

14. Fe系合金フラックスを用いたバルク AlN 結晶の液相成長法の開発

東北大学多元物質科学研究所 講師 安達 正芳

概要

近年、ワイドギャップパワーデバイスへの要求が高まっている。筆者らの研究グループでは、SiC や GaN よりも広いバンドギャップを有する AlN 単結晶について、既存の方法よりも安価で且つ量産可能な育成技術の開発を目指し、新しい液相成長技術の開発を行っている。これまでの筆者らの研究で、Ga-Al や Ni-Al を用いた液相成長技術の開発を行ったが、実用化を目指せる結晶成長速度を実現することはできていなかった。本研究課題では、新たなフラックスとして、Fe 系合金をフラックスとして用いた研究を展開した。具体的には、Fe-Cr-Ni および Fe-Nb をフラックスとして用い、熱力学計算をもとに結晶育成法をデザインし、そのデザインした結晶育成法により、結晶育成条件が AlN 結晶の生成挙動に及ぼす影響を系統的に調査した。その結果、どちらのフラックスを用いた場合においても 20 $\mu\text{m/h}$ を超える高い速度での AlN 成長を実現することができた。これらの成果を得るためには、結晶育成炉の改造が必要であった。本研究助成金を主にこの結晶育成炉の改造に使用し、これらの成果を得ることができた。

背景および目的

現代社会において、電力エネルギーの消費は増大の一途をたどっており、その輸送過程での電力変換技術を担当するワイドギャップパワーデバイスが非常に重要となっている。ワイドギャップ半導体の持つ広いバンドギャップと大きい絶縁破壊電界により、低損失・高温で動作するデバイスを作製することが可能となる。現在、SiC や GaN を用いたデバイスが開発されており、実用化もされているが、さらなる高い変換効率を目指すならば、GaN と比べて 1.8 倍のバンドギャップと 3.6 倍の絶縁破壊電界強度を有する AlN がパワーデバイス材料として最適である。しかしながら、AlN パワーデバイスの研究開発は、その AlN バルク単結晶の製造の難しさから、SiC や GaN に比べて大きく遅れている。AlN バルク単結晶の作製に使用されている手法は昇華法である。昇華法により、現在、2 インチサイズのバルク単結晶基板が作製されているが、昇華法のような気体を介する手法ではバルク結晶の大量生産は難しく、また 2400 K を超える高温を必要とするため、コストの低下が難しく、市販の AlN 基板は研究用にですら使用できる価格ではない。これまで、申請者は、AlN の大量生産技術となりうる常圧雰囲気下での AlN の液相成長を目指し、Ga-Al フラックスおよび Ni-Al フラックスを用いた AlN 単結晶の液相成長法の開発を行ってきた。Ni-Al フラックス法の一連の研究により、Ga-Al フラックスと比較して 5 倍の 1 $\mu\text{m/h}$ 結晶成長速度を実現したが、それでも昇華法と比べるとまだ成長速度は 1/30 程度であり、抜本的な改良が必要であった。そこで現在、これまでの申請者の研究の流れを見直し、新たなフラックス Fe 系合金をフラックスとして用いた AlN 液相成長法を提案し、結晶育成の研究を展開している。本研究課題では、Fe-Cr-Ni をフラックスとして用いた実験および Fe-Nb をフラックスとして用いた実験を行った。

方法

以下に、本研究課題における AlN 結晶の成長熱力学的な原理を示す。ここでは説明の例として、これまでに申請者らが行った Fe-Cr フラックスを用いた場合の成長原理を示す。本手法の AlN 結晶の成長の反応式およびその平衡定数は、



$$\log K = \log \frac{1}{[\text{mass\%Al}] \times f_{\text{Al}} \times [\text{mass\%N}] \times f_{\text{N}}} \quad (2)$$

図 1. 本手法の AlN 結晶の成長の反応式及び平衡定数

と表される。ここで、 f_{Al} および f_{N} はフラックスの第一成分（ここでは Fe）中における、1mass%を基準としたときの Al および窒素の活量係数であり、 $[\text{mass\%Al}]$ および $[\text{mass\%N}]$ はフラックス溶液内の Al および窒素の質量パーセント濃度（溶解量）である。AlN は固体であるため、AlN の活量は 1 となり(2)式が得られる。このフラックス溶液内に第 2 元素（ここでは Cr）が含まれているとすると、 f_{Al} および f_{N} は以下の式で表される。

$$\log f_{\text{Al}} = \Sigma e_{\text{Al}}^j [\text{mass\%}j] + \Sigma r_{\text{Al}}^{j,k} [\text{mass\%}j][\text{mass\%}k] \quad (3)$$

$$\log f_{\text{N}} = \Sigma e_{\text{N}}^j [\text{mass\%}j] + \Sigma r_{\text{N}}^{j,k} [\text{mass\%}j][\text{mass\%}k] \quad (4)$$

