



(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

(43) 国際公開日
2016 年 2 月 4 日 (04.02.2016)



W 国 P O I P C T



(10) 国際公開番号
WO 2016/017480 A 1

- (51) 国際特許分類 :
C30B 29/38 (2006.01) H01L 29/47 (2006.01)
H01L 21/329 (2006.01) H01L 29/872 (2006.01)
H01L 29/207 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 15/070723
- (22) 国際出願日 : 2015 年 7 月 21 日 (21.07.2015)
- (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 2014-158035 2014 年 8 月 1 日 (01.08.2014) JP
- (71) 出願人 : 株式会社 上クヤマ (OKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者 : 木下 亨 (KINOSHITA, Toru); 〒7458648 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 水島 徹 (NAGASHIMA, Toru); 〒7458648 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人 : 前田・鈴木国際特許業務法人 (MAEDA & SUZUKI); 〒1010003 東京都千代田区一ツ橋 2 丁目 5 番 5 号 岩波書店一ツ橋ビル 8 階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類 :
- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: N-TYPE ALUMINUM NITRIDE MONOCRYSTALLINE SUBSTRATE

(54) 発明の名称 : n 型窒化アルミニウム単結晶基板

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a silicon-doped n-type aluminum nitride monocrystalline substrate having high performance. Provided is a silicon-doped n-type aluminum nitride monocrystalline substrate, wherein: in a photoluminescence measurement at 23°C, the ratio (11/12) between the emission spectrum intensity (I1) having a peak within 370 to 390 nm and the emission peak intensity (I2) of the band edge of aluminum nitride is 0.5 or less; the thickness is from 25 to 500 μm; and the ratio (electron concentration/ silicon concentration) between the electron concentration and the silicon concentration at 23°C is from 0.0005 to 0.001.

(57) 要約 : シリコンをドーピングした、高性能な n 型窒化アルミニウム単結晶基板を提供することを目的とする。シリコンがドーピングされた n 型窒化アルミニウム単結晶基板であって、23°Cにおけるフォトルミネセンス測定において、370〜390 nm にピークを有する発光スペクトル強度 (I1) と窒化アルミニウムのバンド端の発光ピーク強度 (I2) の比 (I1/I2) が 0.5 以下であり、厚みが 25〜500 μm であり、23°C における電子濃度とシリコン濃度の比 (電子濃度/シリコン濃度) が 0.0005〜0.001 である n 型窒化アルミニウム単結晶基板を提供する。



2016/01 80 A1

明 細 書

発 明 の 名 称 : n 型窒化アルミニウム単結晶基板

技 術 分 野

[0001] 本発明は、シリコンがドーピングされた、自立性のある n 型単結晶窒化アルミニウム基板 (n 型窒化アルミニウム単結晶基板) に関する。

背景技術

[0002] 現在、パワーデバイス材料として主にシリコンが用いられているが、さらに高性能なパワーデバイスを実現しうる材料として、窒化ガリウムや炭化珪素などのワイドバンドギャップ半導体が注目されている。窒化アルミニウムは、これらの材料に比べて、さらに広いバンドギャップエネルギー (6.2 eV) を持っていることに加え、絶縁破壊耐圧 (12 MV/cm)、熱伝導率 ($3.0 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$) も優れているため、上述の材料を用いた場合よりさらに高い耐電圧特性を有するパワーデバイスを実現することが可能である。

[0003] 高い素子性能 (大容量・高耐電圧) を実現する為の素子構造として、窒化ガリウムおよび炭化珪素を用いたデバイスでは、導電性基板を支持基板として用いた、縦型、つまり素子の表面から裏面の間に電流が流れる、もしくは電圧が印加される半導体素子構造が提案されている (特許文献 1～3 参照)。縦型構造を採用することにより、横型、つまりデバイスを駆動させる為の電流の流れ方向が横方向のデバイスにおいて課題であった、耐電圧特性を向上することが可能になる。さらに、縦型構造を採用することにより、デバイスに印加する電力を大きくすることが可能となる。また、縦型構造が有効なデバイスとして半導体レーザーなどの発光デバイスも挙げられる。縦型デバイス構造を採用することによって、横型構造で問題となるメサ構造端部での電流集中を回避し、活性層への均一な電流注入が可能となり、素子の信頼性が向上することが期待される。

[0004] このような縦型の素子構造を実現する為には、上述の通り、導電性基板を

使用する必要がある。導電性を有する窒化アルミニウムに関しては、有機金属気相エピタキシー (M O V P E : M e t a l o r g a n i c V a p o r P h a s e E p i t a x y) 法やハイドライド気相エピタキシー (H V P E : H y d r i d e V a p o r P h a s e E p i t a x y) 法などの化学的気相成長法によってシリコンをドーピングすることによりn型導電性結晶層を形成する手法が知られている (特許文献4〜6)。

[0005] しかしながら、特許文献4、5、6においては、サファイア基板や炭化珪素基板のような異種基板上にn型窒化アルミニウム単結晶層を形成しているため、高品質かつ基板として使用できる程の膜厚を有するn型窒化アルミニウム単結晶層を作製することは困難であった。

[0006] 一方、高品質な窒化アルミニウム単結晶層を形成する方法として、同種、すなわち、窒化アルミニウム単結晶からなるベース基板上に、窒化アルミニウム単結晶層を成長させる方法も開発されている (非特許文献1)。非特許文献1に記載の方法によれば、窒化アルミニウム単結晶からなるベース基板と同程度の結晶品質であり、高純度な窒化アルミニウム厚膜層を形成することができる。そして、この方法によれば、n型窒化アルミニウム単結晶層は、転位密度が 10^6 cm^{-2} 程度のものを得ることができる。

[0007] また、同種基板上に窒化アルミニウム単結晶の厚膜を化学的気相成長により形成させた例は特許文献7、非特許文献2にも記載されている。

[0008] また、転移密度が低く、結晶性のよいIII族窒化物単結晶を安定して成長させる方法としては、昇華法などの物理的気相成長法が知られている。昇華法によれば、厚みのあるIII族窒化物単結晶が得られる。特許文献8には、III族窒化物単結晶の成長速度を高め、結晶性を向上させるためにSi等の不純物元素の共存下で昇華を行うことが教示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1 : 特開2003—086816号

