

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-69814

(P2006-69814A)

(43) 公開日 平成18年3月16日(2006.3.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C30B 29/38 (2006.01)</b>	C30B 29/38	4G077
<b>C30B 1/02 (2006.01)</b>	C30B 1/02	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-252501 (P2004-252501)	(71) 出願人	304021417 国立大学法人東京工業大学 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(22) 出願日	平成16年8月31日(2004.8.31)	(71) 出願人	000003182 株式会社トクヤマ 山口県周南市御影町1番1号
		(72) 発明者	福山 博之 宮城県仙台市泉区紫山4丁目21-8
		(72) 発明者	楠 信哉 宮城県仙台市太白区向山1丁目17-10 フォーブル青葉106号室
		(72) 発明者	箱守 明 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化アルミニウム積層基板

(57) 【要約】

【課題】 窒化アルミニウム (AlN) 膜を有する窒化アルミニウム積層基板を提供する。

【解決手段】 サファイア等の単結晶 - アルミナ基板を、窒素、カーボンおよび一酸化炭素の存在下に加熱、窒化处理して結晶性窒化アルミニウム膜を同基板上に積層するとともに、同一工程で同時に該 - アルミナ基板と結晶性窒化アルミニウム膜層との界面に気孔を不規則に点在せしめることを特徴とする結晶性窒化アルミニウム積層基板の製法と当該積層基板。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

単結晶 - アルミナ基板上に窒化アルミニウム膜が積層されてなり、当該 - アルミナ基板と窒化アルミニウム膜層との界面に気孔が点在してなることを特徴とする窒化アルミニウム積層基板。

## 【請求項 2】

単結晶 - アルミナ基板の結晶面が、R 面であることを特徴とする請求項 1 記載の窒化アルミニウム積層基板。

## 【請求項 3】

単結晶 - アルミナの R 結晶面を、カーボン、窒素および一酸化炭素の存在下に窒化処理して R 結晶面上に窒化アルミニウム膜を形成させることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の窒化アルミニウム積層基板の製造方法。 10

## 【請求項 4】

単結晶 - アルミナの R 結晶面を、カーボン、窒素および一酸化炭素の存在下に窒化処理して R 結晶面上に窒化アルミニウム膜を形成させることを特徴とする窒化アルミニウム膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、表面に窒化アルミニウム (AlN) 膜を有する窒化アルミニウム積層基板に関する。 20

## 【背景技術】

## 【0002】

窒化ガリウム (GaN)、窒化アルミニウム (AlN)、窒化アルミニウム・ガリウム (AlGaN) 等の III 族窒化物半導体よりなる結晶層は、青色帯～紫外帯の短波長光を発する発光ダイオード (LED: Light Emitting Diode) やレーザーダイオード (LD) 等の発光デバイスを構成する機能層として近年特に注目されている物質である。

## 【0003】

融点が高い III 族窒化物は - アルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 単結晶 (以下、サファイアともいう) 等の基板上に、分子線エピタキシャル法 (MBE)、塩化アルミニウムとアンモニアを使用したハライド化学蒸着法 (HVPE) またはトリメチルアルミニウムとアンモニアを使用した有機金属気相成長法 (MOVPE) 等の気相成長手段を用いて形成されている。 30

## 【0004】

しかしながら、基板材料と III 族窒化物の格子不整合が大きいため、未だに欠陥の少ない III 族窒化物薄膜を得ることは極めて難しいという問題点がある。III 族窒化物系半導体デバイスの発光効率を決定するのは、基板上での初期結晶成長によるところが大きいため、整合性が良い基板材料の開発はこの分野に大きなブレークスルーをもたらす最重要課題となっている。

## 【0005】

上記課題を解決する手段の一つとして、これらの III 族窒化物系半導体との格子整合性に優れる結晶材料、例えば、Al を多く含有する AlGaN 結晶層に対しては AlN 結晶を用いるのが望ましいとされている。基板として利用できる数十～数百 μm の厚さの AlN 自立結晶を得る手段として、AlN 粉末を 2250 程度の超高温環境下において気相へ昇華させた後に種結晶へ析出させる昇華再析出法が知られている (非特許文献 1)。また、サファイア、炭化珪素 (SiC) 単結晶、あるいは珪素 (Si) 単結晶を基板 (以下、下地基板ともいう) として用いて、この基板上に HVPE 法によって厚み 1 mm 程度の AlN 厚膜を作製した後に下地基板を除去し、AlN 自立結晶基板とする技術手段が開示されている (非特許文献 2)。 40

