

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6489232号
(P6489232)

(45) 発行日 平成31年3月27日 (2019.3.27)

(24) 登録日 平成31年3月8日 (2019.3.8)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 L 21/205 (2006.01)	H O 1 L 21/205
C 3 O B 29/38 (2006.01)	C 3 O B 29/38 C
C 3 O B 33/02 (2006.01)	C 3 O B 29/38 D
C 3 O B 33/12 (2006.01)	C 3 O B 29/38 B
C 3 O B 25/18 (2006.01)	C 3 O B 33/02

請求項の数 31 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-550277 (P2017-550277)	(73) 特許権者	302006854
(86) (22) 出願日	平成28年11月1日 (2016.11.1)		株式会社 S U M C O
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/082485		東京都港区芝浦一丁目2番1号
(87) 国際公開番号	W02017/082126	(74) 代理人	100115738
(87) 国際公開日	平成29年5月18日 (2017.5.18)		弁理士 鷲頭 光宏
審査請求日	平成30年4月9日 (2018.4.9)	(74) 代理人	100121681
(31) 優先権主張番号	特願2015-222503 (P2015-222503)		弁理士 緒方 和文
(32) 優先日	平成27年11月12日 (2015.11.12)	(74) 代理人	100130982
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 黒瀬 泰之
		(72) 発明者	松本 光二
			東京都港区芝浦一丁目2番1号 株式会社
			S U M C O 内
		(72) 発明者	小野 敏昭
			東京都港区芝浦一丁目2番1号 株式会社
			S U M C O 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 I I I 族窒化物半導体基板の製造方法及び I I I 族窒化物半導体基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に第二の I I I 族窒化物半導体からなる複数の初期核を形成する第一工程と、
前記基板及び前記複数の初期核の上に保護層を形成する工程と、
気相エッチングによって、前記複数の初期核のうち一部の初期核を消滅させる第二工程と、

前記保護層に覆われた前記基板及び前記複数の初期核のうち残存した初期核の上に、第三の I I I 族窒化物半導体層を形成する第三工程と、
を有することを特徴とする I I I 族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 2】

前記保護層が SiNx 層又は AlN 層である、請求項 1 に記載の I I I 族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 3】

前記基板が Si 基板である、請求項 1 又は 2 に記載の I I I 族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 4】

前記第一工程に先立ち、前記基板上に第一の I I I 族窒化物半導体層を形成する工程を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の I I I 族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 5】

前記第一の I I I 族窒化物半導体層が AlN 層である、請求項 4 に記載の I I I 族窒化物半導体

10

20

基板の製造方法。

【請求項 6】

前記第二のⅢ族窒化物半導体がGaNであり、前記第三のⅢ族窒化物半導体層がGaN層である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 7】

前記第二工程は、 H_2 及び NH_3 を含み、さらに任意で N_2 を含む混合ガス雰囲気で行う、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 8】

前記第二工程は、 $N_2/(H_2+NH_3)$ 流量比を $0 \sim 0.5$ とし、 NH_3/H_2 流量比を $0.001 \sim 0.08$ とする条件下にて行う、請求項 7 に記載のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法。

10

【請求項 9】

前記第二工程は、 H_2 を含み、さらに任意で N_2 を含む雰囲気に対して間欠的に NH_3 を供給してなる混合ガス雰囲気で行う、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 10】

前記第二工程は、 $N_2/(H_2+NH_3)$ 流量比を $0 \sim 2$ とし、 NH_3 を供給する際の NH_3/H_2 流量比を $0.001 \sim 2$ とし、 NH_3 停止期間を $1 \sim 20$ 秒、 NH_3 供給期間を $1 \sim 15$ 秒とし、両期間のくり返し回数を $5 \sim 200$ 回とする条件下にて行う、請求項 9 に記載のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 11】

20

前記第二工程での基板温度を $900 \sim 1200$ とする、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 12】

前記第二工程での炉内圧力を $50 \sim 1000$ hPa とする、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 13】

前記第三工程前に、前記第一工程及び前記第二工程を交互に一回以上くり返す、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 14】

前記第一工程及び前記第二工程のくり返し回数は、 $5 \sim 200$ 回である、請求項 13 に記載のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法。

30

【請求項 15】

前記第三工程は、横方向成長を優先した条件で行い、その後、成長速度を優先した条件に変更して行う、請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 16】

前記第三工程は、成長面に対して 30 度以上となるファセット面の形成を優先した条件で行い、その後、横方向成長を優先した条件に変更して行う、請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 17】

40

前記第三工程は、Ⅲ族元素ドロップレットが形成される第一条件で行い、その後、前記Ⅲ族元素ドロップレットを結晶化させる第二条件に変更して行う、請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 18】

前記第一条件は、基板温度を $700 \sim 1200$ とし、 V/III 比を $0 \sim 10$ とする、請求項 17 に記載のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 19】

前記第一条件は、Ⅲ族窒化物を形成した後、前記Ⅲ族窒化物から窒素を離脱させる、請求項 17 に記載のⅢ族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項 20】

50

前記第二条件は、基板温度を900～1500、炉内圧力を300～3000hPa、V/III比を500以上とする、請求項17～19のいずれか一項に記載のIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項21】

前記第三工程後に、前記第一工程、前記第二工程、及び前記第三工程をさらに一回以上くり返して行う、請求項1～20のいずれか一項に記載のIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項22】

前記第三工程は、前記第三のIII族窒化物半導体層を形成した後に行う上面の平坦化のための熱処理を含む、請求項1～21に記載のIII族窒化物半導体基板の製造方法。

10

【請求項23】

前記第三のIII族窒化物半導体層の上面の平坦化のための熱処理は、基板温度を900～1200、炉内圧力を10～1000hPa、 $N_2/(H_2+NH_3)$ 流量比を0.1～50とし、 NH_3/H_2 流量比を1以上とする条件下にて行う、請求項22に記載のIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項24】

基板と、
該基板上に形成された第二のIII族窒化物半導体層と、
該第二のIII族窒化物半導体層上に設けられたAINからなる保護層と、
該保護層上に形成された第三のIII族窒化物半導体層と、
を有し、
前記第二のIII族窒化物半導体層の内部にピットを有し、
前記ピットは空洞を形成しており、前記空洞上にAINを有し、
前記空洞上の前記AINの厚さが20nmより薄いことを特徴とするIII族窒化物半導体基板。

20

【請求項25】

前記空洞内には酸化物又は窒化物を有さない、請求項24に記載のIII族窒化物半導体基板。

【請求項26】

前記空洞内に前記AINを有する、請求項24に記載のIII族窒化物半導体基板。

【請求項27】

前記第二のIII族窒化物半導体層内の転位が前記ピットで終端している、請求項24～26のいずれか一項に記載のIII族窒化物半導体基板。

30

【請求項28】

前記第三のIII族窒化物半導体層内の転位が屈曲している、請求項24～27のいずれか一項に記載のIII族窒化物半導体基板。

【請求項29】

前記ピットの密度が 1×10^8 個/cm²以上である、請求項24～28のいずれか一項に記載のIII族窒化物半導体基板。

【請求項30】

前記第三のIII族窒化物半導体層の表面での転位密度が 1×10^8 個/cm²以下である、請求項24～29のいずれか一項に記載のIII族窒化物半導体基板。

40

【請求項31】

前記基板と前記第二のIII族窒化物半導体層との間に、第一のIII族窒化物半導体層を有する、請求項24～30のいずれか一項に記載のIII族窒化物半導体基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、III族窒化物半導体基板の製造方法及びIII族窒化物半導体基板に関する。

【背景技術】

【0002】

基板上にIII族窒化物半導体層を成長させてIII族窒化物半導体基板を製造するプロセス

50

において、通常は、基板材料とIII族窒化物半導体材料との格子不整合によって、III族窒化物半導体層中には多くの転位が発生する。Si基板上にGaNを成膜した場合、GaN層表面の転位密度は $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ であり、近年一般的に使われているサファイアを基板として用いても、GaN層表面の転位密度は $5 \times 10^8 / \text{cm}^2$ 程度である。転位はIII族窒化物半導体基板をLEDとする場合には発光効率の低下、パワーデバイスとする場合にはリーク電流が発生する原因とされている。

【0003】

特許文献1には、基板上に第一のGaN系化合物半導体層を形成し、その上に離散的にSiNバッファ体を形成し、その上に第二のGaN系化合物半導体層を形成するGaN系化合物半導体の製造方法が記載されている。この技術では、SiNバッファ体の存在により、第二のGaN系化合物半導体層内の転位が減少すると説明されている。