図 2. Al および N の活量係数

ここで、 $j, k = \text{Cr, Al, N}$ であり、 e_{Al}^j 、 $r_{\text{Al}}^{j,k}$ はそれぞれ、Al に及ぼす成分 j の 1 次の相互作用係数、Al に及ぼす成分 j, k の 2 次の相互作用係数である。また、 e_{N}^j 、 $r_{\text{N}}^{j,k}$ は窒素に及ぼす成分 j の相互作用係数である。ここで、フラックス内の溶解度積を大きくするためには、 e_{N}^j が負であり且つその絶対値が大きいことが必要であると式(2)-(4)からわかる。溶媒主成分が本研究で用いる Fe の場合、これらの相互作用係数が報告されており(例えば W.Y. Kim et al., ISIJ Int., 47(2007)945)、 e_{N}^{Cr} は負で絶対値が大きい。この相互作用係数および(2)式の平衡定数 K を用いて、フラックス中の Al の溶解量と窒素の溶解量との積（溶解度積）を得ることができる。例として Fe-16mass%Cr の合金融液中での、様々な温度での Al と窒素の溶解度積から求めた Al と窒素との平衡濃度関係を図 3 に示す。図 3 に示すように、Al と窒素との溶解度積は、フラックス溶液の温度の低下とともに減少することがわかる。

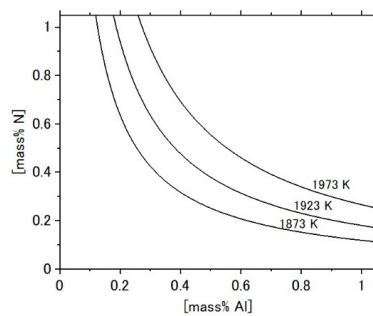


図 3. Fe-16 mass%Cr フラックスへの Al と窒素の溶解度

上記の成長原理をもとにデザインした本研究課題の結晶成長方法について説明する。アルミナ製のるつぼの内壁に AlN の焼結体を設置し、さらにその中にフラックスとして用いる金属を充填する。本研究課題では、フラックスとして Fe-18Cr-8Ni(mass%)および Fe-xNb (x=1-5 mass%) をフラックスとして用いた。チャンバー内を 1 bar の窒素ガスで置換した後、Fe-18Cr-8Ni フラックスを用いた実験では、1793、1833、1873 K の温度まで加熱し、その温度で 4 時間保持した。この 4 時間の保持の間に AlN 焼結体がフラックスへ溶解し、飽和に達する。保持後、1 K/min の速度で 50 min 冷却するとともに種結晶をフラックスに浸漬させることで、種結晶上に AlN を成長させた。冷却後、フラックスから種結晶を引き上げ、炉内を室温まで冷却した。また、Fe-xNb をフラックスとして用いた実験でも同様にフラックスを炉内に設置し、1873 K の温度でフラックスを 4 時間保持した後、1 K/min の速度で 50 min 冷却するとともに種結晶をフラックスに浸漬させることで、種結晶上に AlN を成長させた。

結果および考察

第一に Fe-18Cr-8Ni をフラックスとして用いた実験の結果について説明する。実験の結果、フラックスの加熱温度を 1793、1833、1873 K としたときの成長速度はそれぞれ 17、32、38 $\mu\text{m/h}$ であり、温度の上昇とともに成長速度は増大することが分かった。過去に当研究グループで行った Fe-16mass%Cr 合金をフラックスとして用いた AlN の成長実験では、加熱温度を 1823 K としたときの成長速度は 0.8 $\mu\text{m/h}$ であり、比較的低温の条件の場合、Ni を添加した本研究のフラックスを用いることで、これまでの 20 倍の成長速度を実現できることが明らかとなった。また、本研究で成長した AlN 結晶の表面を観察したところ、成長温度の上昇とともに表面平坦性が低下することが分かった。これは、成長界面への窒素供給が十分でないために生じたものと考えられる。

続いて、Fe-xNb をフラックスとして用いた実験の結果について説明する。実験の結果、Nb の組成を Fe-1Nb、Fe-2Nb、Fe-3Nb、Fe-4Nb としたとき、成長速度はそれぞれ、11、14、20、24 $\mu\text{m/h}$ となり、Nb の添加量の増大とともに成長速度が増大した一方で、Fe-5Nb をフラックスとしたときの成長速度は 4 $\mu\text{m/h}$ となり、著しく低下することが分かった。成長実験後の Fe-5Nb フラックスの表面を観察、分析したところ、フラックスの表面に 1 部 NbN が生成していることが分かった。このことから、5 mass%以上の Nb 濃度では、AlN よりも NbN の方が安定となることでフラックス内に NbN が生成し、その NbN の生成によりフラックス内の N 濃度が低下して AlN の成長が妨げられたものと考えられる。

まとめおよび今後の展望

Fe-18Cr-8Ni および Fe-xNb をフラックスとして用いた AlN 成長実験を実施し、どちらも 20 $\mu\text{m/h}$ を超える高い速度での AlN 成長を実現することができた。今後、さらなる成長速度の増大を目指し、成長条件が結晶成長挙動に及ぼす影響をさらに調査するとともに、Nb 以外の添加元素を用いた AlN 成長実験も展開していく。

(完)