## 【0006】

しかしながら、上記昇華再析出法で得られるAlN結晶は、いずれも数mmから数十mmの薄片であり、LEDやLDを廉価に多量に製造する方法としては有用でない。また、サファイア基板およびSiC単結晶基板上にHVPE法で形成したAlN結晶は、下地基板が化学的に安定であり且つ硬いため、下地基板のみを化学エッチングで除去することやダイシングによって分離することが困難である。Si単結晶基板を用いた場合は、下地基板の化学エッチングによりAlN自立結晶基板を比較的容易に得ることができるが、ヒドラジン・フッ酸等の環境負荷の高い物質を多量に必要とする欠点を有する。

#### 【0007】

本発明はこれらの従来技術の問題点を克服すべく成されたもので、サファイア基板を利用して、表面に形成したAlN結晶層と基板の分離が容易であり且つ大口径のAlN結晶自立基板を安価に製造するために好適に使用される積層基板を提供するものである。

10

#### 【0008】

本発明に先立ち、本発明者らは、アルミナ、カーボン、窒素および一酸化炭素を反応原料とするAlN生成反応の熱力学的検討を行っていく過程で、従来のサファイア基板上に目的の薄膜を付着形成させるのではなく、この平衡反応を利用して、サファイア基板表面から内部に向かってアルミナ成分を窒化アルミニウム(alon)およびAlNに変換させることにより、良好な高結晶性AlN膜が形成できることを見出し既に提案した。(特許文献1)

【非特許文献1】G. A. Slack and T. F. Mcnelly, Journal of Crystal Growth, 1976年、Volume 34、263。

20

#### 【0009】

【非特許文献2】Andrey E Nikolaev、他5名、MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research References、2000年、Volume 5 S1、W6.5。

#### 【0010】

【特許文献1】特開2004-137142号

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0011】

本発明者らは、更に上記平衡反応を利用したアルミナ成分をalonおよびAlNに変換させる方法について鋭意研究を続けた結果、サファイア基板の切り出し面を変えることによって全く新しい配向関係を有するAlN層が得られる事を発見し、適切なサファイア基板の切り出し面を選択することにより、alon層が存在せずサファイア基板上に直接AlN層が積層され且つ当該サファイア基板上とAlN層の間に気孔が存在する新たな積層基板の開発に成功した。

30

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

即ち、本発明は、単結晶 - アルミナ基板上に窒化アルミニウム膜が積層されてなり、当該 - アルミナ基板と窒化アルミニウム膜層との界面に気孔が点在してなることを特徴とする窒化アルミニウム積層基板である。

40

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

本発明で得られる積層基板は、サファイア基板の窒化処理により、基板上に直接、サファイア基板の切り出し面に応じた配向関係を有するAlN膜を形成する。しかも両層の界面に気孔を有しているため、わずかな機械的衝撃で両層の剥離が進行する。

#### 【0014】

この特殊な構造を持つ積層基板は、この基板上にHVPE等のエピタキシャル成長速度が速い成膜方法を用いて、自立膜として十分な強度を有する厚さのAlN膜を作成した後下地基板(サファイア基板)を切り離すことにより、純粋なAlN自立基板を容易に得ることができる。また、本発明で得られるAlN膜は対称性を持つ複数の方向を向いたド

50

メインが混在する構造であり、かかる基板上にHVP E等の方法によりA1N膜を厚付けしていく過程で、各ドメインからの転位が衝突して消滅し、結果的に転位の少ないA1N自立基板が得られるというメリットも有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0016】

本発明においては、A1N膜をサファイア基板の直接窒化により形成させることに大きな特徴がある。該直接窒化とは、反応原料として、カーボン、窒素および一酸化炭素を使用し加熱処理することにより、サファイア基板表面を窒化する方法である。

10

【0017】

図1は、アルミニウム - 酸素 - 窒素 - 炭素系化学ポテンシャルダイアグラムを示す。図中のA1N + C安定領域に該当する温度条件および雰囲気組成を選択することで直接窒化が進行する。

