

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-143778
(P2009-143778A)

(43) 公開日 平成21年7月2日(2009.7.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C30B 29/38 (2006.01)	C30B 29/38 C	4G077
H01L 33/00 (2006.01)	H01L 33/00 C	5F041

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2007-324397 (P2007-324397)
(22) 出願日 平成19年12月17日 (2007.12.17)

(71) 出願人 000183303
住友金属鉱山株式会社
東京都港区新橋5丁目11番3号
(71) 出願人 301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(74) 代理人 100095223
弁理士 上田 章三
(72) 発明者 正義彦
東京都青梅市末広町1丁目6番1号 住友
金属鉱山株式会社青梅研究所内
(72) 発明者 島村 清史
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
行政法人物質・材料研究機構内

最終頁に続く

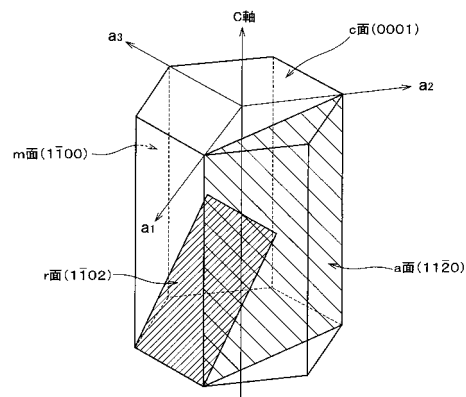
(54) 【発明の名称】 窒化アルミニウム結晶の成長方法と窒化アルミニウム基板および半導体デバイス

(57) 【要約】

【課題】短波長領域での発光素子として有用なAlGaIn系混晶半導体薄膜のエピタキシャル成長用基板材料に適した窒化アルミニウム結晶を得る方法を提供する。

【解決手段】昇華法による窒化アルミニウム(A1N)結晶の成長方法であって、c軸に垂直な方向から35度の角度範囲でA1N結晶が成長するような種結晶を用いることを特徴とし、上記A1N結晶の成長方向として、a軸方向、m軸方向およびr軸方向が挙げられる。成長したA1Nのバルク結晶から、その成長方向に垂直な方向に基板を切り出すことにより、c軸に対し垂直な方位を主面とする円形状のA1N基板を効率良く得ることが可能となる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

昇華法による窒化アルミニウム結晶の成長方法において、

c 軸に垂直な方向から 35 度の角度範囲で窒化アルミニウム結晶が成長するような種結晶を用いることを特徴とする窒化アルミニウム結晶の成長方法。

【請求項 2】

c 軸に垂直な方向から 35 度の角度範囲で成長する窒化アルミニウムの成長方向が a 軸方向であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化アルミニウム結晶の成長方法。

【請求項 3】

c 軸に垂直な方向から 35 度の角度範囲で成長する窒化アルミニウムの成長方向が m 軸方向であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化アルミニウム結晶の成長方法。

10

【請求項 4】

c 軸に垂直な方向から 35 度の角度範囲で成長する窒化アルミニウムの成長方向が r 軸方向であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化アルミニウム結晶の成長方法。

【請求項 5】

種結晶の材質が窒化アルミニウム (AlN) であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の窒化アルミニウム結晶の成長方法。

【請求項 6】

種結晶の材質が炭化珪素 (SiC) であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の窒化アルミニウム結晶の成長方法。

20

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法により得られた窒化アルミニウム結晶が基板形状に加工されたことを特徴とする窒化アルミニウム基板。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の窒化アルミニウム基板を含むことを特徴とする半導体デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、昇華法による窒化アルミニウム (AlN) 結晶の成長方法に係り、特に、短波長領域での発光素子として有用な AlGaN 系混晶半導体薄膜のエピタキシャル成長用基板材料に適した高品質な窒化アルミニウム結晶を得る方法に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

窒化アルミニウム (AlN)、窒化ガリウム (GaN)、窒化インジウム (InN) およびこれ等の混晶は III 族窒化物半導体と呼ばれ、バンドギャップは InN の 0.8 eV から AlN の 6.4 eV と広範囲にわたり、赤外から可視、深紫外領域の発光デバイス用材料としての応用が可能である。特に、GaN および GaInN 混晶が青色 (白色) 発光素子用材料として飛躍的な発展を遂げたことは周知の通りである。GaN 系材料の発展の基盤となったのは、サファイア単結晶を基板材料とするエピタキシャル成長技術、p 型ドーピングをはじめとするデバイス技術である。

