

10. ラジカルビーム蒸着法による窒化アルミニウム薄膜の合成

10.1 緒言

窒化アルミニウムは天然には存在しない鉱物で、1862年にGentherらにより初めて合成された。当初窒化アルミニウムは、パワー半導体の分野で問題となる放熱を解決できる高熱伝導性を有する物質に、ほぼ適合している絶縁体であることから注目を集め、CVD、プラズマCVD、レーザーアブレーション、反応性スパッタリング等により薄膜の合成が盛んに行われてきた。さらに、最近では光機能材料への応用（エネルギーギャップ=6.2 eV）が検討され、良質な窒化アルミニウム薄膜合成法の開発が望まれている。

今回我々は、新たに開発したRF放電式ラジカルビーム源を用いて、アルミニウムを直接窒化させることにより、窒化アルミニウム薄膜の合成を行った。窒化アルミニウム薄膜を合成する際、反応ガスとして窒素分子のみを用いるとアルミニウムは窒化されないが、ラジカルビーム源に電力を投入しプラズマを点火して、化学的に活性な窒素を基板上に照射しながら、アルミニウムをEBガンを用いて同時に蒸着すると、窒化アルミニウム薄膜を合成することが出来た。アルミニウムの蒸着速度を変化させ（0.1~2.0 Å/s）、アルミニウムの窒化率をXPSおよびEPMAで測定することにより、ラジカルビーム源からの活性窒素の強度を決定した。生成する窒化アルミニウム薄膜の組成に対するラジカルビーム源に投入するパワーの効果及び薄膜の結晶性に対する基板温度依存性等についても調べた。蒸着速度が速いと、合成した薄膜はメタリックなアルミニウムの性質を呈したが、蒸着速度が低いと酸化アルミニウムも含む窒化アルミニウム薄膜が合成された。

10.2 研究の背景、目的

工業，科学分野の目覚ましい発展が一段落し，これからの発展には新しい材料開発が要求され，様々な材料問題に注目，期待がよせられてから，かなり久しい。これらの材料は大別して，金属材料，有機材料，無機材料がある。我々の研究テーマである無機材料，セラミックスは一般社会には茶碗やガラスコップ等の日用厨房品や美術工芸品として親しまれている。しかし，割れやすい，脆いという概念があるため主要な構造材料としては”使えない”というイメージを植えつけてしまった感もある。ところが，セラミックスには高温まで使用でき，耐熱性に優れ，化学的に安定であり，硬く，耐摩耗性が高く，圧縮強度は大きく，電気絶縁性が高い等の工業的な面から見て優れた特徴を有している。また金属材料や有機材料で得られる性質が次第に限界に近づき，それらを越える性能を持った材料が要求される様になってきた。今まであまり検討されなかった無機材料のなかで，新しい要求に応えるものはないかと注目されたのがこの種々のセラミックス研究の夜明けではないだろうか。

今日材料開発を行うためには，今まで主流であった天然のバルク素材の形態制御，再構成および合成素材の形態制御，両素材の構造制御，複合化などの手法を越える新しい合成方法³⁾⁻⁷⁾が試みられている。我々は原子オーダーでの構造配列制御を行った新規機能性材料としてセラミックス薄膜に関する研究している。そのためにはそれらの重要な構成要素である酸素，窒素それぞれに対して詳しい情報を得る必要があり，原子状酸素のデータが収集された⁵⁾⁶⁾。そして私はアルミニウムの窒化を利用して原子状窒素のフラックス強度を求めた。

10.3 窒化物⁸⁾

III-V 族窒化物は長い間、青色または紫色半導体に応用しうる素材として研究されてきた。これらはいわゆるバンドギャップの大きい”ワイドギャップ”半導体である。これまでにII-VI族半導体や、III-V半導体は様々な研究がなされてきた。ZnSeや、GaAs、InPなどがその代表例である⁹⁾⁻¹²⁾。しかし青色発光ダイオードはなかなか実現できずにいた。1989年頃、主に研究されていた系はZnSe、SiC、そしてGaN等があった。しかし、SiCは間接遷移型のバンド構造をしており、発光材料には不適であった。一方、ZnSeとGaNは直接遷移型のバンド構造をしていて発光材料には適していたが、p型を形成することが非常に困難であり、まだ研究段階にあった。GaNは格子整合する基板がないために、あまり研究の対象にはされてはいなかった。ほとんどの研究者は、ZnSeを中心に研究を進めていた。

