

# 窒化アルミニウム単結晶

材料技術研究所 鎌田 弘之<sup>1</sup>・直江 邦浩<sup>2</sup>  
サーマルテック事業部 馬淵 利明<sup>3</sup>  
電子電装開発センター 石井 裕<sup>4</sup>・味村 彰治<sup>5</sup>  
開発企画部 真田 和夫<sup>6</sup>

## AlN Single Crystals

H. Kamata, K. Naoe, T. Mabuchi, Y. Ishii, S. Ajimura, and K. Sanada

AlN単結晶は、高効率・高周波電子デバイスや深紫外発光素子として期待されているAlN系窒化物半導体の性能向上に資する基板材料として希求されている。当社では、AlN単結晶の育成方法として昇華法に着目し、結晶成長に対するパラメータの検討が容易で、条件選択の自由度が高い開放系のるつぼを用いて実験を行った。その結果、SiC基板上に転位密度が $10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以下でミリオーダー厚さのAlN単結晶成長を実現することに成功した。

Single crystalline aluminum nitride (AlN) is a promising material used as a substrate for the purpose of improving the performance of III-nitride semiconductors that are based on AlN and are expected to be used in high-efficiency / radio frequency electronic devices and deep UV LEDs/LDs. Sublimation method with open-system crucibles was chosen for single crystal growth of AlN because the open-system growth helps in understanding the effects of parameters on crystal growth and has the extended degree of freedom in the selection of growth conditions. As a result of this experiment, millimeter-sized AlN single crystals with a dislocation density less than  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  were grown on SiC substrates.

### 1. ま え が き

窒化アルミニウム (AlN) は、半導体のなかでバンドギャップが最大 ( $6.2 \text{ eV}$ ) であり、破壊電界強度 ( $1.17 \times 10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ )、電子移動度 ( $1100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )、熱伝導率 ( $3.4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) といった物性に秀でた材料である。主要な半導体の物性値<sup>1)~3)</sup>を表1に示す。昨今、ワイドギャップ半導体としてSiCやGaNが注目されており、省エネ、高効率の自動車、家電向けパワーデバイスや高出力の携帯・無線機器向け高周波デバイスとしての利用が期待されている。AlNは、両者よりも絶縁破壊特性、電子輸送特性に優れていることから、性能面でこれらを凌駕する電子デバイス半導体としての可能性を有する。

また、AlNは、発光素子に向けたバンド構造である直接遷移型の半導体である。最近、AlN半導体を用いた発光ダイオード (LED) が作動し、波長  $210 \text{ nm}$  の深紫外

発光が確認され<sup>4)</sup>、AlN系半導体によるLEDやレーザーダイオード (LD) の実用化が現実味を帯びてきた。深紫外LEDは、高安定な有害化学物質の分解、殺菌に、LDは微細加工、医療用途に、それぞれ広い応用が見込まれる。

AlN系半導体が有する高いポテンシャルを引き出すには、高品質のエピ膜を形成する必要がある。これには、格子整合するための基板が必須であることから、AlN単結晶基板が求められる。しかし、現在までに半導体グレードと認められる口径、結晶性を有するAlN基板は市販されておらず、早期の開発が望まれている。

AlNは窒素解離圧が高く、大気圧で加熱すると融体にはならず昇華、分解する。そこで、当社では単結晶作製方法として種付き昇華法 (改良レーリー法<sup>5)</sup>) に着目し、検討を進めることにした。この方法は、準閉鎖空間内において、原料から発生した昇華ガスが原料部よりも低温にした種結晶上へと拡散で輸送され、そこで昇華ガスを冷却することにより結晶として成長させるというものである。AlNに関してこのプロセスを当てはめると、昇華、成長は式(1)、(2)でそれぞれ示される。



1 金属材料開発部  
2 金属材料開発部長  
3 サーマルテック技術部 (工学博士)  
4 回路技術開発部  
5 電子材料開発部長  
6 理事 (工学博士)

表1 各種半導体材料の物性値  
Table 1. Physical properties of important semiconductors.

