

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2009/119896 A1

(43) 国際公開日
2009年10月1日(01.10.2009)

PCT

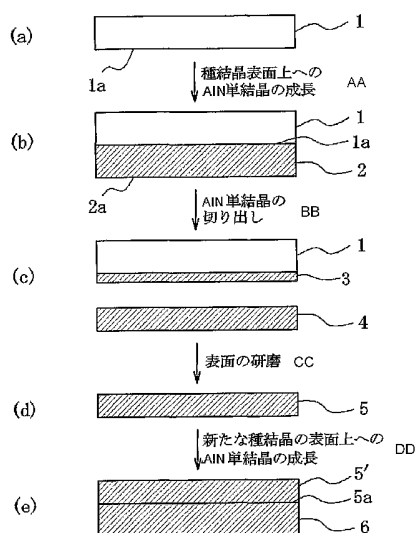
- (51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01) C30B 23/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/056841
- (22) 国際出願日: 2009年3月26日(26.03.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-088059 2008年3月28日(28.03.2008) JP
特願 2009-063127 2009年3月16日(16.03.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): JFEミネラル株式会社(JFE MINERAL COMPANY, LTD) [JP/JP]; 〒1050014 東京都港区芝三丁目8番2号芝公園ファーストビル Tokyo (JP). フリードリヒ・アレクサンダー・ユニヴェルズィテート エアランゲン・ニュルンベルグ(Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg) [DE/DE]; D91054 エアランゲン, シュロスプラツ 4 Erlangen (DE).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 永田俊郎(NAGATA, Shunro) [JP/JP]; 〒1050014 東京都港区芝三丁目8番2号芝公園ファーストビル JFE ミネラル株式会社内 Tokyo (JP). ウィナカー, アルブレヒト(WINNACKER, Albrecht) [DE/DE]; D91058 エアランゲン, マルテンスシュトラッセ 7, フリードリヒ・アレクサンダー・ユニヴェルズィテート エアランゲン・ニュルンベルグ内 Erlangen (DE). エペルバウム, ボリス(EPELBAUM, Boris M) [DE/DE]; D91058 エアランゲン, マルテンスシュトラッセ 7, フリードリヒ・アレクサンダー・ユニヴェルズィテート エアランゲン・ニュルンベルグ内 Erlangen (DE). ビッカーマン, マティアス(BICKERMAN, Matthias) [DE/DE]; D91058 エアランゲン, マルテンスシュトラッセ 7, フリードリヒ・アレクサンダー・ユニヴェルズィテート エアランゲン・ニュルンベルグ内 Erlangen (DE). フィリップ, オクタビアン(FILIP, Octavian) [DE/DE]; D91058 エアランゲン, マルテンスシュトラッセ 7, フリードリヒ・アレクサ

[続葉有]

(54) Title: ALN BULK SINGLE CRYSTAL, SEMICONDUCTOR DEVICE, AND PROCESS FOR PRODUCING ALN SINGLE CRYSTAL BULK

(54) 発明の名称: AlNバルク単結晶及び半導体デバイス並びにAlN単結晶バルクの製造方法

図1



(57) Abstract: Disclosed is an AlN single crystal bulk, which, even when a single crystal of a dissimilar material is used as a crystal, suffers from no significant defects and has high quality. Also disclosed are a process for producing the AlN single crystal bulk and a semiconductor device. The production process is characterized in that a plane inclined by 10 to 80 degrees to a C plane is selected as a surface (1a) of a hexagonal single crystal substrate which is a seed crystal (1) (Fig. 1 (a)) and an AlN single crystal (2) is grown as a growth plane (2a) on the surface (1a) by a sublimation method (Fig. 1(b)).

(57) 要約: 本発明の目的は、結晶として異種材料の単結晶を用いた場合であっても、欠陥が少なく、高品質のAlN単結晶バルク及びその製造方法、並びに半導体デバイスを提供することにある。種結晶1としての六方晶系単結晶基板の表面1aとして、C面に対して10~80°傾斜した面を選択し(図1(a))、この表面1a上に、昇華法によりAlN単結晶2を成長面2aとして成長させることを特徴とする(図1(b))。

AA... GROWTH OF ALN SINGLE CRYSTAL ON SURFACE OF SEED CRYSTAL
BB... TAKE-OFF OF ALN SINGLE CRYSTAL
CC... POLISHING OF SURFACE
DD... GROWTH OF ALN SINGLE CRYSTAL ON SURFACE OF NEW SEED CRYSTAL

WO 2009/119896 A1



ンダー—ユニヴェルズイテート エアランゲン—
ニュルンベルグ内 Erlangen (DE). ハイマン,
パウル(HEIMANN, Paul) [DE/DE]; D91058 エア
ランゲン, マルテンスシュトラッセ 7, フリー
ドリヒーアレクサンダー—ユニヴェルズイ
テート エアランゲン—ニュルンベルグ内 Er
langen (DE).

