(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
2022年9月29日(29.09.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/201986 A1

(51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01) *H01L 21/31* (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01) *H01L 21/318* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/006185

(22) 国際出願日： 2022年2月16日(16.02.2022)

(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 2021-052335 2021年3月25日(25.03.2021) JP

(71) 出願人: 日本碍子株式会社(**NGK INSULATORS, LTD.**) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 小 林 博 治 (**KOBAYASHI Hiroharu**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 小川 博久 (**OGAWA Hirohisa**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 渡邊 守道(**WATANABE Morimichi**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

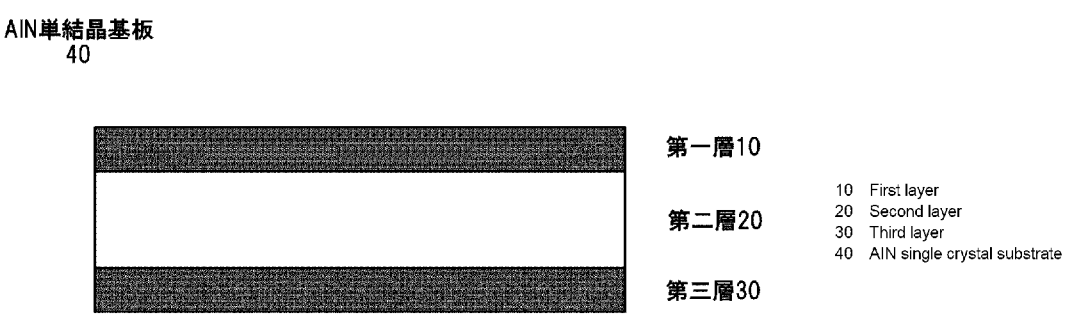
(74) 代理人: 高村 雅晴, 外(**TAKAMURA Masaharu** et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬１丁目４番１号 ユニティフォーラムＩＩ ６階 マクスウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) **Title:** AIN SINGLE CRYSTAL SUBSTRATE

(54) 発明の名称： ＡＩＮ単結晶基板



(57) **Abstract:** Provided is an AIN single crystal substrate in which the occurrence of cracks is suppressed. This AIN single crystal substrate has a three-layer structure that, in terms of defect density, can be divided into a first layer, a second layer, and a third layer in the stated order in the thickness direction, and is entirely formed from one AIN single crystal. The second layer has a defect density of at least 10 times the defect density of the first layer and that of the third layer.

(57) 要約：クラックの発生が抑制されたＡＩＮ単結晶基板が提供される。このＡＩＮ単結晶基板は、欠陥密度の観点から厚み方向に第一層、第二層及び第三層の順に区分可能な、全体として１つのＡＩＮ単結晶で構成される３層構成のＡＩＮ単結晶基板であって、第二層が、第一層及び第三層の各々の欠陥密度の１０倍以上の欠陥密度を有する。

WO 2022/201986 A1

［続葉有］

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：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ＡｌＮ単結晶基板

技術分野

[0001] 本発明は、ＡｌＮ単結晶基板に関する。

背景技術

[0002] 近年、窒化アルミニウム（ＡｌＮ）単結晶はＡｌＮ系半導体を用いた深紫外線発光素子の下地基板として注目されている。ＡｌＮ系半導体には、例えばＡｌＮやＡｌＧａＮ等が用いられ、これらはバンド構造が直接遷移型であるため、発光デバイスに適しており、深紫外領域のＬＥＤ（Ｌｉｇｈｔ　Ｅｍｉｔｔｉｎｇ　Ｄｉｏｄｅ）やＬＤ（Ｌａｓｅｒ　Ｄｉｏｄｅ）への応用が可能である。

[0003] しかし、ＡｌＮ系半導体膜を成長させるための下地基板に欠陥が多く存在している場合、これを用いて作製した深紫外線発光素子の発光効率が低くなり、また、その寿命も短くなるため、表面の欠陥密度が低い下地基板が求められている。

[0004] そこで、下地基板として欠陥密度を低くしたＡｌＮ基板の開発が行われている。例えば、特許文献１（特開２０１９－１９０４２号公報）には、昇華法等を用いて、種基板上にＡｌＮ単結晶を少なくとも２段階に分けて成長させるＡｌＮ単結晶の製造方法が開示されている。２段階でＡｌＮを成長させることにより、結晶成長の厚さ方向で転位の伝搬を抑制し、表面の転位密度が低いＡｌＮ単結晶を製造している。また、特許文献２（特開２０１７－１１７９７２号公報）には、表面及び裏面がＡｌ極性面であるとともに転位密度が共に$10^{6}cm^{-2}$以下であるＡｌＮ単結晶積層体が開示されている。このＡｌＮ単結晶積層体は、昇華法により製造されたＡｌＮ単結晶基板のＮ極性面上に、ＨＶＰＥ法（ハイドライド気相成長法）でＡｌＮ単結晶層を形成して製造されている。なお、欠陥が多いということは転位が多いことを意味する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１９－１９０４２号公報

特許文献2：特開２０１７－１１７９７２号公報

発明の概要

[0006] しかしながら、特許文献１や特許文献２に開示されるような転位を少なくする（すなわち、欠陥を少なくする）手法では、例えば後工程において、ＡｌＮ単結晶基板にクラックが入りやすい。ここで「後工程」とは、一般的には、深紫外線発光素子用の半導体膜をエピタキシャル成長させるために用いられる面を、所望の半導体膜が得られるようにスライス、切断、ダイシング、研削、及び研磨等する工程や、実際に深紫外線発光素子を作製する工程等を含む。このような基板を用いて作製した深紫外線発光素子は歩留まりが悪く、発光効率も低下する。具体的には、特許文献１では、この文献の図６に示されるようにＡｌＮの結晶成長の厚さ方向に移動するに従い、転位密度が高くなっている。ＡｌＮ単結晶の表面付近は転位密度が低いものの、その内部や裏面は転位密度が高くなっているものと考えられ、このような転位の分布である場合、ＡｌＮ単結晶にクラックが入りやすくなると推測される。特許文献２では、例えば実施例１にて、ＡｌＮ単結晶積層体１の表面７、内部（Ｎ極性面６）、及び裏面（Ａｌ極性面５）の転位密度がそれぞれ、７×１０^{4}ｃｍ$^{-2}$、６×１０^{4}ｃｍ$^{-2}$、及び６×１０^{4}ｃｍ$^{-2}$となっている（段落００７８及び００８９）。このように、ＡｌＮ単結晶積層体の表面、内部、及び裏面全てが、同程度に欠陥が少ない場合、クラックが入りやすくなると推測される。したがって、深紫外線発光素子に用いられるＡｌＮ単結晶基板の欠陥の数やその分布を制御することにより、ＡｌＮ単結晶基板に発生するクラックを抑制することが望まれている。

[0007] 本発明者らは、今般、内部の欠陥密度が表面及び裏面の各々の欠陥密度よりも高いＡｌＮ単結晶基板とすることで、ＡｌＮ単結晶基板に発生するクラックを抑制することができるとの知見を得た。

[0008] したがって、本発明の目的は、クラックの発生が抑制されたＡＩＮ単結晶基板を提供することである。

[0009] 本発明の一態様によれば、欠陥密度の観点から厚み方向に第一層、第二層及び第三層の順に区分可能な、全体として１つのＡＩＮ単結晶で構成される３層構成のＡＩＮ単結晶基板であって、

前記第二層が、前記第一層及び前記第三層の各々の欠陥密度の１０倍以上の欠陥密度を有する、ＡＩＮ単結晶基板が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]ＡＩＮ単結晶基板の一例を示す模式断面図である。

[図2]ＡＩＮ単結晶基板の形成工程を示す断面図である。

[図3]昇華法に用いられる結晶成長装置の構成の一例を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] ＡＩＮ単結晶基板

