

研究報告書

「オンチップ光配線用窒化物基板の創製とシステム熱設計支援」

研究期間：平成20年10月～平成24年3月

研究者：寒川 義裕

1. 研究のねらい

シリコントランジスタの高集積化により、演算素子の高速化が行われてきた。しかし、現在では、集積度の更なる向上が困難なフェーズに入ってきており、新規材料による置き換えを含めた抜本的な技術革新が望まれている。新規材料の選定に際し要求される特性としては、(1)飽和電子速度が大きいこと、(2)熱伝導率が大きいこと、(3)高輝度発光が可能であることなどが挙げられる。(1)は情報処理の高速化に資する特性である。(2)はチップ中の電気配線において発生したジュール熱を放熱するために必要な特性である。この特性は集積度が増す(個々の配線が細くなりかつ単位体積当たりの密度が高くなる)に連れて重要となる。(3)は将来的にコア同士を光配線で繋ぎ配線遅延を解消するために必要となってくる特性である。これらの要求項目を満たしかつ現在の科学技術レベルで近い将来にデバイス化が可能な材料として窒化アルミニウム(AIN)を基本とする窒化物半導体混晶(AIGaN)が挙げられる。この材料の開発において、現在取り組むべき課題として、貫通転位密度の減少がある。本研究では、AIGaN のホモエピタキシャル成長を実現し、エピ層／基板界面における貫通転位の発生を抑制することが期待される高品質 AIN 基板を作製することを目的として、新規 AIN 溶液成長技術を開発する。高品質 AIN 基板の作製・供給により、AIGaN 系高周波デバイスの開発が加速することが示唆される。

2. 研究成果

AIGaN系高周波デバイスの同種基板となるAIN単結晶の作製技術を開発した。具体的には、平衡状態に近い条件で成長を行うため高品質(低転位密度)結晶の作製が期待される溶液成長法に着目し、新規成長技術開発を行った。本手法を用いた従来の成長技術では、窒素原料として常圧あるいは高圧(5 atm)のN₂ガスを供給していた。この方法では、溶液とガスの界面(気-液界面)における窒素の固溶度が溶液中の窒素濃度の上限値を与えることが問題となっていた。すなわち、溶液中の窒素濃度範囲が制限されるため溶質の過飽和度の制御範囲の上限も制限を受け、材料の高速成長が困難となっていた。また、固溶度を超える窒素を供給すると気-液界面付近に雑晶が析出し、原料消費による結晶成長速度が低下することおよび雑晶の混入により結晶品質が低下することも問題となっていた。本研究では、これらの問題を解決するために

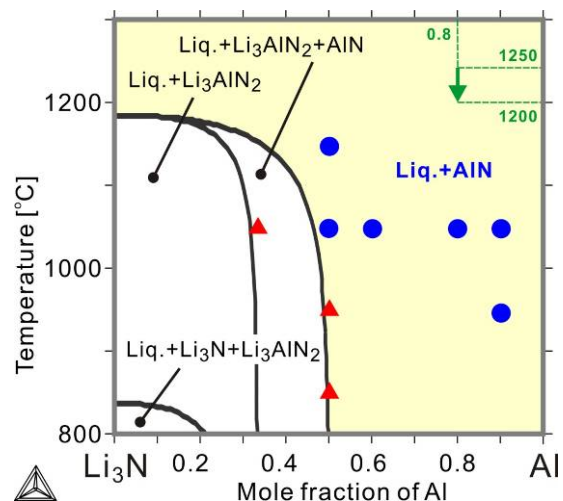


図1 CALPHAD法により作成したLi₃N-Al系平衡状態図。青丸：AIN、LiAl、赤三角：AIN、Li₃AlN₂、LiAl観察条件。

固相原料を用いた新規溶液成長技術の提案・確立を行った。以下に本研究において得られた主要な成果を記述する。

(1) 固相原料の選定およびAlN成長可能条件の予測

窒素原料として使用可能な、室温で固体の窒化物として Li_3N 、 Be_3N_2 、 NaN_3 、 Mg_3N_2 、 Ca_3N_2 、 TiN などが挙げられる。しかし、これらの窒化物からAlへの窒素の移動(窒化反応)が起こるためには、反応前後におけるギブス自由エネルギー差が負になる必要がある。加えて、従来のAlN溶液成長における低温成長温度域($\sim 1000^\circ\text{C}$)以下に融点を持つことが窒素原料選定の条件となる。本研究では、これらの条件を満たす Li_3N (融点: 815°C)を窒素原料として使用することとした。

