

京都大学	博士(工学)	氏名	呉 珮岑 (Wu PeiTsen)
論文題目	Development of a novel growth method for AlN bulk single crystals using elemental aluminum and nitrogen gas (Al 元素と窒素ガスを用いた AlN バルク単結晶の新規成長方法の開発)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、AlN バルク単結晶の成長法の開拓に向けて、環境に優しい原料の採用と AlN 結晶の高品質化に主眼を置き、結晶成長装置の設計、AlN 単結晶の試作・物性評価、さらには成長機構について論じたものであって、全 5 章からなっている。</p> <p>第 1 章は序論であり、本論文の背景と目的、そして本論文の構成について述べている。まず、近紫外から深紫外にわたる波長域である UV-A (320-400nm)、UV-B (290-320nm)、UV-C (200-290nm) の光源の開発と応用について概説している。つぎに、これまで開発されてきた AlGaIn 系紫外発光ダイオード(UV-LED)の波長と外部量子効率の関係を取り纏め、高効率化のためには AlGaIn 系半導体の高品質化による内部量子効率の向上が重要であることを論じている。そのためのエピタキシャル成長の基板として、AlN、GaN、Sapphire (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、6H-SiC、Si の優劣を、各基板の禁制帯幅、格子定数、熱膨張係数などの観点から比較して、AlN が最も有望であると結論付け、本研究への動機としている。さらに、AlN バルク単結晶基板の成長方法として、サブリメーション法(昇華法)、ハイドライド気相成長法(HVPE)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の炭素(C)による還元法について、成長温度、成長速度、不純物混入、欠陥密度、紫外域の透明性などの観点から比較し、解決すべき課題を明確にしている。そこで、本研究では、高品質 AlN バルク単結晶の成長に関して、原料の低環境負荷と安全性、低温成長、高速成長、結晶の低不純物密度と低欠陥密度を目指して、新しい成長手法の開拓を目指した研究を遂行することとした。</p> <p>第 2 章では、AlN の結晶成長装置の設計と試作について纏められている。まず、前章の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の炭素(C)による還元法において、Al<sub>2</sub>O の生成が AlN 成長に重要な役割を示していることから、従来の酸化鉄の製錬法で広く用いられてきたテルミット法 (Al+1/6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→1/2Al<sub>2</sub>O+1/3Fe) が、AlN の成長にも有効との着想を得て、Al 粉末と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末の混合物を N<sub>2</sub> ガス気流中 1100℃にて熱処理することで、AlN 微結晶粉末の合成に成功した。しかしながら、生成物中には Fe<sub>3</sub>N も混入しており、この反応を用いた成長では AlN 中への Fe の不純物取り込みが不可避と判断したため、別の反応経路を検討した。そこで、Al の直接窒化反応 (Al+1/2N<sub>2</sub>→AlN) が、1500℃程度の温度でも実現できる可能性があることを Gibbs の自由エネルギーを用いた熱平衡計算から見出し、先行論文を調査した。その結果、Al 原料の N<sub>2</sub> ガス気流トランスポートによる AlN の成長に関する文献を見出したが、この方法では、Al 原料の表面上に AlN が被覆して Al の蒸発を阻害してしまうために、十分な AlN の結晶成長速度が得られていないことが分かった。そこで、新たな結晶成長装置の発想として、Al 原料部では N<sub>2</sub> との反応を避けて Ar ガスによる基板へのトランスポートを行い、N<sub>2</sub> ガスは独立したチャンネルから供給を行うこととし、Al 原料部と基板部の温度を、それぞれ 2 台の高周波加熱装置によって制御可能な結晶成長装置を設計し試作した。この反応による結晶成長が可能となれば、原料の低環境負荷と安全性といった当初の目的の一部はクリアーできることになるため、次章以後において、この結晶成長装置を用いた実験を精力的に行い、AlN のモフォロジー・結晶性と物性について系統的に纏めることとした。</p>			