本発明によるＡＩＮ単結晶基板は、欠陥密度の観点から厚み方向に第一層、第二層及び第三層の順に区分可能な、全体として１つのＡＩＮ単結晶で構成される３層構成のＡＩＮ単結晶基板である。そして、第二層が、第一層及び第三層の各々の欠陥密度の１０倍以上の欠陥密度を有する。このように、内部（第二層）の欠陥密度を表面（第一層）及び裏面（第三層）の各々の欠陥密度よりも高くすることで、ＡＩＮ単結晶基板に発生するクラックを抑制することができる。そして、このようなＡＩＮ単結晶基板を用いて得られる深紫外線発光素子は、その歩留まり及び発光効率を向上させることができる。

[0012] ここで、「欠陥密度の観点から厚み方向に第一層、第二層及び第三層の順に区分可能な、全体として１つのＡＩＮ単結晶で構成される３層構成のＡＩＮ単結晶基板」とは、断面観察により３層に分かれていることを認識するのは困難な単結晶であるものの、公知の手法により測定される欠陥密度の程度の観点から、第一層、第二層及び第三層の３層（これらは必要に応じて第一

領域、第二領域及び第三領域の３つの層状領域と称してもよい）に便宜上ないし概念的に区分することが可能であるＡＩＮ単結晶基板をいう。また、そのように欠陥密度の程度により３層に区分可能でありながらも、各層間には粒界が無く３層まとめて一つの単結晶として特定できる構成のＡＩＮ単結晶基板をいう。このとき、第二層は第一層と第三層との間にある層にすぎず、例えば第二層がＡＩＮ単結晶基板の中心付近の深さに位置しておらず、第一層に近く第三層から離れた位置にあってもよいし、その逆であってもよい。第二層の厚さもＡＩＮ単結晶基板全体の厚さに対して１０％程度の薄いものであってもよい。また、以下のようにＡＩＮ単結晶基板を測定することで、欠陥密度の程度により３層に区分することができる。例えば、Ｘ線トポグラフィー測定、ＴＥＭ観察、エッチピット評価等により、ＡＩＮ単結晶基板の厚さ方向の欠陥密度を測定し、各層（第一層／第二層／第三層）を区分することができる。具体的には、ＡＩＮ単結晶基板の表面の欠陥密度を測定した後、単結晶基板を所定の厚さ（例えば単結晶基板の厚さの１／１０、もしくは３０μｍ）ごとに研磨し、研磨により現れた表面の欠陥密度を測定する操作を繰り返し、それにより厚さ方向における欠陥密度の分布を取得する。そして、ＡＩＮ単結晶内部で最も欠陥密度が高い表面から、その欠陥密度の１／１０以下となる欠陥密度を有する表面までの厚さ方向の領域を、第二層とし、第一層と第二層の境界及び第二層と第三層の境界と特定する。こうすることで、ＡＩＮ単結晶基板の各層（第一層／第二層／第三層）を区分することができる。この際、第一層及び第三層それぞれの欠陥密度は、第一層及び第三層の、第二層と対向する側の表面に到達する欠陥密度を意味し、第二層の欠陥密度は、ＡＩＮ単結晶内部の欠陥密度の分布中で、最も高い欠陥密度を意味する。第一層及び第三層それぞれの欠陥密度（ＡＩＮ単結晶の表面及び裏面に到達するそれぞれの欠陥密度）は第二層の欠陥密度（上記手法で測定したＡＩＮ単結晶内部の最大欠陥密度）に対して、１／１０以下である。

[0013] 前述のとおり、深紫外線発光素子の下地基板としてＡＩＮ単結晶が知られており、例えば特許文献１等で開示されるように、欠陥密度が低いＡＩＮ単

結晶が開発されている。しかしながら、従来の手法ではＡＩＮ単結晶基板にクラックが入りやすく、このような基板を用いて作製した深紫外線発光素子は歩留まりが悪く、発光効率も低下する。これは、例えば特許文献１では、欠陥密度がＡＩＮ単結晶の表面では低く、一方で内部及び裏面では高くなっており、欠陥の分布が上下非対称になっているためにＡＩＮ単結晶に歪が生じやすいことが原因と考えられる。特許文献２では、欠陥密度がＡＩＮ単結晶積層体の表面、内部及び裏面で同程度に低いため、欠陥の多い部分がどこにも存在しないことが原因と考えられる。この点、本発明によれば、ＡＩＮ単結晶基板の欠陥の数やその分布を制御することにより、ＡＩＮ単結晶基板に発生するクラックを抑制することができる。特に、内部の欠陥密度が表面及び裏面の各々の欠陥密度よりも高いＡＩＮ単結晶基板とすることで、欠陥の分布が上下対称になり歪が小さくなるため、ＡＩＮ単結晶基板に発生するクラックを抑制することができる。

[0014] ＡＩＮ単結晶基板全体の厚さは、内部の欠陥密度が表面及び裏面の各々の欠陥密度よりも高く、全体として１つのＡＩＮ単結晶で構成されるような３層構成の基板を得られる限り特に限定されないが、典型的には２５０～１５００μｍ、より典型的には４００～１５００μｍである。

[0015] ＡＩＮ単結晶基板を構成する第一層、第二層及び第三層は、ＡＩＮ単結晶であり、配向層であるともいえる。本発明におけるＡＩＮ単結晶とは、ｃ軸方向及びａ軸方向の両方に配向しているものを指し、モザイク結晶を含む。モザイク結晶とは、明瞭な粒界は有しないが、結晶の配向方位がｃ軸及びａ軸の一方又は両方とわずかに異なる結晶の集まりになっているものをいう。このような配向層は、略法線方向（ｃ軸方向）、及び面内方向（ａ軸方向）に結晶方位が概ね揃った構成を有している。このような構成とすることで、その上に、優れた品質、特に配向性に優れた半導体層を形成することが可能となる。すなわち、配向層上に半導体層を形成する際、半導体層の結晶方位は配向層の結晶方位に概ね倣ったものとなる。したがって、ＡＩＮ単結晶基板上に形成される半導体膜を配向膜とすることが可能となる。

[0016] 上述のとおり、本発明によるＡＩＮ単結晶基板は、欠陥密度の観点から厚み方向に第一層、第二層及び第三層の順に区分可能な、全体として１つのＡＩＮ単結晶で構成される３層構成のＡＩＮ単結晶基板である。このＡＩＮ単結晶基板の一例を図１に示す。本実施形態のＡＩＮ単結晶基板４０は、第一層１０と、第二層２０と、第三層３０とを備えている。第一層１０、第二層２０及び第三層３０はＡＩＮ単結晶からなる層であり、オフ角は［０００１］軸から０．０～４°であることが好ましく、［０００１］軸から０．２～２°であることがより好ましい。第一層１０は、第二層２０の一方の面上に設けられ、第三層３０は、第二層２０の第一層１０に対向する面上に設けられている。

[0017] 第一層１０、第二層２０及び第三層３０は、ＡＩＮ結晶がｃ軸方向及びａ軸方向の両方に配向している。配向の評価方法は、特に限定されるものではないが、例えばＥＢＳＤ（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｂａｃｋ Ｓｃａｔｔｅｒ Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ Ｐａｔｔｅｒｎｓ）法やＸ線極点図等の公知の分析手法を用いることができる。例えば、ＥＢＳＤ法を用いる場合、ＡＩＮ単結晶層の表面（板面）又は板面と直交する断面の逆極点図マッピング、結晶方位マッピングを測定する。得られた逆極点図マッピングにおいて、（Ａ）板面の略法線方向の特定方位（第１軸）に配向していること、（Ｂ）第１軸に直交する、略板面内方向の特定方位（第２軸）に配向していること、得られた結晶方位マッピングにおいて、（Ｃ）第１軸からの傾斜角度が±１０°以内に分布していること、（Ｄ）第２軸からの傾斜角度が±１０°以内に分布していること、という４つの条件を満たすときに略法線方向と略板面方向の２軸に配向していると定義できる。言い換えると、上記４つの条件を満たしている場合に、ｃ軸及びａ軸の２軸に配向していると判断できる。例えば板面の略法線方向がｃ軸に配向している場合、略板面内方向がｃ軸と直交する特定方位（例えばａ軸）に配向していればよい。ＡＩＮ単結晶は、略法線方向と略板面内方向の２軸に配向していればよいが、略法線方向がｃ軸に配向していることが好ましい。略法線方向及び／又は略板面内方向の傾斜角度

