

(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 2014/097931 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083110
- (22) 国際出願日: 2013年12月10日(10.12.2013)
- (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 2012-275035 2012年12月17日(17.12.2012) JP
特願 2013-072629 2013年3月29日(29.03.2013) JP
特願 2013-114619 2013年5月30日(30.05.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 塚田 悠介(TSUKADA, Yusuke); 〒3001295 茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP). 久保 秀一(KUBO, Shuichi); 〒3001295 茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP). 鎌田 和典(KAMADA, Kazunori); 〒3001295 茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP). 藤澤 英夫(FUJISAWA, Hideo); 〒3001295 茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP). 大畑 達寛(OHATA, Tatsuhiro); 〒3001295 茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP). 池田 宏隆(IKEDA, Hirotaka); 〒3001295 茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP). 松本 創(MATSUMOTO, Hajime); 〒3001295 茨城県牛久市東端

穴町1000番地 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP). 三川 豊(MIKAWA, Yutaka); 〒3001295 茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 川口 嘉之, 外(KAWAGUCHI, Yoshiyuki et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋3丁目4番10号 アクロポリス21ビル6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), ユーロパ (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, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2014/097931 A1

(54) Title: GALLIUM NITRIDE SUBSTRATE, AND METHOD FOR PRODUCING NITRIDE SEMICONDUCTOR CRYSTAL

(54) 発明の名称: 窒化ガリウム基板、および、窒化物半導体結晶の製造方法

(57) Abstract: The main purpose of the present invention is to provide: a nonpolar or semipolar GaN substrate, in which a nitride semiconductor crystal having a low stacking fault density can be epitaxially grown on the main surface of the substrate; and a technique required for the production of the substrate. A gallium nitride substrate having a first main surface and a second main surface that is located on the opposed side of the first main surface, wherein the first main surface is a nonpolar surface or a semipolar surface, and the average basal-plane dislocation density in arbitrary 250- μm square regions in the first main surface is $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ or less.

(57) 要約: 本発明の主たる目的は、その主表面上に積層欠陥密度の低い窒化物半導体結晶をエピタキシャル成長させ得る非極性または半極性GaN基板と、その製造に必要な技術を提供することである。第1主表面およびその反対側の第2主表面を有し、該第1主表面は非極性面または半極性面であり、該第1主表面内の任意の250 μm 四方の領域において、当該領域で平均した基底面転位密度が $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以下である、窒化ガリウム基板。

明 細 書

発明の名称：

窒化ガリウム基板、および、窒化物半導体結晶の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、窒化ガリウム基板、および、窒化物半導体結晶の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 窒化ガリウム (GaN) に代表される窒化物半導体は、周期表の第13族に属する金属元素の窒化物で構成される半導体であり、III族窒化物系化合物半導体、窒化ガリウム系半導体などとも呼ばれる。窒化物半導体は、 $(B, Al, Ga, In)N$ 、 $(Al, Ga, In)N$ 、 $B_xAl_yGa_zIn_{1-x-y-z}N$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq x + y + z \leq 1$)、 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x + y \leq 1$) などの組成式を用いて表記される場合がある。

不純物でドーピングすることにより、窒化物半導体は導電性とすることができる。O (酸素)、Si (ケイ素)、Ge (ゲルマニウム) などがn型不純物として知られている。Mg (マグネシウム)、Zn (亜鉛) などがp型不純物として知られている。

窒化物半導体は、六方晶系に属するウルツ鉱型の結晶構造を備える。

[0003] GaN基板は、HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法 (特許文献1) やアモノサーマル法 (特許文献2、特許文献3) により成長させたバルクGaN結晶をスライスする方法で製造される。

非極性または半極性GaN基板は、C面サファイア基板あるいはC面GaN基板上にc軸成長したバルクGaN結晶を、非極性面または半極性面が主表面として現われるようにスライスする方法で得ることが可能である (非特許文献1)。この方法は、積層欠陥密度が低い非極性または半極性GaN基板が得られる点で有利であるものの、大面積基板の製造には適していない。

そこで、最近では非極性または半極性GaN基板をシードに用いたホモエピタキシャル成長により、バルクGaN結晶を製造することが検討されている（特許文献4）。

- [0004] 特許文献4によれば、非極性または半極性GaN基板をシードに用いて、積層欠陥密度が 100 cm^{-1} 以下のGaN結晶をホモエピタキシャル成長させるには、成長させるGaN結晶とシードの間の不純物濃度差を $3 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 以下にする必要があるとのことである。この文献には、不純物濃度 $4 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 以上かつ積層欠陥密度 100 cm^{-1} 以下のGaN結晶を、非極性GaN基板上にホモエピタキシャル成長させた例は記載されていない。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開公報WO99/23693号
特許文献2：国際公開公報WO2002/101125号
特許文献3：特表2006-509710号公報
特許文献4：特開2012-066983号公報

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：Kenji Fujito, et al., phys. stat. sol. (a) 205 (2008) 1056

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 非極性または半極性GaN基板上に窒化物半導体結晶をエピタキシャル成長させたとき、該結晶中に新たに形成され、あるいは、該GaN基板から該結晶に引き継がれる積層欠陥は、該結晶で構成される半導体デバイスの特性を悪化させる。

従って、本発明の主たる目的は、その主表面上に積層欠陥密度の低い窒化物半導体結晶をエピタキシャル成長させ得る非極性または半極性GaN基板と、その製造に必要な技術を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、非極性または半極性 GaN 結晶の主表面に現われた基底面転位が、該主表面上に成長する窒化物半導体結晶における積層欠陥の発生に関与していることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 本発明の第 1 の側面によれば、以下に挙げる窒化ガリウム基板と、窒化物半導体結晶の製造方法が提供される。

(a 1) 第 1 主表面およびその反対側の第 2 主表面を有し、該第 1 主表面は非極性面または半極性面であり、該第 1 主表面内の任意の $250 \mu\text{m}$ 四方の領域において、当該領域で平均した基底面転位密度が $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以下である、窒化ガリウム基板。

(a 2) 前記第 1 主表面における基底面転位密度が $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 以下である、(a 1) に記載の窒化ガリウム基板。

(a 3) 前記第 1 主表面における基底面転位密度が 10 cm^{-2} 以下である、(a 2) に記載の窒化ガリウム基板。

(a 4) 前記第 1 主表面内の任意の $250 \mu\text{m}$ 四方の領域において、当該領域で平均した基底面転位密度が $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 以下である、(a 2) または (a 3) に記載の窒化ガリウム基板。

(a 5) 前記第 1 主表面の面積が 1.0 cm^2 以上である、(a 1) ~ (a 4) のいずれかに記載の窒化ガリウム基板。

(a 6) 前記第 1 主表面における積層欠陥密度が 10 cm^{-1} 以下である、(a 1) ~ (a 5) のいずれかに記載の窒化ガリウム基板。

(a 7) 前記第 1 主表面が M 面である、(a 1) ~ (a 6) のいずれかに記載の窒化ガリウム基板。

(a 8) 前記第 1 主表面が、スライス加工により形成されたダメージ層を除去することにより露出せしめられた窒化ガリウム結晶の表面である、(a 1) ~ (a 7) のいずれかに記載の窒化ガリウム基板。

(a 9) 前記 (a 1) ~ (a 8) のいずれかに記載の窒化ガリウム基板の、前記第 1 主表面上に、窒化物半導体結晶を成長させる結晶成長工程を有する

、窒化物半導体結晶の製造方法。

(a 1 0) 前記結晶成長工程では、気相成長法により窒化物半導体結晶を成長させる、(a 9) に記載の製造方法。

(a 1 1) 前記気相成長法がHVPE法である、(a 1 0) に記載の製造方法。

(a 1 2) 前記結晶成長工程ではバルク窒化物半導体結晶を成長させる、(a 1 1) に記載の製造方法。

(a 1 3) 前記気相成長法がMOCVD法である、(a 1 0) に記載の製造方法。

(a 1 4) 前記結晶成長工程では窒化物半導体結晶薄膜を成長させる、(a 1 3) に記載の製造方法。

(a 1 5) 前記結晶成長工程において、前記第1主表面の直上に成長させる窒化物半導体結晶がGaN結晶である、(a 9) ~ (a 1 4) のいずれかに記載の製造方法。

[0010] 本発明の第2の側面によれば、以下に挙げる窒化ガリウム基板と、半導体デバイスの製造方法が提供される。

(b 1) 第1主表面およびその反対側の第2主表面を有し、該第1主表面がM面であり、キャリア濃度が $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、かつ、該第1主表面における積層欠陥密度が 100 cm^{-1} 以下である、窒化ガリウム基板。

(b 2) キャリア濃度が $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上である、(b 1) に記載の窒化ガリウム基板。

(b 3) キャリア濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上である、(b 2) に記載の窒化ガリウム基板。

(b 4) 酸素濃度が $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上である、(b 1) ~ (b 3) のいずれかに記載の窒化ガリウム基板。

(b 5) 第1主表面およびその反対側の第2主表面を有し、該第1主表面がM面であり、酸素濃度が $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、かつ、該第1主表面における積層欠陥密度が 100 cm^{-1} 以下である、窒化ガリウム基板。

(b 6) 前記第 1 主表面に平行な面内における酸素濃度の変動が 5 倍未満である、(b 4) または (b 5) に記載の窒化ガリウム基板。

(b 7) 前記積層欠陥密度が 50 cm^{-1} 以下である、(b 1) ~ (b 6) のいずれかに記載の窒化ガリウム基板。

(b 8) 前記積層欠陥密度が 10 cm^{-1} 以下である、(b 7) に記載の窒化ガリウム基板。

(b 9) 前記第 1 主表面内の任意の $250 \mu\text{m}$ 四方の領域において、当該領域で平均した基底面転位密度が $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以下である、(b 1) ~ (b 8) のいずれかに記載の窒化ガリウム基板。

(b 10) 前記第 1 主表面の面積が 1.0 cm^2 以上である、(b 1) ~ (b 9) のいずれかに記載の窒化ガリウム基板。

(b 11) 当該基板を構成する窒化ガリウム結晶の成長方向と、当該結晶の $\langle 10-10 \rangle$ 方向と、がなす角度が $0 \sim 10^\circ$ である、(b 1) ~ (b 10) のいずれかに記載の窒化ガリウム基板。

(b 12) (b 1) ~ (b 11) のいずれかに記載の窒化ガリウム基板上に、窒化物半導体をエピタキシャル成長させる工程を有する、半導体デバイスの製造方法。

(b 13) 半導体発光デバイスの製造方法である、(b 12) に記載の製造方法。

発明の効果

[0011] その主表面上に積層欠陥密度の低い窒化物半導体結晶をエピタキシャル成長させ得る非極性または半極性 GaN 基板と、その製造に必要な技術が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] 図 1 は、単結晶基板や複合基板が通常有する形状を説明する図面であり、図 1 (a) は円板の斜視図であり、図 1 (b) は矩形の主表面を有する板の斜視図である。

[図2] HVPE 法で使用される結晶成長装置の概念図である。

[図3]アモノサーマル法で使用される結晶成長装置の概念図である。

[図4]ライン形開口部を有するマスクパターンを形成したC面Ga_{0.5}N基板のC面（N極性面）上における、Ga_{0.5}N結晶の成長の様子を示す模式図である。

[図5]二段階成長法で採用し得る温度プロファイルの一例である。

[図6]二段階成長法で採用し得る温度プロファイルの一例である。

[図7]二段階成長法で採用し得る温度プロファイルの一例である。

[図8]Ga_{0.5}N基板を用いて製造し得る半導体発光デバイスの構造例を示す断面図である。

[図9]Ga_{0.5}N基板を用いて製造し得る半導体発光デバイスの構造例を示す断面図である。

[図10]Ga_{0.5}N層接合基板の構造を説明するための模式図である。

[図11]サセプター上に2枚のシード基板を並べたところを示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本明細書では、窒化物半導体単結晶の表面を、極性面、非極性面および半極性面に区分する。

極性面は、+C面および-C面の総称とする。

+C面とは、その法線ベクトルが $[0001]$ 方向となす角度が $0\sim 10^\circ$ である表面を意味する。

-C面とは、その法線ベクトルが $[000-1]$ 方向となす角度が $0\sim 10^\circ$ である表面を意味する。

Ga_{0.5}N単結晶の場合、+C面はGa極性面であり、-C面はN極性面である。

[0014] 非極性面は、M面およびA面の総称とする。

M面とは、その法線ベクトルが $\langle 10-10 \rangle$ 方向となす角度が $0\sim 10^\circ$ である表面を意味する。

A面とは、その法線ベクトルが $\langle 11-20 \rangle$ 方向となす角度が $0\sim 10^\circ$

°である面を意味する。

半極性面は、極性面と非極性面のいずれにも該当しない表面を意味する。半極性面には、その法線ベクトルが、 $\langle 30-31 \rangle$ 方向、 $\langle 30-3-1 \rangle$ 方向、 $\langle 20-21 \rangle$ 方向、 $\langle 20-1-1 \rangle$ 方向、 $\langle 10-11 \rangle$ 方向、 $\langle 10-1-1 \rangle$ 方向、 $\langle 10-12 \rangle$ 方向、 $\langle 10-1-2 \rangle$ 方向、 $\langle 10-13 \rangle$ 方向、 $\langle 10-1-3 \rangle$ 方向、 $\langle 11-21 \rangle$ 方向、 $\langle 11-2-1 \rangle$ 方向、 $\langle 11-22 \rangle$ 方向、 $\langle 11-2-2 \rangle$ 方向、 $\langle 11-23 \rangle$ 方向および $\langle 11-2-3 \rangle$ 方向から選ばれる方向と平行である表面が含まれるが、限定されるものではない。

