(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
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/140074 A1

(51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01) *H01L 21/205* (2006.01)
C30B 25/20 (2006.01) *H01L 21/208* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054743

(22) 国際出願日: 2016 年 2 月 18 日(18.02.2016)

(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 2015-041830 2015 年 3 月 3 日(03.03.2015) JP

(71) 出願人: 国立大学法人大阪大学(OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号 Osaka (JP). 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目２７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 森 勇介(MORI, Yusuke); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 吉村 政志(YOSHIMURA, Masashi); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 今出 完(IMADE, Mamoru); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 柴田 真佐知(SHIBATA, Masatomo); 〒3191418 茨城県日立市砂沢町８８０番地 株式会社サイオクス内 Ibaraki (JP). 吉田 丈洋(YOSHIDA, Takehiro); 〒3191418 茨城県日立市砂沢町８８０番地 株式会社サイオクス内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 平田 忠雄(HIRATA, Tadao); 〒1690074 東京都新宿区北新宿二丁目２１番１号 新宿フロントタワー２９階 平田国際特許事務所 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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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).

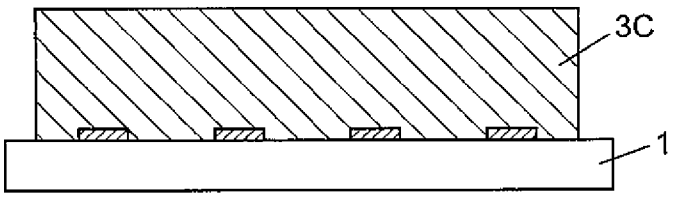
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: METHOD FOR MANUFACTURING GROUP-III NITRIDE SEMICONDUCTOR CRYSTAL SUBSTRATE

(54) 発明の名称 : ＩＩＩ族窒化物半導体結晶基板の製造方法

[図1E]



(57) **Abstract**: Provided is a method for manufacturing a group-III nitride semiconductor crystal substrate, comprising performing homoepitaxial growth of a group-III nitride single crystal by a vapor-phase growth method on the principal surface of a group-III nitride single crystal grown as a see crystal substrate by a liquid-phase growth method, the method for manufacturing a group-III nitride semiconductor crystal substrate wherein the principal surface of the seed crystal substrate is a +C surface, and the concentration of oxygen atoms in the crystal in the vicinity of the principal surface of the seed crystal substrate is 1×10^{17} cm^{-3} or less throughout the entire in-plane area thereof.

(57) 要約: 液相成長法で成長させた III 族窒化物単結晶を種結晶基板として、その主面上に気相成長法で III 族窒化物単結晶をホモエピタキシャル成長させる III 族窒化物半導体結晶基板の製造方法において、前記種結晶基板の主面が＋Ｃ面であり、前記種結晶基板は、面内全域に亘って、その主面近傍における結晶中の酸素原子濃度が１×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$以下である、III 族窒化物半導体結晶基板の製造方法が提供される。

WO 2016/140074 A1

明　細　書

発明の名称 ： ＩＩＩ族窒化物半導体結晶基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、III族窒化物半導体結晶基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ＧａＮに代表されるIII族窒化物半導体結晶は、発光ダイオードやレーザーなどの光デバイス、或いは、ダイオードやトランジスタなどの高周波デバイスに広く応用されており、今後パワーデバイスへの展開も期待されている。

[0003] これらのデバイスの多くは、ＧａＮ基板上に有機金属気相成長（ＭＯＶＰＥ）法等を用いてエピタキシャル成長を行うことにより得られるため、ＧａＮ基板の特性がデバイス特性にまで多大な影響を及ぼすことになる。このため、これまで良質なＧａＮ基板を得るための検討が盛んに行われてきた。

[0004] 良質なＧａＮ基板を製造する手法の一つとして、Ｎａフラックス法等の液相成長法で作製したＧａＮの下地基板上に、更にハイドライド気相成長（ＨＶＰＥ）法で厚膜のＧａＮ結晶を成長させる方法が提案されている（例えば、特許文献１～２参照）。

[0005] この方法は、結晶欠陥の発生が少なく、結晶の反りに起因する結晶方位分布のばらつきが少ないという特長を有する反面、結晶成長速度の遅い液相成長法と、欠陥は入りやすいが結晶成長速度の速いＨＶＰＥ法とを組み合わせることで、両者の欠点を補うものであり、特許文献１～２等に具体的な手法が開示されている。

[0006] また、大サイズで、かつ欠陥が少なく高品質なIII－Ｖ族化合物結晶を効率良く製造可能とする方法として、基板上に複数のIII－Ｖ族化合物種結晶が形成された種結晶形成基板（いわゆる、ポイントシード基板）を提供する種結晶形成基板提供工程と、前記複数のIII－Ｖ族化合物種結晶の表面を金属融液に接触させる接触工程と、III族元素とＶ族元素とを前記金属融液中で反応させることによって、前記III－Ｖ族化合物種結晶を核としてIII－Ｖ族化合物結