10

【0004】

特許文献2には、Si基板上にストライプ状にSiO₂を形成し、その後III族窒化物半導体層を成長させるIII族窒化物半導体の製造方法が記載されている。この技術では、SiO₂上には横方向にIII族窒化物半導体層が成長することにより、転位が減少すると説明されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2002-43233号公報

20

【特許文献2】特開2000-331946号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1の技術では、SiNバッファ体が形成されない位置では、転位が第一のGaN系化合物半導体層から第二のGaN系化合物半導体層内に進展する。進展した転位を屈曲させて、第二のGaN系化合物半導体層の表面まで抜けないようにすることは難しい。

【0007】

また、特許文献2の技術では、SiO₂のパターニングには別途工程が必要なため、生産コストがかかる。また、ストライプ状のSiO₂の上にIII族窒化物半導体層を成長させると、格子定数差、熱膨張係数差から発生する応力のかかり方にムラができるために、基板の反りの問題が発生する。

30

【0008】

そこで本発明は、上記課題に鑑み、表面の転位密度が低いIII族窒化物半導体基板を効率的に得ることが可能なIII族窒化物半導体基板の製造方法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】

【0009】

上記課題を解決する本願の第一発明の要旨構成は、
基板上に第二のIII族窒化物半導体層を形成する第一工程と、
前記第二のIII族窒化物半導体層上に保護層を形成する第二工程と、
前記保護層及び前記第二のIII族窒化物半導体層に対する気相エッチングによって、前記第二のIII族窒化物半導体層上の転位部分に選択的にピットを形成する第三工程と、
前記ピットが残存するように、前記第二のIII族窒化物半導体層及び／又は残存した前記保護層の上に、第三のIII族窒化物半導体層を形成する第四工程と、
を有することを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法である。

40

【0010】

また、上記課題を解決する本願の第二発明の要旨構成は、
基板上に第二のIII族窒化物半導体からなる複数の初期核を形成する第一工程と、

50

気相エッチングによって、前記複数の初期核のうち一部の初期核を消滅させる第二工程と、

前記基板、及び前記複数の初期核のうち残存した初期核の上に、第三のIII族窒化物半導体層を形成する第三工程と、

を有することを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法である。

【発明の効果】

【0011】

本発明のIII族窒化物半導体基板の製造方法によれば、表面の転位密度が低いIII族窒化物半導体基板を効率的に得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

10

【0012】

【図1】(A)～(E)は、本願の第一発明の一実施形態によるIII族窒化物半導体基板100の製造方法の各工程を説明する模式断面図である。

【図2】図1のピット20近傍の拡大図である。

【図3】本願の第一発明の他の実施形態によるIII族窒化物半導体基板200の製造方法を説明する模式断面図である。

【図4】本願の第一発明のさらに他の実施形態によるIII族窒化物半導体基板300の製造方法を説明する模式断面図である。

【図5】(A)～(E)は、本願の第二発明の一実施形態によるIII族窒化物半導体基板400の製造方法の各工程を説明する模式断面図である。

20

【図6】サイズの差が少ない隣接した初期核32, 34同士が会合する際に転位16が発生することを説明する模式図である。

【図7】サイズの差が大きい隣接した初期核32, 38同士が会合する際には転位が発生しないことを説明する模式図である。

【図8】比較例1によるIII族窒化物半導体基板500の製造方法を説明する模式断面図である。

【図9】比較例2によるIII族窒化物半導体基板600の製造方法を説明する模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

30

まず本明細書において、「III族窒化物半導体」とは、III族元素(Al, Ga, In等)とNとを化学組成比1:1で含む化合物であり、AlN, GaN, InN, AlGaIn, AlGaInN等を挙げることができる。III族窒化物半導体のエピタキシャル成長方法としては、MOCVD法、HVPE法、MBE法など公知の手法を用いることができる。成長時の原料ガスとしては、Al原料としてTMA(トリメチルアルミニウム)、Ga原料としてTMG(トリメチルガリウム)、N原料としてNH₃(アンモニア)を挙げることができる。

【0014】

(第一発明に係るIII族窒化物半導体基板の製造方法)

以下、図1～4を参照しつつ本願の第一発明の実施形態を詳細に説明する。なお、各図は模式図であり、寸法比は厳密なものではなく、基板に対して各層の厚さを誇張して描いている。

40

【0015】

図1(A)～(E)を参照して、本願の第一発明の一実施形態によるIII族窒化物半導体基板100の製造方法は、基板としてのSi基板10上に、第一のIII族窒化物半導体層としてのAlN層12を形成する工程(図1(A))と、AlN層12上に第二のIII族窒化物半導体層としてのGaN層14を形成する工程(図1(B)、第一工程)と、GaN層14上に保護層としてのSiNx層18を形成する工程(図1(C)、第二工程)と、保護層18及びGaN層14に対する気相エッチングによって、GaN層14上の転位16部分に選択的にピット20を形成する工程(図1(D)、第三工程)と、ピット20が残存するように、GaN層14及び/又は残存した保護層18の上に、第三のIII族窒化物半導体層としてのGaN層

50

22を形成する工程(図1(E)、第四工程)と、を有する。

【0016】

<基板>

基板の材質は特に限定されず、基板としては、本実施形態に示すようなSi基板以外にも、サファイア基板、GaN基板、Ga₂O₃基板などを用いてもよい。しかし、大面積基板が入手可能であること、安価であることなどからSi基板を用いることが、生産性及びコスト低減の観点から好ましい。Si基板表面の面方位は特に限定されず、(111)、(100)、(110)面等とすることができる。基板の厚みは、各層のエピタキシャル成長後の反り量等を勘案して適宜設定すればよい。

【0017】

<第一のIII族窒化物半導体層>

第一発明においては、基板上に第一のIII族窒化物半導体層を形成することが好ましい。本実施形態では図1(A)に示すように、Si基板10上にAlN層12を形成する。ただし、サファイア基板を用いる場合には、必ずしも第一のIII族窒化物半導体層を形成する必要はない。第一のIII族窒化物半導体層の厚さは特に限定されないが、Si基板上にAlN層を形成する場合、その厚さは20~300nmとすることができる。20nmより薄い場合にはSi基板表面を十分に被覆できないため、その上にGaNを成長する際にSiとGaが反応するため好ましくない。また、300nmを超えるとSiとAlNの格子定数の違いからAlNにクラックが発生し、Si基板が露出するために同様にSiとGaが反応する。第一のIII族窒化物半導体層としては、AlN以外にはAlNとAlGa_N、InGa_Nなどの組み合わせがある。また基板がSi以外の場合には、GaNやAlGa_N、InGa_Nなどがある。

【0018】

<第二のIII族窒化物半導体層>

次に、基板、さらには第一のIII族窒化物半導体層上に、第二のIII族窒化物半導体層を形成する。本実施形態では図1(B)に示すように、AlN層12上にGaN層14を形成する。第二のIII族窒化物半導体層の厚さは特に限定されないが、100~2000nmとすることが出来る。薄い場合は後の再成長で空洞とならない。また空洞が出来ればよいので余りに厚くする必要が無く、厚くするとクラックを発生させる可能性が高くなる。第二のIII族窒化物半導体層としては、GaN以外に、AlN、AlGa_N、InGa_Nなどがある。

【0019】

このとき、Si基板10とAlN層12との格子不整合のため、AlN層12には多数の転位が発生しており、一部の転位16はGaN層14内に進展し、その表面にまで達している。このような転位は、本実施形態の材料には限定されず、異種基板(III族窒化物半導体とは異なる材料の基板)とIII族窒化物半導体との格子不整合により生じるものである。本願の第一発明では、この転位16を最終的なIII族窒化物半導体基板100の表面にまで進展させないことを目的として、以下の工程を行う。

【0020】

<保護層>

次に、第二のIII族窒化物半導体層上に保護層を形成する。本実施形態では図1(C)に示すように、GaN層14上に保護層としてSi_Nx層18を形成する。保護層の材質は、後述の気相エッチングで容易にH₂やNH₃にエッチングされない材料であれば問題ないが、III族窒化物半導体層の成長で最も良く使用されるMOCVD法で成長可能な一般的な材料として、Si_Nx又はAlNとすることが好ましい。これにより、基板を成膜炉から取り出すことなく、同一炉内で連続的に保護膜を形成できる。

【0021】

Si_Nx層を成長させる際の原料ガスとしては、Si原料としてテトラメチルシランSi(CH₃)₄、N原料としてNH₃(アンモニア)を挙げることができる。保護層をSi_Nx層とする場合、これをGaN層14の全面に形成してしまうと、その上に後述する第三のIII族窒化物半導体層を成長できないか、成長できたとしても多結晶となってしまう。このため、Si_Nx層18はGaN層14上に離散的に成長させる。Si_Nx層によるGaN層の被覆率は、50%以上100%未満と