(74) 代理人: 落合憲一郎 (OCHIAI, Kenichiro); 〒
1030027 東京都中央区日本橋二丁目1番10号
柳屋ビル7階 J F E テクノリサーチ株式会社
特許出願部内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,

LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明細書

発明の名称

AlNバルク単結晶及び半導体デバイス並びにAlN単結晶バルクの製造方法

技術分野

本発明は、発光素子、電子素子又は半導体センサなどの半導体デバイス、並びにAlN単結晶の製造方法に関し、特に、昇華法による大径サイズのAlN単結晶バルクの製造方法に関する。

背景技術

近年、AlN結晶が、広いエネルギーバンドギャップ、高い熱伝導率及び高い電気抵抗を有していることから、種々の光デバイスや電子デバイスなどの半導体デバイス用の基板材料として注目されている。

従来のAlN単結晶の製造方法としては、例えば特許文献1に開示されているように、ルツボ内にAlN結晶材料を入れ、昇華したAlNを単結晶として成長させる昇華法が挙げられる。この昇華法は、単結晶の材料物質粉末と、該材料物質と加熱下に反応してAlNを分解気化させる酸化物の粉末とを混合し、得られた混合粉末を窒素雰囲気中、又は、水素や炭素を含む窒素雰囲気中において、前記材料物質の昇華温度又は熔融温度よりも低い温度で加熱することにより、混合粉末をAlNに分解気化せしめ、この分解気化成分を基板上に結晶成長させる方法である。

しかし、従来の昇華法によるAlN単結晶の製造方法では、目的とする単結晶の直径に近いサイズのAlN単結晶からなる種結晶を用意することが必要となるが、このようなAlN単結晶は高価であり、大径サイズ（直径10mm以上）のAlN単結晶バルクを入手することが現状では極めて困難であるという問題があった。

上記問題を解決する方法としては、AIN単結晶を異種材料からなる単結晶上に成長させる方法が挙げられる。例えば、非特許文献1及び2に開示されているような、SiC結晶を代替の種結晶として用い、昇華法によってSiC種結晶上にAIN単結晶を成長させる方法である。この方法によれば、種結晶としてのAIN単結晶バルクが必要なく、AIN単結晶を成長させることができる。

しかしながら、前記SiC種結晶上に単結晶を成長させる場合、大口径の種結晶の利用という前提から、現在、唯一商用化されているC面ウェハを種結晶として使用するのが一般的であるが、C軸方向に成長させたSiC単結晶には、不可避免的にC軸方向に伝搬した内部欠陥があり、この欠陥がSiC種結晶上に成長させたAIN単結晶中に伝播する問題がある。さらにSiC上にAINを成長させるヘテロエピタキシャル成長においては、格子定数や熱膨張係数等の結晶同士のマッチングの悪さから前記SiCとAINとの界面に新たな欠陥が発生する可能性があり、得られるAIN単結晶をデバイスに用いた場合、AIN単結晶中の欠陥によってデバイス性能を劣化させる恐れがあった。

近年、例えば非特許文献3に開示されているように、SiC単結晶の育成方法において、種結晶（SiC単結晶）のC面に対して90°以外の任意の傾きを持った面（以下、「r面」という。）を結晶成長面とする技術が報告されている。この技術によれば、C軸以外の方位でSiC単結晶を成長させることができるため、C軸に沿って伝播する欠陥が結晶の育成とともに結晶外へはじき出され、欠陥の少ないSiC単結晶を得ることが可能となる。

しかしながら、r面をもつSiC単結晶基板を用いてAIN単結晶を育成させる場合、SiCとAINとの組成や格子定数等の物性値の相違から、SiC基板のr面上にAIN単結晶を成長させても、必ずしも欠陥を低減することはできないという問題がある。