特許文献2 : 特開2006—100801号

特許文献3 :特開 2 0 0 9 - 0 5 9 9 1 2 号

特許文献4 :特開 2 0 0 0 - 0 9 1 2 3 4 号

特許文献5 :特開 2 0 0 3 - 2 7 3 3 9 8 号

特許文献6 :W O 2 0 0 8 / 0 9 6 8 8 4

特許文献7 :W O 2 0 1 5 / 0 5 6 7 1 4

特許文献8 :W O 2 0 0 7 / 1 1 1 2 1 9

非特許文献

[001 0] 非特許文献1 :A p p に P h y s . E x p r e s s . 5 (2 0 1 2) 0 5 5
5 0 4

非特許文献2 :A p p に P h y s . E x p r e s s . 5 (2 0 1 2) 1 2 5
5 0 1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[001 1] 特許文献8に記載のように、昇華法によれば、転位密度が低く結晶性が良好であり、厚みのあるⅡⅢ族窒化物単結晶を得ることができる。そして、特許文献8の方法により得られる窒化アルミニウム単結晶には、不純物元素としてのシリコン (S i) が混入する。混入したシリコンがドナーとして作用すれば、得られる単結晶はn型導電性を有すると期待できる。しかし、シリコンが混入した昇華法窒化アルミニウム単結晶は、他の不純物や、アルミニウムや窒素が欠落した点欠陥の影響であると考えられるが、シリコンの含有量から期待されるほどにはn型導電性を発現しない場合がある。

[001 2] 非特許文献1、2、特許文献7の同種基板を用いた化学的気相成長法によれば、高い結晶品質かつ高純度の窒化アルミニウム厚膜層を形成することができる。そして、特許文献7には、n型導電性を発現する窒化アルミニウム厚膜層 (基板) について記載されている。しかしながら、近年、より一層高いn型導電性を発揮する窒化アルミニウム単結晶基板が求められており、これら公知技術は改善の余地があった。

[001 3] 窒化アルミニウム単結晶にドーパされたシリコンは、一部は熱的に励起さ

れてドナーとして機能するが、上述した他の不純物や点欠陥によって補償される結果、ドナーとして機能するのではなく、多くは結晶中の異物として存在し、n型導電性の発現には寄与しないと推定される。このようなn型導電性の発現に寄与しないシリコン等は、結晶性を損なう要因となり、また転移の発生や、望ましくない着色を引き起こすとも推定される。このため、シリコンの補償要因となる他の不純物や点欠陥の混入が抑制され、ドーピングされたシリコンの多くがn型導電性の発現に寄与しうるn型窒化アルミニウム単結晶基板が望まれる。

[0014] したがって、本発明は、上記の様な現状を鑑みてなされ、シリコンがドーピングされ、高いn型導電性を有し、自立性のあるn型窒化アルミニウム単結晶基板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者等は、上記課題を解決するため、鋭意検討した。その結果、種々の製造条件を検討したところ、n型導電性を補償するアルミニウム(AI)欠陥の割合を低減することにより、n型導電特性を低下させるアクセプター性補償中心密度が低減し、その結果、高いn型導電性を有し、自立した基板として使用できる程度の厚みの高品質なn型単結晶窒化アルミニウム単結晶層を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。n型導電性向上のメカニズムは必ずしも明らかではないが、適切な成長条件を選択することにより、シリコンの補償中心となる他の不純物や、アルミニウム欠陥の割合が低下することによって、シリコンがドナーとして機能する割合が増加するためと考えられる。

[0016] すなわち、第一の本発明は、シリコンがドーピングされたn型窒化アルミニウム単結晶基板であって、23℃におけるフォトルミネセンス測定において、370～390nmにピークを有する発光スペクトル強度(I_1)と窒化アルミニウムのバンド端の発光ピーク強度(I_2)の比(I_1/I_2)が0.5以下であり、厚みが25～500 μm であり、23℃における電子濃度とシリコン濃度の比(電子濃度/シリコン濃度)が0.0005～0.001のn

型窒化アルミニウム単結晶基板である。下記に詳述するが、 $370 \sim 390$ nmにピークを有する発光スペクトル強度 (I_1) は、A1欠陥の量を表すことが知られている。また、窒化アルミニウムのバンド端の発光ピーク (I_2) は、 210 nm付近に確認できる。

[001 7] そして、本発明のn型窒化アルミニウム単結晶基板は、前記n型窒化アルミニウム単結晶中に含まれる、アクセプターの濃度が $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下であり、かつシリコン濃度を超えないことが好ましい。このような条件を満たすことにより、良好なn型導電性を得ることが可能となる。

[001 8] また、本発明のn型窒化アルミニウム単結晶基板は、転位密度が $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以下であることが好ましい。この条件を満足することにより、本発明のn型窒化アルミニウム単結晶基板を使用した低抵抗かつ高い信頼性の縦型電子デバイスを作製することができる。

[001 9] さらに、本発明のn型窒化アルミニウム単結晶基板は、 23°C における電子濃度が $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であることが好ましい。

[0020] 第二の本発明は、前記n型窒化アルミニウム単結晶基板の上下に電極を備えた縦型窒化物半導体デバイスである。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、従来実現されていない、高いn型導電性を有する、自立性のあるn型窒化アルミニウム単結晶基板が提供され、n型窒化アルミニウム基板による縦型半導体デバイスの作製が可能となる。なお、この縦型窒化物半導体デバイスとは、n型窒化アルミニウム単結晶基板の上下面に電極が形成された構造であり、ショットキーバリアダイオード、トランジスタ、発光ダイオード、レーザーダイオードなど種々の半導体デバイスに適用することが出来る。

発明を実施するための形態

[0022] (n型窒化アルミニウム単結晶基板)

本発明において、n型窒化アルミニウム単結晶基板は、シリコンをドナーとして含む窒化アルミニウム単結晶からなる基板である。n型基板とは、電

圧の印加により電流を生じ、電荷を運ぶキャリアとして自由電子が使われる半導体基板である。負の電荷を持つ自由電子がキャリアとして移動することで電流が生じる。つまり、多数キャリアが電子となる半導体基板である。

[0023] 本発明のn型窒化アルミニウム単結晶基板は、23℃におけるフォトルミネセンス測定において、370～390nmにピークを有する発光スペクトル強度 (I_1) と窒化アルミニウムのバンド端の発光ピーク強度 (I_2) の比 (I_1 / I_2) が0.5以下である。

[0024] 23℃におけるフォトルミネセンス測定において、370～390nmのピークを有する発光スペクトルは、n型導電性を補償するAl欠陥であることが報告されている (例えば非特許文献AppにPhys. Lett. 86 (2005) 222108参照)。また、370～390nmのピークを有する発光スペクトルは、不純物の混入量が増加すると共に発光ピーク強度が強くなることも示唆されている (例えば非特許文献AppにPhys. Lett. 90 (2007) 151908参照)。一方、窒化アルミニウムのバンド端は、210nm付近に観察することができる。