【0018】

サファイア基板の切り出し面をA結晶面： $\{1\ 1\ -2\ 0\}$ 面とした場合、切り出し面に対してA1Nのc軸がほぼ垂直になる（以下、A1Nのc軸配向と呼ぶ）構造となり、界面に気孔が存在しない構造が確認され、既に提案した。

【0019】

これに対して本発明のA1N膜内のc軸が切り出し面に対して垂直とならずに生成される切り出し面、たとえばR結晶面（以下、R面という）： $\{1\ -1\ 0\ 2\}$ 面のサファイア基板を原料として用いた場合、異なる配向性を持った結晶同士が粒界を形成し、結果として、A1N/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面に気孔を生じる。本発明の気孔を有する積層基板は、上記の通り、サファイアのR面を直接窒化処理することにより得られるが、サファイアの結晶面としては、R面以外に、R面から任意の方向に2°以下の範囲内で傾斜させた面、および $\{1\ -1\ 0\ 3\}$ 面から任意の方向に2°以下の範囲内で傾斜させた面を用いても同様のものが得られる。

20

【0020】

得られる積層基板の構造を説明するため、図2にサファイアのR面： $(1\ -1\ 0\ 2)$ 面を該当する条件に置いて作成したA1N膜のTEM断面明視野を示す。

30

【0021】

詳しくは図3の模式図の方向から観察した像で、像の横方向がサファイアの $[1\ 1\ -2\ 0]$ 方向となる。A1N膜の構造としては、電子線回折像が示すとおり、A1Nのc軸が原料基板面の法線に対してそれぞれ24°傾斜して成長したドメインが混在している。それぞれのドメインのサイズは200~300nm程度で、異なるドメインの間に生成する粒界の部分が熱でエッチングされて、20nm前後の段差を生じている。

【0022】

このA1N膜の膜厚は何ら限定されることはなく、反応時間を延長することで任意に制御できる。

【0023】

本発明の積層基板においては、A1N膜と単結晶アルミナ基板の間に気孔が存在している。当該気孔は、サファイアのR面やn面： $\{1\ 1\ -2\ 3\}$ 面という化学的に安定な面を出すよう削れており、規則的な形状をなしている。

40

【0024】

気孔の深さや、気孔によってA1N/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>両層が分離している面積の割合（以下、気孔面積割合ともいう）は、反応条件を操作する事によって任意に制御できる。例えば、1600℃、CO分圧0.25bar、N<sub>2</sub>分圧0.75bar、反応時間12時間で反応を行った場合には、気孔の深さは80nm、気孔面積割合は50~60%である。これら気孔の深さや面積割合はCO分圧が低いほど増加し、極端な場合には反応中に膜の剥離が起こり本発明の積層基板が得られない場合がある。

50

## 【0025】

次に、具体的にサファイア基板上へのAlN膜の形成方法について説明する。

## 【0026】

本発明においては、サファイア基板の表面を直接窒化することによりサファイア基板上に直接AlN膜を形成する。具体的には、熱処理装置の均熱部に、表面の結晶面が、例えばR面のサファイア基板とグラファイトを装入し、 $N_2$ -CO混合ガスの組成を調節することにより、酸素ポテンシャルと窒素ポテンシャルを制御した雰囲気下で、基板を窒化させる。

## 【0027】

本発明においては、図1に示されるアルミニウム-酸素-窒素-炭素系化学ポテンシャルダイアグラムのAlN安定の反応条件域で窒化处理（反応）を行うことが重要である。

## 【0028】

図1中の実線は、全圧 $P_{CO} + P_{N_2}$ が1 bar、炭素の活量 $a_C$ が1の条件下での $Al_2O_3$ 、 $AlON$ 、AlNの相安定図である。 $P_{CO}$ は反応系内の一酸化炭素分圧、 $P_{N_2}$ は窒素分圧である。図中、 $P_{CO}$ が大きく低温の領域は $Al_2O_3$ の安定領域であり、 $P_{CO}$ が小さく高温の領域はAlNの安定領域である。1630以上において、両者の境界に $AlON$ の安定領域が存在する。

## 【0029】

以下に一般的な窒化反応方法について説明する。

## 【0030】

本発明に使用する加熱装置には特に制限はなく、任意の構造のものが使用できる。ただし窒素および一酸化炭素よりなる混合ガス中で、サファイア基板を図1中に示す温度条件にさらす事が出来る能力が無くてはならない。また、サファイア基板中の温度差を5以内に保つことができる設計であることが望ましい。