特許文献及び非特許文献

特許文献 1 特開平 10-53495 号公報

非特許文献 1 V. Noveski、「MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.」、Vol.9、
2、2004 年

非特許文献 2 S. Wang、「Mater. Res. Soc. Symp. Proc.」、Vol.892、FF30-06、
1、2006 年

非特許文献 3 Z.G. Herro, B.M. Epelbaum, M. Bickermann, C. Seitz, A.
Magerl,
A. Winnacker、「Growth of 6H-SiC crystals along the [01 $\bar{1}$ 5] direction」、
Journal of Crystal Growth 275、p496-503、2005 年

本発明の目的は、AlN 単結晶を成長させるための種結晶の適正化を図ることに
より、欠陥が少なく、高品質の AlN 単結晶バルク及びその製造方法、並びに半導
体デバイスを提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、r 面を結晶成長面とする技術を AlN 単結晶の育成に適用すべく
検討を重ねた結果、単純に、種結晶である SiC 単結晶の特定の r 面上に、AlN 単
結晶を成長させた場合には、種結晶に発生した欠陥の AlN 単結晶中への伝播を抑
制できる点については有効であるものの、前記 SiC 単結晶の r 面の選択によっ
ては、AlN とのマッチングの悪さから前記 SiC と AlN との界面に新たな欠陥が発
生するという問題については、依然として解決されていないことがわかった。

本発明者は、上記の課題を解決するため検討を重ねた結果、SiC 等の六方晶系
単結晶を種結晶として用い、該種結晶の C 面に対して 10~80° 傾斜した面上に、
AlN 単結晶を成長させ、C 面以外の方位で AlN 単結晶を成長させることで、種結

晶に発生した欠陥の AlN 単結晶中への伝播を有効に抑制できるとともに、SiC 単結晶と AlN 単結晶の格子定数の僅かな差異（C 軸：+1.1%，A 軸：-1.0%）も相殺できるため、種結晶と AlN 単結晶界面でのマッチングの悪さに起因した新たな欠陥の発生についても、有効に抑制できることを見出した。

上記目的を達成するため、本発明の要旨構成は以下の通りである。

（1）C 面に対し、 $10\sim 80^\circ$ の角度で傾斜した結晶面を表面とする六方晶系単結晶材料を種結晶とし、前記表面上に、昇華法により AlN 単結晶を成長させ AlN 単結晶バルクを得ることを特徴とする AlN 単結晶バルクの製造方法。

（2）前記六方晶系単結晶材料は、AlN、SiC、GaN 又は ZnO であることを特徴とする上記（1）記載の AlN 単結晶バルクの製造方法。

（3）前記六方晶系単結晶材料が、SiC 単結晶であり、該 SiC 単結晶の前記表面が、 $(0\ 1\ -\ 1\ 5)$ 面である上記（2）記載の AlN 単結晶バルクの製造方法。

（4）得られた AlN バルク単結晶の成長面が $(1\ 0\ -\ 1\ 2)$ 面である上記（1）～（3）のいずれか 1 項記載の AlN 単結晶バルクの製造方法。

（5）前記得られた AlN 単結晶バルクを新たな種結晶とし、該種結晶の表面上に、昇華法により AlN 単結晶を成長させて、さらに AlN 単結晶バルクを得る上記（1）～（4）のいずれか 1 項記載の AlN 単結晶バルクの製造方法。

（6）上記（1）～（5）のいずれか 1 項記載の方法により製造され、直径 20mm 以上、厚さ 2mm 以上、欠陥密度 $1.0\times 10^6/\text{cm}^2$ 以下である AlN 単結晶バルク。

（7）上記（6）に記載の AlN 単結晶バルクを用いる半導体デバイス。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明に従う AlN 単結晶バルクの製造方法を示したフロー図である。

図 2 は種結晶として用いられる六方晶系単結晶の晶癖面を説明するための斜視図である。

図 3 は本発明の AlN 単結晶バルクの製造に用いる単結晶育成炉の断面図である。

符号の説明

1、12 種結晶（六方晶系単結晶材料）、2 AlN 単結晶、3 残存する AlN 単結晶部分、4 切り離された AlN 単結晶部分、5 AlN 単結晶バルク、5' 第 2 の種結晶、6 第 2 の AlN 単結晶、11 単結晶育成炉、13 ホルダ、14 上段加熱手段、15 原料物質、16 ルツボ、17 下段加熱手段、21 種結晶の晶癖面