京都大学	博士(工学)	氏名	呉 珮岑 (Wu PeiTsen)
<p>第3章では、成長したAlNのモフォロジーと物性について纏めている。まず、AlとN<sub>2</sub>の直接反応によってAlNが合成できているかどうかを検証するため、Al原料を1100~1300°Cの範囲にてN<sub>2</sub>ガス中(圧力95kPa)にて熱処理する実験を行い、X線回折測定の結果からAlN微結晶が合成できていることを示した。微結晶は、マイクロEDX(エネルギー分散型X線分光法)による解析によって、Alコア表面に厚さ約100nmのAlNがシェルとして被覆した構造となっていることを明らかにした。つぎに、開発した結晶成長装置を用いて、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板上へのAlNの成長実験を行った。このとき、Al原料部の温度は1400°C、基板部の温度は1300~1600°Cとし、成長圧力10kPaで成長を行った。その結果、すべての基板温度で、窒素とアルミニウムの原料供給比であるV/III比が小さいときはウィスカー(細線)状AlNが、V/III比が大きいときは2次元状の(0001)配向したAlNエピタキシャル薄膜が成長することが明らかとなった。成長したAlN微結晶、AlNウィスカー、AlNエピタキシャル膜の発光特性を、カソードルミネッセンス(CL)およびフォトルミネッセンス(PL)によって評価したところ、370~400nm(3.1~3.4eV)付近にピークを持つブロードな発光を観測した。この発光は、AlNのバンドギャップ(6.0eV)と比較して大きく低エネルギー側に位置しており、浅いドナー準位と深いアクセプター準位が関与したドナーアクセプター対(DAP)発光であると同定した。この発光の室温における内部量子効率(η<sub>int</sub>)はAlN微結晶試料において最大約60%に達しており、近紫外域の蛍光体としての有用性が期待される。Al溶液中にサファイア基板を浸漬して窒化処理して作製したAlN試料(Alリッチの成長条件)では、210nm付近(約5.9eV)に励起子発光が観測されることから、深いアクセプター準位の起源としては、Al空孔やAl空孔とドナーが複合した準位の可能性が高いものと推定された。この結果は、従来報告されているAlNの深い準位からの発光モデルと整合している。</p> <p>第4章では、バルクAlN結晶を目指して、厚膜AlNの成長条件について系統的な実験を行っている。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板を用いる際に重要なポイントは、AlNとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の熱膨張係数の差によって発生する歪制御である。この歪が大きすぎる場合は、AlNへの引っ張り応力によってクラックが表面に発生する。一方、AlNとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の界面反応によってボイドが発生すると歪は緩和するが、ボイドが顕著になりすぎるとAlNのリフトオフが発生してしまう。そこで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板の表面窒化による界面ボイド形成の最適化とともに、V/III比2200、基板温度1550°Cなど成長条件の最適化条件によって、約20μm/hの成長速度と結晶の高品質化を実現した。X線ロックアップカーブによる解析によると、AlNの螺旋転位密度は約1×10<sup>8</sup>cm<sup>-2</sup>、刃状転位密度は約5×10<sup>8</sup>cm<sup>-2</sup>であり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上のAlNとしては最高品質の結晶性であることが示された。また、透過型電子顕微鏡(TEM)によって特異な転位分布が観測され、収束電子線回折法(CBED)観察によって成長膜がN面の極性に配向していることが明らかにされた。さらに、CLやPLによる評価からこの試料中にもAlの空孔が関与した深いアクセプター準位が形成されていること、SIMS(2次イオン質量分析)からCやSiが10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>以上のレベルで混入していることが明らかにされ、今後は点欠陥と不純物制御が重要な課題であることが示された。</p> <p>第5章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。また、本研究の将来展望として、AlNのさらなる高速成長と結晶の高品質化に向けた指針を論じるとともに、成長初期のCO還元雰囲気下アニーリングや成長後のAlリッチ雰囲気下アニーリングによるAl点欠陥の抑制に関する提言を行っている。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、安全性が高く環境への負荷が低い原料を用いた、新規 AlN バルク単結晶の成長装置の設計・開発と AlN 単結晶の試作・物性評価、さらには成長機構に関する考察と今後の提言を行ったものである。得られた成果は次のとおりである。

1. AlN バルク単結晶成長手法の現状分析と目標設定
  - サブリメーション法（昇華法）、ハイドライド気相成長法（HVPE）、 $Al_2O_3$  の炭素（C）による還元法について、成長温度、成長速度、不純物混入、欠陥密度、紫外域の透明性などの観点から比較し、解決すべき課題を明確にした。
2. 新規 AlN バルク単結晶成長装置の設計と開発
  - Al と  $N_2$  原料を用いた AlN 結晶成長に着目し、Al 蒸気を Ar ガスによって基板へ輸送し、 $N_2$  ガスは独立したチャンネルから基板に供給する方式を考案し、Al 原料部と基板部の温度を、それぞれ 2 台の高周波加熱装置によって制御可能な結晶成長装置を設計・試作した。
3. 成長条件による AlN の結晶形態の制御
  - Al 原料を直接窒化した時には 3 次元状の AlN 微結晶が成長し、開発した成長装置にて窒素とアルミニウムの原料供給比である V/III 比を小さくしたときは一次元状のウイスキー（細線）状 AlN が、V/III 比を大きくしたときは 2 次元状の (0001) 配向した AlN エピタキシャル薄膜が成長することを明らかにした。
4. 厚膜 AlN 単結晶の成長と高品質化
  - $Al_2O_3$  基板の表面窒化による界面ボイド形成の最適化とともに、V/III 比 2200、基板温度  $1550^{\circ}C$  など成長条件の最適化条件によって、約  $20 \mu m/h$  の成長速度と結晶の高品質化（螺旋転位密度：約  $1 \times 10^8 cm^{-2}$ 、刃状転位密度：約  $5 \times 10^8 cm^{-2}$ ）を実現した。
5. AlN の光物性評価
  - CL および PL 測定によって、 $370 \sim 400 nm$  ( $3.1 \sim 3.4 eV$ ) 付近にピークを持つブロードな発光スペクトルを観測し、浅いドナー準位と深いアクセプター準位が関与したドナーアクセプター対（DAP）発光であると同定した。この発光の内部量子効率を最大で約 60% に達するため、近紫外蛍光体としての可能性を見出した。

本論文は、新規 AlN バルク単結晶成長装置を開発し、高い結晶性のエピタキシャル AlN の高速製膜に成功していることから、学術上だけではなく、応用上において寄与するところ大きい。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 7 月 28 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

氏名	吳珮岑 (Wu PeiTsen)
----	------------------

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、（平成 29 年 9 月 23 日までの間）当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。