材 料	AlN	Si	GaAs	4 H-SiC	GaN	Diamond
バンドギャップ (eV)	6.28 <sup>2)</sup>	1.12	1.43	3.26	3.39	5.47
電子移動度 (cm <sup>2</sup> ・V <sup>-1</sup> ・s <sup>-1</sup> )	1100	1350	8500	720 <sup>a</sup> /650 <sup>c</sup>	900	1900
破壊電界強度 10 <sup>6</sup> (V・cm <sup>-1</sup> )	11.7	0.3	4.0	2.0	3.3	5.6
熱伝導度 (W・cm <sup>-1</sup> ・K <sup>-1</sup> )	3.4 <sup>3)</sup>	1.5	0.5	4.5	1.3	20
バンドタイプ	D	I	D	I	D	I

a : a軸方向, c : c軸方向  
D : 直接遷移型, I : 間接遷移型

昇華法によるAlN成長では、式(2)のように反応に窒素ガスが関わる。そこで、るつぼ内に窒素ガスを積極的に導入するために、るつぼを開放系にすることを検討した。開放系は閉鎖系に比べ、AlN成長に対するパラメータの影響がわかりやすく、条件選択の自由度が大きい。そのため、一度成長条件がつかめると、積極的な条件制御が可能なことから、再現性良く結晶を育成できる利点を有する。本報では、開放系のるつぼを用いてSiC種子基板上へのAlN単結晶成長を試みた結果を紹介する。

## 2. 実験方法

実験で用いたるつぼの概略図を図1に示す。るつぼは黒鉛製で、下部の原料部および上部の成長部により構成されており、下部にはガス導入部が、上部にはガス排出部がそれぞれ備えられている。るつぼを所定温度に加熱し、原料部より昇華ガスを発生させ、それをガス導入部から流入したN<sub>2</sub>ガスと混合した。その混合ガスを原料部よりも低温に制御した成長部へと輸送し、成長部に担持させた種結晶の上で凝縮させることにより、AlN単結晶の作製を試みた。成長部におけるAlN単結晶成長に関与しない混合ガスは、ガス排出部よりるつぼの外へと排出した。なお、種結晶には、AlNと同じ六方晶系でa軸の格子定数が近く、AlNよりも成長温度における蒸気圧が低く化学的安定性の高い6 H-SiC (0001) 基板 (厚さ 380 μm) を使用した。

原料部、成長部の温度、すなわち、昇華温度、成長温度の管理は、るつぼの下部、上部を放射温度計により監視し、るつぼの温度調節へとフィードバックすることで実施した。今回は、成長温度を 2000 に固定し、雰囲気圧力、昇華温度、N<sub>2</sub> ガス流量を操作してAlN単結晶成長を検討した。

作製した結晶は、表面および断面を光学顕微鏡、走査電子顕微鏡 (SEM) 透過電子顕微鏡 (TEM) により観察し、X線回折 (XRD) により相および構造の同定を行った。また、結晶性は、AlN (0002) のX線ロックアップカーブの半値幅測定と断面TEM像からの転位密度測定により評価した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 SiC(0001) ジャスト基板上へのAlN単結晶育成