発明を実施するための最良の形態

この発明に従う AlN 単結晶バルクの製造方法について図面を参照しながら説明する。図 1 は、この発明の製造方法によって AlN 単結晶バルクを製造する工程を模式的に示したフローチャートである。

この発明の製造方法は、六方晶系単結晶材料を種結晶 1 として用い、六方晶系単結晶材料の C 面に対し、 $10\sim 80^\circ$ の角度で傾斜した結晶面を表面 1 a として選択し（図 1(a)）、種結晶 1 の表面 1 a 上に、昇華法により AlN 単結晶 2 を成長させることを特徴とし（図 1(b)）、その後、前記 AlN 単結晶 2 から切り出すことにより、欠陥が少なく高品質の AlN 単結晶バルク 4 を得る（図 1(c)）、という方法である。

本発明による製造方法では、種結晶 1（図 1(a)）の、C 面に対して $10\sim 80^\circ$ 傾斜した面を、表面 1 a とする必要がある。

図 2 は、種結晶 1 の晶癖面を説明するために示した図であるが、例えば前記種結晶 1 として六方晶系の SiC 単結晶を用いて、AlN 単結晶 2 を成長させる場合、C 面に対して $10\sim 80^\circ$ （図 2 では角度 α ）傾斜した面 X を表面 1 a とすることで、種結晶 1 (SiC) 中で発生した欠陥は、AlN 単結晶中へ伝播した場合であっても、

AlN 単結晶が成長するにつれて消失し、最終的には、欠陥の伝播が抑制された欠陥の少ない AlN 単結晶バルクを得ることが可能となる。さらに、前記面 X を表面 1 a とすれば、種結晶 1 (SiC) と前記 AlN 単結晶との界面 1 a でのマッチングがよく、新たな欠陥の発生についても低減することができる。結晶成長面を (001) 面とし、AlN 単結晶を C 軸方向に成長させる従来の結晶育成技術では、前記種結晶 1 中で発生した欠陥が C 軸方向へ伝播するため、AlN 単結晶成長方向と欠陥の伝播方向が共に C 軸方向となり、成長した AlN 単結晶中の欠陥を抑制できない。また、前記種結晶 1 の r 面上に、AlN 単結晶を成長させた場合であっても、前記種結晶 1 の表面上に、AlN をヘテロエピタキシャル成長させるため、界面 1 a でのマッチングが悪く、新たな欠陥が発生する恐れがある。

前記角度 α を、C 面に対して $10\sim 80^\circ$ の範囲としたのは、種結晶の表面 1 a とすべき結晶面の C 面に対する傾斜角度が、 10° より小さいと欠陥が伝播しやすい C 面成長となる可能性が高くなり、 80° より大きいと成長速度が極端に遅い a 面または m 面成長となる可能性が高くなり好ましくないからである。

ここで、前記種結晶 1 の、C 面に対して $10\sim 80^\circ$ 傾斜した面 X とは、傾斜角度の条件を満たす面であればよく、特に限定はしないが、例えば SiC 単結晶を種結晶として用いた場合、(01-1n) 面 (n は 1~15)、(1-10n) 面 (n は 1~15) 又は (11-2n) 面 (n は 1~15) 等が挙げられる。ちなみに (01-1n) 面を使用した場合、n が第 1、2、3、4、5、... 15 と変化するに伴い、C 面に対する傾斜は、概ねそれぞれが 80° 、 70° 、 62° 、 54° 、 48° 、... 20° と変化する。

さらに、前記種結晶 1 としては、六方晶系の単結晶であれば特に限定はしないが、AlN、SiC、GaN 又は ZnO の単結晶を用いることが好ましい。上記以外の単結晶を種結晶として用いた場合、AlN 単結晶とのマッチングが悪く、種結晶と AlN 単結晶との界面に新たな欠陥が発生する恐れがあるからである。

また、種結晶 1 として SiC 単結晶を用いる場合、その (0 1 - 1 5) 面を表面 1 a として、AlN 単結晶 2 を成長させることがより好適である。(0 1 - 1 5) 面は、欠陥が伝搬しやすい C 面に対して平行でも垂直でもなく、かつ SiC 単結晶の自立結晶上にも現れる安定面となるからである。(0 1 - 1 5) 面以外の結晶面上に AlN 単結晶 2 を成長させた場合には、欠陥の発生を十分に抑制できず、さらに、マッチングの悪化により新たな欠陥が発生する恐れがある。なお、前記 SiC 単結晶の (0 1 - 1 5) 面は、C 面に対しておよそ 48° 傾斜している。

