

(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2008-308401

(P2008-308401A)

(43) 公開日 平成20年12月25日(2008.12.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C30B 29/38 (2006.01)</b>	C30B 29/38 D	4G077
<b>C30B 25/20 (2006.01)</b>	C30B 25/20	5F041
<b>H01L 21/205 (2006.01)</b>	H01L 21/205	5F045
<b>H01L 33/00 (2006.01)</b>	H01L 33/00 C	

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2008-129077 (P2008-129077)	(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成20年5月16日 (2008.5.16)		三菱化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2007-131955 (P2007-131955)		東京都港区芝4丁目14番1号
(32) 優先日	平成19年5月17日 (2007.5.17)	(74) 代理人	110000109
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		特許業務法人特許事務所サイクス
		(72) 発明者	藤戸 健史
			茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱化学株式会社内
		(72) 発明者	清見 和正
			茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱化学株式会社内

最終頁に続く

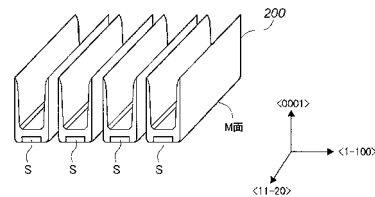
(54) 【発明の名称】 III族窒化物半導体結晶の製造方法、III族窒化物半導体基板および半導体発光デバイス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高品位で大面積の非極性面を有するIII-V族化合物窒化物半導体結晶を得るために有利な製造方法を提供する。

【解決手段】III族窒化物半導体結晶200の製造方法は非極性面であるM面を有する種結晶Sを準備し、非極性面であるM面からIII族窒化物半導体200を気相中で成長させる成長工程を具備し、成長工程は、種結晶Sの+C軸方向(<0001>方向)に伸びるようにIII族窒化物半導体200を成長させることを含む。

【選択図】図4



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ⅢⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法であって、  
非極性面を有する種結晶を準備し、前記非極性面からⅢⅢⅢ族窒化物半導体を気相中で成長させる成長工程を具備し、

前記成長工程は、前記種結晶の + C 軸方向 ( $\langle 0001 \rangle$  方向) に伸びるようにⅢⅢⅢ族窒化物半導体を成長させることを含む、

ことを特徴とするⅢⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

## 【請求項 2】

前記種結晶は、サファイア、SiC、ZnO、及び、ⅢⅢⅢ族窒化物半導体を含むグループから選択されるいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載のⅢⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

10

## 【請求項 3】

前記成長工程において、成長するⅢⅢⅢ-V 族化合物半導体によって前記非極性面に略平行な面が形成されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のⅢⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

## 【請求項 4】

前記種結晶は平面部を有し、平面部の周縁部の少なくとも一部は直線を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のⅢⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

## 【請求項 5】

前記非極性面は、 $\pm 0.01^\circ$  以内の精度で計測される前記種結晶の非極性面に対して  $\pm 0.2^\circ$  以内の OFF 角度を有する面であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のⅢⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

20

## 【請求項 6】

C 面を有するⅢⅢⅢ族窒化物半導体基板を形成し、前記ⅢⅢⅢ族窒化物半導体基板から非極性面が現れるように前記種結晶を切り出して前記成長工程に提供する工程を更に具備することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のⅢⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

## 【請求項 7】

前記種結晶を切り出す工程は、劈開によって前記非極性面を形成することを特徴とする請求項 6 に記載のⅢⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

30

## 【請求項 8】

前記非極性面が  $\{10\bar{1}0\}$  面または  $\{11\bar{2}0\}$  面であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のⅢⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

## 【請求項 9】

前記成長工程は、HVPE 法、MOCVD 法及び昇華法のいずれかによってⅢⅢⅢ族窒化物半導体を成長させることを含むことを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のⅢⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

## 【請求項 10】

前記ⅢⅢⅢ族窒化物半導体は、 $Al_{1-x}Ga_xN$  ( $0 < x < 1$ ) であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のⅢⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

40

## 【請求項 11】

前記成長工程は、少なくとも GaCl 及び  $NH_3$  を含む雰囲気中で実施され、GaCl の分圧が  $3 \times 10^1 \sim 3 \times 10^4$  Pa の範囲内、 $NH_3$  の分圧が  $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^5$  Pa の範囲内であることを特徴とする請求項 10 に記載のⅢⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

## 【請求項 12】

前記成長工程で成長したⅢⅢⅢ族窒化物半導体を種結晶から分離する工程を有することを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のⅢⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

50

## 【請求項 13】

表面として非極性面を有するⅢ族窒化物半導体であって、前記非極性面の前記表面の近傍においてカソードルミネッセンス法により前記非極性面側から観測した場合に観測される転位線の長さが $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするⅢ族窒化物半導体基板。

## 【請求項 14】

前記非極性面の面積が $5\text{cm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項 13 に記載のⅢ族窒化物半導体基板。

## 【請求項 15】

前記非極性面が $\{10-10\}$ 面または $\{11-20\}$ 面であることを特徴とする請求項 13 又は 14 に記載のⅢ族窒化物半導体基板。

10

## 【請求項 16】

XRD法によって測定される結晶面の曲率半径が $15\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項 13 乃至 15 のいずれか 1 項に記載のⅢ族窒化物半導体基板。

## 【請求項 17】

前記Ⅲ族窒化物半導体基板が $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  ( $0 < x < 1$ ) であることを特徴とする請求項 13 乃至 16 のいずれか 1 項に記載のⅢ族窒化物半導体基板。

## 【請求項 18】

請求項 13 乃至 17 のいずれか 1 項に記載のⅢ族窒化物半導体基板を有することを特徴とする半導体発光デバイス。

## 【請求項 19】

発光波長が $380\text{nm}$ 以上であることを特徴とする請求項 18 に記載の半導体発光デバイス。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、例えば $\text{GaN}$ （窒化ガリウム）のようなⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法、Ⅲ族窒化物半導体基板および半導体発光デバイスに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

窒化ガリウム（ $\text{GaN}$ ）に代表されるⅢ族窒化物単結晶は、発光ダイオード及びレーザーダイオード等の発光デバイスやHEMT及びHBT等の高周波及び高出力の電子デバイスに適用される物質として有用である。このため、結晶性の高い $\text{GaN}$ 等のⅢ族窒化物半導体結晶を効率よく製造することが必要とされている。

30

## 【0003】

例えば $\text{GaN}$ 結晶の成長に用いることができる最も理想的な基板は $\text{GaN}$ 基板である。しかし、 $\text{GaN}$ は窒素の平衡蒸気圧が $\text{Ga}$ に比べて極端に高いために、従来の引き上げ法などを利用してバルク結晶を成長させることが困難である。そのため、 $\text{GaN}$ とは異なる材料からなる基板すなわち異種材料からなる基板（例えばサファイア基板、 $\text{SiC}$ 基板、 $\text{Si}$ 基板、 $\text{GaAs}$ 基板等）上に $\text{GaN}$ 結晶を成長させた後、異種基板を除去することにより、 $\text{GaN}$ 結晶を作製する方法がとられている。

40

## 【0004】

現在最も一般的な $\text{GaN}$ 基板はC面を主面とする $\text{GaN}$ 基板であり、そのHVPE法（Hydride Vapor Phase Epitaxy）で厚い $\text{GaN}$ 層を $300\mu\text{m}$ 以上の厚さに成長させてから、下地基板を除去し、該 $\text{GaN}$ 自立結晶をスライス及び／又は研磨して、C面を主面とする $\text{GaN}$ 基板を得る方法が知られている。なお、主面とは、デバイスを形成すべき面、或いは、構造体において最も広い面を意味するものとする。

## 【0005】

C面を表面とする $\text{GaN}$ 基板を用いたInGaN系青色、緑色LEDやLDにおいては、その成長軸であるC軸方向にピエゾ電界が生じるという問題点があった。ピエゾ電界はInGaN層の結晶構造が歪んで圧電分極が生じる為に発生し、この分極により発光層に

50

注入される正孔と電子が離れ、発光に寄与する再結合確率が低下してしまう。このため内部量子効率が低くなり、発光デバイスの外部量子効率の低下につながる。前記ピエゾ電界の影響を弱める為に GaN 結晶の C 面に垂直な A 面、M 面と呼ばれる非極性面を成長面とした InGa<sub>N</sub> 系青色、緑色 LED や LD 研究が盛んになりつつある（非特許文献 1）。

【0006】

そこで、大面積でかつ、結晶性が良く、欠陥密度が低く、高品質な、非極性面の表面を有する GaN 基板等の III 族窒化物半導体基板に対する要求が高まっている。

【0007】

特許文献 1 には、C 面と垂直な面、例えば (01 - 10) 面、(11 - 20) 面を主面とする基板が開示されている。ただし、特許文献 1 では、基板の製造方法は開示されていない。

