

(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
2014 年 6 月 26 日(26.06.2014)



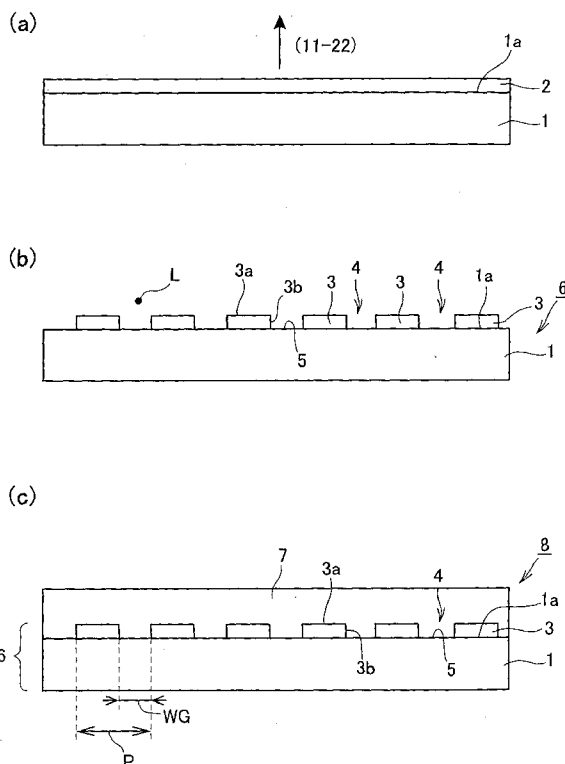
(10) 国際公開番号
WO 2014/098261 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01) *C30B 19/12* (2006.01)
C23C 16/34 (2006.01) *H01L 33/32* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/085027
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 19 日(19.12.2013)
- (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 2012-278103 2012 年 12 月 20 日(20.12.2012) 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 5 6 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 東原 周平(HIGASHIHARA, Shuuhei); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 岩井 真(IWAI, Makoto); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 細田 益稔, 外(HOSODA, Masutoshi et al.); 〒1080074 東京都港区高輪一丁目 5 番 4 号常和高輪ビル 7 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, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (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,

[続葉有]

(54) Title: SEED CRYSTAL SUBSTRATE, COMPOSITE SUBSTRATE AND FUNCTION ELEMENT

(54) 発明の名称: 種結晶基板、複合基板および機能素子



(57) Abstract: A seed crystal substrate (8) comprises a substrate (1) and a plurality of rows of belt-shaped seed crystal layers (3) which are formed on the substrate (1). An upper face (3a) of the seed crystal layers (3) is a (11-22) face, a groove (4) is formed between adjacent seed crystal layers (3) and the longitudinal direction of the groove (4) is the direction in which the c-axis of the crystal that composes the seed crystal layers is projected on the upper face. A group 13 element nitride is provided on the seed crystal substrate.

(57) 要約: 種結晶基板 8 は、基体 1、および基体 1 上に形成された複数列の帯状種結晶層 3 を備える。種結晶層 3 の上面 3a が (11-22) 面であり、隣り合う種結晶層 3 の間に溝 4 が形成されており、溝 4 の長手方向が種結晶層を構成する結晶の c 軸を上面に投影した方向である。種結晶基板上に 13 族元素窒化物を設ける。

WO 2014/098261 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
MR, NE, SN, TD, TG).

1

明細書

種結晶基板、複合基板および機能素子

発明の属する技術分野

本発明は、窒化ガリウム結晶層等の 1 3 族元素窒化物を有する複合基
5 板、およびこれを利用した機能素子に関するものである。

背景技術

気相法によって窒化ガリウム結晶層を成膜する方法では、結晶成長に
伴う転位の曲がりが困難であるため、種結晶表面への E L O や P S S サ
ファイアを用いた成長のように強制的な低転位化を施さないと、低転位
10 化が困難であった。

一方、N a フラックス法では、成膜された窒化ガリウム結晶が種結晶
基板の転位を引き継ぐ。しかし、結晶成長に伴い、刃状転位が曲げられ、
転位が集合して欠陥密度が低減されるため、強制的な低転位化を起こさ
なくとも、種結晶基板よりもその上の窒化ガリウム結晶の結晶品質を向
15 上させることができる。

現在のところ、種結晶基板の c 面（極性面）上に窒化ガリウム結晶を
フラックス法等で成膜する方法は多数の技術が提案され、開発が進んで
おり、低転位の結晶が安定して得られている。しかし、非極性の種結晶
基板上に窒化ガリウム結晶を成膜する方法は開発が進んでおらず、実用
20 化が強く望まれている。

種結晶基板に多数の帯状の種結晶層を形成することによって、その上
に形成される窒化ガリウム結晶層の欠陥を低減し、窒化ガリウム結晶層
を自然剥離させて自立基板を形成する方法が提案されている [特許文献
1（特開 2010-163288）：特許文献 2（特開 2009-018975）：特許文献 3
25（特開 2009-018972）：特許文献 4（WO 2011/004904 A1）]。しかし、こ
れらは種結晶基板の極性面（c 面）上に窒化ガリウム結晶を成膜するも

のであり、E L O（エピタキシャル ラテラル グロース）を利用したものである。

一方、非極性の種結晶層上に窒化ガリウム結晶を成膜する場合、非極性特有の低欠陥技術としては、特許文献 5（特許 4908467）、特許文献 6（特許 4793132）、特許文献 7（特許 4935700）、特許文献 8（特開 2012-37153）、特許文献 9（W02012/121154）、非特許文献 1（Appl. Phys. Lett. 88、061908）、非特許文献 2（Appl. Phys. Lett. 98、121916）などが挙げられる。

（先行技術文献）

- 10 （特許文献 1） 特開 2010-163288
- （特許文献 2） 特開 2009-018975
- （特許文献 3） 特開 2009-018972
- （特許文献 4） W0 2011/004904 A1
- （特許文献 5） 特許 4908467
- 15 （特許文献 6） 特許 4793132
- （特許文献 7） 特許 4935700
- （特許文献 8） 特開 2012-37153
- （特許文献 9） W0 2012/121154
- （非特許文献 1） Appl. Phys. Lett. 88、061908（2006）
- 20 （非特許文献 2） Appl. Phys. Lett. 98、121916（2012）

発明の概要

本発明者は、フラックス法により作製した低転位 G a N テンプレートを用い、M O C V D 法にて、L E D やパワーデバイスの機能を実現する構造を成膜することを研究していた。G a N テンプレート基板とは、基
25 板上に種結晶層および窒化ガリウム結晶層を設けてなる基板であり、この上に機能層をさらに形成するためのテンプレートとなるものである。

特に、この際、非極性のGaNテンプレート上に窒化ガリウム結晶を成膜することが求められていた。

しかし、種結晶の非極性面、すなわち(11-22)面上にフラックス法で13族元素窒化物結晶層を育成してみると、13族元素窒化物結晶層中に多数のボイドが層状に積み重なって現れるという現象が生じた。こうした現象は液相法にて初めて顕著化したもので、未知のものであり、種結晶層のc面上に13族元素窒化物結晶層を成膜したときには現れなかったものである。