GaN、AlN、そしてInNなどの窒化物は1960代から1970年代にかけて様々な努力が払われていた¹¹⁾⁻¹²⁾。当時、これらの仕事において、高品質な材料を手に入れることが非常に困難だった。年月が経て、今日、III-V族窒化物について、非常に数多くの驚くべき進歩があった¹⁶⁾⁻²⁴⁾。実験装置のレベルが向上し、真空度や、各物質の結晶性、またはその周りを覆う環境が整ったお陰で目覚ましい進歩があった。そのため窒化物は、再び注目を集め始めた物質群でもある。

10.3.1 窒化アルミニウム

窒化アルミニウム (AlN) は天然には存在しない鉱物で、1862年にGentherらによって初めて合成された。

電気絶縁体の熱伝導はおおむね自由フォノンによって支配され、高熱伝導性を有する条件¹⁴⁾としては、

- (1) 構成元素が軽い
- (2) 構成元素の原子量が近い
- (3) 原子間の結合力が強い
- (4) 結晶構造が簡単
- (5) 格子振動の対称性が高い

といったことが必要となる。

窒化アルミニウムは、ほぼこの条件に適していることから、そのセラミックスは、現在最も汎用的に使用されているアルミナセラミックスと同様の電気特性を持ちながら、熱伝導率は5~10倍の高い価を持っている。またベリリアのような毒性をもたないため、パワー半導体の分野で問題となる放熱を解決できる実装用基板として、すでに実用化が行われている。

窒化アルミニウムは基本的にはウルツァイト型（六方晶）（図10-1）の結晶構造をもつ共有結合性の強い化合物で、優れた耐熱性と強度をもっているため、以前は耐熱構造材や溶湯金属部材として研究されていた。また一方では高い熱伝導性¹¹⁾¹²⁾をもつことでも研究がなされていた。

最近注目されていることは、ジंकブレンド型（立方型）（図10-2）の構造⁸⁾¹⁵⁾をもつ窒化アルミニウムの合成である。ジंकブレンド型窒化アルミニウムはウルツァイト型の窒化アルミニウムとは様々な性質が異なる。またジंकブレンド型に関する論文がいくつか存在するが、確実にジंकブレンド型窒化アルミニウムが合成できたとされる報文は少ない。特にジंकブレンド型窒化アルミニウム薄膜に関する論文はほとんどない。またこの可能として、立方晶系の基板上に合成できる可能性が指摘⁹⁾されている。以下に窒化アルミニウムの性質の表（表10-1）を示す。