10

【0008】

特許文献 2 には、C 面上に C 軸方向に結晶を成長させた後に成長方向と平行な面で結晶をスライスする方法と、そのスライスにより得られた結晶の転位線が成長方向に伸びていることが記載されている。

【0009】

特許文献 3 には、C 面及び M 面を有する複数の窒化物半導体バーを C 面同士が対向し M 面が上面となるように配列し、M 面上に窒化物半導体を成長させることが開示されている。

特許文献 4 には、融液中で種結晶 GaN の A 面又は M 面に GaN を成長させた後に、更に - C 軸方向に GaN を成長させることが開示されている。

20

【特許文献 1】特開平 10 - 335750 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 29897 号公報

【特許文献 3】特開 2006 - 315947 号公報

【特許文献 4】特開 2006 - 160568 号公報

【非特許文献 1】第 27 回薄膜・表面物理基礎講座（1998 年 11 月 16 日発行）・応用物理学会 薄膜・表面物理分科会 p 75

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

特許文献 1 には、C 面と垂直な面を主面とする基板が開示されているが、その製造方法は開示されていない。特許文献 2 に記載された方法では、C 軸方向に成長させた結晶をその成長方向と平行な面でスライスするので、スライス面に平行な転位線が非常に多く存在する。このような転位線が非常に多く存在している基板はデバイス用途に好適ではない。例えば LED などの発光デバイスにおいては、基板中に流れる電流に不均一性が生じ、光出力が不均一となり問題となる。さらに大面積の基板を得るためには、C 軸方向に非常に厚い結晶を成長させる必要がある。また、このような厚い結晶において、転位密度で評価される品質の一様性を保証することは難しい。特許文献 3 に記載された方法では、隣り合う窒化物半導体バーからそれぞれ成長した結晶が会合する部分で欠陥が発生する。特許文献 4 に記載された方法では、- C 軸への成長は不純物の取込が多く、結晶の品質には問題があった。

30

40

【0011】

本発明は、上記のような背景に鑑みてなされたものであり、例えば、高品位で大面積の非極性面を有する III 族窒化物半導体結晶を得るために有利な製造方法を提供すること、および、高品位の III 族窒化物半導体結晶とそれを用いた半導体発光デバイス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】

【0012】

本発明の 1 つの側面は、III 族窒化物半導体結晶の製造方法に係り、該製造方法は非極性面を有する種結晶を準備し、前記非極性面から III 族窒化物半導体を気相中で成長させる成長工程を具備し、前記成長工程は、前記種結晶の + C 軸方向に伸びるように II

50

I 族窒化物半導体を成長させることを含む。

【0013】

本発明の第2の側面は、表面として非極性面を有するIII族窒化物半導体に係り、前記III族窒化物半導体は、前記非極性面の前記表面の近傍（例えば、前記表面から深さ200nmの範囲内の領域）においてカソードルミネッセンス法により前記非極性面側から観測した場合に観測される転位線の長さが10μm以下である。

本発明の第3の側面は、本発明の第2の側面によるIII族窒化物半導体基板を有することを特徴とする半導体発光デバイスに係る。

【発明の効果】

【0014】

10

本発明によれば、例えば、高品質で大面積の非極性面を有するIII族窒化物半導体結晶を得るために有利な製造方法を提供される。また、本発明のIII族窒化物半導体結晶によれば、表面に平行な転位線が存在していないばかりではなく、下地の結晶形態の影響による欠陥が発生しない高品質の結晶であることから、例えばLEDなどの発光デバイス用途の基板として好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

この明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

【0016】

20

この明細書において、「C面」とは、六方晶構造（ウルツ鋼型結晶構造）における（001）面である。III-V族化合物半導体結晶では、「C面」は、III族面であり、窒化ガリウムでは、Ga面に相当する。

【0017】

この明細書において、{10-10}面とは「M面」のことであり、六方晶構造（ウルツ鋼型結晶構造）における{1-100}面と等価な面であり、これは、非極性面であり、通常は劈開面である。{1-100}面と等価な面は、（1-100）面、（-1100）面、（01-10）面、（0-110）面、（10-10）面、（-1010）面である。

【0018】

30

この明細書において、{11-20}面とは「A面」のことであり、六方晶構造（ウルツ鋼型結晶構造）における{11-20}面と等価な面であり、これは、非極性面である。{11-20}面と等価な面は、（11-20）面、（-1-120）面、（1-210）面、（-12-10）面、（-2110）面、（2-1-10）面がある。

【0019】

本発明の好適な実施形態のIII族窒化物半導体結晶の製造方法は、非極性面を有する種結晶を準備し、前記非極性面からIII族窒化物半導体を気相中で成長させる成長工程を具備する。ここで、前記成長工程は、前記種結晶の+C軸方向（<0001>方向）に伸びるようにIII族窒化物半導体を成長させることを含む。ここでC軸方向とは、±0.01°以内の精度で計測されるC軸から25°傾斜した方向の範囲内の方向をいい、好ましくは20°傾斜した方向の範囲内の方向であり、より好ましくは10°傾斜した方向の範囲内の方向であり、さらに好ましくは5°傾斜した方向の範囲内の方向である。

40

【0020】

III族窒化物半導体の成長では転位が発生し、それが結晶成長とともに延びうる。ここで、本発明者等によって確認された事実によれば、非極性面からの成長において、例えば転位は、主として前記非極性面の法線方向に延び、表面に対して垂直方向にはほとんど延びない。しかも、種結晶の前記非極性面からのIII族窒化物半導体の成長において、非極性面から+C軸方向（<0001>方向）に延びたIII族窒化物半導体結晶には、ほとんど転位が含まれない。

【0021】

50

本発明における非極性面として、六方晶構造における  $\{10-10\}$  面や  $\{11-20\}$  面、GaAs等の立方晶構造における  $\{1-10\}$  面等を挙げることができる。なかでも  $\{10-10\}$  面、 $\{11-20\}$  面が好ましい。以下では、説明をわかりやすくするために、非極性面として  $\{10-10\}$  面または  $\{11-20\}$  面を例にとって記述する。したがって、以下の記述における  $\{10-10\}$  面または  $\{11-20\}$  面は他の非極性面に置き換えることが可能である。

#### 【0022】

前記種結晶は、サファイア、SiC、ZnO、及び、III族窒化物半導体を含むグループから選択されるいずれかであることが好ましいが、III族窒化物半導体がより好ましく、GaNが最も好ましい。

10

#### 【0023】

III族窒化物半導体によって種結晶には  $\{10-10\}$  面または  $\{11-20\}$  面に略平行な面が形成されていることが好ましい。ここで略平行とは、平行な方向から  $\pm 0.2^\circ$  以内の方向であり、好ましくは  $\pm 0.1^\circ$  以内の方向であり、より好ましくは  $\pm 0.05^\circ$  以内の方向である。

#### 【0024】

ここでは種結晶の好ましい範囲を限定しているが、種結晶の  $\{10-10\}$  面または  $\{11-20\}$  面から傾いた面を有していてもよい。例えば  $\{10-10\}$  面からA軸方向 ( $<11-20>$  軸方向) へ  $5^\circ$  から  $15^\circ$  まで傾いた面や、 $\{10-10\}$  面からC軸方向へ  $5^\circ$  から  $15^\circ$  傾いた面、さらに  $\{11-20\}$  面からM軸方向 ( $<1-100>$  方向) へ  $5^\circ$  から  $15^\circ$  まで傾いた面や、 $\{11-20\}$  面からC軸方向へ  $5^\circ$  から  $15^\circ$  まで傾いた面からも+C軸方向に成長する。あとでも詳しく述べるが、どのような面から+C軸方向に成長してもできた結晶には  $\{10-10\}$  面または  $\{11-20\}$  面を含む面となる。

20

#### 【0025】

前記種結晶は、平面部を有していればどのような形状でも良く、更に平面部の周縁部の少なくとも一部に直線を含むことが好ましい。ここでいう直線の長さは制限されるものではないが、25mm以上が好ましく、50mm以上がより好ましく、75mm以上がさらに好ましい。ここでいう直線は、 $\{10-10\}$  面または  $\{11-20\}$  面の境界線であることが好ましく、 $\{10-10\}$  面または  $\{11-20\}$  面と、 $\{0001\}$  面との間の境界線であることがより好ましい。