前記種結晶 1 として前記 SiC 単結晶の (0 1 - 1 5) 面上に、AlN 単結晶 2 を成長させた場合 (図 1 (b))、得られた AlN 単結晶バルクの成長面は、前記 SiC 単結晶の結晶成長面 2 と結晶学上 C 面との傾きが 10° 以内と近い、(1 0 - 1 2) 面となる。この (1 0 - 1 2) 面は、AlN 単結晶において自然に発生する結晶成長面であり、この面を結晶成長面とすれば、平坦で欠陥の少ない成長面を持つ AlN 単結晶を容易に得ることが可能となり、欠陥の少ない高品質の AlN 単結晶バルクを得ることができる。なお、前記 SiC 単結晶の (0 1 - 1 5) 面と前記 AlN 単結晶の (1 0 - 1 2) 面は、それぞれ C 面に対しておよそ 48° と 43° 傾斜している。

本発明による AlN 単結晶バルクの製造方法では、前記 AlN 単結晶 2 の成長工程 (図 1 (b)) は、昇華法により行なわれる。昇華法に用いられる育成炉については、一般的に用いられる単結晶育成炉であれば特に限定はされない。

また、前記 AlN 単結晶 2 から AlN 単結晶バルクを構成する部分 4 を切り出す工程 (図 1 (c)) では、有効に大口径の AlN 単結晶バルク 5 を得るという観点から、AlN 単結晶 2 の成長面 2 a と平行して切り出すのが好ましいが、その他の結晶面で切り出しを行っても構わない。その後、切り出された AlN 単結晶部分 4 の表面に研磨等を施すことで、本発明の AlN 単結晶バルク 5 が得られる。

さらに、本発明による AlN 単結晶バルクの製造方法では、図 1 (e) に示すよう

に、上述の工程（図1(a)~(d)）により製造された前記AlN単結晶バルク5を、新たに種結晶5'（第2の種結晶）として用い、該種結晶5'の表面上に、昇華法によりAlN単結晶6（第2のAlN単結晶）を成長させてAlN単結晶バルクを得ることが好ましい。AlN単結晶バルク5を新たな種結晶5'として用いることで、AlN単結晶6中へのSi及びCの混入を防止することができ、さらに、種結晶5'とその上に成長する結晶6が、共にAlN単結晶であるホモエピタキシャル成長となるため、種結晶5'との育成結晶界面5aにおいて、マッチング不具合に起因した新たな欠陥の発生を有効に抑制できるからである。

本発明の製造方法により得られるAlN単結晶バルク5のサイズは、前記単結晶育成炉の大きさや、AlN単結晶の用途などによって自由に変わることができるが、直径20mm以上、厚さ2mm以上である大型サイズの単結晶が、界面から生じた欠陥の大部分が消失し、結晶方位の乱れも小さくなるので好ましい。この時のAlN単結晶バルクの欠陥密度は、 $1.0 \times 10^6 / \text{cm}^2$ 以下と少ない。直径が20mm未満では、その面積が実用上十分とはいえず、厚さが2mm未満では、AlN単結晶バルク中の欠陥を十分に抑制できない。また、直径と厚さの上限は特にないが、結晶育成時に使用するホルダ13の大きさ等製造設備上の制約によって決まるものである。

本発明によるAlN結晶バルクを用いて、高品質の半導体デバイスを得ることができる。本発明によるAlN結晶バルクを含む半導体デバイスとしては、発光ダイオード、レーザーダイオードなどの発光素子、パワートランジスタ、高周波トランジスタなどが挙げられる。

実施例

（実施例1）

実施例1は、図3に示すような単結晶育成炉を用い、ルツボ16底部に、市販のAlN粉末（平均粒径： $1.2 \mu\text{m}$ ）を、予め窒素雰囲気中で約1500~2000℃で加

