

(21)申請案號：112145513

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 24 日

(51)Int. Cl. : C01B21/072 (2006.01)

C30B29/38 (2006.01)

H01L21/18 (2006.01)

(30)優先權：2023/01/13

世界智慧財產權組織

PCT/JP2023/000869

(71)申請人：日商日本碍子股份有限公司 (日本) NGK INSULATORS, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：中村江利 NAKAMURA, ERI (JP)；阿閉恭平 ATSUJI, KYOHEI (JP)；竹內勝之

TAKEUCHI, KATSUYUKI (JP)；小林博治 KOBAYASHI, HIROHARU (JP)

(74)代理人：洪澄文；洪茂

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：2 共 14 頁

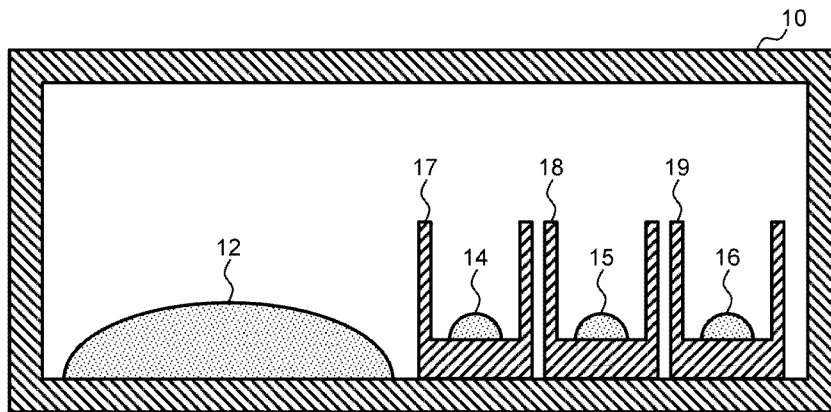
(54)名稱

氮化鋁單晶基板及裝置

(57)摘要

一種 AlN 單晶基板，其包含碳及硼作為雜質，並且當碳的濃度及硼的濃度表示為每 1 cm^3 的原子數時，碳的濃度與硼的濃度之比率為 $0.22 \leq [\text{硼的濃度}]/[\text{碳的濃度}] \leq 6.85$ 。藉由調整雜質的濃度，可以提供在紫外波域中能夠達成高穿透率的 AlN 單晶基板等。

指定代表圖：



符號簡單說明：

10:BN 匣鉢

12:AlN 粉末

14:石墨粉末

15:BN 粉末

16:Si₃N₄ 粉末

17:BN 坩堝

18:BN 坩堝

19:BN 坩堝

圖 1

【發明摘要】

【中文發明名稱】 氮化鋁單晶基板及裝置

【中文】

一種AlN單晶基板，其包含碳及硼作為雜質，並且當碳的濃度及硼的濃度表示為每1 cm³的原子數時，碳的濃度與硼的濃度之比率為 $0.22 \leq [\text{硼的濃度}]/[\text{碳的濃度}] \leq 6.85$ 。藉由調整雜質的濃度，可以提供在紫外波域中能夠達成高穿透率的AlN單晶基板等。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10:BN匣鉢

12:AlN粉末

14:石墨粉末

15:BN粉末

16:Si₃N₄粉末

17:BN坩堝

18:BN坩堝

19:BN坩堝

【發明說明書】

【中文發明名稱】 氮化鋁單晶基板及裝置

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種氮化鋁單晶基板及裝置。特別是，本發明是有關於一種用於製造在紫外波域的發光的LED(發光二極體，Light Emitting Diode)的氮化鋁(AIN)單晶基板等。

【先前技術】

【0002】 近年來，對於在紫外波域的發光的LED有所需求。作為如此的LED，在深紫外光波域的發光的LED能夠被利用於殺菌等的用途。作為其基底基板，使用AIN單晶基板。

