

# 窒化アルミニウム単結晶基板の開発

佐藤一成\*・荒川 聡・谷崎圭祐  
 宮永倫正・櫻田 隆・山本喜之  
 中幡英章

Development of Aluminum Nitride Single Crystal Substrates — by Issei Satoh, Satoshi Arakawa, Keisuke Tanizaki, Michimasa Miyanaga, Takashi Sakurada, Yoshiyuki Yamamoto and Hideaki Nakahata — The sublimation growth of aluminum nitride (AlN) single crystals was investigated. The crystals were prepared in two methods: By slicing along the m-plane from c-plane-grown thick crystals, and by heteroepitaxial growth on m-plane silicon carbide (SiC) substrates. The defects of the crystals were observed by a high-resolution transmission electron microscope. Dislocation density in AlN/SiC (0001) decreased significantly at about 1.5  $\mu\text{m}$  above the interface, while stacking faults initiated from the interface toward the growth surface in AlN/SiC (1-100). With increasing crystal thickness, the dislocation density decreased up to  $5 \times 10^4 / \text{cm}^2$  at the thickness of 10 mm. In the AlN single crystal grown on SiC (0001), it is noteworthy that the dislocations were localized around the AlN/SiC interface and that far fewer dislocations occurred near the growth surface. High-crystallinity AlN thick single crystals could be grown on SiC (0001) substrates.

Keywords: AlN, single crystal, substrate, nonpolar, sublimation

## 1. 緒言

近年、電気自動車・医療機器・情報家電・通信機器に用いられる高周波・大出力半導体デバイス（パワーデバイス）においては、高耐電圧・高速・低消費電力・高温動作・耐放射線性等の特性に対する要求が厳しさを増している。この要求に対し、材料物性上の限界を迎えたシリコン（Si）に代わって、炭化シリコン（SiC）を基板としたデバイスが実用化されつつあるが、次々世代の高性能化に向けて、さらに絶縁破壊電界が大きく高周波動作可能な基板材料の開発が求められている（図1）。一方、医療分野における殺菌用途や半導体プロセスの洗浄用途等の紫外光源には水銀ランプが用いられているが、これを紫外発光ダイオード（LED）<sup>\*1</sup>で代替することにより、高出力・安定・小型・瞬時起動・水銀フリー等の長所を有する紫外光源の実現が期待できる。しかしながら、サファイア等の従来基板材料上に作製された紫外LEDでは、基板材料とLED発光層材料の結晶構造や格子定数の違いにより、LED発光層内部に結晶の乱れ（結晶欠陥）が生じ、非常に低い発光効率にとどまっている。

窒化アルミニウム（AlN）は、広いバンドギャップ（6.2 eV）や高い熱伝導性（3.2 W/cmK）、優れた電気絶縁性を有し、またエピタキシャル材料として用いられる GaN、AlGaIn 系材料との格子定数や熱膨張係数の差が小さいこと等から、上記の要求に応える最適な基板材料の一つとして期待されている。しかし、AlN は高融点材料であることから、Si などでも実績があり大口径且つ高品質な単結晶が得ら

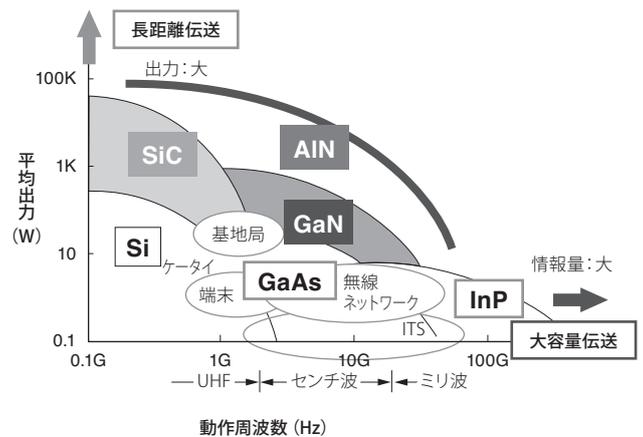


図1 各種半導体材料を用いたパワーデバイスの周波数および出力の適用範囲

れやすい融液法による単結晶成長が困難である。このため、昇華法<sup>(1)</sup>やハイドライド気相成長（HVPE）法<sup>(2)</sup>など気相法を中心とした単結晶成長の研究が数多く行われている。