本発明の課題は、成長面が(11-22)面である非極性の種結晶基板上に13族元素窒化物を成膜するのに際して、13族元素窒化物の欠陥を低減し、層状のボイド発生を抑制することである。

本発明は、基体およびこの基体上に形成された複数列の帯状種結晶層を備えている種結晶基板、および前記種結晶基板上に結晶成長した13族元素窒化物結晶層を備える複合基板であって、

前記種結晶層の上面が(11-22)面であり、隣り合う前記種結晶層の間に溝が形成されており、前記溝の長手方向が前記種結晶層を構成する結晶のc軸を前記上面に投影した方向であることを特徴とする。

また、本発明は、基体、およびこの基体上に形成された複数列の帯状種結晶層を備えている種結晶基板であって、

前記種結晶層の上面が(11-22)面であり、隣り合う前記種結晶層の間に溝が形成されており、前記溝の長手方向が前記種結晶層を構成する結晶のc軸を前記上面に投影した方向であることを特徴とする。

また、本発明は、前記複合基板、および前記13族元素窒化物結晶層上に気相法によって形成された13族元素窒化物からなる機能層を備えていることを特徴とする、機能素子に係るものである。

本発明者は、成長面が(11-22)面である非極性の種結晶基板上

に 1 3 族元素窒化物を成膜するのに際して、上述したように層状のボイドが発生する原因について種々検討した。

すなわち、成長面が平坦であると、成長面上の多数の核発生点から結晶の成長が始まることになる。核発生点は成長面上にランダムに分布するものと考えられる。一方、隣接する核発生点から成長した結晶は、結晶の a 軸で会合するものと考えられるが、このとき核発生点がランダムに分布する結果、会合点もランダムに分布して、m 面同士での会合となる。この結果、隣り合う核発生点から成長した結晶同士が互いに $[-1 \ 1 \ 2 \ 3]$ 方向で不完全な会合となり、多数のボイドが生成したものと考えられた。

本発明者は、こうした仮説に基づき、成長面が $(1 \ 1 \ -2 \ 2)$ 面である非極性の種結晶基板上に 1 3 族元素窒化物を育成するのに際して、c 軸を種結晶層の上面に投影した方向に向かって延びる溝を形成することを想到した。この溝の両側には帯状の種結晶膜が形成されることになる。

これによって、溝の両側にある種結晶層には溝に面して m 面が露出する。この上に 1 3 族元素窒化物がエピタキシャル成長するときに、種結晶層の m 面が核発生および成長の起点となり、それぞれの起点から成長した結晶が、c 軸方向で会合し易くなる。このように、各核発生点から成長した結晶の c 軸方向の会合が優先的に秩序良く進むため、1 3 族元素窒化物のボイドを抑制すると共に、その欠陥密度を低くでき、優れた複合基板を得ることが可能である。

図面の簡単な説明

図 1 (a) は、溝を形成する前の種結晶基板を示す模式図であり、図 1 (b) は、溝を形成した種結晶基板 6 を示す模式図であり、図 1 (c) は、複合基板 8 を示す模式図である。

図 2 (a) は、図 1 (b) の種結晶基板 6 の平面図であり、図 2 (b) は、種結晶基板 6 の側面図であり、図 2 (c) は、結晶成長を説明するための模式図である。

図 3 (a) は、他の実施形態に係る種結晶基板 6 A の平面図であり、
5 図 3 (b) は、種結晶基板 6 A の側面図である。

図 4 (a) は、13 族元素窒化物結晶層を研磨した後の複合基板 8 A を示す図であり、図 4 (b) は、複合基板 8 A 上に機能層 10 を形成した機能素子 11 を示す図であり、図 4 (c) は、複合基板 8 A 上に機能層 10 A を形成した機能素子 11 A を示す図である。

10 図 5 は、上面の法線 P と結晶方位との関係を示す模式図である。

図 6 は、実施例において得られた 13 族元素窒化物の外観を示す写真である。

図 7 は、実施例において形成した帯状種結晶層および溝のパターンを示す写真である。

15 発明を実施するための形態

以下、図面を参照しつつ、本発明を更に詳細に説明する。

図 1 (a) に示すように、基体 1 の成長面 1 a 上に種結晶層 2 を形成する。この際、種結晶層 2 と基体 1 との間には、下地層や応力緩和層を更に形成することも可能である。また、成長面 1 a が、基体を構成する
20 結晶の (11-22) 面となるようにする。すなわちこの種結晶基板は非極性とする。

次いで、図 1 (b) に示すように、種結晶層 2 を加工し、複数の溝 4 を形成する。各溝 4 の両側には、それぞれ、帯状の種結晶層 3 が形成される。これを種結晶基板 6 とする。この種結晶基板 6 上に、図 1 (c) に示すように、13 族元素窒化物結晶層 7 を形成することによって、複
25 合基板 8 を得ることができる。

6

複合基板 6 においては、図 2 (a)、(b) に示すように、複数列の溝 4 が形成されている。各溝 4 は、c 軸を上面 3 a に投影した方向 L に向かって延びている。すなわち、各溝 4 の長手方向が、c 軸を上面 3 a に投影した方向 L となっている。また、各溝 4 の両側に帯状の種結晶層 3 が形成されている。この結果として、各種結晶層 3 も、c 軸を上面 3 a に投影した方向 L に向かって延びている。言い換えると、溝の長手方向は、c 軸 [0001] 方向が種結晶層上面に投射された方向 ($[-1-123]$ 方向) となる。この結果、各種結晶層 3 の溝 4 に面する側面 3 b は a 面となる。なお、5 は、基体 1 の溝 4 への露出面である。

10 この種結晶基板 6 上に 1 3 族元素窒化物をエピタキシャル成長させると、種結晶層 3 の上面 3 a および側面 3 b の両方に核発生点が生ずる。

ここで、特に図 2 (c) に示すように、側面 3 b 上の核発生点 9 は、溝 4 に沿って一列に配列されることになる。これと同時に、側面 3 b は a 面になっているので、各核発生点 9 から成長する結晶 1 8 は、c 軸方向に会合して連続し易くなる。このように c 軸方向の会合が規則的に行われる結果、層状のボイドが発生しにくくなると共に、得られた結晶中に残留する欠陥も少なくなる。

なお、従来技術として S E L O などの技術がある。しかし、S E L O は、結晶の m 面に溝を設けることにより帯状種結晶層の側面を c 面とし、その c 面から優先的に結晶成長させて半極性面を得る技法である。このため、c 面からの成長を限定するために、c 面以外の表面をマスクするなど成長面以外の結晶成長起点を抑制する。しかし、成長起点面は c 面であり、本特許と成長起点の方向が異なる。また、フラックス法は a 面など c 面と垂直な方向に成長が促進されるため、表面は結晶の自形が出るために蛇腹状になり、該主面と平行にならない。