まずは、SiC基板上へのAlN単結晶成長条件を探索する

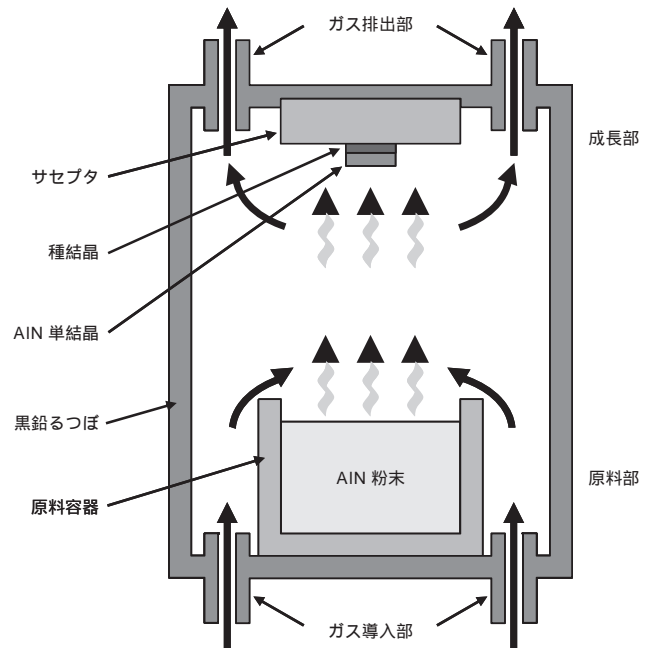


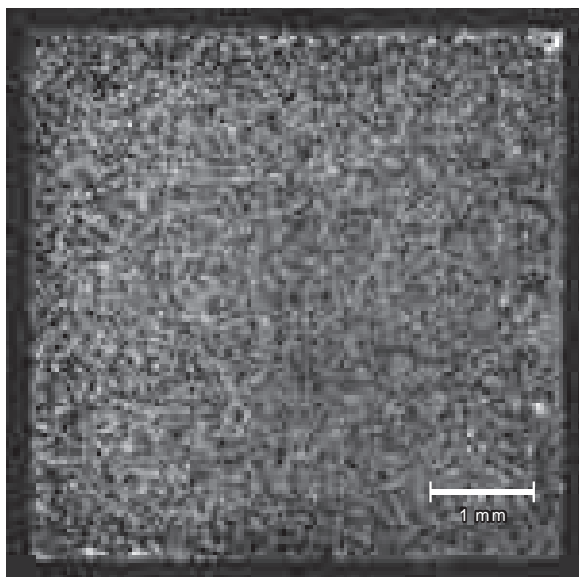
図1 るつぼ内部の概略図

Fig. 1. Schematic illustration of a growth crucible.

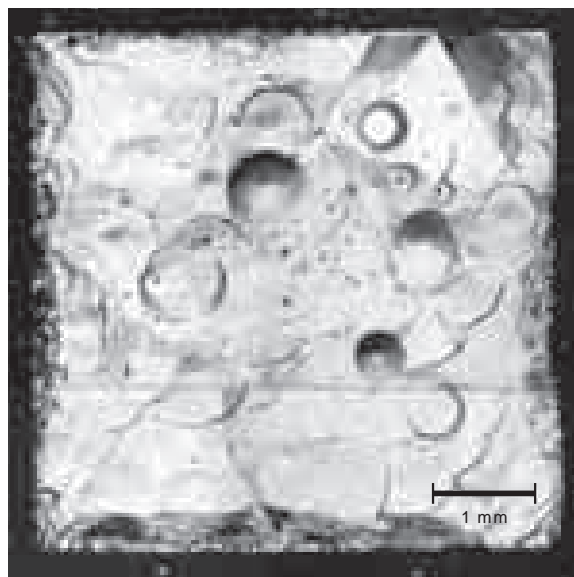
ために、1.5 hと短い時間でパラメータを振った実験を行った。AlN成長実験後のSiC基板表面の光学顕微鏡像およびSEM像を図2に示す。開発当初 SiC上に成長したAlNは、図2(a)、(b)に示したサンプルAのように粒状に析出した多結晶体であったが、条件検討を進めた結果、図2(c)、(d)のサンプルBのように平滑な表面を有する無色透明な成長層が得られた。また、この図より、サンプルBのAlN成長層には特定の方向にそろったクラックが発生していた。クラックは、降温時にAlNとSiCとの熱膨張係数の差により両者界面に生じる熱応力にAlN層が耐えられないため発生したと考えられる。

### 3.2 成長層のX線分析

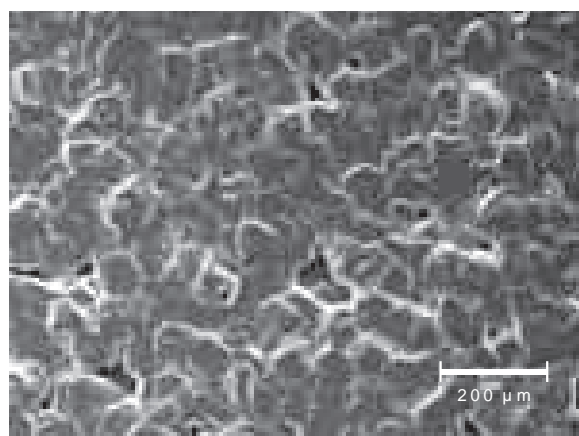
図2(c)に示したサンプルBに対してX線回折を行い、成長層を評価した。図3に、-2 スキャンで測定したXRDパターンを示す。この図より、検出されたピークはAlNおよびSiCのc面からの反射のみであったことから、析出物はc軸配向したAlNであることがわかった。また、結晶の対称性を調べるために測定したAlN (10 $\bar{1}$ 1) のX線極点図を図4に示す。図4より、明瞭な六回対称の極点図が得られ、図3の結果とあわせると、析出物は全軸



(a) サンプル A (光顕像)



(c) サンプル B (光顕像)



(b) (a) 部中央 (SEM 像)



(d) (c) 部中央 (SEM 像)

図 2 実験後の SiC 基板表面の光学顕微鏡像および SEM 像

Fig. 2. Optical microscope and SEM images showing the surface morphology of AlN grown on SiC substrates.