昇華法は、原料を高温下で昇華し、低温部に結晶を再析出させる成長法であり、AlN 種結晶に頼らない AlN 単結晶の成長方法としては、①下地基板を用いない自発核生成による方法<sup>(3)</sup>と、②異種単結晶基板である SiC 基板などを下地基板に用いたヘテロエピ成長による方法<sup>(4),(5)</sup>が報告されている。当社では、c 面 SiC 基板上ヘテロ成長法により、

自立基板化が可能な厚みで良好な品質を有する結晶の成長を実現している<sup>(6)~(9)</sup>。

図2にAlNの結晶構造と面方位を示す。m面等の無極性面上においては、 piezo電界<sup>\*2</sup>の影響を抑制することができるため、電界効果トランジスタ (FET) 等の電子デバイスにおいて、ノーマリ・オフ動作が可能であり、省電力化が期待できる。また、紫外LED等の発光デバイスにおいても、この無極性面上にデバイス作製することで、高効率な特性が得られることが示唆されている<sup>(10)、(11)</sup>。これらはSiC基板上に作製されたものであり、同研究グループから、c面SiC基板上AlNエピ層の転位密度<sup>\*3</sup>は $3 \times 10^8 / \text{cm}^2$ であるのに対し、m面SiC基板上では $4 \times 10^9 / \text{cm}^2$ と一桁も悪い値であるにもかかわらず、m面SiC基板上において観測された発光強度はc面SiC基板上の約25倍という報告もなされている<sup>(12)</sup>。基板材料を無極性面AlN基板に置き換えることで、エピ層品質・デバイス特性の向上が期待されるが、無極性面AlNバルク単結晶に関する報告は数例にとどまっている<sup>(13)、(14)</sup>。例えば、c軸方向に成長させたAlN結晶から切り出したm面AlN基板において、サイズは $11 \times 13 \text{ mm}^2$ 、転位密度は $2.9 \times 10^5 / \text{cm}^2$ と報告されている<sup>(13)</sup>。

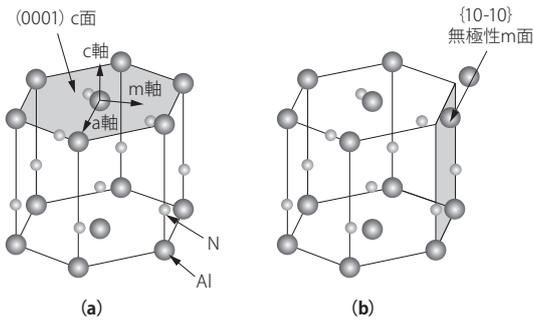


図2 AlNの結晶構造と面方位

無極性面AlN基板を得るための方法として、①異種材料の無極性面上にAlNをヘテロエピ成長させる方法と、②有極性AlNを長尺成長させた結晶から無極性面を切り出す方法が考えられる(図3)が、これまで、両者の手法の得失

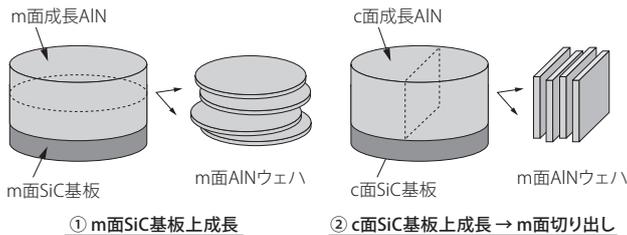


図3 無極性面AlN単結晶の作製方法

を比較検討した報告はない。そこで本稿では、この両者の手法による結晶成長・基板切り出しを実施し、転位挙動や表面研磨の比較検討することにより、エピレディ表面を有する高品質無極性AlN基板を実現したので報告する。