30

$\{10-10\}$  面または  $\{11-20\}$  面と隣り合う面は  $\{0001\}$  面以外にどのような面でもよい。すなわち  $\{10-10\}$  面または  $\{11-20\}$  面と直交している必要はなく、 $\{0001\}$  面から傾斜した面でもよい。例えば  $\{1-102\}$  面や  $\{11-22\}$  面、 $\{1-10-2\}$  面、 $\{11-2-2\}$  面のような半極性面でもよい。

$\{10-10\}$  面または  $\{11-20\}$  面は長方形であることが好ましく、短辺の長さは0.1mm~5mmであることが好ましく、0.1mm~1mmであることがより好ましく、0.1mm~0.5mmであることがさらに好ましい。また、 $\{10-10\}$  面または  $\{11-20\}$  面の面積は、 $2.5\text{ mm}^2 (25\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}) \sim 5000\text{ mm}^2 (1000\text{ mm} \times 5\text{ mm})$  であることが好ましく、 $2.5\text{ mm}^2 (25\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}) \sim 1000\text{ mm}^2 (1000\text{ mm} \times 1\text{ mm})$  であることがより好ましく、 $2.5\text{ mm}^2 (25\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}) \sim 50\text{ mm}^2 (1000\text{ mm} \times 0.5\text{ mm})$  であることがさらに好ましい。

40

前記種結晶が  $\{0001\}$  面を有する場合、 $\{0001\}$  面は正方形または長方形であることが好ましく、短辺の長さは1mm~20mmであることが好ましく、1mm~15mmであることがより好ましく、1mm~10mmであることがさらに好ましい。また、 $\{0001\}$  面の面積は、 $25\text{ mm}^2 (25\text{ mm} \times 1\text{ mm}) \sim 2000\text{ mm}^2 (1000\text{ mm} \times 20\text{ mm})$  であることが好ましく、 $25\text{ mm}^2 (25\text{ mm} \times 1\text{ mm}) \sim 1500\text{ mm}^2 (1000\text{ mm} \times 15\text{ mm})$  であることがより好ましく、 $25\text{ mm}^2 (25\text{ mm} \times 1\text{ mm}) \sim 1000\text{ mm}^2 (1000\text{ mm} \times 10\text{ mm})$  であることがさらに好ましい。

ここで  $\{0001\}$  面の短辺をあまり小さくすると、+C軸方向に大きく成長した場合

50

には、他の方向への成長も進むため、種結晶が長方形の場合には向かい合う{10-10}面または{11-20}面が接近しているため、結果的に+C軸方向へ成長した結晶同士が接合してしまう。最も好ましくは(0001)面の短辺を3mm以上にするとよい。あるいは短辺が小さい時は種結晶の向かい合う{10-10}面または{11-20}面のいずれか一方の面に成長を阻害するようなマスクを形成してもよい。

#### 【0026】

前記{10-10}面は、 $\pm 0.01^\circ$ 以内の精度で計測される前記種結晶の{10-10}面に対して $\pm 0.2^\circ$ 以内のOFF角度を有する面であることが好ましい。前記{11-20}面は、 $\pm 0.01^\circ$ 以内の精度で計測される前記種結晶の{11-20}面に対して $\pm 0.2^\circ$ 以内のOFF角度を有する面であることが好ましい。これらのオフ角度は、いずれも $\pm 0.1^\circ$ 以内であることがより好ましく、 $\pm 0.05^\circ$ 以内であることがさらに好ましい。

10

#### 【0027】

前記種結晶は、C面を有するIII族窒化物半導体基板を形成し、前記III族窒化物半導体基板から{10-10}面又は{11-20}面が現れるように切り出すことによって準備されうる。

#### 【0028】

切り出し方法としては、鑢、研削盤、内周刃スライサー、ワイヤーソー等で加工(研削、切断)すること、研磨によって磨くこと、劈開によって分割することなどがあるが、劈開によって前記{10-10}面又は{11-20}面を形成されることが好ましい。劈開の方法については、ダイヤモンドスクライバーによって切り欠きを入れて割ってもよいし、レーザースクライバー装置を使用してもよい。そのまま手で割ってもよいし、他の土台に乗せてのブレーキング装置で行ってもよい。

20

#### 【0029】

前記成長工程では、HVPE法、MOCVD法及び昇華法のいずれかによってIII-V族化合物半導体を成長させることが好ましい。これらの中では、HVPE法が最も好ましい。

#### 【0030】

III族窒化物半導体は、AlGa<sub>N</sub>、AlInGa<sub>N</sub>、AlInGaAs、AlInGaP、AlGaInSbの組成を有するものであることが好ましく、AlGa<sub>N</sub>、AlInGa<sub>N</sub>、AlInGaAs、AlInGaPの組成を有するものであることがより好ましく、AlGa<sub>N</sub>、AlInGa<sub>N</sub>、AlInGaAsの組成を有するものであることがさらに好ましく、AlGa<sub>N</sub>、AlNの組成を有するものであることが最も好ましい。

30

AlGa<sub>N</sub>の組成を有するIII族窒化物半導体は、Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Nのxが0~1であるが、xは0.5~1であるものが好ましく、0.7~1であるものがより好ましく、0.9~1であるものがさらに好ましい。

AlGa<sub>N</sub>の組成を有するIII族窒化物半導体を成長させる成長工程は、少なくともGaCl及びNH<sub>3</sub>を含む雰囲気中で実施されうる。該雰囲気は、キャリアガス、例えばH<sub>2</sub>及び/又はN<sub>2</sub>を含むことが好ましい。前記成長工程の温度は、900~1150の範囲内であることが好ましく、950~1100の範囲内であることがより好ましく、980~1070の範囲内であることがさらに好ましい。ここで、GaClの分圧は、 $3 \times 10^{-1} \text{ Pa} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の範囲内であることが好ましく、 $3 \times 10^{-1} \text{ Pa} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の範囲内であることがより好ましく、 $3 \times 10^{-1} \text{ Pa} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の範囲内であることがさらに好ましい。NH<sub>3</sub>の分圧は、 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \sim 3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ の範囲内であることが好ましく、 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ の範囲内であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の範囲内であることがさらに好ましい。GaClは、GaとHClとを反応炉の内部又は外部で反応させて形成されうる。

40

#### 【0031】

また、AlNの組成を有するIII族窒化物半導体を成長させる成長工程は、少なくともAlCl<sub>3</sub>及び/又はAlCl、及びNH<sub>3</sub>を含む雰囲気中で実施されうる。該雰囲気は

50

、キャリアガス、例えば $H_2$ 及び/又は $N_2$ を含むことが好ましい。前記成長工程の温度は、 $1050 \sim 1250$  の範囲内であることが好ましく、 $1050 \sim 1200$  の範囲内であることがより好ましく、 $1050 \sim 1150$  の範囲内であることがさらに好ましい。ここで、 $AlCl_3$ 及び/又は $AlCl$ の分圧は、 $3 \times 10^1 Pa \sim 3 \times 10^4 Pa$ の範囲内であることが好ましく、 $3 \times 10^1 Pa \sim 1 \times 10^4 Pa$ の範囲内であることがより好ましく、 $3 \times 10^1 Pa \sim 5 \times 10^3 Pa$ の範囲内であることがさらに好ましい。 $NH_3$ の分圧は $1 \times 10^3 Pa \sim 3 \times 10^5 Pa$ の範囲内であることが好ましく、 $1 \times 10^3 Pa \sim 1 \times 10^5 Pa$ の範囲内であることがより好ましく、 $1 \times 10^3 Pa \sim 5 \times 10^4 Pa$ の範囲内であることがさらに好ましい。 $AlCl_3$ 及び/又は $AlCl$ は、 $Al$ と $HCl$ とを反応させて形成されるが、温度が $600$  程度の比較的低温では $AlCl_3$ の生成がメインとなり、温度が $800$  程度の比較的高温では $AlCl$ の生成がメインとなる。

#### 【0032】

前記種結晶と、前記種結晶から成長させる $III$ 族窒化物半導体とは、両者の間の格子定数の違いや熱膨張係数差に起因する欠陥や応力を低減する観点から、格子定数が近く、熱膨張係数の差が小さいものを選択することが好ましい。