窒化アルミニウムの2つの結晶格子

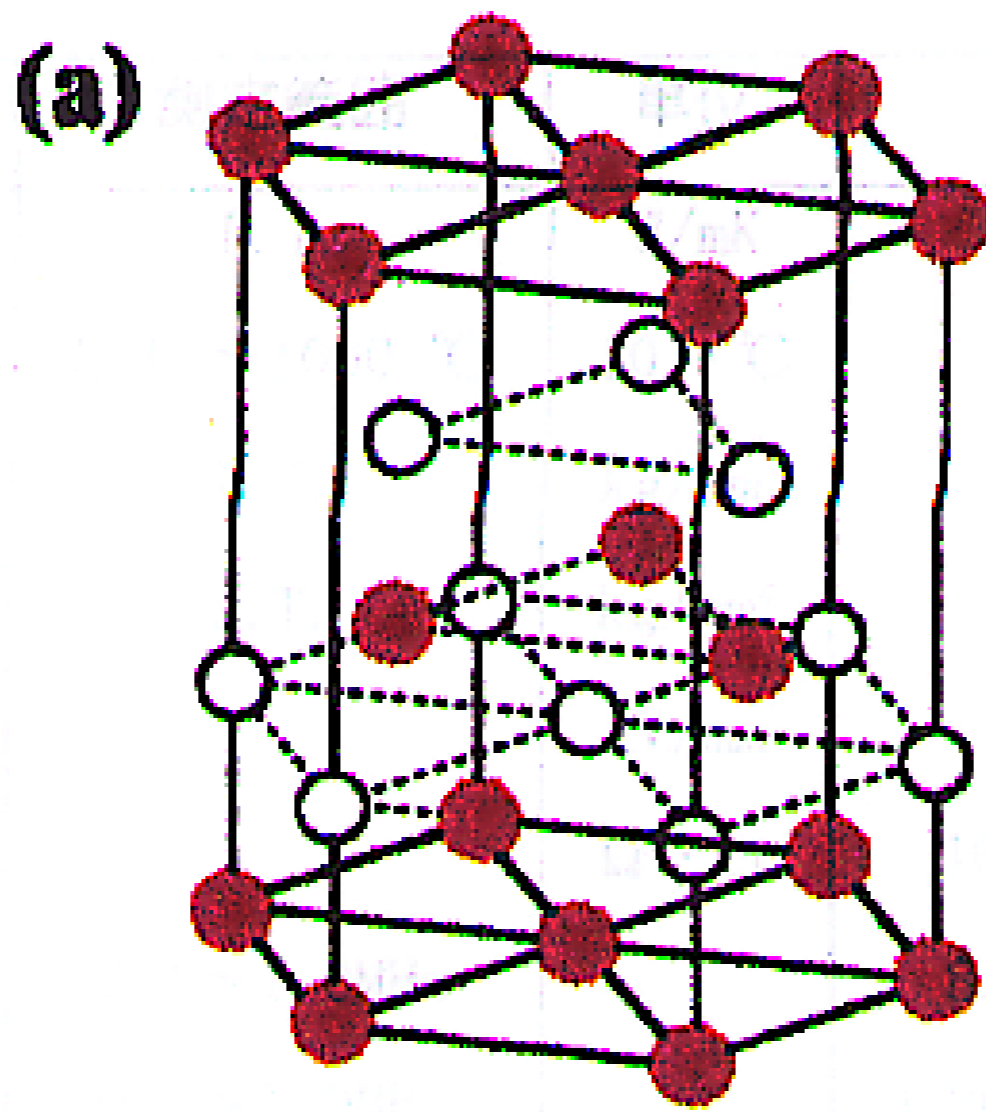


図 10-1 wurtzite

(well known structure)

