

Ga-Al フラックスを用いた AlN の液相エピタキシャル成長

安達 正 芳*

1. はじめに

AlGaIn 系 LED は、GaN と 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⁽¹⁾。この AlGaIn 系 LED の基板材料の候補として、AlGaIn との格子整合性の高さから、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、現在多くの研究者が紫外波長に対し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。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、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の上に 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⁽²⁾。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 薄膜を得る技術を確立している⁽³⁾⁽⁴⁾。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、深紫外発光素子用の基板の実用化を目指し、Ga-Al をフラックスとして用いた新しい液相エピタキシャル成長法 (LPE) を開発し、AlN の厚膜化プロセスの研究を行っている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。本稿では、この Ga-Al フラックス法を説明する。

2. Ga-Al 液相成長法

液相成長法を用いた AlN のエピタキシャル成長に関して、これまでに Kamei ら⁽⁷⁾ と Isobe ら⁽⁸⁾ の報告がある。Kamei らはフラックスとして Cu-Al を用い、1873–1973 K の常圧下で膜厚 180 μm の AlN を作製した。また Isobe らは Ca-Sn-Al フラックスを用い、1173 K、0.5 MPa において膜厚 1.8 μm の AlN の作製している。しかし、どちらも AlGaIn 系発光素子の基板としては結晶品質が十分ではなく、課題が残る。

筆者らは液相成長法に用いるフラックスとして Ga-Al 二元系を用いている。Ga は 302.8 K の低融点を示しながら 2477 K の高沸点を示す物質である。また Ga-Al 二元系合金は典型的な共晶系であり、融点の高い金属間化合物を形成しない。また、Ga 自身も窒素と結合し GaN を形成するが、

* 東北大学助教；多元物質科学研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)
Liquid Phase Epitaxial Growth of AlN Using Ga-Al Flux; Masayoshi Adachi (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai)
Keywords: AlN, LPE, epitaxial growth, Ga-Al flux, nitrided sapphire substrate
2013年 8月26日受理 [doi:10.2320/materia.53.18]

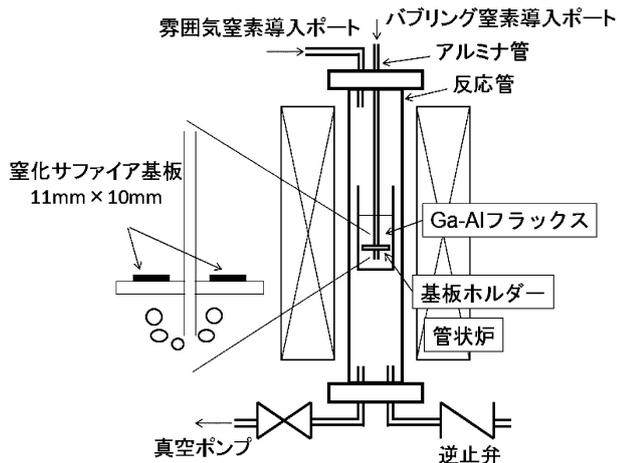


図1 実験装置概略図.

GaNは1119 K以上の常圧窒素雰囲気下において分解する⁽⁹⁾ため、1119 K以上で保持することでAlNのみを選択的に成長させることが可能となる。これらの理由からGa-Alフラックスは本手法に適すと考えている。

図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、基板上的AlN膜をホモエピタキシャル成長させる。これまでのCuをフラックスとして用いた研究では、成長プロセス中の窒素供給のため、コールドクルーシブルを用い電磁攪拌させる方法⁽¹⁰⁾やTiをフラックスに添加し窒素溶解度を上げる方法⁽¹¹⁾が報告されている。本研究では、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した。この窒素ガスの導入により、常圧下でのAlNの成長に成功した。この窒素ガスの吹き込みも本手法の独自性の一つである。

3. 窒化サファイア基板をテンプレートとする効果

本研究では、テンプレートとして窒化サファイア基板を用いる。この窒化サファイア基板のメリットを確認するため、窒化サファイア基板と窒化していないサファイア基板を同時に試料ホルダーに設置し、LPE成長実験を行った。