なお、帯状の種結晶層は、図 2 に示すように互いに分離されていて良

いが、図 3 に示すように互いに連結されていてもよい。すなわち、図 3 (a)、(b) の例では、種結晶層 3 A が複数列配列されており、隣り合う種結晶層 3 A の間に前述の溝 4 A が形成されている。しかし、本例では、各溝の末端において更に連結部 1 1 が設けられており、隣り合う種結晶層 3 A は連結部 1 1 によって互いに一続きになっている。連結部 1 1 は種結晶層 3 A と同時に成形される。

本発明においては、種結晶層の上面 3 a が $(1\ 1\ -2\ 2)$ 面であり、溝 5 の長手方向 L が、種結晶層を構成する結晶の c 軸を上面に投影した方向である。

ここで、図 5 に示すように、c 軸 $[0\ 0\ 0\ 2]$ 方位と $[1\ 1\ -2\ 2]$ 方位がなす角度は 56° である。種結晶層の上面 3 a が $(1\ 1\ -2\ 2)$ 面であるということは、上面 3 a の法線 P と $[1\ 1\ -2\ 2]$ 方位とが幾何学的に厳密に一致する場合を含んでいるが、上面 3 a の法線 P と $[1\ 1\ -2\ 2]$ 方位とが幾何学的に厳密に一致することを求めるものではない。本発明は、基板上に成長させる結晶の品質を向上させるために、上面 3 a の法線 P を $[1\ 1\ -2\ 2]$ 方位からわずかに傾けて、オフ角を持たせる場合を含む。オフ角 θ としては $\pm 0.5^\circ$ 以内であることが望ましい。この場合、 $[1\ 1\ -2\ 2]$ 方位は、法線 P を中心として、オフ角 θ 以下の角度だけ傾斜した領域 R の範囲内に存在する。このオフ角方向は、 $[-1\ -1\ 2\ 3]$ 方向、 $[1\ -1\ 0\ 0]$ 方向、もしくは $[-1\ -1\ 2\ 3]$ 方向及び $[1\ -1\ 0\ 0]$ 方向の合成ベクトル方向に設けることが好ましい。

従って、本発明では、上面 3 a の法線 P と c 軸とがなす角度は $56^\circ \pm (0^\circ \sim \theta)$ (好ましくは $56^\circ \pm (0^\circ \sim 0.5^\circ)$) になる。

以下、本発明の各要素について更に説明する。
(基体)

本発明において、基体は、13族元素窒化物の成長が可能であるかぎり、特に限定されない。サファイア、シリコン単結晶、 α -SiC単結晶、MgO単結晶、スピネル (MgAl_2O_4)、 LiAlO_2 、 LiGaO_2 等を例示できる。

- 5 本発明の観点からは、13族元素窒化物結晶層の剥離を抑制するため、基体の厚さを13族元素窒化物結晶層の厚さよりも厚くすることが好ましい。そのため、基体の厚さは、 $200 \sim 2000 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $300 \sim 1000 \mu\text{m}$ とすることが更に好ましい。

(下地層)

- 10 基体と種結晶層との間には適宜下地層を形成することもできる。下地層の形成方法は気相成長法であるが、有機金属化学気相成長 (MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法、ハイドライド気相成長 (HVPE) 法、MBE法、昇華法を例示できる。

- 下地層の厚さは特に限定されないが、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、
15 $0.1 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。また厚過ぎると成膜に時間がかかり、効率が悪いので、 $3.0 \mu\text{m}$ 以下が望ましく、 $1.5 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。また、下地層の材質は、後述するような13族元素窒化物が好ましい。

(種結晶層)

- 20 種結晶層は、一層であってよく、あるいは複数層であって良い。また、種結晶層の形成方法は気相成長法を好ましい一例として挙げることができる、有機金属化学気相成長 (MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法、ハイドライド気相成長 (HVPE) 法、パルス励起堆積 (PXD) 法、MBE法、昇華法を例示できる。有機金属化学
25 気相成長法が特に好ましい。

種結晶層の転移密度は、種結晶層上に設ける 1 3 族元素窒化物の転移密度を低減するという観点から、低いことが望ましい。この観点からは、種結晶層の転移密度は、 $7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 以下が好ましく、 $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 以下が更に好ましい。また、種結晶層の転移密度は品質の点からは低いほど良いので、下限は特にないが、一般的には、 $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以上であることが多い。

種結晶層の材質は 1 3 族元素窒化物である。1 3 族元素窒化物については後述する。

本発明では、種結晶層が帯状をなしており、これらの間に溝が形成されている。この加工方法としては、ドライエッチングやウェットエッチング、機械加工などがあげられる。

また、ボイドの抑制および欠陥低減という観点からは、溝 4 の幅 WG (図 2 (a)、図 3 (a) 参照) は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上が一層好ましい。また、溝 4 の幅 WG は、オーバークロスの観点から、 $200 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $30 \mu\text{m}$ 以下が一層好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

また、ボイドの抑制および欠陥低減という観点からは、溝 4 の配列周期 P は、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以上が一層好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。また、溝 4 の配列周期 P は、 $3200 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2000 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $300 \mu\text{m}$ 以下が一層好ましく、 $100 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。ただし、溝 4 の配列周期とは、一つの溝 4 の幅 WG とこれに隣接する帯状種結晶層の幅との合計値である。

なお、溝の長手方向を、 $[0001]$ 方向が基体表面に投影された方向と垂直な $[10\bar{1}0]$ 方向とすることによっても、種結晶層上に形

成される 1 3 族元素窒化物の欠陥を低減することはできる。しかし、こうした溝を形成すると、上述のボイドが発生し易くなるため、こうした溝は少ない方が良く、存在しないことが更に好ましい。

(1 3 族元素窒化物結晶層)

5 本発明によれば、1 3 族元素窒化物結晶層と基体との自然剥離が生ずると、複合基板として利用できない。ここで、1 3 族元素窒化物結晶層表面に現れるの蛇腹状の谷部での厚さ（成膜時の厚さ）を $300\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、1 3 族元素窒化物結晶層の基体からの自然剥離が生じにくいようにすることが好ましい。この観点からは、1 3 族元素窒化物
10 結晶層の最小厚さは、 $200\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $100\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

また、1 3 族元素窒化物結晶層の厚さは、種結晶層の転位をフラックス法による結晶育成時に消滅させ、その最表面の結晶性を良好なものとする、という観点からは、 $5\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上が更に
15 好ましい。

また、1 3 族元素窒化物結晶層の表面を研磨することによって、その上の機能層の品質を更に向上させることができる。研磨方法は、例えばダイヤモンドポリッシュ、CMP、ドライエッチングがあげられる。

また、1 3 族元素窒化物結晶層の研磨後の厚さは、 $200\ \mu\text{m}$ 以下が
20 好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

例えば、図 4 (a) に示すように、1 3 族元素窒化物結晶層を研磨し、研磨済の窒化ガリウム結晶層 7 A を形成し、複合基板 8 A とすることができる。

本願でいう単結晶の定義について述べておく。結晶の全体にわたって
25 規則正しく原子が配列した教科書的な単結晶を含むが、そのみに限定する意味ではなく、一般工業的に流通している意味である。すなわち、