○ : Al

● : N

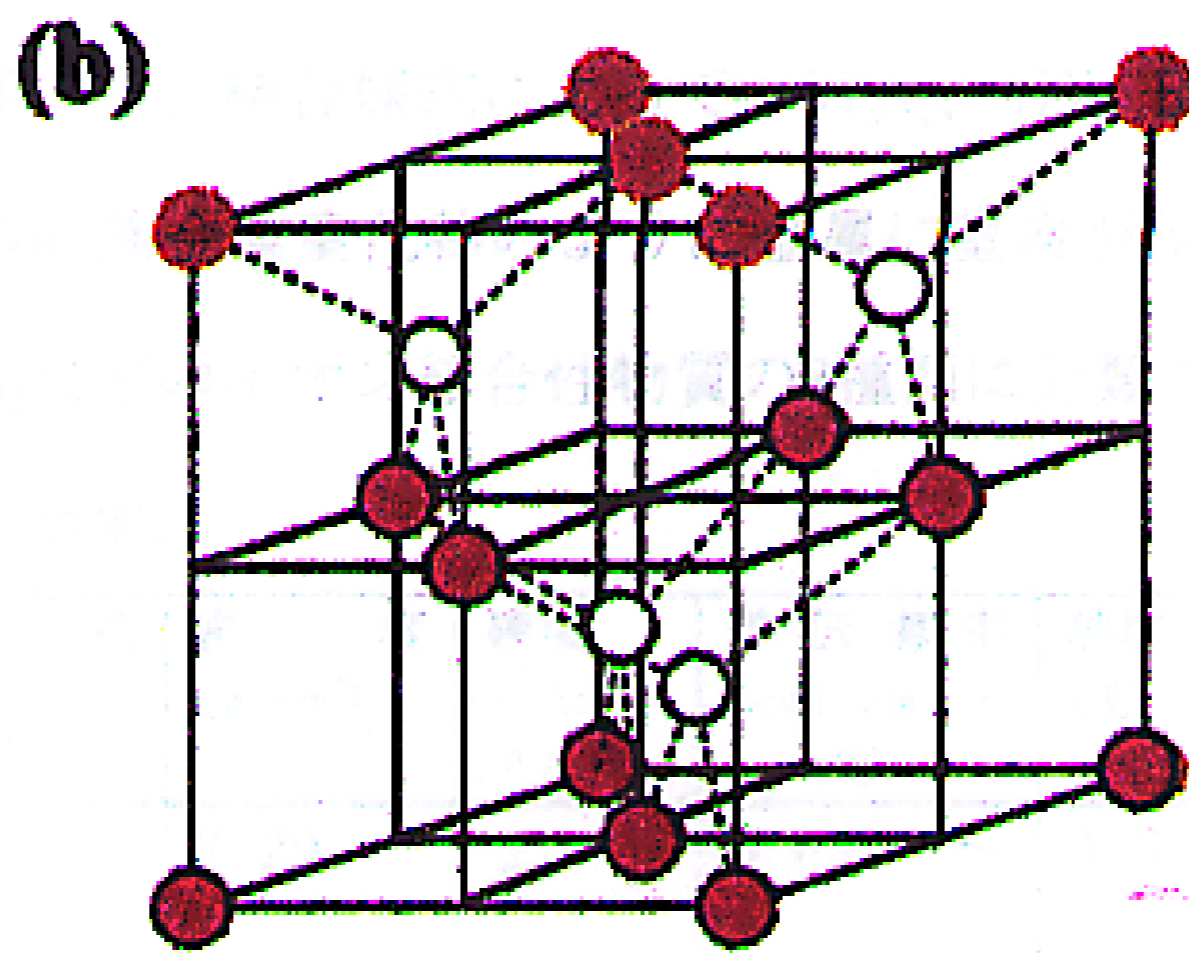


図 10-2 zinc-blende

(Theoretically predicted)

項目	記号	測定範囲	単位	特性値
熱伝導度	K	R. T.	W/mK	60
熱膨張係数	α	R. T. ~1000 °C	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	5.70
曲げ強度	δ_f	R. T.	kg/mm ²	50~70
圧縮強度	δ_c	R. T.	kg/mm ²	375
耐電圧	V_b		kV/mm	14~17
比抵抗	γ		$\Omega \cdot \text{cm}$	$10^{13} \sim 10^{15}$
比誘電率	ϵ_s	0.1~1.0MHz		8.7~8.9
誘電体損失	$\tan \delta$	0.1~1.0MHz		0.005~0.001

表10-1 窒化アルミニウムの材料特性

10.3.2 各種窒化物

窒化物の種類は多いが、結合様式によって、 Si_3N_4 、 AlN 、 BN などの共有結合性物質、IVa、Va、VIa 族金属窒化物のように金属に窒素が侵入型固溶した金属結合的な物質、 Mg_3N_2 などのイオン結合性物質の3種類に分類できる¹³⁾。主な窒化物の性質を表11-2に示す。

物質	結晶系	融点 (°C)	密度 (g/cm ³)	硬度 (モース)	熱伝導率 (cal/cm · s/°C)	熱膨張係数 (°C ⁻¹)	電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
BN	六方	~ 3000	2.29	2	0.036 ~ 0.069	0.5 ~ 1.7 $\times 10^{-6}$	1.7×10^{13}
BN	立方		3.45	~10			$10^3 \sim 10^4$
AlN	六方	2200 ~ 2500	3.26	7~8	0.048 ~ 0.072	4.0 ~ 6.1 $\times 10^{-6}$	2×10^{11}

Si ₃ N ₄	六方	1900	3.18	9	0.0226	2.5 × 10 ⁻⁶	10 ¹³ ~ 10 ¹⁴
TiN	立方	2950	5.43	8~9	0.070	9.3 × 10 ⁻⁶	2.2~5.4 × 10 ⁻⁵
ZrN	立方	2980	7.32	8~9	0.033	6~7 × 10 ⁻⁶	0.7~2.1 × 10 ⁻⁵
HfN	立方	3310 ~ 3387	14.0	8~9	0.0517		3.3 × 10 ⁻⁵
VN	立方	2030 ~ 2177	6.10	9	0.027		8.5 × 10 ⁻⁵
NbN	立方	2050 ~ 2204	7.3	8	0.009		2.0 × 10 ⁻⁴
TaN	六方	3100	14.1	8			0.1~1.3 × 10 ⁻⁴
CrN	立方	1500	6.1		0.021		

