

窒化アルミニウムバルク単結晶成長

産業技術総合研究所 加藤 智久¹・長井 一郎²・三浦 知則³・奥村 元⁴
環境・エネルギー研究所 齋藤 学⁵・鎌田 弘之⁵・高嶋 秀行⁵・直江 邦浩⁶
開発企画部 真田 和夫⁷

AlN Bulk Single Crystals Growth

T. Kato, I. Nagai, T. Miura, H. Okumura, M. Saito, H. Kamata,
H. Takashima, K. Naoe, and K. Sanada

窒化アルミニウム (AlN) 単結晶は、パワーデバイスや深紫外発光素子として期待されている AlN 系窒化物半導体の高品質化に必要な基板材料である。当社では、AlN 単結晶の育成方法として昇華法 (改良レリー法) を用いて実験を行った。その結果、SiC 種結晶上に大型・高品質な AlN バルク単結晶を成長させることに成功した。また、AlN 種結晶上に AlN バルク単結晶を高速成長させることに成功した。

Single crystalline aluminum nitride (AlN) is an indispensable material as a substrate for improving the quality of III-nitride semiconductors based on AlN expected to be applied for power electronics devices and deep UV LEDs/ LDs. In this study, we report enlargement growth of high quality AlN bulk single crystals by Sublimation method (modified lely method) on SiC seed crystal. Moreover, we succeed in the high-speed growth of AlN bulk single crystals on AlN seed crystal.

1. ま え が き

窒化アルミニウム (AlN) は、半導体の中でバンドギャップが最大 (6.2 eV) であるほか、優れた物性をもつ材料である。主要な半導体の物性値¹⁾³⁾を表 1 に示す。

近年、シリコン (Si) に替わる半導体として、炭化シリコン (SiC) や窒化ガリウム (GaN) といったワイドギャップ半導体が注目されている。これらは電気自動車や家電、高電力設備などに用いられる高効率パワーデバイスや、高速でハイパワーな高周波デバイスとしての利用が期待され、実用化に向けての開発が進められている。AlN は両者よりも高い破壊電界強度と飽和電子速度をもつことから、より高性能な電子デバイス半導体としての利用が見込まれる。

また、AlN は大きなバンドギャップをもち直接遷移型であることから、深紫外光源素子への利用が期待できる。近年では AlN 半導体を用いた発光ダイオード (LED)

が作動し、波長 210 nm の深紫外発光が確認されている⁴⁾。深紫外 LED や同波長のレーザを発する深紫外半導体レーザ (LD)、殺菌・浄水や各種医療分野のほか、有害物質の分解、高密度光記録などの幅広い分野での利用が期待される。

さらに、GaN と近い格子定数をもつことから、高品質 GaN デバイス用の基板としての利用も見込まれる。

高性能な AlN 系半導体を得るためには、高品質のエピ膜を形成する必要がある。しかし、そのために必要な AlN 単結晶基板は、いまだ十分なグレードを有するものが市販されておらず、半導体グレードと認められる口径、結晶性を有する AlN 基板の早期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 (改良レリー法)⁵⁾に着目し、検討を進めることにした。この方法は、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、そこで昇華ガスが冷却することにより結晶が成長するという方法である。本報では、閉鎖系のるつぼを用いて SiC 種結晶基板上への大型・高品質 AlN 単結晶成長を試みた結果を紹介する。また、同様の装置を用いての AlN 種結晶基板上への高温ホモ成長により、高速成長を試みた結果を紹介する。

1 先進パワーエレクトロニクス研究センター (博士 (工学))
2 先進パワーエレクトロニクス研究センター (博士 (理学))
3 先進パワーエレクトロニクス研究センター
4 先進パワーエレクトロニクス研究センター長 (工学博士)
5 先進技術研究室
6 先進技術研究室長
7 フェロー (工学博士)

略語・専門用語リスト	正式表記	説明
略語・専門用語 LED	Light Emitting Diode	発光ダイオード
EPD	Etch Pit Density	エッチピット密度
XRC	X-ray Rocking Curve	X線ロッキングカーブ
FWHM	Full Width at Half Maximum	半値全幅