[0015] 図1に、GaN基板、サファイア基板等の単結晶基板や、GaNテンプレート等の複合基板が通常有する形状を示す。

図1(a)において、基板1の形状は円板、すなわち円形の主表面を有する板である。図1(b)において、基板1は、矩形の主表面を有する板である。図1(a)および(b)の各例において、基板1は、互いに平行な2つの主表面11と、端面12とを有している。主表面11と端面12との境界を滑らかにするための面取りは、必要に応じて施すことができる。また、図1の各例には設けられていないが、基板には、結晶の方位を表示するオリエンテーション・フラットや、表裏面の識別のためのインデックス・フラットを、必要に応じて設けることができる。

[0016] 本明細書において、非極性GaN基板とは、非極性面である主表面を有するGaN基板を意味する。また、半極性GaN基板とは、半極性面である主表面を有するGaN基板を意味する。

本明細書にいうM面GaN基板は、M面である主表面を有するGaN基板を意味する。従って、M面基板には、主表面の法線がGaN結晶の $\langle 1-100 \rangle$ 方向となす角度が 0° であるジャスト基板が含まれる他、主表面の法線がGaN結晶の $\langle 1-100 \rangle$ 方向となす角度が 10° 以下であるオフ角付き基板が含まれる。

本明細書にいうC面GaN基板は、C面である主表面を有するGaN基板

を意味する。従って、C面基板には、主表面の法線がGaN結晶の $[0001]$ 方向となす角度が 0° であるジャスト基板が含まれる他、主表面の法線がGaN結晶の $[0001]$ 方向となす角度が 10° 以下であるオフ角付き基板が含まれる。

C面GaN基板は、GaN結晶が持つ本来的な性質のために、一方の主表面が+C面となり、他方の主表面が-C面となる。

[0017] [1] 第1側面

1. 非極性または半極性GaN基板

本発明の第1側面によれば、第1主表面およびその反対側の第2主表面を有し、該第1主表面は非極性面または半極性面であり、該第1主表面内の任意の $250\mu\text{m}$ 四方の領域において、当該領域で平均した基底面転位密度が $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 以下である、非極性または半極性GaN基板が提供される（実施形態1）。

但し、第1主表面の外縁部に、機械加工に起因する欠陥密度の高いダメージ領域が形成されている場合には、かかるダメージ領域を除外して、第1主表面の基底面転位密度を算出するものとする（以下において第1主表面の基底面転位密度に言及する場合も同様とする）。

基底面転位密度は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて測定できる他、SEM-CL法（走査型電子顕微鏡とカソードルミネッセンスを組み合わせた方法）、試料表面をエッチングして形成したピットの数を用いたAFMや光学顕微鏡で観察する方法等により、測定することができる。

実施形態1に係る非極性または半極性GaN基板において、第1主表面全体で平均した基底面転位密度は、 $7 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 以下、さらには $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 以下、さらには $2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 以下、さらには $1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 以下、さらには $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 以下、さらには $1 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$ 以下、さらには 10cm^{-2} 以下、さらには 0cm^{-2} であることがより好ましい。

第1主表面全体で平均した基底面転位密度が $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 以下である場合においては、更に、第1主表面内の任意の $250\mu\text{m}$ 四方の領域において

、当該領域で平均した基底面転位密度が $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 以下であることが好ましい。

[0018] 実施形態 1 に係る非極性または半極性 GaN 基板において、第 1 主表面全体で平均した積層欠陥密度は、好ましくは 10 cm^{-1} 以下、より好ましくは 5 cm^{-1} 以下、さらに好ましくは 1 cm^{-1} 以下である。基板の主表面に現われた積層欠陥は、該主表面上にエピタキシャル成長する窒化物半導体結晶に伝播する。

非極性または半極性 GaN 基板の積層欠陥密度は、試料を液体窒素で冷却して行う低温カソードルミネッセンス (LTCL) 測定により評価することができる。室温でのカソードルミネッセンス測定によっては、積層欠陥密度は評価できない。

実施形態 1 に係る非極性または半極性 GaN 基板において、第 1 主表面の反対側の第 2 主表面における基底面転位密度は特に限定されない。

[0019] 実施形態 1 に係る GaN 基板は、周期表の第 1 周期または第 2 周期に属する、窒素 (N) および希ガス元素 (He および Ne) 以外の非金属元素、即ち、水素 (H)、炭素 (C)、酸素 (O) およびフッ素 (F) を含有してもよい。これらの元素の濃度の総和は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を超えてもよいが、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超えないことが望ましい。

実施形態 1 に係る GaN 基板は、ケイ素 (Si) を含有してもよく、その濃度は、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上、さらには $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上であってもよい。実施形態 1 に係る GaN 基板のケイ素濃度は、好ましくは $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。

[0020] 実施形態 1 に係る GaN 基板は、アルカリ金属濃度が低いことが好ましい。実施形態 1 に係る GaN 基板のアルカリ金属濃度は、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下、さらには $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下、さらには $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下、さらには $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることがより好ましい。

実施形態 1 に係る GaN 基板は、点欠陥を含有していてもよい。

実施形態 1 に係る GaN 基板において、第 1 主表面の面積は、通常 1 cm^2

以上、好ましくは 2 cm^2 以上、より好ましくは 5 cm^2 以上であり、 10 cm^2 以上であってもよい。

[0021] 2. 非極性または半極性GaN基板の製造方法

実施形態1に係るGaN基板は、限定されるものではないが、次の手順により製造することができる。

(i) C面GaNテンプレートをシードに用いて、HVPE法によりGaN結晶を成長させ、そのGaN結晶を加工してC面GaN基板（一次基板）を作製する。

(ii) 一次基板をシードに用いて、アモノサーマル法によりGaN結晶を成長させ、そのGaN結晶を加工してM面GaN基板（二次基板）を作製する。

(iii) 二次基板をシードに用いて、アモノサーマル法によりGaN結晶を成長させ、そのGaN結晶を加工して、非極性または半極性GaN基板（実施形態1に係るGaN基板）を作製する。

各ステップの詳細を以下に説明する。

[0022] 2. 1 一次基板（C面GaN基板）の作製

一次基板用のGaN結晶は、予めGaN層の表面に選択成長用のマスクパターンを形成したC面GaNテンプレートをシードに用いて、HVPE法により成長させる。

C面GaNテンプレートとは、GaNとは異なる化学組成を有する単結晶基板を基材とし、その一方の主表面上にc軸成長した単結晶GaN層を有する、複合基板である。単結晶GaN層の表面は、GaNの+C面である。

C面GaNテンプレートの基材は、サファイア基板、SiC基板、Si基板、 Ga_2O_3 基板、AlN基板などである。単結晶GaN層はMOCVD法により形成され、その厚さは例えば $0.5\sim 100\ \mu\text{m}$ である。

[0023] マスクパターンは、窒化ケイ素（ SiN_x ）や酸化ケイ素（ SiO_2 ）のような、GaNの気相成長を阻害する材料からなる薄膜で形成する。

マスクパターンの好適例はストライプパターン（ライン&スペースパター

ン)である。ストライプパターンにおけるライン幅(マスク幅)は $20\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 、スペース幅は $200\mu\text{m}$ ~ $3000\mu\text{m}$ とすることができる。ストライプの方向は、単結晶GaN層のm軸に平行とする。

[0024] HVPE法によるGaN結晶の成長は、図2に概念図を示す結晶成長装置を用いて行うことができる。

図2に示す結晶成長装置2は、成長炉200、成長炉内にガスを導入するための導入管201~205、金属ガリウムを保持するリザーバー206、成長炉を取り囲むように配置されたヒーター207、シード基板を載置するためのサセプター208、成長炉内からガスを排出するための排気管209を備えている。

成長炉200、導入管201~205、リザーバー206、排気管209の材質は、好ましくは石英である。サセプター208の材質は好ましくはカーボンであり、特に表面がSiCでコーティングされたものが好ましい。

[0025] 導入管201、202、204、205を通して成長炉200に導入されるガスG1、G2、G4およびG5は、アンモニア(NH_3)、キャリアガス、シールドガス、ドーピングガス等である。導入管203を通してリザーバー206に供給される塩化水素(HCl)は、リザーバーに保持された金属ガリウムと反応してガス状塩化ガリウム(GaCl)を生じる。HClは、通常、キャリアガスで希釈されてリザーバー206に供給されるので、リザーバーを通して成長炉内に導入されるガスG3は、 GaCl とHClとキャリアガスを含んでいる。

キャリアガスおよびシールドガスとして好ましく使用されるのは水素ガス(H_2)および窒素ガス(N_2)である。

成長炉200内で GaCl と NH_3 が反応して生じるGaNが、シード基板上にエピタキシャル成長する。

[0026] 結晶成長時の基板温度は、好ましくは $900\sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲内で適宜調節することができる。

結晶成長時の成長炉内圧力は、好ましくは $50\sim 120\text{kPa}$ の範囲内で

適宜調節することができる。

シード基板上で均一に結晶が成長するように、サセプター208は回転させることが好ましい。回転速度は例えば1~50rpmとすることができる。

[0027] 結晶成長速度は、例えば、80~300 $\mu\text{m}/\text{h}$ の範囲内で調節することができる。成長炉内におけるGaClおよびNH₃のいずれか一方または両方の分圧を増加させることにより、成長速度を増加させることができる。GaCl分圧は、好ましくは $2 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3 \text{Pa}$ である。NH₃分圧は、好ましくは $4 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4 \text{Pa}$ である。

ここでいうガス分圧は、成長炉内の圧力(P)に対して、成長炉内に供給される全てのガスの体積流量の総和に占める当該ガスの体積流量の比率(r)を乗じた値(P×r)をいうものとする。以下においてHVPE法における成長炉内のガス分圧に言及する場合も同様とする。

[0028] HVPE法で成長させたバルクGaN結晶の外形を適宜な形状に加工した後、スライス加工、表面エッチングによるダメージ層除去、主表面の平坦化等、必要な加工を行い、C面GaN基板を作製する。次のステップでエピタキシャル成長に利用する-C面(N極性面)はCMP(Chemical Mechanical Polishing)仕上げする。

[0029] 2. 2 二次基板(M面GaN基板)の作製

二次基板用のGaN結晶は、一次基板(C面GaN基板)をシードに用いて、アモノサーマル法により成長させる。成長工程に先立ち、一次基板の-C面(N極性面)には選択成長用のマスクパターンを形成する。

マスクパターンには、GaNのa軸に平行な、幅100 μm 程度のライン形の開口部を設ける。マスクは、アモノサーマル法によるGaN結晶の成長中に溶解または分解しない金属、例えば、Al、W、Mo、Ti、Pt、Ir、Ag、Au、Ta、Ru、Nb、Pd、やそれらの合金で形成する。

[0030] シード上に成長させるGaNの原料は好ましくは多結晶GaNであるが、限定されるものではなく、金属ガリウム(ゼロ価のガリウム)を含有してい

てもよい。多結晶GaNとしては、金属ガリウム、酸化ガリウム、水酸化ガリウム等をアンモニアと反応させる方法で製造したものや、金属ガリウムを高温高压下で窒素と反応させる方法で製造したものをを用いることができる。多結晶GaNに不純物として含まれる酸素の濃度は、通常、 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下、より好ましくは $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。

溶媒に用いるアンモニアが含有する水、酸素等の不純物の量は、好ましくは10 ppm以下、より好ましくは0.1 ppm以下である。

鉍化剤には、ハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化ガリウム、ハロゲン化水素のような、ハロゲン元素を含むものを好ましく用いることができる。鉍化剤の純度は、好ましくは99%以上、より好ましくは99.99%以上である。

[0031] アモノサーマル法によるGaN結晶の成長は、図3に概念図を示す結晶成長装置を用いて行うことができる。

図3に示す結晶成長装置3において、結晶成長は筒形のオートクレーブ301中に装填される筒形の成長容器320中で行われる。成長容器320は、バッフル305で相互に区画された結晶成長領域306および原料溶解領域309を内部に有する。結晶成長領域306には、白金ワイヤー304で吊された種結晶307が設置されている。原料溶解領域309には原料308が装填されている。