熱処理し、凝集させて得られた AlN 凝集体を原料物質 1 5 として投入し、ホルダ 1 3 に直径 25mm、厚さ 1.0mm の SiC 単結晶を種結晶基板 1 2 として、表面（晶癖面 2 1）が（0 1 - 1 5）面となるように設置し、タングステン板（図示せず）でフタをした。その後、単結晶育成炉 1 1 内の雰囲気ガスを、排気ポンプを使用して、 $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以下となるまで排気した後、原料物質 1 5 内の吸着酸素の蒸発を容易にするために、ルツボ 1 6 を約 400°C まで加熱した。その後、 $1 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 以下まで排気した後、窒素ガスを導入し、単結晶育成炉 1 1 内が所定圧力（ここでは $5.0 \times 10^4 \text{Pa}$ ）に到達したところで、再加熱し、前記 SiC 基板 1 2 の温度が $1800 \sim 2000^\circ\text{C}$ 、原料側の温度が $2000 \sim 2300^\circ\text{C}$ になるまで昇温した。この後、前記基板 1 2 の晶癖面 2 1 で AlN 単結晶の成長が始まり、この結晶育成工程（図 1 (b)）を、結晶厚みが所望の厚み（本実施例では 10mm）に成長するまで 4 日かけて実施した。そして、前記 SiC 基板 1 2 上に成長させた AlN 単結晶 2 を、内周刃切断機を用いて、前記 SiC 基板 1 2 と AlN 単結晶 2 との界面から AlN 単結晶側に $100 \mu\text{m}$ の位置で切断して、AlN 単結晶部分 4 を前記 SiC 基板 1 2 から切り離した（図 1 (c)）。切り離した AlN 単結晶部分 4 の切断表面をポリッシング研磨することにより、サンプルとなる AlN 単結晶バルク 5 を得た（図 1 (d)）。

（実施例 2）

実施例 2 は、実施例 1 で得られた AlN 単結晶バルクを新たな種結晶 5 として用い、晶癖面 2 1 が（0 1 - 1 2）面となるように前記ホルダ 1 3 に設置して AlN 単結晶 6 を成長させる工程（図 1 (e)）を行ったこと以外は、実施例 1 と同様の方法により実施し、AlN 単結晶バルクを得た。

比較例

（比較例 1）

比較例 1 は、市販されている SiC 単結晶を切り出し、晶癖面 2 1 を（0 0 0 1）

面とする SiC 単結晶を種結晶基板 1 2 としてホルダー 1 3 に設置し、この晶癖面 2 1 上に AlN 単結晶を成長させたこと以外は、実施例 1 と同様の方法により AlN 単結晶バルクを得た。

本実施例及び比較例で行った試験の評価方法を以下に示す。

(評価方法)

(1) AlN 単結晶中の不純物の有無

不純物の有無は、GDMS (グロー放電質量分析法) により実施例 1 及び比較例 1 の AlN 単結晶に含有する Si 及び C の濃度を測定し、以下の基準に従って評価した。

○ : Si 及び C のいずれも 100ppm 以下の場合

△ : Si 及び C のいずれも 100ppm 超え、500ppm 以下の範囲である場合か、又は、Si 及び C のうちのいずれか一方が、100ppm 以下であるが、他方が 100ppm 超え、500ppm 以下の範囲である場合

× : Si 及び C のいずれも 500ppm 超えの場合、又は、Si 及び C のいずれか一方が 500ppm 以下であるが、他方が 500ppm 超えの場合

(2) 欠陥密度

欠陥密度は、ポリッシング後のウエハを水酸化カリウムと水酸化ナトリウムの共融体を使用して 30 分のエッチング処理を行なった後、電子顕微鏡を使用して、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の範囲における欠陥数を、任意の 5ヶ所でそれぞれカウントし、その平均値から以下の基準に従って評価した。

○ : $1.0 \times 10^6 / \text{cm}^2$ 以下

△ : $1.0 \times 10^6 / \text{cm}^2$ 超え $1.0 \times 10^7 / \text{cm}^2$ 以下

× : $1.0 \times 10^7 / \text{cm}^2$ 超え

上記各試験の評価結果を表1に示す。

表1

表1

	不純物濃度	欠陥密度
実施例1	△	○
実施例2	○	○
比較例1	△	×

表1の実施例1及び2に示すとおり、適正化が図られた結晶面上でAIN単結晶を育成することで、欠陥密度が比較例1のAIN単結晶に比べて2ケタ以上改善される。また、実施例2に示すとおり、育成させたAIN単結晶を新たな種結晶として使用することにより、不純物濃度及び欠陥密度がともに改善されたAIN単結晶が育成できる。さらに、六方晶系単結晶材料の晶癖面が、(01-13)面、(1-105)面又は(11-25)面等の場合についても同様の方法でAIN単結晶を製造し、製造された単結晶の欠陥密度は、比較例1に比べて改善されていることを確認した。加えて、上記以外の結晶面、例えば、(0001)面上でAIN単結晶を育成した場合には、得られたAIN単結晶の欠陥密度の低減が図られていないことが確認できた。