## 2. 結晶成長および評価方法

昇華法を用いてSiC基板上にAlN単結晶を成長した。図4に成長炉の模式図を示す。AlN原料を成長容器(ルツボ)内に入れ、高周波誘導加熱により成長容器を加熱し、原料部を $1900 \sim 2250 \text{ }^\circ\text{C}$ の高温に保ち、原料の昇華分解を行った。また、SiC基板を成長容器内の原料部よりも低温( $\Delta T = 100 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ )部に配置し、SiC基板上へAlNを再析出させた。成長雰囲気は $\text{N}_2$   $10 \sim 100 \text{ kPa}$ とし、成長時間を変化させることで、SiC基板上に様々な厚みのAlN単結晶を得た。

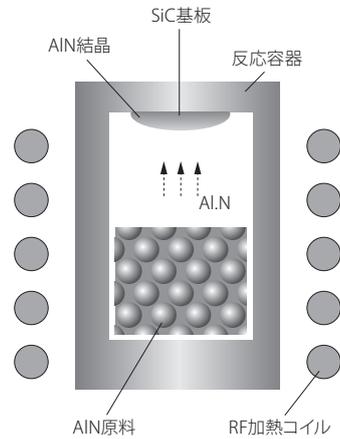


図4 昇華炉内部の模式図

得られたAlN単結晶の結晶性と転位挙動を評価するため、以下の方法で評価を行った。X線回折により結晶性評価を行なった。結晶表面を研磨後、原子間力顕微鏡 (AFM) により、表面粗さを評価した。また、転位密度を評価するためエッチピット密度 (EPD) 測定を実施した。すなわち、AlN結晶を $\text{KOH-NaOH}$ の混合融液中に浸し、1 h エッチングした。その試料を、ノマルスキー顕微鏡、および走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察し、単位面積あたりのカウントされたエッチピット数をEPDとした。さらに、詳細に転位挙動を評価するため、AlN結晶をディンプル加工後、イオン研磨を用いて薄膜化し、結晶断面を透過電子顕微鏡 (TEM) により観察した。

### 3. AlN結晶の表面モフォロジー

c面(4°オフ)、およびm面SiC基板にAlN結晶を昇華法によりそれぞれ成長させた。ノマルスキー顕微鏡により成長表面を観察したところ、c面上では六角形の一部とオフ角に対応したステップを反映したモフォロジーが観察された(図5)。また、m面上では、4回対称状のモフォロジーが観察され、X線回折により評価したところ、無極性面(10-10)のAlN単結晶が成長していることが確認された(図6)。ロッキングカーブ(XRC)の半値幅は、c面SiC上成長試料(0002)、m面SiC上成長試料(10-10)においてそれぞれ47 arcsec、1500 arcsecであり、c面SiC上成長試料と比較して、m面SiC上成長試料では結晶品質が悪くなっている。

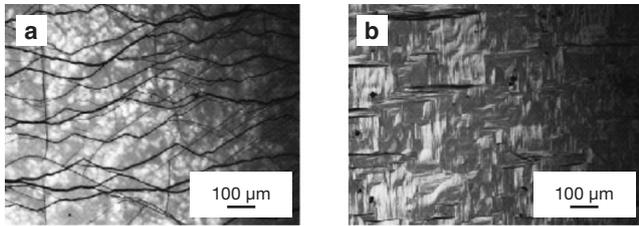


図5 AlN結晶表面のノマルスキー顕微鏡像  
(a) c面SiC上成長試料、および(b) m面SiC上成長試料

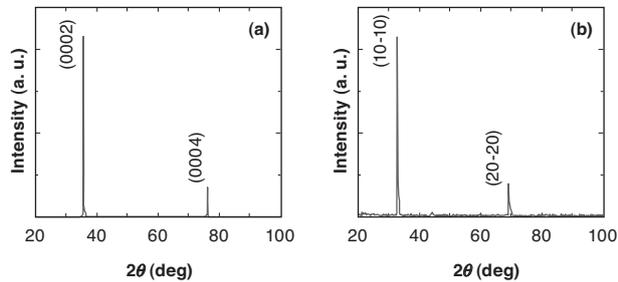


図6 AlN結晶のXRD 2θ-ωパターン  
(a) c面SiC上成長試料、(b) m面SiC上成長試料

### 4. c面、m面SiC上成長における欠陥分析

c面およびm面SiC基板にAlN結晶をそれぞれ成長させた際の転位挙動を断面および平面TEM観察により評価した(図7、8)。m面上成長では、AlN/SiC界面から転位または面欠陥が成長表面まで進展している。図8(b)に示したように、これらの欠陥の大部分は平面TEM像でも観測され、また、電子線を観測面に対し1°傾斜させた際に断面暗視野像の欠陥部分にフリッジが発生することから、積層欠陥であることが分かった(図7(c))。AlN結晶中の