## 【0031】

加熱炉材は、本発明の反応に関与する物質であるところの黒鉛、 $\alpha$ -アルミナ、AlNおよび $AlON$ のみで構成することが望ましい。炉材に黒鉛以外の物質を用いる際は、導入する雰囲気が還元性であるため、本発明の反応条件内で酸素や金属蒸気の放出を最低限に抑える対策を講じる。例えば $\alpha$ -アルミナ炉材の場合は、加熱部を図1のAlN+C安定領域に置いて、表面を窒化させてから製造に供する手段が有効である。

## 【0032】

本発明で使用する $\alpha$ -アルミナ基板、具体的にはサファイア基板としては、良質且つ配向性が制御されたAlNを得るために、その表面は平滑であることが好ましい。そのため、一般的なエピタキシャル成長用サファイア基板が好適に用いられる。この基板表面に本発明の特徴を有するAlN膜を形成させる場合、基板の結晶面としては、R面や $\{1103\}$ 面等が使用されるが、特にR面が好適に用いられる。

## 【0033】

カーボンとしては種々の市販品が使用できる。カーボンの純度は99.9%以上であることが好ましく、99.999%以上であることがより好ましい。カーボンの使用量は、反応系中の $\alpha$ -アルミナに対して、好ましくは重量比で0.1以上使用する。

## 【0034】

窒素および一酸化炭素は、通常ガス状のものが使用されるが、99.9999%以上の窒素および99.9%以上の一酸化炭素が好ましい。

## 【0035】

反応系の全圧は特に制限されないが、1 bar前後とするのが反応装置の製作や運転の容易さから好ましい。反応中は、所定の分圧になるようにした混合ガスを所定の流量で流す。生成するAlN膜表面の平滑性を良好に保つには、反応系の全圧を1 barとした場合、図1中のAlN安定領域の境界線より $P_{CO}$ が0~0.15 bar低い条件が好ましい。例えば、1600におけるAlN安定領域の境界は $P_{CO} = 0.31$  barであるから、 $P_{CO}$ を0.16~0.31 barとする条件が適している。 $P_{CO}$ がAlN安定

10

20

30

40

50

領域の境界より  $0.15 \text{ bar}$  以上低い条件では、反応が急激に進むため界面に過剰な気孔が発生して反応中の膜剥離が起こりやすくなる。また、 $\text{AlN}$  膜内に欠陥が入りやすく表面形状および結晶性を悪化させる傾向にある。

#### 【0036】

混合ガスの流量は、常に基板表面に窒素原子を到達させる必要があることから、ガス流と垂直な面における反応装置の断面積  $1 \text{ cm}^2$  に対して、 $25 \cdot 1$  気圧のガスを  $5 \text{ mL/min}$  以上導入するのが好ましい。より好ましくはサファイア基板に到達する前に導入するガスを予備加熱する装置を設置する。導入する一酸化炭素および窒素の分圧制御は市販の流量計が制限無く使える。

#### 【0037】

昇温速度は任意に決定できるが、毎分  $5$  以上が好適に採用される。加熱時間は、所望する膜厚により適宜決定される。例えば、 $1600$  で  $P_{\text{CO}} = 0.25 \text{ bar}$ 、 $P_{\text{N}_2} = 0.75 \text{ bar}$  の条件下において R 面サファイア基板を窒化させた場合、 $\text{AlN}$  膜の成長速度は、 $12$  時間の反応で  $100 \sim 120 \text{ nm}$ 、気孔の深さは  $12$  時間の反応で  $80 \sim 100 \text{ nm}$  である。

#### 【0038】

本発明においては特定反応条件で窒化処理を行わなければならない。この反応条件内で窒化処理を行うためには、反応温度、加熱炉材の状態、導入する一酸化炭素および窒素の分圧を常に厳密に制御する必要がある。

#### 【0039】

反応温度は可能な限りサファイア基板に近接した地点を測定する。測定機材は反応系に不純物を混入させる恐れがあってはならない。本発明においては、 $\alpha$ -アルミナ焼結体の一端閉管にて保護した B 熱電対ないし  $W-5\% \text{ Re} / W-26\% \text{ Re}$  熱電対をサファイア基板の支持具に接触させる方法や、サファイア基板の支持具を黒鉛製としてその黒鉛の赤外放射光を放射温度計で測定する方法などが適切である。