【0003】 在專利文獻1中，揭示了一種將AIN晶體的Al原子的一部分置換為IIIA族元素(Sc、Y、La等)或/及IIIB族元素(B、Ga、In等)，且將鄰接的一個氮(N)原子置換為氧(O)原子，藉此形成淺的雜質能階，並且能夠得到低電阻的n型AIN晶體。特別是，其揭示了IIIA族元素或/及IIIB族元素的合計濃度(C_{3A})為 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上，且O濃度(C_O)為 $0.01C_{3A} < C_O < 1.5C_{3A}$ 。再者，作為AIN晶體的製造方法，其揭示了可以採用化學氣相沉積(CVD)法、分子束磊晶(MBE)法、昇華法等的方法。

在專利文獻2中，揭示了一種氮化鋁單晶，其為包含氧原子及碳原子的氮化鋁單晶，其特徵在於當將氧原子的濃度設為 $[O] \text{ cm}^{-3}$ 、碳原子的濃度設為 $[C] \text{ cm}^{-3}$ 時，滿足下式的條件： $[O]-[C]>0$ 。

[先前技術文件]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1] 日本專利申請特開第2007-261883號公報

[專利文獻2] 日本專利申請特開第2012-188344號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

【0005】 當使用AlN單晶基板作為在紫外波域發光的LED時，要求在紫外波域具有高的穿透率。為了得到在紫外波域中具有高的穿透率的AlN單晶基板，例如，可以降低AlN單晶基板中所包含的雜質濃度。

然而，為了得到雜質濃度低的AlN單晶基板，在單晶生長過程中需要精密控制及特別的製造裝置，以降低雜質濃度。如此的製造裝置通常昂貴並且成為大幅增加AlN單晶基板的製造成本的要因。因此，作為控制雜質濃度以得到在紫外波域具有高穿透率的AlN單晶基板的方法，仍有改良的餘地。

本發明的目的在於提供一種AlN單晶基板等，其能夠藉由調整雜質的濃度而達成在紫外波域的高穿透率。

[用以解決問題的手段]

【0006】 為了解決上述問題，本發明提供一種AlN單晶基板，其包含碳及硼作為雜質，並且當碳的濃度及硼的濃度表示為每 1 cm^3 的原子數時，碳的濃度與硼的濃度之比率為 $0.22 \leq [\text{硼的濃度}]/[\text{碳的濃度}] \leq 6.85$ 。

【0007】 再者，本發明還提供一種AlN單晶基板，其包含碳及硼作為雜質，並且將碳的濃度及硼的濃度設定為使得對於具有波長265 nm的紫外光的吸收係數小於60/cm。

此外，本發明提供一種具備上述AlN單晶基板的裝置。

[發明功效]

【0008】 藉由調整雜質的濃度，可以提供在紫外波域中能夠達成高穿透率的AlN單晶基板等。

【圖式簡單說明】

【0009】

[圖1] 是顯示在AlN多晶粉末的熱處理中所使用的裝置的圖。

[圖2] 是顯示在AlN單晶層的成膜中所使用成膜裝置的圖。

【實施方式】

【0010】 在下文中，將參照所附圖式詳細地說明本發明的實施形態。

<AlN單晶基板>

在本實施形態中，所謂「AlN單晶基板」，是指由氮化鋁(AlN)的單晶所形成的基板。又，在此所謂「單晶」，並不是全部均由單晶所形成的意思，而是指可以包含，例如，晶體缺陷等。

【0011】 本實施形態的AlN單晶基板包含碳(C)及硼(B)作為雜質。當碳的濃度及硼的濃度表示為每 1 cm^3 的原子數時，碳的濃度與硼的濃度之比率為 $0.22 \leq [\text{硼的濃度}]/[\text{碳的濃度}] \leq 6.85$ 。若 $[\text{硼的濃度}]/[\text{碳的濃度}]$ 小於0.22，則被認為在深外域有吸收的C雜質量變得相對較多，因此較不佳。再者，若 $[\text{硼的濃度}]/[\text{碳的濃度}]$ 超過6.85，則容易產生極小的氣孔，而使光發生散射，因此較不佳。

又，從在紫外線波域的穿透率的觀點考慮，此比率以 $1.17 \leq [\text{硼的濃度}]/[\text{碳的濃度}] \leq 5.09$ 為佳。再者，此比率以 $1.45 \leq [\text{硼的濃度}]/[\text{碳的濃度}] \leq 3.33$ 為進一步更佳。