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	4H-SiC	GaN	ダイヤモンド
バンドギャップ/eV	6.28 ²⁾	1.12	1.43	3.26	3.39	5.47
電子移動度/cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	1100	1350	8500	720 ^a /650 ^c	900	1900
破壊電界強度/10 ⁶ V cm ⁻¹	11.7	0.3	4	2	3.3	5.6
熱伝導度/W cm ⁻¹ K ⁻¹	3.4 ³⁾	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

2. 実験方法

AlN バルク単結晶の成長は、図 1 に示すように、高周波加熱炉を用い N₂ 雰囲気において昇華法で行った。つぼは内側が TaC、外側が黒鉛の二重構造とした。6H-SiC (0001) または AlN (0001) 種結晶基板は TaC のつぼの蓋に固定した。結晶成長中、黒鉛のつぼ蓋部の温度を放射温度計により測定し、成長温度を制御した。結晶成長は、成長温度 1700-2200 °C、炉内 N₂ 圧力 100-700 Torr にて実施した。

成長させた AlN 結晶について、結晶相解析のためにラマン分光測定を、結晶粒界とクラックの挙動を評価するために透過顕微鏡で断面観察を行った。また転位密度を評価するため、溶融アルカリ (KOH+NaOH) エッチング法によりエッチピットを発生させエッチピット密度 (Etch Pit Density, 以下 EPD と記す) の測定を行った。さらに X 線ロッキングカーブ (XRC) 測定を行い、結晶性を評価した。EPD および XRC の評価試料については、AlN バルク結晶から (0001) 基板を切り出し、CMP 研磨したものをを用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 SiC (0001) 種結晶上のヘテロ成長による

AlN (0001) バルク単結晶成長⁶⁾⁷⁾

3.1.1 AlN バルク単結晶の形状と表面性

得られた 2 つの AlN バルク単結晶を図 2 に示す。図 2 の白矢印が指し示すように、それぞれの単結晶の外周部には 6 回対称の (10 $\bar{1}$ N) ファセットが観察された。こ

れは AlN 単結晶が主に < 0001 > 方向へ成長することを意味する。さらに、どちらの結晶にも上端部に (0001) ファセットがみられた。図 2 (b) の AlN 単結晶の最大直径は 43 mm で、SiC 基板の 35 mm より口径が拡大した。つぼ内の温度分布により AlN 原料からの昇華ガスが基板に集中したためと考えられる。また、図 2 (b) に示すように、この成長結晶は凸形であった。これは、つぼにおける径方向の温度勾配に起因すると考えられる。

それぞれ成長厚さが異なる AlN 単結晶の表面形態を図 3 に示す。4 mm 厚結晶の表面においては (10 $\bar{1}$ N) 面で構成される山岳状の構造と、その頂点にわずかな (0001) 面を持つ平坦なファセットが確認された。また、山岳状のくぼみ底部には多くのホローコアがみられ、結晶内部へと広がっていた。同様の表面形態は、液相エピタキシによる GaN 結晶成長の初期段階にみられることが報告されている⁸⁾。また、この 4 mm 厚結晶の表面においては、AlN と SiC の熱膨張係数の違いによるとみられる歪みによって、多くのクラックが発生していた。

10 mm 厚結晶の表面では 4 mm 厚結晶と比べて、(0001) 面を持つフラットな領域が広く、(10 $\bar{1}$ N) 面からなる凹凸が少なかった。また、クラック発生はみられなかった。

3.1.2 結晶性の評価

結晶相解析のためにラマン分光測定を行った。図 4 に得られた AlN (0001) 単結晶のラマンスペクトルを示す。このラマンスペクトルは 650 cm⁻¹ と 890 cm⁻¹ にて 2 つの鋭いピークを示した。これらは、理想的な 2H-AlN の E₂^H, A₁ (LO) モードにそれぞれ対応する。したがって、