40

【0003】

しかし、青色より波長が短い紫外、深紫外領域でより高効率な発光素子やレーザーダイオードを形成しようとする、現在主流であるサファイア単結晶基板を用いたのでは材料特性上、限界があり、ホモエピタキシャル成長、すなわち AlN や GaN といった同種材料を基板に用いる必要が出てくる。その理由として、半導体材料をデバイスとして用いる場合には、窒化物半導体に限らず薄膜構造を形成する必要があるが、薄膜の品質に大きな影響を与えるのがベースとなる基板材料の特性だからである。良質なデバイスを実現するには、良質な薄膜単結晶を成長させる必要がある、そのためには格子定数や熱膨張係数が同じである同種基板を用いるのが最良の方法である。

【0004】

50

また、作製するデバイスの種類により基板に要求される特性も異なってくる。発光デバイスの場合には光を効率的に外部に取り出すことができるように、基板材料自身がデバイス層で発光する光を吸収しない光透過特性を持つことが望ましい。また、高出力化によってデバイスの発熱が問題となる場合には、基板を通して効率的に放熱する必要があり、熱伝導率の高い基板材料が望ましい。実際に、青色レーザーダイオードの実用化のために、既にGaNの自立基板（気相成長法によってGaN厚膜の成長を行い、成長後に種基板と成長層を剥離することによって得られる基板）が開発、市販されるところまで来ている。

【0005】

更に、短波長領域となる深紫外領域での次世代デバイス開発のため、AlGaN混晶のエピタキシャル成長技術やデバイス技術の開発が盛んであるが、これ等の実用化のためには良質な基板、すなわち同種基板であるAlN単結晶基板の開発が不可欠と考えられている。

10

【0006】

ところで、AlN単結晶の成長方法には、昇華成長法、溶液成長法、塩化物気相成長法（HVPE法）、有機金属気相結晶成長法（MOVPE法）、分子ビームエピタキシャル法（MBE法）等があり、デバイス用基板の実用化に向けて様々な方法で検討が行なわれている。GaN基板の場合はバルク単結晶を得ることが困難なため、HVPE法等を用いた厚膜成長による自立基板技術に頼らざるを得ないのが現実であり、GaAsやサファイアといった異種基板の使用により、クラックや転位等の品質およびコストの点で限界を有する。これに対し、AlNは昇華成長法によって比較的速い成長速度が実現でき、バルク単結晶の育成が可能であるという大きな利点がある。昇華成長法はSiC単結晶の成長技術として実用化の段階にあり、AlN単結晶の成長についても、低転位密度を代表とする高品質化、コストの点で非常に有利な方法と考えられており、特許文献1や特許文献2に示されているように鋭意研究が進められている。

20

【0007】

一方、深紫外発光デバイスの実現に向けて、AlGaN混晶のエピタキシャル薄膜成長技術やAlGaNを用いた発光デバイス技術の開発も活発に進められている。その結果、AlGaN系材料ではAlNのバンド構造がGaNと異なり、伝導体-価電子帯上端の光学遷移選択則が光の電場ベクトルEとc軸が平行な場合に許容となるため、c軸方向への発光が本質的に弱くなることが分かっている（非特許文献1）。このことは、既に青色発光デバイスとして実用化されているInGaN系発光デバイスのように、c面を主面方位とした基板上にデバイスを形成しても、AlGaN系デバイスの場合はc面に垂直な方向に放射される光よりも平行に放射される光の方が強くなってしまいうため、光取り出し効率が極端に悪くなってしまうことを示している。

30

【0008】

加えて、AlNやGaNのようなウルツ鉱型結晶構造においてc面は最も安定な結晶面であるが、極性面と呼ばれるようにIII属原子面とV属原子面が表裏の関係になる異方性を持つ。従って、c面のGaN層上にInGaN層のような格子定数の異なる層を積層させるヘテロ構造デバイスでは、InGaN層に圧電分極が生じてピエゾ電界が発生し、このピエゾ電界によって注入した電子と正孔の再結合確率が低下するため、内部量子効率すなわち発光効率が低下する原因となることが分かっている。既にInGaN系青色、緑色発光デバイスでは、内部量子効率を更に向上させるため、ピエゾ電界の生じない非極性面（m面やa面）上にデバイスを形成する試みが盛んに行われている。上記ピエゾ電界の影響は、AlGaN系発光デバイスでもヘテロ構造が必要なことから同様に問題であり、またバンド構造に起因する発光の異方性と合わせると、AlGaN系発光デバイスにおいて結晶面方位は非常に重要な因子である。