#### 【0033】

図1は、本発明の好適な実施形態の $III-V$ 族化合物半導体結晶の製造方法における成長工程の実施に好適なHVP装置の概略構成を示す図である。HVP装置10は、反応室100と、反応室100内に配置され種結晶Sを支持面107S上に支持する支持部107と、ヒータ106とを備えうる。反応室100には、供給路101、102、104を通して、第1キャリアガス（例えば、 $H_2$ ）G1と、第2キャリアガス（例えば、 $N_2$ ）G2と、 $V$ 族原料ガス（例えば、 $NH_3$ ガス）G4がそれぞれ供給されうる。反応室100内のリザーバ105には、供給路103を通して反応ガス（例えば、 $HCl$ ）が供給されうる。反応ガス（例えば、 $HCl$ ）は、リザーバ105内の $III$ 族原料（例えば、Ga）と反応して $III$ 族原料ガス（例えば、GaClガス）G3を発生する。この構成により、支持部107で支持された種結晶Sには、第1キャリアガス（例えば、 $H_2$ ）G1と、第2キャリアガス（例えば、 $N_2$ ）G2と、 $III$ 族原料ガス（例えば、GaClガス）G3と、 $V$ 族原料ガス（例えば、 $NH_3$ ガス）G4が供給される。種結晶Sは、その非極性面がガスの流れに略平行に、又は、その非極性面が支持部107の支持面107Sに略垂直に、支持されうる。種結晶SがC面を有する場合には、種結晶Sは、そのC面がガスの流れにほぼ垂直に、又は、そのC面が支持部107の支持面107Sに略平行に、配置されうる。典型的には、種結晶Sは、ガスの供給源側（供給路及びリザーバ側）と排気側（排気路側）との間に配置されうる。反応室100内のガスは、排気路108を通して排気される。各ガスの流量は、典型的には、マスフローコントローラー（MFC）で制御される。

#### 【0034】

図1に例示するHVP装置10を使用して実施されうる $III-V$ 族化合物半導体の成長工程を例示的に説明すると、HVP装置10の反応室100を $NH_3$ の存在下で $900 \sim 1150$  の範囲内の温度まで昇温した後、 $H_2$ キャリアガスG1、 $N_2$ キャリアガスG2、Gaと $HCl$ との反応生成物であるGaClガスG3、及び、 $NH_3$ ガスG4を種結晶SとしてのGa $N$ 単結晶（以下、Ga $N$ 種結晶）に供給しながら、気相中でGa $N$ 種結晶SからGa $N$ 結晶を成長させる。この成長工程において、成長圧力を $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5 Pa$ の範囲内の圧力とし、GaClガスG3の分圧を $3 \times 10^1 \sim 3 \times 10^4 Pa$ の範囲内の圧力とし、 $NH_3$ ガスG4の分圧を $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^5 Pa$ の範囲内の圧力とすることが好ましい。キャリアガスの供給速度は、 $0.01 m/min \sim 10.0 m/min$ であることが好ましく、 $0.05 m/min \sim 6.0 m/min$ であることがより好ましく、 $0.1 m/min \sim 3.0 m/min$ であることがさらに好ましい。なお、キャリアガスG1、G2の一方を使わなくてもよい。この成長工程の終了後に反応室100を室温まで降温した。Ga $N$ 種結晶Sとしては、非極性面として{10-10}面又は{11-20}面を有するものが好ましい。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 3 5 】

この成長工程により、非極性面から G a N 結晶が成長する。G a N 結晶は、G a N 種結晶 S の非極性面から主としてその法線方向に成長し、その後、G a N 種結晶 S の + C 軸方向 ( < 0 0 0 1 > 方向 ) に延びるように成長する。成長する G a N 結晶によって G a N 種結晶の非極性面に略平行な面が形成される。ここで略平行とは、平行な方向から  $\pm 0.2^\circ$  以内の方向であり、好ましくは  $\pm 0.1^\circ$  以内の方向であり、より好ましくは  $\pm 0.05^\circ$  以内の方向である。

種結晶の { 1 0 - 1 0 } 面または { 1 1 - 2 0 } 面から成長した G a N 結晶の面はすべてが平坦にできるわけではない。種結晶の { 1 0 - 1 0 } 面または { 1 1 - 2 0 } 面が上記のように好ましい範囲で形成されている場合は、成長した G a N 結晶には { 1 0 - 1 0 } 面または { 1 1 - 2 0 } 面と略平行な面が平坦に形成される。しかし種結晶の { 1 0 - 1 0 } 面または { 1 1 - 2 0 } 面から傾いた面から成長した G a N 結晶の面は部分的には { 1 0 - 1 0 } 面または { 1 1 - 2 0 } 面が形成されるが、種結晶の { 1 0 - 1 0 } 面または { 1 1 - 2 0 } 面の傾きと同じ方向にステップがあり、そのステップのすべてが { 1 0 - 1 0 } 面または { 1 1 - 2 0 } 面を形成するのである。{ 1 0 - 1 0 } 面または { 1 1 - 2 0 } 面からの傾きが小さければステップの面積は大きく、傾きが大きければステップの面積は小さくなる。

このように種結晶の { 1 0 - 1 0 } 面または { 1 1 - 2 0 } 面から傾いた面から成長した G a N 結晶を切断して、様々な傾斜した { 1 0 - 1 0 } 面または { 1 1 - 2 0 } 面を製造する方法にも応用できる。

成長工程における + C 軸方向への成長量とそれ以外の方向への成長量の比 ( + C 軸方向 / それ以外の方向 ) は、通常 1 0 ~ 1 0 0 であり、1 5 ~ 5 0 であるのがより好ましく、2 0 ~ 4 0 であるのがさらに好ましい。+ C 軸方向の成長量は + C 軸方向に成長した長さを測定することにより求められる。また、C 軸以外の方向 (例えば M 軸方向) の成長量は、成長開始面からその方向に成長した長さを得られた結晶で測定することにより求められる。

成長した G a N 結晶は、G a N 種結晶 S の結晶構造を引き継いだ単結晶となりうる。

## 【 0 0 3 6 】

反応室 1 0 0 内に配置される支持部 1 0 7 は、例えば、S i C 表面を有することが好ましく、例えば、カーボン部材を S i C でコーティングして構成されうる。支持部 1 0 7 は、結晶成長する I I I - V 族化合物半導体の上流側でガスの流れを妨げるような部分を有しないことが好ましい。上流側でガスの流れを妨げるような部分が存在すると、成長工程において、その部分に多結晶等の結晶が成長し、反応生成物、例えば G a N の成長では H C l ガスが発生し、得られる結晶に悪影響を及ぼしうる。支持部 1 0 7 は、ガスの流れの上流側から見て、種結晶と同程度の大きさ、又は、種結晶によって支持部 1 0 7 が隠される大きさであることが好ましい。

## 【 0 0 3 7 】

本発明の好適な実施形態の I I I 族窒化物半導体結晶の製造方法は、前記成長工程で成長した I I I 族窒化物半導体を種結晶から分離する工程を更に具備し得る。分離する方法としては、例えば、カッティング、スライスする方法があるが、スライスが好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

更に、I I I 族窒化物半導体結晶は、少なくとも前記種結晶の表面上に成長した部分は、前記種結晶の端面から成長した結晶に比べて、表面からの貫通転位を多く含んでいるため、取り除かれていることが好ましい。取り除く方法としては、例えば、カッティング、スライスする方法があるが、スライスが好ましい。スライスする方法としては、例えば、ワイヤスライス、内周刃スライスなどがあるが、いずれでもよい。

## 【 0 0 3 9 】

スライスにより得られた結晶の表面は、スライス刃により表面の凹凸が大きいため、該結晶を半導体基板として使用するためには、研磨工程が必要である。その研磨方法は、ダイヤモンドスラリーでのラッピングと、C M P で行うことが好ましい。

## 【0040】

前記分離工程と前記研磨工程により出来上がった基板の評価を行うために、前記研磨工程で研磨した表面から結晶中に存在する転位について観測する。出来上がったⅢ族窒化物半導体結晶の転位を観測する方法には、透過型電子顕微鏡法（以下TEM法）、カソードルミネッセンス法（以下CL法）、エッチングによる表面ピットをAFMや光学顕微鏡等で観測する方法等がある。それぞれ方法の観測可能な視野が異なり、TEM法では転位密度が主に $5 \times 10^6$ 個/ $\text{cm}^2$ 以上の場合、CL法では転位密度が主に $1 \times 10^5$ 個/ $\text{cm}^2$ 以上の場合、エッチングによる表面ピットをAFMや光学顕微鏡等で観測する方法では転位密度が主に $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^3$ 個/ $\text{cm}^2$ の場合、に使用される。本発明の製造方法によれば、主面（最も面積が広い面）の表面に観測される転位線の長さが $10 \mu\text{m}$ 以下であるⅢ族窒化物半導体を製造することができる。転位線の長さは $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。例えば、本発明の製造方法により $\{10-10\}$ 面または $\{11-20\}$ 面を有するⅢ族窒化物半導体を製造したとき、前記 $\{10-10\}$ 面または $\{11-20\}$ 面の表面近傍（前記表面から $200 \text{ nm}$ 以内の範囲内の領域）においてカソードルミネッセンス法により前記 $\{10-10\}$ 面または $\{11-20\}$ 面側から観測した場合に観測される転位線の長さが $10 \mu\text{m}$ 以下であることが確認される。