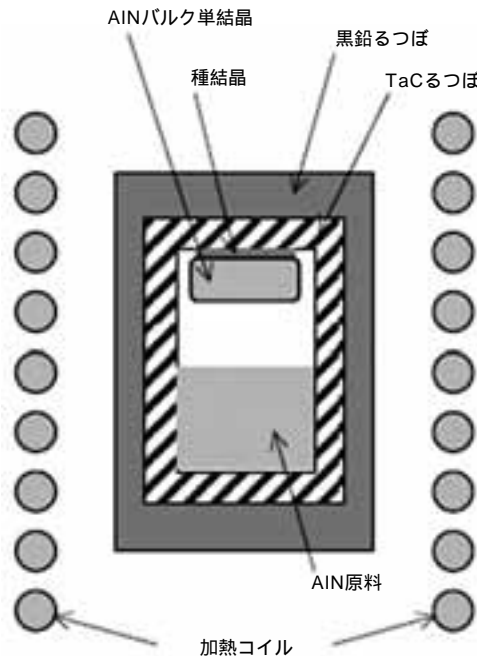
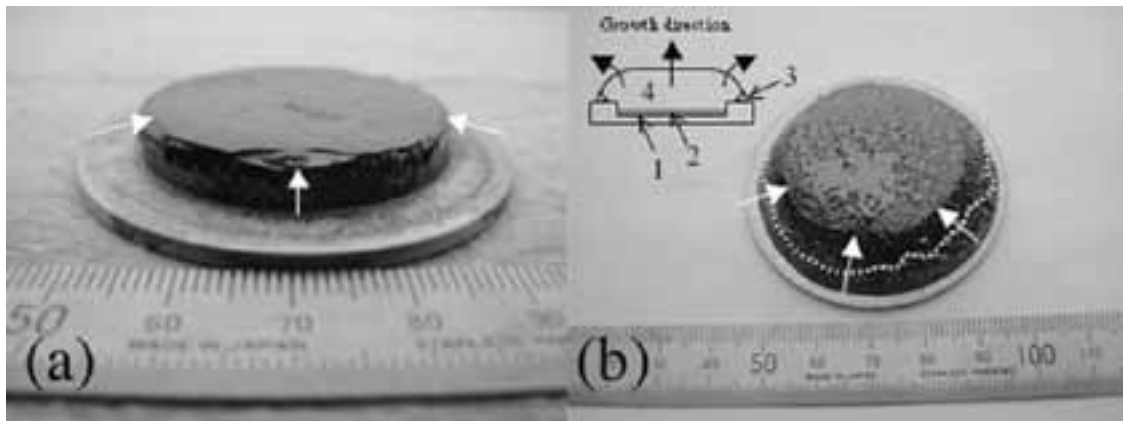


図1 AlN 結晶成長装置⁶⁾⁷⁾
Fig. 1. AlN crystal growth equipment.



(a) 直径35 mm, 厚さ6 mm, (b) 直径43 mm, 厚さ10 mm
1. TaC蓋, 2. SiC基板, 3. AlN多結晶, 4. AlN単結晶

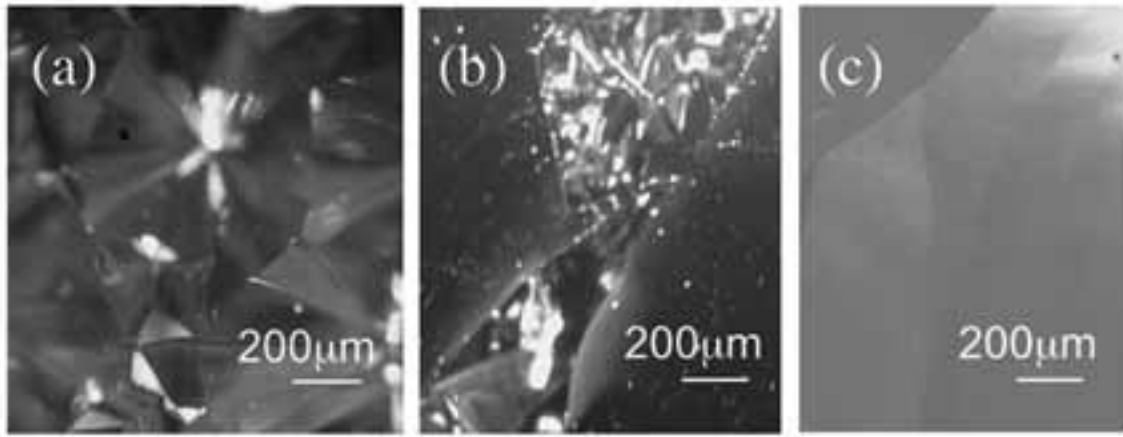
図2 AlN バルク単結晶⁶⁾⁷⁾
Fig. 2. AlN bulk single crystals.