【0012】 此外，可以包含矽(Si)作為雜質。在這種情況下，當矽的濃度表示為每 1 cm^3 的原子數時，碳的濃度與矽的濃度之比率可為 $0.005 \leq [\text{矽的濃度}]/[\text{碳}$

的濃度] ≤ 0.27 。

又，此比率以 $0.01 \leq [\text{矽的濃度}]/[\text{碳的濃度}] \leq 0.2$ 為佳。再者，此比率以 $0.02 \leq [\text{矽的濃度}]/[\text{碳的濃度}] \leq 0.08$ 為進一步更佳。

【0013】 選擇如此的元素作為AlN單晶基板中所包含的雜質，且將其濃度設定為上述比率，藉此能夠提升AlN單晶基板在紫外波域的穿透率。換言之，即使含有雜質，也能夠提升AlN單晶基板的在紫外波域的穿透率。再者，在AlN單晶基板的單晶生長過程中，無需使用精密控制及特別的製造設備，就能夠提高AlN單晶基板的在紫外波域的穿透率。結果，AlN單晶基板的製造成本容易趨於低廉。

再者，從與現有技術比較的觀點考慮，即使是在碳的濃度大於 $4 \times 10^{17} \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的情況下，藉由將碳的濃度與硼的濃度控制在上述範圍內，也能夠得到在紫外波域(例如，265 nm)中具有高穿透率的AlN單晶。

【0014】 又，在本實施形態中，要求對於具有波長265 nm的紫外光的吸收係數小於60/cm。再者，吸收係數，以小於50/cm為進一步更佳。此吸收係數，可以藉由以下的方法測定。

【0015】 使用分光光度計測定AlN單晶的全光線穿透率 T_a 。使用此測定值及AlN單晶的理論穿透率 T_t ，藉由以下的(I)式求取AlN單晶的吸收係數 α ，然後藉由以下的(II)式計算換算成100 μm 的穿透率 $T_{100 \mu\text{m}}$ 。又，在此 t 是樣品的實際厚度(cm)。

【0016】

$$\alpha = -\ln(T_a/T_t)/t \quad \cdot \cdot \cdot \text{(I)}$$

$$T_{100 \mu\text{m}} = \exp(-\alpha/100) \quad \cdot \cdot \cdot \text{(II)}$$

【0017】 再者，碳的濃度、硼的濃度及矽的濃度，以在下述的(1)式至(3)式的範圍內為佳。

$$3.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \leq [\text{碳的濃度}] \leq 5.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad \cdot \cdot \cdot (1)$$

$$9.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \leq [\text{硼的濃度}] \leq 8.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad \cdot \cdot \cdot (2)$$

$$1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \leq [\text{矽的濃度}] \leq 2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad \cdot \cdot \cdot (3)$$

再者，碳的濃度、硼的濃度及矽的濃度，以在下述的(4)式至(6)式的範圍內為進一步更佳。

$$6.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \leq [\text{碳的濃度}] \leq 1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad \cdot \cdot \cdot (4)$$

$$1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \leq [\text{硼的濃度}] \leq 2.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad \cdot \cdot \cdot (5)$$

$$2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \leq [\text{矽的濃度}] \leq 4.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad \cdot \cdot \cdot (6)$$

【0018】 藉由將碳的濃度、硼的濃度及矽的濃度設定在(1)式至(3)式的範圍內，AlN單晶基板的在紫外波域的吸收係數容易趨於變小。

【0019】 在本實施形態的AlN單晶基板，較佳為配向在c軸方向及a軸方向的兩者的配向層，也可以包含鑲嵌晶體(mosaic crystal)。所謂鑲嵌晶體，是指不具有清晰的晶界，但晶體的配向方向與c軸及a軸之一或兩者略有不同的晶體的集合。如此的配向層，具有晶體方位大致對齊於略法線方向(c軸方向)及面內方向(a軸方向)的結構。藉由採用如此的結構，能夠在其上形成品質優異、特別是配向性優異的半導體層。亦即，當在配向層上形成半導體層時，半導體層的晶體方位大致對齊於配向層的晶體方位。因此，可以容易地將形成在AlN單晶基板上的半導體膜當作配向膜。