結晶がある程度の欠陥を含んでいたり、歪みを内在していたり、不純物がとりこまれていたりしていてもよく、多結晶（セラミックス）と区別して、これらを単結晶と呼んで用いているのと同義である。

1 3 族元素窒化物単結晶のウルツ鉱構造は、m 面、c 面、および a 面を有する。これらの各結晶面は結晶学的に定義されるものである。

またここでいう 1 3 族元素とは、IUPAC が策定した周期律表による第 1 3 族元素のことである。1 3 族元素は、具体的にはガリウム、アルミニウム、インジウム、タリウム等である。また、添加剤としては、炭素や、低融点金属（錫、ビスマス、銀、金）、高融点金属（鉄、マンガン、チタン、クロムなどの遷移金属）が挙げられる。低融点金属は、ナトリウムの酸化防止を目的として添加する場合があります、高融点金属は、坩堝を入れる容器や育成炉のヒーターなどから混入する場合がある。この 1 3 族元素窒化物は、特に好ましくは、GaN、AlN、GaAlN である。

1 3 族元素窒化物結晶層はフラックス法によって育成できる。この際、フラックスの種類は、1 3 族元素窒化物を生成可能である限り、特に限定されない。好適な実施形態においては、アルカリ金属とアルカリ土類金属の少なくとも一方を含むフラックスを使用し、ナトリウム金属を含むフラックスが特に好ましい。

フラックスには、ガリウム等の原料物質を混合し、使用する。ガリウム原料物質としては、ガリウム単体金属、ガリウム合金、ガリウム化合物を適用できるが、ガリウム単体金属が取扱いの上からも好適である。アルミニウム、インジウム原料物質としては、アルミニウム、インジウム単体金属、アルミニウム合金やインジウム合金、アルミニウム化合物、インジウム化合物を適用できるが、アルミニウム単体金属、インジウム単体金属が取扱いの上からも好適である。

フラックス法における 13 族元素窒化物結晶の育成温度や育成時の保持時間は特に限定されず、フラックスの組成に応じて適宜変更する。一例では、ナトリウム含有フラックスを用いて結晶を育成する場合には、育成温度を 800～950℃とすることが好ましく、850～900℃
5 とすることが更に好ましい。

フラックス法では、窒素原子を含む気体を含む雰囲気下で単結晶を育成する。このガスは窒素ガスが好ましいが、アンモニアでもよい。雰囲気の圧力は特に限定されないが、フラックスの蒸発を防止する観点からは、10気圧以上が好ましく、30気圧以上が更に好ましい。ただし、
10 圧力が高いと装置が大がかりとなるので、雰囲気的全圧は、2000気圧以下が好ましく、500気圧以下が更に好ましい。雰囲気中の窒素原子を含む気体以外のガスは限定されないが、不活性ガスが好ましく、アルゴン、ヘリウム、ネオンが特に好ましい。

(機能層)

15 複合基板には、更に機能層を形成し、機能素子を得ることができる。例えば、図4(b)に示すように、複合基板8A上に機能層10を形成し、機能素子11を得る。ここで、機能層10は複数層形成することができる。例えば、図4(c)の例では、発光素子構造10Aを形成している。これによって、転位密度の少ない発光素子構造が得られることから、発光素子11Aの内部量子効率が向上する。
20

発光素子構造10Aは、例えば、n型半導体層、このn型半導体層上に設けられた発光領域およびこの発光領域上に設けられたp型半導体層を備えている。図4(c)の発光素子11Aでは、13族元素窒化物結晶層7A上に、n型コンタクト層10a、n型クラッド層10b、活性層10c、p型クラッド層10d、p型コンタクト層10eが形成さ
25 れており、発光素子構造10Aを構成する。

こうした機能層は、単一層であってよく、複数層であってよい。また、機能としては、高輝度・高演色性の白色LEDや高速高密度光メモリ用青紫レーザディスク、ハイブリッド自動車用のインバータ用のパワーデバイスなどに用いることができる。

- 5 複合基板上に気相法、好ましくは有機金属気相成長（MOCVD）法により半導体発光ダイオード（LED）を作製すると、LED内部の転位密度が複合基板と同等となる。

機能層の成膜温度は、成膜速度の観点から、950℃以上が好ましく、1000℃以上が更に好ましい。また、クラックを抑制するという観点
10 からは、機能層の成膜温度は、1200℃以下が好ましく、1150℃以下が更に好ましい。

機能層の材質は、13族元素窒化物が好ましい。13族元素とは、IUPACが策定した周期律表による第13族元素のことである。13族元素は、具体的にはガリウム、アルミニウム、インジウム、タリウム等
15 ある。また、添加剤としては、炭素や、低融点金属（錫、ビスマス、銀、金）、高融点金属（鉄、マンガン、チタン、クロムなどの遷移金属）が挙げられる。低融点金属は、ナトリウムの酸化防止を目的として添加する場合があり、高融点金属は、坩堝を入れる容器や育成炉のヒーターなどから混入する場合がある。

20 実施例

（実施例1）

図1、図2および図4（a）を参照しつつ説明したようにして複合基板8Aを作製した。

（種結晶基板作製）

- 25 具体的には、（11-22）面を主面に持つGaNテンプレート基板を用意した。すなわち、直径4インチの単結晶サファイアc面基体1を

MOCVD 炉（有機金属気相成長炉）内に入れ、水素雰囲気中で 1150℃にて10分間加熱し、表面のクリーニングを行った。次いで、基体の温度を500℃まで下げ、TMG（トリメチルガリウム）、アンモニアを原料として窒化ガリウム層を30nmの厚さに成長させた。次いで、
5 基体の温度を1080℃まで上げ、TMGとアンモニアとを原料として窒化ガリウム層を3μmの厚さに成長させ、種結晶層2を形成した。

次いで、得られた基板に対してフォトリソグラフィによりパターン化されたSiO₂マスクを施し、RIE（反応性イオンエッチング）により溝4および帯状種結晶層3を形成し、種結晶基板6を得た。溝4の幅
10 WGは5μmであり、種結晶層の幅は45μmであり、溝4の形成周期Pは50μmである。溝はウェハの端から逆端までつながっている。
(フラックス法)

この種結晶基板6上に、Naフラックス法にて窒化ガリウム結晶層7を育成した。成長に用いた原料は、金属ガリウム、金属ナトリウムおよび金属リチウムである。アルミナるつぼに金属ガリウム30g、金属ナ
15 トリウム40g、金属リチウム30mgをそれぞれ充填して、炉内温度850℃・圧力4.0MPaの窒素雰囲気下にて窒化ガリウム単結晶を約50時間育成した。反応後、室温まで冷却し、フラックスをエタノールにて化学反応除去した。この結果、蛇腹状山部268μm、谷部25
20 0μmの厚さを持つ無色透明結晶が成長していた。研磨を施して顕微鏡にて表面観察をしたところ、研磨面にはボイドは発生していなかった。また、CLにて転位密度の面内分布を測定したところ、平均 $7 \sim 8 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。

なお、図6は、本例において得られた13族元素窒化物の外観を示す
25 写真であり、図7は、本例において形成した帯状種結晶層および溝のパターンを示す写真である。

(実施例 2)