[0025] 本発明のn型窒化アルミニウム単結晶基板は、370～390nmにピークを有する発光スペクトル強度 (I_1) と窒化アルミニウムのバンド端付近 (約210nm) の発光ピーク強度 (I_2) の比 (I_1 / I_2) が0.5以下である。発光ピークの強度比 (I_1 / I_2) が0.5を超える場合には、n型導電性が低下するため好ましくない。高いn型導電性を維持するためには、発光ピークの強度比 (I_1 / I_2) は0.3以下であることが好ましく、0.2以下であることがより好ましい。発光ピークの強度比 (I_1 / I_2) は、低ければ低いほど好ましいが、工業的な生産を考慮すると、下限値が0.001である。

[0026] また、本発明のn型窒化アルミニウム単結晶基板は、厚みが25～500μmである。所望の用途、設計に応じて上述の範囲内で基板の厚みを適時決定すればよい。基板の厚みが25μm未満の場合は、基板としての自立性を確保することが困難となり、さらにはデバイス製造プロセス中のクラック発

生要因となり、歩留りの低下を招くため好ましくない。一方、基板の厚みが $500\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合は、後述する n 型窒化アルミニウム単結晶基板の製造時間が長くなることによる生産性の低下に加え、デバイスの特性面において縦方向の抵抗値の増加要因となる。n 型窒化アルミニウム単結晶基板の厚みは、好ましくは $30\sim300\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $50\sim200\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0027] また、本発明の n 型窒化アルミニウム単結晶基板は、 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ における電子濃度とシリコン濃度の比（電子濃度/シリコン濃度）が、 $0.0005\sim0.001$ である。電子濃度とシリコン濃度の比が高いことは、電子伝導に寄与するシリコンの割合が高くなること、すなわちドナー活性化率が高いことを意味している。また別の観点からは、電子濃度とシリコン濃度の比が高くなるということは、n 型導電性を補償するアクセプター性欠陥の形成量が少ないこと、もしくは炭素、マグネシウム、カルシウムなどのアクセプター性不純物の混入量が少ないことを指す。その結果、デバイスの信頼性や n 型導電性が向上する。電子濃度とシリコン濃度の比の理想値は 1、すなわちドーピングされたシリコンが全て電子伝導に寄与することである。しかし、窒化アルミニウムにおけるシリコンの活性化エネルギーを考慮すると、何ら限定的に解釈されるべきではないが、上限値は 0.001 程度と推定される。よって、室温における電子濃度とシリコン濃度の比は、好ましくは $0.0007\sim0.001$ である。

[0028] $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ における電子濃度は、所望のデバイス特性を実現するためには、幅広い範囲で任意に制御できることが好ましく、広範囲な用途で使用可能な縦型デバイスとするためには $1\times10^{13}\sim1\times10^{17}\text{ cm}^{-3}$ であることが好ましい。ただし、電子濃度の最適値は、目的とするデバイスによりそれぞれ異なるので、n 型窒化アルミニウム単結晶基板を用いたデバイスの用途に応じて、 $1\times10^{13}\sim1\times10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 、好ましくは $1\times10^{14}\sim1\times10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 、さらに好ましくは $5\times10^{14}\sim1\times10^{17}\text{ cm}^{-3}$ の範囲から適宜決定することが好ましい。

[0029] 一方、 n 型窒化アルミニウム単結晶基板中のシリコン濃度は、電子濃度、および電子濃度とシリコン濃度の比が上述の範囲内になるように、適宜決定すればよい。電子濃度は、公知のホール効果測定、 CV 測定などにより測定することができるが、本発明で規定する電子濃度は、測定温度 23°C におけるホール効果測定によって測定している。シリコン濃度は、セシウムイオンを1次イオンに用いたSIMS分析により定量する。

[0030] また、本発明の n 型窒化アルミニウム単結晶基板は、結晶中に含まれる、アクセプター濃度が 10^{18}cm^{-3} 以下であり、かつシリコン濃度を超えないことが好ましい。 n 型窒化アルミニウム単結晶基板中のアクセプター濃度は、非特許文献 (App に Phys. Lett. 89 (2006) 182112) に記載されている n 型窒化アルミニウム薄膜と同様に、電子濃度の温度依存性から算出できる。 n 型窒化アルミニウム単結晶中のアクセプターとして機能する要素として、アクセプター性欠陥およびアクセプター性不純物が挙げられ、それらの総和が結晶中のアクセプター濃度と等しいと考えられる。アクセプター性不純物としては、炭素、マグネシウム、カルシウムなどが挙げられるが、これら元素に限定されるものではない。アクセプター性不純物濃度は、2次イオン質量分析法 (SIMS) などの公知の技術によって測定することができる。

[0031] アクセプター濃度は、シリコン濃度以下であって、かつ、低ければ低い方が、高い電子濃度とシリコン濃度の比 (電子濃度/シリコン濃度) が得られるため好ましい。そのため、アクセプター濃度は、シリコン濃度未満であり、かつ 10^{18}cm^{-3} 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 10^{16}cm^{-3} 以下であり、最も好ましくは 10^{15}cm^{-3} 以下である。また、その下限値は、理想的では0であるが、不可避免的混入、測定精度や不純物濃度の検出下限値を考慮すると、 10^{10}cm^{-3} 程度である。

[0032] また、本発明の n 型窒化アルミニウム単結晶基板は、転位密度が 10^6cm^{-2} 以下であることが好ましい。

[0033] n 型窒化アルミニウム単結晶基板中の転位は、電子の移動度を低下させる

要因となり、その結果、 n 型導電特性が低下する。また、縦型デバイス用基板として本発明の n 型窒化アルミニウム単結晶を使用する場合、転位が電流のリーク源となり、デバイスの信頼性を低下させる。このような n 型導電特性およびデバイス信頼性の低下を抑制するためには、 n 型窒化アルミニウム単結晶基板中の転位密度は 10^6 cm^{-2} 以下であることが好ましく、より好ましくは 10^4 cm^{-2} 以下である。転位密度の好適な下限値は 0 cm^{-2} であるが、工業的な生産を考慮すると 10^2 cm^{-2} である。転位密度の測定は、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察、又は簡易的にアルカリ溶液に浸漬した後のエッチピット密度の観察により行うことができる。なお、本発明においては、エッチピット密度を転位密度とした。

[0034] この他、 n 型窒化アルミニウム単結晶基板の主面の面方位は、 C 面 (A 極性面) および \bar{C} 面 (N 極性面) であり、目的に応じて M 軸もしくは A 軸に傾斜させた、いわゆるオフ角度を有する面であっても良い。オフ角度は、特に限定されるものではないが、一般的には $0 \sim 3^\circ$ 程度である。