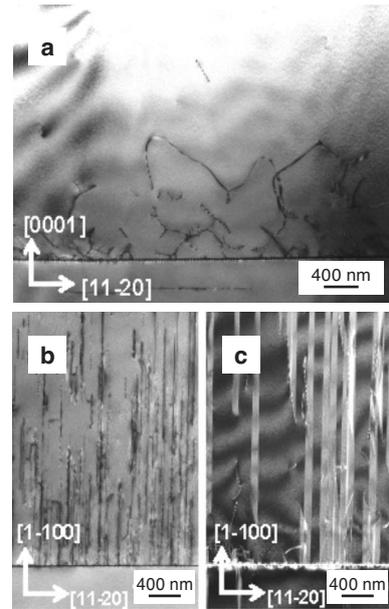


図7 AlN/SiC界面近傍の断面TEM観察像  
(a) c面SiC上成長試料(明視野像)  
(b) m面SiC上成長試料(明視野像)  
(c) (b)で電子線を観測面に対し1°傾斜させた際の暗視野像

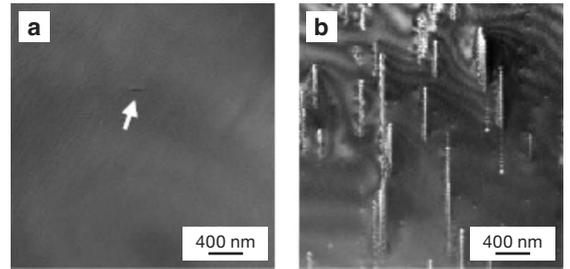


図8 AlN/SiC界面よりAlN側30μm厚付近の平面TEM観察明視野像  
(a) c面SiC上成長試料、(b) m面SiC上成長試料

積層欠陥は、SiC結晶の(11-20)面に存在する積層欠陥を引き継いでいる部分もあるが、大部分がAlN/SiC界面から発生しており、その低減には成長初期にバッファ層を挿入する等の工夫が必要と考えている。一方、c面上成長では、転位がAlN/SiC界面近傍に局在し界面より1.5 μm以上離れた領域では転位等欠陥が極めて少ない結晶が得られていることが分かった。昇華法AlN結晶成長は高温条件下で実施するため、界面近傍で発生した転位が結晶成長の進行に従い移動・消滅し易いためであると考えている。これらの結果は、前項で述べたXRCによる結晶品質評価結果とも整合しており、c面上長尺結晶より切り出すことで、高品質な無極性面基板を得ることができると考えられる。

## 5. 加工面上EPDおよび転位挙動評価

低欠陥のAlN単結晶を得るため、c面SiC上への長尺結晶成長の開発を進めた。まず、1.4 mm厚のAlN単結晶の成長表面を機械研磨 (mechanical polishing; MP) および化学機械研磨 (chemical mechanical polishing; CMP) し、溶融アルカリエッチングによる転位密度評価を実施した (図9)。MP表面では全面エッチングとなり転位密度評価不能であった。一方、CMP表面では明瞭なエッチピットが観察され、転位密度を見積もったところ、約 $1 \times 10^6 / \text{cm}^2$ であった。この値は、as grown表面に対するEPD測定や、平面TEM観察から見積もられる転位密度と同等であることを確認した。

