

平成29年度中小企業経営支援等対策費補助金
戦略的基盤技術高度化支援事業

「腐食性ガス下超高温基板加熱ユニット開発とガス流最適化による
深紫外LED向け単結晶基板製造用HVPEシステムの実現」

研究開発成果等報告書

平成30年5月

担当局	近畿経済産業局
補助事業者	一般財団法人 大阪科学技術センター

目 次

第 1 章 研究開発の概要	P3
1-1 研究開発の背景	P3
1-2 研究目的および目標	P5
1-3 研究体制	P7
1-4 研究開発の成果概要	P8
1-5 当該研究開発の連絡窓口	P9
第 2 章 本論	P10
2-1 超高温基板加熱ユニット開発	P10
2-1-1 数値シミュレーションによる超高温加熱ユニットの最適化	P10
2-1-2 試作加熱システムによる性能検証と材料選定	P14
2-2 ガス流最適化による高効率装置完成	P15
2-2-1 流体計算によるガス搬送系の最適化	P15
2-2-2 AlN 単結晶成長と評価	P25
最終章 全体総括	P31

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景

深紫外光とは波長(λ)が350nm以下の紫外光の事である。そのニーズは極めて広いが、特に殺菌能力が極めて高いことから殺菌灯として広く利用され、大きな市場を形成している。よく使われるλ=250nm近辺の深紫外光の殺菌速度は、太陽光に含まれる紫外線(λ=350nm)の約1,600倍にもおよぶ。

現状使用されている深紫外光源はそのほとんどが水銀ランプであるが、高電圧(数百～数万ボルト)を使用することから電源まで含めた小型化に限界があり、ランプ寿命も数千時間程度、さらに環境負荷低減の流れから水銀の使用自体が好まれなくなっており、代替光源への置き換えが強く望まれている(図1参照)。

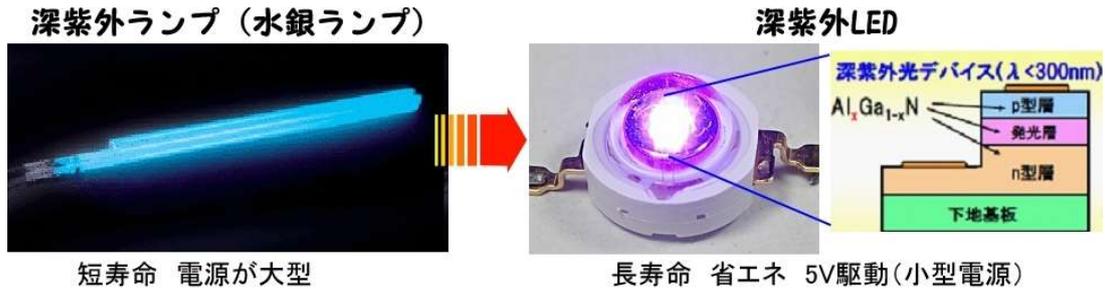


図1 代表的紫外光源

代替光源の本命が窒化アルミニウムガリウム (AlGaN) 半導体を用いた深紫外発光ダイオード (DUVLED) である。半導体材料がAlを多く含んだAlGaNになるが、基本的に通常の発光ダイオードと類似の構造であり、可視光LEDと同じ動作原理で、動作電圧は数ボルトでよい。このため電源まで含めて非常に小型であり、寿命も数万時間かそれ以上で、ランプに比べ非常に長い。水銀などは含んでおらず、環境条例に引っかかることもない。窒化物半導体成長は日本が強い分野で、AlGaN半導体層の成長技術は既にかなり高いレベルにある。

窒化物半導体は、下地基板の材料によって得られる特性が大きく変化することがわかっている。良好な特性を得るためには、上部に形成する半導体層と近い原子間結合距離(正確には近い「格子定数」)を持った絶縁体基板が必要になる。図2に示す通り、窒化ガリウム (GaN) 基板ではλ=250nmの発光を得るのは難しい。窒化アルミニウムガリウム (AlGaN) 基板を用いれば可能であるが、発光効率(図2における縦軸:外部量子効率に同じ)は不十分である。これは、より格子定数の小さい高品質AlN基板を用いることで大きく改善されるが、次項で示すようにその製造技術が確立されていない。

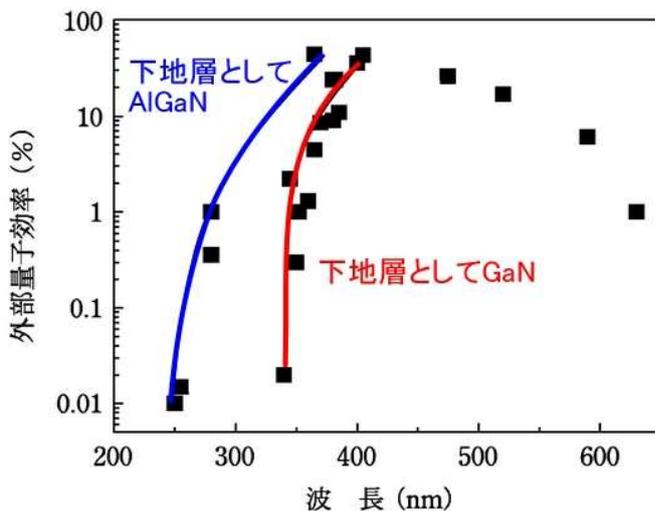


図2 LED 発光効率の下地依存性。

短波長で高効率を得るにはAlが多い格子定数の小さい下地が必要。これによりAlNが深紫外LEDに最適なことがわかる。天野浩先生著、応用物理学会誌 2005年9月号より

このような理由から、DUVLEDの生産に関しては上部の半導体層形成技術よりも、下地となるAlN単結晶基板の製造技術開発がボトルネックとなっている。

AlN単結晶基板成長に用いられる手法として以下の4つの可能性がある（図3参照）。

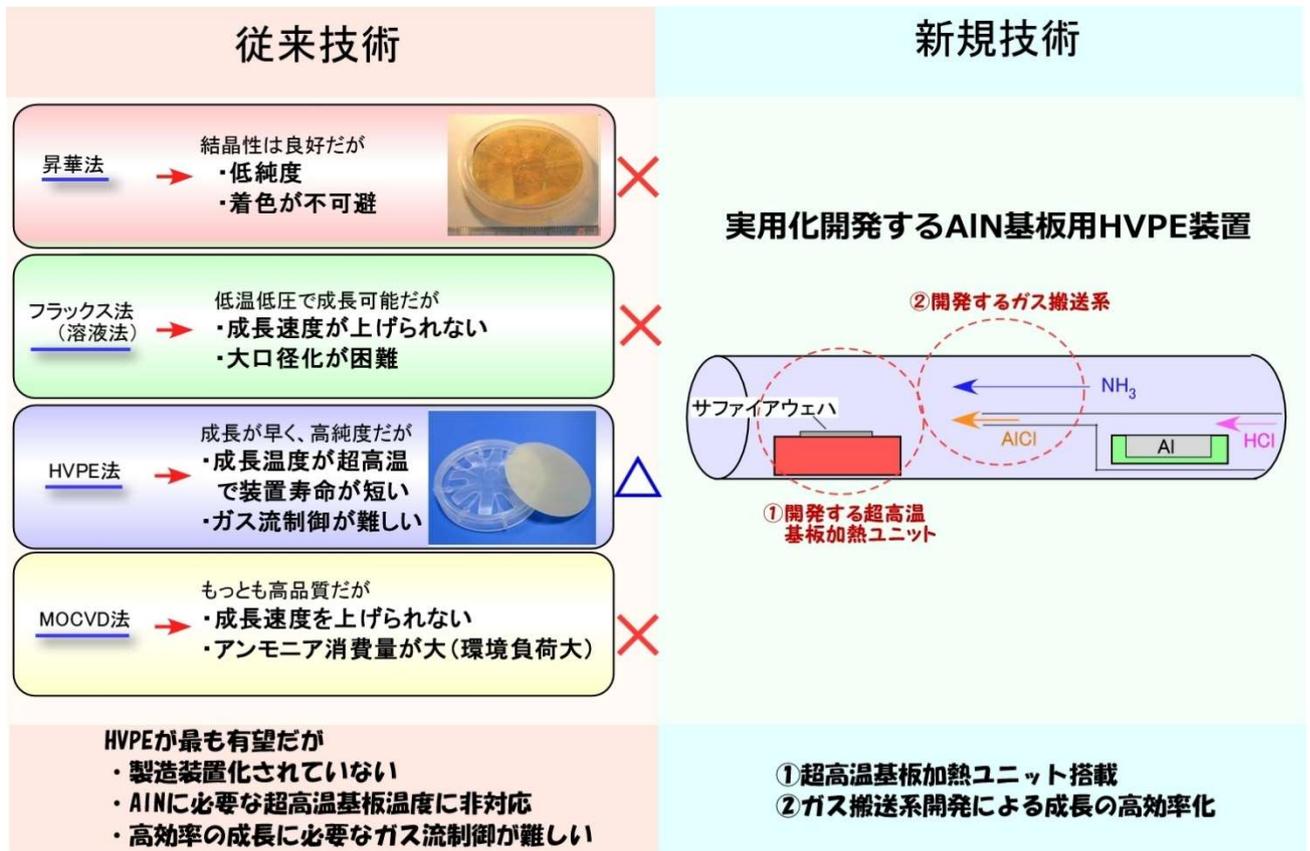


図3 窒化アルミニウム（AlN）単結晶ウェハ製造技術の概要と本事業の構想

1) 昇華法：

AlN原料を超高温で昇華し、低温部に結晶を再析出させる成長法。結晶性が良好。欠点は、不純物混入が抑制できず、色が付くため発光素子基板として不適である点。

2) フラックス法：

原料を溶かした溶媒から固体析出させる方法。Alを溶かした融液に窒素ガス等を導入して成長させる。フラックスとしては高温のスズ、ガリウム、インジウム、ビスマスなどが報告されている。比較的低温・低圧で成長可能という点が長所。欠点として、成長速度が上げづらく、大口径化が難しいため、厚みと面積が必要な素子基板の製造には適さない。

3) HVPE法：

塩化アルミニウムガスとアンモニアを原料ガスとして導入し、高温の基板上に成長させる方法。結晶性が良く、高純度のものが得られ、大口径化への拡張も比較的容易で、成長速度が早い点などが長所。アンモニア使用量がMOCVD法に比べ少ないため製造コスト的なメリットも大きい。一方で、割れ（クラック）が発生しやすい、高温の基板温度が必要やガス流の制御が難しいなどの欠点がある。このうちクラックに関しては近年の技術的進展によって解決された。

4) MOCVD法：

有機金属材料とアンモニアを原料ガスとして導入し、高温の基板上に成長させる方法。HVPEに比べ低い基板温度で成長する。品質としてはもっとも優れているが、

成長速度が非常に遅く、これを高速化する基礎技術がいまだ見つからない。
MOCVD によるウェハ作製は現状では障壁が高すぎるため数年後の実用化を目指す本事業の目的としては適さない。

半導体製造に使える基板として考える場合、

①自立可能な厚みが必要、即ち高速成長が必要

②半導体素子基板として使用するため、結晶性が高く、低不純物濃度であることが必要

③製造コスト抑制のため、大型径基板が望ましい

などの条件を持たす必要がある。これらの要請を満たしうる手法は現状では HVPE 法しかない。これは窒化ガリウム (GaN) 基板製造にも実際に用いられている手法でもある。

HVPE 装置は、以前には大学など自作のものや海外製品が輸入されていたが、現在では海外・国内に依らず市販されている装置がない。実際には、基板製造業者・半導体素子製造業者が各自社内開発した装置を運用しているが、各業者のノウハウになるため情報が外部に出てこない。このため、HVPE 法を用いた基板事業の新規参入は非常に困難となっている。このため AlN 基板用 HVPE システムが完成すれば、水銀ランプから DUVLED への置き換えが加速し、装置の小型化・社会的な省エネルギー化に貢献できる。

1-2 研究目的および目標

AlN 基板用 HVPE システムを完成させ、成長レシピの最適化を行った上で、最終的には製造装置として販売経路にのせる事を目的とする。

HVPE システムを AlN 基板製造用として運用するためには、基板の割れ（クラック）の抑制、超高温基板温度の達成と安定な運用、原料ガス流制御・最適化など、解決されるべき問題があるとされている。このうち、クラック抑制に関しては本事業の構成メンバーである三重大学・三宅教授の研究によりこの点は解消されたため、残る 2 つの課題の解決を本事業にて進め、HVPE 装置として完成させる。

I 超高温基板加熱ユニット開発

AlN の最適成長温度あるいは熱処理温度である 1400-1600℃は従来の GaN 成長装置で使用される基板温度に比べ、非常に高い。この超高温が達成でき、かつ反応性の高いアンモニア・塩化水素ガス下でも長期運用可能な加熱ユニットの開発が装置技術として不可欠である。本事業では想定基板サイズを、産業ニーズを満たす最小サイズである 2 インチ（約 50mmφ）とする。高い反応性雰囲気中使用するため、従来技術で使用されていた構成材料の多くはそのままでは使用できない。さらに半導体基板材料として使用するには、厚みや品質の均一性が必要であるため、基板回転機構の搭載が必須である。現状、2 インチサイズに対応し反応性ガス中で 1400℃以上の高温を安定に維持し、かつ基板回転を実現する加熱ユニットは世の中に存在しない。本事業では、2 インチ基板に対応できる誘導加熱システムの開発・発熱体材質の選定・高温で動作する回転機構の開発によりこの問題を解決する。

II ガス流最適化による高効率装置完成

HVPE で使用される原料ガスは反応性が高く、混合しただけでも反応は進み、気相中で微粒子が成長する。これが成長基板に付着すると単結晶品質を阻害するため、原料ガスは成長位置直前までは混じり合わない形が望ましい。一方、成長基板上では均一に混合していることが、単結晶の均一成長には必要である。この両者を満たす理想的なガス流は現実には存在せず、バランスを考えて最適化をする必要があるため、本事業ではノズル部分の位置サイズ・角度・ガス流量・供給濃度など、ガス搬送系を最適化した装置設計と最適化を行う。