10

20

30

40

50

することが好ましく、50～95%とすることが特に好ましい。50%未満の場合、保護層を形成することによる効果（後述する、気相エッチングの際の転位選択性）を十分に得ることができないからである。この観点からSiNx層の成長時間は例えば30秒～20分が好ましく、3～10分がより好ましい。

【0022】

SiNx層18を形成する際の基板温度は600～1200であることが好ましく、900～1200であることが特に好ましい。また炉内圧力は10～1000hPaとすることが好ましい。この際、SiNx層18の厚さは1～50nmとすることが好ましく、1～10nmとすることが特に好ましい。1nm未満の場合、エッチングによる転位選択性が不足し、50nmを超える場合はSiNxの緩和により、SiNxに多くの転位が発生するからである。

10

【0023】

保護層をAlN層とする場合は、第二のIII族窒化物半導体層はAlN層とせず、かつ保護層上に第三のIII族窒化物半導体層を成長できるため、AlN層はGaN層14の全面に形成することが好ましい。この際、AlN層の厚さは1～50nmとすることが好ましく、1～20nmとすることが特に好ましい。1nm未満の場合、エッチングによる転位選択性が不足し、50nmを超える場合はAlNの緩和により、AlNに多くの転位が発生するからである。AlN層を形成する際の基板温度は600～1200であることが好ましく、900～1200であることが特に好ましい。また炉内圧力は10～500hPaとすることが好ましい。

【0024】

< 気相エッチング >

20

続いて、保護層及び第二のIII族窒化物半導体層に対する気相エッチングを行う。本実施形態では、SiNx層18及びGaIn層14に対する気相エッチングを行う。本発明者らは、上記のように第二のIII族窒化物半導体層上に保護層を形成した後に特定条件下で気相エッチングを行うことによって、第二のIII族窒化物半導体層上の転位部分に選択的にピットを形成できることを見出した。本実施形態では、図1(D)に示すように、GaIn層14上の転位16部分に選択的にピット20を形成することができ、このようにして形成されたピット20は、GaIn層14中を進展する転位16がその上のGaIn層22に進展するのを止めることができる。

【0025】

しかも、ピット20は、その開口径に対して十分深く形成されるため、後続のGaIn層22を形成しても残存する。すなわち、第二のIII族窒化物半導体層上に保護層を形成した後に特定条件下で気相エッチングを行うことによって、図2に示す、ピット20の開口端と底部中央とを結ぶ線と、ピットの底部とのなす角 θ を62度以上とすることができる。 θ が62度未満の場合、GaIn層22を成長させる過程でピット20にもGaInが積層し、ピットが完全に埋まってしまう。

30

【0026】

気相エッチングの雰囲気は、第一の好適条件として、 H_2 及び NH_3 を含み、さらに任意で N_2 を含む混合ガス雰囲気で行うことが好ましい。さらにArなどの不活性ガスを導入しても良いし、Cl系のエッチングガスを用いても良い。しかし、in-situでのエッチングを考慮すると、上記のような、通常のIII族窒化物半導体の成長時に用いられる H_2 、 NH_3 、 N_2 混合ガスを用いることが好ましい。これにより、基板を成膜炉から取り出すことなく、同一炉内で連続的に処理を行うことができる。

40

【0027】

このとき、 NH_3 、 N_2 の分圧が高い場合にはエッチングが起こりにくいためピットが形成されにくく、 H_2 分圧が高い場合には激しくエッチングが起こり、その後の第三のIII族窒化物半導体層の表面のラフネスが高くなるし、ピットの転位選択性も乏しくなる。このため、ガス流量比（ガス分圧）の制御は重要である。第一の好適条件では、 $N_2/(H_2+NH_3)$ 流量比を0～0.5とし、 NH_3/H_2 流量比を0～0.08とすることが好ましく、 $N_2/(H_2+NH_3)$ 流量比を0～0.2とし、 NH_3/H_2 流量比を0.001～0.02とすることが特に好ましい。エッチング時間は5秒～10分とすることが好ましい。

50

【 0 0 2 8 】

気相エッチングの雰囲気は、第二の好適条件として、 H_2 を含み、さらに任意で N_2 を含む雰囲気に対して間欠的に NH_3 を供給してなる混合ガス雰囲気で行うことが好ましい。これにより、 NH_3 の供給を停止している期間（以下、「 NH_3 停止期間」という。）はエッチングが激しく起こるが、ピットの転位選択性は低い傾向があり、ピットの開口径も広がりやすい。 NH_3 を供給している期間（以下、「 NH_3 供給期間」という。）は、エッチングは緩やかだが、ピットの転位選択性は高い傾向があり、ピットの開口径も広がりにくい。両方をくり返すことによって、ピットの転位選択性とピットの深さを両立して、高い転位選択性で好適な寸法のピットを形成できる。

【 0 0 2 9 】

第二の好適条件では、 $N_2/(H_2+NH_3)$ 流量比を0~2とし、 NH_3 を供給する際の NH_3/H_2 流量比を0.001~2とし、 NH_3 停止期間を1~20秒、 NH_3 供給期間を1~40秒とし、両期間のくり返し回数を5~200回とすることが、ピットの転位選択性とピットの深さを両立する観点から好ましい。さらに第二の好適条件では、 $N_2/(H_2+NH_3)$ 流量比を0~0.5とし、 NH_3 を供給する際の NH_3/H_2 流量比を0~1とし、 NH_3 停止期間を1~6秒、 NH_3 供給期間を1~15秒とし、両期間のくり返し回数を10~40回とすることが特に好ましい。

【 0 0 3 0 】

また、 NH_3 停止期間も NH_3 供給期間も、ガスの総流量は一定とすることが好ましい。そのため、 NH_3 供給期間では、 NH_3 ガス流量の分だけ、 NH_3 停止期間よりも H_2 ガス流量を減らすことが好ましい。

【 0 0 3 1 】

気相エッチングでの基板温度は、900~1200 とすることが好ましく、1000~1100 とすることがより好ましい。900 未満の場合、エッチング効果が低くなりピットが形成されにくく、1200 を超えると、ピットの転位選択性が低下するおそれがあるからである。

【 0 0 3 2 】

気相エッチングでの炉内圧力は10~500hPaとすることが好ましい。10hPa未満とすることは装置上困難であり、500hPaを超えると、GaN (1-101) が発生するため、第三のIII族窒化物半導体層の成長時にピットが埋まりやすく、転位が第三のIII族窒化物半導体層内に進展しやすいからである。第一の好適条件において、気相エッチングでの炉内圧力は10~200hPaとすることが特に好ましい。また、第二の好適条件において、気相エッチングでの炉内圧力は10~300hPaとすることが特に好ましい。

【 0 0 3 3 】

ピットを形成するための気相エッチングでは、より多くのピットを結合させることが好ましい。多くのピットを結合させた場合には、転位がピットで会合して消滅するため、GaN層22の転位密度を低くすることができる。より多くのピットを結合させるためには、ピット形成時間を長くし、繰り返し回数を多くすることが好ましい。ただし、ピット形成時間が長すぎたり、繰り返し回数が多すぎたりするとすべてのピットがつながってしまい、選択性なくなるため、すべてのピットがつながらない程度のピット形成時間及び繰り返し回数の設定が必要である。

【 0 0 3 4 】

< 第三のIII族窒化物半導体層 >

次に、第二のIII族窒化物半導体層及び/又は残存した保護層の上に、第三のIII族窒化物半導体層を形成する。本実施形態では、図1(E)に示すように、GaN層14及び/又は残存した保護層18の上にGaN層22を形成するが、その際ピット20が残存する。そのため、転位16はピット20によって進展が止められ、GaN層22中に進展しない。第三のIII族窒化物半導体層の厚さは特に限定されないが、50~5000nmがよく、50nm未満では表面が十分に平坦化せず、5000nmを超えるとクラックが発生する。また、この残存したピットは、酸化物や窒化物は有しない空洞を形成している。第三のIII族窒化物半導体層としては、GaN以外に、AlN、AlGaIn、InGaInなどがある。

【 0 0 3 5 】

この工程は、横方向成長を優先した条件で行い、その後、成長速度を優先した条件に変更して行うことが好ましい。第三のIII族窒化物半導体層に転位が進展してしまった場合でも、横方向成長を優先した条件下では、その転位を横に屈曲させることができ、表面への貫通転位を減らすことができるし、ピットができた部分を平坦化して、表面粗さを低くできる。その後は成長速度を優先した条件に変更して、生産性を上げることができる。