分布は小さい方がＡＩＮ単結晶のモザイク性が小さくなり、ゼロに近づくほど完全な単結晶に近くなる。このため、ＡＩＮ単結晶の結晶性の観点では、傾斜角度分布は略法線方向、略板面方向共に小さいほうが好ましく、例えば±５°以下が好ましく、±３°以下がさらに好ましい。

[0018] 第二層２０は、第一層１０及び第三層３０の各々の欠陥密度の１０倍以上の欠陥密度を有する。上述したとおり、第二層２０の欠陥密度はＡＩＮ単結晶基板内部で最も高い欠陥密度であり、第一層１０及び第三層３０それぞれの欠陥密度は、第一層１０及び第三層３０の、第二層２０と対向する側の表面（言い換えるとＡＩＮ単結晶基板の表面と裏面）に到達する欠陥密度を指す。この第二層２０の欠陥密度は第一層１０及び第三層３０の各々の欠陥密度の１００倍以上であるのが好ましく、より好ましくは１０００倍以上、更に好ましくは１００００倍以上である。この値の上限は、ＡＩＮ単結晶基板の内部の欠陥密度が表面及び裏面の各々の欠陥密度よりも高くなればよいため、特に限定されないが、典型的には１０００００００００倍以下である。このような範囲内であると、ＡＩＮ単結晶基板に発生するクラックをより効果的に抑制することができる。

[0019] 第一層１０、第二層２０、及び第三層３０の欠陥密度は、以下のような公知の手法で評価することができる。評価方法の例として、Ｘ線トポグラフィー測定、ＫＯＨ融液エッチングを用いたエッチピット評価、ＴＥＭ観察及びそれらの組み合わせが挙げられる。例えばＸ線トポグラフィーを用いて第一層１０及び第三層３０の欠陥密度を評価する場合、ＡＩＮ単結晶基板の表面及び裏面から測定すればよい。また、単結晶基板を所定の厚さ（例えば単結晶基板の厚さの１／１０、もしくは３０μｍ）ごとに研磨し、研磨により現れた表面の欠陥密度に対してＫＯＨ融液エッチングを用いたエッチピット評価を行う操作を繰り返し、最も高い欠陥密度を第二層２０の欠陥密度とすることができる。また、このような操作によって得た厚さ方向における欠陥密度の分布より、ＡＩＮ単結晶内部で最も欠陥密度が高い表面から、その欠陥密度よりも欠陥密度が１／１０以下となる表面までの厚さ方向の領域を、第

二層とし、第一層と第二層の境界及び第二層と第三層の境界と特定することで、ＡＩＮ単結晶基板の各層（第一層／第二層／第三層）を区分することができる。なお、第二層２０内の欠陥密度はそのいずれの表面においても、第一層１０及び第三層３０の表面に到達する欠陥密度より１０倍以上の欠陥密度を有する層と言い換えることができる。各層内の欠陥密度は、厚さ方向で均質である必要はなく、上述した欠陥密度の数値範囲を満たす限り分布があってもよい。また、欠陥密度は、上述したように所定の厚みごとに研磨して露出させた表面の全領域で測定することが好ましく、反射Ｘ線トポグラフィー測定やＫＯＨ融液エッチングを用いたエッチピット評価で実施することができる。エッチピット評価においては、エッチング後の表面を光学顕微鏡、レーザー顕微鏡、ＳＥＭ等で測定することでエッチピット密度を測定することが出来る。但し、ＫＯＨ融液エッチングを用いたエッチピット評価を行う場合、第一層又は第三層の表面となるＮ面は対向するＡＩ面と比較して耐薬品性が低いため、エッチピット評価ができない場合がある。このため、Ｎ面の欠陥密度をエッチピット評価で算出する場合は、Ｎ面から３０μｍの位置にある表面が露出するように試料を加工し、その表面にあるＡＩ面に対してエッチピット評価を実施し、得られた結果を第一層又は第三層の表面に到達する欠陥密度として代用することができる。なお、欠陥評価の手法は適用可能な欠陥密度の範囲が限定されており、欠陥密度が高い場合はＴＥＭ観察で評価することが好ましい。ＴＥＭ観察においては表面全領域の測定は困難であるため、研磨によって露出させた表面からＡＩＮ単結晶基板の重心を含む５０μｍ×５０μｍの領域をサンプリングし、ＴＥＭを測定することで欠陥評価することができる。この場合においても測定箇所は複数個所ある方が好ましく、例えば重心を含む５０μｍ×５０μｍの領域に加え、４箇所の領域で同様のサンプリングを実施し、計５箇所の領域の欠陥密度の平均を、最終的な欠陥密度として使用すればよい。このような欠陥密度分布の測定手法は特に限定はなく、例えばＸ線トポグラフィーを用いて断層状のトポグラフを測定したり、セクションＸ線トポグラフィーを用いてＡＩＮ単結晶基板内部

の欠陥密度分布を測定してもよい。なお、本明細書では、欠陥とは、貫通らせん転位（ＴＳＤ）や貫通刃状転位（ＴＥＤ）、基底面転位（ＢＰＤ）、及び混合転位を含むものとする。貫通とは、転位線が六方晶系の［０００１］軸に略平行であることを意味する。基底とは、転位線が基底六方晶系（０００１）面内にあることを意味する。

[0020] 第二層２０は、第二層２０の厚さのＡＩＮ単結晶基板の厚さに対する比が０．０２～０．２８であるのが好ましく、より好ましくは０．０２～０．１８、さらに好ましくは０．０４～０．１８である。また、第二層の厚さは、１．０～２００μｍであるのが好ましく、より好ましくは１０～１５０μｍ、さらに好ましくは３０～１００μｍである。このような範囲内であると、ＡＩＮ単結晶基板に発生するクラックをより効果的に抑制することができる。

[0021] 第一層１０及び第三層３０は、各々が１．０×10^5／ｃｍ^{2}以下の欠陥密度を有するのが好ましく、より好ましくは１．０×10^4／ｃｍ^{2}以下である。第一層１０及び第三層３０の欠陥密度は低ければ低いほど良いため、その下限値は０であってもよく特に限定されるべきではないが、典型的には１．０／ｃｍ^{2}以上である。このような範囲内であると、ＡＩＮ単結晶基板の内部の欠陥密度が表面及び裏面の各々の欠陥密度よりも高くなるように、欠陥密度や欠陥の分布が制御されるため、ＡＩＮ単結晶基板に発生するクラックをより効果的に抑制することができる。

[0022] 第一層１０及び／又は第三層３０の表面における算術平均粗さＲａは、好ましくは１ｎｍ以下、より好ましくは０．５ｎｍ以下、さらに好ましくは０．２ｎｍ以下である。このように、配向層の表面を平滑にすることで、その上に設けられる半導体層の結晶性がより向上すると考えられる。

[0023] ＡＩＮ単結晶基板は、その片面が、好ましくは２０ｃｍ^{2}以上、より好ましくは７０ｃｍ^{2}以上、さらに好ましくは１７０ｃｍ^{2}以上の面積を有する。このようにＡＩＮ単結晶基板を大面積化することにより、その上に形成する半導体層の大面積化が可能となる。したがって、一枚の半導体層から半導体素