次にAlN成長が可能な条件範囲を絞るために $\text{Li}_3\text{N}-\text{Al}$ 系平衡状態図の解析を行った。CALPHAD(Calculation of phase diagram)法により解析した結果を図1に示す。図中の黄色に塗られた領域は Li_3AlN_2 などの異相が析出しないAlN成長に適した条件と言える。また、図中の青丸と赤三角は、それぞれAlN、LiAl、およびAlN、 Li_3AlN_2 、LiAlの生成が粉末X線回折により確認された条件であり、実験的にも高Al組成かつ高温域においてAlN成長が可能であると判断される。ここで、全ての実験条件で確認されているLiAlはその融点が $\sim 720^\circ\text{C}$ であることから、高温では固体として存在せず、降温過程で析出した相であると考えられる。以上により、適切なAlN溶液成長条件を予測することに成功した。ここで得られた平衡状態図を用いることにより、トライ アンド エラーによる成長実験を回避することができ、効率の良い成長技術開発が可能となる。

(2) AlN溶液成長

前節の成果(平衡状態図)を基に、次の成長条件を考え実験を行った。出発原料: $\text{Al}/\text{Li}_3\text{N} = 4/1$ 、熱処理温度: $1250-1200^\circ\text{C}$ 、冷却速度: $-5^\circ\text{C}/\text{h}$ 、雰囲気: 常圧 N_2 ガス、坩堝材料: Mo(図1中の緑矢印参照)。また、種結晶として昇華法により作製した自然核形成AlN単結晶を用いた。ここで用いた種結晶はB. M. Epelbaum氏(Univ. Erlangen, Germany)より提供されたものである。図2に得られた試料の模式図と断面SEM像を示す。図から六角柱状の種結晶の壁面に厚さ $\sim 5\mu\text{m}$ の厚膜が成長している様子がわかる。次節の断面TEM解析により、厚膜は種結晶の(1-100)壁面上にエピタキシャルに成長したAlN単結晶であることが明らかとなった。図2(b)中に見られるボイドは種結晶表面に付着した気泡が成長中に取り込まれた結果と考えられる。また、厚膜と種結晶のコントラストが異なるが、同一試料の他の領域では同じコントラストとなっている(挿入図参照)。場所によりコントラストが異なる要因として、SEM観察条件の違い、不純物濃度の違いなどが考えられるが、現時点では最も有力な要因の解明に至っていない。この点に関しては今後も調査を継続する予定である。以上により、固体原料を用いた新規AlN溶液成長技術の実現性を確認することに成功した。

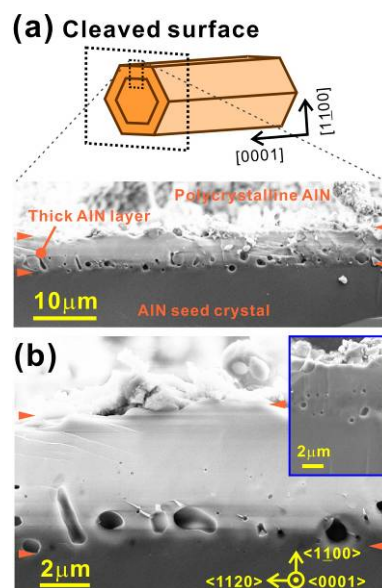


図2 (a)試料模式図と断面 SEM 広域像。(b)断面 SEM 拡大像。右の挿入図は異なる領域の像。成長層と種結晶でコントラストの違いは見られない。

(3) AlN厚膜の微細組織(結晶品質)

前節で得られた試料の微細組織をTEMにより解析した。図3(a)に試料の断面TEM明視野像を示す。図3(b)、(c)はそれぞれ、明視野像中に示す領域bおよびcにおける制限視野電子回折像である。厚膜および種結晶の制限視野電子回折像より両者がエピタキシャル関係にあり、成長方向が $[1-100]$ であることが転位密度は $\sim 10^9 \text{cm}^{-2}$ であるが、 $\sim 5 \mu\text{m}$ 成長した時点で $\sim 10^8 \text{cm}^{-2}$ に減少することがわかった。詳細な解析(Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 120202 参照)により、大きさが等しく符号が逆のバーガースベクトルを持つ貫通転位対が成長時にhalf loopを形成することで密度が低減することが明らかとなった。更なる膜厚の増加により、更なる貫通転位密度の低減が期待できる。

