

# 次世代を支える高性能単結晶材料

環境・エネルギー研究所 直江 邦浩<sup>1</sup>

## Next-generation high-performance single crystals

K. Naoe

単結晶材料は多結晶材料と比べ、その材料の特性が強調されることが多い特殊な材料で、電子デバイス、発光素子、光学素子、エネルギー変換素子、など私たちの身の回りの幅広い分野で使用されています。当社ではこれらの産業の分野で、優れた特性によりキーデバイスが実現可能な化合物半導体単結晶材料や高性能光学単結晶の開発を行っています。

Single crystals are special materials whose properties are often emphasized in comparison with those of polycrystals. They are used in such wide fields as electronic devices, light emitting elements, optical elements, energy conversion elements and so on. We are developing single crystals for compound semiconductors and high efficiency optics to realize next-generation high-performance keydevices in those industries.

### 1. ま え が き

単結晶は結晶のどの部分においても結晶方位が同じで、結晶の粒界が存在しない材料です。それを構成している原子・分子は空間的に規則正しい配列になっており、どの場所をとっても同じ性質を持っています。反対に多結晶材料は結晶粒界を持ち、結晶の部分々々で方位が異なっています。多結晶材料と比較すると単結晶材料は一般的に製造時間がかかりますが、材料自身の基本的特性が強調され、多結晶材料では得られない特異な性質を発現することができます。

単結晶材料は宝飾品としてルビー、サファイア、エメラルド、さらにはダイヤモンドなどが有名ですが、工業用途としては電子デバイス、発光素子、光学素子、エネルギー変換素子、など私たちの身の回りの幅広い分野で使用されています。単結晶材料の中で最も活躍しているのがシリコン単結晶です。ICやLSIなど半導体の発展に欠かせない材料であってその歴史は長いですが、最近では太陽電池などにも用いられ、非常に多くのシリコン単結晶ウエハが使用されています。ところが、このシリコン単結晶も使用用途によっては機能的な限界があり、さらに高性能な新しい単結晶材料が求められています。当社ではこれらの産業の分野で特色があり、産業に欠かせない単結晶材料の開発を行っています。

### 2. 単 結 晶 材 料

#### 2. 1 ワイドギャップ半導体用材料

トランジスタは増幅やスイッチの役割を担う半導体で、電子分野の幅広い領域で使用されている主力素子です。これまでに多くの種類のFETやIGBTが開発されていますが、現在でもさらに高速動作、高耐電圧、低損失の素子が追及されています。これらの材料にはこれまでずっとシリコン単結晶が使われてきましたが、近年、化合物半導体の研究が進み、バンドギャップの大きさがシリコンの2倍以上になるワイドギャップ半導体が注目を浴びています。表1<sup>1),2),3)</sup>に各種半導体材料の物性を示します。

ここではSiC, GaN, Diamond, AlNがそれに相当しますが、中でもAlNは最大のバンドギャップを持ち、そのため破壊電界強度も最も大きく、スイッチング時のオン抵抗は最も小さくなると予測され、シリコン材料では得られない

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	Diamond
バンドギャップ/eV	6.28	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> Vcm <sup>-1</sup>	11.7	0.3	4	2	3.3	5.6
熱伝導度 /Wcm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	3.4	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

<sup>1</sup> 先進技術研究室室長

略語・専門用語リスト		
略語・専門用語	正式表記	説明
EPD	Etch Pit Density	エッチピット密度
ファラデー回転		ある偏光面を持った光が磁場中の物体を通過する際に、偏光面が回転すること
インコングルエント組成		ある組成の融液から温度を下げていくと異なる組成の固体が晶出してしまう組成のこと
カチオン		プラスの電荷を帯びたイオンのこと

特性を持った優れた半導体材料として期待されています。一方、発光素子の視点から見ると、バンドギャップが大きくなるにつれ発光色は赤外-赤-緑-青-紫外と変化します。青色の発光材料としてGaN単結晶の開発が脚光を浴びましたが、バンドギャップがさらに大きな光半導体材料は紫外発光素子として研究されています。紫外光源は微細加工や精細露光、殺菌や医療用として期待されており、表1のようにAlN単結晶はバンドギャップの大きさ、バンドタイプが直接遷移型であることから紫外発光用として最も有力です。まだ世の中には実用的なAlN基板は存在しておらず、高品質な材料が希求されています。当社では産業技術総合研究所（AIST）との共同研究で、昇華法<sup>4)</sup>によるAlNバルク単結晶の開発を行っており、大型で高品質の単結晶が得られましたのでその成果について紹介します。