子を多数個取りすることが可能となり、製造コストの低減が期待される。大きさの上限は特に限定されるものではないが、典型的には、片面７１０ｃｍ^{2}以下である。

[0024] 製造方法

本発明のＡＩＮ単結晶基板は、様々な製造方法により製造することができる。例えば、（ａ）配向前駆体層の形成工程及び（ｂ）熱処理工程を経ること、所望により（ｃ）研削や研磨等の加工を施して配向層の表面を露出させる工程を経ること、及び（ｄ）上記（ａ）～（ｃ）の工程のうち少なくとも一つの工程を繰り返すことにより、好ましく製造することができる。ここで、配向前駆体層は、（ｂ）熱処理工程によりＡＩＮ単結晶となるものであり、ドーパント等の他の成分を含んでいてもよい。以下ではＡＩＮ単結晶基板の製造工程について図２を用いて説明するが、本発明のＡＩＮ単結晶基板はこれらの製造工程に特に限定されるものではなく、公知の手法を用いて製造することができる。

[0025] 製造工程（図２参照）

図２では、第二層２０としてＡＩＮ単結晶を用意し、第二層２０の一方の表面に配向前駆体層１１を形成した後（図２（ａ）参照）、熱処理工程によって第一層１０を形成し（図２（ｂ）参照）、第二層２０の第一層と対向する表面に配向前駆体層（図示せず）を形成した後、この配向前駆体層を熱処理工程によって第三層３０として形成し（図２（ｄ）参照）、ＡＩＮ単結晶基板を作製する。ｃ軸配向ＡＩＮ単結晶基板の製造工程を以下に説明するが、面方位に限定はなく、ａ軸配向でもよいし、ｒ軸配向でもよい。

[0026] （ａ）配向前駆体層の形成工程（図２（ａ）参照）

配向前駆体層の形成工程では、最終的に第二層２０となるｃ軸配向ＡＩＮ単結晶２０を用意し、そのＡＩＮ単結晶２０の一方の表面（例えばＡＩ面）に配向前駆体層１１を形成し、積層体２１を得る。配向前駆体層１１の形成方法は公知の手法が採用可能であり、例えば、ＡＤ（エアロゾルデポジション）法、ＨＰＰＤ（超音速プラズマ粒子堆積法）法等の固相成膜法、スパッ

タリング法、蒸着法、昇華法、各種ＣＶＤ（化学気相成長）法、ＨＶＰＥ法、ＭＢＥ法、ＰＬＤ法等の気相成膜法、溶液成長法（例えばフラックス法）等の液相成膜法が挙げられ、配向前駆体層を直接ＡＩＮ単結晶２０上に形成する手法が使用可能である。ＣＶＤ法としては、例えば熱ＣＶＤ法、プラズマＣＶＤ法、ミストＣＶＤ法、ＭＯ（有機金属）ＣＶＤ法等を用いることができる。また、配向前駆体層１１として、予め昇華法や各種ＣＶＤ法、焼結等で作製した多結晶体を使用し、ＡＩＮ単結晶２０上に載置する方法も用いることができる。あるいは、配向前駆体層１１の成形体を予め作製し、この成形体をＡＩＮ単結晶２０上に載置する手法であってもよい。このような配向前駆体層は、テープ成形により作製されたテープ成形体でもよいし、一軸プレス等の加圧成形により作製された圧粉体でもよい。

[0027] ＡＩＮ単結晶２０上に配向前駆体層１１を形成する手法において、スパッタリング法、昇華法、ＨＶＰＥ法、各種ＣＶＤ法、ＭＢＥ法、ＰＬＤ法、溶液成長法等を用いる場合、条件によっては（ｂ）熱処理工程を経ることなくＡＩＮ単結晶２０上にエピタキシャル成長を生じ、第一層１０が形成される場合がある。例えば昇華法を用いることにより、（ａ）配向前駆体層の形成工程と（ｂ）熱処理工程を兼ねることができる。すなわち、昇華法は高温で行われるため、その熱を利用して、配向前駆体層の形成及び配向前駆体層からの単結晶層の生成を同時に行うことができる。

[0028] 上述の配向前駆体層の形成のうち、例えば、配向前駆体層として予め作製した成形体を用いる場合、配向前駆体の原料粉末を成形して作製することができる。例えば、プレス成形を用いる場合、配向前駆体層は、プレス成形体である。プレス成形体は、配向前駆体の原料粉末を公知の手法に基づきプレス成形することで作製可能であり、例えば、原料粉末を金型に入れ、好ましくは１００～４００ｋｇｆ／ｃｍ^2、より好ましくは１５０～３００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の圧力でプレスすることにより作製すればよい。また、成形方法に特に限定はなく、プレス成形の他、テープ成形、押出し成形、鋳込み成形、ドクターブレード法及びこれらの任意の組合せを用いることができる。例えば、

テープ成形を用いる場合、原料粉末にバインダー、可塑剤、分散剤、分散媒等の添加物を適宜加えてスラリー化し、このスラリーをスリット状の細い吐出口を通過させることにより、シート状に吐出及び成形するのが好ましい。シート状に成形した成形体の厚さに限定はないが、ハンドリングの観点では５～５００μｍであるのが好ましい。また、厚い配向前駆体層が必要な場合はこのシート成形体を多数枚積み重ねて、所望の厚さとして使用すればよい。これらの成形体はＡＩＮ単結晶２０上での熱処理によりＡＩＮ単結晶近くの部分が、ＡＩＮ単結晶層（例えば第一層１０）となるものである。このような手法では、後述する熱処理工程において成形体を焼結させる必要がある。成形体が焼結し、例えば多結晶体としてＡＩＮ単結晶層２０と一体となる工程を経たのちに、第一層１０を形成することが好ましい。成形体が焼結した状態を経ない場合、ＡＩＮ単結晶を種としたエピタキシャル成長が十分に生じない場合がある。このため、成形体はＡＩＮ原料の他に、焼結助剤等の添加物を含んでいてもよい。但し、配向前駆体層として、予め作製した多結晶体を用いる手法では、多結晶体とＡＩＮ単結晶２０の密着性を高めるため、多結晶体の表面を十分に平滑にしておく等の工夫をするのが好ましい。

[0029] しかしながら、気相成膜法、特に昇華法、ＨＶＰＥ法、又はＭＯＣＶＤ法を用いて、直接配向前駆体層を形成する方法が好ましい。このような方法を用いることで、高速で成膜することができる。前述したとおり、条件によっては（ｂ）熱処理工程を経ることなくＡＩＮ単結晶２０上にエピタキシャル成長を生じ、第一層１０が形成される場合がある。例えば昇華法は、ＡＩＮ単結晶基板の作製を可能とするバルクＡＩＮの成長法として最も多く検討されている手法である。この手法では、坩堝内にチャージした高純度のＡＩＮ結晶粉末を高温で分解、昇華させ、相対的低温部で過飽和状態とすることで再結晶化させることにより、ＡＩＮ単結晶を形成することができる。一方、成膜温度や成膜速度を制御することで低配向、又は無配向の配向前駆体層を形成させることも可能である。

[0030] 上述した固相成膜法、気相成膜法、液相成膜法のいずれの手法も公知の条

件を用いることができるが、昇華法を用いて配向前駆体層を直接形成する手法について、以下に説明する。

[0031] 昇華法で用いられる結晶成長装置の一例を図３に示す。図３に示される成膜装置５０は、坩堝５４と、坩堝５４を断熱するための断熱材５６と、坩堝５４を高温に加熱するコイル５８とを備えている。坩堝５４は、その下部に原料粉末であるＡＩＮを含み、上部にＡＩＮ原料粉末の昇華物を析出させる基板５２（この場合はＡＩＮ単結晶２０）を備える。