この実験では成長条件を、温度1573 K、成長時間5 h、フラックス組成Ga-40 mol% Al、バブリングガスの流量20 sccmとした。また、窒化サファイア基板、サファイア基板ともにc面のジャスト基板を用いた。

図2にそれぞれの基板の(0002)のX線ロックンクカーブ(XRC)を示す。(a)が窒化サファイア基板、(b)が窒化していないサファイア基板、上にそれぞれLPE成長させたAlNのXRCである。XRCの半値幅はそれぞれ(a) 50、(b) 1307

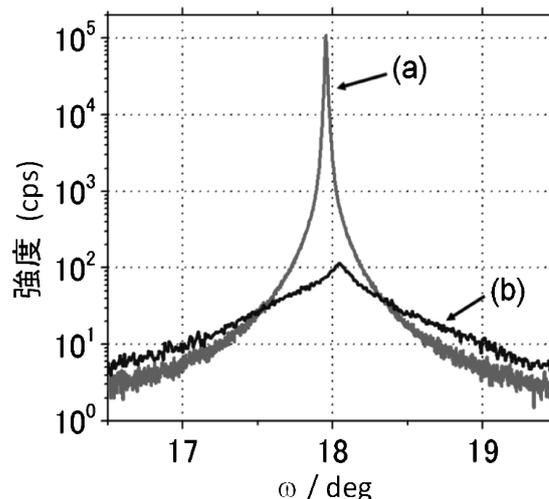


図2 (a)窒化サファイア基板、(b)窒化していないサファイア基板上に成長したAlNの(0002)X線ロックンクカーブ.

arcsecである。この比較から、窒化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され、成長したAlNのc軸配向性が著しく向上していることが分かる。この結果により、窒化基板をテンプレートとして用いることの利点が明らかとなった。

4. フラックス組成の最適化

フラックスの最適なAl濃度を決定するため、Ga-30 mol% AlからGa-60 mol% Alまでの組成のフラックスを用いてLPE成長実験を行い、配向性と膜厚を評価した。この実験での他の成長条件は、3.の実験と同様に、成長温度を1573 K、成長時間を5 h、バブリングガスの流量を20 sccmとした。表1にそれぞれのフラックスを用いて成長したAlNの(0002)のXRCの半値幅を、テンプレートとして用いた窒化サファイア基板(LPE成長させる前)の値と併せて示す。表1より、Ga-40 mol% AlおよびGa-50 mol% Alの組成のフラックスで成長したAlNが高いc軸配向性を示していることがわかる。図3にそれぞれのフラックスで成長したAlNの断面SEM像を示す。全ての像でAlNが観察されたが、Ga-60 mol% Alのフラックスで成長した基板では、サファイアに浸食された箇所が見られた。サファイアの浸食が見られなかった他の組成から成長したAlNに関して、膜厚は、Ga-40 mol% Alで成長したAlNが最も厚く、1.2 μmであった。

これらc軸配向性と膜厚の2つの観点から、1573 Kにおける成長ではGa-40 mol% Alが最適であることが分かった。

5. 成長温度の影響

本手法において成長温度が結晶成長速度および品質に及ぼ

表 1 各組成のフラックスで成長した AlN の LPE 前後の(0002)の XRC の半値幅(arcsec).

Al 濃度	30 mol%	40 mol%	50 mol%	60 mol%Al
液相成長前	36	36	54	43
液相成長後	79	50	68	374

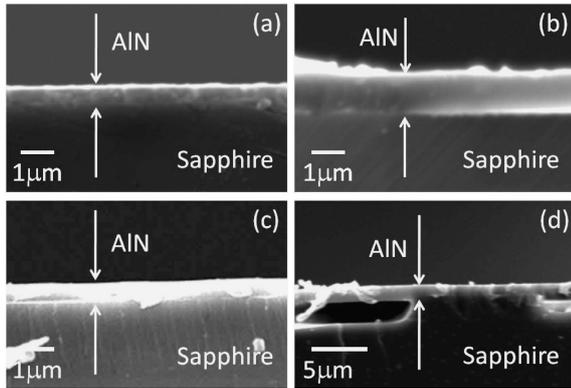


図 3 30 から 60 mol% Al までの濃度のフラックス中で成長した AlN の断面 SEM 像. 文献(5)に掲載.