このスペクトルは、AlN がウルツ鉱型構造であることを示している。また、不純物相のラマンモードは検出されなかった。単結晶表面においては、測定位置によるスペクトルの差異は無かった。図2(b)のAlN結晶について、結晶各部のスペクトルから、AlN単結晶部は最大直径が43 mmであること、およびAlN単結晶側面のTaC蓋近くにAlN多結晶がわずかに析出していることがわかった。

透過顕微鏡で撮影したAlN結晶の断面写真を図5に示す。AlN/SiC界面近くに多くのクラックがみられた。界面からの距離が大きくなるに従い歪みが緩和されていき、クラック数は減少したと考えられる。また色の異なる

領域間の境界、およびクラックに付随する境界がみられた。これらは結晶の小傾角粒界に対応していると考えられる。異なる結晶の色は、原子空孔、またはCやO、Si原子などの不純物の集中によるものと考えられる。

転位密度を評価するため、EPDの測定を行った。図6に(a) AlN/SiC界面付近および(b)成長結晶上端部から切り取ったAlN(0001)基板試料のエッチピット写真を示す。エッチピットはAlN(0001)面試料のAl面においてのみはっきりと確認された。AlN/SiC界面の近くから切り取られたAlN試料において、EPDは $4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であった。これはAlN/SiC界面において、AlN/SiC間の格子不整合によるひずみを緩和するため



結晶厚さ (a) 4 mm ,(b) 8 mm ,(c) 10 mm

図3 AlN 結晶の表面形態⁶⁾⁷⁾
Fig. 3. Surface morphologies of the AlN crystals.

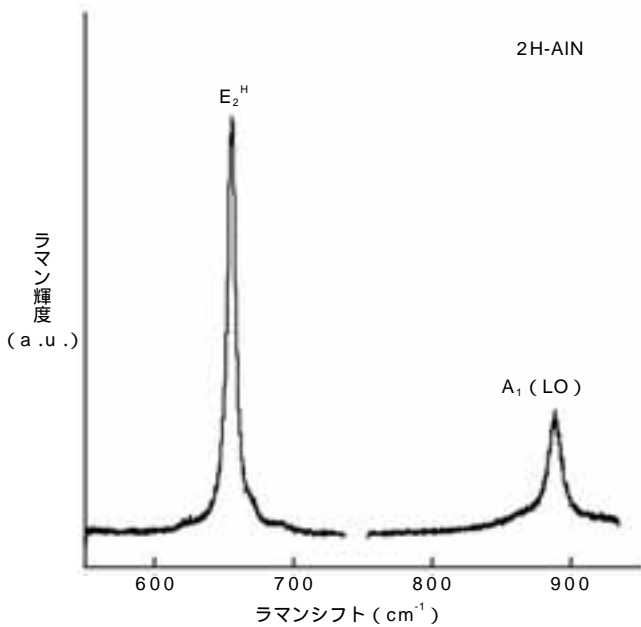


図4 AlN 単結晶のラマンスペクトル⁶⁾⁷⁾
Fig. 4. Raman spectrum of a grown AlN single crystal.

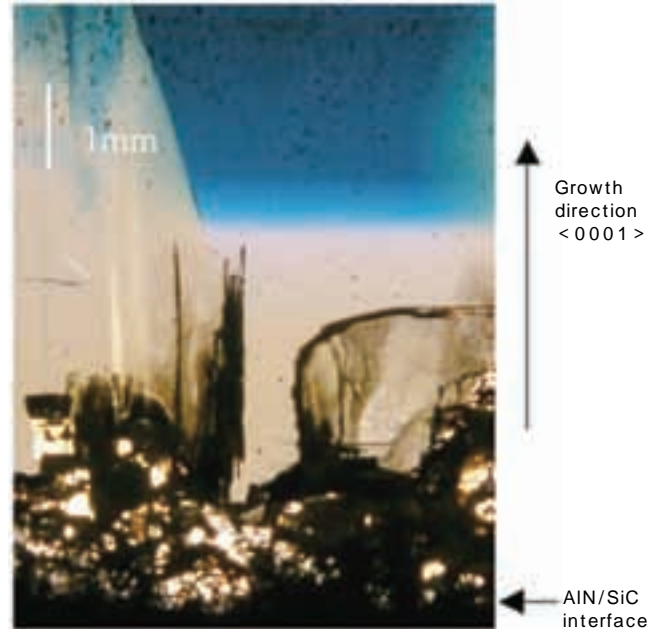


図5 6H-SiC 基板の上に成長させた AlN 層⁶⁾⁷⁾
Fig. 5. The AlN layer grown on 6H-SiC substrate.