真空ポンプ311、アンモニアポンベ312および窒素ポンベ313が接続されたガスラインがバルブ310を介してオートクレーブ301と接続されている。成長容器320にアンモニアを充填する際には、マスフローメーター314を用いてアンモニアポンベ312から供給されるアンモニアの量を確認することができる。

[0032] 結晶成長の際には、種結晶、原料、鉍化剤および溶媒を封入した成長容器320をオートクレーブ301内に装填し、更にオートクレーブ301と成長容器320の間の空間にも溶媒を充填したうえで、オートクレーブ301

を密閉する。そして、オートクレーブ301ごとヒーター（図示せず）で加熱して、成長容器320内を超臨界状態または亜臨界状態とする。

結晶成長中における成長容器320内の圧力は、通常120MPa以上、好ましくは150MPa以上、より好ましくは180MPa以上であり、また、通常700MPa以下、好ましくは500MPa以下、より好ましくは350MPa以下であり、300MPa以下であってもよい。

結晶成長中における成長容器320内の温度は、通常500℃以上、好ましくは515℃以上、より好ましくは530℃以上であり、また、通常700℃以下、好ましくは650℃以下、より好ましくは630℃以下である。

原料溶解領域309は、結晶成長領域306よりも高温とする。原料溶解領域と結晶成長領域の温度差は、好ましくは5℃以上、より好ましくは10℃以上であり、また、好ましくは100℃以下、より好ましくは80℃以下である。

[0033] 一次基板の-C面上では、図4に模式的に示すように、マスクパターンの開口部から、m軸方向を厚さ方向とする板状のGaN結晶が成長する。

このGaN結晶から二次基板（M面GaN基板）を切り出す。次のステップでエピタキシャル成長に用いる主表面は、ラッピングと、それに続くCMPによって平坦化する。スライス加工およびラッピングにより導入されるダメージ層を、CMPによって完全に除去するために、同じ条件でスライス加工およびラッピングしたGaN結晶の断面SEM-CL観察を行って、除去すべきダメージ層のおよその厚さを予め調べておき、その厚さを考慮してCMP量を設定する。

[0034] 2. 3 非極性または半極性GaN基板の作製

二次基板（M面GaN基板）をシードに用いて、アモノサーマル法によりGaN結晶を成長させる。

アモノサーマル法を用いる場合に好ましく使用し得る原料、溶媒および触媒は、二次基板用のGaN結晶を成長させる場合と同様である。使用し得る結晶成長装置や、結晶成長時の好ましい条件も、二次基板用のGaN結晶

を成長させる場合と同様である。

二次基板上に成長したGaN結晶から、実施形態1に係る非極性または半極性GaN基板を切り出す。二次基板の主表面に平行にスライスすれば、M面GaN基板が得られる。他の方向にスライスすれば、M面以外の非極性面や様々な半極性面を主表面として有するGaN基板を得ることができる。

スライス後、少なくとも一方の主表面を、ラッピングと、それに続くCMPによって平坦化する。スライス加工およびラッピングにより導入されるダメージ層を、CMPによって完全に除去するために、同じ条件でスライス加工およびラッピングしたGaN結晶の断面SEM-CL観察を行って、除去すべきダメージ層のおよその厚さを予め調べておき、その厚さを考慮してCMP量を設定する。

[0035] 3. 非極性または半極性GaN基板の用途

実施形態1に係るGaN基板の、低い基底面転位密度を有する第1主表面上には、エピタキシャル成長によって、積層欠陥の少ない高品質な窒化物半導体結晶を形成することができる。

実施形態1に係る非極性または半極性GaN基板と、該基板の第1主表面の直上に成長する窒化物半導体層とは、下記式(1)で表される格子不整合度の条件を充たすことが好ましい。

$$2 | a_1 - a_2 | / [a_1 + a_2] \leq 1 \times 10^{-3} \quad \dots \text{式 (1)}$$

上記式(1)において、 a_1 および a_2 は、それぞれ、GaNと該窒化物半導体層の、第1主表面に平行な結晶軸の格子定数を表している。

該格子不整合度は、 5×10^{-4} 以下であることがより好ましく、 1×10^{-4} 以下であることがさらに好ましく 1×10^{-5} 以下であることが特に好ましい。

[0036] 実施形態1に係るGaN基板の第1主表面上に、窒化物半導体をエピタキシャル成長させて、各種の半導体デバイス構造を形成することができる。半導体デバイスの具体例としては、発光ダイオード、レーザダイオードなどの発光デバイス、整流器、バイポーラトランジスタ、電界効果トランジスタ、

HEMT (High Electron Mobility Transistor) などの電子デバイス、温度センサ、圧力センサ、放射線センサ、可視-紫外光検出器などの半導体センサ、SAW (Surface Acoustic Wave) デバイス、振動子、共振子、発振器、MEMS (Micro Electro Mechanical System) 部品、電圧アクチュエータなどがある。

実施形態1に係るGaN基板の第1主表面上に、バルクGaN結晶をエピタキシャル成長させることもできる。すなわち、実施形態1に係るGaN基板は、バルクGaN結晶を成長させるためのシードとして用いることができる。

[0037] [2] 第2側面

1. M面GaN基板

本発明の第2側面によれば、第1主表面およびその反対側の第2主表面を有し、該第1主表面がM面であり、キャリア濃度が $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、かつ、該第1主表面における積層欠陥密度が 100 cm^{-1} 以下である、M面GaN基板が提供される（実施形態2a）。

本発明の第2側面によれば、更に、第1主表面およびその反対側の第2主表面を有し、該第1主表面がM面であり、n型不純物濃度が $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、かつ、該第1主表面における積層欠陥密度が 100 cm^{-1} 以下であるM面GaN基板が提供される（実施形態2b）。

以下では、実施形態2aおよび2bを総称して実施形態2という場合がある。

上記実施形態2において、第1主表面における積層欠陥密度とは、第1主表面全体で平均した積層欠陥密度を意味している。但し、第1主表面の外縁部に、機械加工に起因する欠陥密度の高いダメージ領域が形成されている場合には、かかるダメージ領域を除外して、第1主表面の積層欠陥密度を算出するものとする（以下において第1主表面の積層欠陥密度に言及する場合も同様とする）。

[0038] GaN基板のキャリア濃度が $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であるとき、その表面

には低接触抵抗の電極を容易に形成することができる。GaN基板のキャリア濃度が $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、さらには $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であるとき、その表面に低接触抵抗の電極を形成することは一層容易となる。

実施形態2に係るM面GaN基板のキャリア濃度に特に上限はないが、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を超えると電極との接触抵抗の低減効果は飽和する傾向がある。例えば発光デバイス用途においては、 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を超えるキャリア濃度がGaN基板に要求されることは稀である。

[0039] 不純物としてGaNに添加し得る元素については公知技術を適宜参照することができ、限定されるものではないが、好ましくは酸素(O)およびケイ素(Si)が挙げられる。酸素とケイ素はいずれか一方のみを用いてもよいし、両方を用いることもできる。

不純物に酸素を用いて $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア濃度を得るには、酸素の濃度を $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上とすることが望ましい。

GaN基板中の不純物濃度はSIMS(二次イオン質量分析)により測定することができる。また、キャリア濃度はラマン分光により測定することができる。

[0040] 実施形態2に係るM面GaN基板は、第1主表面における積層欠陥密度が 100 cm^{-1} 以下という低い値であるために、MOCVD(有機金属化学気相堆積)法やMBE(分子ビームエピタキシー)法によって、該第1主表面上に高品質の窒化物半導体薄膜をエピタキシャル成長させることができる。

第1主表面における積層欠陥密度は、好ましくは 50 cm^{-1} 以下であり、より好ましくは 10 cm^{-1} 以下である。

M面GaN基板の積層欠陥密度は、試料を液体窒素で冷却して行う低温カソードルミネッセンス(LTCL)測定により評価することができる。室温でのカソードルミネッセンス測定によっては、積層欠陥密度を評価することはできない。

[0041] 2. M面GaN基板の製造方法

実施形態2に係るM面GaN基板は、前述の実施形態1に係るM面GaN

基板をシードに用いて、HVPE法で成長させたGaN結晶から製造することができる。

M面GaN基板をシードに用いてGaN結晶を成長させたとき、その成長方向は、該基板の主表面（M面）に垂直な方向となる。ここで、成長方向とは、基板の主表面上に成長するGaN結晶層の厚さ方向のことである。

成長中の結晶表面が鏡面となる条件を採用することにより、酸素で均一にドーパされたGaN結晶を得ることができる。かかる条件では、成長中の結晶の表面をM面が占めるからである。かかる条件で成長させたGaN結晶から切り出したM面GaN基板では、主表面に平行な面内における酸素濃度の変動が5倍未満となる。

一例では、複数枚のシード基板をサセプター上にタイルのように並べ、その複数枚のシード基板上にひとつの連続したGaN結晶層を成長させることもできる。

M面GaN基板の主表面上にGaN結晶をホモエピタキシャル成長させる場合、該主表面のオフ角を大きくする程、積層欠陥は発生し難くなる。従って、シード基板の主表面のオフ角は 2° 以上とすることが好ましく、 5° 以上とすることがより好ましい。

HVPE法によるGaN結晶の成長は、前述の図2に概念図を示す結晶成長装置を用いて行うことができる。

特に、以下に説明する（a）昇温ステップ、（b）初期成長ステップ、及び（c）主成長ステップをこの順に含む二段階成長法を行うことにより、積層欠陥密度の低減されたGaN結晶を得ることができる。

[0042] （a）昇温ステップ

昇温ステップでは、シード基板にGaClを供給することなく、基板温度を室温から T_1 まで上昇させる。 T_1 は好ましくは 830°C 以上、 870°C 以下である。昇温レートは、好ましくは $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上、 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下である。昇温レートは昇温ステップの全期間にわたって一定としてもよいし、途中で変更してもよい。

昇温ステップにおいて成長炉内に導入することのできる雰囲気ガスは、 H_2 、 NH_3 、 N_2 等であり、少なくとも NH_3 と N_2 の両方を導入することが好ましい。成長炉内に導入する NH_3 の体積流量は、成長炉内に導入する全てのガスの体積流量の総和の15%以上とすることが好ましい。

[0043] (b) 初期成長ステップ

初期成長ステップでは、シード基板にGaClおよび NH_3 を供給してGaN結晶を成長させながら、基板温度を T_1 から T_2 まで上昇させる。 T_2 は好ましくは $940^\circ C$ 以上、 $1050^\circ C$ 以下である。昇温レートは、好ましくは $1^\circ C/min$ 以上、 $24^\circ C/min$ 以下である。

初期成長ステップにおける成長炉内圧力を $1.0 \times 10^5 Pa$ とした場合、GaCl分圧は好ましくは $2.0 \times 10^2 Pa$ 以上、 $5.0 \times 10^2 Pa$ 以下であり、 NH_3 分圧は好ましくは $8.0 \times 10^3 Pa$ 以上、 $1.2 \times 10^4 Pa$ 以下である。

初期成長ステップでは、成長炉内に導入する全てのガスのうち体積流量にして70%以上、更には90%以上を、 N_2 が占めるようにすることが好ましい。その他のガスとして、初期成長ステップでは成長炉内に H_2 を導入することができる。

[0044] (c) 主成長ステップ

主成長ステップでは、基板温度を T_2 に保ちながらシード基板上にGaClおよび NH_3 を供給して、GaN結晶を厚膜に成長させる。主成長ステップにおける成長炉内圧力は、好ましくは $50 kPa$ 以上、 $120 kPa$ 以下である。

主成長ステップにおける成長炉内圧力を $1.0 \times 10^5 Pa$ とした場合、GaCl分圧は好ましくは $2.0 \times 10^2 Pa$ 以上、 $5.0 \times 10^2 Pa$ 以下であり、 NH_3 分圧は好ましくは $8.0 \times 10^3 Pa$ 以上、 $1.5 \times 10^4 Pa$ 以下である。

主成長ステップでは、成長炉内に導入する全てのガスのうち体積流量にして70%以上、更には90%以上を、 N_2 が占めるようにすることが好ましい

。その他のガスとして、主成長ステップでは成長炉内に H_2 を導入することができる。

[0045] 上記の二段階成長法で採用し得る基板温度プロファイルを図5～図7に例示する。

図5の例では昇温ステップから初期成長ステップにかけて昇温レートが一定である。図6の例では、昇温ステップと初期成長ステップの間に、基板温度を一定に保持する温度保持ステップを設けている。温度保持ステップの期間は適宜設定することができ、例えば、1分以上60分以下である。