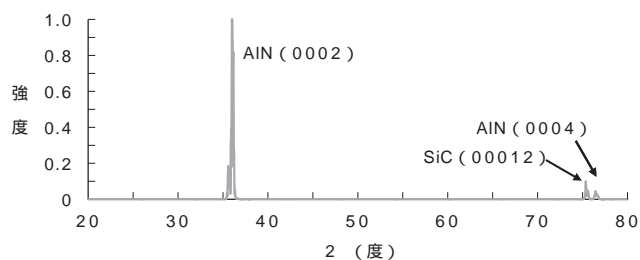


図 3 サンプル B の X 線回折パターン

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of sample B.

が揃った AlN であることが確認できた。

AlN (0002) の X 線ロックアップカーブ測定結果を図 5 に示す。メインピークのほかにピークが現れているが、これは AlN 層に発生したクラックに起因すると推測される。クラックにより隔てられた AlN 層同士は、お互いに同一面内からずれてしまう。そのため、メインピークの面からずれた領域の AlN 層からも、そのずれ角度に応じた分

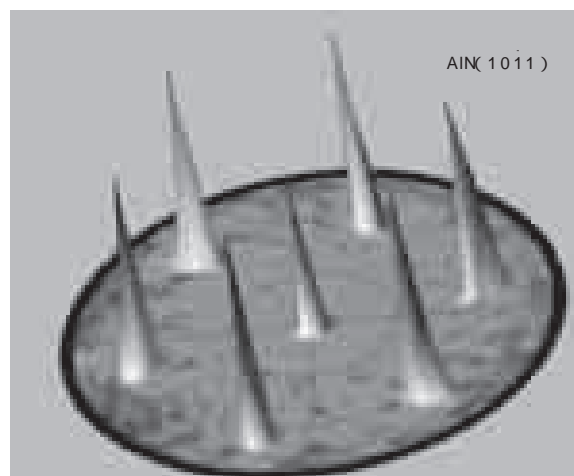


図 4 サンプル B の AlN (10-11) X 線極点図

Fig. 4. X-ray pole figure for AlN (10-11) taken from sample B.

だけメインピークから離れた位置にピークが出現したと考えられる．なお，メインピークの(0002)反射の半値幅は650 arcsec.であった．以上の分析評価により，サンプルBの成長層はAlN単結晶であると判断した．

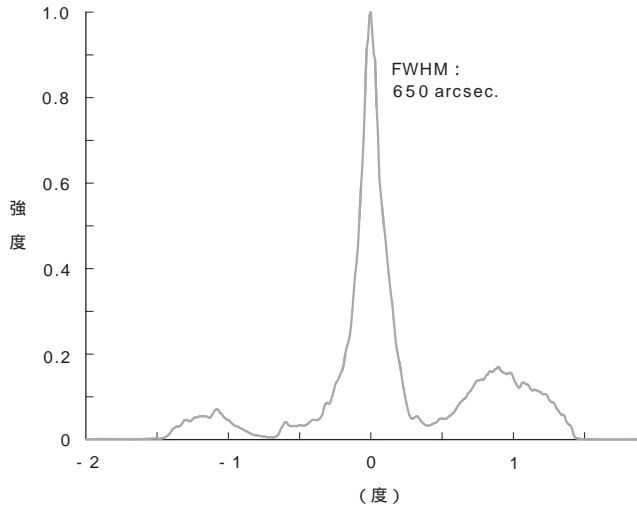


図5 サンプルBのAlN (0002) X線ロックングカーブ  
Fig. 5. X-ray rocking curve for AlN (0002) taken from sample B.