10

## 【0041】

カソードルミネッセンス法では、結晶表面の転位だけではなく、表面から数 $100 \text{ nm}$ の深さまでの結晶内部の転位も観測される。一方、エッチングによる表面ピットの観測では、表面に存在する転位のみを観測している。非特許文献1ではCL法でどの程度の深さの情報が得られているかを表す経験式として次の式が示されている。

20

## 【0042】

$$Re = (2.76 \times 10^{-2} A / Z^{0.889}) E^{1.67}$$

ここで、 $Re$ はバルク結晶中で入射電子の侵入長 $[\mu\text{m}]$ 、 $\rho$ は物質の密度 $[\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 $E$ は入射電子のエネルギー $[\text{keV}]$ 、 $A$ は質量数 $[\text{g}/\text{mol}]$ 、 $Z$ は原子番号である。

## 【0043】

この式によると、例えばGaNでは加速電圧 $5 \text{ kV}$ で観測した場合は表面からおおよそ $200 \text{ nm}$ 、加速電圧 $3 \text{ kV}$ ではおおよそ $100 \text{ nm}$ までの転位を観測していることになる。

30

## 【0044】

本発明の好適な実施形態の製造方法では、 $\{10-10\}$ 面又は $\{11-20\}$ 面を有する種結晶の周縁部の直線の長さと、 $+C$ 軸方向（ $<0001>$ 方向）に伸びる成長厚さにより、得られるⅢ族窒化物半導体の大きさが決定する。そのために、 $+C$ 軸方向（ $<0001>$ 方向）への成長速度が速ければ速いほど好ましく、具体的には、その成長速度は $100 \mu\text{m}/\text{h}$ 以上が好ましく、 $200 \mu\text{m}/\text{h}$ がより好ましく、 $300 \mu\text{m}/\text{h}$ 以上がさらに好ましい。さらにこの成長には、成長する領域が前記種結晶の周縁部に集中するため、表面全体を成長する場合より成長速度が速くなるという特徴がある。このことから、前記 $\{10-10\}$ 面または $\{11-20\}$ 面の面積が $1 \text{ cm}^2$ 以上であることが好ましく、 $2 \text{ cm}^2$ 以上がより好ましく、 $5 \text{ cm}^2$ 以上がさらに好ましい。

40

本発明の製造方法により製造されるⅢ族窒化物半導体の厚みは、通常 $0.1 \text{ mm} \sim 1 \text{ mm}$ であり、 $0.2 \text{ mm} \sim 0.8 \text{ mm}$ であることが好ましく、 $0.3 \text{ mm} \sim 0.5 \text{ mm}$ であることがより好ましい。例えば、本発明の製造方法によって、 $\{10-10\}$ 面又は $\{11-20\}$ 面の面積が $1 \text{ cm}^2$ 以上であって、厚みが $0.3 \text{ mm} \sim 0.5 \text{ mm}$ であるⅢ族窒化物半導体基板を製造することが可能であり、より好ましくは、 $\{10-10\}$ 面又は $\{11-20\}$ 面の面積が $2 \text{ cm}^2$ 以上であって、厚みが $0.3 \text{ mm} \sim 0.5 \text{ mm}$ であるⅢ族窒化物半導体基板を製造することが可能である。

## 【0045】

結晶の評価の一つの指標として曲率半径がある。曲率半径は基板の結晶面の湾曲度を示

50

す。曲率半径は、X線回折装置（以下XRD）により測定されうる。基板表面の距離  $X$  離れた2点において、基板表面と平行な面の スキャン（ロッキングカーブ）を測定し、それぞれの 角、  $\theta_1$  と  $\theta_2$  を得る。  $X$ 、  $\theta_1$ 、  $\theta_2$  から結晶面の曲率半径  $R$  は次式より計算できる。

【0046】

$$R = X / (\theta_1 - \theta_2)$$

本発明の製造方法によれば、XRD法によって測定される結晶面の曲率半径が15m以上であるIII族窒化物半導体基板を製造することができる。曲率半径は15m～1000mであることが好ましく、15m～500mであることがより好ましく、15m～1000mであることがさらに好ましい。

10

【0047】

本発明の製造方法により製造されるIII族窒化物半導体基板は、 $Al_{1-x}Ga_xN$  ( $0 < x < 1$ ) であることが好ましく、少なくとも{10-10}面、{11-20}面のような非極性面を有することが好ましい。

【0048】

本発明の製造方法により製造されるIII族窒化物半導体基板上に形成されるデバイスは特に制限はないが、発光デバイスや電子デバイス用途に好適である。これらのデバイスには、転位線が少なく、そりが小さく、面積を大きくすることが可能であるという利点がある。発光デバイスにおいては、大電流を注入した時の波長シフトがないため、全波長領域において好適である。内部量子効率という観点では、特に発光波長が制限されるものではないが、好ましくは発光波長が380nm以上であり、より好ましくは発光波長が440nm以上であり、更に好ましくは発光波長が500nm以上である。通常用いられている極性面基板上に形成された発光デバイスは、内部電界の影響により発光波長を長波化すると、内部量子効率は下がってしまう。一方、本発明の製造方法により製造されるIII族窒化物半導体基板上に形成された発光デバイスは、内部電界の影響を無視できるため、440nm以上の長波長化したデバイスでも良好な内部量子効率が期待できる。実用的な観点からは、特に発光波長が500nm以上の発光デバイスにおいてその利点をより活かすことができる。

20

【実施例】

【0049】

以下、本発明の幾つかの実施例と比較例とを挙げる。以下の実施例及び比較例は、図1に示すHVPE装置10を用いて実施した。ここで、比較例は、本発明の範囲を制限することを目的として挙げられたものではなく、より良い実施例よりも劣る例を提供することを目的として挙げられたものである。

30

【0050】

[実施例1]

種結晶Sとして、図2に模式的に示す4個のバー状のGaN自立基板（以下、GaN種結晶）を準備した。周縁部を直線で構成されたGaN種結晶Sは、{0001}面（即ち、C面）を主面とし、M面を長辺の端面とし、A面を短辺の端面とする直方体で、長辺の端面は劈開で面だしされている。サイズは、長辺が約40mm、短辺が約10mm、厚さは約400μmである。

40

【0051】

図1に示すHVPE装置10の支持部107として、直径が80mm、厚さが20mmのSiCコーティングされたカーボン製の支持部を採用した。図3に例示的に示すように、支持部107上に4個のGaN種結晶Sを約5mm間隔で配列させて、以下のGaN結晶の成長工程を実施した。

【0052】

HVPE装置10の反応室100を1040℃まで昇温した後、 $H_2$ キャリアガスG1、 $N_2$ キャリアガスG2、GaとHClとの反応生成物であるGaClガスG3、及び、 $NH_3$ ガスG4を種結晶SとしてのGaN単結晶（以下、GaN種結晶）に供給しながら

50

、GaN種結晶SからGaN結晶を50時間にわたって気相中で成長させた。この成長工程において、成長圧力を $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ とし、GaClガスG3の分圧を $3.07 \times 10^2 \text{ Pa}$ とし、NH<sub>3</sub>ガスG4の分圧を $1.27 \times 10^4 \text{ Pa}$ とした。この成長工程の終了後に反応室100を室温まで降温した。これにより、図4に模式的に示すようなGaN結晶の構造体を得られた。

#### 【0053】

この成長工程によって得られるGaN結晶200は、GaN種結晶SのM面からその+C軸方向(<0001>方向)に延びた壁状部分を有する。壁状部分からの切り出しにより、M面を主面とする直方体形状のバルク結晶が得られた。このバルク結晶のサイズは、長辺方向が約40mm、短辺方向が32mm、厚さが約2.5mmであった。このバルク結晶をカッティング、スライス、研磨することにより、 $20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 400 \mu\text{m}$ の複数枚のM面自立基板が得られた。

10

#### 【0054】

図5は、成長工程を通して得られたM面自立基板のM面側から加速電圧3kV、倍率2000倍で観測したCL(Cathode Luminescence)像である。このCL像を観測したところ、長さが $10 \mu\text{m}$ よりも長い転位線は全く観測されなかった。

#### 【0055】

この実施例で使用したCL法の測定条件は、加速電圧が3kV、倍率が2000倍であり、このときの観測エリアは $2.7 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ になる。