す影響を調べるため, 1373 K から 1773 K までのそれぞれの温度で AlN の成長実験を行った. フラックスの組成は Ga-40 mol% Al とし, 3. および 4. の実験と同様に成長時間を 5 h, バプリングガス流量を 20 sccm とした. この中で成長温度を 1773 K とした実験では, 実験中にバプリングガスを流せなくなり, 実験を遂行できなかった. これは, 成長温度が高くなったことで AlN が基板上のみでなく, ノズルの先端などフラックス内のいたるところで核生成し, 3 次元成長したため, ノズルが閉塞されたと考えられる.

図 4 に 1373 K から 1673 K までの各温度で成長した AlN の断面の SEM 像を示す. 1373 K では結晶が部分的に成長しており, 層を形成していないことが分かる. また 1473 K 以上の成長温度では温度の上昇とともに AlN が厚膜化しているのがわかる. しかし, 1673 K で成長した AlN には, その基板表面に 3 次元形状を持った結晶が存在している. この 3 次元形成物の組成を SEM-EDX で分析したところ, 表面の 3 次元結晶も AlN であることがわかった. これは, 1673 K の比較的高温域において, フラックスの自由表面に AlN が 3 次元核生成し, 成長終了後基板をフラックスから引き揚げる際に, フラックス表面に現れた 3 次元結晶をフラックスとともにすくいあげ, その結果, 表面に図 4(a) のような 3 次元結晶が現れた, と考えられる. また, 図 5 に各温度で成長した AlN の(0002)および(10 $\bar{1}2$)の XRC の半値幅を示す. 1673 K で成長した AlN の(0002)の半値幅が大きくなっているが, これは表面に現れている 3 次元形成物の影響であると考えられる. この 1673 K の(0002)の値を除いてはほぼ変化は見られず, 今回の実験の温度範囲では, 結晶品質に成長温度は影響しないことが分かった.

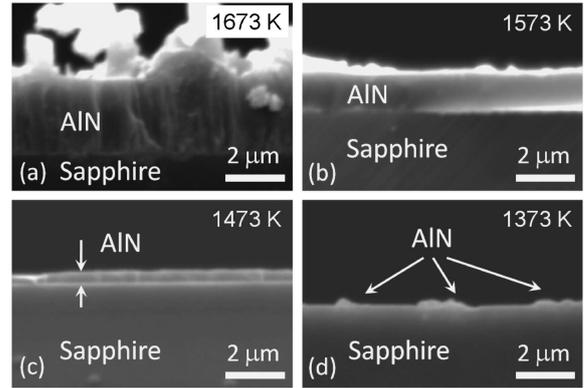


図 4 1373 から 1673 K の温度で成長した AlN の断面 SEM 像. 文献(6)に掲載.

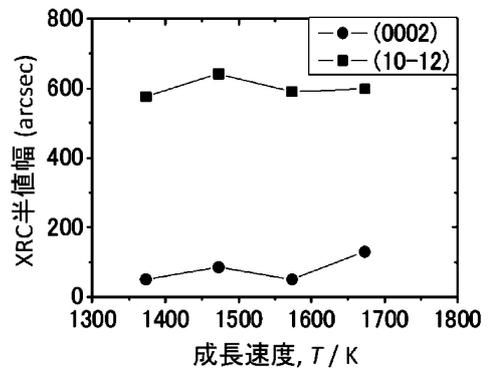


図 5 各温度で成長した AlN の(0002)および(10 $\bar{1}2$)の X 線ロックアップカーブの半値幅. 文献(6)に掲載.