40

【0009】

しかしながら、昇華法によるAlN結晶成長では、c軸方向に成長させてc面を主面に持った基板を得るのが一般的であるため、AlGaN系デバイス形成に適した非極性面（m面やa面）を主面とする基板を得るのに適した方位を持つAlNのバルク単結晶を効率

50

良く得ることが困難という問題がある。

【特許文献1】特表2006-511432号公報(第1頁)

【特許文献2】特開平10-53495号公報(第1頁)

【非特許文献1】Y. Taniyasu, M. Kasu and T. Makimoto : Proc.2006 Int. Workshop Nitride Semiconductors (IWN2006), Kyoto, 2006, WeOP2-3

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明はこのような問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、昇華法によってAlN単結晶を成長させるにあたり、成長されたAlNのバルク結晶から発光の異方性や発光効率といったデバイス特性にとって重要であるc面以外の、いわゆる非極性あるいは半極性面を主面方位とする窒化アルミニウム基板が効率良く得られる窒化アルミニウム結晶の成長方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

そこで、上記課題を解決するため、種結晶を適宜選択し、昇華法で成長されるAlN結晶の成長方位がc面以外の方位となるように制御して実験を行ったところ、成長したAlN結晶から、デバイス特性にとって有利となる非極性あるいは半極性面を主面方位とする窒化アルミニウム基板が効率良く得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0012】

すなわち、請求項1に係る発明は、
昇華法による窒化アルミニウム結晶の成長方法において、
c軸に垂直な方向から35度の角度範囲で窒化アルミニウム結晶が成長するような種結晶を用いることを特徴とする。

【0013】

また、請求項2に係る発明は、
請求項1に記載の発明に係る窒化アルミニウム結晶の成長方法において、
c軸に垂直な方向から35度の角度範囲で成長する窒化アルミニウムの成長方向がa軸方向であることを特徴とし、

30

請求項3に係る発明は、

請求項1に記載の発明に係る窒化アルミニウム結晶の成長方法において、
c軸に垂直な方向から35度の角度範囲で成長する窒化アルミニウムの成長方向がm軸方向であることを特徴とし、

請求項4に係る発明は、

請求項1に記載の発明に係る窒化アルミニウム結晶の成長方法において、
c軸に垂直な方向から35度の角度範囲で成長する窒化アルミニウムの成長方向がr軸方向であることを特徴とする。

【0014】

次に、請求項5に係る発明は、
請求項1～4のいずれかに記載の発明に係る窒化アルミニウム結晶の成長方法において

40

種結晶の材質が窒化アルミニウム(AlN)であることを特徴とし、

請求項6に係る発明は、

請求項1～4のいずれかに記載の発明に係る窒化アルミニウム結晶の成長方法において

種結晶の材質が炭化珪素(SiC)であることを特徴とする。

【0015】

また、請求項7に係る発明は、
窒化アルミニウム基板において、
請求項1～6のいずれかに記載の方法により得られた窒化アルミニウム結晶が基板形状

50

に加工されたことを特徴とし、

請求項 8 に係る発明は、

半導体デバイスにおいて、

請求項 7 に記載の窒化アルミニウム結晶基板を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明に係る窒化アルミニウム結晶の成長方法によれば、 c 軸に垂直な方向から 35 度の角度範囲である方位関係を持って成長するような種結晶を用いて窒化アルミニウム (AlN) のバルク結晶を成長させている。

【0017】

このため、成長した窒化アルミニウム (AlN) のバルク結晶から、その成長方向に垂直な方向に基板を切り出すことにより、 c 軸に対し垂直な方位を主面とする円形状の窒化アルミニウム基板を効率良く得ることが可能となる。

【0018】

これに対し、一般的な成長方位である c 軸を成長方位として成長させた AlN のバルク結晶から、 c 軸に垂直な方位関係を持つ窒化アルミニウム基板を切り出そうとした場合、成長した円柱状の AlN 結晶を縦方向に切断する必要があるため、得られる窒化アルミニウム基板の形状は矩形となり、また切り出す位置によって矩形の大きさも多様となり非常に効率が悪くなる。

【0019】

そして、本発明に係る成長方法により製造された AlN 結晶から AlN 基板を得ると共に、得られた AlN 基板を用いて半導体デバイスを製造することにより、優れた特性を有する半導体デバイスを効率よく、かつ、低コストで得ることができる効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0021】