#### 【0040】

反応終了後は、通常一酸化炭素の供給を停止し、窒素のみ供給を続けて冷却を開始する。

#### 【0041】

上記記載の方法により、サファイア基板上に  $\text{AlN}$  膜および気孔を同一の工程で形成することができる。

#### 【0042】

表面の平滑性を保つように製造条件を選択した場合、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) で  $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$  の範囲の高さ情報について JIS B 0601-1994 に基づいて算出した値として、Ra で  $15 \text{ nm}$  以下、Rms で  $20 \text{ nm}$  以下の  $\text{AlN}$  膜が得られる。この時の  $\text{AlN}$  膜のモードロッキングカーブ半値幅で表される結晶配向性は、Tilt 方向と呼ばれる  $\text{AlN}\{0002\}$  面では  $2.0^\circ$  以下、Twist 方向と呼ばれる  $\text{AlN}\{10\bar{1}0\}$  面では  $1.5^\circ$  以下である。尚、モードロッキングカーブ半値幅とは、サンプルがブラッグの回折条件を満たす角度に X 線の入射角 ( ) と反射角の和を固定して、を变化させて得られる回折チャートにおいて回折 X 線カウント数の最大値の  $50\%$  以上を示すの範囲であり、この値が大きいほど結晶の方向が乱れていて結晶性が悪いことを示す。

#### 【実施例】

#### 【0043】

##### 実施例 1

黒鉛製の発熱体および支持台で反応系を構成したタンマン型焼成炉を用いて、 $1600$  で  $\text{N}_2 - \text{CO}$  混合ガスによって、R 面で切り出したサファイア基板を窒化することにより、 $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3$  界面に気孔を有する  $\text{AlN}$  膜を作製した。

#### 【0044】

発熱体は円筒状で横置きに設置して、その円筒内径に合わせた円弧状の底を持つ支持台

10

20

30

40

50

の中央にサファイア基板を載せた黒鉛ブロックを置いて発熱体中央に設置した。加熱時にこの黒鉛ブロックの発する赤外光を放射温度計で測定して原料基板の温度を管理した。

#### 【0045】

最初に炉内を一旦ロータリーポンプで真空排気して、一酸化炭素(CO)分圧が0.25 barと窒素(N<sub>2</sub>)分圧の比が0.75 barである混合ガスに置換し、そのまま同組成の雰囲気を一定の流量(2 L/min)で流した。装置系内の全圧は1 barである。1600℃まで10℃/minで加熱し、1600℃に到達後12時間保持した。12時間経過した後、流している雰囲気のうち一酸化炭素を停止し、ヒーターの出力を落として自然冷却した。このときの冷却速度は、1600℃から1100℃まで30分であった。

10

#### 【0046】

図4(A)(B)は、上述のごとく、R面： $(1 \ -1 \ 0 \ 2)$ 面で切り出したサファイア基板上にAlN膜および気孔を成長させたものおよび反応前のR面サファイア基板について、X線源にCu管球を用いたXRD(X線回折装置)で、AlNの $\{0 \ 0 \ 0 \ 2\}$ 面がどの方向を向いているかを示した極点図形である。ここで、サファイアのR面を $\theta = 0^\circ$ 、図2のTEM断面像の電子線入射方向を $\phi = 0^\circ$ とした。このとき、結晶学的には電子線入射方向とサファイア $\langle 1 \ 1 \ -2 \ 0 \rangle$ が垂直に交わり、 $\theta = 90^\circ$ および $270^\circ$ の方向がサファイア $[-1 \ -1 \ 2 \ 0]$ 方向および $[1 \ 1 \ -2 \ 0]$ 方向にあたる。

#### 【0047】

20

反応前のサファイア基板を同条件で分析した結果、図4(A)の通りAlN $\{0 \ 0 \ 0 \ 2\}$ 面と面間隔dが近い値をとるサファイアの $\{1 \ 0 \ -1 \ 4\}$ 面および $\{1 \ 1 \ -2 \ 0\}$ 面からの回折を検出した。