図7の例では、初期成長ステップの前半と後半で昇温レートを変えている。この例では昇温レートの変更を不連続的に行っているが、徐々に変更することもできる。

[0046] 昇温成長ステップおよび主成長ステップでは、ドーピングガスを供給しながらGaN結晶を成長させることができる。

酸素ドーピング用のドーピングガスとしては、酸素ガス(O_2)または水(H_2O)を、ケイ素ドーピング用のドーピングガスとしてはシラン(SiH_4)、ジシラン(Si_2H_6)、クロロシラン(SiH_3Cl)、ジクロロシラン(SiH_2Cl_2)、トリクロロシラン($SiHCl_3$)、テトラクロロシラン($SiCl_4$)、テトラフロロシラン(SiF_4)などを、好ましく用いることができる。

[0047] ドーピングガスの供給を行う代わりに、成長炉、導入管、リザーバー等の、結晶成長装置を構成する石英製部材から発生する酸素含有ガスを利用して、GaN結晶を酸素ドーピングすることも可能である。結晶成長中の石英製部材の温度が高くなる程、酸素含有ガスの発生量が増加し、GaN結晶中の酸素濃度が高くなる。GaN結晶中の酸素濃度を低く抑える必要がある場合には、前述の特許文献4（特開2012-066983号公報）に記載された手法を参照することができる。一例を挙げると次の通りである。

[0048] 1) 成長炉の内部に高純度pBN（熱分解窒化ホウ素）製のライナー管を配置し、その内側にシード基板を配置することによって、石英製の成長炉から

発生する酸素含有ガスがシード基板に接触することを防止する。

2) 上記1)において、成長炉とライナー管の間にシールドガスとして高純度の窒素ガスを流すことにより、成長炉から発生する酸素含有ガスがシード基板に接触することを更に効果的に抑制できる。

3) シード基板を載置するサセプターに局所加熱機構を設け、その局所加熱機構とヒーターを併用してシード基板を加熱する。そうすれば、シード基板を所定温度に加熱するために必要なヒーター出力を下げられるので、シード基板とともにヒーターで加熱されていた成長炉、導入管、リザーバー等の石英部材の温度を下げることができ、ひいてはこれらの石英部材からの酸素含有ガスの発生量を抑えることができる。

4) 遮熱板等の手段を用いてヒーターの熱がリザーバーに伝わり難くすることで、リザーバーの温度を下げる事ができ、ひいては、リザーバーからの酸素含有ガスの発生量を抑えることができる。

[0049] 上記の二段階成長法で成長させたバルクGaN結晶の外形を適宜な形状に加工した後、スライス加工、表面エッチングによるダメージ層除去、主表面の平坦化等、必要な加工を行う。少なくとも一方の主表面は、ラッピングと、それに続くCMPによって平坦化する。スライス加工およびラッピングにより導入されるダメージ層を、CMPによって完全に取り除くために、同じ条件でスライス加工およびラッピングしたGaN結晶の断面SEM-CL観察を行って、除去すべきダメージ層のおよその厚さを予め調べておき、その厚さを考慮してCMP量を設定する。

以上の手順により、目的とするM面GaN基板を得ることができる。

[0050] 3. M面GaN基板の用途

3. 1 半導体発光デバイス

実施形態2に係るGaN基板は、発光ダイオード(LED)、レーザダイオード(LD)などの半導体発光デバイスの製造に好ましく用いることができる。

実施形態2に係るGaN基板を用いて製造し得る半導体発光デバイスの構

造例を図8に示す。図8は断面図であり、半導体発光デバイス40Aは、GaN基板41の主表面上にMOVPE法（有機金属化合物気相成長法）で成長された半導体積層体Lを有している。半導体積層体LはGaN基板41側から順にn型層42、発光層43、p型層44を含んでいる。n型層42は、例えば、GaNまたはAlGaNで形成され、Siでドーピングされる。発光層43は、例えば、 $In_{x_1}Ga_{1-x_1}N$ 井戸層と $In_{x_2}Ga_{1-x_2}N$ ($0 \leq x_2 < x_1$) 障壁層を交互に積層することにより形成される。p型層44は、例えば、GaNまたはAlGaNで形成され、Mgでドーピングされる。

p型層44の上面には正電極45が形成されている。積層体の部分的なエッチングにより露出したn型層の表面には、負電極46が形成されている。

[0051] GaN基板41の積層欠陥密度を低減させることにより、その上に成長する半導体積層体Lの品質が高くなり、半導体発光デバイス40Aの発光効率が良好となる。

また、GaN基板41のn型キャリア濃度を高めることにより、その電気抵抗が低くなり、n型層42とともに電流の経路として働くようになるために、半導体発光デバイス40Aの動作電圧が低減される。

図9に示す、負電極46をGaN基板41の裏面上に有する半導体発光デバイス40Bでは、GaN基板41のキャリア濃度を高めることによる動作電圧の低減効果がより顕著となる。なぜなら、GaN基板41の電気抵抗の低下によるデバイスの直列抵抗の低下に加えて、GaN基板41のキャリア濃度の増加によって負電極46とGaN基板41の間の接触抵抗が低くなるからである。

[0052] 3. 2 GaN層接合基板

実施形態2に係るGaN基板を用いて、GaN層接合基板を製造することができる。

GaN層接合基板とは、図10に模式的に示すように、GaNとは化学組成が異なる異組成基板にGaN層が接合している複合基板であり、発光デバイスその他の半導体デバイスの製造に使用することができる。

GaN層接合基板は、典型的には、GaN基板の主表面近傍にイオンを注入する第1ステップと、そのGaN基板の主表面側を異組成基板に接合する第2ステップと、イオン注入された領域を境としてGaN基板を分離することによって、異組成基板に接合したGaN層を形成する第3ステップを、この順に実行することによって製造することができる。

従って、実施形態2に係るGaN基板を用いて製造されるGaN層接合基板は、該実施形態2に係るGaN基板から分離されたGaN層が、異組成基板に接合された構造を有することになる。

[0053] GaN層接合基板に使用し得る異組成基板としては、サファイア基板、AlN基板、SiC基板、ZnSe基板、Si基板、ZnO基板、ZnS基板、石英基板、スピネル基板、カーボン基板、ダイヤモンド基板、Ga₂O₃基板、ZrB₂基板、Mo基板、W基板などが例示される。

GaN層接合基板の構造、製造方法および用途については、特開2006-210660号公報、特開2011-44665号公報等を参照することができる。

[0054] 3.3 その他の用途

実施形態2に係るM面GaN基板は、発光デバイスだけでなく、各種の半導体デバイスを製造するための基板として用いることができる。例えば、整流器、バイポーラトランジスタ、電界効果トランジスタ、HEMT (High Electron Mobility Transistor) などの電子デバイス、温度センサ、圧力センサ、放射線センサ、可視-紫外光検出器などの半導体センサ、SAW (Surface Acoustic Wave) デバイス、振動子、共振子、発振器、MEMS (Micro Electro Mechanical System) 部品、電圧アクチュエータなどである。

[0055] [3] 実験結果

1. 実験1

(1) 一次基板 (C面GaN基板) の準備

主表面にマスクパターンを形成したC面GaNテンプレート上にHVPE法で成長させたGaN結晶から切り出した、CMP仕上げされた-C面 (N

極性面)を有する、C面GaN基板を準備した。

[0056] (2) 二次基板 (M面GaN基板) の作製

準備した一次基板をシードに用いて、アモノサーマル法でGaN結晶を成長させた。具体的な手順は次の通りである。

(i) 原料として、 NH_3 とGaNを気相反応させて製造した多結晶GaNを準備した。また、鉱化剤としてフッ化アンモニウム (NH_4F) およびヨウ化水素 (HI) を準備した。

シードに用いる一次基板のC面上には、幅 $100\mu\text{m}$ のライン形開口部を有するマスクパターンをTiW合金で形成した。開口部の長手方向はGaNのa軸に平行とした。

[0057] (ii) Pt-Ir合金製の筒形の成長容器の下部 (原料溶解領域) に、多結晶GaNと NH_4F を装填した。 NH_4F の量は、後に成長容器に導入する NH_3 に対するフッ素原子のモル比が0.5%となるように設定した。次いで、成長容器の上部 (結晶成長領域) と下部を区画する白金製バッフルを成長容器内に設置した。バッフル設置後、シードに用いる一次基板を白金製ワイヤーで吊るした状態で結晶成長領域内に設置した。

[0058] (iii) チューブ付きのPt-Ir製キャップを成長容器の上部に溶接により取り付けるとともに、該チューブをガスラインに接続した。次いで、成長容器の下部を液体窒素で冷却したうえで、該チューブを通して成長容器内に HI を導入した。 HI の量は、次に成長容器に導入する NH_3 に対するヨウ素原子のモル比が2%となるように設定した。

HI の導入後、ガスラインを切り換えて、 NH_3 を成長容器内に導入した。 NH_3 の量は、 -33°C の液体 NH_3 の体積に換算して、成長容器の有効容積の約55%とした。

[0059] (iv) NH_3 導入後、チューブを溶接により封じ切って成長容器を密封し、その密封した成長容器を、バルブ付きのニッケル基合金製筒形オートクレーブに挿入した。そして、該バルブを通して成長容器とオートクレーブの間の空間にも NH_3 を充填したうえで、該バルブを閉じてオートクレーブを密閉した

。該空間に充填した NH_3 の量は、 -33°C の液体 NH_3 の体積に換算して、該空間の容積の約56%とした。

[0060] (v) 独立に制御可能な複数のヒーターを備える電気炉を用いてオートクレーブを外部から加熱した。成長容器内の平均温度（結晶成長領域と原料溶解領域の温度の平均値）が 600°C 、結晶成長領域と原料溶解領域の温度差が 20°C となるようにヒーターを制御して、30日間保持した。このときのオートクレーブ内の圧力は 215MPa であった。

[0061] (vi) 30日が経過した後、オートクレーブのバルブを開放して、成長容器とオートクレーブの間の空間に充填されていた NH_3 を放出させるとともに、それによって生じる成長容器内外の圧力差を利用して成長容器を割った。そして、成長容器内の NH_3 も排出されたことを確認のうえ、一次基板を取り出した。

成長容器から取り出した一次基板のc面上では、マスクパターンの開口部から、c軸方向の寸法が 7mm でm軸方向を厚さ方向とする板状のGaN結晶が成長していた。

このGaN結晶から、長辺がa軸に平行で短辺がc軸に平行な長方形の主表面を有する、 35mm （長さ） $\times 7\text{mm}$ （幅） $\times 330\mu\text{m}$ （厚さ）のM面基板（二次基板）を切り出した。両方の主表面にラッピングおよびCMP処理を行って、スライシングにより形成されたダメージ層を完全に除去した。

[0062] (3) 三次基板（M面GaN基板）の作製

上記手順にて作製した二次基板（M面GaN基板）をシードとして、アモノサーマル法によりGaN結晶を成長させた。

シードが異なること、 NH_3 に対するフッ素原子とヨウ素原子のモル比がそれぞれ0.5%および1.5%となるように鉍化剤の仕込み量を変えたことと、結晶成長時間を20日間としたことを除いて、二次基板用のGaN結晶を成長させたときと同様の手順で三次基板用のGaN結晶を成長させた。

[0063] 20日間の成長により得られたGaN結晶のサイズは、 40mm （a軸方

向) × 10 mm (c軸方向) × 6 mm (m軸方向) であった。

このGaN結晶から、長辺がa軸に平行で短辺がc軸に平行な長方形の主表面を有する、17 mm (長さ) × 8 mm (幅) × 330 μm (厚さ) のオフ角付きM面基板 (三次基板) を切り出した。オフ角は [0001] 方向に -2° とし、 $[-12-10]$ 方向は $\pm 0.1^\circ$ 以内となるようにした。両方の主表面にラッピングおよびCMP処理を行って、スライシングにより形成されたダメージ層を完全に除去した。

このM面GaN基板のSIMS分析を行ったところ、水素濃度が $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、酸素濃度が $8.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、フッ素濃度が $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、常温カソードルミネッセンス法 (3 kV、100 pA、1000倍視野) による分析では、基底面転位は検出されなかった。低温カソードルミネッセンス法 (10 kV、4 nA、200倍視野、試料温度 82 K) による分析では、この基板の積層欠陥密度は 0 cm^{-1} であった。

これらの測定において、1視野当りの観察領域は、1000倍視野では $90 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$ 、200倍視野では $600 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ であった。

[0064] (4) HVPE法によるGaN結晶成長

上記手順にて作製した三次基板 (M面GaN基板) をシード基板に用いて、HVPE法によりGaN結晶を成長させた。

GaN結晶の成長にあたっては、前述の二段階成長法を用いた。すなわち、成長炉内に設置されたサセプター上に、シード基板を一方の主表面が上向きとなるように載置した後、最初は N_2 および NH_3 のみをシード基板に供給しながら、基板温度を 850°C まで上昇させ (昇温ステップ)、この温度で15分間保持した。

次いで、金属ガリウムを保持した 800°C に加熱されたりザーバーに対し、 N_2 で希釈した HCl を供給することによって、シード基板への GaCl の供給を開始するとともに、 $21^\circ\text{C}/\text{分}$ のレートで基板温度を上昇させた (初期成長ステップ)。