【0036】

横方向成長を優先した条件としては、炉内圧力を50～500hPa、V/III比を500～50000、基板温度を900～1500、成長時間を10～120分間とすることが好ましい。その後、成長速度を優先した条件として、炉内圧力を300～3000hPa、V/III比を100～5000、基板温度を900～1100として、目的の厚さとなるまで成長を続ける。

10

【0037】

<ファセット面の優先的な形成>

第三のIII族窒化物半導体層を形成する工程（第四工程）は、成長面に対して30度以上となるファセット面の形成を優先した条件で行い、その後、横方向成長を優先した条件に変更して行うこともまた好ましい。ファセット面の形成を優先した条件は、炉内圧力を50～3000hPa、V/III比を10～10000、基板温度を900～1500、成長時間を1～120分間とすることが好ましい。また横方向成長を優先した条件は上述の通りであり、炉内圧力を50～500hPa、V/III比を500～50000、基板温度を900～1500、成長時間を10～120分間とすることが好ましい。横方向成長を優先した条件でGaN層22を形成した後、成長速度を優先した条件にさらに切り替えて、目的の厚さとなるまで成長を続ける。この方法によれば、Ga

20

【0038】

<Gaドロップレット>

第三のIII族窒化物半導体層であるGaN層22の形成では、Gaの微小な液滴（ドロップレット）を形成した後、GaドロップレットからGaNの初期核の再成長を促すようにしてもよい。Gaドロップレットを結晶化させることにより、GaNの核密度が低くなり、成長平面に対して転位を横方向に伝播させることができる。

【0039】

Gaドロップレットの形成方法としては、低温にてV/III比を所定レベルにする第一の方法と、低V/III比でGaN結晶（III族窒化物）を形成した後、H₂雰囲気下でGaN結晶からNを脱離させる第二の方法とがある。

30

【0040】

第一の方法において、Gaドロップレットを形成する第一条件は、基板温度を700～1200、炉内圧力を20～3000hPa、V/III比を0～10とすることが好ましく、基板温度を700～1100、炉内圧力を100～1000hPa、V/III比を0～1とすることが特に好ましい。

【0041】

第二の方法において、Gaドロップレットを形成する第一条件は、GaN結晶を形成する条件とGaN結晶からNを離脱させる条件とに分かれる。GaN結晶を形成する条件は、基板温度を900～1500、炉内圧力を50～3000hPa、V/III比を10～50000とすることが好ましく、基板温度を1000～1200、炉内圧力を500～2000hPa、V/III比を100～1000とすることが特に好ましい。さらに、GaN結晶からNを離脱させる条件は、基板温度を700～1200、炉内圧力を20～3000hPa、N₂/(H₂+NH₃)流量比を0～4、NH₃/H₂流量比を0～1とすることが好ましく、基板温度を800～1100、炉内圧力を100～1000hPa、N₂/(H₂+NH₃)流量比を0.2～2、NH₃/H₂流量比を0～0.4とすることが特に好ましい。

40

【0042】

上記第一又は第二の方法で形成したGaドロップレットを結晶させる第二条件は、基板温度を900～1500、炉内圧力を300～3000hPa、V/III比を500以上とすることが好ましい。

【0043】

GaドロップレットによるGaN層の形成方法は、第三のIII族窒化物半導体層であるGaN層22を形成する場合に限らず、第二のIII族窒化物半導体層であるGaN層14に適用しても

50

よい。この形成方法によれば、GaN層 1 4 の核密度が低くなり、成長平面に対して転位を横方向に伝播させることができる。

【 0 0 4 4 】

< 平坦化のための熱処理 >

第二のIII族窒化物半導体層であるGaN層 1 4 の形成工程や第三のIII族窒化物半導体層であるGaN層 2 2 の形成工程では、GaN層の上面の平坦化のための熱処理を行うことが好ましい。熱処理の条件としては、基板温度を900～1200℃、炉内圧力を10～1000hPa、N₂/(H₂+NH₃)流量比を0.1～50、NH₃/H₂流量比を1以上とすることが好ましく、基板温度を1000～1150℃、炉内圧力を10～500hPa、N₂/(H₂+NH₃)流量比を0.5～5、NH₃/H₂流量比を3以上とすることが特に好ましい。このような条件で熱処理を行うことにより、膜厚を増加させずにGaN層の表面を平坦化することができる。

10

【 0 0 4 5 】

< 追加保護層 >

気相エッチングによって第二のIII族窒化物半導体層であるGaN層 1 4 上の転位部分にピット 2 0 を選択的に形成した後であって、第三のIII族窒化物半導体層であるGaN層 2 2 を形成する前に、保護層であるSiNx層 1 8 上に追加保護層としてのSiNx層をさらに形成してもよい。追加のSiNx層を形成するための条件は、基板温度を600～1200℃とすることが好ましく、900～1200℃とすることが特に好ましい。また炉内圧力を10～1000hPaとすることが好ましい。追加のSiNx層の厚さは1～10nmであることが好ましい。このように第三工程後であって第四工程前に、保護層上に追加保護層を形成する第五工程をさらに実施することにより、核密度が低くなるため、第三のIII族窒化物半導体層の転位密度を低くすることができる。

20

【 0 0 4 6 】

以上説明した本実施形態のIII族窒化物半導体基板の製造方法によれば、表面の転位密度が低いIII族窒化物半導体基板 1 0 0 を、同一炉内で効率的に得ることが可能である。

【 0 0 4 7 】

< 他の実施形態 >

図 1 に示した実施形態の後に、前記第二工程と、任意で前記第三工程と、前記第四工程とをさらに一回以上くり返して行うことも好適である。これにより、第三のIII族窒化物半導体層内に少数の転位が進展してしまった場合にも、その転位の進展を食い止め、貫通転位をさらに抑制できる。

30

【 0 0 4 8 】

図 3 に示すのは、第二工程、第三工程、及び第四工程を再度行う例である。すなわち、GaN層 2 2 上に、保護層 2 6 を形成し、気相エッチングによって、GaN層 2 2 上の転位 2 4 部分に選択的にピット 2 8 を形成し、その後、GaN層 2 2 及び / 又は残存した保護層 2 6 の上に第四のIII族窒化物半導体層を形成する。保護層及び気相エッチング条件に関する説明は既述のとおりであるため省略する。第四のIII族窒化物半導体層に関する説明は、第三のIII族窒化物半導体層と同様であるため省略する。

【 0 0 4 9 】

図 4 に示すのは、第二工程及び第四工程を再度行う例である。すなわち、GaN層 2 2 上に、保護層 2 6 を形成し、その後、GaN層 2 2 及び / 又は残存した保護層 2 6 の上に第四のIII族窒化物半導体層を形成する。この実施形態でも、保護層 2 6 によって、転位 2 4 の進展を抑制できる分だけ、貫通転位を抑制することができる。

40

【 0 0 5 0 】

(第一発明に係るIII族窒化物半導体基板)

第一発明に係るIII族窒化物半導体基板 1 0 0 , 2 0 0 , 3 0 0 は、基板 1 0 と、この基板 1 0 上に形成された第一のIII族窒化物半導体層としてのAlN層 1 2 と、このAlN層 1 2 上に形成された第二のIII族窒化物半導体層としてのGaN層 1 4 と、このGaN層 1 4 上に形成された第三のIII族窒化物半導体層としてのGaN層 2 2 と、を有し、GaN層 1 4 の内部 (表層部) にピット 2 0 を有することを特徴とする。本実施形態では、GaN層 1 4 内の転

50

位 1 6 がビット 2 0 で終端しているため、Ga_N層 2 2 の表面での転位密度が低減されている。

【 0 0 5 1 】

また、第三のIII族窒化物半導体層であるGa_N層 2 2 内に進展してしまった転位があったとしても、Ga_N層 2 2 の成長条件を既述のように工夫することによって、その転位が屈曲しているため、Ga_N層 2 2 の表面での転位密度が低減されている。

【 0 0 5 2 】

本実施形態では、ピットの密度を 1×10^8 個/cm²以上とすることができ、また、第三のIII族窒化物半導体層であるGa_N層 2 2 の表面での転位密度を 1×10^8 個/cm²以下とすることができる。

10

【 0 0 5 3 】

(第二発明に係るIII族窒化物半導体基板の製造方法)

以下、図 5 ~ 7 を参照しつつ本願の第二発明の実施形態を詳細に説明する。なお、各図は模式図であり、寸法比は厳密なものではなく、基板に対して各層の厚さを誇張して描いている。