[0035] また、本発明の n 型窒化アルミニウム単結晶基板は、シリコン以外のドナー不純物が少ない方が好ましい。具体的には、ゲルマニウム、スズ、酸素等のシリコン以外のドナー不純物量が多いと、実効的なドナー活性化率が悪化して、シリコン濃度に対する電子濃度の比が低下する等の不具合が生じる場合がある。よって、ドナー不純物として機能するシリコン以外の不純物濃度はシリコン以下であり、かつ 10^{17} cm^{-3} 以下、さらに好ましくは 10^{16} cm^{-3} 以下であることが好ましい。

[0036] (n 型窒化アルミニウム単結晶基板の製造方法)

次に、本発明の n 型窒化アルミニウム単結晶基板の製造方法について説明する。まず、 n 型窒化アルミニウム単結晶基板を製造するために使用する、窒化アルミニウム単結晶種基板を準備する。この窒化アルミニウム単結晶種基板上に、各種の方法により n 型窒化アルミニウム単結晶層を成長させた後、該種基板を分離することにより、 n 型窒化アルミニウム単結晶基板を製造する。

[0037] (窒化アルミニウム単結晶種基板)

窒化アルミニウム単結晶種基板の転位密度は、 10^4 cm^{-2} 以下、さらには 10^{-3} cm^{-2} 以下であることが好ましい。転位密度が 10^4 cm^{-2} を超える場合には、窒化アルミニウム単結晶種基板上にn型窒化アルミニウム単結晶層を形成する際に、n型窒化アルミニウム単結晶膜中に応力が蓄積され、膜厚が厚くなるにしたがってクラックが発生しやすくなる傾向にある。また、転位密度が 10^4 cm^{-2} を超える場合には、得られるn型窒化アルミニウム単結晶層 (n型窒化アルミニウム単結晶基板) の転位密度を 10^6 cm^{-2} 以下とすることが難しくなる傾向にある。そして、n型窒化アルミニウム単結晶層の転位密度が 10^6 cm^{-2} を超えている場合には、成長時のn型窒化アルミニウム単結晶層表面に多数のヒロックが形成されており、それに伴って表面平滑性が低下する傾向にある。このような現象が生じると、n型窒化アルミニウム単結晶層の結晶品質が低下するのみでなく、n型窒化アルミニウム単結晶層中に意図せず混入するシリコン以外の不純物濃度が高くなり、得られるn型窒化アルミニウム単結晶基板のn型導電性を低下させる要因となる。

[0038] なお、窒化アルミニウム単結晶種基板の転位密度の下限値は 0 cm^{-2} であるが、工業的な生産を考慮すると 10^2 cm^{-2} である。転位密度の測定は、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察、又は簡易的にアルカリ溶液に浸漬した後のエッチピット密度の観察により行うことができる。なお、本発明においては、エッチピット密度を転位密度とした。

[0039] 上記に示した低転位密度の窒化アルミニウム単結晶種基板は、公知の方法で製造することができる。そして、上記の特性が得られれば、その方法は特に限定されるものではないが、昇華法 (例えば、Journal of Crystal Growth, 312, 2519に記載) や、特開2010-89971に提案されるような手法を用いることができる。

[0040] 窒化アルミニウム単結晶種基板は、n型窒化アルミニウム単結晶層を形成する主面がC面であることが好ましい。さらに、主面の表面粗さは、n型窒化アルミニウム単結晶層の結晶品質を低下させないため、原子層レベルで平

滑であることが好ましい。具体的には、種基板の主面全面において平均二乗粗さ (RMS) で 0.2 nm 以下であることが好ましい。表面粗さが上述の範囲を超える場合や、種基板の主面に、研磨による傷などが存在する場合は、転位密度が多い場合と同様、 n 型窒化アルミニウム単結晶層のクラックの発生要因となる。

[0041] n 型窒化アルミニウム単結晶層を成長する主面の面方位は C 面であることが好ましく、C 面からの傾き (オフ角度) は、特に限定されるものではないが、 $0 \sim 3^\circ$ 程度であることが好ましい。

[0042] また、窒化アルミニウム単結晶種基板の厚みは、特に制限されるものではないが、通常 $0.3 \sim 1.0 \text{ mm}$ 程度である。このような種基板を準備することで、高い結晶品質の n 型窒化アルミニウム単結晶層を形成することが可能となる。

[0043] (種基板上の n 型窒化アルミニウム単結晶層の成長方法)

次に、この窒化アルミニウム単結晶種基板上に成長させる、 n 型窒化アルミニウム単結晶層の成長方法について説明する。

[0044] n 型窒化アルミニウム単結晶層は、HVPE 法、MOVPE 法、分子線エピタキシー (MBE: Molecule Beam Epitaxy) 法など、公知の結晶成長法によって製造される。中でも、比較的高い結晶成長速度で高品質の単結晶層が得られるなどの生産性を考慮すると、HVPE 法もしくは MOVPE 法が好ましく、最も高い成長速度で高品質の単結晶層が得られる HVPE 法が最も好ましい。

[0045] (HVPE 法による n 型窒化アルミニウム単結晶層の成長方法)

HVPE 法を採用する場合は、アルミニウム源としてハロゲン化アルミニウム (例えば、3 塩化アルミニウムガス等)、窒素源としてアンモニア、及びシリコン源として $\text{SiH}_\alpha\text{Cl}_{4-\alpha}$ (α は $0 \sim 3$ の整数である) のガスを窒化アルミニウム単結晶種基板上に、水素および窒素などのキャリアガスと共に供給し、 n 型窒化アルミニウム単結晶層を成長させることが好ましい。その他、シリコン源として石英 (SiO_2) やシリコン (Si) などのシリコン

供給源材料を使用することもできる。

[0046] n型窒化アルミニウム単結晶層を成長させる際の種基板の温度は、1200～1500℃とすることが好ましく、さらに1350～1450℃とすることが好ましく、特に1400～1450℃とすることが好ましく、1410～1440℃とすることが最も好ましい。一般的に、Siをドーピングしてn型窒化物半導体層を成長する場合は、成長時にシリコンドーピングにより単結晶層中に歪が蓄積され、クラックが発生するなどの現象が起こることが知られている。しかし、上述したような1200℃以上、好ましくは1350℃以上の高温において、n型窒化アルミニウム単結晶を成長することによって、膜厚を25μm以上としても、成長中の新たな転位やクラックの発生を大幅に低減することが可能となる。n型窒化アルミニウム単結晶層を成長させる際の種基板の温度が高くなると一般に、基板周辺部材の温度も高くなるため、周辺部材からの不純物の混入量が増加する傾向にある。また結晶成長速度が高くなるに伴って、塩素などの原料ガス由来の不純物が増加することが考えられる。そのため、過度に基板温度を高くする、もしくは結晶成長速度が速くなると、得られるn型窒化アルミニウム単結晶層中の電子濃度とシリコン濃度の比（電子濃度/シリコン濃度）が低下し、0.0005未満となるおそれがある。これは、窒化アルミニウム単結晶にドーパされたシリコンの多くが結晶中に異物として存在し、n型導電性の発現には寄与しないためと推定される。一方、結晶成長速度を適度に制御することで、ドーパされたシリコンの多くがn型導電性の発現に寄与するようになる。この原因は必ずしも明らかではないが、結晶成長速度を比較的緩やかにすることで、意図せぬ不純物の混入やアルミニウム欠陥の形成が抑制され、より多くのシリコンがドナーとして機能するためと考えられる。したがって、n型窒化アルミニウム単結晶層を成長させる際の種基板の温度は、好ましくは1500℃以下、さらに好ましくは1450℃以下、特に好ましくは1440℃以下である。