【0020】 <AlN單晶基板的製造方法>

本實施形態的AlN單晶基板，可以藉由各種方法製造。可以準備種晶基板並在其上磊晶成膜，或者也可以在不使用種晶基板的情況下藉由自發成核而直接製造AlN單晶基板。再者，作為所使用的種晶基板，可以使用AlN基板以進行同質磊晶成長，也可以使用其他基板以進行異質磊晶生長。雖然可以使用氣相成膜法、液相成膜法及固相成膜法中的任一種方法進行單晶的生長，但較佳為使

用氣相成膜法成膜AlN單晶，之後視需要而研磨除去種晶基板部分，藉此得到所期望的AlN單晶基板。作為氣相成膜法的實例，可以列舉各種CVD(化學氣相沉積)法(例如，熱CVD法、電漿CVD法、MOVPE法等)、濺鍍法、氫化物氣相磊晶(Hydride Vapor Phase Epitaxy：HVPE)法、分子束磊晶(Molecular Beam Epitaxy：MBE)法、昇華法、脈衝雷射沉積(Pulsed Laser Deposition：PLD)法等，較佳為昇華法或HVPE法。作為液相成膜法的實例，可以列舉溶液生長法(例如，助熔劑法)等。再者，無需在種晶基板上直接形成AlN單晶，藉由形成配向前驅物層的步驟，利用熱處理將配向前驅物層轉變為AlN單晶層的步驟，以及研磨除去種晶基板的步驟，也可以得到AlN單晶基板。作為此時的將配向前驅物層成膜的製造方法，可以列舉AD(氣溶膠沉積)法、HPPD(超音速電漿粒子沉積)法等。

【0021】 <裝置>

也可以使用本實施形態的AlN單晶基板製造裝置。亦即，較佳為提供具備AlN單晶基板的裝置。作為如此的裝置的實例，可以列舉深紫外線雷射二極體、深紫外線二極體、電力電子裝置、高頻裝置、散熱器等。使用AlN單晶基板的裝置的製造方法，沒有特別限定，可以藉由公知的方法製造。

[實施例]

【0022】 <AlN單晶基板的製作>

依據以下的表1所示的組成，製作AlN單晶基板。亦即，以使作為雜質的碳(C)、硼(B)、矽(Si)的各自濃度(C量、B量、Si量)成為如表1所示的濃度之方式而製作AlN單晶基板。此時，[硼的濃度]/[矽的濃度] (Si/C)及[硼的濃度]/[碳的濃度] (B/C)，如表1所示。又，濃度(C量、B量、Si量)是以將小數點後第二位四捨五入而記載。再者，由於此關係，以表1中所記載的濃度(C量、B量、Si量)，Si/C、B/C有可能不是表1所記載的數值，但是在表1中所記載的是考慮了小數點後第二位之後的正確濃度而算出的Si/C、B/C。

【0023】 [表1]

	C量 /cm ³	B量 /cm ³	Si量 /cm ³	Si/C	B/C	吸收係數
實施例1	8.0E+18	1.4E+19	<1.0E+17	0.00	1.77	A
實施例2	1.2E+19	1.8E+19	4.2E+17	0.03	1.46	A
實施例3	6.6E+18	2.2E+19	4.8E+17	0.07	3.32	A
實施例4	8.2E+18	1.6E+19	3.3E+17	0.04	2.01	A
實施例5	6.6E+18	1.6E+19	3.3E+17	0.05	2.48	A
實施例6	1.1E+19	1.6E+19	2.1E+17	0.02	1.44	B
實施例7	1.2E+19	1.6E+19	3.3E+17	0.03	1.36	B
實施例8	1.2E+19	1.4E+19	1.5E+17	0.01	1.18	B
實施例9	3.7E+18	1.4E+19	1.0E+18	0.27	3.65	B
比較例1	4.5E+19	9.3E+18	4.4E+17	0.01	0.21	C
比較例2	1.6E+20	1.2E+17	4.4E+19	0.28	0.00	C
比較例3	1.2E+19	8.5E+19	3.4E+17	0.03	6.86	C