晶を生成させ成長させる結晶成長工程とを含み、前記結晶成長工程において、前記III－Ｖ族化合物結晶の成長により、前記複数のIII－Ｖ族化合物種結晶から成長した複数の前記III－Ｖ族化合物結晶を結合させる、III－Ｖ族化合物結晶の製造方法であって、前記複数のIII－Ｖ族化合物種結晶が、前記基板上に形成されたIII－Ｖ族化合物層の一部を物理的な加工により除去して形成されたIII－Ｖ族化合物種結晶である、III－Ｖ族化合物結晶の製造方法が提案されている（特許文献３参照）。これと同様の関連技術が非特許文献１～２にも開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第４６２２４４７号公報

特許文献2：特許第４６１３９３３号公報

特許文献3：特開２０１４－０５５０９１号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：M.Imanishi et al., “Coalescence growth of ＧａＮ crystals on point seed crystals using the Na flux method”, Physica status solidi (c), Volume 10, Issue 3, March 2013, pages 400-404

非特許文献2：Mamoru Imade et al., “Growth of bulk ＧａＮ crystals by the Na-flux point seed technique”, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 2014, 05FA06

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 従来技術では、Ｎａフラックス法等の液相成長法で成長したIII族窒化物（例えば、ＧａＮ）種結晶基板上に、ＨＶＰＥ法でIII族窒化物（例えば、ＧａＮ）結晶を厚く成長させると、成長した結晶中に新たに転位が発生してしまうことがあった。また、III族窒化物（例えば、ＧａＮ）結晶を厚く成長させることで、基板が成長面を凹面側にして大きく反ったり、ひどい場合は結晶中

にクラックが発生することもあった。

[0010] これらの現象は、結晶の成長ロット毎に発生の頻度や程度がばらついており、また、基板の面内で部分的に発生することもあり、結晶の製造歩留りを大きく下げる要因になっていたが、これまでその発生メカニズムが解明されておらず、従って対策も確立されていなかった。

[0011] 本発明の目的は、Ｎａフラックス法などの液相成長法で成長したIII族窒化物種結晶基板上に、ＨＶＰＥ法などの気相成長法でIII族窒化物（例えば、ＧａＮ）結晶を厚く成長させた場合においても、成長した結晶中に新たに転位が発生することや、基板の反りや結晶中のクラックが発生することを抑制できるIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の一態様に従い、下記［１］～［１４］に記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法が提供される。

[0013] ［１］液相成長法で成長させたIII族窒化物単結晶を種結晶基板として、その主面上に気相成長法でIII族窒化物単結晶をホモエピタキシャル成長させるIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法において、前記種結晶基板の主面が＋ｃ面であり、前記種結晶基板は、面内全域に亘って、その主面近傍における結晶中の酸素原子濃度が１×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$以下である、III族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[0014] ［２］前記種結晶基板上に気相成長法で成長される前記III族窒化物単結晶は、結晶中の酸素原子濃度が１×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$以下である、［１］に記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[0015] ［３］前記種結晶基板の少なくとも主面の結晶領域は、その結晶成長時に２次元成長モードの平坦な成長界面形状を保った状態で成長された結晶領域により構成されている、［１］又は［２］に記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[0016] ［４］前記種結晶基板は、その結晶成長時に３次元成長モードの凹凸な成長界面形状を徐々に２次元成長モードの平坦な成長界面形状に移行させて成長

された結晶からなる、［１］又は［２］に記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[0017] ［５］前記種結晶基板は、少なくとも主面に鏡面研磨加工が施されている、［１］～［４］のいずれか１つに記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[0018] ［６］前記種結晶基板の表面における平均転位密度が、１×１０^{7}ｃｍ$^{-2}$以下である、［１］～［５］のいずれか１つに記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[0019] ［７］前記種結晶基板のｃ面は、結晶内部で主面に向かって凹面型の反りを有している、［１］～［６］のいずれか１つに記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[0020] ［８］前記種結晶基板の直径が５０ｍｍ以上であり、かつそのｃ面が、結晶内部で主面に向かって曲率半径５ｍ以上の凹面型の反りを有している、［７］に記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[0021] ［９］前記液相成長法が、フラックス法である、［１］～［８］のいずれか１つに記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[0022] ［１０］前記気相成長法がＨＶＰＥ法であり、ＨＶＰＥ法により前記種結晶基板上に前記種結晶基板の厚さよりも厚く前記III族窒化物単結晶をホモエピタキシャル成長させる、［１］～［９］のいずれか１つに記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[0023] ［１１］前記種結晶基板は、基板上に複数のIII族窒化物種結晶が形成された種結晶形成基板（ポイントシード基板）を出発基板として作製されている、［１］～［１０］のいずれか１つに記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[0024] ［１２］前記種結晶基板は、少なくとも主面には極性反転領域が存在していない、［１］～［１１］のいずれか１つに記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[0025] ［１３］前記気相成長法で成長したIII族窒化物単結晶から、少なくとも１枚