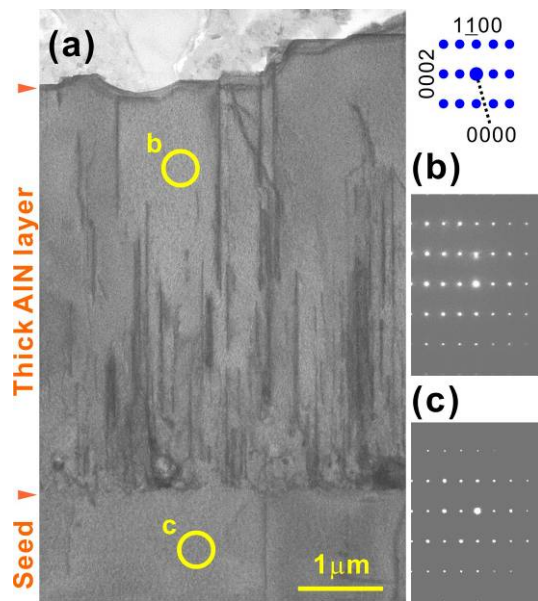


図3 (a)断面 TEM 明視野像。(b)、(c)それぞれ領域 b、c における制限視野電子回折像。

以上をまとめると、本研究の遂行により、固体原料を用いた新規 AlN 成長技術の開発に成功した。気相原料を用いる従来技術では成長速度が遅いことが問題であったが、本技術により問題を解決する手段が示された。表1に従来技術と本技術における成長条件と成長速度をまとめている。表より、低温成長(900～1300℃)では高温成長($\sim 1700^\circ\text{C}$)よりも成長速度が遅いことがわかる。これは、一般に、温度変化に伴う過飽和度の変化量(成長速度に寄与)が高温ほど大きく、低温になるに連れて減少することに起因する。低温成長の結果を比較すると、一般に、 $[0001]$ 成長に比べて成長速度の遅い $[1-100]$ 成長であるにも関わらず、本実験結果は他の研究グループの結果よりも優れていることがわかる。今後、成長炉内温度分布の制御、成長温度の最適化などを行うことにより、更なる高速成長が期待できる。

表1 各種溶液成長における成長条件と成長速度の比較。

溶液	原料相(Al/N)	雰囲気[atm]	成長温度[°C]	成長時間[h]	成長速度[$\mu\text{m}/\text{h}$]	方向
Cu-Ti (-Al)	固相/気相	1	1600-1700	~ 22	~ 8	$[0001]$
Ga (-Al)	固相/気相	1.03	1300	5	0.2	$[0001]$
Li_3N (-Al)	固相/固相	1	1200-1250	10	0.5	$[1-100]$
Ca-Sn (-Al)	固相/気相	5	900	96	0.02	$[0001]$

3. 今後の展開

これまでの研究により固体ソース AlN 溶液成長技術の開発に成功した。今後、成長装置の最適化(成長炉内の温度分布の制御、成長温度の制御、出発原料の組成の制御)により更なる成長速度の向上が期待できる。この新技術を用いることにより、安価で高品質の AlN 基板を供給す

ることが可能となる。まず、AlGa_N 系高周波デバイス作製で実績のある研究者と共同で、新規開発 AlN 基板を用いたプロトタイプデバイスの作製を行い、材料の持つ潜在特性を引き出すことを試みる。その後、実用化に向けた取り組みを行う。本研究により得られた AlN 基板を用いることにより、AlGa_N 系高周波デバイスの開発が加速することが示唆される。

4. 自己評価

本研究で提案する固体ソースAlN溶液成長技術の優位性が定量的に示された。具体的には、気相(N₂ガス)を用いた従来の低温溶液成長技術と比較して2倍以上の成長速度が得られた(表1参照)。また、一般的な[0001]成長と比較して欠陥が形成され易い[1-100]成長であるにも関わらず、測定された貫通転位密度($\sim 10^8 \text{cm}^{-2}$)は、HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy)により得られた試料の密度と同程度かそれ以下である。以上より、AlNの成長としては、比較的低温($\sim 1200^\circ\text{C}$)で高品質(貫通転位密度 $\sim 10^8 \text{cm}^{-2}$)の結晶を作製する技術の開発に成功した。この結果は当初目標を十分に満足する成果である。