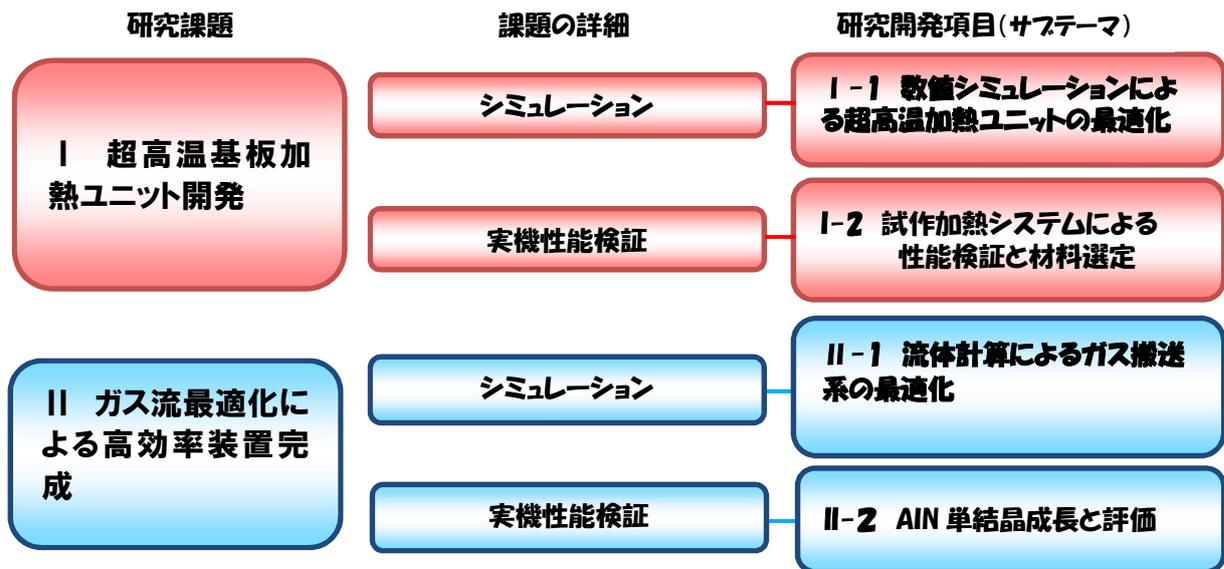


図4 窒化アルミニウム (AlN) 基板用 HVPE システム実現へ向けた研究項目

加熱ユニット及びガス搬送系の開発を効率よく行うために、本事業では数値シミュレーションによる設計最適化にも力を入れ、これによる開発期間の短縮を図る。超高温状態における放熱プロセス、あるいは装置内のガス流状態はともに実機における計測が困難で視覚化が難しく、数値シミュレーションを用いた最適化は非常に有効と考えられる。シミュレーションと実機の結果を相補的に組み合わせることで、確実な開発時間短縮が見込める。

窒化アルミニウム (AlN) 基板用 HVPE システムを完成させるために、装置技術的側面の課題を抽出し、研究開発項目 (サブテーマ) を図4のように設定した。

さらにこれら各項目に対し、事業終了時における具体的な達成目標を以下のように設定した。

【具体的な技術目標値】

I-1 数値シミュレーションによる超高温加熱ユニットの最適化

- 基板回転機構との組み合わせが可能な仮想加熱システムに対し数値シミュレーションを行い、目標温度を得るためのユニット構造を決定する。

<技術的目標値>

- ◇ 計算上の到達温度 > 1600℃となる加熱ユニット構造
- ◇ 基板サイズ 2 インチ対応

I-2 試作加熱システムによる性能検証と材料選定

- 超高温基板回転機構の開発
- 材質選定と試作
- 到達温度・回転機構の安定性・構成材料寿命の評価と改良

<技術的目標値>

- ◇ 2 インチ基板に対し、最高到達温度 > 1600℃となる加熱ユニット構造
- ◇ 1400-1600℃の温度領域で安定な基板回転
- ◇ 成長雰囲気下での運用で構成材料・発熱材料の寿命が 600 時間以上

II-1 流体計算によるガス搬送系の最適化

- 主にノズル部の位置・サイズ・角度・ガス流量・供給濃度を変更した時の、基板直上および基板上流部のフロー状態・濃度分布を数値シミュレーション

<技術的目標値>

- ◇ 基板上的各原料濃度の不均一性 < $\pm 1\%$
- ◇ ノズル先端－基板間距離 $\leq 100\text{mm}$

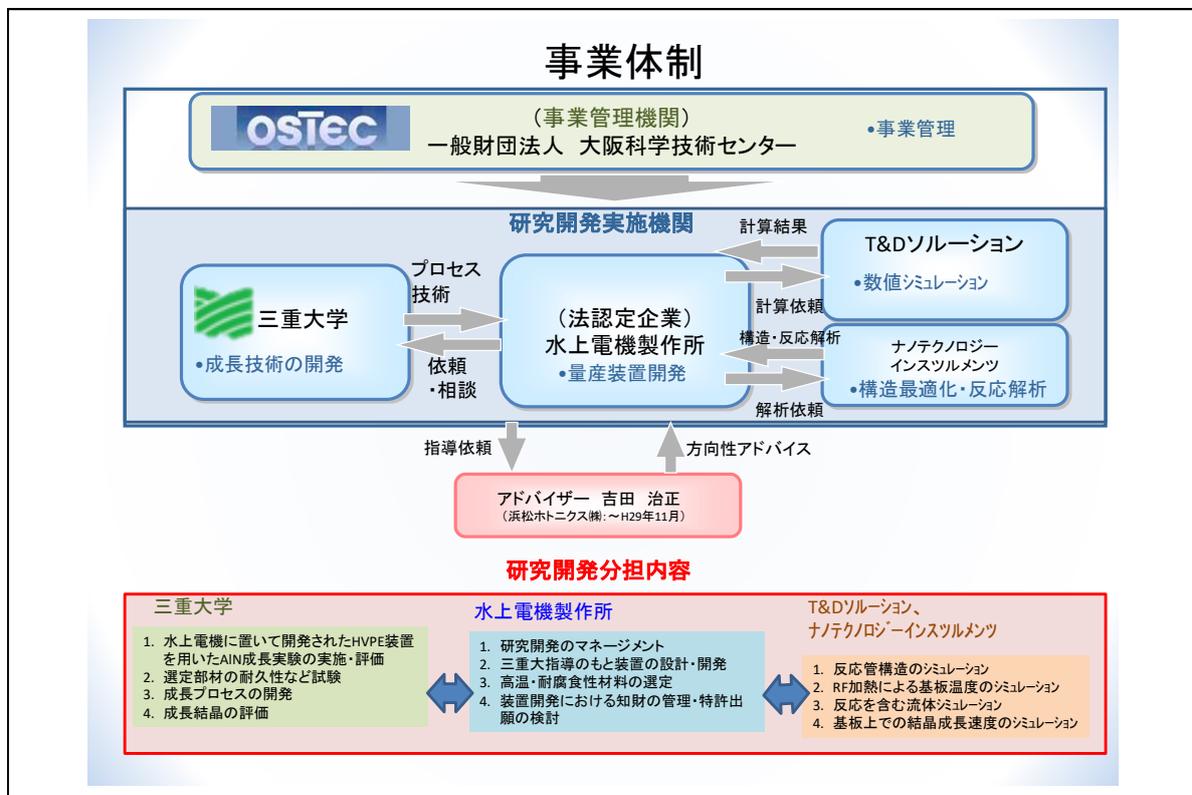
II-2 AlN 単結晶成長と評価

- 本事業の開発成果を搭載した、窒化アルミニウム基板用 HVPE システムの完成。AlN 成長に対する運用試験

<技術的目標値>

- ◇ 成長速度 > $30\mu\text{m} / \text{hour}$
- ◇ 厚み不均一性 < $\pm 10\%$ (2 インチに対する)
- ◇ 高い結晶性 ; X 線回折ピークの半値幅 < $50\text{arcsec}@(\text{002})$ 回折ピーク

1-3 研究体制



構成メンバー

株式会社 水上電機製作所	代表取締役	水上学(PL)
	取締役工場長	水元利和
国立大学法人 三重大学	教授	三宅秀人(SL)
有限会社 T&Dソリューション	代表取締役	高田不二雄
ナノテクノロジー・インストルメンツ株式会社	代表取締役	金井真樹

1-4 研究開発の成果概要

I. 超高温基板加熱ユニット開発

サブテーマ	目標値	進捗状況
数値シミュレーションによる超高温加熱ユニットの最適化	計算上の到達温度 > 1600℃	シミュレーション結果として、実効投入電力：1.15kWにおける到達温度が 1600℃以上となるユニット構造を見いだすことができた。
	実機における最高到達温度 > 1600℃	試作装置において窒素 1 気圧下の昇温試験により放射温度計による測定値で 1600℃が確認された。
試作加熱システムによる性能検証と材料選定	基板回転式加熱ユニット試作機の完成	基板回転機構としてガス流回転（ガスホイール）を搭載した加熱ユニット試作機を完成させた。
	成長雰囲気下 1600℃の達成。1400℃での寿命 > 600 時間	試作した超高温加熱ユニット部を組み入れた、HVPE 装置（試作）を運用し、特にユニット寿命の性能検証を中心に運用データ収集を行ってきた。発生した問題・改良点に関しては、数値シミュレーション結果を参考に、ユニット構造の改良・最適化、さらに必要に応じて加熱システム調整など行いこれを解決した。最高加熱温度は 1650℃以上で有り、成長実験温度 1450-1500℃の運用実績から、加熱機構における劣化は全く見られず、600 時間以上の寿命は十分に確保できている。

II. ガス流最適化による高効率装置完成

サブテーマ	目標値	進捗状況
流体計算によるガス搬送系の最適化	ノズル先端—基板間距離 < 100mm における濃度計算結果が、基板上で < ±1%	シミュレーション結果として、ノズル先端と基板最近接端距離 ~ 40mm の条件で、2 インチ基板に対する濃度不均一性が約 ±0.2% となる搬送系構造を見いだすことができた。
	計算による予想膜厚の不均一性 < ±10% (2 インチ基板)	計算プラットフォームにガスの熱伝導・粘性・濃度依存性を取り入れ、さらに表面成長反応式と気相反応式を組み込むことで連成計算の拡張を行った。並行して従来の 2D モデルから 3D モデルシミュレーションへ移行した。流量と膜厚分布の相関シミュレーションを行った結果、当初目標の < ±10% を達成した。
	試作機結果のフィードバックによる、実機における厚み分布 < ±10%	前年度までに完成させたシミュレーションを用いて均一性向上の条件を調査した。設定パラメータと堆積速度・膜厚分布の変化を整理した。数多いパラメータの内、アンモニア流量の低下と窒素分離ガスおよびキャリアガスの流量増加が均一性向上に有効であるとの結果が得られ、最

		適化したシミュレーションで $\pm 10\%$ の結果を得た。さらなる原料効率の向上を目指して、リアクタ構造の改良を本年度後半に実施した。改良後には成長速度の大幅な増大を実現したが、膜厚均一性の実測値は10%よりも大きい。高い成長速度を維持しながら、膜厚均一性を確保する最適化を行っている。今後の補完研究により、数値計算結果を利用することで高速成長が可能で、厚み分布 $\pm 10\%$ は達成可能と考えている。
AlN 単結晶成長と評価	技術的目標値： 試作 HVPE 装置の完成	基板回転式加熱ユニット試作機を内蔵でき、ガス供給システム、加熱システム、排気システム等から構成される HVPE 装置試作機を完成させた。
	成長速度 $> 30\mu\text{m/h}$	装置の運用により装置運用・安全に関し、多くの改善点が明らかになった。順次対応し、現在問題は解決されている。本試作機と並行して、既存装置における成長実験を並行して進め、目標到達までの時間短縮を図っている。既存装置において成長速度 $> 30\mu\text{m/h}$ となる成長条件が見つかり、この成果を利用することで、開発装置においても同様の性能が達成できると期待できる。
	X線回折ピークの半値幅 $< 50\text{arcsec}@ (002)$ ピーク	実機により試作した AlN 膜において X線回折(002)の半値幅 $< 50\text{arcsec}$ は達成できている。これまでの最高値は 30arcsec であり、本項目の達成度は100%といえる。現段階では成長速度を上げると結晶性が下がる(半値幅 $> 50\text{arcsec}$ になる)傾向が見られており、補完研究により、速度と結晶性を両立させる条件を見いだす。そのため装置改造を行ったが、周辺事情により完成が年度末近くになった。このため、データ収集が遅れたが、今回の改造により成長速度と結晶性の両立が可能になると期待できる。

以上のとおり、数値計算に関わる項目、運用可能な装置製作に関しては完了している。最終の装置改良が事業終了期間間近となったため、AlN 膜の品質に関わる項目については、本事業後の補完研究にてデータを得る予定である。

1-5 当該研究開発の連絡窓口

氏名：水上 学
 事業者名：株式会社 水上電機製作所
 所属役職：代表取締役
 Email：manabu@eleheat.com
 Tel：06-6908-6871

第2章 本論

2-1 超高温基板加熱ユニット開発

2-1-1 数値シミュレーションによる超高温加熱ユニットの最適化

シミュレーションにより投入電力と到達温度の関係、定常状態におけるユニット内の温度分布を明らかにするとともに、高品質の AlN 単結晶成長に必要なとされる到達温度 >1600℃を現実的な装置構成で得るための構造モデルを見いだす事を目的としている。2次元モデルを用いたシミュレーションからスタートし、使用パラメータの高度化を進めながら、平成28年度には現実的な3次元モデルに拡張した。手順としては、反応性ガスに対する耐性・高温耐性を考慮して材料選定とシミュレーション向けの構造を設定し、温度分布を計算する。構造変更と計算を繰り返して、最適な構造を探すという手法をとった。加熱方式は高周波加熱方式を採用している。