以上のIII族窒化物単結晶自立基板を作製する、［１］～［１２］のいずれか１つに記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[0026] ［１４］前記III族窒化物が、ＧａＮを含む、［１］～［１３］のいずれか１つに記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[0027] 本発明者らは、Ｎａフラックス法などの液相成長法で作製したIII族窒化物（例えば、ＧａＮ、以下「ＧａＮ」を例に説明する）基板上にＨＶＰＥ法などの気相成長法でＧａＮ結晶を厚膜エピタキシャル成長させた際に、転位欠陥や反りの発生するメカニズムを鋭意調査研究した結果、液相成長法で成長したＧａＮ結晶と気相成長法で成長したＧａＮ結晶の間で微妙な格子不整合を生じる場合があること、それが、液相成長法でＧａＮ結晶を成長させる際の成長モードに依存した不純物元素、とりわけ酸素の取り込み量の差に起因していることを突き止めた。

[0028] Ｎａフラックス法は、比較的高純度なＧａＮ結晶を成長することのできる結晶成長法であるが、例外的に酸素はＧａＮ結晶中に取り込まれやすい。ＧａＮ結晶への酸素の取り込み量は、結晶成長炉内の雰囲気や部材の純度及び結晶成長条件に依存するが、多い時は１９乗ｃｍ$^{-3}$台の酸素がＧａＮ結晶中に取り込まれることがある。

[0029] 酸素がＧａＮ結晶中に多量に取り込まれると、ＧａＮ結晶の格子はｃ軸と垂直な方向に伸ばされ、その上にＨＶＰＥ法で成長されるＧａＮ結晶との格子不整は０．０１％以上になる。この格子不整がＨＶＰＥ法で成長したＧａＮ結晶中に歪を発生させ、転位を生じたり、基板を成長方向に向かって凹面に反らせ、甚だしい場合はクラックを生じさせる原因になっていたことが判明した。

[0030] Ｎａフラックス法による成長においてどのような時にＧａＮ結晶中に酸素が取り込まれやすいかというと、結晶成長界面が平坦になっていない時、即ちｃ軸方向の成長であれば、成長界面に非ｃ面が出現した状態で成長されたＧａＮ結晶には酸素が取り込まれやすい。非ｃ面で成長した結晶は、ｃ面で成長した結晶に比べて、実に１００倍も高濃度の酸素が取り込まれていること

が判明した。

[0031] ＮａフラックスでＧａＮ結晶を成長させるメリットは、転位密度の低いＧａＮ結晶を成長させやすいことにある。従って、ＮａフラックスによるＧａＮ結晶成長に供する下地基板にも低転位基板が求められるが、そのような基板は一般には入手が困難なため、通常はＥＬＯ（Epitaxial Lateral Overgrowth）法や前述の特許文献３や非特許文献１～２に記載された方法（いわゆる、ポイントシード法）などの、核発生領域を限定した下地基板が用いられる。

[0032] 核発生領域を限定した下地基板上にＧａＮ結晶を成長させる場合、始めに各核発生領域上にＧａＮの結晶核が発生し、次いでそれぞれの結晶核が大きく成長して複数のアイランドが形成される。この状態を３次元島状成長モードと呼ぶ。その後、更にＧａＮのアイランドが大きく成長すると、隣接するアイランド同士が結合してＧａＮの連続膜となる。この時、結晶成長条件によっては、成長界面はアイランドの凹凸形状を保ったまま、非ｃ面が出現した状態の３次元成長モードで成長を継続する場合もあり、また成長界面が徐々に平坦化し、ｃ面で成長が進行する２次元成長モードへと移行する場合もある。

[0033] フラックス法の種結晶基板に、核発生領域を限定した下地基板がよく用いられるのは、３次元成長モードでは、下地基板から引き継がれた転位や下地基板と初期成長核の界面で発生した転位が、結晶中をgrown-inで伝播する過程で、その進行方向を曲げられて、上面へ到達しにくくなることが知られているからであり、この効果により非常に転位密度の低いＧａＮ結晶を成長させることができるからである。従って、結晶成長の初期には、故意に３次元成長モードが出現するようにしているのである。

[0034] ところが、３次元成長モードで成長したＧａＮには、上述のように結晶中の酸素濃度が高くなる傾向がある。しかし、従来は、その結晶中の酸素が次にＨＶＰＥ法で成長するＧａＮ結晶にどのような影響を及ぼしているか判っていなかったため、結晶中の酸素の分布形態に着目した結晶成長の制御が行われていなかった。即ち、フラックス法で作製したＧａＮ基板には、３次元成