【0024】 (實施例1)

在實施例1中，藉由昇華法製作AlN單晶基板。在實施例1中所使用的昇華法包括：(a) AlN多晶粉末的熱處理的步驟，以及(b) AlN單晶層的成膜的步驟。

【0025】 (a) AlN多晶粉末的熱處理

圖1是顯示在AlN多晶粉末的熱處理中所使用的裝置的圖。

將作為AlN單晶原料使用的市售的平均粒徑為1 μm的AlN粉末12放置在氮化硼匣鉢(BN sagger) 10內。將市售的平均粒徑為1 μm的石墨粉末14以相對於AlN粉末100重量份時為6重量份的比例放入BN坩堝17中。再者，將平均粒徑為3 μm的BN粉末15以相對於AlN粉末100重量份為3重量份的比例放入BN坩堝18中。此外，將平均粒徑為0.1 μm的氮化矽(Si₃N₄)粉末16以相對於AlN粉末100重量份為1重量份的比例放入BN坩堝19中。以避免直接接觸AlN粉末12之方式而將這些BN坩堝17~19放置在BN匣鉢10中。BN坩堝17~19具有能夠收納在BN容器10中的尺寸。將此BN匣鉢10在石墨加熱爐中在氮氣(N₂)氣氛中在0.1 atm~10 atm、2200°C下進行熱處理。如此對作為AlN多晶粉末的AlN粉末12進行熱處理，以製

作AlN原料粉末。

【0026】 (b) AlN單晶層的成膜

圖2是顯示在AlN單晶層的成膜中所使用成膜裝置的圖。

圖示的成膜裝置20具備對作為結晶生長容器的坩堝22進行隔熱的隔熱材24，以及對坩堝22進行加熱的線圈26。

然後，將內部放有在上述(a)中製造的AlN原料粉末28的坩堝22放置在成膜裝置20的內部。此外，在成膜裝置20的上部，以不與坩堝22接觸之方式而設置SiC基板作為使AlN原料粉末28的昇華物析出的種晶基板30。

【0027】 然後，在N₂氣氛中對坩堝22加壓至50 kPa，並藉由使用線圈26的高頻感應加熱而將坩堝22內的AlN原料粉末附近的部分加熱至100°C。另一方面，藉由將坩堝22內的SiC基板附近的部分加熱且保持在比其更低的溫度(溫度差為200°C)，使AlN單晶層32在SiC基板上再析出。保持時間為10小時。

【0028】 結果，製作出碳(C)、硼(B)、矽(Si)的各自濃度(C量、B量、Si量)成為如表1所示的組成的AlN單晶基板。又，各元素的濃度是使用動態SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry：二次離子質譜法)作為測定裝置而測定的。具體而言，測定裝置為AMETEK股份公司製造的CAMECA IMS-7f，一次離子種Cs⁺，一次加速電壓：15 kV，檢測面積20 μm×20 μm。又，利用此測定裝置的碳(C)、硼(B)、矽(Si)的測定下限均為 $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

【0029】 (實施例2~9、比較例1~3)

變更石墨粉末14、BN粉末15、Si₃N₄粉末16的量，除此之外，以與實施例1相同的方式而製作AlN單晶基板。結果，製作出碳(C)、硼(B)、矽(Si)的各自濃度(C量、B量、Si量)成為如表1所示的組成的AlN單晶基板。