計算手法の概略を以下に示した。

- ・ 固体の熱伝導度・比熱には材料の物性値を用いた。また可能なものに関しては温度依存性を取り入れた。
- ・ 輻射に関しては、簡略化して取り入れた。結果が簡略化手法に鈍感であることは確認済みである。
- ・ 成長反応に伴い反応熱が生じるが、原料濃度から予想される反応熱は外部から投入される電力に比べはるかに小さいため、計算には組み込まなかった。
- ・ ガスの熱伝導度・比熱としては、ガス濃度および温度に対する依存性を取り入れた。ただし混合ガスの熱伝導度の値は数値として整理されていないため、分子論的なアプローチから各分子の Lenard-Jones パラメータ等を用い Stiel-Thodos の関係式を用いて算出した。ただし一部の分子について分子論的パラメータが見つからなかった場合に類似分子の値で代用した。置き換えを要した分子はもともと反応領域において低濃度であるため、深刻な影響を与える可能性は低い。
- ・ ガスの粘性・拡散係数は、熱伝導度同様に分子論的な近似計算式 (Chapman-Enskog の式) を用いて算出し、さらにその結果を元に理論式より拡散係数を見積もった。
- ・ 基板加熱は高周波加熱により外部より投入される。これを表現するために、高周波電力を吸収するユニット内部材をシミュレータ内で熱源として取り扱った。

初期のモデル構造における計算結果からは、目標到達温度を得るために必要な電力が高すぎる、目標到達温度において石英部品の温度が一部 1500℃以上となり、部品が熱破損する可能性が高いなどの問題が示唆された。そこで構造モデルの改良を進めた。最終的には、ユニット内の断熱材を配置の最適化と、石英部品の位置調整により、上記問題が解決できるとの計算結果を得た。図5に改良型加熱ユニットに対する温度シミュレーション結果を示した。基板は図の中心部に上向きに設置されており、これを横から見た図となっている。高さ方向のほぼ中心付近を左から右へ原料ガスが流れる構造となっている。

1.15kW 入力、すなわち初期結果の半分以下の電力で到達温度は 1606℃となる結果を得た。また石英部品の温度も、最高でも 1300℃未満となり短時間で熱破損する可能性をほぼゼロにできた。このように現実に合わせて条件を設定した上で、低電力で計算上の到達温度 >1600℃を達成できた。

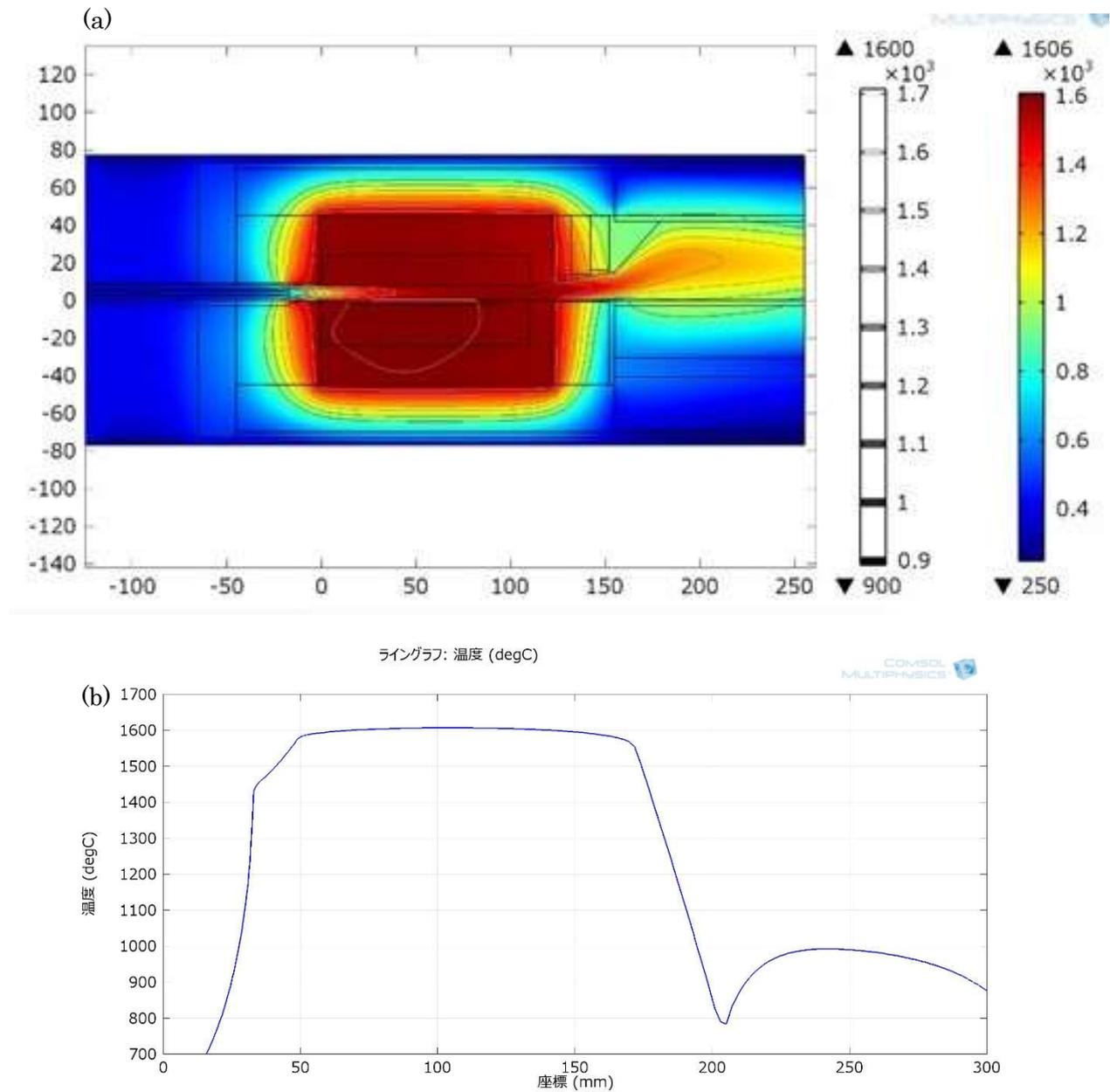


図 5 基板加熱ユニット最終構造モデルに対する温度シミュレーション結果。
 (a) 横断面図における温度マップ。
 (b) 中心高さ (a の縦軸 = 0) の温度分布グラフ。1.15kW 熱源を設定した時の中心部最高温度が 1606℃となった。石英部品温度は 1300℃未満に低下した。

この計算結果と試作ユニットにおける評価結果を参考に、基板回転加熱ユニットの設計および製作に取りかかった。

しかしながら、想定していた断熱材では本装置において必要な寸法精度が出ないことが判明した。反応室は各部品が入れ子構造になっており、断熱材部品の寸法精度がでないと組み立てられない。様々な検討を行った結果、断熱材を変更せざるを得ないとの結論に達したが、当初想定していた材料に比べ断熱性能が低い。そこで、断熱材を変更した数値シミュレーションを再度実行した。結果を図6に示す。

変更に伴い、図5に比べて温度が高い領域が外部にまで伸びていることがわかる。また、中心部を1600℃に加熱するには計算上約6kWの電力投入が必要であった。これは図5のモデル計算の約5倍の電力である。

印加電力の上昇は望ましいことではないものの、他の断熱材料では致命的な問題を引き起こしかねないこと、および高周波電源容量から見積もられる実行投入電力が6kWを越えることから、この構造モデルをベースにユニットを製作し、実機性能を確かめる事となった。

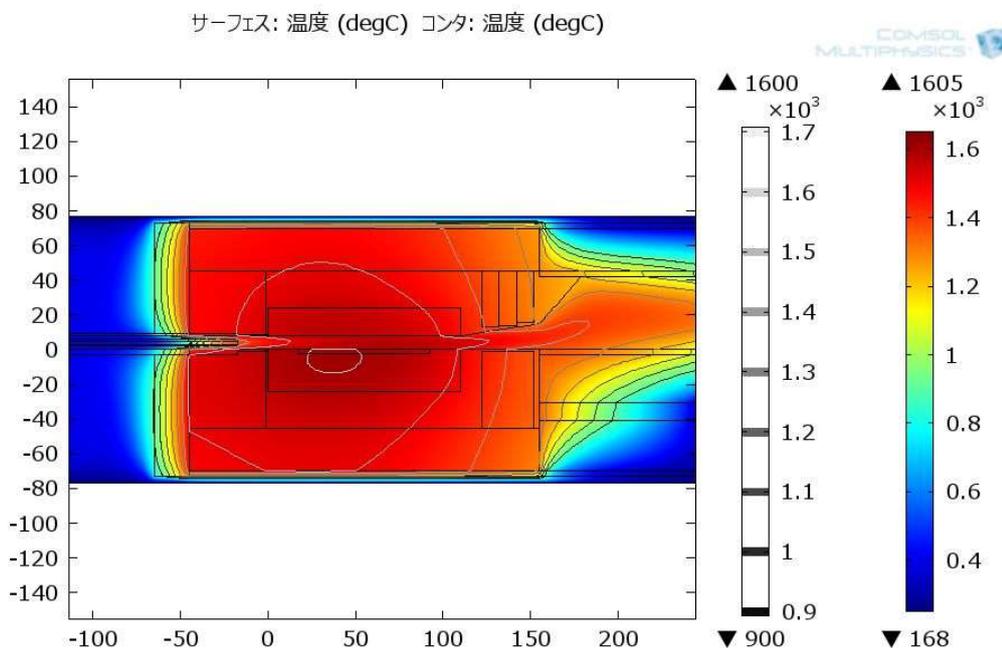
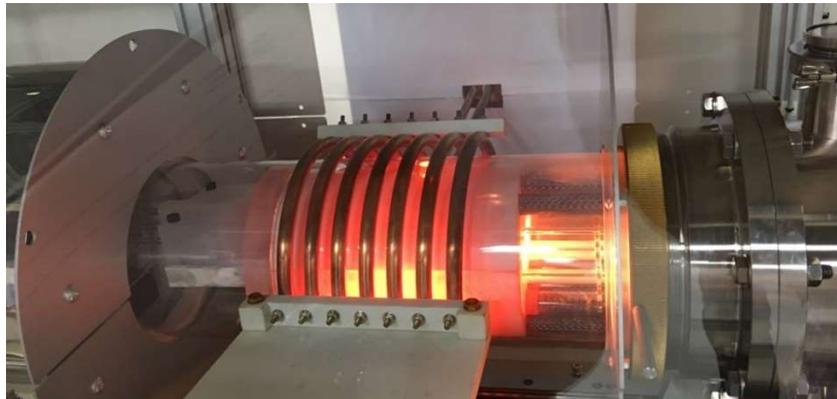
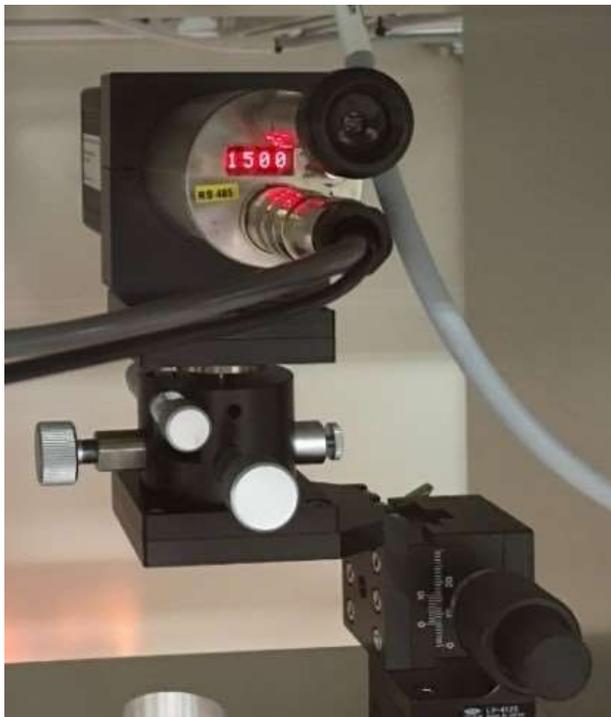


図6 断熱材部品にBNの物性値を割り当て再計算した温度分布シミュレーション結果
モデルは2D。到達温度1600℃には約6kWの電力投入が必要との結果が得られた。

試作ユニットを組み込んだ後、HVPE装置(試作)の稼働試験として、昇温試験を行った。本装置では放射温度計の計測値を温度調整器に入力して温度制御を行っている。ただし、放射温度計の計測値と実際の基板温度の間にはズレがあって普通なので、別途ダミー基板に熱電対を取り付け実際の基板温度と放射温度計の計測値の校正を行った。その結果、放射温度計の計測値が1500℃の時に基板温度が1600℃強に達していることが確認できた。図7に設定温度1500℃(実際の基板温度が1600℃)として昇温試験を行った際の装置写真を示す。この結果より、実機において目標値である到達温度1600℃が達成できたことがわかる。現在までに、本試作装置において設定温度1600℃の昇温が可能であり、その際の基板温度が1700℃を超える結果が得られた。



(a)



(b)



(c)

図7 設定温度を 1500℃（校正により基板温度は 1600℃）として昇温試験を行った際の結果
(a)昇温時の装置写真（反応室部分の外観）
(b)放射温度計の読み取り値
(c)温度調整器の表示。緑色表示の PV 値が測定温度
実機において到達温度 1600℃が達成できたことがわかる。