産業上の利用可能性

本発明によれば、種結晶として異種材料の単結晶を用いた場合であっても、欠陥が少なく、高品質のAIN単結晶バルク及びその製造方法、並びに半導体デバイスの提供が可能となった。

請求の範囲

1. C面に対し、 $10\sim 80^\circ$ の角度で傾斜した結晶面を表面とする六方晶系単結晶材料を種結晶とし、前記表面上に、昇華法によりAlN単結晶を成長させAlN単結晶バルクを得ることを特徴とするAlN単結晶バルクの製造方法。
2. 前記六方晶系単結晶材料は、AlN、SiC、GaN又はZnOであることを特徴とする請求項1記載のAlN単結晶バルクの製造方法。
3. 前記六方晶系単結晶は、SiC基板であり、該SiC基板の前記表面が、(01-15)面である請求項2記載のAlN単結晶バルクの製造方法。
4. 得られたAlN単結晶バルクの成長面が(10-12)面である請求項1～3のいずれか1項記載のAlN単結晶バルクの製造方法。
5. 前記得られたAlN単結晶バルクを新たな種結晶とし、該種結晶の表面上に、昇華法によりAlN単結晶を成長させて、さらにAlN単結晶バルクを得る請求項1～4のいずれか1項記載のAlN単結晶バルクの製造方法。
6. 請求項1～5のいずれか1項記載の方法により製造され、直径20mm以上、厚さ2mm以上、欠陥密度 $1.0\times 10^6/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とするAlN単結晶バルク。
7. 請求項6に記載のAlN単結晶バルクを用いる半導体デバイス。