【0030】 <評價方法>

針對在實施例1~9、比較例1~3中所製作的AlN單晶基板，利用上述(I)式、

(II)式而計算吸收係數。此時，使用股份公司日立High-Tech Science製造的UH4150作為測定全光線穿透率 T_a 的分光光度計。

然後，如下設定吸收係數的評價基準。

評價A：在紫外波域(265 nm)的吸收係數為小於50/cm

評價B：在紫外線區域(265 nm)的吸收係數為50/cm以上、小於60/cm

評價C：在紫外線區域(265 nm)的吸收係數為60/cm以上

在評價B的情況下，吸收係數的結果為良好。再者，在評價A的情況下，吸收係數的結果為進一步更良好。相對於此，在評價C的情況下，吸收係數的結果為不良。

【0031】 <評價結果>

評價結果顯示於表1。

實施例1~9包含碳(C)及硼(B)作為雜質，且碳的濃度與硼的濃度之比率(B/C)為 $0.22 \leq [\text{硼的濃度}]/[\text{碳的濃度}] \leq 6.85$ 。再者，實施例2~9還包含矽(Si)作為雜質，碳的濃度與矽的濃度之比率(Si/C)為 $0.005 \leq [\text{矽的濃度}]/[\text{碳的濃度}] \leq 0.27$ 。又，在實施例1中，作為雜質的矽(Si)為檢測極限以下，雖然在計算上Si/C為0.005，但在此顯示為0.00。

在實施例1~9中，吸收係數評價為A或B，是良好的結果。

【0032】 比較例1包含碳(C)及硼(B)作為雜質，但碳的濃度與硼的濃度之比率(B/C)為小於0.22。

再者，比較例2是幾乎不包含硼(B)作為雜質的情況。又，雖然在計算上B/C為0.001，但在此顯示為0.00。

此外，比較例3包含碳(C)及硼(B)作為雜質，但碳的濃度與硼的濃度之比率(B/C)為大於6.85。

在比較例1~3中，吸收係數評價為C，是不良的結果。

【0033】 在上文中，針對本發明的實施形態進行說明，但本發明的技術範圍並不限於上述的實施形態所記載的範圍。由申請專利範圍的記載應可明白，在上述的實施形態中增加了各種變更或改良而成之物，亦包含在本發明的技術範圍內。

【符號說明】

【0034】

10:BN匣鉢

12:AlN粉末

14:石墨粉末

15:BN粉末

16:Si₃N₄粉末

17:BN坩堝

18:BN坩堝

19:BN坩堝

20:成膜裝置

22:坩堝

24:隔熱材

26:線圈

28:AlN原料粉末

30:種晶基板

32:AlN單晶層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種AlN單晶基板，其包含碳及硼作為雜質，

其中當上述碳的濃度及上述硼的濃度表示為每1 cm³的原子數時，上述碳的濃度與上述硼的濃度之比率為 $0.22 \leq [\text{硼的濃度}]/[\text{碳的濃度}] \leq 6.85$ 。

【請求項2】 如請求項1所記載之AlN單晶基板，其中，上述碳的濃度與上述硼的濃度之比率為 $1.17 \leq [\text{硼的濃度}]/[\text{碳的濃度}] \leq 5.09$ 。

【請求項3】 如請求項1或2所記載之AlN單晶基板，進一步包含矽作為雜質，

其中當上述矽的濃度表示為每1 cm³的原子數時，上述碳的濃度與上述矽的濃度之比率為 $0.005 \leq [\text{矽的濃度}]/[\text{碳的濃度}] \leq 0.27$ 。

【請求項4】 如請求項3所記載之AlN單晶基板，其中，上述碳的濃度與上述矽的濃度之比率為 $0.01 \leq [\text{矽的濃度}]/[\text{碳的濃度}] \leq 0.2$ 。

【請求項5】 如請求項3所記載之AlN單晶基板，其中，上述碳的濃度、上述硼的濃度及上述矽的濃度，以在下述的(1)式至(3)式的範圍內為佳：

$$3.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \leq [\text{碳的濃度}] \leq 5.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad \cdot \cdot \cdot (1)$$

$$9.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \leq [\text{硼的濃度}] \leq 8.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad \cdot \cdot \cdot (2)$$

$$1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \leq [\text{矽的濃度}] \leq 2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad \cdot \cdot \cdot (3)。$$