#### 【0056】

この実施例で使用したXRDの測定条件は、X線源がCuK $\alpha$ 線源、入射側コリメーター径が0.1mm、ディテクター側スリット幅が0.5deg、Xが $10 \text{ mm} \sim 20 \text{ mm}$ である。基板表面が{10-10}面の場合は、離れた2点は<0001>軸方向及び<11-20>軸方向に平行な2方向を、基板表面が{11-20}面の場合は、離れた2点は<0001>軸方向及び<1-100>軸方向に平行な2方向を測定し、それぞれの方向の曲率半径を算出した。

20

#### 【0057】

得られたM面自立基板の曲率半径を測定したところ、<0001>方向は18.2m、<11-20>方向は20.5mであった。

#### 【0058】

30

#### [実施例2]

種結晶Sとして、4個のバー状のGaN自立基板(以下、GaN種結晶)を準備した。GaN種結晶Sは、(0001)面(即ち、C面)を主面とし、M面に対してA軸方向に $0.2^\circ$ の傾きを有する面を長辺の端面とし、A面を短辺の端面とする直方体である。サイズは、長辺が約40mm、短辺が約10mm、厚さは約 $400 \mu\text{m}$ である。

#### 【0059】

支持部107によるGaN種結晶Sの支持、GaN結晶の成長工程の温度、ガス分圧、成長時間は、実施例1と同一とした。GaN結晶の成長工程終了後、室温まで降温し、GaN結晶を得た。

#### 【0060】

40

実施例1の場合と同様に、得られたGaN結晶の構造体は、図4に模式的に示すように、壁状部分を有していた。壁状部分からの切り出しにより、M面を主面とする直方体形状のバルク結晶が得られた。このバルク結晶のサイズは、長辺方向が約40mm、短辺方向が32mm、厚さが約2.5mmであった。このバルク結晶をカッティング、スライス、研磨することにより、 $20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 400 \mu\text{m}$ の複数枚のM面自立基板が得られた。

#### 【0061】

得られたM面自立基板のM面側から加速電圧3kV、倍率2000倍で観測したCL(Cathode Luminescence)像は、実施例1で得られた結晶とほぼ同等の像であり、長さが $10 \mu\text{m}$ よりも長い転位線は全く観測されなかった。得られたM面自

50

立基板の曲率半径を測定したところ、 $\langle 0001 \rangle$ 方向は17.5 m、 $\langle 11-20 \rangle$ 方向は20.2 mであった。

【0062】

[実施例3]

種結晶Sとして、4個のバー状のGaN自立基板(以下、GaN種結晶)を準備した。GaN種結晶Sは、 $\langle 0001 \rangle$ 面(即ち、C面)を主面とし、M面に対してA軸方向に $0.4^\circ$ の傾きを有する面を長辺の端面とし、A面を短辺の端面とする直方体である。

【0063】

支持部107によるGaN種結晶Sの支持、GaN結晶の成長工程の温度、ガス分圧、成長時間は、実施例1と同一とした。GaN結晶の成長工程終了後、室温まで降温し、GaN結晶を得た。

10

【0064】

図9に模式的に示すように、上記の成長工程によって得られたGaN結晶200'は、GaN種結晶SのM面からその $+C$ 軸方向( $\langle 0001 \rangle$ 方向)に延びた壁状部分を有する点で、実施例1、2と共通している。ただし、実施例3では、壁状部分に約15 mm間隔で段差201が発生した。

【0065】

[実施例4]

種結晶Sとして、図2に模式的に示す4個のバー状のGaN自立基板(以下、GaN種結晶)を準備した。周縁部を直線で構成されたGaN種結晶Sは、 $\{0001\}$ 面(即ち、C面)を主面とし、M面に対してA軸方向に $2^\circ$ の傾きを有する面を長辺の端面とし、A面を短辺の端面とする直方体である。長辺の端面はレーザースクライバーで切断することにより面だしされている。サイズは、長辺が約40 mm、短辺が約10 mm、厚さは約400  $\mu$ mである。

20

このGaN種結晶を用いて、実施例1と同じ条件で結晶成長させたところ、図9に模式的に示すようなGaN結晶の構造体を得られた。

この成長工程によって得られたGaN結晶200'は、GaN種結晶SのM面からその $+C$ 軸方向( $\langle 0001 \rangle$ 方向)に延びた壁状部分を有する。壁状部分からの切り出しにより、M面を主面とする直方体形状のバルク結晶が得られた。このバルク結晶のサイズは、長辺方向が約40 mm、短辺方向が22 mm、厚さが約2.3 mmであった。このバルク結晶をカッティング、スライス、研磨することにより、15 mm  $\times$  30 mm  $\times$  400  $\mu$ mの複数枚のA軸方向に2度傾斜したM面自立基板が得られた。

30

【0066】

[実施例5]

主面が $\langle 0001 \rangle$ 面(即ち、C面)からなる厚さ430  $\mu$ m、直径2インチのサファイア基板の上にMOCVD装置により表面が $\langle 0001 \rangle$ 面からなるGaN層を厚さ4  $\mu$ m成長させたテンプレート基板を準備した。次いで、裏面のサファイア側にダイヤモンドスクライバーで、約10 mm間隔で、GaNのM面と平行な方向に傷をつけて劈開させ、図6に模式的に示すように、幅が約10 mmのバー状のGaNテンプレート基板をGaN種結晶Sとして得た。

40

【0067】

支持部107によるGaN種結晶Sの支持、GaN結晶の成長工程の温度、ガス分圧、成長時間は、実施例1と同一とした。GaN結晶の成長工程終了後、室温まで降温し、GaN結晶を得た。

【0068】

実施例1の場合と同様に、得られたGaN結晶の構造体は、M面から延びた壁状部分を有していた。壁状部分からの切り出しにより、M面を主面とする直方体形状のバルク結晶が得られた。このバルク結晶の長辺方向の長さは、下地であるバー状のGaN種結晶Sの長さによって異なるが、最大で約50 mmであった。また、このバルク結晶の短辺方向の長さは35 mm、厚さは約2 mmであった。このバルク結晶をカッティング、スライス、

50

研磨することにより、 $20\text{ mm} \times 33\text{ mm} \times 400\text{ }\mu\text{ m}$ の複数枚のM面自立基板が得られた。

#### 【0069】

得られたM面自立基板のM面側から加速電圧 $5\text{ kV}$ 、倍率 $2000$ 倍で観測したCL (Cathode Luminescence) 像は実施例1で得られた結晶とほぼ同等の像であり、長さが $10\text{ }\mu\text{ m}$ よりも長い転位線は全く観測されなかった。得られたM面自立基板の曲率半径を測定したところ、 $\langle 0001 \rangle$ 方向は $17.8\text{ m}$ 、 $\langle 11-20 \rangle$ 方向は $19.6\text{ m}$ であった。

#### 【0070】

##### [ 実施例 6 ]

種結晶Sとして、図7に模式的に示す4個のバー状のGaN自立基板(以下、GaN種結晶)を準備した。GaN種結晶Sは、 $(0001)$ 面(即ち、C面)を主面とし、 $\pm 0.01^\circ$ 以内の精度で計測されるA面に対してM軸方向に $\pm 0.2^\circ$ の傾きを有する面を長辺の端面とし、M面を短辺の端面とする直方体で、各端面はカッティング、研磨により面出しされている。サイズは、長辺が約 $40\text{ mm}$ 、短辺が約 $10\text{ mm}$ 、厚さは約 $400\text{ }\mu\text{ m}$ である。

#### 【0071】

図1に示すHVPE装置10の支持部107として、直径が $80\text{ mm}$ 、厚さが $20\text{ mm}$ のSiCコーティングされたカーボン製の支持部を採用した。支持部107上に4個のGaN種結晶Sを約 $5\text{ mm}$ 間隔で配列させて、以下のGaN結晶の成長工程を実施した。

#### 【0072】

GaN結晶の成長工程の温度、ガス分圧、成長時間は、実施例1と同一とした。GaN結晶の成長工程終了後、室温まで降温した。これにより、図8に模式的に示すようなGaN結晶の構造体を得られた。

#### 【0073】

この成長工程によって得られるGaN結晶200は、GaN種結晶SのM面からその $+C$ 軸方向( $\langle 0001 \rangle$ 方向)に延びた壁状部分を有する。壁状部分からの切り出しにより、A面を主面とする直方体形状のバルク結晶が得られた。このバルク結晶のサイズは、長辺方向が約 $40\text{ mm}$ 、短辺方向が $32\text{ mm}$ 、厚さが約 $2.0\text{ mm}$ であった。このバルク結晶をカッティング、スライス、研磨することにより、 $20\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 400\text{ }\mu\text{ m}$ の複数枚のA面自立基板が得られた。