2-1-2 試作加熱システムによる性能検証と材料選定

HVPE 装置における AlN 成長には、反応性の極めて高い原料ガスおよび 1600℃ 近い超高温が必要である。加熱システム試作にあたり、これらに耐性のある構成材料の選定を行った。材料選定に際しては、従来実績を重視しつつ、シミュレーション結果を参考にした。さらに本事業では 2 インチ基板の使用を想定しているため、均一な成長を実現するために基板回転機構が必須となるが、超高温・反応性ガス下で使用でき、かつ回転させた際に位置精度がぶれない回転機構の実現は容易ではない。基板回転機構として外部技術の導入によりガス流回転機構（ガスホイール）を導入した。ガス流回転機構は海外製の MOCVD 装置などでしばしば用いられている構造であるが、本事業では HVPE 装置の特性に合わせ、ガス導入方式を通常の MOCVD 装置とは異なる形式で搭載した。製作した加熱ユニットを HVPE 装置に組み込み、実際に高温運用、さらに成長条件に即した原料ガス導入も行い、主にユニット寿命の点から問題点を洗い出し、改良を進めた。

前項で示したとおり、ガス流回転機構を採用した試作ユニットにおいて基板温度が 1700℃ を超える昇温性能が得られている。さらに高温での回転試験も行い、サセプタ上においた部品が回転していることが確認できた。

一方、ユニット寿命に関しては、運用試験の初期段階において問題があることが判明した。基板回転加熱ユニットの構成部品として、発熱体に表面コーティングを施したものを使用していたが、このコート部品が 1600℃ 昇温により周辺部品と融着することが運用試験より明らかになった。使用しているコーティング材料は高温耐性の強い材料とされており、本来の物性値からすれば 1600℃ の運用で融着現象が起こること自体あり得ないが、現実には上記の通りである。

部品の融着は運用上深刻な問題であり、基板回転機構の動作不良原因となり、基板交換・原料補充ができなくなる。そこで、コーティング材料を変えたパーツを新規に製作し直し、既存部品と交換した。

また、初期には運用によるサセプタ周辺部品の破損も見られた。加熱・冷却の繰り返しにより機械的な歪みが蓄積した可能性が高いと判断された。そこで寸法の微修正・コーナ一部分の形状修正などを行い、部品を再設計・製作し、部品の置き換えを行った。

交換したユニットは大きな問題を出しておらず、ハードウェア的には長期運用が可能である事が示された。運用実績の積算時間から目標値である「成長雰囲気下 1600℃ での寿命 > 600 時間」は達成できている。

別の問題として、高周波加熱システムの温度表示の精度が疑われる実験結果が出てきた。Si 片を用いて温度校正を行ったところ、約 1074℃ の温度表示条件で Si 融解が確認された。実際の Si の融点は 1414℃ で、温度差が 300℃ 以上もあり、精密な温度制御は困難である。また、この温度のズレ量が経時変化する挙動も見受けられた。調査した結果、装置本体の石英管の汚れによって温度ずれが生じている事が確認できた。本装置ではパイロメータにより温度制御を行っているが、対象物からの赤外線により温度計測しているため、光路中の光散乱や遮蔽に弱い。本事業では汚れに強い 2 波長型（異なる波長の光強度相対比によって温度算出する）パイロメータを採用したが、これでも補正できないレベルの散乱が生じている事を結果は示している。検討の結果、運用法や装置改良による改善は困難であると判断した。そこでパイロメータによる温度制御を断念し、リアクタに直接接触させた熱電対により温度制御する方式に変更した。実温度と熱電対の計測温度の関係を図 8 に示す。パイロメータに比べ、温度差が小さく、直線性が良く、安定性も高い事がわかった。この変更に伴い、熱電対で温度制御し、パイロメータで温度確認（熱暴走防止）するシステムとなった。これによって温度計測の問題は解決された。

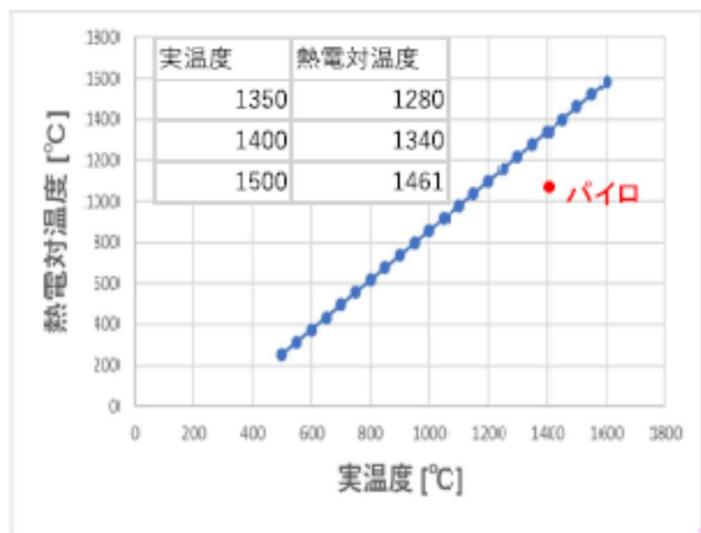


図8 実温度と熱電対計測値の関係。参考のためパイロメータの計測値も図示した。

2-2 ガス流最適化による高効率装置完成

2-2-1 流体計算によるガス搬送系の最適化

AlN 成長に用いる原料ガスは極めて反応性が高く、2 インチ基板に対し均一な成長を行うことは、基板回転による平均化効果を考慮しても決して容易ではないことが、三重大学における蓄積データより明らかであった。ここでは、化学反応を組み込んだ数値シミュレーションから、現実的なパラメータ設定において2 インチ基板内での膜厚分布が±10%内になるような計算上の成長条件を見つけることを第一の目標とした。実際には以下のような手順で進めてきた。

まず、2-1-1 項で使用したシミュレーション方法に対し、シミュレーションの3Dモデルへの拡張を行った。装置の3D-CAD図面を利用することで、比較的短時間で3Dモデルの構築が可能であった。シミュレーションソフトウェアとしてはSCRYU/Tetra v.12を用いている。モデル作成はSCTpre、計算はSCTsolver、図化はSCTpostプログラムをそれぞれ使って実行した。電力投入、熱伝導、輻射、粘性、拡散の取り扱いは2-1-1項に準じ、さらにAlNの成長に関わる化学反応計算を組み込んだ。得られた成長速度結果を円形基板の周方向に対して平均化することで基板回転の効果を取り込み、成長速度分布を計算する。成長速度と実際の膜厚は比例関係にあると考えて差し支えないはずなので、この取り扱いにより膜厚分布が計算できる。

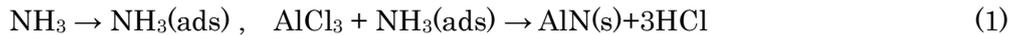
これを実行するために重要となるのが、化学反応計算に必要となる反応モデルである。そこで今年度前半に、関連する学術文献の調査を行った。収集した文献のうち、特に関連性の深い文献として以下の4つに関して精査した。

1. “Thermodynamics on hydride vapor phase epitaxy of AlN using AlCl₃ and NH₃”, Y. Kumagai *et.al.*, Phys. Stat. Sol. (b) **243**, 1431 (2006).
2. “Chemical vapor deposition of polycrystalline AlN films from AlCl₃-NH₃ mixtures. Analysis and modelling of transport phenomena”, A. Dollet *et.al.*, Thin Solid Films, **406**, 1 (2002).
3. “Modeling of aluminum nitride growth by halide vapor transport epitaxy method”, D. Cai *et.al.*, J. Cryst. Growth, **276**, 182, (2005).
4. “Epitaxial and polycrystalline growth of AlN by high temperature CVD: Experimental results and simulation”, R. Boichot *et.al.*, Surf. Coat. Tech. **205**, 1294 (2010).

今回特に参考にしたのが2番の Dollet らによる文献である。成長反応に関連する化学反応が固体表面反応、気相反応の両方ともに網羅されており、化学反応速度パラメータに関してもおよその近似値がこの文献内に与えられている。そこでこの文献内の化学反応速度を参考にシミュレーションを進めることとした。

文献における表面反応は3種、気相反応は7種であった。すべてシミュレーションに組み込むことも可能であるが、不必要に計算コストを上げる必要はないと判断し、まず反応速度を各反応式に関しておおまかに見積もったところ、かなり大きな差（桁が異なる）があることがわかった。そこで、大きな寄与が予想される表面反応2種と気相反応2種に限定して取り扱うこととした。

表面反応



気相反応



ここで表面反応の(1)、(2)が計算目的である AlN の成長反応に相当する。

なお、実際のシミュレーションを行った結果から、反応式(4)の寄与が極めて小さいことが示されたため、多くの計算で反応式(4)も省いてシミュレーションを行った。本報告書内で示す結果は、すべて反応式(1,2,3)のみを用いて計算した結果である。また、シミュレーション温度は 1400°C 固定、圧力は 1 気圧固定で行った。

初期の計算結果から以下のような傾向が読み取れた。

- ① AlCl₃ と NH₃ との混合が始まると、AlCl₃ 濃度が急激に減少し、代わりに AlCl₂NH₂ の濃度が増大する。
- ② AlCl₃ 濃度が急激に変化するため、表面反応(1)による AlN 成長は、基板の位置により極端な膜厚分布を生じると予想される。
- ③ 表面反応(2)による AlCl₂NH₂ からの AlN 成長も位置による大きな濃度変化が認められるが AlCl₃ からの生成に比べるとその差は小さい。

以上の結果より、基板内の膜厚分布を制御するためには表面反応(1)と表面反応(2)の寄与比率を変更する手法が有効であると示唆される。同一の装置セットアップにおいて、この比率を変更する方法としては、ガス流量（流速）の変更が考えられる。AlCl₃ 濃度がガス混合により急激に減少することから、流速を高めることでより高い AlCl₃ 濃度が基板に到達し、相対的に表面反応(1)の寄与が増え、遅くすることで減らす事ができると考えられる。

そこでまず、原料供給量は一定とし、キャリアガスを全体的に増減した条件で計算を行い、流速に対する膜厚分布の依存性を調べた。

<シミュレーション条件>

●導入ガス（流量）

共通条件1： NH₃ラインのNH₃流量=50sccmで固定（H₂希釈しており、H₂の流量は変数）

共通条件2： Al原料ガスラインのAlCl₃流量=16.7sccm固定（H₂希釈し、H₂流量は変数）

共通条件3： 上流側端（モデル左端）における、原料ガス温度=500℃

●反応速度

$$\text{表面反応(1)} \quad \text{反応速度}(\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}) = \frac{k_{s2} P_{\text{AlCl}_3} P_{\text{NH}_3}}{1 + k_{sa} P_{\text{AlCl}_3} + k_{sb} P_{\text{NH}_3} + k_{sc} P_{\text{AlCl}_2\text{NH}_2}}$$

$$\text{表面反応(2)} \quad \text{反応速度}(\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}) = \frac{k_{s1} P_{\text{AlCl}_2\text{NH}_2}}{1 + k_{sa} P_{\text{AlCl}_3} + k_{sb} P_{\text{NH}_3} + k_{sc} P_{\text{AlCl}_2\text{NH}_2}}$$

$$\text{気相反応(3)} \quad \text{反応速度定数}(\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 4.21 \times 10^5 \exp(-E_a/RT)$$

$$k_{s1} = 1.8 \times 10^6 \exp\left(-\frac{14000}{T}\right) \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s Pa}}\right), \quad k_{s2} = 1.9 \times 10^6 \exp\left(-\frac{14000}{T}\right) \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s Pa}^2}\right),$$

$$k_{sa} = 2 \times 10^4 \text{ (Pa}^{-1}\text{)}, \quad k_{sb} = 5 \times 10^4 \text{ (Pa}^{-1}\text{)}, \quad k_{sc} = 1 \times 10^3 \text{ (Pa}^{-1}\text{)}$$

$$E_a = 8.35 \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$$

参考文献：A. Dollet *etal.* Thin Sold Films, vol. 406 (2002) p.1

●ガス流量

- A) 中速条件 アンモニアラインの希釈 H₂ 流量=5slm (N₂は含まず)
 分離ガスラインの N₂ 流量=5slm (H₂は含まず)
 Al 原料ガスラインの H₂ 流量=5slm (N₂は含まず)
- B) 高速条件 アンモニアラインの希釈 H₂ 流量=8slm (N₂は含まず)
 分離ガスラインの N₂ 流量=8slm (H₂は含まず)
 Al 原料ガスラインの H₂ 流量=8slm (N₂は含まず)
- C) 低速条件 アンモニアラインの希釈 H₂ 流量=3slm (N₂は含まず)
 分離ガスラインの N₂ 流量=3slm (H₂は含まず)
 Al 原料ガスラインの H₂ 流量=3slm (N₂は含まず)

●その他

表面反応位置：AIN の成長反応が起きやすい部分として、回転トレー上およびこれの周辺に設置された「サセプタ下」と呼ぶパーツの原料ガス接触面を反応面として設定した。