基板温度が 950°C に達した後は、基板温度を一定に保持しつつ GaCl

とNH₃をシード基板に供給してGaN結晶を20時間成長させた（主成長ステップ）。

[0065] 昇温ステップの開始から主成長ステップの終了までの間、成長炉内の圧力は 1.0×10^5 Pa、GaCl分圧は 3.1×10^2 Pa、アンモニア分圧は 9.8×10^3 Paとなるように制御した。キャリアガスにはN₂およびH₂を用い、成長炉内に供給される全てのガスの体積流量の総和に占めるN₂の比率を48%とした。

成長したGaN結晶は三次基板の主表面を膜状に覆っており、その厚さは約0.8 mmであった。

[0066] アズグロンのGaN結晶膜を常温カソードルミネッセンス法（3 kV、100 pA、1000倍視野）で分析した結果、基底面転位密度は 9.4×10^5 cm⁻²であった。

また、アズグロンのGaN結晶膜を低温カソードルミネッセンス法（加速電圧5 kV、電流500 pA、200倍視野、試料温度82 K）で分析した結果、積層欠陥は検知されなかった。

また、アズグロンのGaN結晶膜の、SIMS分析により測定した酸素濃度は 4.0×10^{18} cm⁻³であり、ラマン分光法により測定した主表面近傍のキャリア濃度は 2.5×10^{18} cm⁻³であった。

この酸素濃度値は、シードに用いた三次基板の酸素濃度（ 8.7×10^{18} cm⁻³）よりも低く、その差は 4.7×10^{18} cm⁻³であった。

GaN結晶膜に含まれる酸素は、原料中に混入していたH₂O等の酸素化合物、あるいは、気相成長装置を構成する石英製部材に由来するものと考えられた。

[0067] 2. 実験2

(1) 一次基板（C面GaN基板）の作製

C面サファイア基板の上に単結晶GaN層を成長させてなるC面GaNテンプレートを用意し、そのGaN層の表面上に、厚さ80 nmの窒化ケイ素膜でマスクパターンを形成した。窒化ケイ素膜の形成にはプラズマCVD法を

用い、パターニングにはフォトリソグラフィおよびドライエッチングの技法を用いた。

マスクパターンは、ライン幅（マスク幅）が $50\mu\text{m}$ でスペース幅が $800\mu\text{m}$ の、 $850\mu\text{m}$ ピッチのストライプパターン（ライン&スペースパターン）とし、ストライプの方向は単結晶GaN層のm軸に平行とした。

[0068] 上記マスクパターンを形成したC面GaNテンプレート上に、HVPE法でアンドープGaN結晶を成長させた。成長開始から15分間は基板温度を 970°C とし、その後は基板温度を 1020°C に上げて成長を続けた。成長中の成長炉内の圧力は $1.0\times 10^5\text{Pa}$ 、GaCl分圧は $7.4\times 10^2\text{Pa}$ 、アンモニア分圧は $1.1\times 10^4\text{Pa}$ に制御した。成長時間は55時間とした。

こうして成長させたGaN結晶から、厚さ $330\mu\text{m}$ のC面基板（一次基板）を切り出した。-C面にはラッピングおよびCMP処理を行って、スライシングにより形成されたダメージ層を完全に除去した。

[0069] (2) 二次基板（M面基板）の作製

上記手順にて作製したC面GaN基板の-C面に、GaNのa軸に平行な幅 $100\mu\text{m}$ のライン形開口部を有するマスクパターンをTiW合金で形成したものをシードに用いて、アモノサーマル法でGaN結晶を成長させた。

アモノサーマル法によるGaN結晶の成長、および、そのGaN結晶からの三次基板（M面基板）の作製は、アンモニアに対するフッ素原子とヨウ素原子のモル比がそれぞれ0.5%および0.75%となるように鉍化剤の仕込み量を変えたことと、結晶成長時間を43日間に変更したことを除いて、上記実験1の(2)に記載の方法と同様にして行った。

成長させたGaN結晶から、長辺がa軸に平行で短辺がc軸に平行な長方形の主表面を有する、 27mm （長さ） \times 10mm （幅） \times $470\mu\text{m}$ （厚さ）のM面基板（二次基板）を切り出した。両方の主表面にラッピングおよびCMP処理を行って、スライシングにより形成されたダメージ層を完全に除去した。

[0070] (3) 三次基板 (M面 GaN 基板) の作製

上記手順にて作成したM面 GaN 基板をシードに用いて、アモノサーマル法で GaN 結晶を成長させた。異なる種結晶を用いたことと、アンモニアに対するフッ素原子とヨウ素原子のモル比がそれぞれ 0.5% および 1.5% となるように鉍化剤の仕込み量を変えたことと、結晶成長時間を 16 日間としたことを除いて、二次基板用の GaN 結晶を成長させたときと同様の手順で三次基板用の GaN 結晶を成長させた。

[0071] 得られた GaN 結晶のサイズは、32 mm (a 軸方向) × 12 mm (c 軸方向) × 6 mm (m 軸方向) であった。

この GaN 結晶から、長辺が a 軸に平行で短辺が c 軸に平行な長方形の主表面を有する、27 mm (長さ) × 7 mm (幅) × 330 μm (厚さ) のオフ角付き M 面基板 (三次基板) を切り出した。オフ角は [0001] 方向に -2° とし、 $[-12-10]$ 方向は $\pm 0.1^\circ$ 以内となるようにした。両方の主表面にラッピングおよび CMP 処理を行って、スライシングにより形成されたダメージ層を完全に除去した。

この M 面 GaN 基板の SIMS 分析を行ったところ、酸素濃度が $2.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、常温カソードルミネッセンス法 (3 kV、100 pA、1000 倍視野) による分析では、基底面転位は検出されなかった。低温カソードルミネッセンス法 (10 kV、4 nA、200 倍視野、試料温度 82 K) による分析では、この基板の積層欠陥密度は 0 cm^{-1} であった。

[0072] (4) HVPE 法による GaN 結晶成長

上記手順にて作製した三次基板 (M 面 GaN 基板) をシード基板に用いて、HVPE 法により GaN 結晶を成長させた。

この例では、2 枚のシード基板を、図 11 に断面図を示すように、一方の C 面と他方の $-C$ 面とが突き当たるようにサセプター上に並べて載置した。サセプターを上方から見たときの各シード基板の a 軸同士がなす角度は 0.5° 以内となるようにした。

GaN結晶の成長には前述の二段階成長法を用いた。すなわち、成長炉内にシード基板を載置した後、最初は N_2 および NH_3 のみをシード基板に供給しながら、基板温度を $850^\circ C$ まで上昇させ（昇温ステップ）、この温度で15分間保持した。

次いで、金属ガリウムを保持した $800^\circ C$ に加熱されたリザーバーに対し、 N_2 で希釈したHClを供給することによって、シード基板へのGaClの供給を開始するとともに、 $21^\circ C/分$ のレートで基板温度を上昇させた（初期成長ステップ）。

基板温度が $950^\circ C$ に達した後は、基板温度を一定に保持しつつGaClと NH_3 をシード基板に供給してGaN結晶を72時間成長させた（主成長ステップ）。

昇温ステップの開始から主成長ステップの終了までの間、成長炉内の圧力は $1.0 \times 10^5 Pa$ 、GaCl分圧は $3.8 \times 10^2 Pa$ 、アンモニア分圧は $1.2 \times 10^4 Pa$ となるように制御した。キャリアガスには N_2 および H_2 を用い、成長炉内に供給される全てのガスの体積流量の総和に占める N_2 の比率を48%とした。

[0073] 成長したGaN結晶は一方のシード基板上から他方のシード基板上にかけて連続した膜状を呈しており、その厚さは約 $5.1 mm$ であった。

このGaN結晶から、長辺がa軸に平行で短辺がc軸に平行な長方形の主表面を有する、 $25.5 mm$ （長さ） $\times 12.5 mm$ （幅） $\times 354 \mu m$ （厚さ）のオフ角付きM面基板を切り出した。オフ角は $[0001]$ 方向に -5° とし、 $[-12-10]$ 方向は $\pm 0.1^\circ$ 以内となるようにした。両方の主表面にラッピングおよびCMP処理を行って、スライシングにより形成されたダメージ層を完全に除去した。

[0074] 得られたM面GaN基板の1枚について、その主表面（成長厚さ約 $2 mm$ の部分に相当）における基底面転位密度および積層欠陥密度を測定した。結果は、常温カソードルミネッセンス法（加速電圧 $7 kV$ 、電流 $2 nA$ 、 1000 倍視野）で測定した基底面転位密度が $3.1 \times 10^5 cm^{-2}$ であり、低温

カソードルミネッセンス法（加速電圧 7 kV、電流 2 nA、200 倍視野、試料温度 82 K）で測定した積層欠陥密度が 1.8 cm^{-1} であった。

この M 面 GaN 基板のラマン分光法で測定した主表面近傍のキャリア濃度は $5.8 \times 10^{18} \sim 1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。

キャリアの由来は、気相成長時に GaN 結晶中に取り込まれた酸素と考えられた。

[0075] 3. 実験 3

(1) M 面 GaN 基板の作製 サファイア基板上有機金属化学堆積 (MOCVD) 法により単結晶 GaN 層を成長させてなる、C 面 GaN テンプレートを準備した。

その C 面 GaN テンプレートの GaN 層上に、厚さ 80 nm の窒化ケイ素膜からなり、ドットパターンと三角格子パターンとを重ね合せたパターンを呈する、選択成長用のマスクパターンを形成した。

上記重ね合せパターンに含まれるドットパターンは、一辺 800 μm の正方形を単位格子とする正方格子の各格子位置に、正六角形のドットを配置したパターンとした。正方格子は、単位格子である正方形の 2 辺が GaN 層の a 軸に平行、他の 2 辺が GaN 層の m 軸に平行となるように配向させた。各ドットは、正六角形の各辺が GaN 層の m 軸と平行になるように配置した。各ドットのサイズは、正六角形の平行な 2 辺の間の距離が 100 μm 、すなわち、正六角形の一辺の長さが 57.7 μm となるように定めた。

上記重ね合せパターンに含まれる三角格子パターンは、ライン幅 W を 2 μm 、隣接する格子点同士を結んで得られる正三角形の高さを 20 μm とした。従って、格子ピッチ（隣接する 2 つの格子点間の距離）P は 23.1 μm となった。三角格子パターンは、三角格子を構成するラインの各々が、GaN 層の a 軸に平行となるように配向させた。

[0076] 次いで、選択成長マスクを形成した上記 C 面 GaN テンプレート上に、HVPE 法によって GaN 結晶を成長させた。成長温度は、最初の 15 分間は 965 $^{\circ}\text{C}$ とし、その後、1005 $^{\circ}\text{C}$ まで上げた。成長圧力は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$

a、GaCl分圧は 1.0×10^3 Pa、NH₃分圧は 1.0×10^4 Paとした。成長時間は51時間とした。

ファセット成長モードが発生することにより、成長するGaN結晶は酸素でドーピングされた。酸素は、原料中に混入していたH₂O等の酸素化合物、あるいは、気相成長装置を構成する石英製部材に由来するものと考えられた。

アズグロンGaN結晶の厚さは9.9 mmで、その表面は凹凸を有しており、ファセット成長が維持されたことを示していた。

X線回折分析により調べたアズグロン結晶の(0001)面の曲率半径は、a軸方向が59 m、m軸方向が13 mであった。

[0077] 得られたGaN結晶から、長辺がa軸に平行で短辺がc軸に平行な長方形の主表面を有する、30 mm (長さ) × 5 mm (幅) × 330 μm (厚さ) のオフ角付きM面基板を切り出した。オフ角は[0001]方向に -5° とし、 $[-12-10]$ 方向は $\pm 0.1^\circ$ 以内となるようにした。両方の主表面にラッピングおよびCMP処理を行って、スライシングにより形成されたダメージ層を完全に除去した。

このM面GaN基板の主表面における基底面転位密度を、常温カソードルミネッセンス法(3 kV、100 pA、1000倍視野)で評価したところ、 $8.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。

[0078] (2) HVPE法によるGaN結晶成長

上記(1)で作製したM面GaN基板をシード基板に用いて、HVPE法によりGaN結晶を成長させた。

GaN結晶の成長にあたっては、前述の二段階成長法を用いた。すなわち、成長炉内に設置されたサセプター上に、シード基板を一方の主表面が上向きとなるように載置した後、最初はN₂およびNH₃のみをシード基板に供給しながら、基板温度を850°Cまで上昇させ(昇温ステップ)、この温度で15分間保持した。