#### 【0048】

反応後の基板分析結果を示した図4(B)より、AlN $\{0 \ 0 \ 0 \ 1\}$ 面はサファイアの $[1 \ 1 \ -2 \ 0]$ 方向と $[-1 \ -1 \ 2 \ 0]$ 方向に、あおり角 $\theta$ をそれぞれ約 $25^\circ$ とった位置にピークの中心があり、AlNのc軸はこの2方向のみに限定して成長していることが判る。図5は $[-1 \ -1 \ 2 \ 0]$ 方向に $\omega$ スキャンをした結果を示しており、前述のあおり角は $24^\circ$ であることが判った。すなわち、次式の結晶方位関係が成り立つ。

30

#### 【0049】

##### 【数1】

$$\text{Angle} [\text{Al}_2\text{O}_3 (1 \ -1 \ 0 \ 2) / \text{AlN} (0 \ 0 \ 0 \ 2)] = 24^\circ$$

それぞれのドメインについて、

#### 【0050】

##### 【数2】

$$\begin{aligned} \text{Angle} [\text{Al}_2\text{O}_3 [1 \ 1 \ -2 \ 0] / \text{AlN} [0 \ 0 \ 0 \ 2]] &= 66^\circ \\ \text{Angle} [\text{Al}_2\text{O}_3 [-1 \ -1 \ 2 \ 0] / \text{AlN} [0 \ 0 \ 0 \ 2]] &= 66^\circ \end{aligned}$$

40

図6にAlN膜の結晶性を評価するために測定したモードロッキングカーブのグラフ図を示す。測定した面はAlN $\{0 \ 0 \ 0 \ 2\}$ 面で、前述の情報を基に $\theta = 90^\circ$ 、 $\phi = 24^\circ$ の方向に合わせて実施した。AlNの半価幅は $1.1^\circ$ であった。

#### 【0051】

図7に生成したAlN膜の $\{1 \ 0 \ -1 \ 1\}$ 面の極点図形を示す。ここで、極点図形の $\theta = 0^\circ$ は、図2のTEM電子線入射方向とした。図7より、AlNの $\{1 \ 0 \ -1 \ 1\}$ 面は、点線で示すように図4で明らかとなったAlN c軸配向方向を中心に6つ

50

の回折ピークを示していることが分かる。これは、混在する 2 方向の A l N 配向結晶がそれぞれただ 1 通りの 3 次元配向をとっている事を示す。

【 0 0 5 2 】

本実施例で得られた A l N 膜および気孔の断面 T E M 像を図 2 に示す。A l N 膜は 2 0 0 ~ 4 0 0 n m 間隔で周期的に薄い箇所が存在し、その箇所を境に結晶相のコントラストが変化している。コントラストの異なる隣り合った結晶相の電子線回折像を撮影したところ、X R D で得られた情報の通り c 軸配向方向の異なる A l N 回折パターンが得られた。すなわち、配向方向の異なる A l N 結晶相は 2 0 0 ~ 4 0 0 n m のサイズでモザイク構造を形成している。A l N 膜の下には幅・密度ともに不規則な気孔が発生している。しかし気孔の深さおよび底の形状は非常に規則正しい。観察の方向から判断して、気孔の底面は

10

【 0 0 5 3 】

本実施例で得られた A l N 膜表面の高さ情報より、2 0 × 2 0 μ m の範囲において、表面粗さについて R a = 1 3 . 3 n m 、R M S = 1 7 . 3 n m の値が得られた。

【 0 0 5 4 】

実施例 2

実施例 1 と同様の装置を用い、温度および C O 分圧を以下の条件に変更して、R 面で切り出したサファイア基板を窒化することにより、A l N / A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 界面に気孔を有する A l N 膜を作製した。

【 0 0 5 5 】

炉内の雰囲気は一酸化炭素 ( C O ) 分圧が 0 . 4 1 b a r と窒素 ( N <sub>2</sub> ) 分圧が 0 . 5 9 b a r である混合ガスで、同組成の雰囲気を一定の流量 ( 2 L / m i n ) で流した。装置系内の全圧は 1 b a r である。1 6 7 5 まで 1 0 / m i n で加熱し、1 6 7 5 に到達後 1 2 時間保持した。

20

【 0 0 5 6 】

得られた反応済みの基板には、実施例 1 と同様の配向関係を持って A l N が生成していることが、X 線回折分析によって判明した。T E M 断面像から、気孔によって A l N / A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 両層が分離している面積の割合はおおよそ 4 0 % であることがわかった。また、a l o n 層は確認されなかった ( 図 8 ) 。