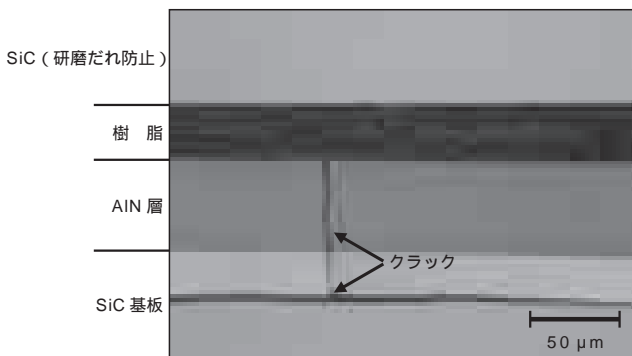


図6 サンプルB断面の光学顕微鏡像  
Fig. 6. Optical microscope image of a cross section of AlN growth layer on SiC shown in Fig. 2 c (sample B)

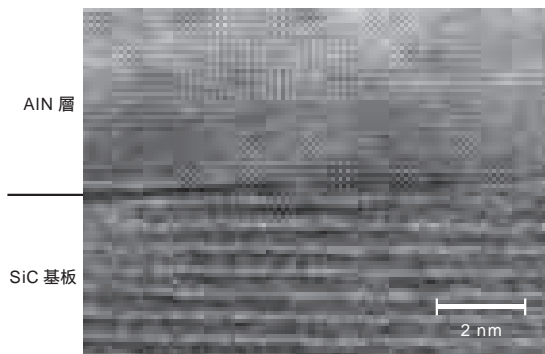


図7 サンプルBのAlN/SiC界面の断面TEM像  
Fig. 7. TEM image showing a cross section of AlN/SiC interface of sample B.

### 3.3 成長層の断面観察

光学顕微鏡によりサンプルBの断面観察を行った．断面の光学顕微鏡像を図6に示す．この図より，成長したAlN層の厚さは50 μmであったことから，今回行った条件におけるAlN単結晶の成長速度は35 μm・h<sup>-1</sup>であった．

本実験では，2000 という超高温でSiC上にAlNを育成するため，実験時にAlN/SiC界面で両者が反応し，AlN-SiC混晶が生成する可能性がある．光学顕微鏡レベルでは，図6のようにシャープなAlN/SiC界面が観察されたが，より微細にAlN/SiC界面の構造を調べるため，TEM観察を行った．得られた格子像を図7に示す．この図より，微視的な視野においても，AlN/SiC界面における不明瞭さはごくわずかで，界面の上部にはAlNの2H周期構造，下部にはSiCの6H周期構造がみとれた．この結果より，2000 においてAlNとSiCの固体間反応は生じにくいことから，この温度でSiC上に成長するAlN層は，条件が一定であれば，時間に対し直線的に厚さを増すことが期待された．

### 3.4 SiC(0001)オフ基板上へのAlN単結晶育成

[1120]方向にオフ角を設けた6H-SiC(0001)基板を用い，AlN成長層の品質に与える影響について調査した．図8にオフ基板上にサンプルBと同条件で作製したAlN層(サンプルC)表面の光学顕微鏡像を示す．図8より，AlN層の成長モードは，オフ角形成によりSiCに導入されたステップを起点とする[1120]方向に沿ったステップフロー成長であった．また，この図より，サンプルCにも特定の方向にそろったクラックが発生していた．サンプルCを断面観察したところ，AlN層の厚さは50 μm

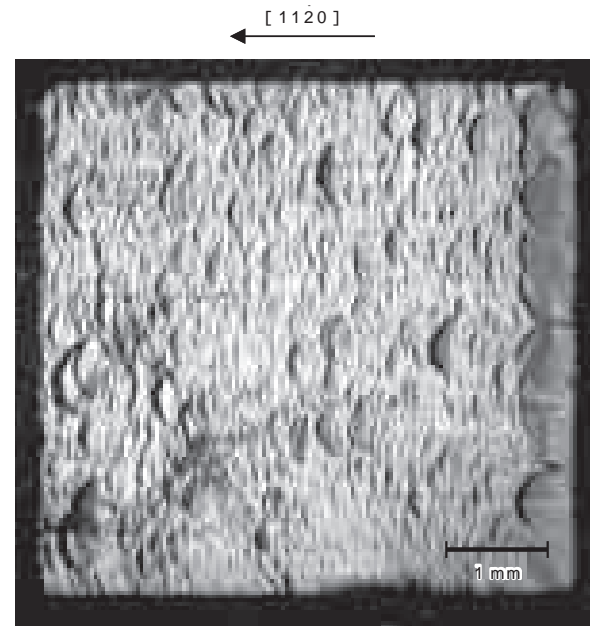


図8 6H-SiCオフ基板上に作製したAlN層(サンプルC)表面の光学顕微鏡像  
Fig. 8. Optical microscope image of a surface of AlN grown on 6H-SiC(0001) with off-axis toward [1120] (sample C)