[0032] 坩堝５４内をN_2雰囲気下で加圧し、コイル５８で坩堝５４を加熱してＡＩＮ原料粉末を昇華させる。圧力は１０～１００ｋＰａが好ましく、より好ましくは２０～９０ｋＰａである。このとき、坩堝５４の下部におけるＡＩＮ原料粉末付近の温度よりも、坩堝５４の上部における基板５２付近の温度が低くなるように温度勾配をつける。例えば、坩堝５４のＡＩＮ原料粉末付近の部分を１９００～２２５０℃に加熱するのが好ましく、より好ましくは２０００～２２００℃であり、坩堝５４の基板５２付近の部分を１４００～２１５０℃に加熱するのが好ましく、より好ましくは１５００～２０５０℃である。このとき、ＡＩＮ原料粉末付近の部分に対して基板５２付近の部分の温度を１００～５００℃低くするのが好ましく、より好ましくは２００～４００℃である。上記加熱は２～１００時間保持するのが好ましく、より好ましくは４～９０時間である。温度管理は、坩堝５４を覆った断熱材５６の穴を介して、放射温度計（図示せず）で坩堝５４の上下部の温度を測定し、温度調節にフィードバックすることにより行うことができる。こうして、基板５２としてＡＩＮ単結晶２０を配置し、その表面上にＡＩＮを再析出させ配向前駆体層ないし単結晶層を形成することができる。

[0033] （ｂ）熱処理工程（図２（ｂ）参照）

熱処理工程では、ＡＩＮ単結晶２０上に配向前駆体層１１が積層又は載置された積層体２１を熱処理することによりＡＩＮ単結晶層である第一層１０を生成させる。熱処理方法は、ＡＩＮ単結晶２０を種としたエピタキシャル成長が生じるかぎり特に限定されず、管状炉やホットプレート等、公知の熱

処理炉で実施することができる。また、これらの常圧（プレスレス）での熱処理だけでなく、ホットプレスやＨＩＰ等の加圧熱処理や、常圧熱処理と加圧熱処理の組み合わせも用いることができる。熱処理の雰囲気は真空、窒素、及び不活性ガス雰囲気から選択することができる。熱処理温度は、好ましくは１７００～２４００℃である。熱処理温度を高くすることで、例えばＡＩＮ単結晶層２０を種結晶として配向前駆体層１１がｃ軸及びａ軸に配向しながら成長しやすくなる。したがって、熱処理温度は、好ましくは１７００℃以上、より好ましくは１８５０℃以上、さらに好ましくは２０００℃以上である。一方、熱処理温度が過度に高いと、ＡＩＮの一部が昇華により失われたり、ＡＩＮが塑性変形して反り等の不具合が生じたりする可能性がある。したがって、熱処理温度は、好ましくは２３５０℃以下、より好ましくは２３００℃以下である。熱処理温度や保持時間はエピタキシャル成長で生じるＡＩＮ単結晶層の厚さと関係しており、適宜調整できる。

[0034] 但し、配向前駆体層として予め作製した成形体を用いる場合、熱処理中に焼結させる必要があり、高温での常圧焼成やホットプレスやＨＩＰ又はそれらの組み合わせが好適である。例えば、ホットプレスを用いる場合、面圧は５０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上が好ましく、より好ましくは１００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上、特に好ましくは２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上であり、特に上限はない。また、焼成温度も焼結とエピタキシャル成長が生じる限り、特に限定されないが、１７００℃以上が好ましく、１８００℃以上がより好ましく、２０００℃以上がさらに好ましい。焼成時の雰囲気は真空、窒素、又は窒素と不活性ガスの混合ガスから選択することができる。原料となるＡＩＮ粉末は、好ましくは０．０１～５μｍの平均粒径を有するＡＩＮ粒子で構成される。なお、平均粒径は走査型電子顕微鏡にて粉末を観察し、一次粒子１００個分の定方向最大径を計測した平均値を指す。

[0035] （ｃ）配向層の表面を露出させる工程（図２（ｃ）参照）

上記（ａ）及び上記（ｂ）の工程を経て作製した第一層１０上には、配向前駆体層１１又は配向性に劣る若しくは無配向の表面層が存在又は残留しう

る。この場合、必要に応じて配向前駆体層１１に由来する側の面に研削や研磨等の加工を施して配向層の表面を露出させるのが好ましい。こうすることで第一層の表面に優れた配向性を有する材料が露出することになるため、その上に効果的に半導体層をエピタキシャル成長させることができる。配向前駆体層１１や表面層を除去する手法は特に限定されるものではないが、例えば、研削及び研磨する手法やイオンビームミリングする手法を挙げることができる。第一層の表面の研磨は、砥粒を用いたラップ加工や化学機械研磨（ＣＭＰ）により行われるのが好ましい。

[0036] （ｄ）第三層３０の形成（図２（ｄ）参照）

第二層２０の、第二層２０に形成された第一層１０と対向する表面に対し、上記（ａ）～（ｃ）を再度実施することで第三層３０を形成することができる。すなわち、第二層２０の、第二層２０に形成された第一層１０と対向する表面に対し、上記（ａ）と同様の方法で配向前駆体層（図示せず）を形成し、上記（ｂ）と同様の方法で第三層３０を形成し、必要に応じて上記（ｃ）と同様の方法で配向層の表面を露出させることができる。

[0037] 上記（ａ）～（ｄ）により、例えば、ｉ）配向前駆体層１１をＡＩＮ単結晶２０上に形成し熱処理することで、第一層１０を形成し、次いで、ｉｉ）別の配向前駆体層（図示せず）をＡＩＮ単結晶２０の第一層と対向する表面上に形成し熱処理することで、第三層３０を形成することができる。そしてＡＩＮ単結晶２０を第二層２０とすると、第二層２０の両面に第一層１０、第三層３０が形成されたＡＩＮ単結晶基板４０が得られる。

[0038] このように、第二層２０上に第一層１０を形成した後、これと対向する第二層２０の表面に第三層３０を形成する方法が考えられる。しかしながら、第二層２０の両面に配向前駆体層を形成し、一回の（ｂ）熱処理工程で第一層１０、第三層３０を同時に形成してもよく、コスト面や得られるＡＩＮ単結晶基板の反り等の品質面を考慮すると、このような方法が好ましい。また、最初に準備するｃ軸配向ＡＩＮ単結晶を第三層３０とし、その一方の表面に第二層２０、第一層１０の順にＡＩＮ単結晶を形成してもよく、所定の欠

陥密度の数値範囲を満たす限りＡＩＮ単結晶基板の製造方法に限定はない。

[0039] 本発明のＡＩＮ単結晶基板は、上述した第一層１０、第二層２０及び第三層３０の欠陥密度の関係を満足するよう、それぞれの層の形成方法を制御するのが好ましい。例えば、前述したとおり、スパッタリング法、昇華法、ＨＶＰＥ法、各種ＣＶＤ法、ＭＢＥ法、ＰＬＤ法、溶液成長法等の手法を用いて配向前駆体層を形成する場合、条件によっては（ｂ）熱処理工程を経ることなく下地の上（例えばＡＩＮ単結晶２０上やＳｉＣ単結晶基板上）にエピタキシャル成長を生じ、ＡＩＮ単結晶層が形成される場合がある。このような手法を用いることで、配向前駆体層の形成と熱処理を兼ねることができ、製造コストの面では好ましい。しかし、得られるＡＩＮ単結晶層の結晶性はその下地となる層の影響を受けやすい。

[0040] 直接ＡＩＮ単結晶層を形成する場合は、ＡＩＮ単結晶層の成長に伴って徐々に欠陥密度を低減させることができる。この理由は定かではないが、結晶成長に伴って欠陥同士の対消滅等が進みやすくなると推定される。しかし、このような手法を用いた場合、ＡＩＮ単結晶層が薄い場合は下地の欠陥密度を引き継ぎやすいため、欠陥密度を低減するにはＡＩＮ単結晶層を厚肉に成長させる必要がある。