【 0 0 5 7 】

比較例 1

実施例 1 と同様の装置・製造条件で、A 結晶面 : { 1 1 - 2 0 } 面で切り出したサファイア基板を窒化することにより、A l N / A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 界面に気孔が存在しない A l N 膜を作製した。

30

【 0 0 5 8 】

本実施例で得られた A l N 膜および気孔の断面 T E M 像を図 9 に示す。サファイア基板表面全面を 5 ~ 2 0 n m の厚さを持つ A l N 膜が覆っている。しかし A l N 膜中に粒界と考えられるコントラストは確認されず、またサファイア / A l N 膜界面に気孔は全く見られなかった。

【図面の簡単な説明】

40

【 0 0 5 9 】

【図 1】アルミニウム - 酸素 - 窒素 - 炭素系化学ポテンシャルダイアグラム示す。

【図 2】R 面で切り出したサファイア基板を窒化して作製した A l N 膜の T E M 断面明視野を示す。

【図 3】図 2 の視野の観察方向を示した模式図を示す。

【図 4】( A ) R 面で切り出したサファイア基板 ( B ) R 面で切り出したサファイア基板を窒化した発明品の、A l N { 0 0 0 2 } 面についての X R D 極点図形を示す。

【図 5】実施例 1 の、基板面に対する A l N c 軸の傾斜角度を示す スキャンチャートを示す。

【図 6】実施例 1 の、A l N { 0 0 0 2 } 面についての モードロッキングカーブ

50



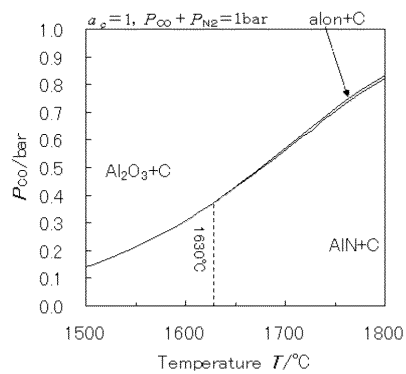