### 2.2 高性能光学材料

固体レーザー発振用にはNd:YAG, Nd:YVO<sub>4</sub>, Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの単結晶が用いられていますが、レーザー光源の出現により光を使った様々な産業が発達しました。それに伴って光線に機能を加えるための光学単結晶も発展し、波長変換や偏光、変調・スイッチ、演算・位相共役、ビームディスプレイ、レンズなど、さまざまな機能を持った光学単結晶が開発、実用化されています。その中で、当社では高性能な光学単結晶の開発を行っており、物質・材料研究機構（NIMS）との共同研究で、高出力・広帯域化するレーザー光源に対応したこれまでにない光アイソレータ用ガーネット型単結晶の開発に成功しました。光アイソレータは光源の損傷防止を担う重要なデバイスです。開発した単結晶はTbScLuAl組成のガーネットで、既存の結晶に比べると優れたファラデー回転性と透過率を有しており、その成果を紹介します。

## 3. 製品紹介

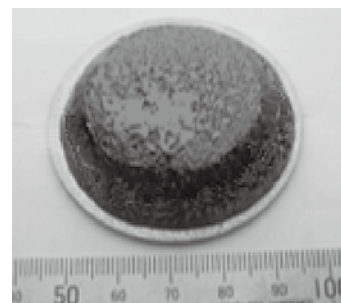
### 3.1 AlNバルク単結晶

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、分解してしまいます。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）に着目し、研究を進めています。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す。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<sup>5),6)</sup>、その結晶の評価を行ないました。得られた単結晶の外観を図1に示します。

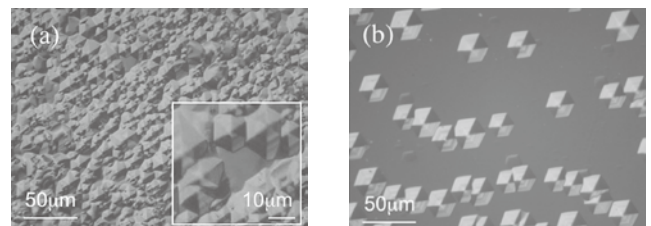
図1のように直径43mm、厚さ10mmのAlN単結晶が得られました。この単結晶をSiC基板を含む断面で切断して、エッチングによりエッチピットの観察を行ないました。その結果を図2に示します。

AlN/SiC界面の近くから採取したAlN試料において、エッチピット密度（EPD）は $4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ でした。一方、結晶の成長上端部から切り取ったAlN試料は、 $7 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ と



直径43mm、厚さ10mm

図1 AlNバルク単結晶  
Fig. 1. An AlN bulksingle crystal.



(a) AlN/SiC 界面付近 (b) 成長上端部

図2 溶融アルカリエッチング後のAlN (0001) 試料表面  
Fig. 2. The molten alkali etched surfaces of AlN (0001) specimens.

低いEPDを示しました。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て転位密度は小さくなる傾向があると考えられます。

また同様の装置を用いて、AlN種結晶基板上への高温ホモエピタキシャル成長による高速成長を試みました<sup>5),6)</sup>。得られた単結晶の外観とエッチング後の試料の様子を図3に示します。

ホモエピタキシャル成長させた部分では  $1.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$  と最も低い転位密度を示し、結晶品質が大きく改善する傾向を示しました。このように、大型で高品質なバルクAlN単結晶を高速で成長させることができる目途が付いてきました。今後、これらの技術をさらに進展させ、電子分野や発光分野で必要とされている高品質なAlN単結晶を提供できる技術の開発を進めていきます。

3. 2 高性能光アイソレータ用単結晶

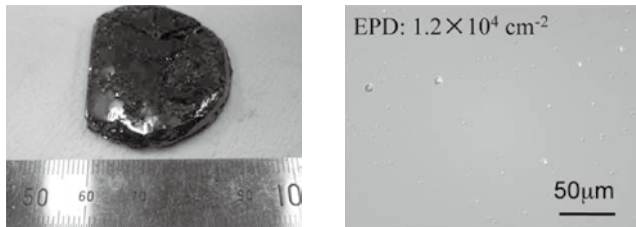
光アイソレータは光源の安定化と破壊防止を担う重要なデバイスであり、従来は鉄系磁性ガーネット薄膜単結晶が主として用いられてきましたが、特にファイバレーザーなどで使用される波長  $1 \mu\text{m}$  帯においては鉄系磁性ガーネット薄膜単結晶の透過性は十分でなく、波長域の拡大が必要とされてきました。可視から近赤外まで適度な透過率とファラデー回転角を有する  $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (TGG) 単結晶が波長  $1 \mu\text{m}$  帯において使用されていますが<sup>7),8)</sup>、ファラデー回転角の不足、酸化ガリウムの蒸

発などにより結晶育成が比較的困難<sup>9)</sup>、非常に高価、などの課題がありました。

一方、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (TAG) はファラデー回転角も大きく、透過率も申し分ないですが<sup>10)</sup>、インコングレント組成のため<sup>11)</sup> 大型の結晶を得ることが困難でした。カチオンのイオン半径に注目したところ、TAGはイオン半径のアンバランスさにより安定にガーネット構造を保つことができなくなっていると考えられました。そこでAlの一部をScとLuで置換し、イオン半径バランスを最適化することで  $\text{Tb}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Al}_3\text{O}_{12}$  (TSLAG) 単結晶を開発しました。これにより図4に示すような、直径約1インチのクラックフリーの単結晶を育成することに成功しました。