であり、ジャスト基板上に育成したものと同等であった。サンプルCに対し測定したAIN(0002)ピークのX線ロックアップカーブを図9に示す。メインピークの半値幅は540 arcsec. とジャスト基板上に育成したAIN層よりも

半値幅が狭くなるという結果であった。したがって、少なくとも50 μmの厚さまでは、オフ基板を利用することでAIN層の結晶性が向上することがわかった。

3.5 AIN厚膜成長

ミリオダの結晶育成に向け、10 × 10 mmのSiC基板を用い、サンプルCと同じ条件で30 hのAIN単結晶成長を試みた。実験後のAIN結晶表面と破断面を図10に示す。この図より、琥珀色を帯びた透明のAIN結晶が成長しており、厚さは1 mmを超えていた。この厚さは、3.3で得た本条件におけるAIN単結晶成長速度35 μm・h<sup>-1</sup>から30 hで成長すると予測された厚さと良く一致した。この結果より、安定した成長条件でAIN結晶成長を実現できれば、厚さは時間に対し直線的に増加することができる。なお、琥珀色の着色は、結晶への酸素の固溶<sup>6)</sup>によるものであることから、るつぼ内の酸素分圧低減に向けた改善が必要である。

3.6 TEMによる転位密度測定

図10(b)のAIN層断面をTEMにより観察し、転位密度の評価を行った。その結果を図11に示す。図11(a),(b)のAIN層に注目すると、黒い斑点状のものと成長方向に伸びた黒線状のものが存在していることがわかる。これ

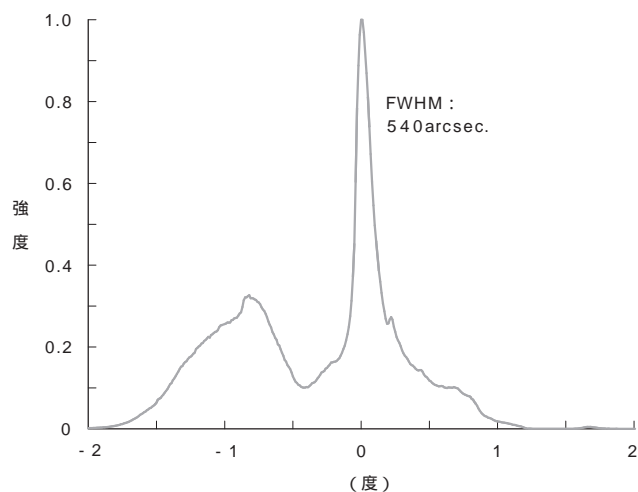
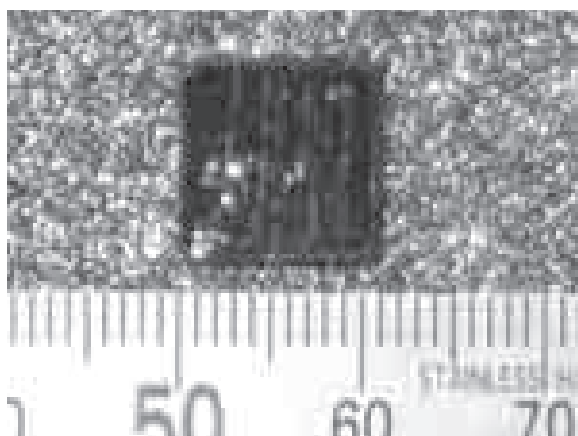
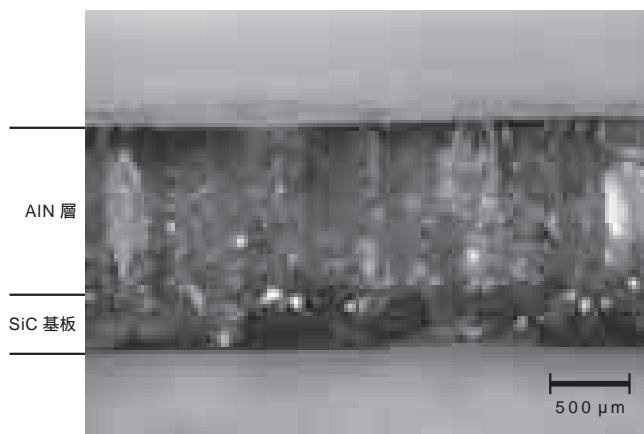