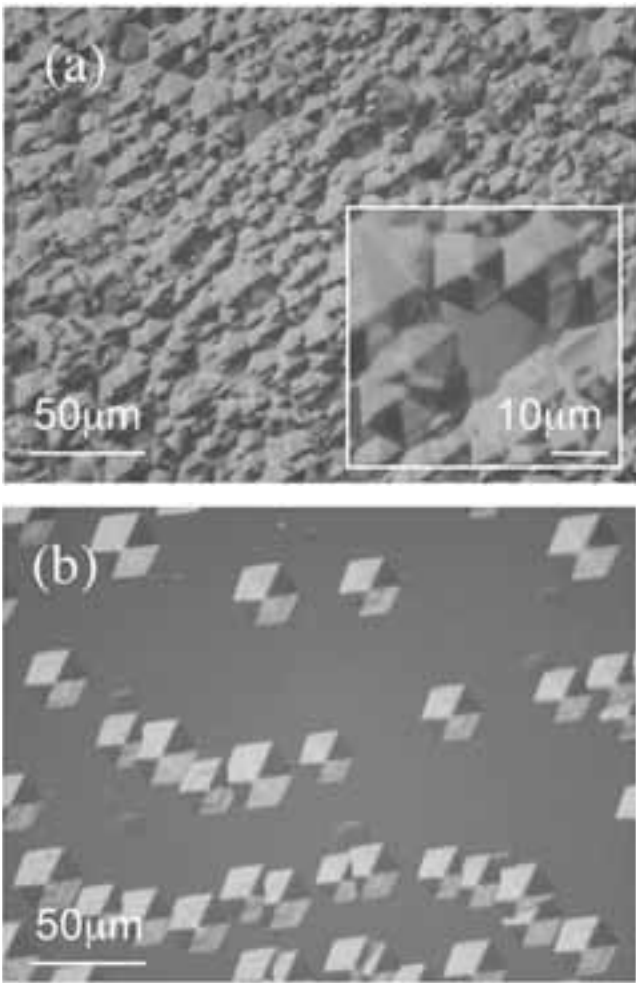
に、ミスフィット転位が発生した領域と考えられる。一方、結晶の上端部から切り取った AlN 試料は、 $7 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ と低い EPD を示した。AlN/SiC 界面からの距離が大きくなるに従い、ミスフィットによる歪みは緩和し、転位密度は小さくなる傾向があると考えられる。

結晶方位の傾きを評価するため、X 線ロッキングカーブ (XRC) 測定を行った。図 7 に、(a) AlN/SiC 界面近くの AlN 結晶、および (b) AlN 結晶の上端部から切り出した AlN 試料を スキャンした XRC の 0002 回折パターンを示す。界面近くの AlN 結晶試料では、0002 ピークが 4 つに分かれ、ブロードになっていた。このことから、界面近くの AlN 単結晶は、小傾角粒界からなるモザイク構造をもつと考えられる。この試料にお

ける XRC の 0002 ピークの最大半値幅 (FWHM) は 183 arcsec であった。結晶上端部の AlN 試料におけるピークは 2 つで、FWHM は界面近くの結晶試料より小さく 58 arcsec であった。これらの結果は、各結晶粒の <0001> 方向が、界面からの距離が大きくなるにしたがって揃って行く傾向があることを示す。ただし、上端部にモザイク性は残った。

3.2 AlN (0001) 種結晶上の高温ホモ成長による AlN (0001) パルク単結晶成長⁶⁾⁷⁾

昇華法の特徴として、成長温度を上昇させることによって成長速度の高速化が期待されるが、これまで AlN 成長結晶が多結晶化する問題がみられた。この多結晶化の原因として、成長中に、黒鉛るつぼから黒鉛微粒子が