【 0 0 5 4 】

図 5 (A) ~ (E) を参照して、本願の第二発明の一実施形態によるIII族窒化物半導体基板 4 0 0 の製造方法は、基板としてのSi基板 1 0 上に、第一のIII族窒化物半導体層としてのAl_N層 1 2 を形成する工程 (図 5 (A)) と、Al_N層 1 2 上に第二のIII族窒化物半導体としてのGa_Nからなる複数の初期核 3 2 , 3 4 を形成する工程 (図 5 (B) 、第一工程) と、気相エッチングによって、複数の初期核 3 2 , 3 4 のうち一部の初期核 3 4 を消滅させる工程 (図 5 (C) 、第二工程) と、Si基板 1 0 、及び複数の初期核のうち残存した初期核 3 2 の上に、第三のIII族窒化物半導体層としてのGa_N層 3 6 を形成する工程 (図 5 (D) , (E) 、第三工程) と、を有する。

20

【 0 0 5 5 】

< 基板 >

基板 1 0 に関する説明は、第一発明と同様であるため省略する。

【 0 0 5 6 】

< 第一のIII族窒化物半導体層 >

第一のIII族窒化物半導体層 1 2 に関する説明は、第一発明と同様であるため省略する。このとき、Si基板 1 0 とAl_N層 1 2 との格子不整合のため、Al_N層 1 2 には多数の転位が発生する。本願の第一発明は、この転位を最終的なIII族窒化物半導体基板 4 0 0 の表面にまで進展させないことを目的とする技術であった。しかし、以後に説明する本願の第二発明では、第一のIII族窒化物半導体層 1 2 上にさらなるIII族窒化物半導体層を成長させる過程で、新たに発生しうる転位 (後述する、初期核同士の会合によって生じる転位) を抑制することを目的とする技術である。

30

【 0 0 5 7 】

< 初期核の形成 >

次に、基板上、あるいは第一のIII族窒化物半導体層上に、第二のIII族窒化物半導体からなる複数の初期核を形成する。本実施形態では図 5 (B) に示すように、Al_N層 1 2 上に第二のIII族窒化物半導体としてのGa_Nからなる複数の初期核 (島状に成長したGa_N) 3 2 , 3 4 を形成する。すなわち、Ga_Nの成長の初期はこのような初期核が形成され、引き続き成長を続けることによってGa_N層となるが、本実施形態では、この初期核の段階でGa_Nの成長を止める。このとき、Ga_Nの初期核のサイズにはバラつきがあり、大きな初期核 3 2 もあれば、小さな初期核 3 4 もある。第二のIII族窒化物半導体としては、Ga_N以外に、Al_N、AlGa_N、InGa_Nなどがある。

40

【 0 0 5 8 】

本実施形態では、初期核の最大の高さが1~200nmとなるようにすることが好ましい。1nm未満の場合、初期核の大きさのバラつきが小さいため、後述する本願第二発明の効果を十分に得ることができず、200nmを超えると、層が形成されてしまうからである。この場

50

合、初期核としては直径が50nm以上のものもあれば、5nm以下のものまでできる。

【0059】

< 気相エッチング >

続いて、図5(C)に示すように、気相エッチングによって、複数の初期核32, 34のうち一部の初期核34を消滅させる。気相エッチングによって、小さな初期核34は消滅させる一方で、大きな初期核32は、そのサイズは小さくなるものの消滅はさせずに残存させることが重要である。

【0060】

これにより、その後図5(D), (E)に示すように、第三のIII族窒化物半導体層36を形成する過程で、第三のIII族窒化物半導体層36中での転位の発生を抑制できる。この原理について図6, 7を参照して説明する。図6に示すように、転位16は、隣接する初期核が成長過程で会合する際に発生する。例えば、図5(B)で初期核を形成した後、気相エッチングを行わずにそのまま第三のIII族窒化物半導体層36を形成する場合、サイズバラついているとはいえ、比較的大きさが近い多数の初期核が密集しているため、これらの初期核が会合する際に、図6に示すように転位16が発生する。

10

【0061】

これに対して、本願第二発明のように、気相エッチングによって初期核の密度を減らした状態で第三のIII族窒化物半導体層36を形成する場合、図5(D)に示すように、新たに初期核38が生成されるが、残存していた初期核32はさらに大きく成長するため、残存していた初期核32と新たに生成した初期核38とのサイズの差は大きくなる。この場合、図7に示すように、残存していたサイズの大きな初期核32が隣接する新たに生成する初期核38を飲み込むように成長するため、転位は発生しない。このようにして、図5(E)に示すように、最終的には転位の少ない第三のIII族窒化物半導体層36を形成することができるのである。

20

【0062】

気相エッチングの雰囲気は、第一の好適条件として、 H_2 及び NH_3 を含み、さらに任意で N_2 を含む混合ガス雰囲気で行うことが好ましい。さらにArなどの不活性ガスを導入しても良いし、Cl系のエッチングガスを用いても良い。しかし、in-situでのエッチングを考慮すると、上記のような、通常のIII族窒化物半導体の成長時に用いられる H_2 、 NH_3 、 N_2 混合ガスを用いることが好ましい。これにより、基板を成膜炉から取り出すことなく、同一炉内で連続的に処理を行うことができる。

30

【0063】

このとき、 NH_3 、 N_2 の分圧が高い場合にはエッチングが起こりにくいため核縮小が起こりにくく、 H_2 分圧が高い場合には激しくエッチングが起こり、その後の第三のIII族窒化物半導体層の表面のラフネスが高くなるし、小さな核密度の選択性も乏しくなる。このため、ガス流量(ガス分圧)の制御は重要である。第一の好適条件では、 $N_2/(H_2+NH_3)$ 流量比を0~0.5とし、 NH_3/H_2 流量比を0.001~0.08とすることが好ましい。エッチング時間は5秒~10分とすることが好ましい。

【0064】

気相エッチングの雰囲気は、第二の好適条件として、 H_2 を含み、さらに任意で N_2 を含む雰囲気に対して間欠的に NH_3 を供給してなる混合ガス雰囲気で行うことが好ましい。これにより、 NH_3 の供給を停止している期間(以下、「 NH_3 停止期間」という。)はエッチングが激しく起こるが、核選択性は低い傾向があり、全ての核が消えてしまいやすい。 NH_3 を供給している期間(以下、「 NH_3 供給期間」という。)は、エッチングは緩やかだが、核選択性は高い傾向があり、大きな核が消えにくい。両方をくり返すことによって、高い核選択性で好適な寸法の核を形成できる。

40

【0065】

第二の好適条件では、 $N_2/(H_2+NH_3)$ 流量比を0~2とし、 NH_3 を供給する際の NH_3/H_2 流量比を0.001~2とし、 NH_3 停止期間を1~20秒、 NH_3 供給期間を1~15秒とし、両期間のくり返し回数を5~200回とすることが、核選択性の観点から好ましい。

50

【 0 0 6 6 】

また、NH₃停止期間もNH₃供給期間も、ガスの総流量は一定とすることが好ましい。そのため、NH₃供給期間では、NH₃ガス流量の分だけ、NH₃停止期間よりもH₂ガス流量を減らすことが好ましい。

【 0 0 6 7 】

気相エッチングでの基板温度は、900～1200 とすることが好ましく、1000～1100 とすることがより好ましい。900 未満の場合、核選択性が低く、核のエッチングがされにくく、1200 を超えると、核選択性が低下するおそれがあるからである。

【 0 0 6 8 】

気相エッチングでの炉内圧力は50～1000hPaとすることが好ましい。50hPa未満とすることは装置上困難であり、1000hPaを超えると、核の状態で成長を止めることが困難となるからである。

【 0 0 6 9 】

< 第三のIII族窒化物半導体層 >

次に、基板、及び複数の初期核のうち残存した初期核の上に、第三のIII族窒化物半導体層を形成する。本実施形態では図5（D）、（E）に示すように、基板10、AlN層12、及び残存した初期核32の上に、GaN層36を形成する。この過程では、既述の作用によって、GaN層36の表面への転位の進展が抑制される。第三のIII族窒化物半導体層の厚さは特に限定されないが、10～5000nmとすることができる。第三のIII族窒化物半導体層としては、GaN以外に、AlN、AlGa_N、InGa_Nなどがある。

【 0 0 7 0 】

この工程は、横方向成長を優先した条件で行い、その後、成長速度を優先した条件に変更して行うことが好ましい。第三のIII族窒化物半導体層に転位が進展してしまった場合でも、横方向成長を優先した条件下では、その転位を横に屈曲させることができ、表面への貫通転位を減らすことができる。その後は成長速度を優先した条件に変更して、生産性を上げることができる。具体的な条件は第一発明と同様であるため、説明を省略する。