5. 研究総括の見解

次世代デバイス材料として、飽和電子速度が大きく、熱伝導率が高く、光配線のための高輝度発光可能な材料が求められています。寒川研究者はワイドギャップIII-V窒化物半導体がこの候補となると考え、その基板材料となるAlN単結晶の作製に取り組みました。これまでAlN単結晶を作製するには、窒素原料として常圧あるいは高圧(5 atm)のN₂ガスを使っていましたが、この方法では、高速成長が困難で、かつ雑晶の混入により結晶品質が低下することが問題でした。寒川研究者は、固体窒素原料を用いることを考え、反応前後におけるギブス自由エネルギー差が負になる必要があること、および、従来のAlN溶液成長における低温成長温度域($\sim 1000^\circ\text{C}$)以下に融点を持つことを条件として材料を探索し、窒素源としてLi₃N(融点: 815°C)を用いることにしました。

次にAlN成長が可能な条件範囲を絞るためにLi₃N-Al系平衡状態図を理論的に計算し、実験で検証することにより、異相が析出しないAlN成長に適した条件を見いだしました。この条件下で、昇華法で作製されたAlN単結晶を種結晶として用いて、結晶成長実験を行った結果、種結晶の壁面に厚さ $\sim 5\mu\text{m}$ の厚膜が成長してしており、断面TEM解析により、この膜は種結晶の(1-100)壁面上にエピタキシャルに成長したAlN単結晶であることが明らかとなりました。転位密度も従来法より低く良質な結晶でした。今後、成長装置の最適化により更なる成長速度の向上が期待でき、安価で高品質のAlN基板を供給することが可能となると考えられ、事業化が期待できます。

カットアンドトライで、結晶成長条件を出すのではなく、理論的に作成した平衡状態図にもとづいて新しい結晶成長法を確立したことは、基礎研究をイノベーションに結びつける芽を探索するさきがけならではの研究であると評価します。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Kangawa, R. Toki, T. Yayama, B. M. Epelbaum, K. Kakimoto, "Novel solution growth

method of bulk AlN using Al and Li ₃ N solid sources”, Appl. Phys. Express 4 (2011) 095501.
2. <u>Y. Kangawa</u> , N. Kuwano, B. M. Epelbaum, K. Kakimoto, “Microstructure of bulk AlN grown by a new solution growth method”, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 120202.
3. T. Yayama, <u>Y. Kangawa</u> , K. Kakimoto, “Calculation of phase diagrams of the Li ₃ N–Al system for AlN growth”, Phys. Status Solidi C 8 (2011) 1581
4. <u>Y. Kangawa</u> , K. Kakimoto, “AlN synthesis on AlN/SiC template using Li–Al–N solvent”, Phys. Status Solidi A 207 (2010) 1292.
5. <u>Y. Kangawa</u> , K. Kakimoto, “Possibility of AlN growth using Li–Al–N solvent ”, J. Crystal Growth 312 (2010) 2569.

(2)特許出願

研究期間累積件数: 2件

発 明 者: 寒川 義裕、屋山 巴

発明の名称: 窒化アルミニウム製造方法

出 願 人: JST

出 願 日: 2010/07/02

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

1. 寒川義裕、柿本浩一、“固体原料を用いたAlN溶液成長法の提案”、第 41 回結晶成長国内会議、筑波、2011 (招待講演)
2. Y. Kangawa, B. M. Epelbaum, K. Kakimoto, “Two-phase-solution growth of AlN on self-nucleated AlN crystal”, 7th International Workshop on Bulk Nitrides Semiconductors (IWBNS-7), Koyasan, 2011. (招待講演)
3. Y. Kangawa, K. Kakimoto, “AlN synthesis on AlN/SiC template using Li–Al–N solvent”, 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), Jeju, Korea, 2009
4. Y. Kangawa, “Possibility of AlN growth using Li–Al–N solvent”, 6th International Workshop on Bulk Nitrides Semiconductors (IWBNS-6), Ruciane Nida, Poland, 2009 (招待講演)
5. Y. Kangawa, T. Nagano, K. Kakimoto, “Possibility of AlN vapor phase epitaxy using Li₃N as a nitrogen source”, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2008), Montreux, Switzerland, 2008.