#### 【0074】

得られたA面自立基板のA面側から加速電圧 $3\text{ kV}$ 、倍率 $2000$ 倍で観測したCL (Cathode Luminescence) 像は、実施例1で得られた結晶とほぼ同等の像であり、長さが $10\text{ }\mu\text{ m}$ よりも長い転位線は全く観測されなかった。得られたA面自立基板の曲率半径を測定したところ、 $\langle 0001 \rangle$ 方向は $19.8\text{ m}$ 、 $\langle 1-100 \rangle$ 方向は $20.6\text{ m}$ であった。

#### 【0075】

##### [ 実施例 7 ]

種結晶Sとして4個のバー状のSiC基板(SiC種結晶)を準備した。SiC種結晶Sは、 $(0001)$ 面(即ち、C面)を主面とし、M面を長辺の端面とし、A面を短辺の端面とする直方体で、長辺の端面が劈開で面だしされている。サイズは、長辺が約 $40\text{ mm}$ 、短辺が約 $13\text{ mm}$ 、厚さは約 $330\text{ }\mu\text{ m}$ であった。

#### 【0076】

図1に示すHVPE装置10の支持部107として、直径が $80\text{ mm}$ 、厚さが $20\text{ mm}$ のPBNコーティングされたカーボン製の支持部を採用した。HVPE装置10の反応室の温度を $1150$ まで昇温した後、 $\text{H}_2$ キャリアガスG1、AlとHClとの反応生成物である $\text{AlCl}_3$ ガスG3、及び、 $\text{NH}_3$ ガスG4をSiC種結晶に供給しながら、AlN結晶を40時間にわたって気相中で成長させた。この成長工程の成長圧力を $9.5 \times 10^4\text{ Pa}$ とし、 $\text{AlCl}_3$ ガスG3の分圧を $2.82 \times 10^2\text{ Pa}$ とし、 $\text{NH}_3$ ガスG4の分

10

20

30

40

50

圧を  $1.03 \times 10^4 \text{ Pa}$  とした。この成長工程の終了後に反応室 100 を室温まで降温した。これにより、図 4 に模式的に示すような AlN 結晶の構造体を得られた。

#### 【0077】

得られた AlN 結晶の構造体は、図 8 に模式的に示すように、壁状部分を有していた。壁状部分からの切り出しにより、M 面を主面とする直方体形状のバルク結晶が得られた。このバルク結晶のサイズは、長辺方向が約 40 mm、短辺方向が 15 mm、厚さが約 1.2 mm であった。このバルク結晶をカッティング、スライス、研磨することにより、 $40 \text{ mm} \times 13 \text{ mm} \times 300 \mu\text{m}$  の複数枚の A 面自立基板が得られた。

#### 【0078】

得られた M 面自立 AlN 基板の M 面側から加速電圧 3 kV、倍率 2000 倍で観測した CL (Cathode Luminescence) 像は、実施例 1 で得られた結晶とほぼ同等の像であり、長さが  $10 \mu\text{m}$  よりも長い転位線は全く観測されなかった。得られた M 面 AlN 自立基板の曲率半径を測定したところ、 $\langle 0001 \rangle$  方向は 22.8 m、 $\langle 11-20 \rangle$  方向は 23.6 m であった。

10

#### 【0079】

##### [ 実施例 8 ]

種結晶 S として、4 個のバー状の GaN 自立基板 (以下、GaN 種結晶) を準備した。GaN 種結晶 S は、 $(0001)$  面 (即ち、C 面) を主面とし、A 面に対して M 軸方向に  $0.4^\circ$  の傾きを有する面を長辺の端面とし、M 面を短辺の端面とする直方体である。サイズは、長辺が約 40 mm、短辺が約 10 mm、厚さは約  $400 \mu\text{m}$  である。

20

#### 【0080】

支持部 107 による GaN 種結晶 S の支持、GaN 結晶の成長工程の温度、ガス分圧、成長時間は、実施例 1 と同一とした。GaN 結晶の成長工程終了後、室温まで降温し、GaN 結晶を得た。

#### 【0081】

この成長工程によって得られる GaN 結晶は、GaN 種結晶 S の M 面からその  $+C$  軸方向 ( $\langle 0001 \rangle$  方向) に延びた壁状部分を有する点で、実施例 6、7 と共通している。しかしながら、実施例 8 では、壁状部分に段差 201 が発生した。

#### 【0082】

##### [ 実施例 9 ]

30

実施例 1 とまったく同じように、4 個のバー状の GaN 種結晶を図 1 に示す HVPE 装置 10 の支持部 107 上に約 5 mm 間隔で配列させた。その後、以下の GaN 結晶の成長工程を実施した。

HVPE 装置 10 の反応室 100 を 1050 まで昇温した後、 $\text{H}_2$  キャリアガス G1、 $\text{N}_2$  キャリアガス G2、Ga と HCl との反応生成物である GaCl ガス G3、及び、 $\text{NH}_3$  ガス G4 を種結晶 S としての GaN 単結晶 (以下、GaN 種結晶) に供給しながら、GaN 種結晶 S から GaN 結晶を 50 時間にわたって気相中で成長させた。この成長工程において、成長圧力を  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  とし、GaCl ガス G3 の分圧を  $1.26 \times 10^2 \text{ Pa}$  とし、 $\text{NH}_3$  ガス G4 の分圧を  $9.26 \times 10^3 \text{ Pa}$  とした。この成長工程の終了後に反応室 100 を室温まで降温した。これにより、図 4 に模式的に示すような GaN 結晶の構造体を得られた。 $\text{NH}_3 / \text{GaCl}$  比を増加させたことにより、種結晶に付着する多結晶が減少した。

40

この成長工程によって得られる GaN 結晶 200 は、GaN 種結晶 S の M 面からその  $+C$  軸方向 ( $\langle 0001 \rangle$  方向) に延びた壁状部分を有する。壁状部分からの切り出しにより、M 面を主面とする直方体形状のバルク結晶が得られた。このバルク結晶のサイズは、長辺方向が約 40 mm、短辺方向が 32 mm、厚さが約 2.3 mm であった。このバルク結晶をカッティング、スライス、研磨することにより、 $20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 400 \mu\text{m}$  の複数枚の M 面自立基板が得られた。

得られた結晶の M 面側について、実施例 1 と同じ条件で CL 像を観測したところ、長さが  $10 \mu\text{m}$  よりも長い転位線は全く観測されなかった。

50

## 【 0 0 8 3 】

## [ 比較例 1 ]

種結晶 S として、( 0 0 0 1 ) 面(即ち、C 面)を主面とする直径が 2 インチ、厚さ 4 0 0  $\mu\text{m}$  の円形の自立 G a N 基板を準備した。この種結晶 S は、端面が円形であるので、M 面や A 面の劈開面、研磨面はないウェハーである。

## 【 0 0 8 4 】

図 1 に示す H V P E 装置 1 0 の支持部 1 0 7 として、直径が 8 0 mm、厚さが 2 0 mm の S i C コーティングされたカーボン製の支持部を採用し、支持部 1 0 7 上に G a N 種基板 S を配置した。G a N 結晶の成長工程の温度、ガス分圧、成長時間は、実施例 1 と同一とした。G a N 結晶の成長工程終了後、室温まで降温した。

10

## 【 0 0 8 5 】

G a N 種基板の周辺には、円周上に壁状の結晶が約 1 0 mm ~ 2 0 mm 程度の高さで付着していた。C 面には、G a N 結晶が約 8 mm 成長していたが、表面はピットが多かった。

## 【 0 0 8 6 】

G a N 種結晶 S の周辺の壁状多結晶をスライス、劈開等で加工して自立基板を得ようとしたが、リング状の為ぼろぼろと割れてしまい、板状の基板を得ることはできなかった。

## 【 0 0 8 7 】

C 面に成長した G a N 結晶をカッティング、スライス、研磨することにより、2 0 mm  $\times$  8 mm  $\times$  4 0 0  $\mu\text{m}$  の複数枚の M 面自立基板を得た。

20

## 【 0 0 8 8 】

図 1 0 は、成長工程を通して得られた M 面自立基板の M 面側から加速電圧 5 k V、倍率 2 0 0 0 倍で観測した C L ( C a t h o d e L u m i n e s c e n c e ) 像である。この C L 像を観測したところ、< 0 0 0 1 > 軸方向と平行な 1 0  $\mu\text{m}$  以上の長さがある筋状の転位線、斜めの転位線、点状のダークスポットが観測された。ダークスポット密度の算出は困難であるが、転位線も 1 つとして考えて計算すると、ダークスポット密度は  $2.5 \times 10^6 (\text{cm}^{-2})$  であった。得られた M 面自立基板の曲率半径を測定したところ、< 0 0 0 1 > 方向は 1 1 . 0 m、< 1 1 - 2 0 > 方向は 4 . 7 m であった。