【 0 0 7 1 】

< ファセット面の優先的な形成 >

第三のIII族窒化物半導体層であるGaN層36を形成する工程（第三工程）は、成長面に対して30度以上となるファセット面の形成を優先した条件で行い、その後、横方向成長を優先した条件に変更して行うこともまた好ましい。具体的な条件は第一発明と同様であるため、説明を省略する。この方法によれば、GaNの核密度が低くなり、成長平面に対して転位を横方向に伝播させることができる。

【 0 0 7 2 】

< Gaドロップレット >

GaN層36の形成では、Gaドロップレットを形成した後、GaドロップレットからGaNの初期核の再成長を促すようにしてもよい。具体的な条件は第一発明と同様であるため、説明を省略する。Gaドロップレットを結晶化させることにより、GaNの核密度が低くなり、成長平面に対して転位を横方向に伝播させることができる。

【 0 0 7 3 】

< 平坦化のための熱処理 >

GaN層36の形成工程では、その上面の平坦化のための熱処理を行うこともまた好ましい。具体的な条件は第一発明と同様であるため、説明を省略する。このような条件で熱処理を行うことにより、膜厚を増加させずにGaN層の表面を平坦化することができる。

【 0 0 7 4 】

以上説明した本実施形態のIII族窒化物半導体基板の製造方法によれば、表面の転位密度が低いIII族窒化物半導体基板400を、同一炉内で効率的に得ることが可能である。

【 0 0 7 5 】

< 他の実施形態 >

第一工程（図5（B））後、第二工程（図5（C））前に、基板10及び複数の初期核

10

20

30

40

50

3 2 , 3 4 の上に保護層を形成することが好ましい。保護層を形成した後に気相エッチングを行うことによって、小さな初期核 3 4 を消滅できる確率が高まり、転位の進展をより抑制できる。保護層の材質は、後続の気相エッチングで容易に H_2 や NH_3 にエッチングされない材料であれば問題ないが、III族窒化物半導体層の成長で最も良く使用されるMOCVD法で成長可能な一般的な材料として、 $SiNx$ 又は AlN とすることが好ましい。これにより、基板を成膜炉から取り出すことなく、同一炉内で連続的に保護膜を形成できる。

【0076】

$SiNx$ 層を成長させる際の原料ガスとしては、 Si 原料としてテトラメチルシラン $Si(CH_3)_4$ 、 N 原料として NH_3 （アンモニア）を挙げることができる。保護層を $SiNx$ 層とする場合、これを AlN 層 1 2 の全面に形成してしまうと、その上に第三のIII族窒化物半導体層 3 6 を成長できないか、成長できたとしても多結晶となってしまう。このため、 $SiNx$ 層は AlN 層 1 2 上に離散的に成長させる。 $SiNx$ 層による AlN 層の被覆率は、50%以上100%未満とすることが好ましく、50~95%とすることが特に好ましい。50%未満の場合、保護層を形成することによる効果を十分に得ることができないからである。この観点から、 $SiNx$ 層の成長時間は例えば30秒~20分が好ましく、3~10分がより好ましい。

【0077】

保護層を AlN 層とする場合は、その上に第三のIII族窒化物半導体層を成長できるため、 AlN 層は AlN 層 1 2 の全面に形成することが好ましい。この際、 AlN 層の厚さは1~10nmとすることが好ましい。1nm未満の場合、エッチングによる核エッチングの選択性が不足し、10nmを超える場合は微小核が消滅した後に厚い AlN が残ってしまい、その後の再成膜に支障をきたすからである。

【0078】

< 第一工程と第二工程の繰り返し >

初期核を形成する第一工程（図5（B））及び気相エッチングを行う第二工程（図5（C））は、交互に一回以上くり返し行ってもよい。この場合、第一工程及び第二工程のセットの繰り返し回数は5~200回であることが好ましい。第一工程及び第二工程の詳細はすでに説明した通りである。この方法によれば、転位密度をさらに低減することができる。

【0079】

図5で示した実施形態の後に、第一工程、第二工程、及び第三工程をさらに一回以上くり返して行うことも好適である。すなわち、 GaN 層 3 6 上に GaN からなる複数の初期核を形成し、その後気相エッチングによって、複数の初期核のうち一部の初期核を消滅させ、その後、 GaN 層 3 6 及び残存した初期核の上に、さらに第四のIII族窒化物半導体層として GaN 層を形成する。これにより、第四のIII族窒化物半導体層内での新たな転位の発生も抑制することができる。

【0080】

（第二発明に係るIII族窒化物半導体基板）

第二発明に係るIII族窒化物半導体基板 4 0 0 は、基板 1 0 と、この基板 1 0 上に形成されたIII族窒化物半導体層 3 6 と、を有し、このIII族窒化物半導体層 3 6 の表面での転位密度が 1×10^8 個/cm²以下であることを特徴とする。

【0081】

以上、本発明の好ましい実施形態について説明したが、本発明は、上記の実施形態に限定されることなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることはいうまでもない。例えば、上記第一発明及び第二発明の実施形態においては、基板 1 0 の上面に第一のIII族窒化物半導体層としての AlN 層 1 2 を形成しているが、基板 1 0 と AlN 層 1 2 との間に、基板 1 0 の反りを抑制する目的で AlN 層及び GaN 層を交互に積層してなる多層膜を設けてもよい。すなわち、第一のIII族窒化物半導体層は基板の上面に直接形成されなくてもよい。この場合、多層膜の種類は本発明を実現できる限りにおいて特に限定されない。

【実施例】

【0082】

(発明例 1 - 1)

(111) 面のSi基板をHF及びSC-1で洗浄し、MOCVD炉内に導入した。炉内を昇温し、1150 でベーキングして、Si表面の酸化膜を除去した。炉内を1100 で安定させた後、Al原料としてTMAを、N原料としてNH₃を導入して、Si基板上にAlN層を厚さ100nmで形成した。その後、TMAの供給を中断し、1050 まで降温させ、温度を安定にした後、Ga原料としてTMGを、N原料としてNH₃を導入して、AlN層上にGa₂N層を厚さ1 μmで形成した。

【 0 0 8 3 】

その後、Si原料としてテトラメチルシランSi(CH₃)₄を、N原料としてNH₃を導入して、基板温度を1050 、炉内圧力を500hPa、成長時間を3分として、Ga₂N層上に保護層としてSiNx層を形成した。SiNx層の厚さは1nm、SiNx層によるGa₂N層の被覆率は80%であった。

10

【 0 0 8 4 】

続いて、N₂/(H₂+NH₃)流量比を0、NH₃/H₂流量比を0.02、基板温度を1050 、炉内圧力を100hPa、エッチング時間を10分間として、気相エッチングを行った。この結果、転位周りの結合が弱い部分が優先的にエッチングされるため、Ga₂N層上の転位部分に選択的にピットが形成されたことがTEM観察により確認された。

【 0 0 8 5 】

その後、炉内圧力を400hPa、V/III比を2000、基板温度を1150 、成長時間を10分間として、再度Ga₂N層を成長させた。この条件は横方向成長を優先したものであり、この結果、ピットのできた部分の表面をある程度平坦化した。その後、炉内圧力を500hPa、V/III比を1000、基板温度を1100 にして、厚さが1 μmとなるまでGa₂Nを成長させ、III族窒化物半導体基板を完成させた。

20

【 0 0 8 6 】

(発明例 1 - 2)

気相エッチングの条件を変更した以外は発明例 1 - 1 と同様にして、III族窒化物半導体基板を完成させた。気相エッチングは、H₂雰囲気に対して間欠的にNH₃を供給してなる混合ガス雰囲気で行った。N₂/(H₂+NH₃)流量比は0とし、NH₃を供給する際のNH₃/H₂流量比を0.1とし、NH₃停止期間を6秒、NH₃供給期間を10秒とし、両期間のくり返し回数を40回とした。具体的には、H₂の流量を6秒間19.4slmとし、その後10秒間、H₂の流量を17.6slm、NH₃の流量を1.8slmとして、これを40回くり返した。基板温度は1050 、炉内圧力を390hPaとした。

30

【 0 0 8 7 】

(発明例 1 - 3)

保護層をAlN層とした以外は発明例 1 - 2 と同様にして、III族窒化物半導体基板を完成させた。AlN層は、Al原料としてTMAを、N原料としてNH₃を導入して、Ga₂N層の全面に厚さ10nmで形成した。