次いで、金属ガリウムを保持した800°Cに加熱されたりザーバーに対し、N₂で希釈したHClを供給することによって、シード基板へのGaClの

供給を開始するとともに、 $21^{\circ}\text{C}/\text{分}$ のレートで基板温度を上昇させた（初期成長ステップ）。

基板温度が 950°C に達した後は、基板温度を一定に保持しつつGaClと NH_3 をシード基板に供給してGaN結晶を50時間成長させた（主成長ステップ）。

昇温ステップの開始から主成長ステップの終了までの間、成長炉内の圧力は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、GaCl分圧は $4.1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、アンモニア分圧は $1.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ となるように制御した。キャリアガスには N_2 および H_2 を用い、成長炉内に供給される全てのガスの体積流量の総和に占める N_2 の比率を48%とした。

[0079] 得られたGaN結晶層の厚さは約4.0mmであった。

このGaN結晶から、長辺がa軸に平行で短辺がc軸に平行な長方形の主表面を有するオフ角付きM面基板を複数枚切り出した。オフ角は $[0001]$ 方向に -5° とし、 $[-12-10]$ 方向は $\pm 0.1^{\circ}$ 以内となるようにした。

作製した複数のM面GaN基板の1枚について、主表面（成長厚さ約2mmの部分に相当）における積層欠陥密度を低温カソードルミネッセンス法（加速電圧7kV、電流2nA、300倍視野、試料温度82K）で評価したところ、 27 cm^{-1} であった。

[0080] 4. 実験4

(1) 一次基板（C面GaN基板）の作製

成長炉内のGaCl分圧を $1.4 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、 NH_3 分圧を $1.1 \times 10^4 \text{ Pa}$ としたこと以外は、前記実験3. (1)と同様にして、選択成長用のマスクパターンを設けたC面GaNテンプレート上にHVPE法でGaN結晶を成長させた。

アズグロンGaN結晶の厚さは10.1mmで、その表面は凹凸を有しており、ファセット成長が維持されたことを示していた。

X線回折分析により調べたアズグロン結晶の (0001) 面の曲率半径は

、a軸方向が22m、m軸方向が191mであった。

このGaN結晶から、直径70mmのC面基板を切り出した。+C面にはラッピングおよびCMP処理を行って、スライシングにより形成されたダメージ層を完全に除去した。

[0081] (2) 二次基板 (M面GaN基板) の作製

上記(1)で作製したC面GaN基板の+C面上に、HVPE法によりGaN結晶を成長させた。成長温度を最初の1時間40分は1065℃とし、その後、1005℃まで下げた。成長圧力は 1.0×10^5 Pa、GaCl分圧は 6.3×10^2 Pa、NH₃分圧は 7.4×10^3 Paとした。成長時間はトータルで20時間とした。

アズグロンGaN結晶の厚さは3.0mmで、その表面は鏡面(C面)であった。

このGaN結晶から、長辺がa軸に平行で短辺がc軸に平行な長方形の主表面を有する、30mm(長さ)×2.5mm(幅)×330μm(厚さ)のオフ角付きM面基板を切り出した。オフ角は[0001]方向に-5°とし、[-12-10]方向は±0.1°以内となるようにした。両方の主表面にラッピングおよびCMP処理を行って、スライシングにより形成されたダメージ層を完全に除去した。

このM面GaN基板の主表面における基底面転位密度を、常温カソードルミネッセンス法(3kV、100pA、1000倍視野)で評価したところ、 1.0×10^4 cm⁻²以下であった。

[0082] (3) HVPE法によるGaN結晶成長

上記(2)で作製した二次基板をシード基板に用いて、HVPE法でGaN結晶を成長させた。

GaN結晶の成長にあたっては、前述の二段階成長法を用いた。すなわち、成長炉内に設置されたサセプター上に、シード基板を一方の主表面が上向きとなるように載置した後、最初はN₂およびNH₃のみをシード基板に供給しながら、基板温度を850℃まで上昇させ(昇温ステップ)、この温度で

15分間保持した。

次いで、金属ガリウムを保持した800℃に加熱されたりザーバーに対し、N₂で希釈したHClを供給することによって、シード基板へのGaClの供給を開始するとともに、21℃/分のレートで基板温度を上昇させた（初期成長ステップ）。

基板温度が950℃に達した後は、基板温度を一定に保持しつつGaClとNH₃をシード基板に供給してGaN結晶を15時間成長させた（主成長ステップ）。

昇温ステップの開始から主成長ステップの終了までの間、成長炉内の圧力は 1.0×10^5 Pa、GaCl分圧は 4.1×10^2 Pa、アンモニア分圧は 1.3×10^4 Paとなるように制御した。キャリアガスにはN₂およびH₂を用い、成長炉内に供給される全てのガスの体積流量の総和に占めるN₂の比率を48%とした。

[0083] 得られたGaN結晶層の膜厚は約1.5mmであった。

アズグロンGaN結晶の積層欠陥密度を、低温カソードルミネッセンス法（7kV、2nA、300倍視野、試料温度82K）で評価したところ 0 cm^{-1} であった。

[0084] 5. 実験5

（1）M面GaN基板の作製 サファイア基板上にMOCVD法によりノンドーピングGaN層をエピタキシャル成長させてなる、C面GaNテンプレートを準備した。次いで、そのGaN層の表面上に窒化ケイ素膜で選択成長用のマスクパターンを形成した。

マスクパターンは、ライン幅（マスク幅）が50μmでスペース幅が800μmの、850μmピッチのストライプパターン（ライン&スペースパターン）とし、ストライプの方向はGaN層のm軸に平行とした。

マスクパターンを設けた上記C面GaNテンプレート上に、更にMOCVD法でアンドーピングGaN層を横方向エピタキシャル成長させて、シード基板を得た。このシード基板上に、HVPE法でGaN結晶を成長させた。成長

温度は1010°C、成長圧力は 1.0×10^5 Pa、GaCl分圧は 6.6×10^2 Pa、NH₃分圧は 7.6×10^3 Paとした。成長時間は64時間とした。

[0085] アズグロンGaN結晶の厚さは8.3mmであった。このGaN結晶から、長辺がa軸に平行で短辺がc軸に平行な長方形の主表面を有する、50mm（長さ）×5mm（幅）×330μm（厚さ）のオフ角付きM面基板を切り出した。オフ角は[0001]方向に-5°とし、[-12-10]方向は±0.1°以内となるようにした。両面にラッピングおよびCMP処理を行って、スライシングにより形成されたダメージ層を完全に除去した。

このM面GaN基板の主表面における基底面転位密度を、常温カソードルミネッセンス法（3kV、100pA、1000倍視野）で評価したところ、 5×10^6 cm⁻²であった。

[0086] (2) HVPE法によるGaN結晶成長

上記(1)で作製したM面GaN基板をシード基板に用いて、HVPE法によりGaN結晶を成長させた。

GaN結晶の成長にあたっては、前述の二段階成長法を用いた。すなわち、成長炉内のサセプター上にシード基板を載置した後、最初はN₂およびNH₃のみをシード基板に供給しながら、基板温度を850°Cまで上昇させ、この温度で15分間保持した。次いで、金属ガリウムを保持した800°Cに加熱されたリザーバーに対し、N₂で希釈したHClを供給することによって、シード基板へのGaClの供給を開始するとともに、21°C/分のレートで基板温度を上昇させた。基板温度が950°Cに達した後は、基板温度を一定に保持しつつGaClとNH₃をシード基板に供給してGaN結晶を30時間成長させた。

昇温ステップの開始から主成長ステップの終了までの間、成長炉内の圧力は 1.0×10^5 Paとし、GaCl分圧は 3.5×10^2 Pa、NH₃分圧は 1.1×10^4 Paとした。

[0087] 得られたGaN結晶層の膜厚は約0.8mmであった。

アズグロンGaN結晶の基底面転位密度を、常温カソードルミネッセンス法（3kV、100pA、1000倍視野）にて評価したところ、 $1.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であった。

また、アズグロンGaN結晶の積層欠陥密度を低温カソードルミネッセンス法（5kV、500pA、200倍視野、試料温度82K）にて評価したところ、 $1.5 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ であった。

[0088] 6. 実験6

(1) M面GaN基板の作製

上記実験5の(1)と同様の方法でC面GaNテンプレート上に成長させたGaN結晶から、長辺がa軸に平行で短辺がc軸に平行な長方形の主表面を有する、20mm（長さ）×10mm（幅）×330 μm （厚さ）のM面ジャスト基板（オフ角を設けないM面基板）を切り出した。両方の主表面にラッピングおよびCMP処理を行って、スライシングにより形成されたダメージ層を完全に除去した。

このM面GaN基板の主表面における基底面転位密度を、常温カソードルミネッセンス法（3kV、100pA、1000倍視野）で評価したところ、 $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であった。

[0089] (2) アモノサーマル法によるGaN結晶成長

上記(1)で作製したM面GaN基板をシードに用いて、アモノサーマル法でGaN結晶を成長させた。

アモノサーマル法の条件は、アンモニアに対するフッ素原子とヨウ素原子のモル比がそれぞれ0.2%および1.51%となるように鋳化剤の仕込み量を変えたことと、育成日数を9.1日とした他は、上記実験1の(2)で用いた条件と同様とした。

アズグロンGaN結晶のサイズは、11mm（c軸方向）×20mm（a軸方向）×1.8mm（m軸方向）であった。

このGaN結晶から、複数枚のM面基板を切り出した。切り出した基板の両方の主表面にラッピングおよびCMP処理を行って、スライシングにより

形成されたダメージ層を完全に除去した。

このM面Ga_{0.9}N_{0.1}基板の主表面における積層欠陥密度を、低温カソードルミネッセンス法（5 kV、500 pA、200倍視野、試料温度82 K）にて測定したところ、 $1.5 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ であった。

[0090] 実験1～6の結果をまとめたものを表1に示す。

[0091] [表1]

表 1

		実験 1	実験 2	実験 3	実験 4	実験 5	実験 6
シード基板	酸素濃度 (cm^{-3})	8.7×10^{18}	2.3×10^{18}	-	-	-	-
	基底面転位密度 (cm^{-2})	検出されず	検出されず	8×10^5	$\leq 1 \times 10^4$	5×10^8	5×10^5
シード基板上 に成長した Ga _{0.9} N _{0.1} 結晶	酸素濃度 (cm^{-3})	4.0×10^{18}	-	-	-	-	-
	キャリア濃度 (cm^{-3})	2.5×10^{18}	5.8×10^{18} 1.3×10^{19}	-	-	-	-
	積層欠陥密度 (cm^{-1})	検出されず	1.8	27	0	150	150

符号の説明

[0092]	1	基板
	1 1	主表面
	1 2	端面
	2	結晶成長装置
	2 0 0	成長炉
	2 0 1 ~ 2 0 5	導入管
	2 0 6	リザーバー
	2 0 7	ヒーター
	2 0 8	サセプター
	2 0 9	排気管
	3	結晶成長装置
	3 0 1	オートクレーブ
	3 0 4	白金ワイヤー
	3 0 5	バッフル
	3 0 6	結晶成長領域

307	種結晶
308	原料
309	原料溶解領域
310	バルブ
311	真空ポンプ
312	アンモニアポンペ
313	窒素ポンベ
314	マスフローメーター
320	成長容器
40A	半導体発光デバイス
40B	半導体発光デバイス
41	GaN基板
42	n型層
43	発光層
44	p型層
45	正電極
46	負電極

請求の範囲

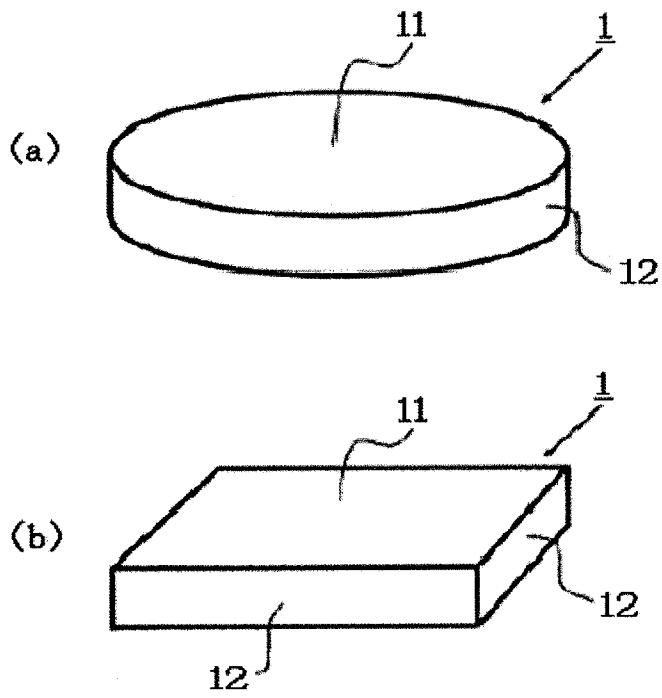
- [請求項1] 第1主表面およびその反対側の第2主表面を有し、該第1主表面は非極性面または半極性面であり、該第1主表面内の任意の $250\mu\text{m}$ 四方の領域において、当該領域で平均した基底面転位密度が $1 \times 10^6\text{cm}^{-2}$ 以下である、窒化ガリウム基板。
- [請求項2] 前記第1主表面における基底面転位密度が $1 \times 10^4\text{cm}^{-2}$ 以下である、請求項1に記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項3] 前記第1主表面における基底面転位密度が 10cm^{-2} 以下である、請求項2に記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項4] 前記第1主表面内の任意の $250\mu\text{m}$ 四方の領域において、当該領域で平均した基底面転位密度が $1 \times 10^4\text{cm}^{-2}$ 以下である、請求項2または3に記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項5] 前記第1主表面の面積が 1.0cm^2 以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項6] 前記第1主表面における積層欠陥密度が 10cm^{-1} 以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項7] 前記第1主表面がM面である、請求項1～6のいずれか1項に記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項8] 前記第1主表面が、スライス加工により形成されたダメージ層を除去することにより露出せしめられた窒化ガリウム結晶の表面である、請求項1～7のいずれか1項に記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の窒化ガリウム基板の、前記第1主表面上に、窒化物半導体結晶を成長させる結晶成長工程を有する、窒化物半導体結晶の製造方法。
- [請求項10] 前記結晶成長工程では、気相成長法により窒化物半導体結晶を成長させる、請求項9に記載の製造方法。
- [請求項11] 前記気相成長法がHVPE法である、請求項10に記載の製造方法。