[0047] さらに、アンモニアなどの窒素源となるガスとアルミニウム源となるガス

との供給モル比 ($V / I I I$ 比) は、使用する結晶成長装置の構造にも依存するが、 $0.5 \sim 100$ にすることが好ましく、さらに $2 \sim 20$ とすることが好ましい。なお、キャリアガスとして窒素を用いる場合には、上記 $V / I I I$ 比には、キャリアガスに含まれる窒素は算入しない。 $V / I I I$ 比が低いと (すなわち供給される $A I$ 原子が過剰であると)、結晶成長速度が速くなる傾向にある。また、アルミニウム源であるハロゲン化アルミニウムの供給が過剰であると、ハロゲンが不純物として単結晶層中に残留することがある。

[0048] また、 n 型窒化アルミニウム単結晶層の成長速度は、 n 型導電性や発光特性を悪化させない範囲において、特に制限されるものではないが、 $10 \sim 100 \mu m / h$ であることが好ましく、より好ましくは $10 \sim 50 \mu m / h$ 、さらに好ましくは $15 \sim 30 \mu m / h$ 、特に好ましくは $15 \sim 20 \mu m / h$ である。工業的な生産効率を考慮すると、成長速度は大きい方が好ましいが、成長速度が大きくなるにつれて、成長表面にヒロックが形成され、結晶品質が低下する傾向にある。

以上の種基板の温度、 $V / I I I$ 比、成長速度の条件は、使用する装置の大きさ、形状により最適値が異なるため、上記の例示範囲で最適値を決定すればよい。

[0049] n 型窒化アルミニウム単結晶層を成長する際のシリコンのドーピング方法は、例えば、シリコン源として $SiH_{\alpha}Cl_{4-\alpha}$ (α は $0 \sim 3$ の整数である) のガスを用いてドーピングする方法を用いることが好ましい。膜厚方向におけるシリコン濃度を一定にする場合は、 n 型窒化アルミニウム単結晶層成長時の $SiH_{\alpha}Cl_{4-\alpha}$ ガスの流量を一定に保てばよい。また、シリコンをドーピングする別の方法として、窒化アルミニウム単結晶種基板を加熱するサセプターの周辺であって、石英やシリコンなどのシリコン供給源材料を該種基板の上流側に設置し、該シリコン供給源材料からの脱離シリコンを利用してドーピングする方法などを用いることができる。シリコンの含有量は、上述の $SiH_{\alpha}Cl_{4-\alpha}$ ガスの供給量、シリコン供給源材料の量、配置を調整して

適宜決定すればよい。ただし、過剰量のシリコンをドーピングするような条件下にすると、得られるn型窒化アルミニウム単結晶層（基板）の発光ピークの強度比（ I_1 / I_2 ）が高くなる傾向にあり、n型導電特性が低下してしまうため好ましくない。

[0050] 以上のような方法を採用することで、シリコンをドーピングした、高品質かつ自立性のあるn型窒化アルミニウム単結晶層を形成することはできるが、一般的に、成長条件は結晶成長装置の構造に大きく影響を受ける。例えば、ガス供給部の構造の違いによる供給原料ガスの線速度や、被加熱部の構造の違いによる原料ガスの対流の変化が挙げられる。これらの違いによって、種基板上での実効的なAⅠ原料およびN原料の供給量および供給比が、装置によって異なることが予想される。よって、上述したパラメーターの範囲内において、適宜成長条件を調整することによって、本発明のn型導電特性および発光特性を安定して実現することが可能となる。

[0051] 非特許文献（App. in Phys. Lett. 72（1998）459）には、シリコンをドーピングした際には、ドーピング量の増加に伴ってAⅠ欠陥の形成エネルギーが低下する傾向であることが示されている。上述の通り、クラックの発生を抑制する観点からは高温での成長が好ましいが、一方で高濃度のシリコンをドーピングする際には、AⅠ欠陥の形成を抑制する手段として、上記の非特許文献に記載の通り、成長温度を低く設定することが好ましい。クラックの抑制およびAⅠ欠陥の形成の抑制の両方の観点から、成長温度は1350～1450℃、さらに1400～1450℃、特に1410～1440℃の範囲が好ましい。

[0052] また成長速度もシリコンドーピング量の増加に伴い、低く設定することで、AⅠ欠陥の形成を抑制し、本発明のn型窒化アルミニウム単結晶の発光特性およびn型導電性を達成することが可能となる。

[0053] 本発明において、アルミニウム欠陥濃度が低く、結晶性がよい自立性のあるn型窒化アルミニウム単結晶層（基板）を成長（製造）するには、例えば、（1）成長温度が1350～1450℃、好ましくは1400～1450

℃、さらに好ましくは $1410 \sim 1440$ ℃ の範囲であって、(2) V/III 比が $5 \sim 20$ 、(3) n型窒化アルミニウム単結晶の成長速度を $15 \sim 30 \mu\text{m/h}$ 、さらに $15 \sim 20 \mu\text{m/h}$ とする、(4) 成長圧力が $700 \sim 760 \text{ Torr}$ 、さらに $740 \sim 760 \text{ Torr}$ 、であることが好ましい。これらの (1) ～ (4) の成長パラメーターは、上述の通り、n型窒化アルミニウム層を成長する装置の違いによって具体的な条件は異なるものの、本発明の好ましい範囲内において調整すればよい。本発明で使用した装置においては、上記 (1)、(2)、(3) の条件を満足することにより、優れた特性の n型窒化アルミニウム単結晶層を製造することができた。製造条件の選定についての具体的指針としては、(1) 成長温度が高いと成長速度が速くなる傾向にあり、(2) V/III 比が低いと成長速度が速くなる傾向にある。そして、(3) 成長速度が速いと、得られる n型窒化アルミニウム単結晶層中の電子濃度とシリコン濃度の比 (電子濃度/シリコン濃度) が低下し、 0.0005 未満となるおそれがある。このため、たとえば成長温度が過度に速い場合には、 V/III 比を高くするなどの手段で成長速度が適切な範囲となるように制御することが好ましい。