【 0 0 8 8 】

(発明例 1 - 4)

発明例 1 - 2 の手順を行った後、さらに、SiNx層の形成、気相エッチング、及びGa₂N層の形成を同様の条件で実施して、図3に示すようなIII族窒化物半導体基板を完成させた。

40

【 0 0 8 9 】

(発明例 1 - 5)

発明例 1 - 2 の手順を行った後、さらにSiNx層の形成、及びGa₂N層の形成を同様の条件で実施して、図4に示すようなIII族窒化物半導体基板を完成させた。

【 0 0 9 0 】

(発明例 1 - 6)

Ga₂N層にピットを形成するための気相エッチングを行った後、保護層としてのSiNx層上に追加保護層としてのSiNx層をさらに形成したこと以外は、発明例 1 - 1 と同様にして、III族窒化物半導体基板を完成させた。追加保護層の形成条件は保護層と同じ条件とし、追加のSiNx層の厚さは1nmであった。

50

【0091】

(発明例1-7)

GaN層を再度成長させる条件を変更した以外は発明例1-1と同様にして、III族窒化物半導体基板を完成させた。GaN層を再成長させる工程は、V/III比が相対的に低い第一条件下で行い、その後、V/III比が相対的に高い第二条件に変更して行った。第一条件は、炉内圧力を500hPa、V/III比を1000、基板温度を1150℃、成長時間を5分間として、GaN層のファセット面の形成を優先させる条件とした。第二条件は、炉内圧力を500hPa、V/III比を4000、基板温度を1150℃、成長時間を5分間として、GaN層の横方向成長を優先させる条件とした。さらにその後、炉内圧力を500hPa、V/III比を1000、基板温度を1100℃にして、厚さが1μmとなるまでGaNを成長させ、III族窒化物半導体基板を完成させた。

10

【0092】

(発明例1-8)

GaN層を再度成長させる条件を変更した以外は発明例1-1と同様にして、III族窒化物半導体基板を完成させた。GaN層を再成長させる工程は、低温下でV/III比を所定レベルにする第一の方法にてGaドロップレット形成する第一条件下で行い、その後、Gaドロップレットを結晶化させる第二条件に変更して行った。第一条件は、炉内圧力を500hPa、V/III比を0.5、基板温度を900℃、成長時間を10分間として、Gaドロップレットを形成する条件とした。第二条件は、炉内圧力を500hPa、V/III比を1000、基板温度を1050℃、成長時間を10分間として、Gaドロップレットを結晶化させる条件とした。さらにその後、炉内圧力を500hPa、V/III比を1000、基板温度を1100℃にして、厚さが1μmとなるまでGaNを成長させ、III族窒化物半導体基板を完成させた。

20

【0093】

(発明例1-9)

GaN層を再度成長させる条件を変更した以外は発明例1-1と同様にして、III族窒化物半導体基板を完成させた。GaN層を再成長させる工程は、低V/III比にてGaN結晶を形成する第一条件下で行い、GaN結晶からNを離脱させてGaドロップレット形成する第二条件に変更し、Gaドロップレットを結晶化させる第三条件にさらに変更して行った。第一条件は、炉内圧力を500hPa、V/III比を1000、基板温度を1150℃、成長時間を5分間として、GaN結晶を形成する条件とした。第二条件は、炉内圧力を500hPa、 $N_2/(H_2+NH_3)$ 流量比を1、 NH_3/H_2 流量比を0、基板温度を900℃、処理時間を10分間として、GaN結晶からNを離脱させてGaドロップレットを形成する条件とした。第三条件は、炉内圧力を500hPa、V/III比を1000、基板温度を1050℃、成長時間を10分間として、Gaドロップレットを結晶化させる条件とした。さらにその後、炉内圧力を500hPa、V/III比を1000、基板温度を1100℃にして、厚さが1μmとなるまでGaNを成長させ、III族窒化物半導体基板を完成させた。

30

【0094】

(発明例1-10)

発明例1-1の手順を行った後、GaN層の平坦化のための熱処理を行って、III族窒化物半導体基板を完成させた。熱処理条件は、炉内圧力を500hPa、 $N_2/(H_2+NH_3)$ 流量比を1.6、 NH_3/H_2 流量比を0、基板温度を1150℃、処理時間を10分間とした。

【0095】

(発明例2-1)

(111)面のSi基板をHF及びSC-1で洗浄し、MOCVD炉内に導入した。炉内を昇温し、1150℃でベーキングして、Si表面の酸化膜を除去した。炉内を1100℃で安定させた後、Al原料としてTMAを、N原料として NH_3 を導入して、Si基板上にAlN層を厚さ100nmで形成した。

【0096】

その後、TMAの供給を中断し、1050℃まで降温させ、温度を安定にした後、Ga原料としてTMGを、N原料として NH_3 を導入して、AlN層上にGaNからなる多数の初期核を形成した。炉内圧力は400hPa、V/III比は1000、 NH_3/H_2 流量比は0.8とした。初期核(島状のGaN)は高さが最大のもので50nmであり、サイズとしては、直径が50nmのものから直径が5nm以下のものまであった。

50

【0097】

続いて、Ga原料であるTMGの供給を停止し、 NH_3 流量も低下させ、 $\text{N}_2/(\text{H}_2+\text{NH}_3)$ 流量比を0、 NH_3/H_2 流量比を0.02、基板温度を1050、炉内圧力を390hPa、エッチング時間を10分間として、気相エッチングを行った。この気相エッチングによって、小さな初期核は消滅させる一方で、大きな初期核は、そのサイズは小さくなるものの消滅はさせずに残存させることができた。

【0098】

その後、炉内圧力を400hPa、V/III比を2000、基板温度を1150、成長時間を10分間として、再度Ga_{0.9}N層を成長させた。この条件は横方向成長を優先したものであり、この結果、残存していた初期核に大きく成長し、新たに生成する初期核を飲み込むようにしてGa_{0.9}Nが成長する。その後、炉内圧力を500hPa、V/III比を1000、基板温度を1100にして、厚さが1μmとなるまでGa_{0.9}Nを成長させ、III族窒化物半導体基板を完成させた。

10

【0099】

(発明例2-2)

発明例2-1における気相エッチングの直前に、Ga_{0.9}N初期核の上に保護層を形成し、それ以外は発明例2-1と同様にして、III族窒化物半導体基板を完成させた。保護層としては、Si原料としてテトラメチルシラン $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ を、N原料として NH_3 を導入して、成長時間を6分として、 SiN_x 層を形成した。 SiN_x 層によるAlN層の被覆率は80%であった。

【0100】

(発明例2-3)

気相エッチングの条件を変更した以外は発明例2-2と同様にして、III族窒化物半導体基板を完成させた。気相エッチングは、 H_2 雰囲気に対して間欠的に NH_3 を供給してなる混合ガス雰囲気で行った。 $\text{N}_2/(\text{H}_2+\text{NH}_3)$ 流量比は0とし、 NH_3 を供給する際の NH_3/H_2 流量比を0.1とし、 NH_3 停止期間を6秒、 NH_3 供給期間を10秒とし、両期間のくり返し回数を40回とした。具体的には、 H_2 の流量を6秒間19.4slmとし、その後10秒間、 H_2 の流量を17.6slm、 N_2 の流量を1.8slmとして、これを40回くり返した。基板温度は1050、炉内圧力を390hPaとした。

20

【0101】

(発明例2-4)

保護層をAlN層とした以外は発明例2-3と同様にして、III族窒化物半導体基板を完成させた。AlN層は、Al原料としてTMAを、N原料として NH_3 を導入して、Ga_{0.9}N層の全面に厚さ10nmで形成した。

30

【0102】

(発明例2-5)

発明例2-3の気相エッチングを実施した後、Ga_{0.9}N層を50nm成長させて、同じ条件で再度 SiN_x 層の形成、及び気相エッチングを実施した。その後、発明例2-1と同様に、厚さが1μmとなるまでGa_{0.9}N層を形成し、III族窒化物半導体基板を完成させた。

【0103】

(発明例2-6)

初期核形成工程と気相エッチング工程とを交互に40回くり返し行った以外は発明例2-3と同様にして、III族窒化物半導体基板を完成させた。初期核形成工程では、基板温度を1050、炉内圧力を500hPa、V/III比を300とした。また気相エッチング工程は、 H_2 雰囲気に対して間欠的に NH_3 を供給してなる混合ガス雰囲気で行い、基板温度を1050、炉内圧力を500hPa、 $\text{N}_2/(\text{H}_2+\text{NH}_3)$ 流量比を0.35、 NH_3/H_2 流量比を0.04、 NH_3 停止期間を10秒、 NH_3 供給期間を30秒とし、両期間のくり返し回数を20回とした。

