アルミナ炭素熱還元法を利用した AlN 単結晶成長に及ぼすグラファイト添加量および反応温度の影響

Effect of Graphite Additive Amount and Reaction Temperature on AlN Single Crystal Growth by Carbothermal Reduction of Al_2O_3

東北大多元研 [1]，三重大院地域イノベ [2]　○大塚 誠 [1]，藤原圭吾 [1]，三宅秀人 [2]，福山博之 [1]
Tohoku Univ.[1], Mie Univ.[2],　°Makoto Ohtsuka[1], Keigo Fujiwara[1], Hideto Miyake[2], Hiroyuki Fukuyama[1]
E-mail: ohtsuka@tagen.tohoku.ac.jp

1. はじめに

窒化アルミニウム (AlN) は，高いバンドギャップエネルギーを有し，AlGaN との高い格子整合性から，AlGaN 系深紫外発光素子の基板材料として期待されている。現在，AlN バルク単結晶は昇華法で作製されており，高価であるためその普及が妨げられている。当研究室では，アルミナ炭素熱還元法による安価な AlN バルク単結晶の作製プロセスについて研究している [1-4]。本手法では，アルミナの炭素還元により発生する Al 系ガスを N_2 と反応させるため，等温場での AlN 単結晶成長が期待される。また，原料にジルコニアを添加した場合，その優先窒化により原料部での AlN 形成が抑制され，Al 系ガスの蒸発量が持続的に増大することを報告している [2]。本研究では，アルミナ炭素熱還元法を利用した AlN 単結晶成長に及ぼすグラファイト添加量および反応温度の影響を調査することを目的とした。

2. 実験方法

アルミナ (高純度化学，99.9 mass%)，ジルコニア (日本電工，99.9 mass%)，グラファイト (高純度化学，99.99 mass%) の各粉末を 9：1：(9, 18, 27) のモル比で混合した原料を BN 製るつぼに充填した。c 面 6H-SiC あるいはその上に MOVPE 法で AlN バッファ層を堆積させたものを原料直上に保持し成長基板とした。反応容器内を真空排気後，窒素で置換して 1900, 1950, 2000℃の各温度に昇温し，10 sccm の流量で窒素を導入しながら 5 時間保持した後，室温まで冷却した。反応前後の原料の質量変化からその蒸発量を評価し，反応後の原料および基板上に成長した結晶については X 線回折 (XRD) を用いて評価した。また，基板上の結晶についてはレーザー顕微鏡，走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

3. 実験結果

1900℃においてグラファイト添加量の影響を調査した結果，グラファイトをアルミナのモル比 2 あるいは 3 倍とした時に原料部での質量減少が大きくなった。XRD の結果から，反応後の原料部には Al_5O_6N，AlN，$Zr(C_xN_{1-x})$ が生成していた。原料部における Al_5O_6N，AlN からの回折ピーク強度はグラファイトをアルミナのモル比 2 倍とした時に弱くなり，Al 系ガスの蒸発量が多くなるためと考えられる。

成長した AlN 結晶は温度によらず c 軸配向しており，SiC 基板上に直接成長させた場合は島状であるのに対し，AlN バッファ層上に成長させた場合は膜状となった。グラファイトをアルミナのモル比 2 倍として AlN バッファ層上に成長した AlN 結晶の膜厚は温度上昇に伴い 4 から 5.7 μm と増大し，AlN(0002)における X 線ロッキングカーブの半値幅 (XRC-FWHM) はいずれの温度においてもバッファ層 (241 arcsec) と同程度なのに対して，AlN(10-12)では AlN バッファ層 (1036 arcsec) と比較して 1/5 程度に減少し，結晶性が向上した。

【参考文献】

[1] K. Hironaka, *et al.*: J. Cryst. Growth **312** (2010) 2527-2529.
[2] Y. You, *et al.*: J. Am. Ceram. Soc. **96** (2013) 3054-3060.
[3] Y. You, *et al.*: J. Am. Ceram. Soc. **97** (2014) 3781-3786.
[4] H. Fukuyama, *et al.*: Ceram. Inter., **42** (2016) 5153-5159.

© 2016年 応用物理学会