- [請求項12] 前記結晶成長工程ではバルク窒化物半導体結晶を成長させる、請求項11に記載の製造方法。
- [請求項13] 前記気相成長法がMOCVD法である、請求項10に記載の製造方法。
- [請求項14] 前記結晶成長工程では窒化物半導体結晶薄膜を成長させる、請求項13に記載の製造方法。
- [請求項15] 前記結晶成長工程において、前記第1主表面の直上に成長させる窒化物半導体結晶がGaN結晶である、請求項9～14のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項16] 第1主表面およびその反対側の第2主表面を有し、該第1主表面がM面であり、キャリア濃度が $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、かつ、該第1主表面における積層欠陥密度が 100 cm^{-1} 以下である、窒化ガリウム基板。
- [請求項17] キャリア濃度が $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上である、請求項16に記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項18] キャリア濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上である、請求項17に記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項19] 酸素濃度が $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上である、請求項16～18のいずれか1項に記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項20] 第1主表面およびその反対側の第2主表面を有し、該第1主表面がM面であり、酸素濃度が $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、かつ、該第1主表面における積層欠陥密度が 100 cm^{-1} 以下である、窒化ガリウム基板。
- [請求項21] 前記第1主表面に平行な面内における酸素濃度の変動が5倍未満である、請求項19または20に記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項22] 前記積層欠陥密度が 50 cm^{-1} 以下である、請求項16～21のいずれか1項に記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項23] 前記積層欠陥密度が 10 cm^{-1} 以下である、請求項22に記載の

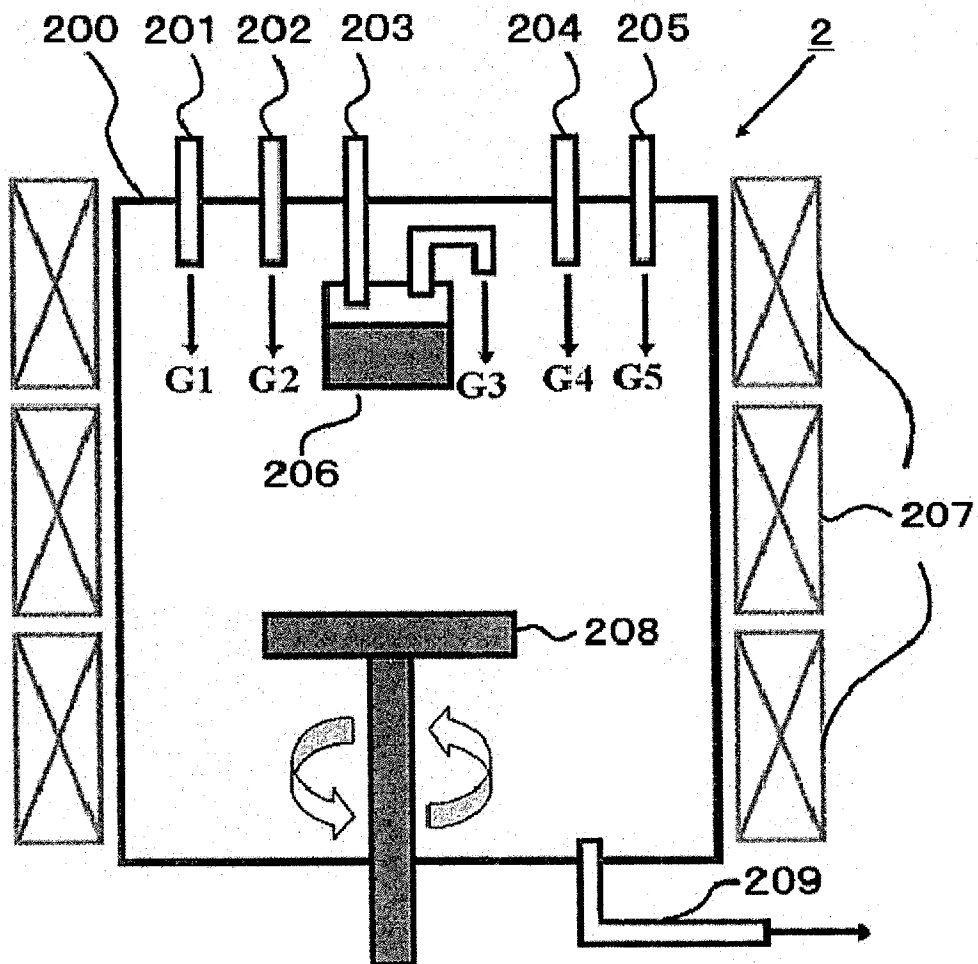
窒化ガリウム基板。

- [請求項24] 前記第1主表面内の任意の $250\mu\text{m}$ 四方の領域において、当該領域で平均した基底面転位密度が $1 \times 10^6\text{cm}^{-2}$ 以下である、請求項16～23のいずれか1項に記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項25] 前記第1主表面の面積が 1.0cm^2 以上である、請求項16～24のいずれか1項に記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項26] 当該基板を構成する窒化ガリウム結晶の成長方向と、当該結晶の $\langle 10-10 \rangle$ 方向と、がなす角度が $0 \sim 10^\circ$ である、請求項16～25のいずれか1項に記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項27] 請求項16～26のいずれか1項に記載の窒化ガリウム基板上に、窒化物半導体をエピタキシャル成長させる工程を有する、半導体デバイスの製造方法。
- [請求項28] 半導体発光デバイスの製造方法である、請求項27に記載の製造方法。

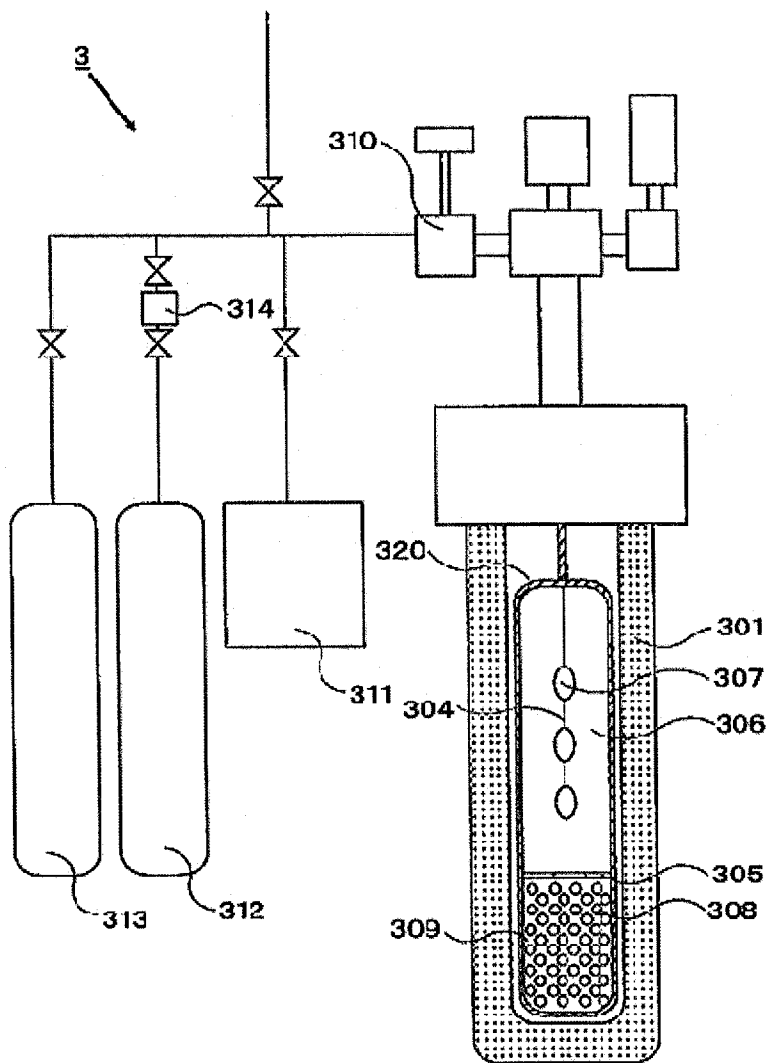
[図1]



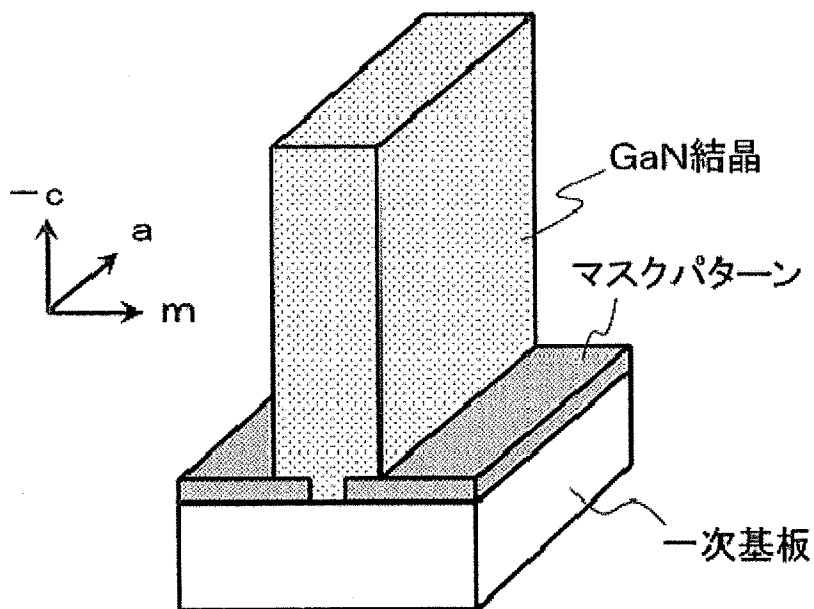
[図2]



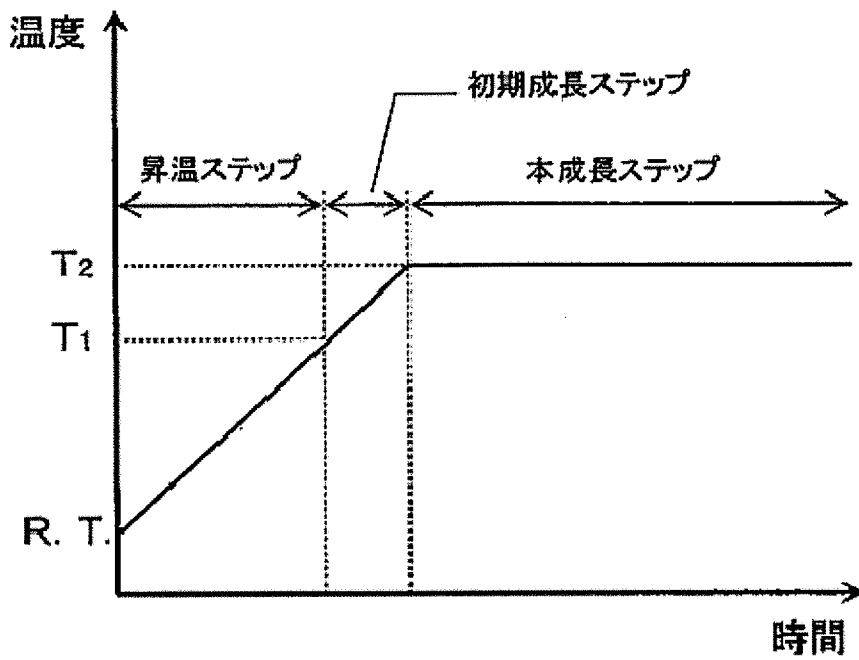
[図3]