[0054] 成長速度が速い場合に、電子濃度とシリコン濃度の比 (電子濃度/シリコン濃度) が低下する理由は明らかではないが、本発明者等は次のように考察している。すなわち、成長速度が速くなると、塩化アルミニウムガス比の増加に伴い、塩素 (Cl) などの意図せぬ不純の混入量が増加する結果、電子濃度とシリコン濃度の比が低下するものと考えられる。また、成長速度が速くなると、n型窒化アルミニウム単結晶層中に含まれる欠陥 (エッチピット密度の増加) が増加する傾向にあるため、これらの欠陥が電子濃度とシリコン濃度の比を低下させる要因になると考えられる。そのため、本発明においては、成長速度は比較的遅い方が好ましいと考えられる。

[0055] 以上のような方法で成長させる n型窒化アルミニウム単結晶層の厚みは、特に制限されるものではないが、後述の分離工程で単結晶の一部も除去されることがあるため、所望とする n型窒化アルミニウム単結晶基板よりも厚め

に設定する。そのため、 n 型窒化アルミニウム単結晶層は、 $25 \sim 600$ nmとすることが好ましい。

[0056] (分離方法)

上述の方法により窒化アルミニウム単結晶種基板上に n 型窒化アルミニウム単結晶層が形成された積層基板を作製した後、種基板と n 型窒化アルミニウム単結晶層とを分離する方法について説明する。

[0057] 分離手法は、特に制限はなく、下記で例示するような公知の技術を使用することができる。例えば、積層基板を作製した後、種基板部分を機械研磨する方法、水酸化カリウムなどのアルカリ溶液に浸漬して種基板部分のみを溶解する方法、特開2003-168820で提案されているレーザー光を照射することにより分離する方法などが挙げられる。これにより自立した n 型窒化アルミニウム単結晶基板を得ることができる。上述の方法により窒化アルミニウム単結晶種基板を分離した側の面、およびその反対側の面（成長表面）は、化学機械（CMP）研磨を行い、機械研磨および成長後の表面酸化などによるダメージ層を除去し、平滑性を向上させることが好ましい。なお、成長表面のCMP研磨を行う順番は、分離後に限定されるものではなく、適宜決定すればよく、例えば、 n 型窒化アルミニウム単結晶層の成長後に行ってもよい。

[0058] (半導体デバイスの作製)

このようにして得られた n 型窒化アルミニウム単結晶基板において、基板の両面（例えば、基板の上下の面）に動作電極を形成することによって、縦型の半導体デバイスを作製することができる。また、この縦型の窒化物半導体デバイスにおいて、一方の主面側（例えば、上面）にオーミック電極層を形成し、他方の主面（例えば、下面）にショットキー電極層を形成することにより、縦型ショットキーバリアダイオードとすることができる。その他の態様として、本発明の n 型窒化アルミニウム単結晶基板と電極との間に、適宜窒化アルミニウムガリウム（ $Al_xGa_{1-x}N$ 、 $0 \leq x \leq 1$ ）層を形成することもできる。窒化アルミニウムガリウム層は、目的に応じて、シリコンを

ドーピングした n 型、Mg をドーピングした p 型にすることもできるし、不純物をドーピングしないアンダー層であってもよい。また、本発明の n 型窒化アルミニウム単結晶基板は、横型の窒化物半導体デバイスの製造にも当然に使用できる。

実施例

[0059] 以下、実施例および比較例をあげて本発明について詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0060] 実施例 1

本発明の n 型窒化アルミニウム単結晶基板を作製するための窒化アルミニウム単結晶種基板には C 面窒化アルミニウム単結晶種基板 (15 mm X 15 mm X 厚み 500 μ m) を用いた。この窒化アルミニウム単結晶種基板の転位密度 (エッチピット密度) は、 $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であった。なお、この転位密度は、下記に記述する n 型窒化アルミニウム単結晶基板の転位密度の測定方法と同じ方法で求めた。

[0061] この種基板を HVPE 装置内のパイロリティックボロンナイトライド製のサセプター上に設置した後、HVPE 装置内の圧力を 750 Torr とし、水素、窒素の混合キャリアガス雰囲気下で、種基板を 1430 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した。この際、全キャリアガス流量 (10 slm) に対して 0.5 体積% になるようにアンモニアガスを供給した。次いで、450 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した金属 Al と塩化水素ガスを反応させることによって得られる塩化アルミニウムガスを全キャリアガス供給量に対して 0.035 体積% になるように供給し、種基板上に n 型窒化アルミニウム単結晶層を 50 μ m 形成した。ここで、V/III 比は 14.3 である。この際、サセプター上に石英片 (2 mm X 2 mm X 厚み 1 mm) を設置し、加熱下で起こる石英の自然脱離現象を利用して、窒化アルミニウム単結晶層中にシリコンをドーピングした。石英片は、種基板に対して、ガスの上流側に 1 cm の距離に設置した。得られた n 型窒化アルミニウム単結晶層と成長時間の関係から見積もられる成長速度は 18 $\mu\text{m/h}$ であった。

- [0062] n型窒化アルミニウム単結晶層が形成された積層基板をHVPE装置から取り出した後、高分解能X線回折装置（スペクトリス社パナリティカル事業部製X'Pert）により、加速電圧45 kV、加速電流40 mAの条件で、n型窒化アルミニウム単結晶層の(002)面および(101)面のX線ロックングカーブ測定を行った。X線ロックングカーブの半値幅はそれぞれ、28 arcsec、19 arcsecであった。
- [0063] 次に、フォトルミネセンス装置（堀場製作所製LabRamHR_800）でn型窒化アルミニウム単結晶層のフォトルミネセンス測定を行った。励起光源には193 nmのArFレーザー（コヒーレント製Excistar S-200）を用いた。30°傾斜させた試料にレーザー光を照射し、試料から発生したルミネッセンスを集束レンズにて結像した後、分光器にて検出し、波長に対するスペクトル強度を得た。測定条件は、測定温度は室温（23℃）とし、照射時間は10秒として、積算回数は3回、ホール径は1000 μm、グレーティングは300 grooves/mmとした。バンド端発光ピーク（ I_1 ）は209 nmであり、380 nm付近に微弱な発光ピーク（ I_2 ）が観察された。それぞれのピークの強度の比（ I_1 / I_2 ）は0.13であった。
- [0064] その後、得られた窒化アルミニウム単結晶基板を7 mm角程度の正方形形状A1～A4に切断した。切断後の基板の一つA1については、機械研磨によって種基板部分を除去し、n型窒化アルミニウム単結晶自立基板を作製した。得られた自立基板のサイズは、6.5 mm×6.5 mm×厚み39 μmであり、無色透明であった。
- [0065] A2は、300℃に加熱した水酸化カリウムと水酸化ナトリウムの混合溶液に5 min浸漬した後、微分干渉顕微鏡によって、100 μm角の視野範囲で、任意の10視野を観察し、n型窒化アルミニウム単結晶層表面のエッチピット密度（転位密度）を観察した。算出されたエッチピット密度（転位密度）は $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であった。
- [0066] A3は、セシウムイオンを1次イオンに用いたSIMS分析により、シリ