(a) AlN/SiC 界面付近, (b) 上端部

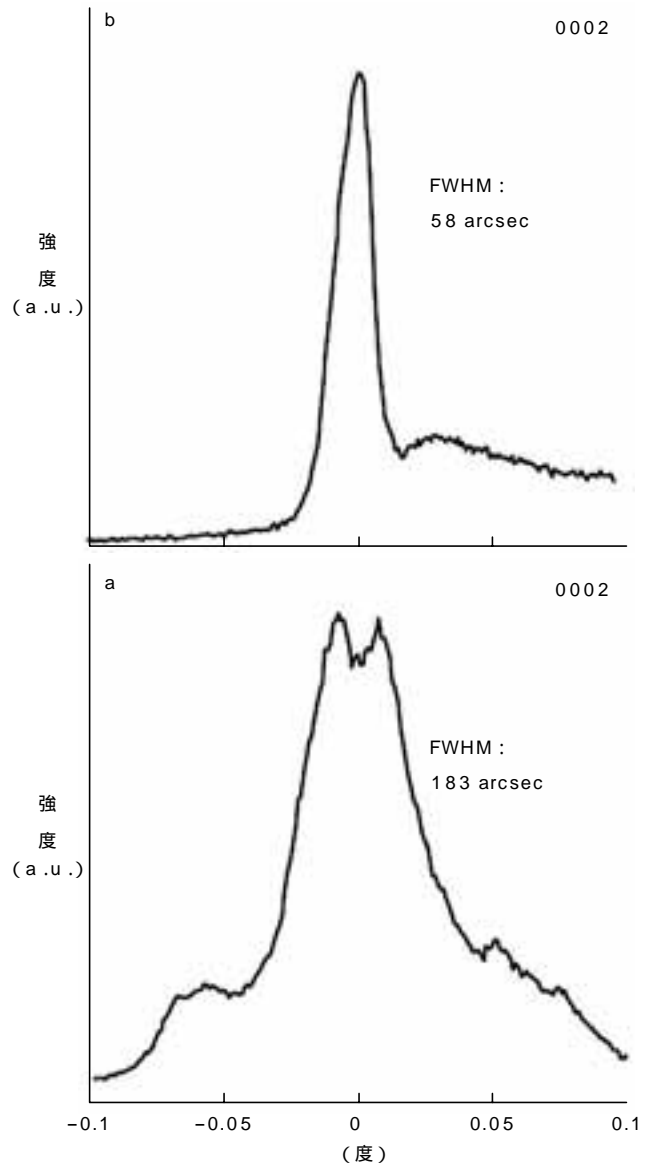
図6 溶融アルカリエッチング後の AlN (0001) 試料表面⁶⁾⁷⁾
Fig. 6. The molten alkali etched surfaces of AlN (0001) specimens.

表2 代表的な AlN 試料における EPD と 0002 XRC の FWHM
Table 2. The EPD and FWHM of 0002 XRC for typical AlN specimens.

	EPD	0002 XRC の FWHM
AlN 基板	10^5 - 10^6 cm ²	440 arcsec
AlN 成長結晶	10^4 - 10^5 cm ²	202 arcsec

解離して TaC るつぼ内に入し、結晶表面に付着することで、多結晶化を誘発する核を形成することを突き止めた。そこで、この黒鉛微粒子による汚染を抑制することにより、成長温度が 2100 の高温ホモ成長にて、成長速度が 200 μm/h の AlN バルク単結晶の高速成長を達成した。その AlN バルク単結晶の一例を図 8 に示す。

成長部分の AlN 単結晶のサイズは、およそ直径 35 mm、成長厚さ 2 mm であった。また、ラマン分光測定から、AlN 結晶相のポリタイプが 2H であることを確認した。なお、他のポリタイプや不純物相は確認されなかった。



(a) AlN/SiC 界面付近, (b) 上端部

図7 AlN (0001) 試料の スキャンにおける 0002 反射の X 線ロックアップカーブ⁶⁾⁷⁾
Fig. 7. X-ray rocking curves of 0002 reflection in -scan taken from AlN (0001) specimens.