条件 A に対するシミュレーション結果を図 9 と 10 に示す。ただし、H₂ 濃度および N₂ 濃度は情報量が少ないため省いた。

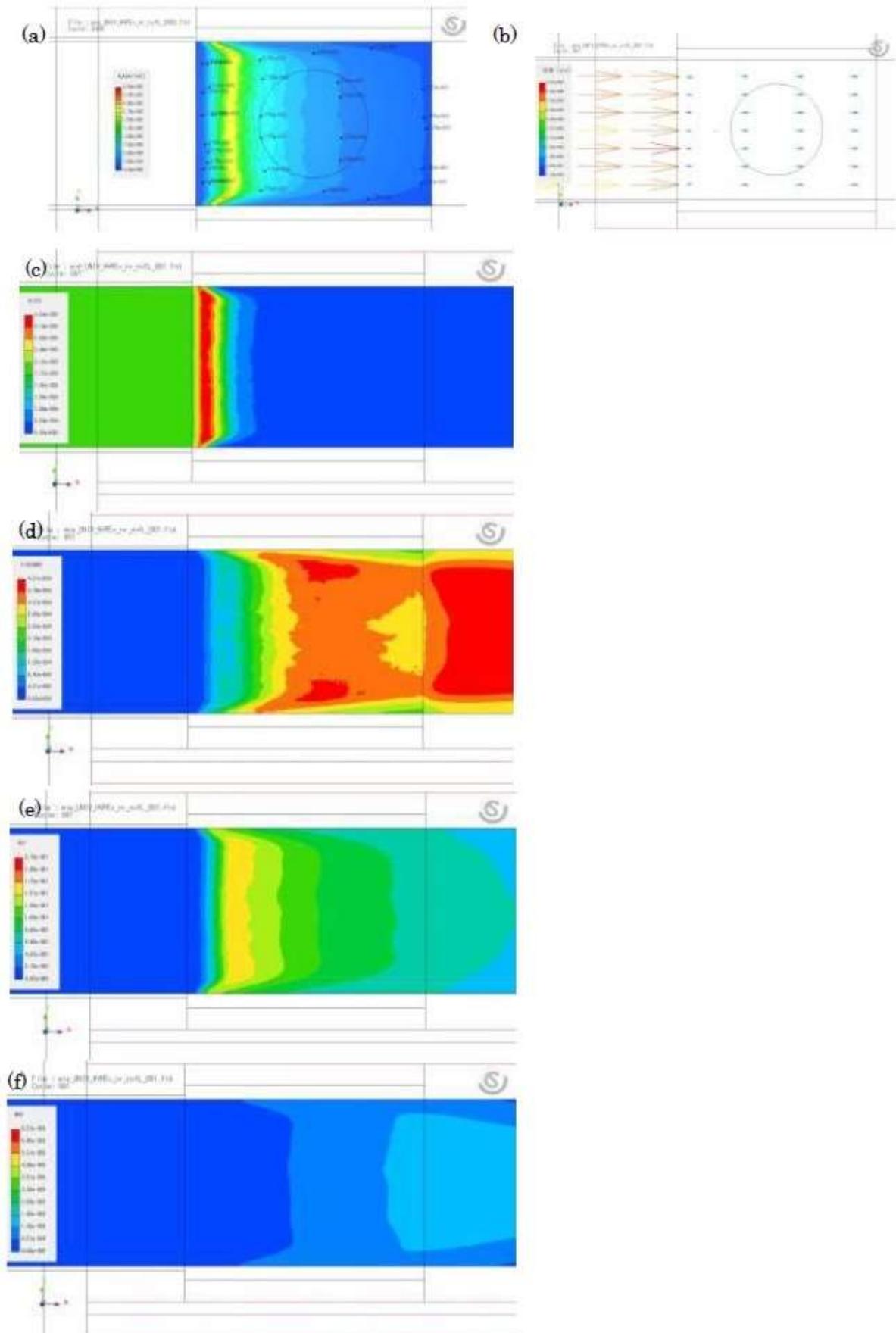


図9 中速条件Aにおけるシミュレーション結果（基板を上から見る横断面図）。○がウェハ位置。(a) AIN 成長速度 (b)速度分布および(c)AlCl₃ (d)AlCl₂NH₂ (e)HCl (f) NH₃ の濃度分

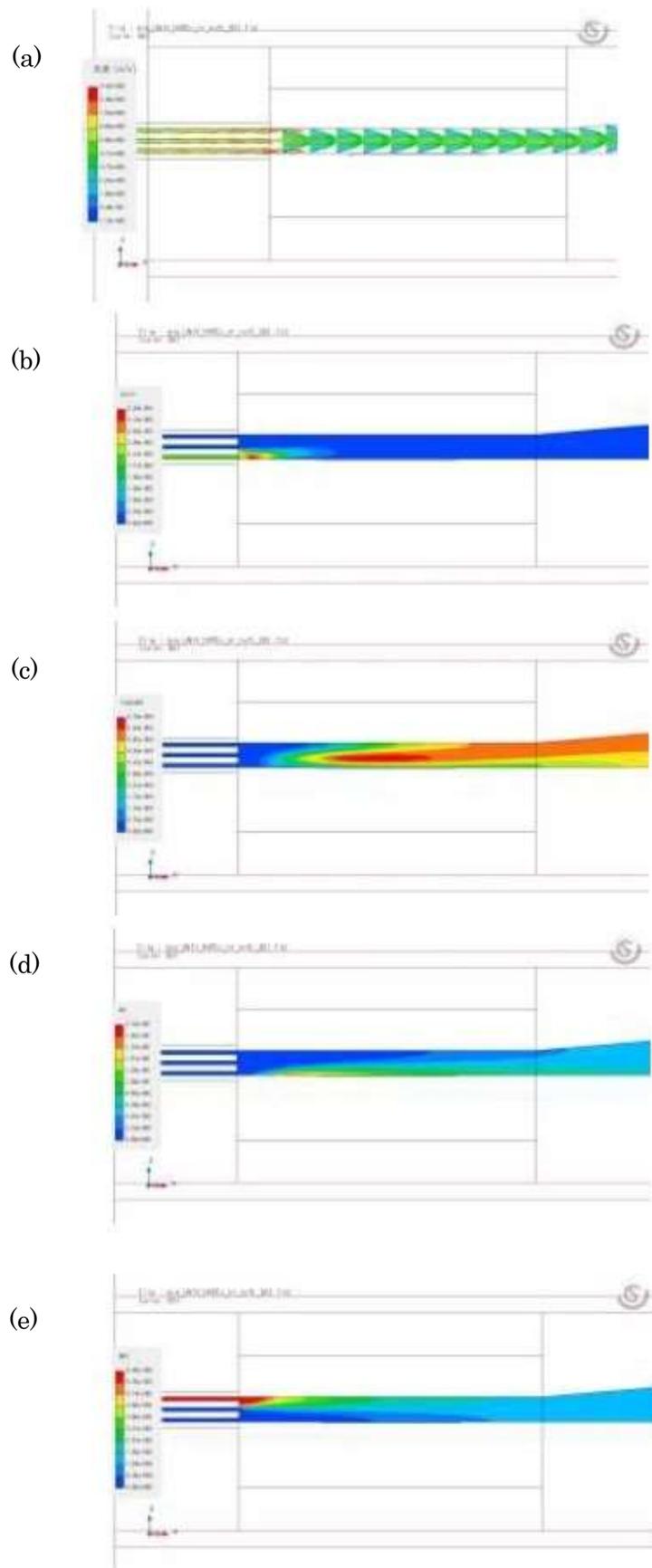


図10 中速条件Aにおけるシミュレーション結果（縦断面）。(a)速度分布および(b)AlCl₃ (c)AlCl₂NH₂ (d)HCl (e)NH₃の濃度分布。

計算は、流量の増加にともない基板上の AlCl_3 濃度が増加する傾向を示した。また、流量増加にともない成長速度分布が上がる（場所により差が小さくなる）傾向も見られた。

次に、図から直接読み取れないが、計算結果である数値を詳細に調べた。その結果、表面反応(1)および(2)は、およそ予想されたとおり表1のような定性的な傾向を持つことが判明した。

表1. 各表面反応の AlN 成長に対する定性的傾向

	反応速度 (成長速度)	成長速度の均一性
表面反応(1) $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{AlN}$	高	低
表面反応(2) $\text{AlCl}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{AlN}$	低	比較的高

成長速度の計算結果に対し、基板の周方向に平均化処理することにより、基板回転による厚みの平均化効果を擬似的に取り入れることができる。これを行いグラフ化した結果を図11に示す。今回の条件では、総流量が 15SLM 以下の条件で膜厚分布が $\pm 10\%$ 未満となった。

このような挙動が生じた原因をより詳細に調べるため、基板の上流部および下流部分における AlN 成長に対し、表面反応(1)ないし(2)がどの程度寄与しているか、その割合をそれぞれの条件 A、B、C に対して調べた。結果を表2に示す。

表2. 基板上流部および下流部における表面反応の寄与比率

	条件 B (高速)	条件 A (中速)	条件 C (低速)
基板上流部における反応の寄与比率 (1):(2)	97 : 3	65 : 35	45 : 55
基板下流部における反応の寄与比率 (1):(2)	47 : 53	0 : 100	0 : 100

流量を大きくするにつれ、流速が上がるため反応(1)、すなわち成長が高速で厚み分布が激しい成長モードがより大きく寄与することがわかる。このため、流量が大きくなるにつれ、AlN の成長速度は高くなり、一方で厚みの分布は大きくなった（より不均一になった）ものと考えられる。

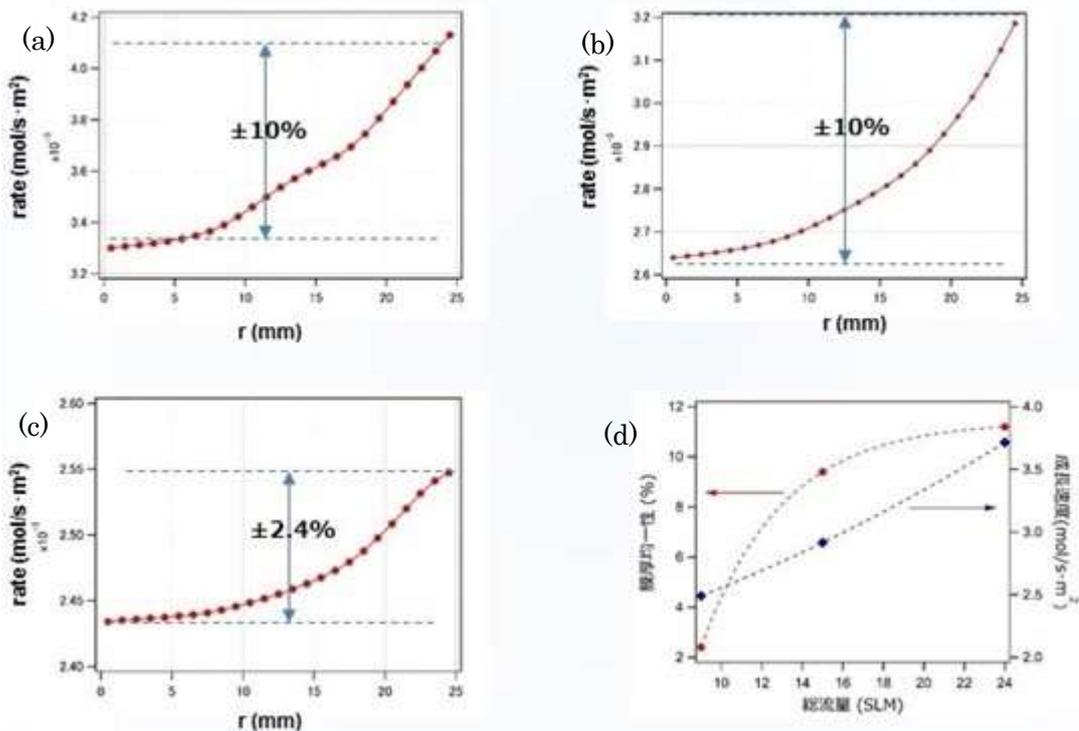


図11 (a)高速条件 B、(b)中速条件 A、(c)低速条件 C におけるシミュレーション結果より算出した膜厚分布 横軸を半径、縦軸を周方向に平均化した成長速度とした。(d)膜厚分布の大きさ(不均一性)と成長速度の総流量依存性。

計算上の膜厚分布が目標値（±10%未満）となる条件は見いだされたが、ここまでに行った全ての計算結果において、最も高速な成長位置は基板ウェハよりも上流側に位置している。

図1 2 (a) には代表的な条件をセットして得られた、膜厚（成長速度）の計算値（2D マップ表示）を、(b) には実際の装置で見られる堆積物の光学写真で示した。マップ(a)上の赤色部が膜厚の厚い部分に対応するが、基板位置（赤丸）よりも上流（左側）に赤色部がある。図1 2 (b)からは、シミュレーションで現れていた特徴的な構造がやはり基板よりも上流部に現れていることが見て取れる。以上の結果は、シミュレーションが定性的に妥当な結果を与えていることを示している。一方、現在の設定では原料間の反応性が高すぎるため、基板に到達する前に成長反応が進みすぎていること、最も高速に成長する領域が基板上になく高速成長という観点から見た最適な条件から外れていることも読み取れる。膜厚分布の向上および成長の高速化を図るためには、成長速度の速い領域を基板上（下流側）にシフトさせることが重要であることが示唆される。

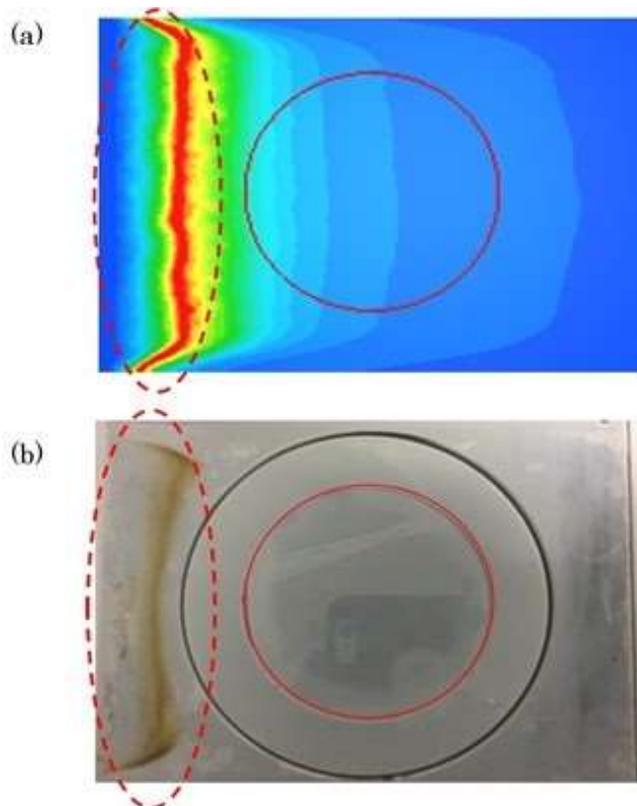


図1 2

- (a) 代表的な成長条件においてシミュレーションより得られた膜厚分布の2Dマップ図。赤色部が堆積が速い（厚い）領域、青が遅い（薄い）領域を示す。基板ステージを上から見た時の基板面上のデータで図中の円がウェハ位置を示す。
- (b) 実際の堆積物の写真。堆積物の一形状は計算結果とほぼ一致する（赤点線で囲った部分）。