本発明に係る昇華法とは、図 1 に示すように、加熱装置 2 によって成長用ルツボ 1 内に高温部 6 と低温部 7 を持つような温度分布を設け、かつ、高温部 6 側に配置された原料 5 を昇華させて低温部 7 側に配置された種結晶 3 上に析出させることにより、成長結晶 4 を製造する方法である。

【0022】

そして、本発明に係る AlN 結晶の成長方法は、成長結晶 4 の成長方位 8 を制御するにあたり、種結晶 3 として、上記成長結晶 4 が c 軸 (図 2 参照) に垂直な方向から 35 度の角度範囲で成長するような特性を持つ種結晶を用いることを特徴とする。ここで、成長方位 8 を c 軸に垂直な方向としたのは、 AlN あるいは $AlGaIn$ 系発光デバイスの発光特性を考えた場合、 c 軸に垂直な方向への発光が本質的に弱いこと、また c 面は極性面であるのでピエゾ効果による発光効率の低下が避けられないためであり、このような理由から c 軸に垂直な方向を主面方位とする AlN 基板を得ることが重要だからである。

【0023】

特に、 c 軸に垂直な方向である a 軸、 m 軸を主面方位とすることは、 c 軸に垂直な方向であること以外にも、低指数面であり、結晶欠陥の発生や成長表面の平坦性等の点で結晶成長にとって好適である。

【0024】

また、成長方位を c 軸に垂直な方向から 35 度の角度範囲としたのは、半極性面である r 面 (図 2 参照) を含むこと、更に、 a 軸方向 (図 2 に示す a 面に垂直な方向)、 m 軸方向 (図 2 に示す m 面に垂直な方向)、 r 軸方向 (図 2 に示す r 面に垂直な方向) 等の低指数面での成長においては、所定の軸から任意の方向に結晶を傾けて成長させることにより、結晶欠陥や表面平坦性等をより好適な状態にできる特性を有しているためであり、発光特性を考慮した総合的な評価により c 軸に垂直な方向から 35 度以内の角度で傾けること

10

20

30

40

50

も好ましい。

【0025】

次に、種結晶の材質については、AlNの結晶成長が可能であり、成長するAlN結晶の方位をc軸に垂直な方向から35度の角度範囲で成長させることができれば任意であり、各種の単結晶材料あるいは高融点金属でもよいが、成長する結晶の結晶欠陥やクラック等の特性を考慮すると、窒化アルミニウム(AlN)あるいは炭化珪素(SiC)とすることが好適である。

【0026】

このようにして成長されたAlN結晶は、成長方位がc軸に垂直な方向から35度の角度範囲となっており、成長した円柱状のAlN結晶から成長方向に垂直な方向に切り出すことによって、効率良く円形状の基板を得ることができ、かつ、所望の特性を持った表面に仕上げることによってデバイス特性にとって有効な主面方位を持つAlN基板が製造される。更に、このAlN基板を用いることにより、優れた特性を有する半導体デバイスが効率的かつ低コストで製造される。

10

【0027】

尚、図1を用いて本発明に係る昇華法について説明したが、本発明は、種結晶によって成長する結晶の方位を制御することを特徴としており、昇華法における加熱方法、原料、雰囲気ガスの種類や圧力、ルツボの材質や構造、温度、時間等の各種成長条件等においてその効果が制限されるものでないことは明らかである。

【0028】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の技術的内容が実施例によって何ら限定されるものではない。

20

【実施例1】

【0029】

この実施例は主面方位がa面であるAlN単結晶基板を種結晶として用いた例である。

【0030】

加熱方法として高周波誘導加熱を用い、真空排気および高純度窒素ガスの供給が可能な石英容器中に内径50mm、高さ80mmの空間を持つ厚さ10mmのグラファイトルツボをセットした。グラファイトルツボの上部低温側に、主面方位がa面であり、表面を化学研磨によって鏡面状に加工した厚さ1mm、直径25mmのAlN単結晶基板(種結晶)をセットした。

30

【0031】

原料にはAlN多結晶粉末を用い、グラファイトルツボ下部の高温側に配置した。雰囲気は高純度窒素101kPaとし、高周波誘導加熱によってグラファイトルツボ上部の種結晶が配置された部分を低温側として2200、グラファイトルツボ底部の原料が配置された部分を高温側として2250とし、80時間AlN結晶の成長を行った。そして、成長終了後に室温まで冷却を行ってAlN結晶を得た。