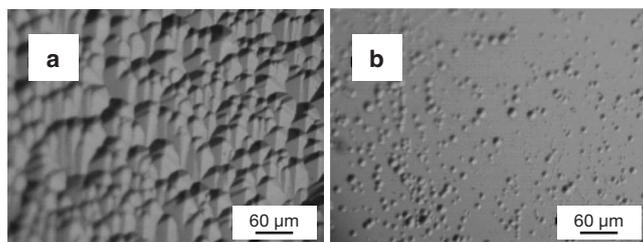


図9 溶融アルカリエッチング後の表面光学顕微鏡像  
(a) 機械研磨後、(b) 化学機械研磨後

次に、AlN単結晶を10 mm厚に達するまで成長させ、その後、成長結晶のスライス・研磨を実施した。転位密度の結晶厚み依存性についてプロットしたところ (図10)、転位密度は成長結晶の長尺化に伴って減少することが分かった<sup>(15)</sup>。10 mm厚における転位密度は $5 \times 10^4 / \text{cm}^2$ であった<sup>(16)</sup>、<sup>(17)</sup>。(図10中に他研究機関の報告値を併せて示す<sup>(18)</sup>、<sup>(19)</sup>。) $1.2 \times 10^4 / \text{cm}^2$ という報告もあるが、結晶厚みが不明<sup>(13)</sup>、<sup>(19)</sup>。)

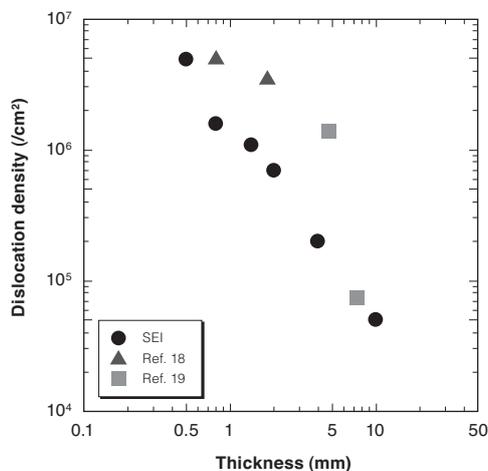


図10 転位密度の結晶厚み依存性

サファイア基板やSiC基板上に成長させたAlNエピ層の転位密度は $10^8 \sim 10^9 / \text{cm}^2$ 台と報告されていることと比較すると、今回得られた結晶は高い品質を有していると言える。

c面SiC上に成長させたAlN結晶から、c面やm面を主面とする基板を切り出して表面研磨処理を実施した。AFMにより評価した結果を図11に示す。表面粗さの指標である平均面粗さ (RMS) が0.2 nm以下であり、エピ成長用基板として適用可能なレベルであることを確認できた。

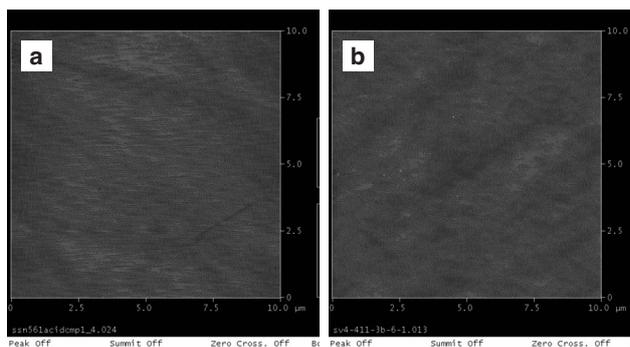


図11 研磨処理後表面のAFM像  
(a) c面AlN結晶 (RMS 0.20 nm)、(b) m面AlN結晶 (RMS 0.15 nm)

## 6. 結 言

以上により得られた結果を以下にまとめる。

- ① m面SiC上AlN成長では、AlN/SiC界面で発生した積層欠陥が成長表面に向かって進展しているのに対して、c面SiC上AlN成長では、転位が界面に局在し成長表面近傍では転位が極めて少ない領域が得られていることが分かった。発生している欠陥種の違いにより、これらの挙動の違いが生じているものと考えられる。
- ② c面上に10 mm厚成長させた結晶において $5 \times 10^4 / \text{cm}^2$ という低い転位密度が得られ、c面上長尺成長が結晶の高品質化に有効であることがわかった。
- ③ 成長させたAlN結晶から、m面を主面とする基板を切り出して表面を研磨し、RMSが0.2 nm以下というエピ成長用基板として適用可能なレベルであることを確認した。本稿で報告した高品質の無極性面AlN基板を用いて、エピ成長・デバイス作製技術開発を開始している。今後のAlN系半導体研究開発の発展が期待される。