長モードのまま成長された結晶や、部分的に２次元成長モードに移行した界面で成長された結晶や、２次元成長モードで成長された結晶が混在している状況であった。また、２次元成長モードで成長された結晶であっても、その領域が十分に厚く成長されていなかったため、その後の研磨加工で２次元成長モードで成長された結晶領域が除去されてしまい、３次元成長モードで成長された結晶領域が基板表面に現れている場合も多々あった。

[0035] 尚、フラックス法で作製されたＧａＮ基板上にＧａＮ結晶を成長させた例は、これまでも報告されていたが、多くはＭＯＣＶＤ法による薄膜成長である。成長する結晶が数十μｍまでの薄膜の場合、成長結晶の格子が弾性変形で歪んだまま成長するため、転位の発生や反り、クラックの発生といった不具合が出現しない場合が多い。しかし、ＧａＮ基板の取得を目的として、数百μｍを超える厚膜を成長すると、結晶内で歪みを蓄積しきれなくなって、上記の不具合が発生する。

[0036] しかし、数百μｍを超える厚膜結晶であっても、結晶欠陥を多数含む場合、即ち高密度の転位や欠陥集中領域を伴う結晶を成長させる場合は、それらの欠陥が歪みの開放端となるため、上記の不具合は発生しない。従って、上記の現象は高品質なＧａＮの厚膜結晶が成長できるようになって初めて判明した知見なのである。

[0037] 本発明は、上記の知見に基づいて考案されたものである。

発明の効果

[0038] 本発明の一実施形態によれば、Ｎａフラックス法などの液相成長法で成長したIII族窒化物種結晶基板上に、ＨＶＰＥ法などの気相成長法でIII族窒化物（例えば、ＧａＮ）結晶を厚く成長させた場合においても、成長した結晶中に新たに転位が発生することや、基板の反りや結晶中のクラックが発生することを抑制できるIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1A]図１Ａは、本発明の実施の形態に係る、Ｎａフラックス法でＧａＮ単

結晶を結晶成長させて種結晶基板を製造する工程を模式的に示す断面図である。

[図1B]図１Ｂは、本発明の実施の形態に係る、種結晶基板を製造する他の工程を模式的に示す断面図である。

[図1C]図１Ｃは、本発明の実施の形態に係る、種結晶基板を製造する他の工程を模式的に示す断面図である。

[図1D]図１Ｄは、本発明の実施の形態に係る、種結晶基板を製造する他の工程を模式的に示す断面図である。

[図1E]図１Ｅは、本発明の実施の形態に係る、種結晶基板を製造する他の工程を模式的に示す断面図である。

[図1F]図１Ｆは、本発明の実施の形態に係る、種結晶基板を製造する他の工程を模式的に示す断面図である。

[図1G]図１Ｇは、本発明の実施の形態に係る、種結晶基板を製造する他の工程を模式的に示す断面図である。

[図2A]図２Ａは、本発明の実施の形態に係る、Ｎａフラックス法で成長させたアズグロウンＧａＮ結晶中の高酸素濃度領域分布を模式的に示す断面図である。

[図2B]図２Ｂは、本発明の実施の形態に係る、Ｎａフラックス法で成長させたＧａＮ結晶基板中の高酸素濃度領域分布の一例を模式的に示す断面図である。

[図3]図３は、本発明の実施の形態に係る、Ｎａフラックス法で成長させたＧａＮ結晶基板中の高酸素濃度領域分布の他の例を模式的に示す断面図である。

[図4A]図４Ａは、本発明の実施の形態に係る、Ｎａフラックス法で成長させた種結晶基板上にＨＶＰＥ法で厚膜のＧａＮ単結晶をホモエピタキシャル成長させ、成長結晶からＧａＮ基板を複数枚取得する工程を模式的に示す断面図である。