図1

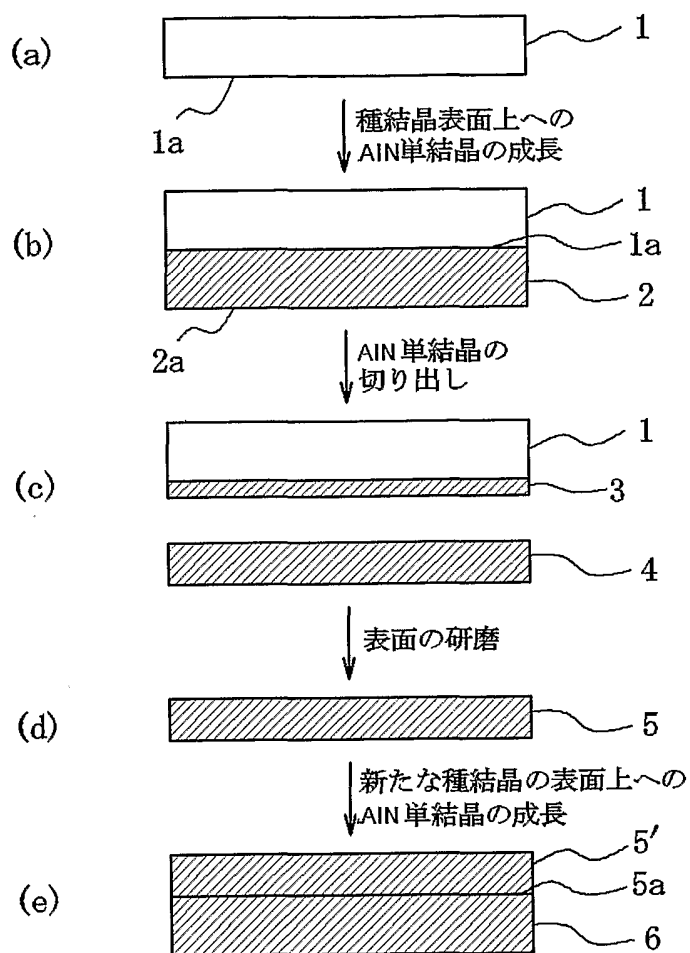


図2

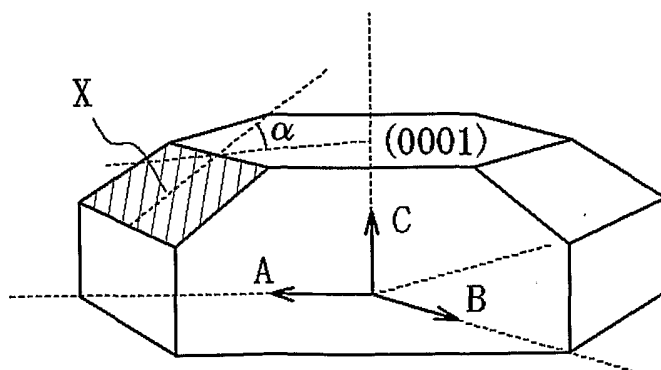
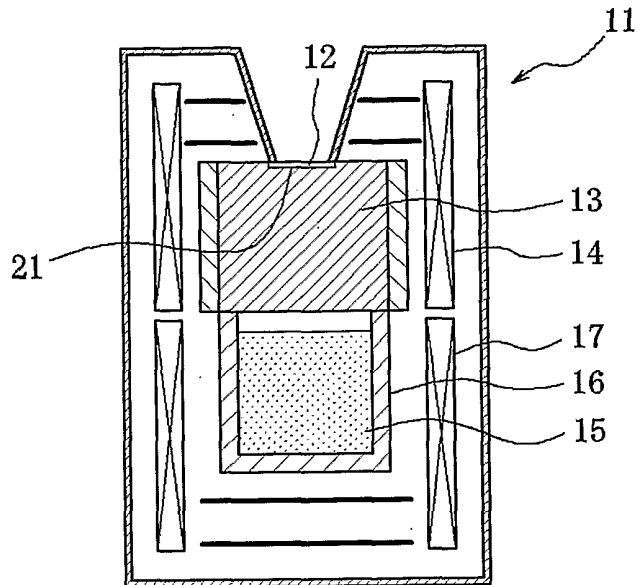


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/056841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C30B29/38(2006.01) i, C30B23/06(2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C30B29/38, C30B23/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI, JSTPlus (JDreamII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-277074 A (NGK Insulators, Ltd.), 25 October, 2007 (25.10.07), Claims; Par. Nos. [0007], [0009]; Fig. 1 & EP 1806440 A2 & US 2007/0169689 A1	1,2 5-7
X Y	Noritaka TSUCHIYA et al., "Shokaho ni yoru Samazama na SiC Kibanjo eno AIN Kessho Seicho", IEICE Technical Report, 07 October, 2005 (07.10. 05), Vol.105, No.326, pages 29 to 34	1,2 5-7
Y	JP 2007-214547 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 23 August, 2007 (23.08.07), Claims; Par. No. [0032] & EP 1972702 A1 & WO 2007/080881 A1	5-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 April, 2009 (24.04.09)		Date of mailing of the international search report 12 May, 2009 (12.05.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/056841

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2008-308401 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 25 December, 2008 (25.12.08), Claims; Par. Nos. [0025], [0030] & WO 2008/143166 A1	1, 2
A	JP 2004-284869 A (Waseda University), 14 October, 2004 (14.10.04), Full text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C30B29/38(2006.01)i, C30B23/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C30B29/38, C30B23/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 WPI, JSTPlus(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-277074 A (日本碍子株式会社) 2007. 10. 25, 特許請求の範囲, 段落【0007】, 【0009】, 図 1 & EP 1806440 A2 & US 2007/0169689 A1	1, 2 5-7
X Y	土屋 法隆 他, 昇華法によるさまざまなSiC基板上へのAlN結晶成長, 電子情報通信学会技術研究報告, 2005. 10. 07, Vol. 105, No. 326, p. 29-34	1, 2 5-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 24. 04. 2009	国際調査報告の発送日 12. 05. 2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 田中 則充 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-214547 A (住友電気工業株式会社) 2007.08.23, 特許請求の範囲, 段落【0032】 & EP 1972702 A1 & WO 2007/080881 A1	5 - 7
P, X	JP 2008-308401 A (三菱化学株式会社) 2008.12.25, 特許請求の範囲, 段落【0025】, 【0030】 & WO 2008/143166 A1	1, 2
A	JP 2004-284869 A (学校法人早稲田大学) 2004.10.14, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7