実施例 1 と同様にして複合基板を作製した。ただし、実施例 1 と異なり、溝幅WGを $30\ \mu\text{m}$ とし、種結晶層の幅を $100\ \mu\text{m}$ とし、溝の配列周期を $130\ \mu\text{m}$ とした。この結果、蛇腹状山部 $302\ \mu\text{m}$ 、谷部 $20\ \mu\text{m}$ の厚さを持つ無色透明の窒化ガリウム結晶層を得た。

研磨を施して顕微鏡にて表面観察をしたところ、研磨面にはボイドは発生していなかった。また、CLにて転位密度の面内分布を測定したところ、平均 $8 \sim 9 \times 10^5 / \text{cm}^{-2}$ であった。

(比較例 1)

10 実施例 1 と同様にして複合基板を作製した。ただし、実施例 1 と異なり、図 1 (a) に図示した種結晶基板をフラックス法に供し、種結晶層 2 に溝 4 を形成しなかった。この結果、山部 $290\ \mu\text{m}$ 、谷部 $252\ \mu\text{m}$ の成長厚さを持つ無色透明の窒化ガリウム結晶を得た。

しかし、この結晶に研磨を施して顕微鏡にて表面観察をしたところ、
15 研磨面にボイドが不規則に発生していた。断面観察をしたところ、発生しているボイドは種結晶基板と窒化ガリウム結晶層との界面から $[0001]$ 方向に伸びていることが確認された。また、研磨厚さを変更しても、ボイドのない研磨面を得ることはできなかった。また、CLにて転位密度の面内分布を測定したところ、 $2 \times 10^5 \sim 7 \times 10^6 / \text{cm}^{-2}$ と分布が大きかった。
20

(実施例 3)

実施例 1 と同様にして複合基板を作製した。ただし、実施例 1 と異なり、溝幅WGを $30\ \mu\text{m}$ とし、種結晶層の幅を $1000\ \mu\text{m}$ とし、溝の配列周期を $1030\ \mu\text{m}$ とした。この結果、蛇腹状山部 $1070\ \mu\text{m}$ 、
25 谷部 $211\ \mu\text{m}$ の厚さを持つ無色透明の窒化ガリウム結晶層を得た。

研磨を施して顕微鏡にて表面観察をしたところ、研磨面にはボイドは

発生していなかった。また、CLにて転位密度の面内分布を測定したところ、平均 $10 \sim 15 \times 10^5 / \text{cm}^{-2}$ であった。

(実施例 4)

実施例 1 と同様にして複合基板を作製した。ただし、実施例 1 と異なり、溝幅WGを $150 \mu\text{m}$ とし、種結晶層の幅を $200 \mu\text{m}$ とし、溝の配列周期を $350 \mu\text{m}$ とした。この結果、蛇腹状山部 $365 \mu\text{m}$ 、谷部 $211 \mu\text{m}$ の厚さを持つ無色透明の窒化ガリウム結晶層を得た。

研磨を施して顕微鏡にて表面観察をしたところ、研磨面にはボイドは発生していなかった。また、CLにて転位密度の面内分布を測定したところ、平均 $6 \sim 15 \times 10^5 / \text{cm}^{-2}$ であった。また、谷部において会合するまでの成長量ムラが大きく見られた。

(実施例 5)

実施例 1 と同様にして複合基板を作製した。ただし、実施例 1 と異なり、溝幅WGを $30 \mu\text{m}$ とし、種結晶層の幅を $2500 \mu\text{m}$ とし、溝の配列周期を $2530 \mu\text{m}$ とした。この結果、蛇腹状山部 $2380 \mu\text{m}$ 、谷部 $200 \mu\text{m}$ の厚さを持つ無色透明の窒化ガリウム結晶層を得た。

研磨を施して顕微鏡にて表面観察をしたところ、研磨面にはボイドは発生していなかった。また、CLにて転位密度の面内分布を測定したところ、平均 $20 \sim 40 \times 10^5 / \text{cm}^{-2}$ であった。すなわち、転位密度が若干増加した。

(用途)

本発明は、高品質であることが要求される技術分野、例えばポスト蛍光灯といわれている高演色性の白色LEDや高速高密度光メモリ用青紫レーザディスク、ハイブリッド自動車用のインバータに用いるパワーデバイスなどに用いることができる。