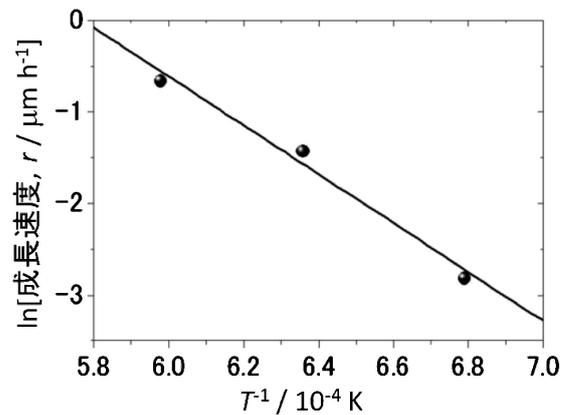


図 6 AlN 結晶の成長速度のアレニウスプロット. 文献(6)に掲載.

図 4 に示した断面 SEM 像から, 層を形成していない 1373 K を除いた各温度における結晶の成長速度を算出した. 図 6 にアレニウスプロットした成長速度を示す. この傾きから算出したみかけの活性化エネルギーは 220 kJ/mol であった. 本プロセスは 3 つの素過程から構成される. それぞれ,

- (1) 窒素ガスのフラックスへの溶解

(2) 溶解窒素の基板上への輸送

(3) 基板上における溶解窒素と Al の反応による AlN 生成である。(3)の溶解窒素と Al の反応において、1573 K 以下では AlN は基板表面でのみ生成する。しかしながら 1773 K では AlN の生成反応がフラックス内のいたるところで起こり、その結果、ノズルを閉塞したものと考えられる。1673 K の実験ではノズルを閉塞させるほどではないが 3 次元 AlN がフラックス中に生成したため、図 4(a) に示すような表面の 3 次元形成物が現れたと考えられる。本プロセスにおける律速段階の決定には、さらに窒素ガスの溶解の活性化エネルギーやフラックス中の窒素の拡散に関するデータが必要となる。今後、動力学的な検討からも成長速度の上昇を目指していきたい。

5. 面内配向性と回転ドメインの単一化

本研究でシードとして用いる窒化 C 面サファイア基板には、面内に互いに約 1° ずれた 2 つの回転ドメインが存在する。その窒化サファイア上に AlN を LPE 成長させることで、回転ドメインが LPE 成長層にも引き継がれてしまう。図 7(a) に窒化 C 面サファイア基板の $(10\bar{1}0)$ の XRC、(b) に窒化サファイア基板の上に LPE 成長した AlN の $(10\bar{1}2)$ の XRC を示す。図 7 より、窒化サファイア層の回転ドメインを引き継いで AlN が LPE 成長していることがわかる。

この回転ドメインを単一化するため、LPE 成長直前に窒素雰囲気下で 2 時間保持し、その後 LPE 成長させる実験を行った。LPE 成長直前に高温で保持することで、窒化サファイア基盤が面内で再配列し、単一ドメイン化することが期待できる。保持する温度は、1173 K、1373 K、1573 K とした。図 8 にそれぞれの基板の $(10\bar{1}2)$ の XRC を示す。保持温度の上昇とともに、高 Omega 側のピークが低くなり、低 Omega 側のピークが高くなっていることが分かる。これは、窒化基板を高温で保持することで、高 Omega 側に対応するドメインが再配列して低 Omega 側のドメインの一部になったことを示している。この結果より、LPE 前的高温保持により、成長する AlN を単一化できることが示された。