そこで、全体のガス流量だけでなく流量比・濃度比の設定も様々に変えてシミュレーションを繰り返し、高速成長位置とガス流速の関係性を調査した。ここでは代表的ないくつかの結果について示す。図1 3には分離ガスの流量とシミュレーションにより得られた膜厚分布の関係性を示した。本装置におけるAlNのHVPE成長には通常、以下のような系統のガスを使用する。AlCl₃ガス、AlCl₃キャリアガス（ここではN₂を使用）、分離ガス（N₂を使用）、NH₃ガス、NH₃キャリアガス（ここではN₂を使用）の5種である。図1 3 (g)には原料供給部の構造模式図を示す。下からAlCl₃ガス供給系（金属アルミニウム容器にHClガスを供給してAlCl₃ガスを供給する構造）、AlCl₃キャリアガス供給系、分離ガス供給系、NH₃ガスとNH₃キャリアガスの混合供給系である。分離ガス以外の流量はHCl：400sccm、AlCl₃キャリアガス：5000sccm、NH₃ガス：213sccm、NH₃キャリアガス：5000sccmである。分離ガス流量の設定値はそれぞれ1000sccm、3000sccm、5000sccm、7000sccm、9000sccmの場合の計算結果を示した。結果は分離ガス流量が増えるにつれ系統的に高速成長位置（赤色部）が下流方向に動く（望ましい方向にシフトする）ことがわかる。一方、最も流量を上げた場合でも、高速成長位置はまだ基板上までは到達しておらず、シフト量としては不十分であろうことも同時に示唆された。さらなる高速成長位置の下流方向へのシフトが必要と考えられる。

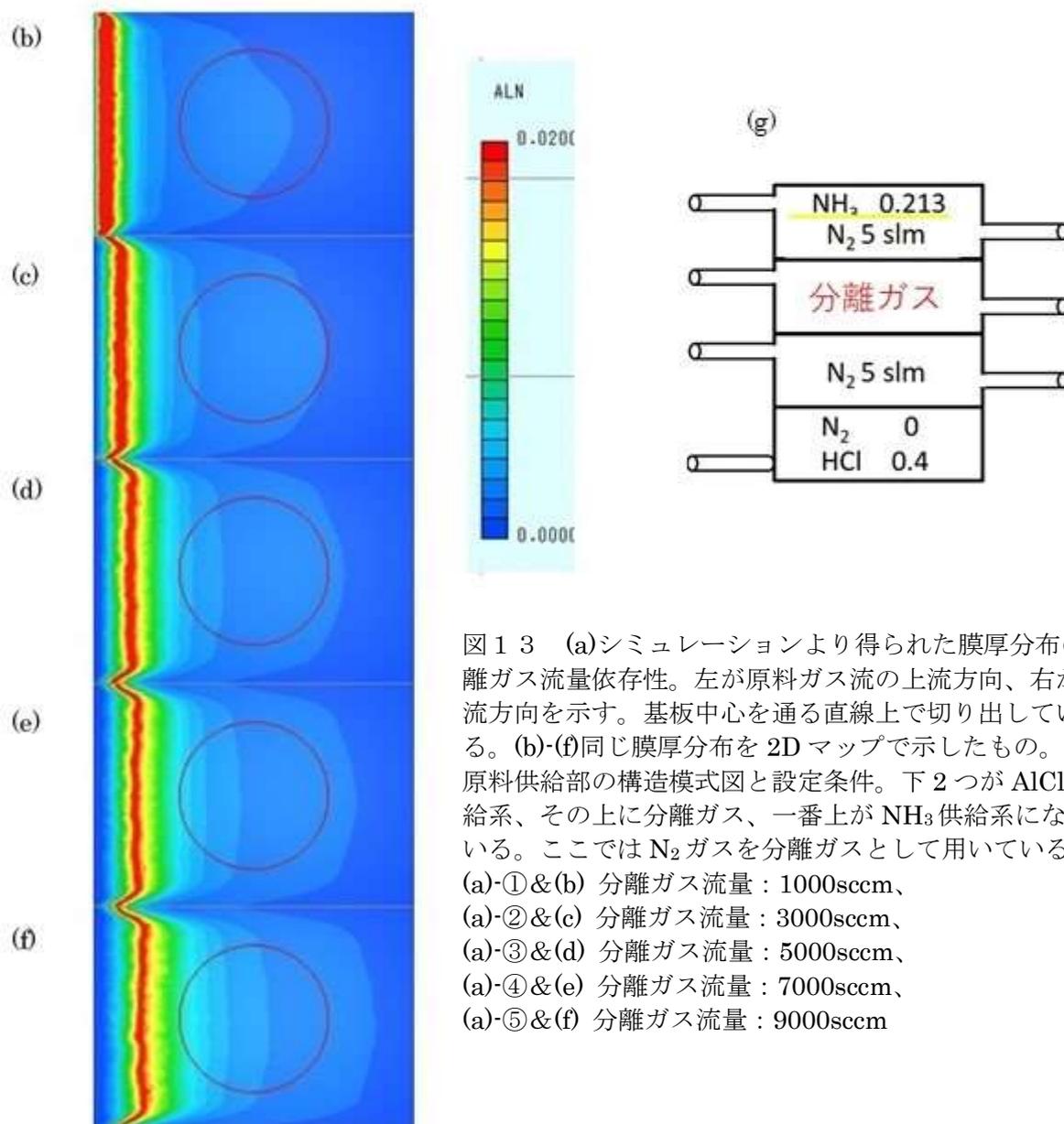
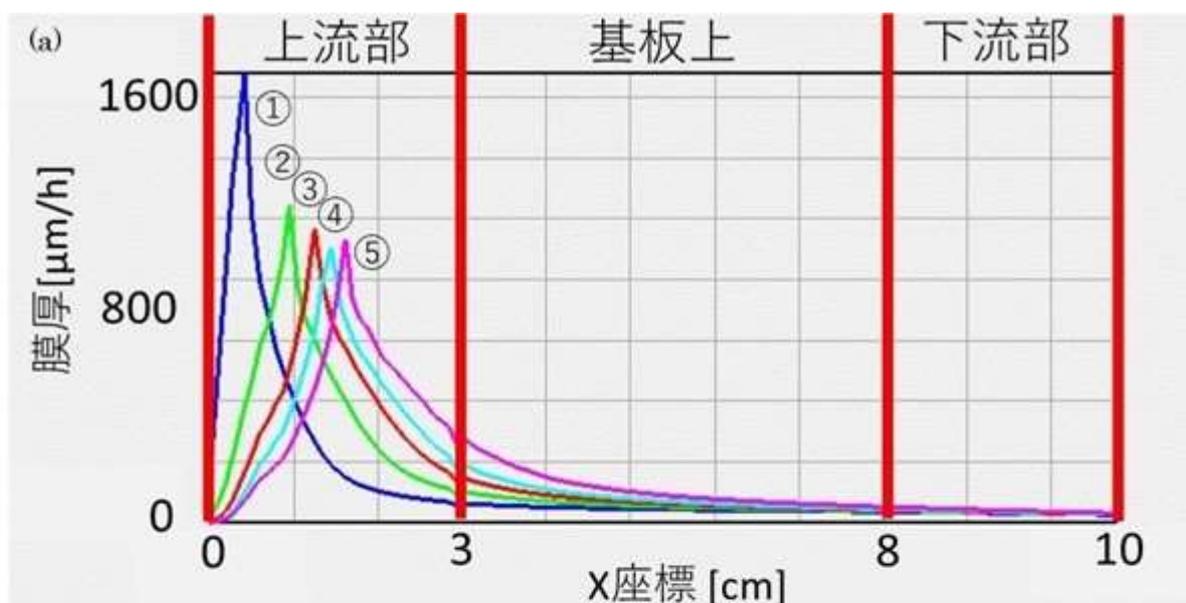


図1-3 (a)シミュレーションより得られた膜厚分布の分離ガス流量依存性。左が原料ガス流の上流方向、右が下流方向を示す。基板中心を通る直線上で切り出している。(b)-(f)同じ膜厚分布を2Dマップで示したもの。(g)原料供給部の構造模式図と設定条件。下2つがAlCl₃供給系、その上に分離ガス、一番上がNH₃供給系になっている。ここではN₂ガスを分離ガスとして用いている。

(a)-①&(b) 分離ガス流量：1000sccm、
 (a)-②&(c) 分離ガス流量：3000sccm、
 (a)-③&(d) 分離ガス流量：5000sccm、
 (a)-④&(e) 分離ガス流量：7000sccm、
 (a)-⑤&(f) 分離ガス流量：9000sccm

同様の挙動は AlCl_3 キャリアガス(N_2)の流量を増やした場合のシミュレーション結果にも見られ、やはり流量が増えるにつれ、高速堆積位置が下流側に移動し膜厚分布の均一性が向上することが示唆された。そこで AlCl_3 キャリアガス流量を変え、実際に成長実験を行った。得られたサンプルのウェハ内の膜厚分布計測結果を図 1 4 に示した。キャリアガス流量が 1000sccm、3000sccm、5000sccm の際の結果である。予想通り、膜厚分布の均一性は流量を上げると実際に改善した。ただし得られた均一性は目標値には届いておらず、さらなる改善が必要である。

計算を繰り返した結果、予想していなかったユニークな流量依存性が見つかった。図 1 5 に膜厚(成長速度) 計算結果の原料ガス流量依存性を示した。(a) HCl キャリアガス(N_2)流量依存性、(b) NH_3 キャリアガス(N_2)流量依存性、(d) 分離ガス(N_2)流量依存性は非常に類似した傾向を有しており、流量を上げると高速堆積位置が下流側にシフトする。ところが(c) NH_3 ガス流量依存性だけは特殊で、流量を下げるほど高速堆積位置が下流側にシフトし、膜厚均一性が大きく上昇するシミュレーション結果が得られている。計算結果の詳細を検討した結果、この結果は AlCl_3 と NH_3 の反応性が高すぎ、高濃度のアンモニウムが存在すると基板到達前に AlN 生成反応が進みすぎるためと推測できる。 NH_3 流量の調整は従来あまり重視してこなかったパラメータであるが、膜厚均一性を大きく改善できる可能性がある。既に確認実験は行っており、たしかに厚み分布均一性が NH_3 流量低下によって向上する予備的な結果が得られている。

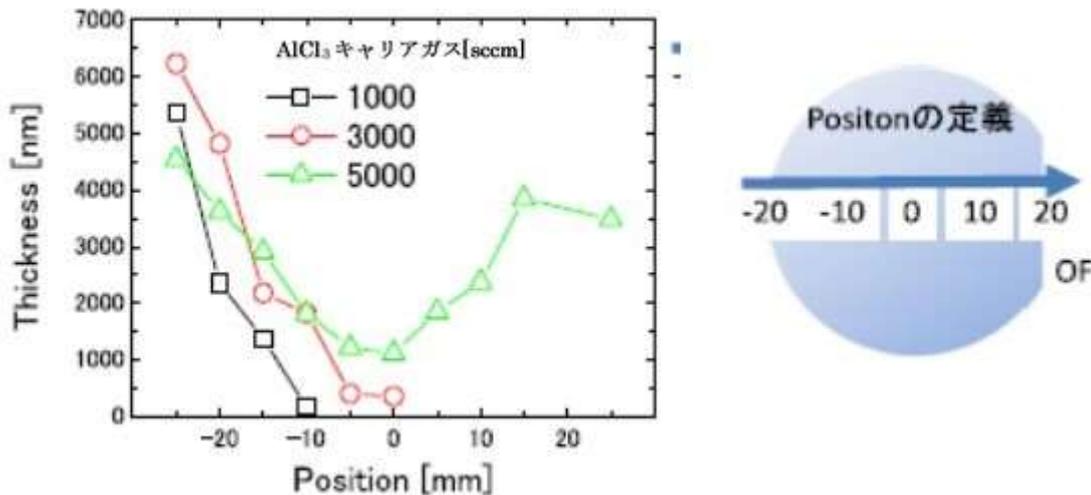


図 1 4 AlCl_3 キャリアガス (N_2 ガス) 流量に対する、基板上の膜厚分布変化。1000, 3000, 5000sccm の場合の実測値結果を示す。流量が大きくなることで膜厚分布が改善される。