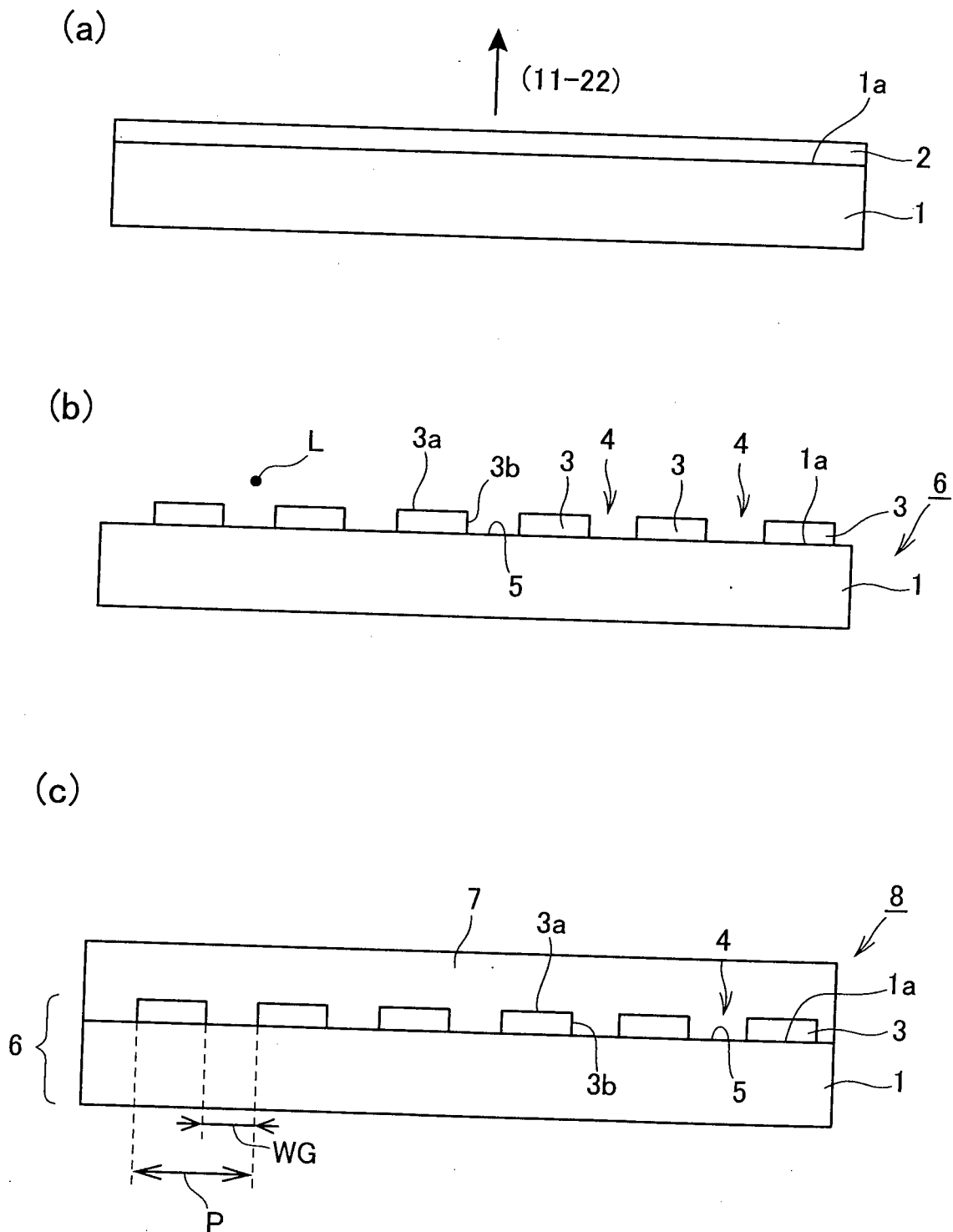
請求の範囲

1. 基体およびこの基体上に形成された複数列の帯状種結晶層を備えている種結晶基板、および前記種結晶基板上に結晶成長した13族元素窒化物結晶層を備える複合基板であって、
- 5 前記種結晶層の上面が(11-22)面であり、隣り合う前記種結晶層の間に溝が形成されており、前記溝の長手方向が前記種結晶層を構成する結晶のc軸を前記上面に投影した方向であることを特徴とする、複合基板。
2. 前記種結晶層の前記溝に面する側面がm面であることを特徴とする、請求項1記載の複合基板。
- 10 3. 複数の前記種結晶層が互いに分離されていることを特徴とする、請求項1または2記載の複合基板。
4. 前記種結晶層が窒化ガリウム単結晶からなることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つの請求項に記載の複合基板。
- 15 5. 前記13族元素窒化物結晶層が窒化ガリウム結晶からなることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つの請求項に記載の複合基板。
6. 前記13族元素窒化物結晶層が研磨されていることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一つの請求項に記載の複合基板。
- 20 7. 請求項1～6のいずれか一つの請求項に記載の複合基板、および前記13族元素窒化物結晶層上に気相法によって形成された13族元素窒化物からなる機能層を備えていることを特徴とする、機能素子。
- 8 前記機能層が発光機能を有することを特徴とする、請求項7記載の機能素子。
- 25 9. 基体、およびこの基体上に形成された複数列の帯状種結晶層を備えている種結晶基板であって、

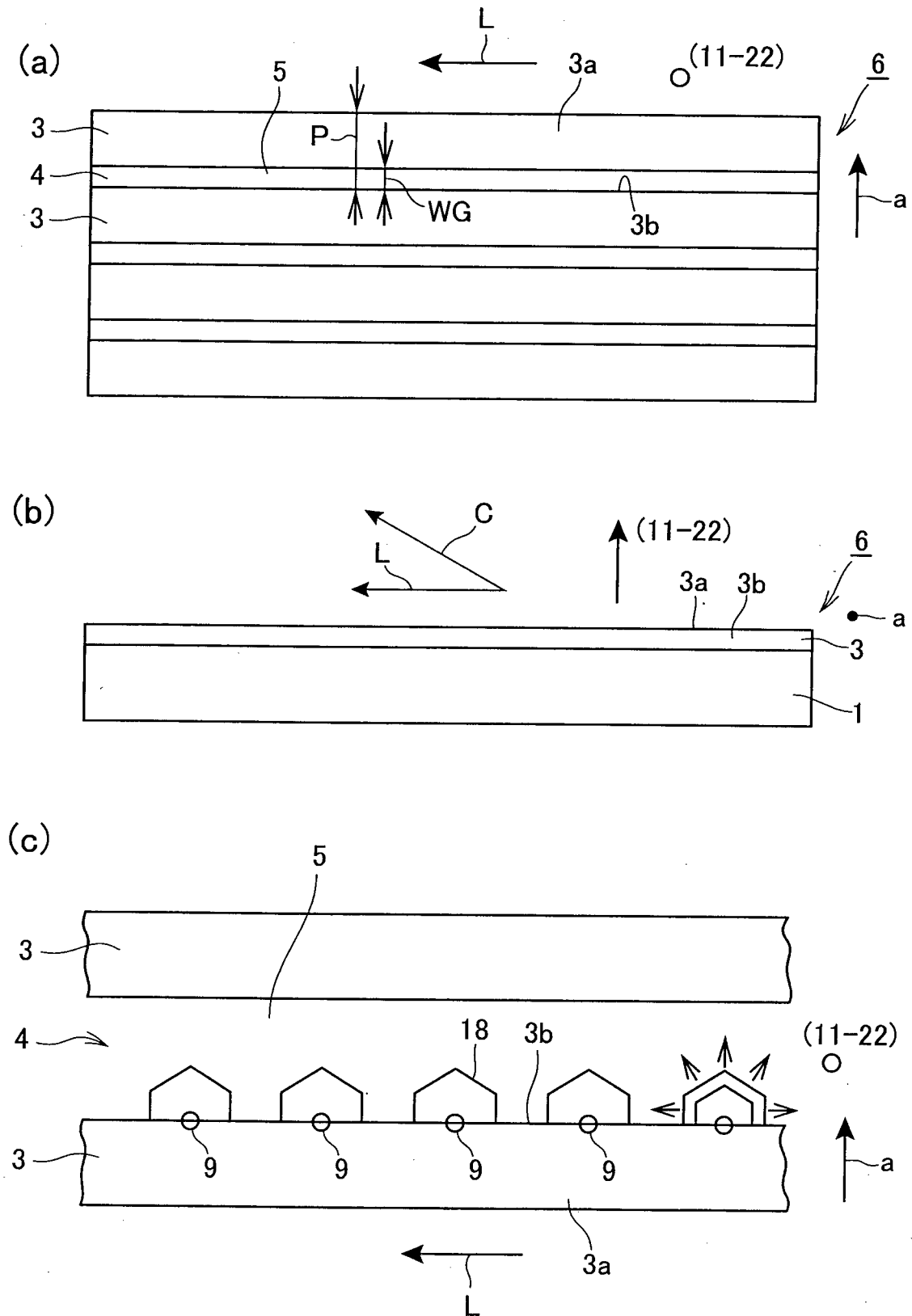
前記種結晶層の上面が（１１－２２）面であり、隣り合う前記種結晶層の間に溝が形成されており、前記溝の長手方向が前記種結晶層を構成する結晶のｃ軸を前記上面に投影した方向であることを特徴とする、種結晶基板。

- ５ １０． 前記種結晶層の前記溝に面する側面がｍ面であることを特徴とする、請求項９記載の種結晶基板。
- １１． 複数の前記種結晶層が互いに分離されていることを特徴とする、請求項９または１０記載の種結晶基板。
- １２． 前記種結晶層が窒化ガリウム単結晶からなることを特徴とする、
- １０ 請求項９～１１のいずれか一つの請求項に記載の種結晶基板。