[図4B]図４Ｂは、本発明の実施の形態に係る、成長結晶からＧａＮ基板を複

数枚取得する他の工程を模式的に示す断面図である。

[図4C]図４Ｃは、本発明の実施の形態に係る、成長結晶からＧａＮ基板を複数枚取得する他の工程を模式的に示す断面図である。

[図5]図５は、本発明の実施の形態に係る製造方法に用いるＮａフラックス法結晶成長装置を模式的に示す説明図である。

[図6]図６は、本発明の実施の形態に係る製造方法に用いるＨＶＰＥ法結晶成長装置を模式的に示す断面図である。

[図7A]図７Ａは、本発明の１実施例に係る、成長界面を平坦なｃ面として成長させたＧａＮ結晶を示す概観写真である。

[図7B]図７Ｂは、本発明の１実施例に係る、成長させたＧａＮ結晶の表面を示す顕微鏡写真である。

[図8A]図８Ａは、従来例に係る、成長界面を凹凸のある面で成長させたＧａＮ結晶を示す概観写真である。

[図8B]図８Ｂは、従来例に係る、成長させたＧａＮ結晶の表面を示す顕微鏡写真である。

[図9A]図９Ａは、従来技術に係る、Ｎａフラックス法でＧａＮ単結晶を結晶成長させて種結晶基板を製造する工程を模式的に示す断面図である。

[図9B]図９Ｂは、従来技術に係る、種結晶基板を製造する他の工程を模式的に示す断面図である。

[図9C]図９Ｃは、従来技術に係る、種結晶基板を製造する他の工程を模式的に示す断面図である。

[図9D]図９Ｄは、従来技術に係る、種結晶基板を製造する他の工程を模式的に示す断面図である。

[図9E]図９Ｅは、従来技術に係る、種結晶基板を製造する他の工程を模式的に示す断面図である。

[図10A]図１０Ａは、従来技術に係る、Ｎａフラックス法で成長させたアズグロウンＧａＮ結晶中の高酸素濃度領域分布の一例を模式的に示す断面図である。

[図10B]図１０Ｂは、従来技術に係るＮａフラックス法で成長させたアズグロウンＧａＮ結晶中の高酸素濃度領域分布の他の例を模式的に示す断面図である。

[図10C]図１０Ｃは、従来技術に係るＮａフラックス法で成長したＧａＮ結晶基板中の高酸素濃度領域分布を模式的に示す断面図である。

[図11]図１１は、従来技術に係る、Ｎａフラックス法で成長させたＧａＮ結晶基板上にＨＶＰＥ法で厚膜のＧａＮ結晶をホモエピタキシャル成長させたときの欠陥発生状況を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0040] 本発明の実施の形態に係るIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法は、液相成長法で成長させたIII族窒化物単結晶を種結晶基板として、その主面上に気相成長法でIII族窒化物単結晶をホモエピタキシャル成長させるIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法において、前記種結晶基板の主面が＋ｃ面であり、前記種結晶基板は、面内全域に亘って、その主面近傍における結晶中の酸素原子濃度が$1\times10^{17}cm^{-3}$以下であることを特徴とする。$1\times10^{17}cm^{-3}$以下という酸素原子濃度は、ＧａＮを厚く（例えば、５００μｍ以上）成長させたときに酸素原子による格子歪みの影響が無視できるようになる濃度である。

なお、本実施の形態において、「主面」とは、結晶に存在する表面のうち最も広い面を意味し、種結晶基板の「主面」は通常結晶成長が行われるべき面となる。また、本実施の形態において、「ｃ面」とは、六方晶構造（ウルツ鉱型結晶構造）における｛０００１｝面であり、ｃ軸に直交する面である。かかる面は極性面であり、III族窒化物半導体結晶では「＋ｃ面」はIII族金属面（窒化ガリウムの場合はガリウム面）である。また、本実施の形態において、「面内全域に亘って」とは、基板表面の任意の複数箇所、例えば、基板表面の中心及びそこから５～１０ｍｍ離れた同心円上の２～３点及び１５～２０ｍｍ離れた同心円上の２～３点（具体的には、例えば、後述する実施例のように、基板表面の中心及びそこから左右に１０ｍｍ及び２０ｍｍ離れ

た点の計５点）について酸素原子濃度を測定することで「面内全域に亘って」の測定であるとみなすことができる。更に、本実施の形態において、「主面近傍」とは、主面から深さ方向に２０μｍの範囲内の領域を意味する。

[0041] また、本発明の実施の形態においては、前記種結晶基板の主面近傍における結晶中の酸素原子濃度とともに、前記種結晶基板上に気相成長法で成長される前記III族窒化物単結晶の結晶中の酸素原子濃度も１×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$以下であることが望ましい。ＧａＮ結晶中の酸素濃度が１×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$以下であれば、種基板側の格子歪みは無視できる程度に小さくできるが、成長結晶側の酸素濃度が高ければ意味が無い。両者の濃度を合わせれば歪みを相殺することは可能であるが、精度良く制御するためには両者が共に１×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$以下であることが望ましい。

[0042] また、フラックス法などの液相成長法（以下、フラックス法を例に説明する）で成長した前記ＧａＮ種結晶基板の少なくとも主面の結晶領域は、その結晶成長時に２次元成長モードの平坦な成長界面形状を保った状態で成長された結晶領域により構成されていることが望ましい。更には、フラックス法で成長した前記ＧａＮ種結晶基板は、その結晶成長時に３次元成長モードの凹凸な成長界面形状を徐々に２次元成長モードの平坦な成長界面形状に移行させて成長された結晶からなることが望ましい。主面の結晶領域が、２次元成長モードの平坦な界面形状を保った状態で成長された結晶領域により構成されていることは、ＧａＮ結晶中に取り込まれる酸素濃度を低減するのに有効である。ＧａＮ結晶中の酸素濃度を低減する他の方法として、フラックス法の炉内に混入する酸素や水分を極めて低濃度に管理することが考えられるが、原料の純度や炉への出し入れのプロセスを考えると、あまり現実的ではない。結晶成長の初期に３次元成長を行うのは、前述の通り転位欠陥の低減効果が期待できるからである。