[0041] 一方、スパッタリング法、昇華法等を用いた場合でも、成膜温度や温度勾配等によってエピタキシャル成長しづらい成膜条件に制御することで、無配向又は配向度が低い配向前駆体層を得ることができる。このような配向前駆体層を熱処理工程で下地の単結晶層（例えばＡＩＮ単結晶２０）を種として結晶成長させると、得られるＡＩＮ単結晶層（例えば第一層）中の欠陥を効果的に低減することができる。この理由は定かではないが、一旦成膜された固相の配向前駆体層において、ＡＩＮ単結晶を種として結晶構造の再配列が生じることが欠陥の消滅に効果があるのではないかと考えられる。このため、下地より大幅に低欠陥なＡＩＮ単結晶層を形成する場合は、配向前駆体層の形成工程においてエピタキシャル成長が生じない条件を選択することが好ましい。また、配向前駆体層の組成制御やイオン注入等による、ＡＩＮ単結

晶層への不純物や異相の導入によって、欠陥密度をより高いものとすることができる。導入する不純物の例としては、Ｍｇ、Ａｌ、Ｎ、Ｓｉ、Ｈ、Ｃ、Ｗ、Ｂ、Ｚｎ、Ｔｉ、Ｂｅ、及びＣａ等が挙げられ、好ましくはＭｇ、Ａｌ、Ｎ、及びＳｉである。また（ｂ）熱処理工程時の熱処理温度を低くしても欠陥密度を高いものとすることができる。

[0042] 本発明のＡｌＮ単結晶基板を作製するには、以上のような手法を組み合わせることで、第一層１０、第二層２０及び第三層３０の欠陥密度の関係を適切に制御するのが好ましい。

実施例

[0043] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0044] 例１

（１）ＡｌＮ単結晶基板の作製

（１ａ）ＡｌＮ単結晶の作製

結晶成長容器として坩堝を用い、この坩堝内にて、基材としてＳｉＣ基板を設置し、これと接触しないようにＡｌＮ原料粉末を入れた。成長容器をN_2雰囲気下で５０ｋＰａで加圧し、高周波誘導加熱により成長容器のＡｌＮ原料粉末付近の部分を２１００℃に加熱する一方で成長容器のＳｉＣ基板付近の部分をそれよりも低い温度（温度差ΔＴ＝２００℃）に加熱して保持することにより、ＳｉＣ基板上にＡｌＮを再析出させた。保持時間は１０時間とした。ＡｌＮが再析出したＳｉＣ基板をＡｌＮ単結晶が露出するまで、＃２０００までの番手の砥石を用いて研削した後、ダイヤモンド砥粒を用いたラップ加工により、板面をさらに平滑化した。その後、コロイダルシリカを用いた化学機械研磨（ＣＭＰ）により鏡面仕上げを施した。こうして、ＡｌＮ単結晶を作製した。この際、ＳｉＣと接していた側のＡｌＮ単結晶の面が裏面、裏面と対向する面を表面とした。このＡｌＮ単結晶の表面及び裏面でＥＢＳＤ測定を実施したところ、ＡｌＮ結晶がｃ軸方向及びａ軸方向の両方に配向していた。

[0045] （１ｂ）表面側へのＡｌＮ層の作製

結晶成長容器として坩堝を用い、この坩堝内に基材として上記（１ａ）で得られたＡＩＮ単結晶を設置し、これと接触しないようにＡＩＮ原料粉末を入れた。ＡＩＮ単結晶はその表面がＡＩＮ原料粉末に露出するように設置した。成長容器をN_2雰囲気下で５０ｋＰａで加圧し、高周波誘導加熱により成長容器のＡＩＮ原料粉末付近の部分を２１００℃に加熱する一方で成長容器のＡＩＮ単結晶付近の部分をそれよりも低い温度（温度差ΔＴ＝２００℃）に加熱し、４０時間保持することにより、ＡＩＮ単結晶の表面の上にＡＩＮ層を形成した。また、表１に示されるようにＡＩＮ単結晶の裏面を所定量研削及び研磨することで、所望の厚さにした。

[0046] （１ｃ）裏面側へのＡＩＮ層の作製

上記（１ｂ）で得たＡＩＮ層を備えるＡＩＮ単結晶において、ＡＩＮ単結晶の、ＡＩＮ層を形成した面とは逆の面、すなわち裏面を露出した状態で、坩堝にこのＡＩＮ単結晶を設置したこと以外は上記（１ｂ）と同様にして、ＡＩＮ層を形成した。こうして、ＡＩＮ単結晶の表面及び裏面にＡＩＮ層を形成したＡＩＮ単結晶基板を得た。

[0047] 例２～５及び８

上記（１ｂ）及び（１ｃ）の保持時間、並びに上記（１ｂ）の研磨量を表１に示されるものとしたこと以外は、例１と同様の方法を用いてＡＩＮ単結晶基板を作製した。

[0048] 例６（比較）

上記（１ａ）と同様の方法でＡＩＮ単結晶を作製し、その上に上記（１ｂ）と同様の方法でＡＩＮ層を形成し裏面を研削することなく（但し、ＡＩＮ層は研磨した）、さらに上記（１ｂ）と同様の方法でＡＩＮ層上に追加でＡＩＮ層を形成した。保持時間、及びＡＩＮ単結晶直上に形成したＡＩＮ層の研磨量は表１に示されるものとした。こうして、ＡＩＮ単結晶の表面上に２段階でＡＩＮ層を形成したＡＩＮ単結晶基板を得た。

[0049] 例７（比較）

上記（１ａ）の保持時間を２５ｈとし、上記（１ｂ）及び（１ｃ）の保持

時間、並びに上記（１ｂ）の研磨量を表１に示されるものとしたこと以外は、例１と同様の方法を用いてＡＩＮ単結晶基板を作製した。

[0050] （２）ＡＩＮ単結晶基板の評価

（２ａ）各層の欠陥密度

例１

得られたＡＩＮ単結晶基板の表面及び裏面の全領域をＸ線トポグラフィー（株式会社リガク製、ＸＲＴｍｉｃｒｏｎ）で測定したところ、表面の欠陥密度が１．０×１０^{4}ｃｍ$^{-2}$、裏面の欠陥密度が１．０×１０^{4}ｃｍ$^{-2}$あった。次に、表面から３０μｍ研磨したところで、全領域をＫＯＨ：ＮａＯＨ＝１：１の重量比で混ぜ４５０℃に加熱した溶融液に研磨した表面を５分間浸し、エッチングした後に、光学顕微鏡で欠陥密度を測定した。これを繰り返すことで、ＡＩＮ単結晶内部の欠陥密度分布を評価したところ、欠陥密度の最大値は８．０×１０^{5}ｃｍ$^{-2}$であった。ＡＩＮ単結晶内部の欠陥密度が、表面及び裏面それぞれの欠陥密度よりも１０倍以上高くなっており、欠陥密度が高い第二層を含む３層構造になっていると判断した。ＡＩＮ単結晶内部の最大の欠陥密度を第二層の欠陥密度とした。欠陥密度が最大となる面から、その欠陥密度の１／１０の欠陥密度となる面までの厚さは表面側に３０μｍ、裏面側に３０μｍであったため、欠陥密度が最大となる面を含む６０μｍの領域を第二層、第二層から表面側の層を第一層、第二層から裏面側の層を第三層とした。第一層～第三層の欠陥密度、及び第二層の厚さのＡＩＮ単結晶基板の厚さに対する比を表１に示す。

[0051] 例２～５

例１と同様に測定した。第一層～第三層の欠陥密度、及び第二層の厚さのＡＩＮ単結晶基板の厚さに対する比を表１に示す。

[0052] 例６（比較）

例１と同様に測定した。得られた欠陥密度を確認したところ、表面が１．０×１０^{4}ｃｍ$^{-2}$、裏面が１．０×１０^{6}ｃｍ$^{-2}$、ＡＩＮ単結晶内部の最大値が８．０×１０^{5}ｃｍ$^{-2}$であった。内部の欠陥密度の最大値が表面及び裏面そ