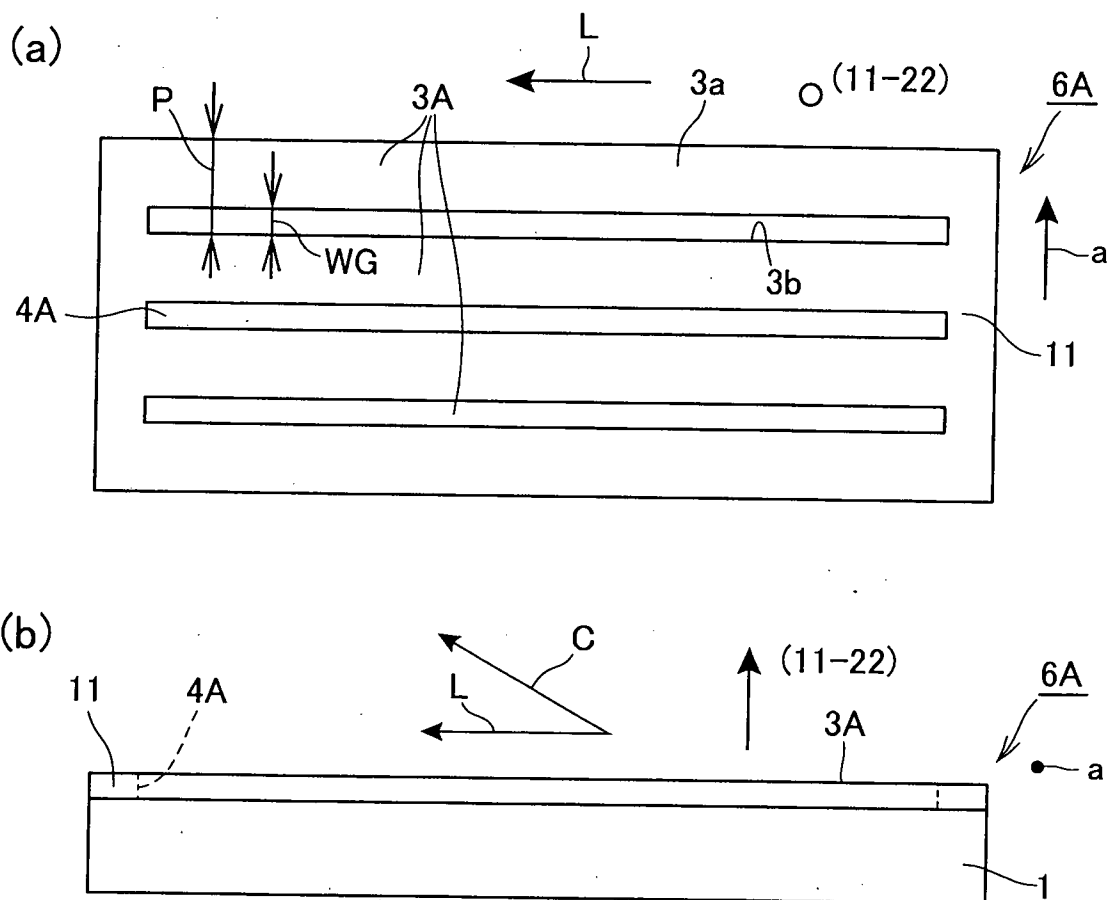
第 1 図



第 2 図



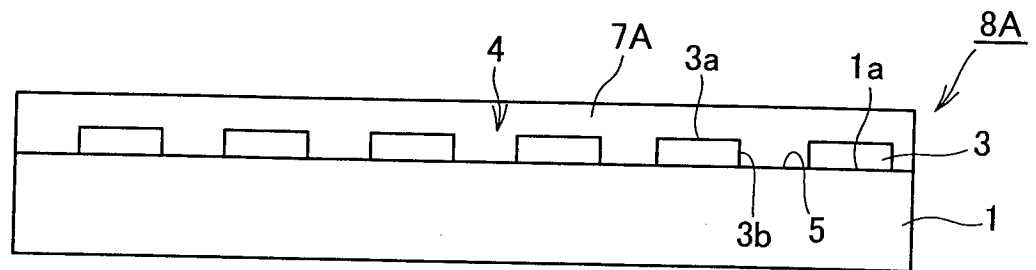
第 3 図



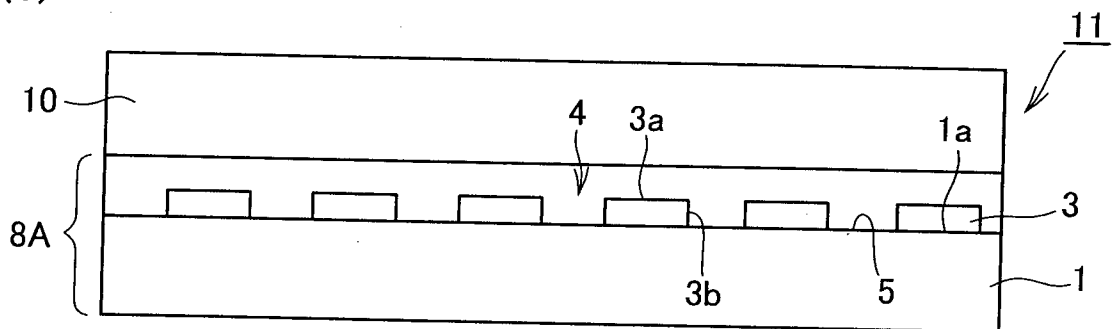
4/7

第 4 図

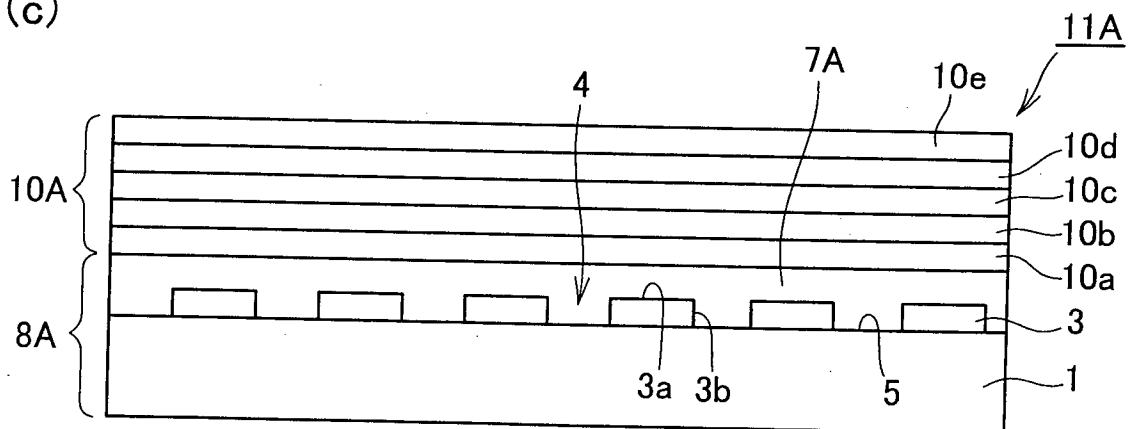
(a)