[0043] 前記種結晶基板は、少なくとも主面に鏡面研磨加工が施されていても良い。特にフラックス法で成長させたアズグロウンのＧａＮ結晶の表面モフォロジに段差や湾曲などが現れている場合は、平坦に鏡面研磨加工が施されている

ことが望ましい。この場合、研磨表面には残留加工歪が無いようにすることが重要である。

[0044] また、フラックス法で成長させた前記ＧａＮ種結晶基板の表面における平均転位密度は、１×１０^{7}ｃｍ$^{-2}$以下であることが望ましい。更に、前記ＧａＮ種結晶基板は、少なくとも主面には極性反転領域が存在していないことが望ましい。本発明は、前述の通り低欠陥なＧａＮ結晶の製造に好適な方法であり、その効果を発現させるためには、ＨＶＰＥ法などの気相成長法で成長する結晶中の転位密度は１×１０^{7}ｃｍ$^{-2}$以下であることが望ましく、そのためにはフラックス法で成長した種結晶基板の表面における平均転位密度も１×１０^{7}ｃｍ$^{-2}$以下であることが望ましい。なお、本発明の実施の形態において、「平均転位密度」とは、基板表面の任意の複数箇所、例えば、基板表面の中心及びそこから５～１０ｍｍ離れた同心円上の２～３点及び１５～２０ｍｍ離れた同心円上の２～３点（具体的には、例えば、後述する実施例のように、基板表面の中心及びそこから左右に１０ｍｍ及び２０ｍｍ離れた点の計５点）について測定した転位密度の平均を意味する。極性反転領域とは、主面のＧａ極性面の一部に極性の反転したＮ極性面の微小領域が現れたものを言う。種結晶に極性反転領域が存在すると、その上にエピタキシャル成長を行ったときに、極性反転領域上にピットなどのモフォロジ異常が出現するといった不具合が生じる。極性反転領域は、ＣＢＥＤ法（収束電子回折法）で検出が可能であるが、より簡便に有無を検出するには、正常な領域とのエッチングレート差を利用して、例えば溶融アルカリ中でエッチングを施すことにより、容易に検出することができる。

[0045] また、本発明の実施の形態においては、前記種結晶基板のｃ面が結晶内部で反りを有していないことが望ましいが、もし有している場合にあっては、結晶内部で主面に向かって凹面型の反りを有していることが望ましく、更には、前記種結晶基板の直径が５０ｍｍ以上であり、かつそのｃ面が結晶内部で主面に向かって曲率半径５ｍ以上の凹面型の反りを有していることが望ましい。種結晶基板のｃ面が結晶内部で主面に向かって凸面型の反りを有してい

ると、その上に成長するＧａＮ結晶に引張り歪みを生じ、厚膜の結晶を成長させると歪みを開放しようとして逆に凹面型の反りを生じてクラックに至るリスクが高まる。この傾向は成長結晶の直径が大きくなるほど顕著であり、前記種結晶基板の直径が５０ｍｍ以上の場合は、ｃ面の反りは曲率半径が５ｍ以上でないとクラックの発生確率が高まる。

[0046] また、本発明の実施の形態においては、前記液相成長法がフラックス法であることが望ましい。金属ナトリウム（Ｎａ）を融液の基材として使用するいわゆるＮａフラックス法により好適にＧａＮ結晶を成長させることができる。

[0047] また、本発明の実施の形態においては、前記気相成長法がＨＶＰＥ法であり、ＨＶＰＥ法により前記種結晶基板の厚さよりも厚くＧａＮ単結晶をホモエピタキシャル成長させることが望ましい。本発明の目的は、気相成長で成長したＧａＮ結晶領域を高品質なＧａＮ基板として利用することにあり、従って気相成長でＧａＮ結晶を厚膜成長させることでその効果が効率的に発揮される。従って、少なくとも種結晶基板より厚く成長させることが望ましく、具体的には５００μｍ以上の厚さに成長させることが望ましい。

[0048] また、本発明の実施の形態において、前記種結晶基板は、前述の特許文献３や非特許文献１～２に記載された、基板上に複数のIII族窒化物種結晶が形成された種結晶形成基板（いわゆる、ポイントシード基板）を出発基板として作製してもよい。ポイントシード基板を出発基板とすることで、低転位密度のＧａＮ結晶基板を再現良く成長させることができる。

[0049] 本発明の実施の形態にかかるＧａＮ単結晶基板の製造方法では、前記気相成長法で成長したＧａＮ単結晶層から、少なくとも１枚以上のＧａＮ単結晶自立基板を作製することができる。気相成長法で成長したＧａＮ単結晶層から、ＧａＮ単結晶の自立基板を作製するに当たっては、作製する基板が１枚だけの場合は、種結晶基板を研削や研磨などで除去する手法を採ることもできるが、複数枚の基板を取得する場合は、ワイヤーソーやワイヤー放電加工機などで基板を切り出す手法を採用することが望ましい。切り出した基板は、