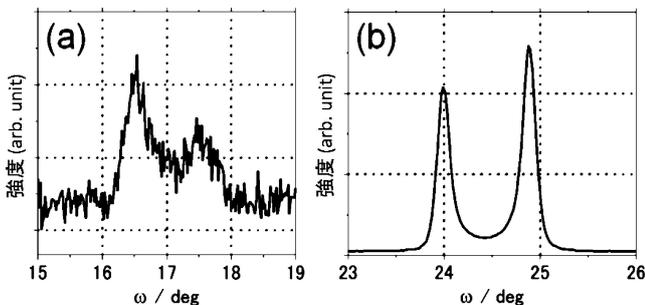


図 7 (a)窒化サファイア基板の $(10\bar{1}0)$ X 線ロックンクカーブと (b) アニール処理なしで窒化サファイア上に成長した AlN の $(10\bar{1}2)$ X 線ロックンクカーブ。文献(6)に掲載。

ここで、回転ドメイン発生の起源及び単一化メカニズムについて考察する。サファイアはコランダム構造を取る。コランダム構造では、アニオンとカチオンの数の差から生じるクーロン力の不均衡によって、アニオンの配置が歪むことが知られている。サファイアの場合、この歪みによって、酸素原子の距離が 2 種類現れる。図 9 にサファイア中の酸素原子の配置を示す。太い線で示した距離が 0.252 nm、細い線で示した距離が 0.287 nm (いずれも室温)⁽¹²⁾ である。この c 軸に対する原子一層分のモノレイヤーは 3 回対称で対称線を持たないため、 180° ずれた面は区別される。その互いに 180° ずれたモノレイヤーが c 軸に対し交互に現れる。我々は、本研究で得られた窒化サファイアの回転ドメインが、このサファイアの c 面内の酸素原子の配置に起因していると考えた。

ここで、本手法における回転ドメインの単一化メカニズムについて考察する。上述の通り、我々は窒化サファイア中の回転ドメインはそれぞれのモノレイヤー中の酸素イオンの配置の歪みに起因していると考えている。1573 K で窒化サファイア基板をアニールした時、サファイアの酸素原子の格子振動の振幅は室温より大きくなっている。この格子振動の振幅が酸素原子の平衡位置の歪みと同程度になることで、サファイア上の窒化膜は酸素原子の平衡位置の歪みを感じるこ

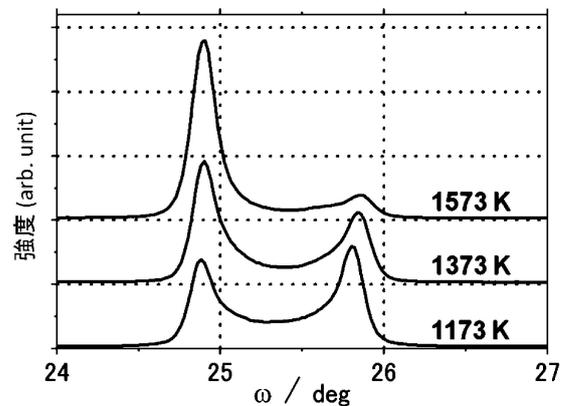


図 8 各温度で LPE 成長前に 2 h 保持してから成長させた AlN の $(10\bar{1}2)$ X 線ロックンクカーブ。文献(6)に掲載。

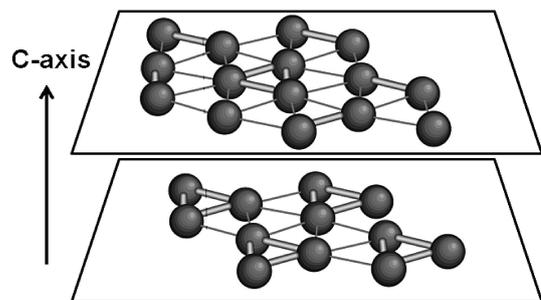


図 9 サファイア中の酸素原子の配置。太い線は 0.252 nm、細い線は 0.287 nm の距離を表す。文献(6)に掲載。

なく再配列することが可能となる。その状態で2時間保持することで、AlN中の回転ドメインが単一化できたと考えた。窒化サファイアを単一ドメイン化した後、5時間液相成長させ、基板を取り出す。その取り出しの際、基板は室温まで冷やされるため、再度サファイアの格子振動は小さくなり、酸素原子の平衡位置の歪みが顕著となる。しかし、液相成長したAlNは窒化サファイアとは違い μm オーダーの膜厚を持つため、サファイアの酸素原子の平衡位置の歪みに引きずられることなく単一ドメインを保持できると考えた。