れぞれの欠陥密度の１０倍以上となっておらず、本発明のＡＩＮ単結晶基板のような３層構成の構造ではないことがわかった。

[0053] 例７（比較）

例１と同様に測定した。得られた欠陥密度を確認したところ、表面が４．０×１０^{4}ｃｍ$^{-2}$、裏面が４．０×１０^{4}ｃｍ$^{-2}$、ＡＩＮ単結晶内部の最大値が１．０×１０^{5}ｃｍ$^{-2}$であった。内部の欠陥密度の最大値が表面及び裏面それぞれの欠陥密度の１０倍以上となっておらず、本発明のＡＩＮ単結晶基板のような３層構成の構造ではないことがわかった。

[0054] 例８

ＡＩＮ単結晶基板の表面及び裏面の重心を含む５０μｍ×５０μｍの領域、並びにその他の４箇所における５０μｍ×５０μｍの領域にて、集束イオンビーム（ＦＩＢ）による加工で膜厚３００～４００ｎｍの試料をサンプリングした後、ＴＥＭ（株式会社日立ハイテク製、Ｈ－９０００ＵＨＲ）により欠陥密度を測定し、評価した。表面、裏面ともに、欠陥が観測されなかったため、いずれの領域も検出限界未満、すなわち欠陥密度が８．０×１０^{3}ｃｍ$^{-2}$未満であるとした。次に、例１と同様にＡＩＮ単結晶内部の欠陥密度分布を評価したところ、表面及び裏面それぞれの欠陥密度の１０倍以上となる欠陥密度２．０×１０^{9}ｃｍ$^{-2}$の面（欠陥密度が最も高い面）が認められた。また、その面から厚さ方向に、表面側に３０μｍの面及び裏面側に３０μｍの面における欠陥密度が、最も高い欠陥密度の１／１０の欠陥密度になることから、第二層の厚さは６０μｍであることが分かった。第一層～第三層の欠陥密度、及び第二層の厚さのＡＩＮ単結晶基板の厚さに対する比を表１に示す。

[0055] （２ｂ）クラックの確認

ＡＩＮ単結晶基板を後工程で加工する際に、クラックが入るかどうか目視確認した。「後工程」とは、一般的には、深紫外線発光素子用の半導体膜をエピタキシャル成長させるために用いられる面（第一層）を、所望の半導体膜が得られるようにスライス、切断、ダイシング、研削、及び研磨等する工

程や、実際に深紫外線発光素子を作製する工程等を含む。後工程として研削、研磨及びダイシングを、第一層の表面に対して行った。この後工程は、計１０個のＡＩＮ単結晶基板に対して行った。この１０個の基板について、以下の基準で格付け評価した。結果を表１に示す。

＜評価基準＞

－評価Ａ：クラックが無かったＡＩＮ単結晶基板が９～１０個

－評価Ｂ：クラックが無かったＡＩＮ単結晶基板が６～８個

－評価Ｃ：クラックが無かったＡＩＮ単結晶基板が３～５個

－評価Ｄ：全てのＡＩＮ単結晶基板にクラックが見られた

[0056]

[表1]

表 1

	(1b)における表面の加熱保持時間 (h)	(1c)における裏面の加熱保持時間 (h)	(1b)における裏面研磨量 (μm)	欠陥密度 (/cm^2)			第二層の厚さ (μm)	第二層の厚さのAlN単結晶基板の厚さに対する比	クラックの数
				第一層 (表面)	第二層 (内部)	第三層 (裏面)			
例 1	40	40	1900	1.0×10^4	8.0×10^5	1.0×10^4	60	0.05	C
例 2	40	40	1850	1.0×10^4	8.0×10^5	1.0×10^4	90	0.08	C
例 3	40	40	1700	1.0×10^4	8.0×10^5	1.0×10^4	180	0.17	C
例 4	40	50	200	1.0×10^4	2.0×10^7	1.0×10^4	60	0.05	B
例 5	40	50	100	1.0×10^4	2.0×10^9	1.0×10^4	60	0.05	A
例 6*	20	20※	500★	1.0×10^4	8.0×10^5	1.0×10^6	-	-	D
例 7*	25	25	4900	4.0×10^4	1.0×10^5	4.0×10^4	-	-	D
例 8	50	60	100	$<8.0\times10^3$	2.0×10^9	$<8.0\times10^3$	60	0.05	A