表裏面に研磨加工を施すことで、ＧａＮデバイス作製用に好適な基板となる。

[0050] 本発明の実施の形態との比較のため、以下に従来技術の実施の形態を説明する。

[0051] 図９Ａ～９Ｅは、従来技術に係る、ＮａフラックスでＧａＮ単結晶を結晶成長させて種結晶基板を製造する工程を模式的に示す断面図である。

ここでは、フラックス法用の種結晶基板として、予め複数のｃ面（Ｇａ面）を表面とするＧａＮ結晶（ポイントシード）２が下地基板１上に配置された基板１０を用いる（図９Ａ）。このフラックス法用種結晶基板１０を、窒素を含む雰囲気下で、フラックスとなるＧａを含有するアルカリ金属融液に接触させ、Ｇａ元素と窒素とをアルカリ金属融液中で反応させてＧａＮ結晶を生成させ、ポイントシード２上にＧａＮ結晶３を成長させる（図９Ｂ）。ポイントシード２上に成長するＧａＮ結晶３は、はじめ独立した六角錐形の島状結晶であるが、成長が進行するにつれて島状結晶が肥大化し、隣接する結晶どうしが会合して連続膜状のＧａＮ単結晶１３となる（図９Ｃ）。隣接するＧａＮ結晶どうしが会合して連続膜状のＧａＮ単結晶１３となった後も、通常は表面（結晶成長界面）に島状結晶の凹凸を残した形態のまま結晶成長が進行し、連続膜状のＧａＮ単結晶１３の厚みが増していく。フラックス法の結晶成長速度は１０μｍ／ｈ程度と非常に遅いため、通常は成長結晶が自立基板として十分な強度を発現する厚さ（３００～４００μｍ程度）まで結晶が成長した段階で成長をやめて結晶を取り出してしまう。このため、ｃ面を呈した状態でさらに結晶成長を持続させるに十分な時間が取られておらず、図８Ａに示したような凹凸のある結晶成長界面で成長した結晶が得られていた。成長を終了し、フラックスから取り出されたＧａＮ単結晶１３は、下地基板１から自発的に（自然に）剥離してＧａＮの単結晶自立基板１３となる（図９Ｄ）。これの外径を整え、表裏面に研磨加工を施すことで、エピタキシャル成長用のＧａＮ自立単結晶基板１４が得られる（図９Ｅ）。

[0052] 前述した通り、フラックス法で成長したＧａＮ結晶中には、不純物として酸

素が取り込まれるが、その取り込み量は、結晶の成長界面の面方位によって大きく変わる。即ち、ｃ面（ＧａＮ面）で結晶を成長させた時は、１７乗ｃｍ$^{-3}$台の濃度であるが、非ｃ面で成長させると、１９乗ｃｍ$^{-3}$台まで跳ね上がる。このため、凹凸のある成長界面で成長させた結晶は、その凹凸面の成長履歴に該当する領域がｃ面で成長させた結晶の成長履歴に該当する領域に比べて高酸素濃度となってしまう。この様子を模式的に示したのが図１０Ａ～１１である。

[0053] 図１０Ａは、従来技術に係る、Ｎａフラックス法で成長させたアズグロウンＧａＮ結晶中の高酸素濃度領域分布の一例を模式的に示す断面図であり、図１０Ｂは、従来技術に係るＮａフラックス法で成長させたアズグロウンＧａＮ結晶中の高酸素濃度領域分布の他の例を模式的に示す断面図であり、図１０Ｃは、従来技術に係るＮａフラックス法で成長したＧａＮ結晶基板中の高酸素濃度領域分布を模式的に示す断面図である。

島状結晶３が会合した領域が凹面部として成長界面に残った形態のまま結晶が成長されているため、凹面の成長履歴に該当する領域が高酸素濃度領域１６となって、ｃ面で成長した低酸素濃度領域１５と混在している。結晶成長界面の凹凸の度合いによって、この高酸素濃度領域１６と低酸素濃度領域１５の比率は変化し、ほとんどが高酸素濃度領域１６からなる結晶ができてしまうこともある。また、最終的な結晶成長界面が平坦なｃ面形状を呈していたとしても、そこに至る過程で凹凸のある成長界面での成長が長時間続いていたような場合は、図１０Ｂに模式的に示すように、低酸素濃度領域１５が均一に存在しているのは、結晶の表面近傍のみであり、結晶の内部には高酸素濃度領域１６が広範囲に埋まっている場合がある。図１０Ａや図１０Ｂのような結晶の表裏面を除去し、研磨加工を施してＧａＮ単結晶基板を作成すると、外観はきれいなＧａＮ単結晶基板が得られるものの、その内部に図１０Ｃに模式的に示すような高酸素濃度領域１６を含み、従って結晶の格子定数のばらつきが大きい基板ができてしまうのである。結晶中の高酸素濃度領域１６は、結晶に紫外線を照射してその発光状態を観察することで検知が可