表10-2 各種窒化物の性質

実験装置

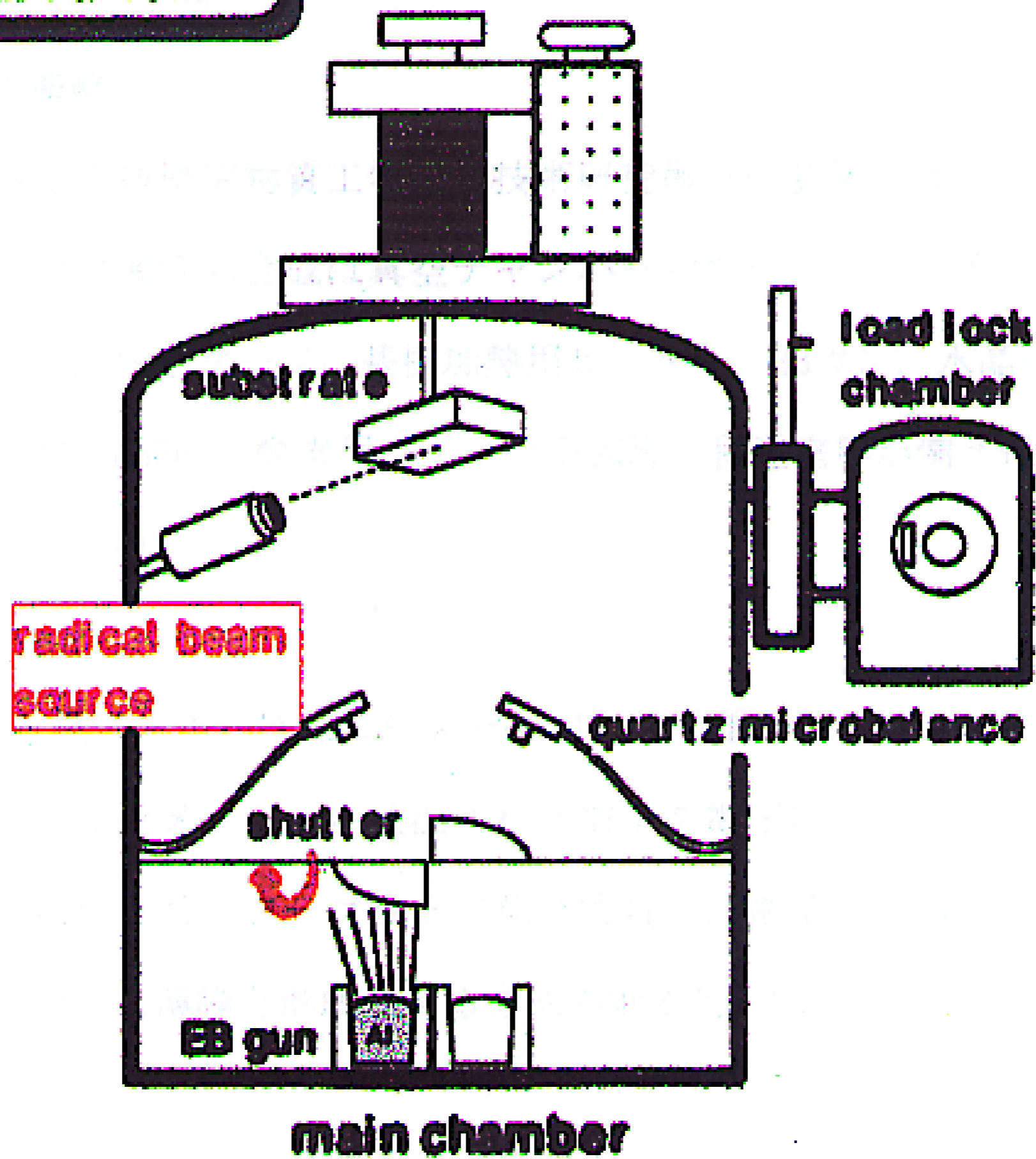


図 11-1 装置全体図

ラジカルビーム蒸着法