コン、酸素および炭素の定量分析を行った。濃度は、窒化アルミニウム標準試料の窒素2次イオン強度に基づき定量した。シリコン濃度は、 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、酸素および炭素濃度は、それぞれ $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ （今回の測定における検出下限値）以下であった。よって、この場合、アクセプター性不純物（炭素）は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下と見なすことができた。

[0067] A4は、 40°C に加熱した塩酸中で表面を洗浄した。次いで、その基板の一つを使用し、成長表面の四隅に、真空蒸着法によりオーミック電極層として、Ti (20 nm) / Al (100 nm) / Ti (20 nm) / Au (50 nm) 電極を形成し、窒素雰囲気中 950°C の条件で熱処理を行った。その後、ホール効果測定装置（東陽テクニカ製 Resist 8300）により、周波数100 MHz、磁場0.38 T、測定温度 $25 \sim 527^\circ\text{C}$ の条件でホール効果測定（n型導電性評価）を行った。室温（ 23°C ）における電子濃度は、 $2.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ であり、シリコン濃度に対する電子濃度の比は0.0008であった。また、電子濃度の温度依存性から見積もられるアクセプター濃度は、 $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。

[0068] 比較例 1

厚みを200 μm 形成し、成長温度を 1450°C にした以外は、実施例1と同様の条件でn型窒化アルミニウム単結晶層を成長し、同様の評価を行った。基板厚みから見積もったn型窒化アルミニウム単結晶層の成長速度は $22 \mu\text{m} / \text{h}$ であった。フォトルミネセンス測定から得られたピーク強度の比（ I_1 / I_2 ）は0.22であった。実施例1と同様に、7 mm角程度の正方形形状B1～B4に切断し、同様の評価を行った。

[0069] B1より、6 mm X 6 mm X 厚み $170 \mu\text{m}$ の自立基板が作製できることを確認した。B2では、エッチピット密度を測定し、 $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であった。B3で得られたシリコン濃度は $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、酸素および炭素濃度は、それぞれ $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ （今回の測定における検出下限値）以下であった。B4では、室温（ 23°C ）における電子濃度 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ が得られ、シリコン濃度に対する電子濃度の比は0.00025であった。また、

電子濃度の温度依存性から見積もられるアクセプター濃度は、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。

[0070] 比較例 2

塩化アルミニウムガスの供給量を0.043体積%に変更し、成長温度を1520℃とした以外は、実施例1と同様の条件で、n型窒化アルミニウム単結晶層を100 μm 形成した。ここで、V/I₁I₂比は11.6である。成長速度は32 $\mu\text{m/h}$ であった。フォトルミネセンス測定から得られたピーク強度の比 (I_1/I_2) は0.81であった。実施例1と同様に、7mm角程度の正方形形状C1〜C4に切断し、同様の評価を行った。

[0071] C1より、6mmX6mmX厚み70 μm の自立基板が作製できることを確認した。C2では、エッチピット密度を測定し、 $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であった。C3で得られたシリコン濃度は $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、酸素および炭素濃度は、それぞれ $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (今回の測定における検出下限値) 以下であった。C4では、室温 (23℃) における電子濃度 $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ が得られ、シリコン濃度に対する電子濃度の比は0.000015であった。また、電子濃度の温度依存性から見積もられるアクセプター濃度は、 $1.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。

[0072] 比較例 3

サセプター上に設置する石英片 (2mmX2mmX厚み1mm) を3個にした以外は、比較例1と同様にn型窒化アルミニウム単結晶層を成長し、同様の評価を行った。フォトルミネセンス測定から得られたピーク強度の比 (I_1/I_2) は9.8であった。基板厚みから見積もったn型窒化アルミニウム単結晶層の成長速度は23 $\mu\text{m/h}$ であった。実施例1と同様に、7mm角程度の正方形形状D1〜D4に切断し、同様の評価を行った。

[0073] D1より、6mmX6mmX厚み170 μm の自立基板が作製できることを確認した。D2では、エッチピット密度を測定し、 $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であった。D3で得られたシリコン濃度は $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、酸素および炭素濃度はそれぞれ $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (今回の測定における検出

下限値)以下であった。D4では、室温(23℃)における電子濃度 $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ が得られ、シリコン濃度に対する電子濃度の比は0.00000025であった。また、電子濃度の温度依存性から見積もられるアクセプター濃度は、 $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。

[0074] 実施例2

サセプター上に設置する石英片数を2個にした以外は、実施例1と同様の条件でn型窒化アルミニウム単結晶層を成長し、同様の評価を行った。フォトルミネセンス測定から得られたピーク強度の比(I_1/I_2)は0.42であった。基板厚みから見積もったn型窒化アルミニウム単結晶層の成長速度は $20 \mu\text{m/h}$ であった。実施例1と同様に、7mm角程度の正方形形状E1〜E4に切断し、同様の評価を行った。

[0075] E1より、6mm×6mm×厚み $40 \mu\text{m}$ の自立基板が作製できることを確認した。E2では、エッチピット密度を測定し、 $4.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であった。E3で得られたシリコン濃度は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、酸素濃度は $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、炭素濃度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (今回の測定における検出下限値)以下であった。E4では、室温(23℃)における電子濃度 $7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ が得られ、シリコン濃度に対する電子濃度の比は0.0007であった。また、電子濃度の温度依存性から見積もられるアクセプター濃度は、 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。

[0076] 比較例4

成長温度を1450℃、塩化アルミニウムガスの体積流量比を0.05体積%にした以外は、実施例1と同様の条件でn型窒化アルミニウム単結晶層を成長し、同様の評価を行った。ここで、V/I/I比は10である。フォトルミネセンス測定から得られたピーク強度の比(I_1/I_2)は0.37であった。基板厚みから見積もったn型窒化アルミニウム単結晶層の成長速度は $32 \mu\text{m/h}$ であった。実施例1と同様に、7mm角程度の正方形形状F1〜F4に切断し、同様の評価を行った。

[0077] F1より、6mm×6mm×厚み $40 \mu\text{m}$ の自立基板が作製できることを

確認した。F2では、エッチピット密度を測定し、 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。
F3で得られたシリコン濃度は $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、酸素濃度および炭素濃度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ （今回の測定における検出下限値）以下であった。F4では、室温（23℃）における電子濃度 $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ が得られ、シリコン濃度に対する電子濃度の比は0.0004であった。また、電子濃度の温度依存性から見積もられるアクセプター濃度は、 $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。