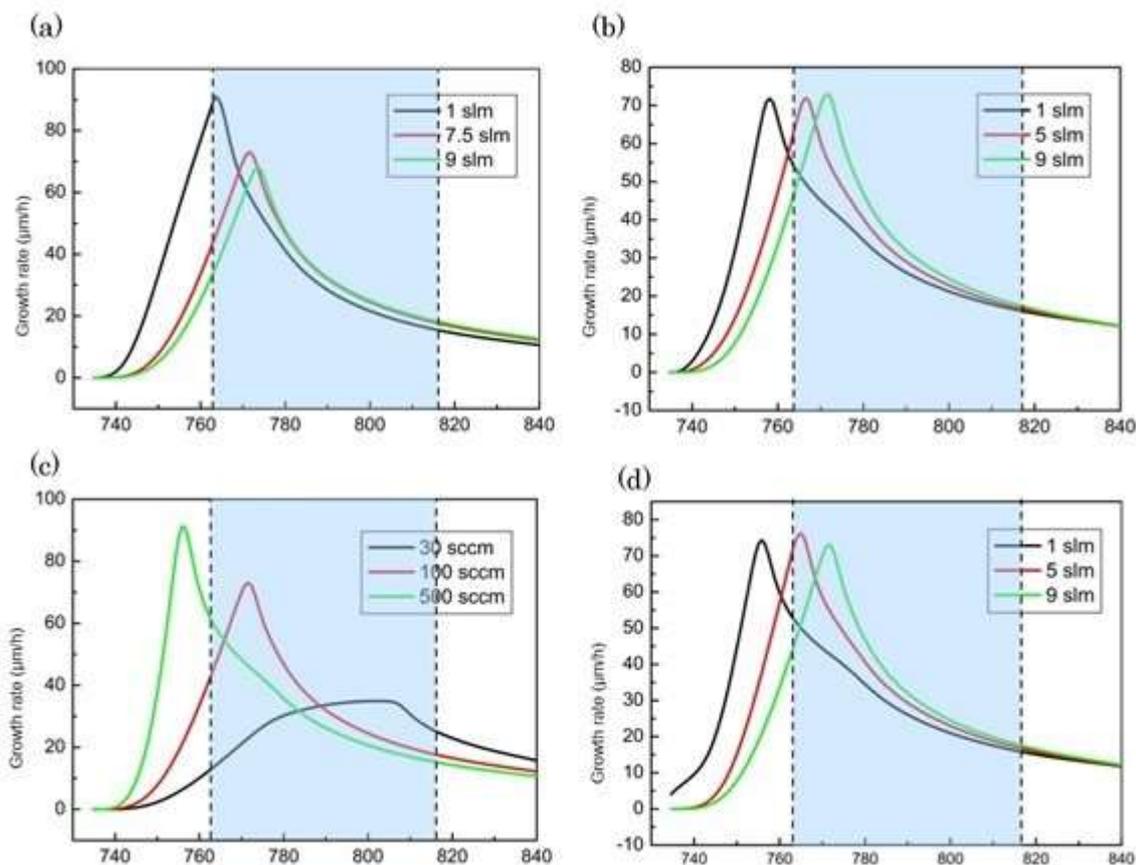


図15 シミュレーションによるガス流量変化に対する厚み分布の計算結果。基板上の膜厚分布変化。基板中心を通る直線上でデータを切り出した。ベースになる条件は NH₃ : 100sccm, NH₃ キャリア : N₂ 9000sccm, 分離ガス : N₂ 9000sccm, HCl(20%希釈) : 500sccm, HCl キャリア : N₂ 7500sccm、基板温度 1400℃。(a)HCl キャリアガス流量依存性、(b) NH₃ キャリアガス流量依存性、(c) NH₃ 流量依存性、(d)分離ガス流量依存性。ガス流量はそれぞれ図中に示し

平成 29 年度末において、実際に得られた膜厚均一性の実測値は目標値、±10%よりも大きい。平成 29 年度に行ったリアクタ構造の変更・改良作業の完了が周辺事情により年度末近くにずれ込み、十分な調査時間が確保できなかったが影響が大きかった。現在、補完研究において高い成長速度を維持しながら、膜厚均一性を確保する最適化を行っている。数値計算結果より新しい指針も発見されており、これを利用することで厚み分布<±10%は達成可能と考えている。

2-2-2 AlN 単結晶成長と評価

実用性が高い2インチ基板向け、基板回転機構を有し超高温基板加熱が可能な HVPE 装置開発について述べる。HVPE 装置（試作）を以下の組み合わせにより完成させた。

- ① 本体容器：石英管・金属フランジ・基板引き出し機構・ノズル引き出し機構を含む
- ② 基板回転式加熱ユニット：2-1-2 において説明済みである
- ③ 高周波加熱システム
- ④ 原料加熱用電気炉
- ⑤ ガス導入システム：マスフロー・圧空バルブなどにより構成されている
- ⑥ 排気システム：ロータリーポンプ・フィルター等から構成されている
- ⑦ 制御ラック

図 1 6 から 1 8 に装置全体の概要図と写真を示した。ただし写真に関しては本事業成果ノウハウに係るところなので非公開とした。

また、装置改造と並行して本装置の制御プログラムを作成した。ユーザーのニーズを反映させるため、適切な情報管理を行うために、制御プログラムは内部で製作することとした。制御プログラムは装置内の各圧空バルブ、マスフロー（流量調整器）、APC（自動圧力制御バルブ）、排気ポンプ、電気炉の設定動作、高周波加熱電源の設定動作をリモート制御でき、各画面上のボタンあるいは数値入力操作によるマニュアル動作、あるいは実行順に動作リストを作成し、このレシピを自動実行する自動動作が可能である。

試作装置は実際に運用され、明らかになった様々な問題の解決あるいは安全性の確保を目的として、多くの改良・部品の追加が実施された。その結果、最終的に安全・安定に使用可能な装置を構成することができた。

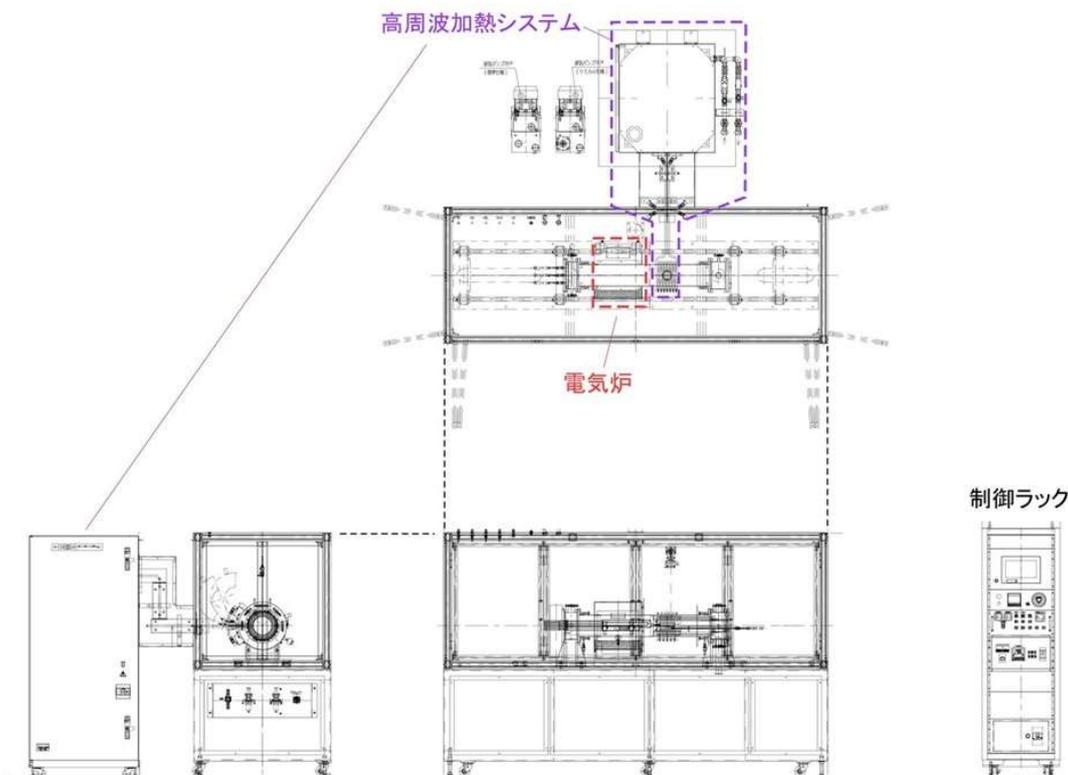


図 1 6 HVPE 装置（試作）の装置概要図面



図 1 7 HVPE 装置（試作）の装置全景（左）と制御ラック（右）



図 1 8 HVPE 装置（試作）の反応容器部写真

本事業では、開発する HVPE 装置（試作）と合わせて、三重大学が保有する HVPE 装置（基板回転を有しない装置）を用いて、AlN 結晶の成長プロセスを開発している。

HT-AlN 厚膜成長のタイムチャートを図 1 9 及び表 3 に示す。下地である AlN 緩衝層の成長は前章の結果より、AlN 緩衝層を 1300 °C と 1500 °C の 2 段階で成長を行った。各成長温度で 150 nm ずつ成長させ、合計膜厚を 300 nm とした。緩衝層のアニール条件としては前章の結果より、表面及び XRC 半値幅が良好であったアニール温度 1550-1600°C で行った後に HT-AlN 厚膜成長を行った。アニール処理後に 1550 °C まで窒素雰囲気で降温し、その後成長温度に達したら HCl および NH₃ を導入して成長を開始した。成長時間は 30 分間とし、約 10 μm の厚膜成長を行った。HCl と NH₃ の流量はそれぞれ 100 sccm 、 50 sccm で、V/Ⅲ流量比は 7.65 とした。なお、HCl は N₂ で 20% 希釈したものを使用した。また、比較用サンプルとして AlN 緩衝層成長後にアニールを行わずに HT-AlN 厚膜成長を同様に行った。

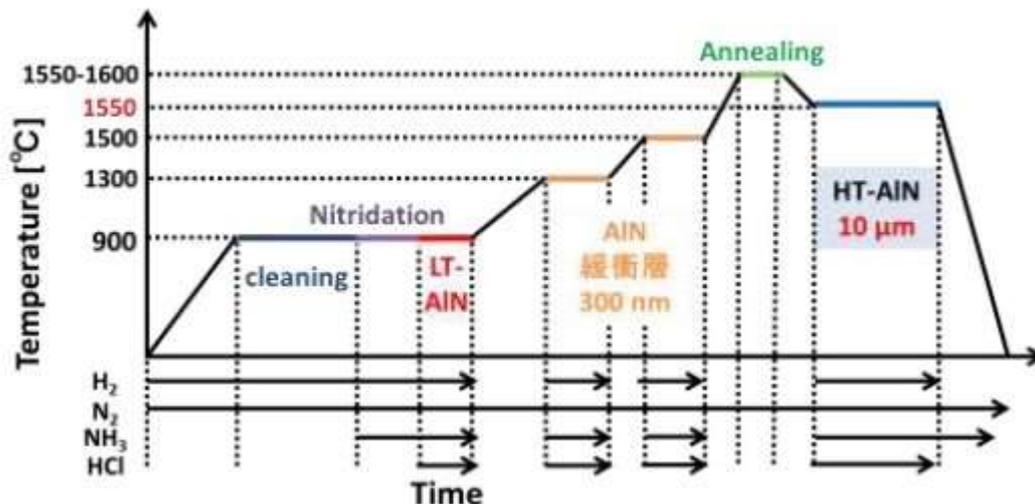


図 1 9 HT-AlN 厚膜成長のタイムチャート

表 3 HT-AlN の成長条件

成長温度 [°C]	1550
リアクタ圧力 [kPa]	95
HCl 流量 [sccm]	100
HCl キャリア流量 [slm]	N ₂ :4
NH ₃ 流量 [sccm]	50
NH ₃ キャリア流量 [slm]	H ₂ :5
V/Ⅲ流量比	7.65

10 μm の HT-AlN 厚膜成長を行った後の表面顕微鏡像及び AFM 像を図 2 0 に示す。アニールを施していない AlN 緩衝層上への厚膜成長では、クラックの発生が見られた。一方、アニールを施した AlN 緩衝層上への厚膜成長においてはクラックの発生は見られず、鏡面且つ滑らかな表面であった。表面 AFM 像については、いずれの基板においても HT-AlN 厚膜成長後で原子ステップ構造が見られ、平坦性が非常に良好な表面を得ることができた。クラックフリーかつ原子ステ

ップ構造の平坦な表面を得るには、AIN 緩衝層アニール後に HT-AIN 厚膜成長を行うことが最適だと考えられる。

次に、厚膜成長後の(002)回折および(10-12)回折の XRC 半値幅とともに、従来の緩衝層を用いないプロセスでの厚膜成長結果を図 2 1 に示す。また、厚膜成長前後の ω スキャンのスペクトルを図 2 2 に示す。さらに、表 4 には XRC 半値幅から転位密度の見積りを行った結果を示す。(002) 回折の XRC 半値幅について、アニール施していない緩衝層上への厚膜成長では c 軸配向に傾きを持ち、300 arcsec 程度であった。また、厚膜前のスペクトルから鋭いピークと広いピークが見られるが、これは高配向性グレインと低配向性グレインが存在していることを示しており、厚膜後には広いピークのみとなった。この理由としては、厚膜成長前段階において c 軸配向性の高いグレインはサイズが小さく、HT-AIN 成長時で横方向成長が促進され、c 軸を傾けたままグレインが合体していくためだと考えられる。一方、アニールを施した AIN 緩衝層上への厚膜成長を行った基板では、71 arcsec という非常に良好な値であった。厚膜前のスペクトルでは鋭いピークと広いピークがあり、アニール無しのものに比べ広いピークが強くなっており、厚膜後では鋭いピークのみとなった。これは緩衝層アニール後ではグレインサイズ増大に伴い、c 軸配向性の低いグレインが増加していたが、厚膜成長時では c 軸高配向のグレインが選択的に成長されたため、結晶性が改善され、鋭いピークのみになったと考えられる。また、(10-12)回折についてはどちらの基板においても厚膜化効果により厚膜前後で大きな改善が見られ、アニールをした緩衝上の厚膜は 483 arcsec であった。

今回最適化した 1600°Cアニール AIN 緩衝層上への AIN 厚膜は従来のプロセスと比べると(002) 及び(10-12)回折の XRC 半値幅が改善され、低転位密度の AIN 厚膜を作製することができた。以上の結果より、サファイア基板上からも AIN テンプレート上への厚膜と同等な高品質な AIN 厚膜の作製に成功した。