## 【 0 0 8 9 】

## [ 比較例 2 ]

30

種結晶 S として、( 0 0 0 1 ) 面(即ち、C 面)を主面とするサファイア基板に M O C V D 法で G a N を 4  $\mu\text{m}$  の厚さまで成長させ、その上に S i N x 膜によりマスクパターン(ライン・アンド・スペース・パターン)を形成した。マスクパターンは、開口部(スペース部)が 3  $\mu\text{m}$  幅で、マスク部(ライン部)が 2 7  $\mu\text{m}$  幅とした。次いで、該開口部に露出した G a N 層から M O C V D 法で G a N 結晶を E L O ( E p i t a x i a l L a t e r a l O v e r g r o w t h ) 法で成長させた。マスク部(ライン部)は、< 1 - 1 0 0 > 軸に平行に延びる。成長条件は、形成される G a N 結晶の断面形状が矩形になるように調整した。また、隣り合う結晶が横方向成長により S i N x 膜からなるマスク部の上で会合しないように成長を停止させた。横方向成長を停止した終端面には A 面が現れていた。このようにして G a N 種結晶 S を得た。

40

## 【 0 0 9 0 】

この G a N 種結晶 S は、( 0 0 0 1 ) 面(即ち、C 面)を主面とし、A 面を長辺の端面とする。サイズは、長辺が 2 0 mm ~ 4 5 mm であるが、幅は約 2 0  $\mu\text{m}$  と小さい。E L O 法によって成長させる G a N 層の厚みは 1 0  $\mu\text{m}$  程度である。

## 【 0 0 9 1 】

支持部 1 0 7 による G a N 種結晶 S の支持、G a N 結晶の成長工程の温度、ガス分圧、成長時間は、実施例 1 と同一とした。G a N 結晶の成長工程終了後、室温まで降温し、G a N 結晶を得た。

## 【 0 0 9 2 】

この比較例 2 では、G a N 種結晶 S の端面部分からの成長は起こらず、C 面で埋め込ま

50



れてしまい、壁状の成長にならなかった。

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図1】本発明の好適な実施形態のIII-V族化合物半導体結晶の製造方法における成長工程の実施に好適なHVPE装置の概略構成を示す図である。

【図2】種結晶の一例を示す図である。

【図3】反応室内における種結晶の配列の例を示す図である。

【図4】成長工程によって得られるGaN結晶の構造体を模式的に示す図である。

【図5】成長工程を通して得られたM面自立基板のCL(Cathode Luminescence)像である。

10

【図6】種結晶の一例を示す図である。

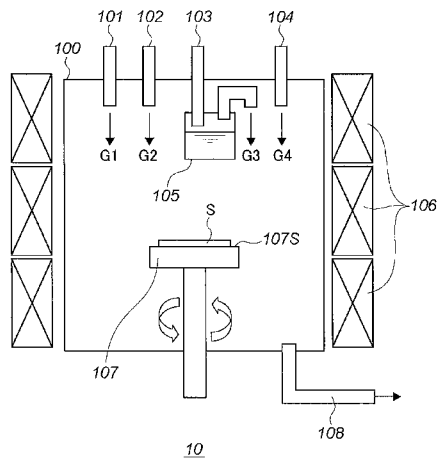
【図7】種結晶の一例を示す図である。

【図8】成長工程によって得られるGaN結晶の構造体を模式的に示す図である。

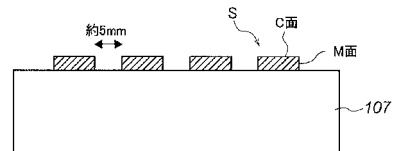
【図9】成長工程によって得られるGaN結晶の構造体を模式的に示す図である。

【図10】成長工程を通して得られたM面自立基板のCL(Cathode Luminescence)像である。

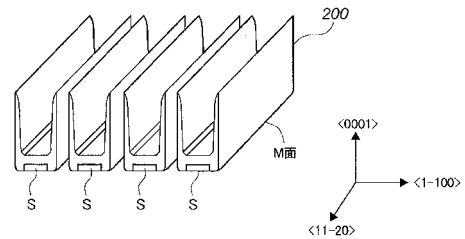
【図1】



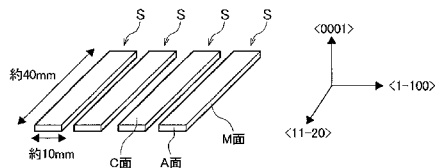
【図3】



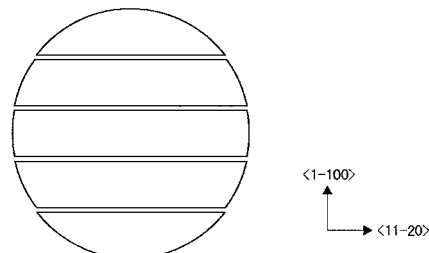
【図4】



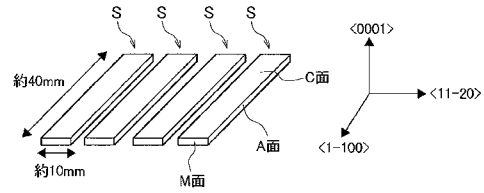
【図2】



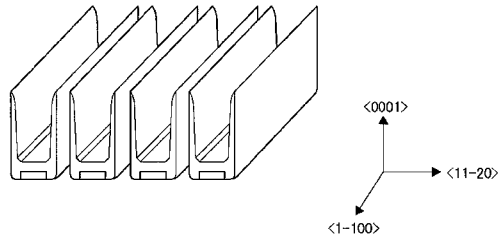
【図6】



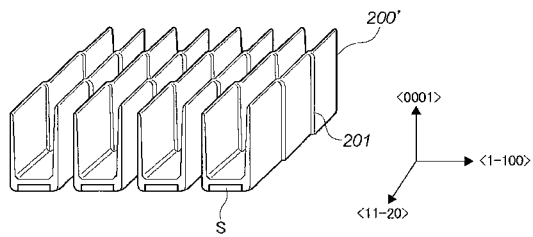
【 図 7 】



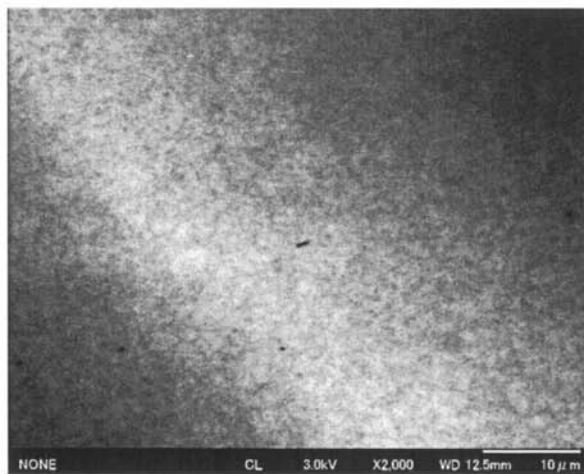
【 図 8 】



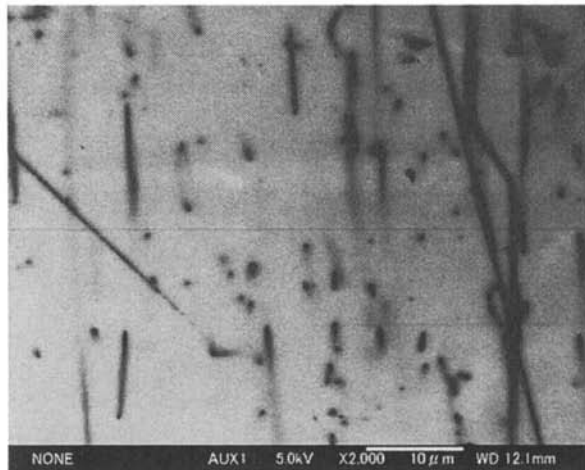
【 図 9 】



【 図 5 】



【図 10】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G077 AA02 AB01 AB02 AB08 AB09 AB10 BE11 BE13 BE15 DA02  
DA18 DB04 DB08 EA04 EA06 ED01 ED02 ED04 ED05 ED06  
FJ03 GA02 GA06 HA02 HA06 HA12 SA01 SA04 SA07 TA01  
TA04 TA07 TB02 TB05 TC01 TC03 TC08 TK01 TK04 TK06  
TK11  
5F041 AA40 CA23 CA40  
5F045 AA02 AB14 AC12 AC13 AC15 AD14 AE25 AF04 AF13 BB08  
DP03 DP28 DQ10 EF02 EK06