40

【0104】

(比較例1)

(111)面のSi基板をHF及びSC-1で洗浄し、MOCVD炉内に導入した。炉内を昇温し、1150でベーキングして、Si表面の酸化膜を除去した。炉内を1100で安定させた後、Al原料としてTMAを、N原料として NH_3 を導入して、Si基板上にAlN層を厚さ100nmで形成した。そ

50

の後、TMAの供給を中断し、1050 まで降温させ、温度を安定にした後、Ga原料としてTMGを、N原料としてNH₃を導入して、AlN層上にGaN層を厚さ2 μmで形成した。このようにして、図8に示すようなIII族窒化物半導体基板500を完成させた。

【0105】

(比較例2)

(111)面のSi基板をHF及びSC-1で洗浄し、MOCVD炉内に導入した。炉内を昇温し、1150でベーキングして、Si表面の酸化膜を除去した。炉内を1100 で安定させた後、Al原料としてTMAを、N原料としてNH₃を導入して、Si基板上にAlN層を厚さ100nmで形成した。その後、TMAの供給を中断し、1050 まで降温させ、温度を安定にした後、Ga原料としてTMGを、N原料としてNH₃を導入して、AlN層上にGaN層を厚さ1 μmで形成した。

10

【0106】

その後、Si原料としてテトラメチルシランSi(CH₃)₄を、N原料としてNH₃を導入して、成長時間を3分として、GaN層上に保護層としてSiNx層を形成した。その後、再度Ga原料としてTMGを、N原料としてNH₃を導入して、AlN層上にGaN層を厚さ1 μmで形成した。このようにして、図9に示すようなIII族窒化物半導体基板600を完成させた。

【0107】

< 転位密度の測定 >

20

発明例及び比較例で作製したIII族窒化物半導体基板の表面の転位密度を、断面TEMで観察して測定した。結果を表1に示す。

【0108】

【表 1】

	転位密度 (/cm ²)	
発明例 1 - 1	$<5 \times 10^7$	10
発明例 1 - 2	$<5 \times 10^7$	
発明例 1 - 3	$<5 \times 10^7$	
発明例 1 - 4	$<1 \times 10^7$	
発明例 1 - 5	$<1 \times 10^7$	
発明例 1 - 6	$<1 \times 10^7$	20
発明例 1 - 7	$<1 \times 10^7$	
発明例 1 - 8	$<1 \times 10^7$	
発明例 1 - 9	$<1 \times 10^7$	
発明例 1 - 10	$<1 \times 10^7$	
発明例 2 - 1	$<5 \times 10^7$	30
発明例 2 - 2	$<5 \times 10^7$	
発明例 2 - 3	$<5 \times 10^7$	
発明例 2 - 4	$<5 \times 10^7$	
発明例 2 - 5	$<1 \times 10^7$	
発明例 2 - 6	$<1 \times 10^7$	
比較例 1	5×10^9	40
比較例 2	1×10^9	

【産業上の利用可能性】

【0109】

本発明のIII族窒化物半導体基板の製造方法によれば、表面の転位密度が低いIII族窒化物半導体基板を効率的に得ることが可能である。

【符号の説明】

【0110】

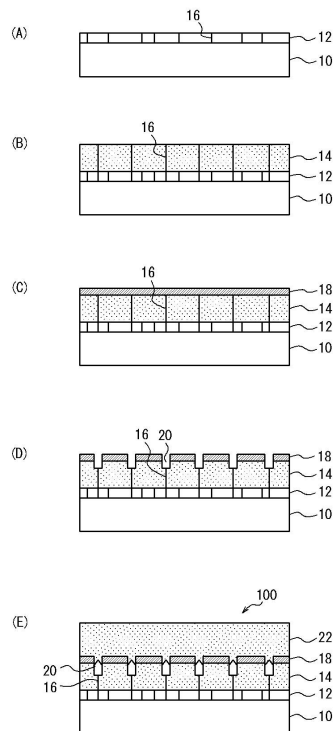
100, 200, 300, 400 III族窒化物半導体基板

10 基板 (Si基板)

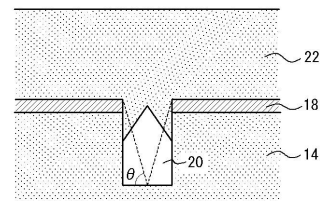
- 1 2 第一のIII族窒化物半導体層 (AlN層)
- 1 4 第二のIII族窒化物半導体層 (GaN層)
- 1 6 転位
- 1 8 保護層 (SiNx層又はAlN層)
- 2 0 ピット
- 2 2 第三のIII族窒化物半導体層 (GaN層)
- 2 4 転位
- 2 6 保護層 (SiNx層)
- 2 8 ピット
- 3 0 第四のIII族窒化物半導体層 (GaN層)
- 3 2 大きな初期核 (GaN：第二のIII族窒化物半導体)
- 3 4 小さな初期核 (GaN：第二のIII族窒化物半導体)
- 3 6 第三のIII族窒化物半導体層 (GaN層)
- 3 8 新たに生成される初期核 (GaN：第三のIII族窒化物半導体)

10

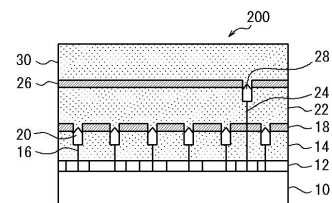
【図 1】



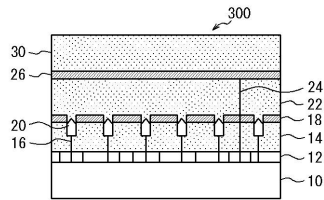
【図 2】



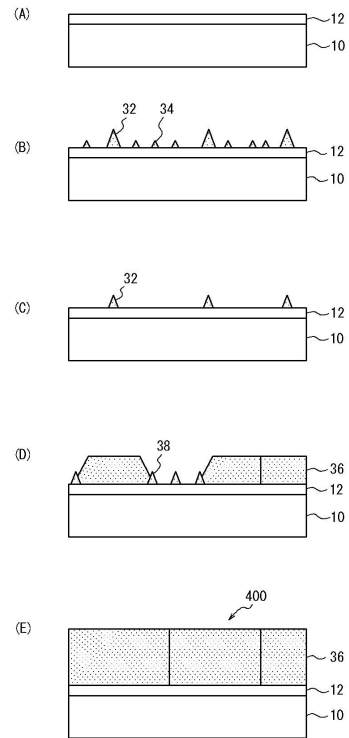
【図 3】



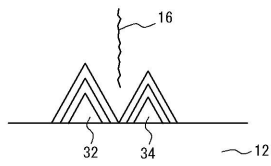
【図 4】



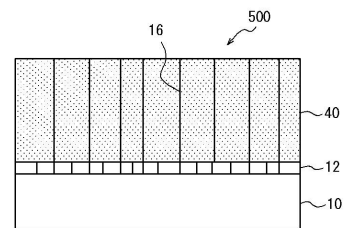
【図 5】



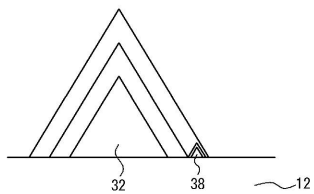
【図 6】



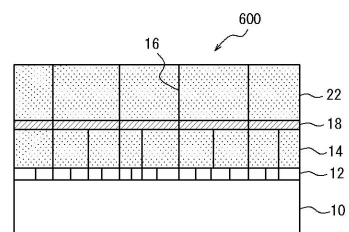
【図 8】



【図 7】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 3 0 B 25/16 (2006.01)		C 3 0 B 33/12
C 2 3 C 16/34 (2006.01)		C 3 0 B 25/18
C 2 3 C 16/30 (2006.01)		C 3 0 B 25/16
		C 2 3 C 16/34
		C 2 3 C 16/30

(72)発明者 天野 浩
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

(72)発明者 本田 善央
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

審査官 長谷川 直也

(56)参考文献 特開2002-367909(JP,A)
特開2015-151330(JP,A)
特表2012-508686(JP,A)
特開2002-217115(JP,A)
特開2002-261027(JP,A)
特開2006-225180(JP,A)
特開2009-120484(JP,A)
特開2007-184503(JP,A)
特開2007-008742(JP,A)
特表2004-502298(JP,A)
特開2008-024554(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 21/205、21/302、21/3065、21/31、
21/365、21/461、21/469、21/86、
C 2 3 C 16/00-16/56、
C 3 0 B 1/00-35/00