この回転ドメイン単一化メカニズムを裏付けるため、1573 Kでの酸素原子の格子振動による平衡位置からの変位を概算した。X線散乱のデバイワラー因子は

$$M = 8\pi \langle u^2 \rangle \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 = B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (1)$$

と表される。ここで $\langle u^2 \rangle$ は原子の平均二乗変位、 λ はX線の波長である。また B は

$$B = \frac{6h^2T}{mk\Theta^2} \left(\Phi(x) + \frac{x}{4} \right) \quad (2)$$

と表される。ここで、

$$x = \Theta/T \quad (3)$$

$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi}{e^\xi - 1} d\xi \quad (4)$$

である。 h はプランク定数、 T は温度、 m は原子の質量、 k はボルツマン定数、 Θ はデバイ温度である。これらの式を用いることで、物質のデバイ温度から原子の平均二乗変位を算出することができる。過去の測定⁽¹³⁾により推測されるサファイアのデバイ温度は900–1000 Kであり、この値を用いて1573 Kにおけるサファイアの酸素原子の格子振動の平均二乗変位を算出すると、0.012–0.013 nmを得る。2種の酸素原子間距離の差は0.035 nmであるため原子1個当たりの原子の平衡位置からのずれは0.017–0.018 nmであり、1573 Kでの格子振動の平均二乗変位は平衡位置からのずれの70%に達することがわかる。ここまで比較してきた酸素原子の平衡位置からのずれは室温での値を使用している。し

かし、Ishizawaらの測定の結果⁽¹⁴⁾から、サファイアの格子は温度とともに膨張するが、2種の酸素原子距離の差は2170 Kまで2桁の範囲で変化していないことがわかっており、室温における距離の差の値を使用することに関して問題はない。

5. まとめと今後の展望

筆者らの一連の研究により、本手法における最適条件が決定され、その結果、深紫外発光素子用の基板作製手法として本手法が実用化に向け期待できる手法であることが示された。現在、大型化に向けた研究も行っており、今後、実用化を目指した研究を行っていく。

文 献

- (1) 福山博之：金属，**79**(2009)，985.
- (2) M. Imura *et al.*: Appl. Phys. Lett., **89**(2006)，221901.
- (3) H. Fukuyama *et al.*: J. Appl. Phys., **100**(2006)，024905.
- (4) H. Fukuyama *et al.*: J. Appl. Phys., **107**(2010)，043502.
- (5) M. Adachi *et al.*: Phys. Stat. Sol. (a), **208**(2011)，1494.
- (6) M. Adachi *et al.*: Mat. Trans., **53**(2012)，1295.
- (7) K. Kamei *et al.*: Phys. Stat. Sol. (c), **4**(2007)，2211.
- (8) H. Isoke *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **44**(2005)，L488.
- (9) K. T. Jacob *et al.*: J. Mater. Res., **22**(2007)，3475.
- (10) T. Tanaka *et al.*: Phys. Stat. Sol. (c), **4**(2007)，2227.
- (11) K. Kamei *et al.*: Phys. Stat. Sol. (a), **203**(2006)，1720.
- (12) E. R. Dobrovinskaya *et al.*: Sapphire, Springer, (2009).
- (13) Y. M. Sheu *et al.*: Solid State Commun., **151**(2011)，826.
- (14) N. Ishizawa *et al.*: Acta Crystallogr. Sec. B, **36**(1980)，228.



安達正芳

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2010年3月 学習院大学大学院自然科学研究科博士
 後期課程修了
 2010年4月 東北大学多元物質科学研究所 博士研究員
 2013年1月- 現職
 専門分野：窒化物結晶、高温融体の熱物性
 ◎Ga-Alフラックスを用いたAlN成長法の開発に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★