本研究の一部は「NEDO ナノエレクトロニクス半導体新材料・新構造技術開発-窒化物系化合物半導体基板・エピタキシャル成長技術の開発プロジェクト」の委託を受けておこなわれた。

図6、7、9、10は、参考文献(17)より転載許可を受けている。

## 用語集

### ※1 発光ダイオード (LED)

順方向（陽極から陰極へ）に電流が流れる際に発光する半導体デバイス。用いる半導体材料によって、赤外から可視、紫外領域へと発光色が変わる。

### ※2 ピエゾ電界

結晶構造の歪みによって生じた圧電分極によって発生する電界。スイッチング・デバイスのノーマリ・オフ化を困難にし、またLED発光効率低下の要因となっている。

### ※3 転位密度

結晶の乱れの度合いを示すものであり、この値が小さいほど高品質である。結晶表面を溶融アルカリ等でエッチングすると、エッチピットが形成される。エッチピット密度 (EPD) から転位密度を測定できる。

## 参考文献

- (1) G. A. Slack and T. F. McNelly, J. Crystal Growth 34, 263 (1976).
- (2) Y. Melnik et al., Phys. Stat. Sol. 200 (1) 22 (2003).
- (3) B. M. Epelbaum, M. Bickermann and A. Winnacker, J. Crystal Growth 275, 479 (2005).
- (4) E. N. Mokhov et al., J. Crystal Growth 281, 93 (2005).
- (5) Y. Shi et al., MRS Internet, J. Nitride Semicond. Res. 6, 5 (2001).
- (6) M. Tanaka, S. Nakahata, K. Sogabe, H. Nakahata and M. Tobioka, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L1062 (1997).
- (7) 宮永他、SEIテクニカルレビュー、第168号、103 (2006).
- (8) M. Miyanaga, N. Mizuhara, S. Fujiwara, M. Shimazu, H. Nakahata and T. Kawase, J. Crystal Growth 300, 45 (2007).
- (9) N. Mizuhara, M. Miyanaga, S. Fujiwara, H. Nakahata and T. Kawase, Phys. Stat. Sol. (c) 4, 2244 (2007).
- (10) Y. Taniyasu, M. Kasu and T. Makimoto, Nature 441, 325 (2006).
- (11) Y. Taniyasu et al., Appl. Phys. Lett. 90, 261911 (2007).
- (12) 谷保他、第55回応用物理学関係連合講演会予稿集、29p-B-9 (2008).
- (13) R. T. Bondokov et al., J. Crystal Growth 310, 4020 (2008).
- (14) A. Sedhain et al., Appl. Phys. Lett. 95, 262104 (2009).
- (15) S. K. Mathis et al., J. Crystal Growth 231, 371 (2001).
- (16) 佐藤他、第56回応用物理学関係連合講演会予稿集、1a-ZJ-1 (2009).
- (17) I. Satoh, S. Arakawa, K. Tanizaki, M. Miyanaga and Y. Yamamoto, Phys. Stat. Sol. (c) DOI: 10.1002/pssc.200983590 (2010).
- (18) P. Lu et al., J. Crystal Growth 310, 2464 (2008).
- (19) T. Kato et al., Proceedings of ICNS-8, MP49 (2009).

## 執筆者

佐藤 一成\* : 半導体技術研究所 結晶技術研究部  
主査 博士 (工学)  
窒化物半導体基板の開発に従事



荒川 聡 : 半導体技術研究所 結晶技術研究部  
谷崎 圭祐 : 半導体技術研究所 結晶技術研究部 博士 (理学)  
宮永 倫正 : エレクトロニクス・材料研究所 主席  
櫻田 隆 : 半導体技術研究所 結晶技術研究部 主席  
山本 喜之 : 半導体技術研究所 結晶技術研究部 グループ長  
中幡 英章 : 半導体技術研究所 結晶技術研究部 部長 博士 (工学)

\*主執筆者