Alの窒化により窒素ラジカルの測定が可能

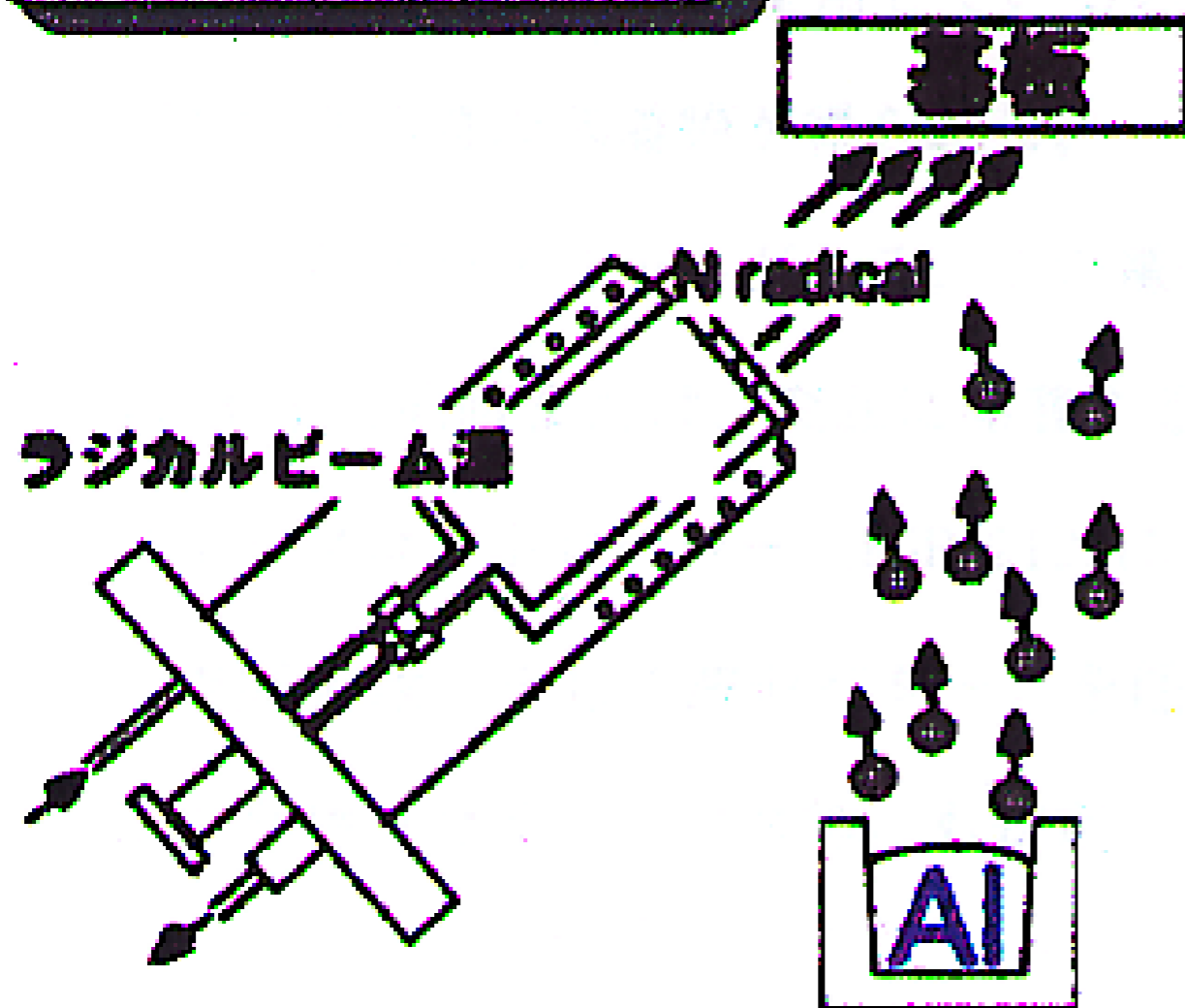


図 11-2 ラジカルビーム蒸着法