*は比較例を示す。
※はAlN層上にさらにAlN層を形成した時の加熱保持時間を表す。
★はAlN単結晶直上に形成したAlN層の研磨量を表す。

請求の範囲

[請求項1] 欠陥密度の観点から厚み方向に第一層、第二層及び第三層の順に区分可能な、全体として１つのＡｌＮ単結晶で構成される３層構成のＡｌＮ単結晶基板であって、

前記第二層が、前記第一層及び前記第三層の各々の欠陥密度の１０倍以上の欠陥密度を有する、ＡｌＮ単結晶基板。

[請求項2] 前記第二層が、前記第一層及び前記第三層の各々の欠陥密度の１００倍以上の欠陥密度を有する、請求項１に記載のＡｌＮ単結晶基板。

[請求項3] 前記第二層が、前記第一層及び前記第三層の各々の欠陥密度の１０００倍以上の欠陥密度を有する、請求項１又は２に記載のＡｌＮ単結晶基板。

[請求項4] 前記第一層及び前記第三層の各々が、１．０×10^5／ｃｍ^{2}以下の欠陥密度を有する、請求項１～３のいずれか一項に記載のＡｌＮ単結晶基板。

[請求項5] 前記第一層及び前記第三層の各々が、１．０×10^4／ｃｍ^{2}以下の欠陥密度を有する、請求項１～４のいずれか一項に記載のＡｌＮ単結晶基板。

[請求項6] 前記第二層の厚さの、前記ＡｌＮ単結晶基板の厚さに対する比が０．０２～０．２８である、請求項１～５のいずれか一項に記載のＡｌＮ単結晶基板。

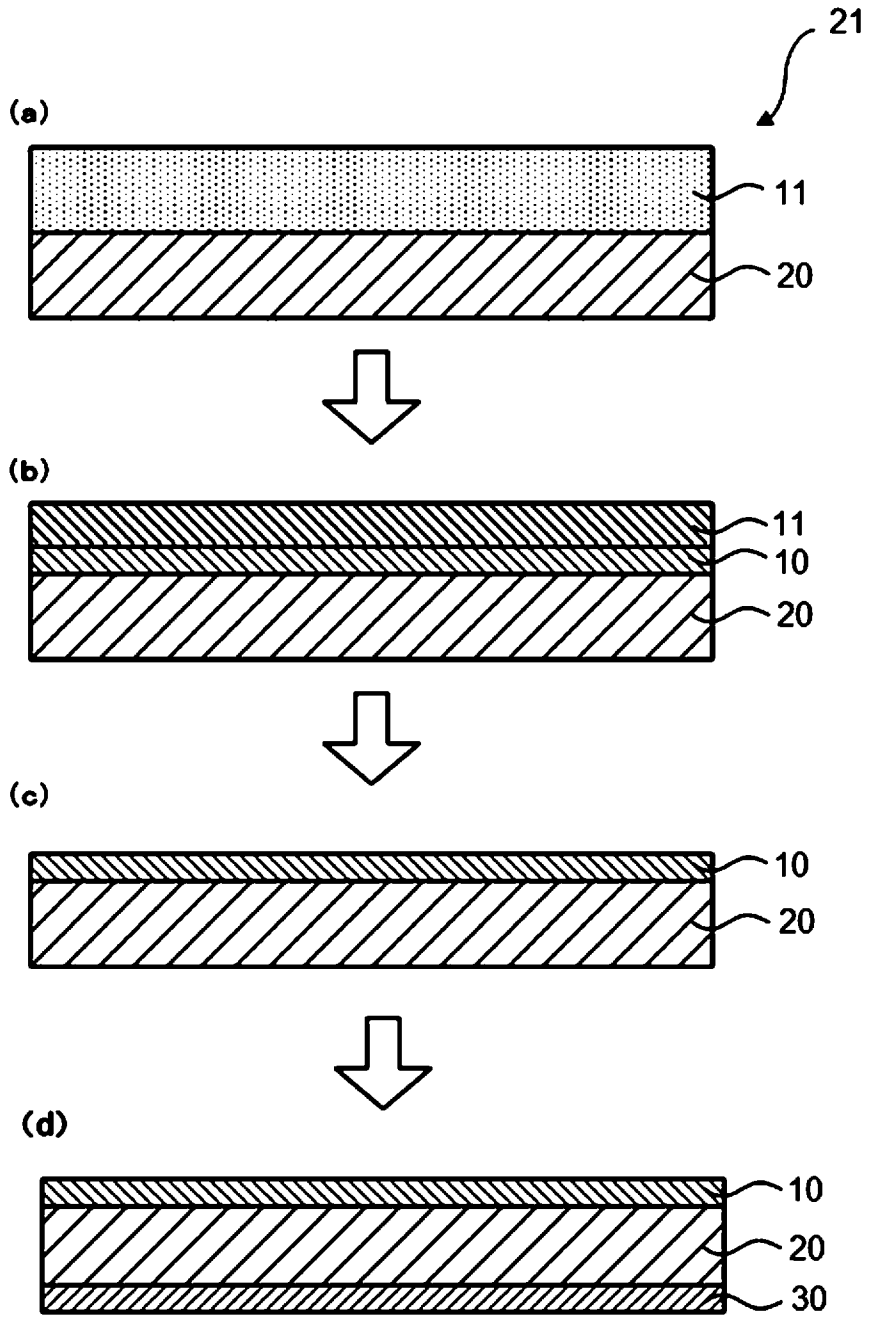
[請求項7] 前記第二層の厚さの、前記ＡｌＮ単結晶基板の厚さに対する比が０．０２～０．１８である、請求項１～６のいずれか一項に記載のＡｌＮ単結晶基板。

[請求項8] 前記第二層の厚さが１．０～７０μｍである、請求項１～７のいずれか一項に記載のＡｌＮ単結晶基板。

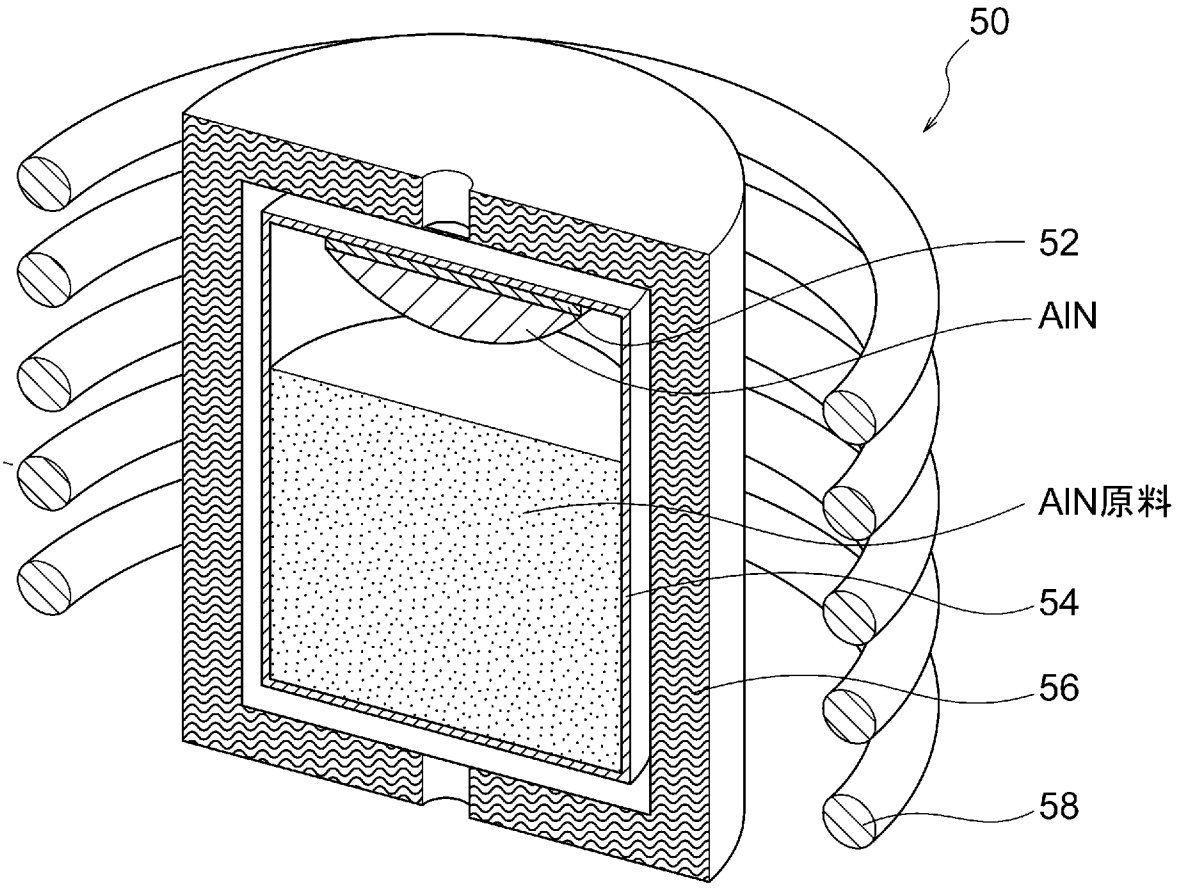
[図1]


AlN単結晶基板
40
第一層10
第二層20
第三層30

[図2]


21
(a)
11
20
(b)
11
10
20
(c)
10
20
(d)
10
20
30

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/006185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B 29/38(2006.01)i; ***C23C 14/06***(2006.01)i; ***H01L 21/31***(2006.01)i; ***H01L 21/318***(2006.01)i
FI: C30B29/38 C; C23C14/06 A; H01L21/318 B; H01L21/318 M; H01L21/31 C

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; C23C14/06; H01L21/31; H01L21/318

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2019-151520 A (MIE UNIV.) 12 September 2019 (2019-09-12) paragraphs [0050], [0097], fig. 1	1, 6-8
A		2-5
Y	JP 2008-115023 A (MIE UNIV.) 22 May 2008 (2008-05-22) paragraphs [0087], [0091]	1, 6-8
A		2-5

☐ 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	Date of mailing of the international search report
25 March 2022	**05 April 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/006185

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-151520 A	12 September 2019	(Family: none)	
JP 2008-115023 A	22 May 2008	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/006185

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C30B 29/38(2006.01)i; C23C 14/06(2006.01)i; H01L 21/31(2006.01)i; H01L 21/318(2006.01)i
FI: C30B29/38 C; C23C14/06 A; H01L21/318 B; H01L21/318 M; H01L21/31 C

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））

C30B29/38; C23C14/06; H01L21/31; H01L21/318

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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）

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
Y	JP 2019-151520 A (国立大学法人三重大学) 12.09.2019 (2019-09-12) [0050],[0097],[図1]	1,6-8
A		2-5
Y	JP 2008-115023 A (国立大学法人三重大学) 22.05.2008 (2008-05-22) [0087],[0091]	1,6-8
A		2-5

☐ 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
“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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
25.03.2022	05.04.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
宮崎　園子 4G 9277
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/006185

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-151520 A	12.09.2019	（ファミリーなし）	
JP 2008-115023 A	22.05.2008	（ファミリーなし）	