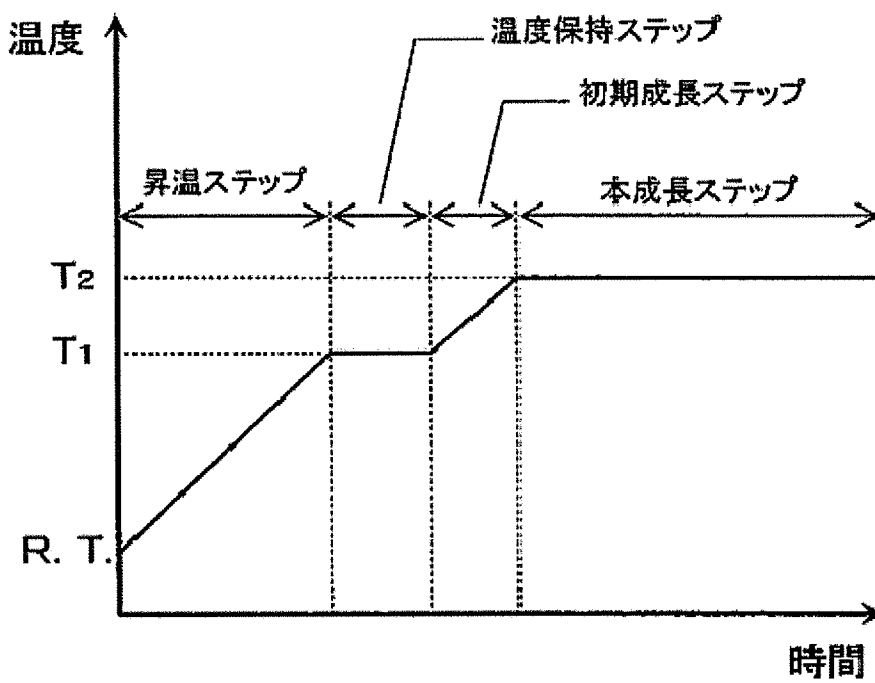
[図4]



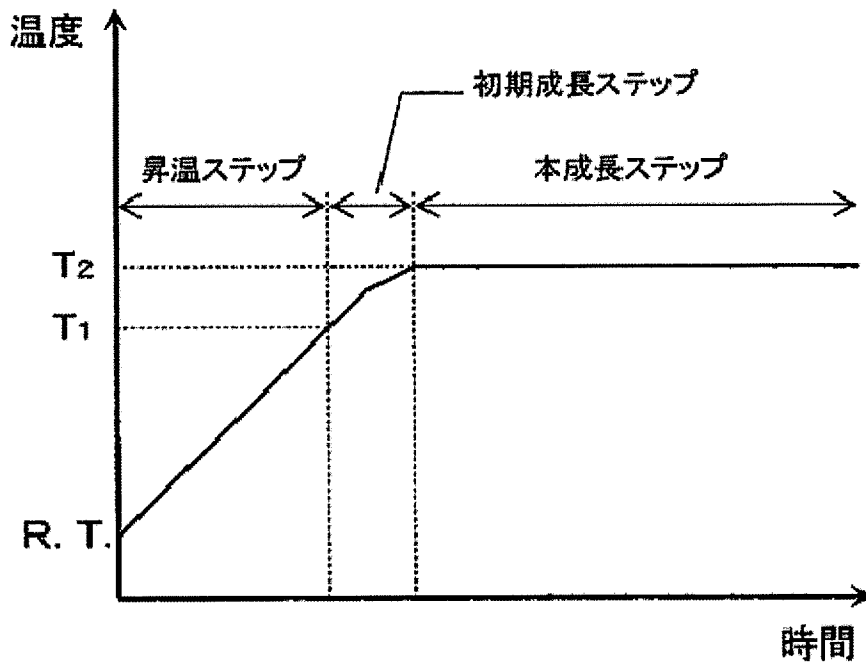
[図5]



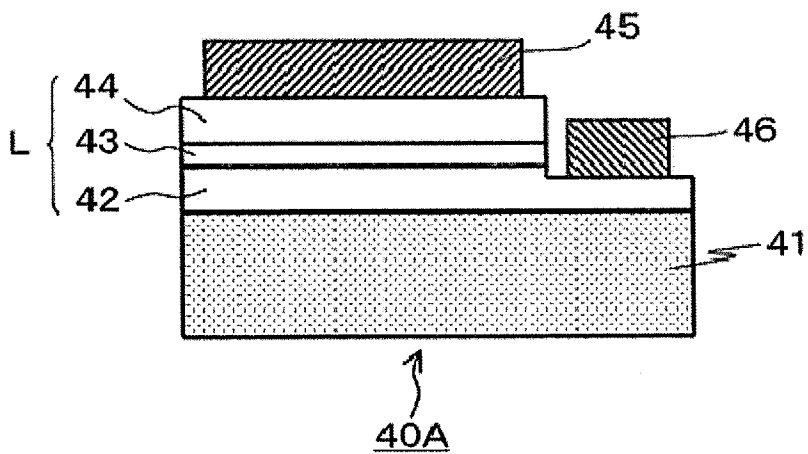
[図6]



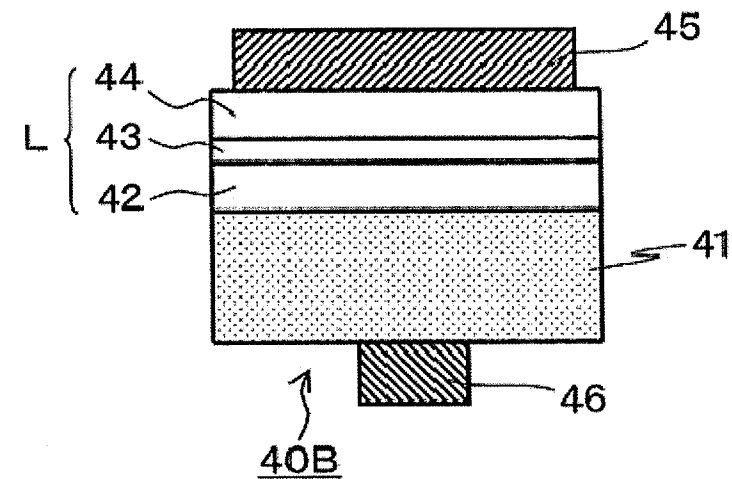
[図7]



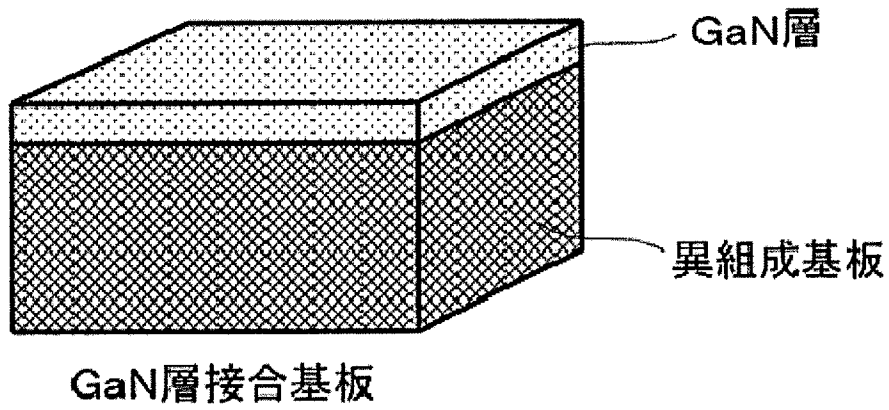
[図8]



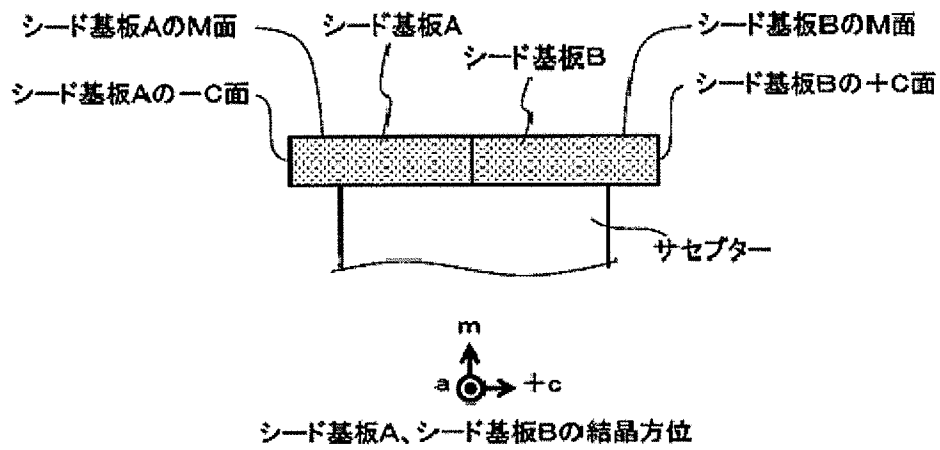
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/083110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C30B29/38(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)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)
C30B29/38, H01L21/205

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)
CA (STN), JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-66983 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.),	1, 5-16,
Y	05 April 2012 (05.04.2012), claims 1, 6; paragraphs [0001] to [0002], [0024], [0051] to [0062] & US 2012/0074403 A1 & EP 2623648 A1 & WO 2012/042961 A & CN 103124811 A	19-21, 24-28 2-4
X	Melvin MCLAURIN, et al., P-type conduction in stacking-fault-free m-plane GaN., Physica Status Solidi RRL: Rapid Research Letters, 2007, vol.1, No.3, p.110-112	1, 5-10, 15-18, 22-28
Y		2-4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 11 March, 2014 (11.03.14)	Date of mailing of the international search report 18 March, 2014 (18.03.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083110

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-29897 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 29 January 2002 (29.01.2002), paragraphs [0073] to [0093], [0249] to [0255]; fig. 10, 12 & US 2002/0028564 A1 & EP 1172464 A1 & CA 2352132 A & TW 543207 B & KR 10-2002-0005974 A	2-4
Y	JP 2008-501606 A (The Regents of the University of California), 24 January 2008 (24.01.2008), paragraphs [0043] to [0070], [0080] to [0081] & US 2005/0214992 A1 & WO 2005/122267 A2 & KR 10-2007-0051831 A	2-4
A	Kenji FUJITO, et al., High-quality nonpolar m-plane GaN substrates grown by HVPE, phys. stat. sol. (a), vol.205, no.5, 2008, p.1056-1059	1-28
A	WO 2012/074031 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 June 2012 (07.06.2012), paragraphs [0059], [0073], [0078] to [0081] & JP 2012-136414 A	1-28
P,X	JP 2013-209260 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 October 2013 (10.10.2013), paragraphs [0018], [0053] to [0064] & WO 2013/147203 A1	16-18, 24-28
P,X	JP 2013-227208 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 November 2013 (07.11.2013), paragraphs [0014] to [0017], [0054], [0058] (Family: none)	1, 5, 7-15

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, H01L21/205(2006.01)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. C30B29/38, H01L21/205										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			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
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) CA(STN), 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								
X	JP 2012-66983 A (住友電気工業株式会社) 2012.04.05, 請求項1, 6, 【0001】-【0002】, 【0024】, 【0051】-【0062】 & US 2012/0074403 A1 & EP 2623648 A1 & WO 2012/042961 A & CN 103124811 A	1, 5-16, 19-21, 24-28								
Y		2-4								
X	Melvin MCLAURIN, et al., P-type conduction in stacking-fault-free m-plane GaN., Physica Status Solidi RRL: Rapid Research Letters, 2007, vol.1, No.3, p.110-112	1, 5-10, 15-18, 22-28								
Y		2-4								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 11.03.2014	国際調査報告の発送日 18.03.2014									
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) 安齋 美佐子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9439								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-29897 A (住友電気工業株式会社) 2002.01.29, 【0073】 － 【0093】, 【0249】－ 【0255】, 図10, 12 & US 2002/0028564 A1 & EP 1172464 A1 & CA 2352132 A & TW 543207 B & KR 10-2002-0005974 A	2-4
Y	JP 2008-501606 A (ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシテイ オブ カリフォルニア) 2008.01.24, 【0043】－ 【0070】, 【0080】－ 【0081】 & US 2005/0214992 A1 & WO 2005/122267 A2 & KR 10-2007-0051831 A	2-4
A	Kenji FUJITO, et al., High-quality nonpolar m-plane GaN substrates grown by HVPE, phys. stat. sol. (a), vol.205, no.5, 2008, p.1056-1059	1-28
A	WO 2012/074031 A1 (三菱化学株式会社) 2012.06.07, [0059], [0073], [0078]－ [0081] & JP 2012-136414 A	1-28
P, X	JP 2013-209260 A (三菱化学株式会社) 2013.10.10, 【0018】, 【0053】－ 【0064】 & WO 2013/147203 A1	16-18, 24-28
P, X	JP 2013-227208 A (三菱化学株式会社) 2013.11.07, 【0014】 － 【0017】, 【0054】, 【0058】 (ファミリーなし)	1, 5, 7-15