et al., Phys. Stat. Sol. A, 208 (2011) 1494.

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3件)

Masayoshi Adachi, Hiroyuki Fukuyama, Non-polar a-plane AlN growth on nitrated r-plane sapphire by Ga-Al liquid phase epitaxy, Phys. Stat. Sol. B, 査読有, vol. 255, (2018) pp170048-1-6. DOI:10.1002/pssb.201700478.

Masayoshi Adachi, Ryuta Sekiya, Hiroyuki Fukuyama, Effect of conditions on AlN layer grown by Ga-Al liquid phase epitaxy, Materials Transactions, 査読有, vol. 58, (2017) pp509-512. DOI:10.2320/matertrans.M2016413.

Masayoshi Adachi, Mari Takasugi, Masashi Sugiyama, Junji Iida, Akikazu Tanaka, Hiroyuki Fukuyama, Polarity inversion and growth mechanism of AlN layer grown on nitrated sapphire substrate using Ga-Al liquid-phase epitaxy, Physica Stat. Sol. B, 査読有, vol. 252 (2015) pp 743-747. DOI:10.1002/pssb.201451426.

[学会発表](計28件)

Masayoshi Adachi, Hiroyuki Fukuyama, a-plane AlN layer fabricated by Ga-Al

liquid phase epitaxy on nitrated r-plane sapphire substrate with off-cut angle, 12th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-12), 2017.

Sonoko Hamaya, Akari Sato, Masayoshi Adachi, Hiroyuki Fukuyama, In-situ observation of AlN formation from Ni-Al melts, 12th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-12), 2017.

Masayoshi Adachi, Hiroyuki Fukuyama, Liquid Phase epitaxial growth of AlN layer on nitrated sapphire templates using Ga-Al solution, 3rd Intensive Discussion on Growth of Nitride Semiconductors, 2017.

Masayoshi Adachi, Hiroyuki Fukuyama, Fabrication of a-plane AlN on r-plane sapphire substrate by sapphire nitridation and Ga-Al liquid phase epitaxy, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN), 2016.

Zaka Ruhma, 安達正芳, 小島秀和, 福山博之, Nitrogen solubility measurement of Ga-Al melts by a chemical equilibrium method, 日本金属学会秋季講演大会, 2016.

Masayoshi Adachi, Hiroyuki Fukuyama, Surface nitridation of r-plane sapphire substrate and Ga-Al solution growth of AlN on the substrate, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), 2016.

Masayoshi Adachi, Hiroyuki Fukuyama, Effects of growth temperature and solution composition on AlN layer grown by Ga-Al liquid phase epitaxy, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-6), 2015.

Masayoshi Adachi, Kosuke Yasutake, Noritaka Saito, Kunihiko Nakashima, Wettability measurement of nitrated sapphire substrate by Ga-Al solution using a sessile drop method, 19th Symposium on Thermophysical Properties, 2015.

安達正芳, 福山博之, Ga-Al 液相成長法により成長した AlN の極性反転構造, 日本結晶成長学会ナノ構造エピタキシャル成長分科会 2015 年春季講演大会 第 7 回窒化物半導体結晶絵市長講演会(招待講演).2015.

安達正芳, 杉山正史, 飯田潤二, 福山博之, Ga-Al を用いた AlN 液相成長における酸素取り込みと極性反転, 結晶成長学会 第 44 回結晶成長国内会議(招待講演), 2014.

Ryuta Sekiya, Mari Takasugi, Masayoshi Adachi, Makoto Ohtsuka, Masashi Sugiyama, Junji Iida, Hiroyuki Fukuyama, Growth model of AlN layer on nitrated sapphire substrate by liquid phase epitaxy using Ga-Al solution, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN), 2014.

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