[0078] 参考例

市販されている昇華法により作製された窒化アルミニウム基板において、同様の評価を行った。エッチピット密度は $9 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ であった。シリコン濃度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、酸素濃度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、炭素濃度は $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、ホール効果測定を行ったところ、抵抗値が高いため正確な測定結果は得られなかった。この結果より、昇華法により作製された窒化アルミニウム基板は、絶縁体であり、比抵抗値は $10^6 \Omega \text{ cm}$ 以上と見積もられた。フォトルミネセンス測定から得られたピーク強度の比（ I_1 / I_2 ）は10以上であった。

[0079] [表1]

			実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	実施例2
成長条件	基板温度	℃	1430	1450	1520	1450	1430
	V/III比	—	14.3	14.3	11.6	14.3	14.3
	成長速度	$\mu \text{ m/h}$	18	22	32	23	20
AlN単結晶層	I_1 / I_2	—	0.13	0.22	0.81	9.8	0.42
	厚み	$\mu \text{ m}$	50	200	100	200	40
	e/Si	—	0.0008	0.00025	0.000015	0.00000025	0.0007
	転位密度	cm^{-2}	2×10^4	2×10^4	2×10^4	3×10^4	4×10^4
	アクセプター濃度	cm^{-3}	8×10^{16}	1×10^{17}	1.9×10^{17}	6×10^{19}	3×10^{17}

			比較例4	参考例
成長条件	基板温度	℃	1450	—
	V/III比	—	10	—
	成長速度	$\mu \text{ m/h}$	32	—
AlN単結晶層	I_1 / I_2	—	0.37	>10
	厚み	$\mu \text{ m}$	40	—
	e/Si	—	0.0004	<0.0001
	転位密度	cm^{-2}	1×10^5	9×10^3
	アクセプター濃度	cm^{-3}	1×10^{17}	—

e/Si : 23℃における（電子濃度/シリコン濃度）

請求の範囲

- [請求項 1] シリコンがドーピングされた n 型窒化アルミニウム単結晶基板であつて、
- 23℃におけるフォトルミネセンス測定において、370～390 nm にピークを有する発光スペクトル強度 (I_1) と窒化アルミニウムのバンド端の発光ピーク強度 (I_2) の比 (I_1 / I_2) が 0.5 以下であり、
- 厚みが 25～500 μm であり、
- 23℃における電子濃度とシリコン濃度の比 (電子濃度 / シリコン濃度) が 0.0005～0.001 である n 型窒化アルミニウム単結晶基板。
- [請求項 2] アクセプター濃度が 10^{18} cm^{-3} 以下であり、かつシリコン濃度を超えない請求項 1 に記載の n 型窒化アルミニウム単結晶基板。
- [請求項 3] 転位密度が 10^6 cm^{-2} 以下である請求項 1 または 2 に記載の n 型窒化アルミニウム単結晶基板。
- [請求項 4] 23℃における電子濃度が $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である請求項 1～3 の何れかに記載の n 型窒化アルミニウム単結晶基板。
- [請求項 5] 請求項 1～4 の何れかに記載の n 型窒化アルミニウム単結晶基板の上下の主面に電極層を備えた縦型窒化物半導体デバイス。
- [請求項 6] 請求項 5 に記載の縦型窒化物半導体デバイスにおいて、一方の主面にオーミック電極層を有し、他方の主面にショットキー電極層を有する縦型ショットキーバリアダイオード。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/38 (2006.01) i_f H01L21/329 (2006.01) i_f, H01L29/20 7(2006.01) ±,
H01L29/4 7(2006.01) i_f H01L29/8 72(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, C30B29/40, H01L21/329, H01L29/207, H01L29/47, H01L29/872

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	1996-2015	
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2015	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JST Plus / JST 7580 (JDreaml I I)

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 2006-16294 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 19 January 2006 (19.01.2006), paragraphs [0019] to [0029], [0045], [0046] (Family : none)	1 - 4 5, 6
Y	JP 2014-51423 A (Hitachi Metals, Ltd.), 20 March 2014 (20.03.2014) _f paragraphs [0044], [0045], [0067], [0086] & US 2014/0070371 A1	5, 6
A	WO 2008/096884 A1 (Tokyo University of Agriculture and Technology), 14 August 2008 (14.08.2008), page 18, line 2 to page 19, line 21 & US 2010/0320462 A1 & EP 2123802 A1 & CA 2677414 A & KR 10-2009-0106386 A	1 - 6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

28 September 2015 (28.09.15)

Date of mailing of the international search report

06 October 2015 (06.10.15)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigasaka, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP 2015 / 070723

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J P 2010- 89971 A (To kyo Univer sity of Agri culture and Techno logy), 22 Apri l 2010 (22 .04 .2010) , paragraphs [0004] , [0017] , [0026] , [0031] , [0087] to [0090] (Fami ly : none)	1 - 6
A	J P 2014- 73918 A (To kuyama Corp .) , 24 Apri l 2014 (24 .04 .2014) , claim 1 ; paragraph [0093] (Family : none)	1 - 6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

IntCl. C30B29/38 (2006. 01) i, H01L2 1/329 (2006. 01) i, H01L29/207 (2006. 01) i, H01L29/47 (2006. 01) i, H01L29/872 (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 (I P C))

IntCl. C30B29/38, C30B29/40, H01L2 1/329, H01L29/207, H01L29/47, H01L29/872

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 1 9 2 2 -
 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 1
 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 1
 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 9 1

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)

JSTPlus/JST7580 (JDream11)

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 2006-16294 A (住友電気工業株式会社) 2006. 01. 19, [0019] - [0029]、[0045]、[0046] (ファミリーなし)	1-4 5, 6
Y	JP 2014- 51423 A (日立金属株式会社) 2014. 03. 20, [0044]、[0045]、 [0067]、[0086] & US 2014/0070371 AI	5, 6
A	wo 2008/096884 AI (国立大学法人東京農工大学) 2008. 08. 14, 第 18 頁第 2 行- 第 19 頁第 21 行 & US 2010/0320462 AI & EP 2123802 AI & CA 2677414 A & KR 10-2009-0106386 A	1-6

☒ 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

の日の後に公表された文献

F 「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

2 8 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

ヨ本 国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

安齋 美佐子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

5 3 7 1

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
A	JP 2010-8997 1 A (国立大学法人東京農工大学) 2010. 04. 22, [0004] 、 [0017]、[0026]、[0031]、[0087] - [0090] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2014-739 18 A (株式会社 トクヤマ) 2014. 04. 24, [請求項 1]、 [0093] (ファミリーなし)	1-6