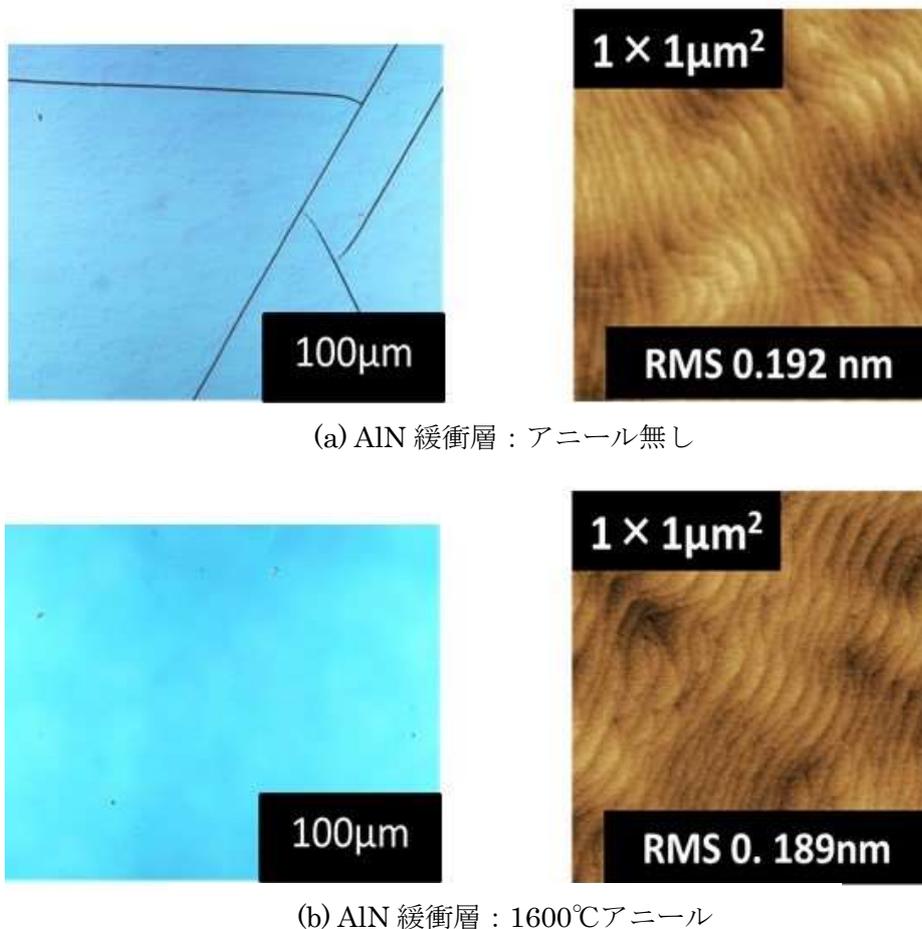


図 2 0 HT-AIN 厚膜成長後の顕微鏡像及び表面 AFM 像

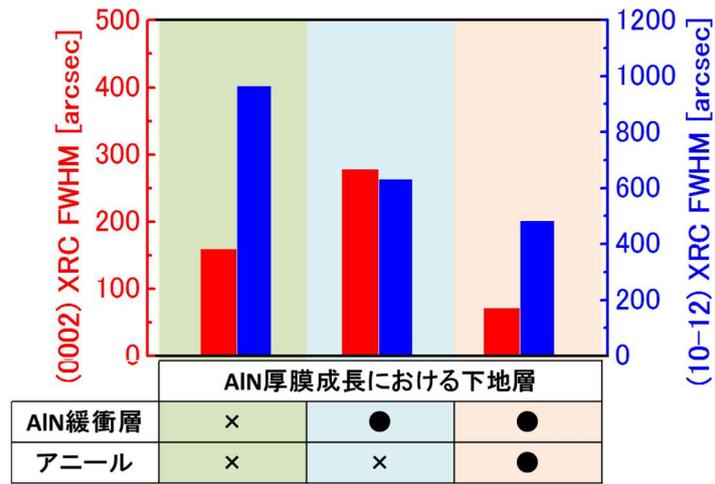
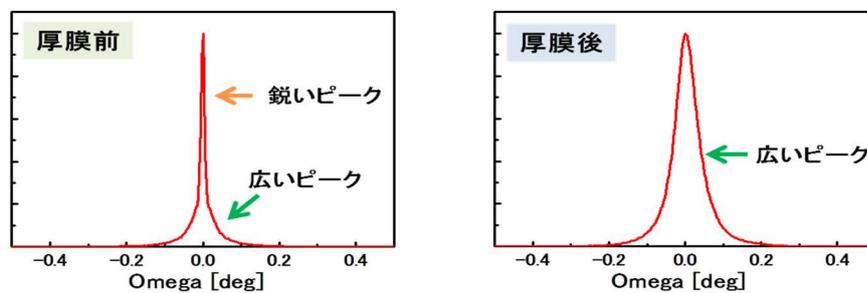


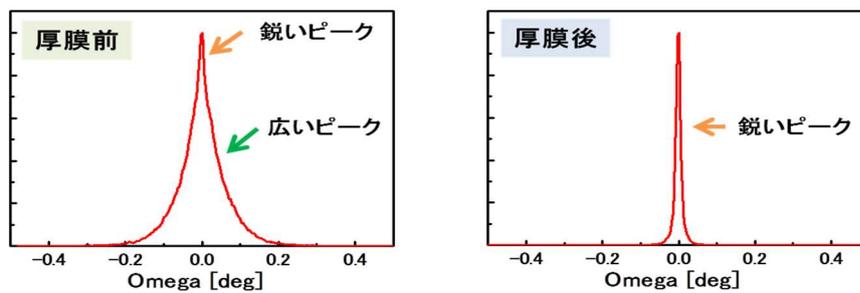
図 2 1 HT-AIN 厚膜成長後の XRC 半値幅

表 4 HT-AIN 厚膜における転位密度の見積り

	緩衝像無し	緩衝層有り アニールなし	緩衝層有り 1600℃アニール
螺旋転位密度 [cm ⁻²]	2.4 × 10 ⁷	6.2 × 10 ⁷	4.9 × 10 ⁶
刃状転位密度 [cm ⁻²]	2.2 × 10 ⁹	8.6 × 10 ⁸	6.2 × 10 ⁸



(a) アニールを施していない緩衝層上への厚膜成長前後



(b) アニールを施した緩衝層上への厚膜成長前後

図 2 2 AIN 厚膜前後の(002)回折の XRC スペクトル

次に本事業で完成させた HVPE 装置（試作）を用いた AlN 成長および評価結果について述べる。サファイア上にスパッタ法により作製した膜厚の異なる AlN 層を用い、face-to-face 法により窒素雰囲気中で高温アニールを行った。アニールの温度と時間を変化させた。図 2 3 に示すように、高温アニールすることにより、原子の再配列が促進されたため、(10-12)回折の結晶性は 1500°C 以上で改善が見られた。しかしながら、1700°C 以上及び長時間のアニール条件においては、脱離が発生などことにより(002)が悪化することが分かった。この結果から、温度 1700°C で 3 時間の高温アニールすることで 30-50arcsec の高い結晶性を持つ AlN/サファイアテンプレートが作製できた。

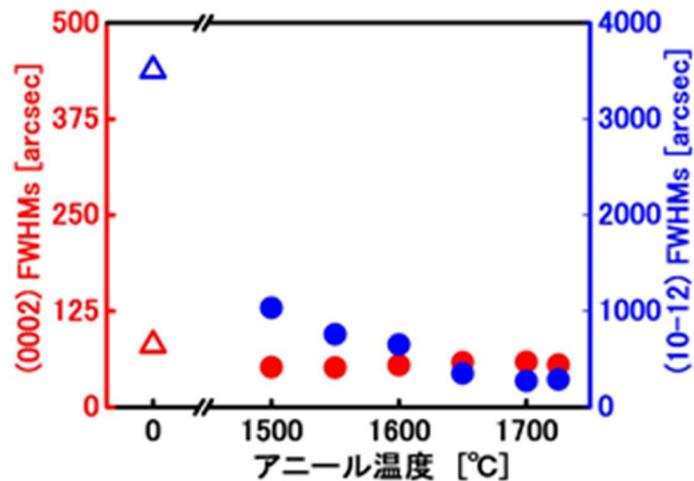


図 2 3 HVPE 成長のテンプレートとして用いる AlN/サファイアの結晶性とアニール温度との関係

アニールを行った AlN/サファイアテンプレートを用いて、HVPE 法により 1550°C で 10 μm 程度 AlN 厚膜成長を行った。AlN 下地層の結晶性がホモ成長後の結晶性へ与える影響について調べた。図 2 4 に XRC-FWHM より換算した厚膜成長前後の転位密度を示す。成長後の転位密度が下地基板の転位密度より低いことが分かる。

また、膜厚増加につれて転位密度が減少する傾向が明らかになった。これは、転位の対消滅によるものだと考えられる。AlN 下地層の結晶性がホモ成長 AlN 層の結晶性に影響を与えること、及び、HVPE 成長の膜厚効果が明らかとなった。以上の結果より、HVPE 法によるホモ成長において、高温アニールしたスパッタ法 AlN/サファイアテンプレートを用いることで、高結晶性 AlN 厚膜の作製に成功した。

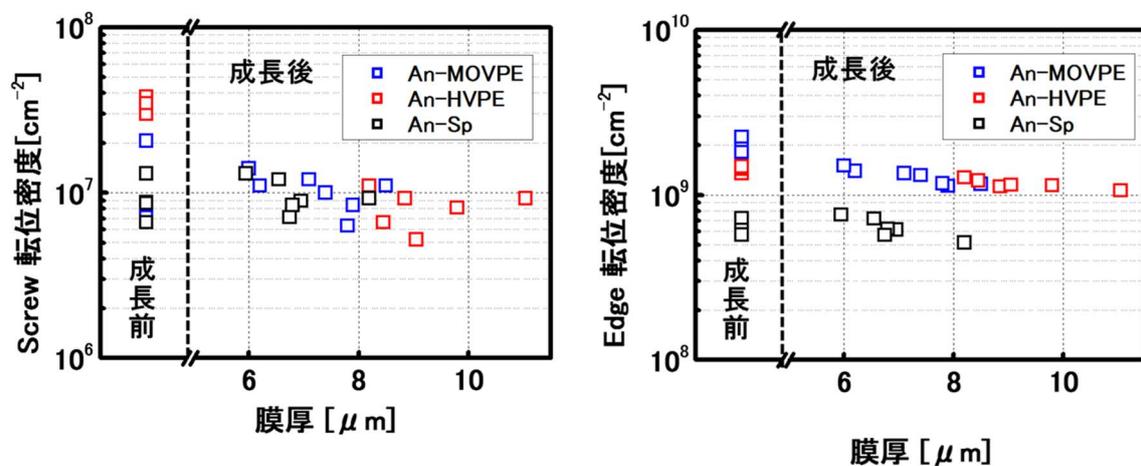


図 2 4 厚膜成長後、HRXRD による刃状転位密度及びらせん転位密度を推算した結果

一方、本事業で完成させた HVPE 装置（試作）においては、成長速度・膜厚均一性・結晶性の全てについて満足できる成長条件は探さきれていない。しかし三重大学の既設装置において AlN 成長速度 $\geq 30\mu\text{m/h}$ となる条件がすでに見つかっている。本装置における成長制御手法についてもかなりの知見が得られてきており、改善傾向にある。性能評価の結果からは、高基板温度により発生した対流の悪影響がある可能性が高い事が示唆された。リアクタ構造の再設計・交換、及び結晶成長条件を最適化することで、図 2 5 (a)に断面の電子顕微鏡写真、(b)に表面の微分干渉光学顕微鏡写真を示す高品質な AlN 結晶を得た。成長時間は 30 分で、膜厚は約 $20\mu\text{m}$ である。この成長では、サファイア上に AlN を約 200nm スパッタ法で堆積し、 1700°C で 3 時間の熱処理を行った基板をテンプレート(下地基板)として用いた。テンプレートの X 線回折ピークの半値全幅が(002)回折ピークにおいて 24arcsec であり、HVPE 結晶はそれを引き継いでいることを確認している。さらに均一化向上のため、基板回転機構の改造などの補完研究を実施する予定である。

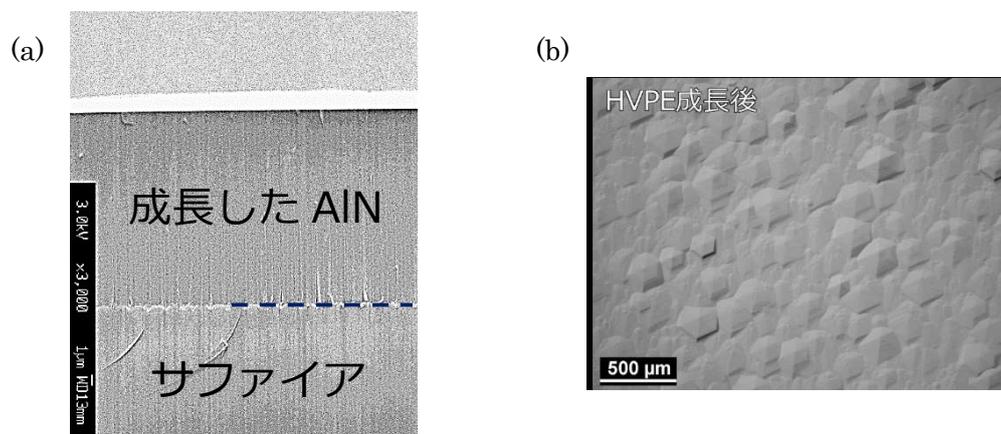


図 2 5 本事業による HVPE 試作装置にてサファイア基板上に成長させた AlN 厚膜の写真。(a)断面の電子顕微鏡、(b)表面の微分干渉光学顕微鏡。

最終章 全体総括

本事業において、深紫外 LED 向けの AlN 単結晶基板製造を目的とした超高温対応かつ基板回転機構を有する HVPE システムを開発し、これを完成させた。

また、装置設計を補助する数値シミュレーションプラットフォームを完成した。本計算プラットフォームは流体特性・気相及び固体の電熱特性・気相の濃度拡散・気相および基板上における化学反応を連成計算することが可能である。

この数値シミュレーションを参考にすることで開発期間の短縮を図り、目的とする成長ガス雰囲気下における 1600°C 以上の到達温度と、 1400°C における基板加熱ユニットの寿命 > 600 時間を達成した。

開発した試作機においては、成長速度と膜厚の均一性を両立させる技術が未完成であるものの、これに影響する対流効果の制御に関しては対策が完了しており、今後の補完研究にて目標を達成できる目処が立った。