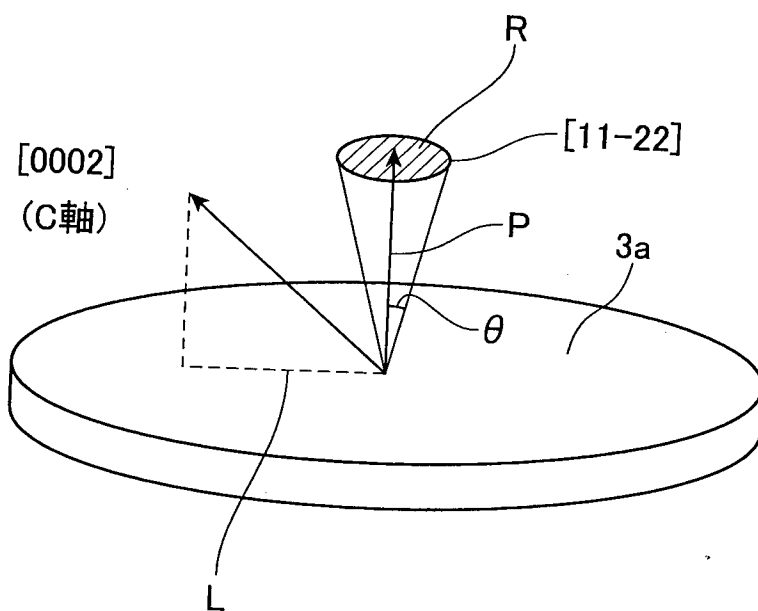
(b)



(c)



第 5 図



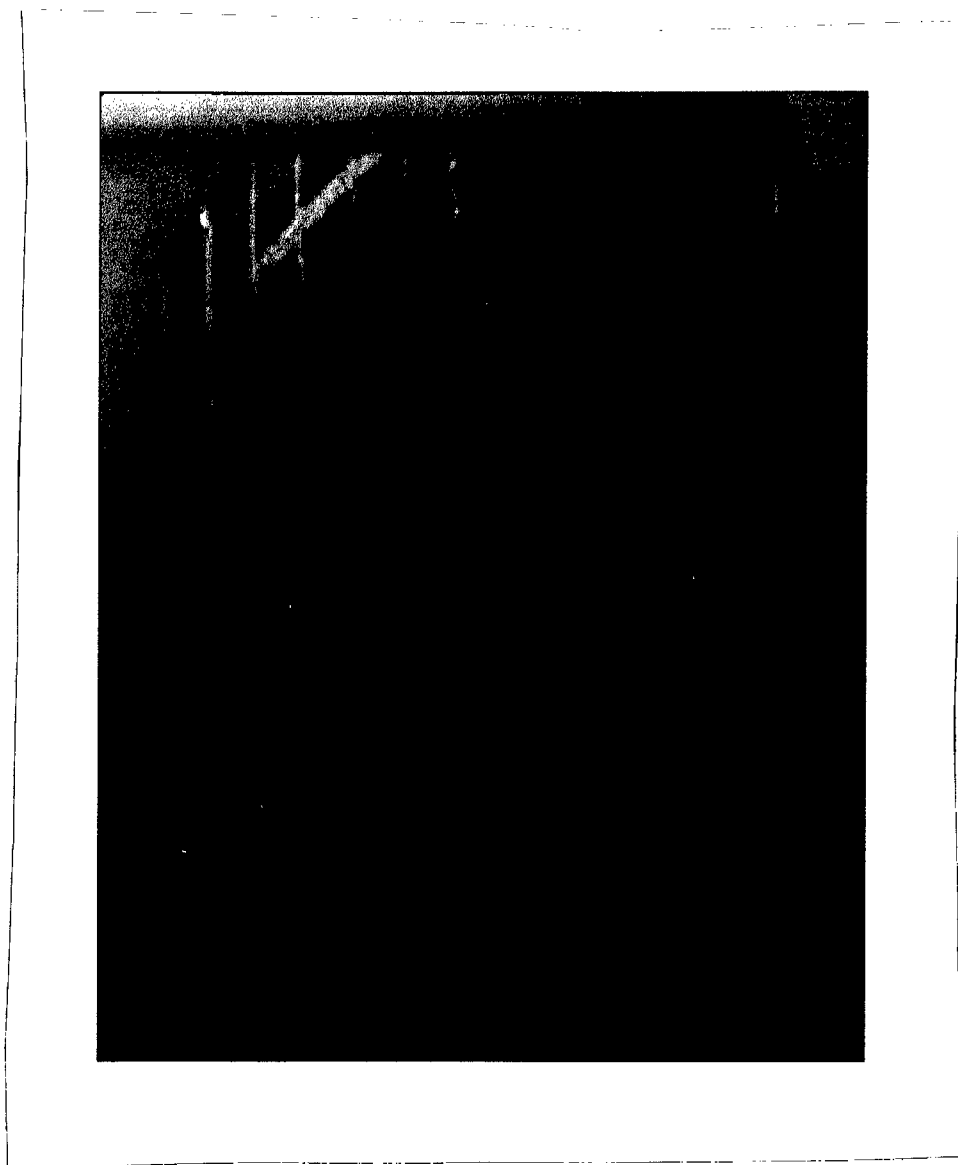
6/7

第 6 図



7/7

第 7 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/085027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/38(2006.01)i, C23C16/34(2006.01)i, C30B19/12(2006.01)i, H01L33/32(2010.01)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)

C30B1/00-35/00, C23C16/00-16/56, H01L33/32

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

Wiley Online Library, JSTPlus(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-512301 A (The Regents of the University of California), 22 April 2010 (22.04.2010), entire text; all drawings & US 2008/0163814 A1 & US 2012/0068192 A1 & WO 2008/073414 A1 & TW 200845135 A	1-12
A	M. FRENTRUP et al., Crystal orientation of GaN layers on (10-10) m-plane sapphire, Phys. Status Solidi B, 2011, vol.248, No.3, 583-587	1-12

☐ 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
29 January, 2014 (29.01.14)

Date of mailing of the international search report
10 February, 2014 (10.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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, C23C16/34(2006.01)i, C30B19/12(2006.01)i, H01L33/32(2010.01)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. C30B1/00-35/00, C23C16/00-16/56, H01L33/32

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	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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)

Wiley Online Library, JSTPlus(JDreamIII)

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
A	JP 2010-512301 A (ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ オブ カリフォルニア) 2010.04.22, 全文、全図 & US 2008/0163814 A1 & US 2012/0068192 A1 & WO 2008/073414 A1 & TW 200845135 A	1-12
A	M. FRENTRUP et al., Crystal orientation of GaN layers on (10-10) m-plane sapphire, Phys. Status Solidi B, 2011, vol.248, No.3, 583-587	1-12

☐ 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

29.01.2014

国際調査報告の発送日

10.02.2014

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)

伊藤 光貴

4 G

4489

電話番号 03-3581-1101 内線 3416