を示す。

【図 7】実施例 1 の、 $\text{AlN}\{1\ 0\ -1\ 1\}$  面についての極点図形を示す。

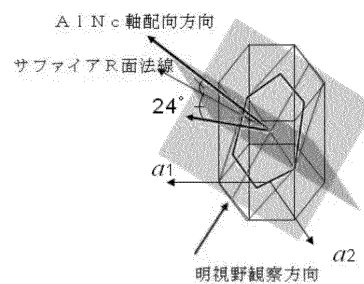
【図 8】実施例 2 で得られた基板の、TEM 断面像を示す。

【図 9】比較例 1 で得られた基板の、TEM 断面像を示す。

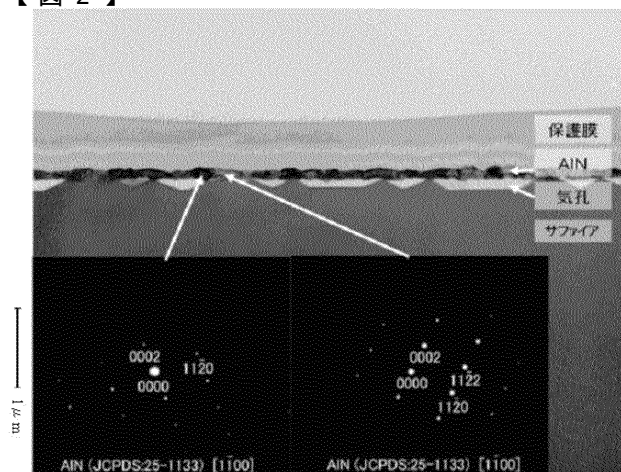
【図 1】



【図 3】

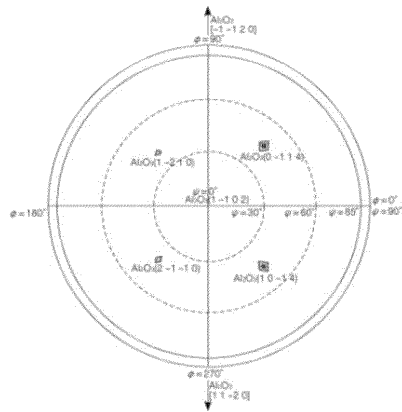


【図 2】

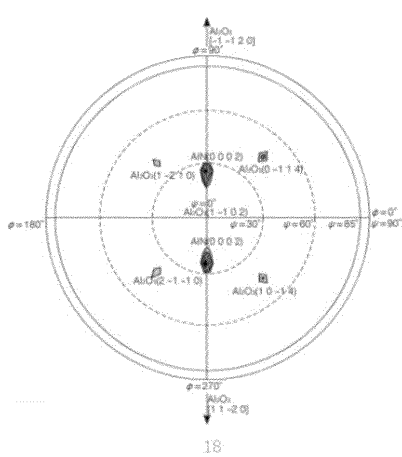


【図 4】

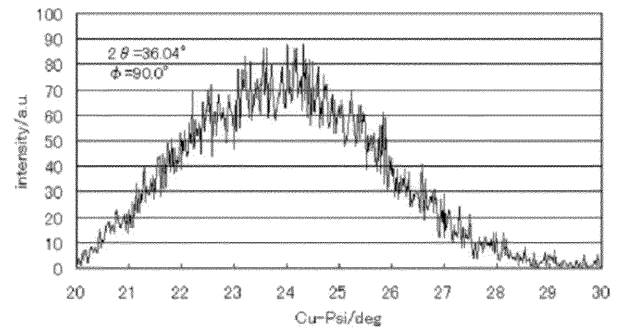
(A)



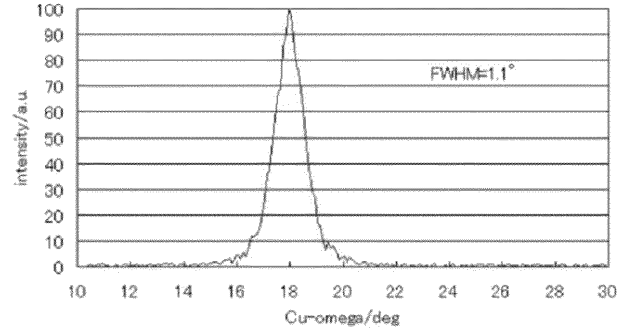
(B)



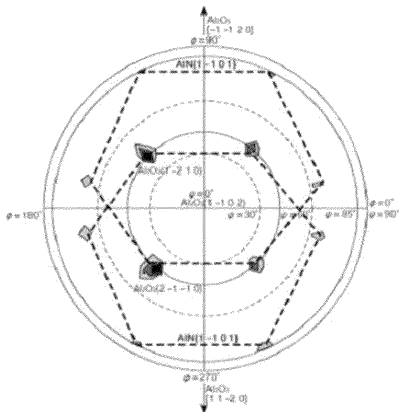
【図 5】



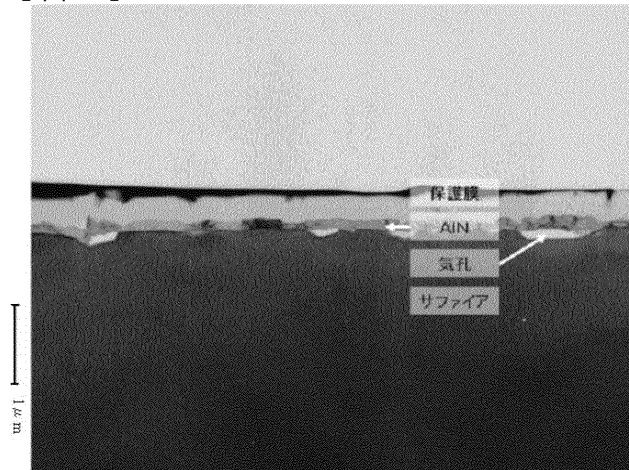
【図 6】



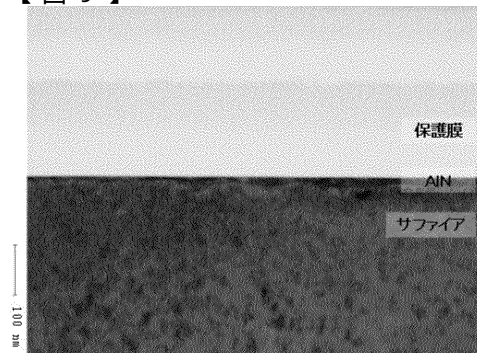
【図 7】



【図 8】



【図 9】



---

フロントページの続き

(72)発明者 高田 和哉

山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内

F ターム(参考) 4G077 AA03 BE13 CA01 CA07 ED06 HA12 JA03 JB02