【請求項6】 一種AlN單晶基板，其包含碳及硼作為雜質，

其中，將上述碳的濃度及上述硼的濃度設定為使得對於具有波長265 nm的紫外光的吸收係數小於60/cm。

【請求項7】 如請求項6所記載之AlN單晶基板，進一步包含矽作為雜質，其中，將上述碳的濃度、上述硼的濃度及上述矽的濃度設定為使得對於具

有波長265 nm的紫外光的吸收係數小於60/cm。

【請求項8】 一種裝置，其具備如請求項1-5中任一項所記載之AlN單晶基板。

(發明圖式)

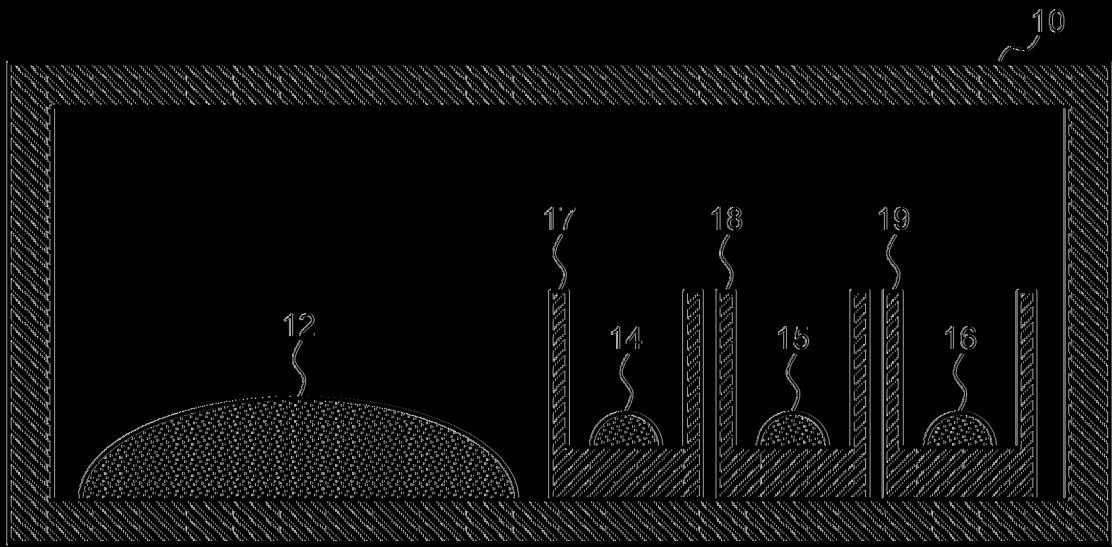


圖1

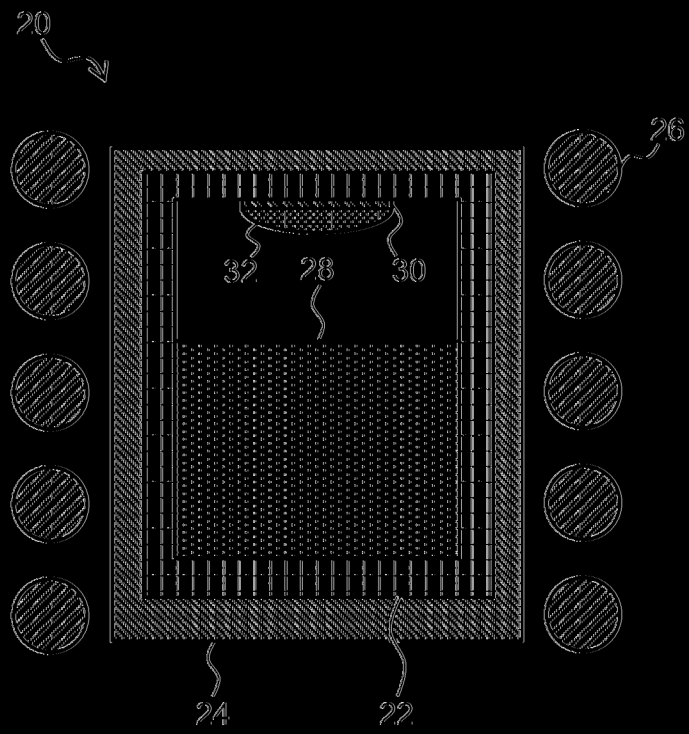


圖2