従来のTGG結晶との比較とともに、開発した単結晶の透過率の測定結果を図5(a)に、ファラデー回転角の測定結果を(b)に示します。

図5のように、透過率は測定波長全域でTGG結晶よりも良好で、特に  $400 \sim 800 \text{ nm}$  の可視域全域において特に高い透過率を示しました。また、同一磁場におけるファラデー回転角は最大でTGGの1.3倍程度と大きく、世界一の特性を有した単結晶です。今後は更なる高品質化、大型化を目指して開発を行なってまいります。



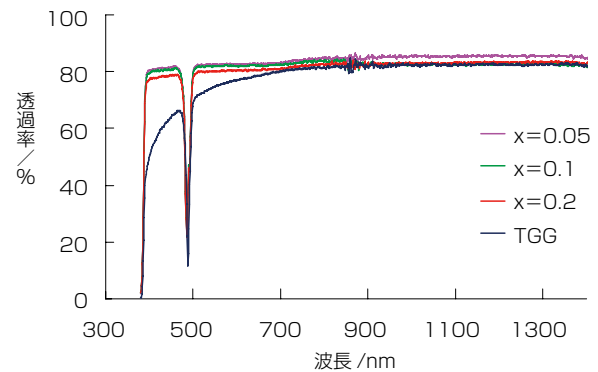
(a) AlN基板上に成長させたAlNバルク単結晶 (b) エッチング後の試料表面

図3 ホモエピタキシャル成長結晶とエッチング後の試料表面

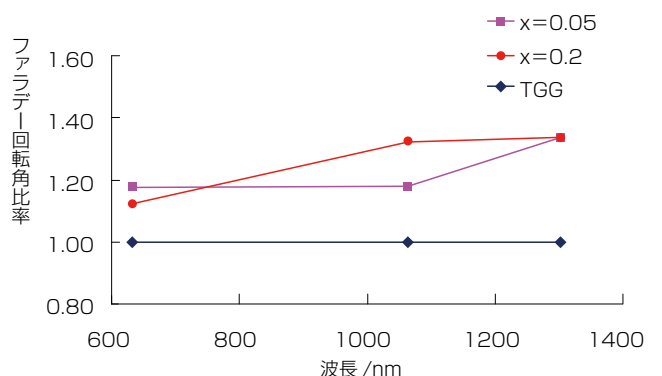
Fig. 3. An AlN bulk single crystal grown with homoepitaxial growth and the molten alkali etched surface of the AlN specimen.



図4 TSLAG単結晶 Fig. 4. TSLAG single crystal.



(a) 波長  $300 \sim 1300 \text{ nm}$  における透過率



(b) 波長とファラデー回転角の関係 (TGGを1とした場合の相対比較)

図5 TSLAG単結晶の特性 Fig. 5. Properties of TSLAG single crystal.

#### 4. む す び

今回紹介した 2 つの単結晶は、それぞれ半導体の分野、光学素子の分野で大きな特徴を持った材料です。他の分野においても特徴を持った単結晶の開発を進めており、幅広い分野でそれぞれキーを構成し、産業に欠かせない、社会の要望に応えられる単結晶材料の研究開発を行ってまいります。

#### 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.680E, E2.1.1, 2001
- 3) P. B. Perry, R.F. Ruz, Appl. Phys. Lett., vol.33, p. 319 1978
- 4) Y. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, J. Cryst. Growth, vol.43 p. 209 1978
- 5) I. Nagai, T. Kato, T. Miura, H. Kamata, K. Naoe, K. Sanada and H. Okumura, J. of Crystal Growth, accepted (2010)
- 6) T. Kato, I. Nagai, T. Miura, H. Kamata, K. Naoe, K. Sanada and H. Okumura, Phys. Status Solidi C 7. 7-8, 1775 (2010)
- 7) Khazanov et al: "Faraday isolators for high average power: State of the art," Proceedings of the Lasers and Electro-Optics, 2008 and 2008 Conference on Quantum Electronics and Laser Science CLEO/QELS, San Jose, CA, May 4-9, 2008
- 8) M. Y. A. Raja et al: "Room-temperature inverse Faraday effect in terbium gallium garnet," Appl. Phys. Lett., 67, 2123-2125, 1995
- 9) R. C. Linares: "Growth of garnet laser crystals," Solid State Commun., 2, 229-231, 1964
- 10) Rubinstein et al: "Magneto-Optical Properties of Rare Earth (III) Aluminum Garnets," J. Appl. Phys., 35, pp. 3069-3070, 1964
- 11) S. Ganschow et al: "On the Crystallization of Terbium Aluminium Garnet," Cryst. Res. Technol., 34, 615-619, 1999