図9 サンプルCのAIN(0002) X線ロックアップカーブ  
Fig. 9. X-ray rocking curve for AIN(0002) taken from sample C.



(a) 外観



(b) 破断面

図10 30 h成長実験を行ったサンプルDの実体顕微鏡像  
Fig. 10. Stereo microscope images of AIN grown on 6H-SiC for 30 h (sample D)



(a) AIN/SiC界面 (図10(b)部)

(b) AIN層中央部 (図10(b)部)

(c) AIN層表面 (図10(b)部)

図11 サンプルDの断面TEM像  
Fig. 11. Cross-sectional TEM images of sample D.

表2 サンプルDの断面TEM像から算出した転位密度  
Table 2. Dislocation density calculated from  
cross-sectional TEM images of sample D.

測定部	AlN/SiC界面	AlN層中央部	AlN層表面
転位数	33	19	0
転位密度( $\text{cm}^{-2}$ )	$9.4 \times 10^7$	$3.7 \times 10^7$	$< 2.2 \times 10^6$

らは、斑点状のものが転位ループで、線状のものがらせんまたは刃状転位である。転位密度は、転位ループ、らせん転位、刃状転位の総数を各視野におけるAlNの面積で除したものとした。なお、図11(a)のAlN/SiC界面に高密度に存在する黒い斑点の数は除いた。転位密度の算出結果を表2に示す。この表より、AlN層の厚さが増すにつれ転位数が減少したことがわかる。エネルギー分散型X線分析装置により転位部と無欠陥部の組成分析を行ったが、両者の構成元素濃度に顕著な差はみとめられなかった。以上より、転位の発生原因は、AlN/SiC間のミスフィットによるひずみであり、AlNが成長するにつれて、ひずみが緩和され、結晶性が向上したと考えられる。

#### 4. む す び

開放系のるつぼを用い、昇華法によりAlN単結晶育成を試みた。その結果、1 mmを超える厚さで転位密度が $10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以下である高品質AlN単結晶の作製に成功し、SiC基板上へのAlN単結晶育成技術を確立した。しかしながら、同じ昇華法で工業的に製造されているSiC単結晶に比べると成長速度が一桁低いことから、今後は、バルク

AlN結晶育成に向けた高速成長技術、大口径化技術に関する開発を進めていく。作製したAlN基板を用いて光/電子デバイスを作製、評価することで、半導体グレードと呼べるAlN基板を開発していくことも検討している。

#### 謝 辞

本開発は、科学技術振興機構(JST)独創的シーズ展開事業・委託開発の開発課題「窒化アルミニウム単結晶の製造技術」として実施した。プロジェクトの共同研究者である早稲田大学の一ノ瀬昇名誉教授には、多大なるご指導を賜りました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

#### 参 考 文 献

- 1) T. P. Cho : Mater. Sci. Forum Vol.338 / 342, p.1155, 2000
- 2) J. C. Rojo, L. J. Schowalter, K. Morgan, D. I. Florescu, F. H. Pollak, B. Raghathamachar, M. Dudley : Mater. Sci. Res. Soc. Symp. Proc, Vol.680 E, E2. 1. 1, 2001
- 3) P. B. Perry, R. F. Ruz : Appl. Phys. Lett, Vol.33, p.319, 1978
- 4) Y. Taniyasu, M. Kasu and T. Makimoto : Nature, Vol.441 pp.325-328, 2006
- 5) Y. M. Tairov and V. F. Tsvetkov : J. Cryst. Growth, Vol.43, p.209, 1978
- 6) B. M. Epelbaum, C. Seitz, A. Magerl, M. Bickermann and A. Winnacker : J. Cryst. Growth, Vol.265, pp.577-581, 2004