結晶の成長部分と種結晶部分における EPD、および XRC の 0002 ピークの FWHM を表 2 に示す。成長部分の EPD は種結晶部分のおよそ 10 分の 1 であり、図 9 に示すように、厚さ 2 mm の成長部分において 1.2×10^4 cm² と最も低い転位密度を示した。また FWHM も成長部分の方が種結晶部分に比べ小さかった。ホモエピタキシャル成長によって結晶品質が大きく改善する傾向を示した。

4. む す び

大型・高品質 AlN バルク単結晶を得るため、閉鎖系

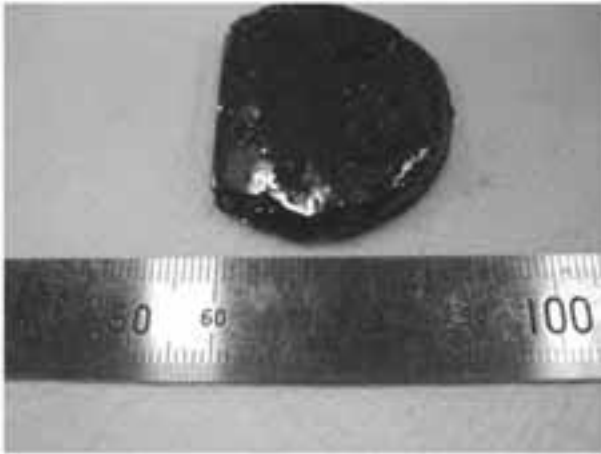


図8 AlN 基板の上に 200 $\mu\text{m}/\text{h}$ で高速成長させた AlN バルク単結晶⁷⁾

Fig. 8. An AlN bulk single crystal grown with high growth rate 200 $\mu\text{m}/\text{h}$ on an AlN (0001) substrate.

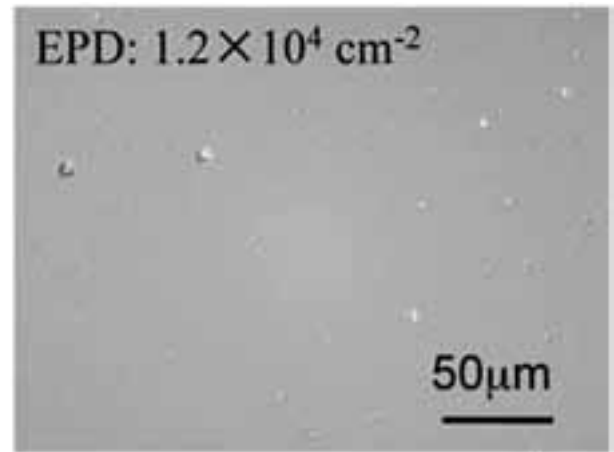


図9 溶融アルカリエッチング後の AlN (0001) 試料表面⁷⁾

Fig. 9. The molten alkali etched surfaces of the AlN (0001) specimen.

のつぼを用い、昇華法で SiC (0001) 種結晶上に AlN 成長を行った。その結果、最大直径 43 mm, FWHM が 183 arcsec である大型・高品質 AlN 単結晶が得られた。また高速成長の試みとして、AlN (0001) 種結晶上に AlN 高温ホモ成長を行い、成長速度 200 $\mu\text{m}/\text{h}$ での AlN 単結晶成長に成功した。今後、さらなる高品質化および大口径化技術に関する開発を進めていく。

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. Raghoeamachar, M. Dudley : Mater. Sci. Res.

Soc. Symp. Proc., Vol.680E, E2.1.1, 2001

- 3) P. B. Perry, R.F. Ruz : Appl. Phys. Lett., Vol.33, p.319, 1978
- 4) Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto : Nature, Vol.441, pp.325-328, 2006
- 5) Y. M. Tairov, V. F. Tsvetkov : J. Cryst. Growth, Vol.43 p.209, 1978
- 6) I. Nagai, T. Kato, T. Miura, H. Kamata, K. Naoe, K. Sanada, H. Okumura : J. of Crystal Growth, accepted (2010)
- 7) T. Kato, I. Nagai, T. Miura, H. Kamata, K. Naoe, K. Sanada, H. Okumura : Phys. Status Solidi C 7. 7-8, 1775(2010)
- 8) F. Kawamura, H. Umeda, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, H. Okado, K. Arakawa, H. Mori : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.45, p.2528, 2006