【0032】

得られたAlN結晶は、直径約30mm、厚さ約10mmの円柱状であり、結晶の外周部に一部多結晶化している部分があるが、それ以外の部分は単結晶であり、上記種結晶の方位であるa面を引き継いで成長していた。

40

【0033】

このようにして得られた円柱状のAlN結晶から、a面を主面方位とするAlN基板を切り出すため、成長方向と垂直な方向、すなわち円柱を輪切りにするようにダイヤモンド砥粒によるマルチワイヤソーを用いて切断を行った。

【0034】

その結果、ほぼ円形状で、直径約30mm、中心部の厚さが約0.75mmのAlN基板8枚を得た。

[比較例1]

種結晶として主面方位がc面(Al面)であるAlN単結晶基板を用いた以外は実施例

50

1 と同一の条件により A l N 結晶の成長を行った。

【 0 0 3 5 】

得られた A l N 結晶は直径約 3 0 m m、厚さ約 1 0 m m の円柱状であり、また実施例 1 と同程度に外周部に一部多結晶化している部分があるが、それ以外の部分は単結晶であり、種結晶の方位である c 面を引き継いで成長していた。

【 0 0 3 6 】

このようにして得られた円柱状の A l N 結晶から a 面を主面方位とする基板を切り出すため、成長方向と平行な方向、すなわち円柱を縦切りにするようにダイヤモンド砥粒によるマルチワイヤソーを用いて切断を行った。

【 0 0 3 7 】

その結果、厚さ約 0 . 7 5 m m、短辺が約 9 m m、長辺が約 3 0 m m ~ 1 0 m m のほぼ矩形の A l N 基板 2 3 枚を得たが、長辺が短い基板では有効面積が小さく、また不定形であることから、表面加工、エピタキシャル成長、デバイス作製等において非常に効率が悪かった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 3 8 】

本発明によれば、A l G a N 系半導体デバイス用基板として好適な特性を持つ A l N 基板を効率的かつ低コストで製造することが可能となる。そして、得られた A l N 基板は、深紫外領域での発光素子や高周波高出力電子素子等のデバイス製造に利用される産業上の利用可能性を有している。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 9 】

【 図 1 】 本発明に係る窒化アルミニウム結晶の成長方法を示す説明図。

【 図 2 】 c 軸配向した窒化アルミニウム結晶の結晶構造を示す結晶方位図。

【 符号の説明 】

【 0 0 4 0 】

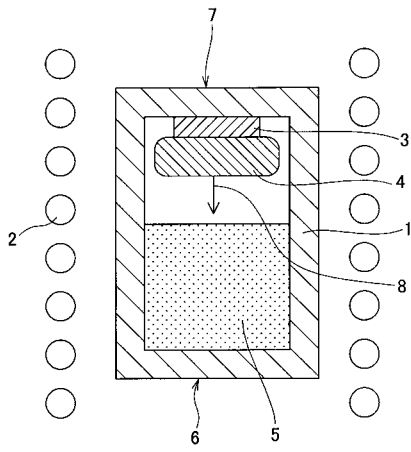
- 1 成長用ルツボ
- 2 加熱装置
- 3 種結晶
- 4 成長結晶
- 5 原料
- 6 高温部
- 7 低音部
- 8 成長方位

10

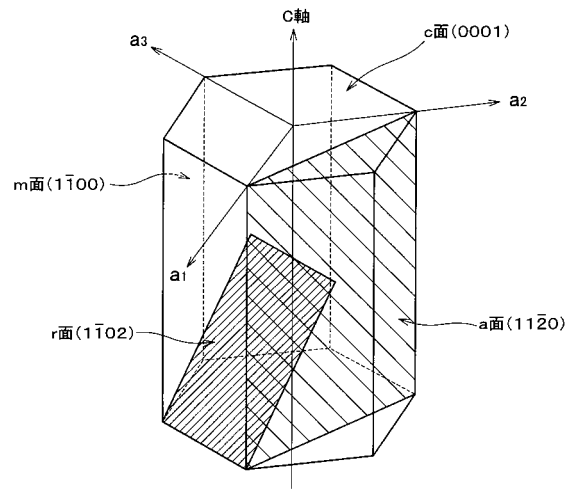
20

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 ガルシア ビジョラ エンカルナシオン アントニア

茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内

Fターム(参考) 4G077 AA02 AB02 BE13 DA02 DA18 ED05 ED06 HA02 HA12 SA01

SA04 SA12

5F041 AA31 CA34 CA40