能である。即ち、酸素濃度の低い領域はルミネッセンス光の発光で明るく光るが、酸素濃度の高い領域は発光が弱いため、暗い影のようなコントラストのついた領域として明確に区別できる。具体的な酸素濃度がどの程度かを調べるには、上記観察で狙いをつけた場所のＳＩＭＳ分析を行えばよい。

[0054] このような高酸素濃度領域１６を含むＧａＮ基板を種結晶として、その上にＨＶＰＥ法でＧａＮの厚膜１７をホモエピタキシャル成長させると、ＨＶＰＥ成長結晶中の酸素濃度は通常１７乗ｃｍ$^{-3}$台程度であるため、種結晶の高酸素濃度領域１６とは格子定数が合わず、結晶の格子に歪が発生する。そのイメージを模式的に図１１に示す。図１１は、従来技術に係る、Ｎａフラックス法で成長させたＧａＮ結晶基板上にＨＶＰＥ法で厚膜のＧａＮ結晶をホモエピタキシャル成長させたときの欠陥発生状況を模式的に示す断面図である。酸素の入ったＧａＮ結晶の格子はわずかに伸びているため、その上に成長する結晶の格子も伸びた形に歪んで結晶成長が始まるが、結晶が厚くなるに従ってＧａＮ結晶本来の格子定数に戻ろうとする応力が発生するため、結晶全体としては成長方向に向かって凹面に反りを生じ、結晶が弾性変形に耐えられないと、結晶中に転位が発生したりクラックが発生してしまう。格子不整合で転位の発生が見られる結晶では、表面モフォロジも荒れている場合が多く、Ｘ線回折による評価でも高い結晶性を示す結果は得られない。苦労してフラックス法とＨＶＰＥ法を組み合わせて結晶成長を行っても、従来はたまたまｃ面成長領域が広かったところで部分的に結晶性の良い結晶が得られる程度で、基板全面に渡って高品位な結晶を得ることは至難の技であった。

[0055] 次に、本発明の実施の形態を説明する。

[0056] 図１Ａ～１Ｇは、本発明の実施の形態に係る、Ｎａフラックス法でＧａＮ単結晶を結晶成長させて種結晶基板を製造する工程を模式的に示す断面図である。

ポイントシード結晶２が下地基板１上に配置された基板を種結晶基板１０として、フラックス法でＧａＮ結晶を成長させるところ（図１Ａ、１Ｂ）まで

は従来技術と同じであるが、本発明の実施の形態においては、フラックス法の結晶成長条件を制御して、結晶３の横方向の成長速度を促進させて固液界面を早期に平坦なｃ面とし（図１Ｃ、１ＤのＧａＮ単結晶３Ａ→ＧａＮ単結晶３Ｂ）、その平坦な界面形状を保ったまま、結晶を厚く成長させる（図１Ｅ）点が従来技術とは異なる。結晶の横方向の成長速度を促進させて固液界面を平坦なｃ面とするためには、具体的には結晶成長中の結合界面の凹部への窒素供給を促進する、或いはポイントシードのピッチを短くするなどの条件調整を行えば良い。本技術においては、この後の基板表面の研磨加工工程を考慮して、結晶表面を研磨で一部除去しても尚十分なｃ面成長領域が残るように、平坦な界面形状を保ったまま、結晶を厚く成長させることが肝要である。成長を終了してフラックスから取り出されたＧａＮ単結晶３Ｃは、従来技術同様に、下地基板１から自発的に（自然に）剥離してＧａＮの単結晶自立基板３Ｃとなり（図１Ｆ）、これの外径を整え、表裏面に研磨加工を施せば、エピタキシャル成長用のＧａＮ自立単結晶基板４が得られる（図１Ｇ）。

[0057] 図２Ａは、本発明の実施の形態に係る、Ｎａフラックス法で成長させたアズグロウンＧａＮ結晶中の高酸素濃度領域分布を模式的に示す断面図であり、図２Ｂは、本発明の実施の形態に係る、Ｎａフラックス法で成長させたＧａＮ結晶基板中の高酸素濃度領域分布の一例を模式的に示す断面図である。
本結晶においても、成長の初期は３次元島状成長モードで結晶成長が進行するため、結晶の裏面近傍には高酸素濃度領域６が存在しているが、早期に固液界面を平坦化させたことで、高酸素濃度領域６は基板の裏面側だけにとどまり、結晶成長の中盤以降は、低酸素濃度領域５が均一に広がっている。この結晶の表裏面に研磨加工を施すことで、図２Ｂのように高酸素濃度領域６が総て除去された酸素濃度が低位で均一なＧａＮ単結晶基板４を得ることができる。

[0058] また、図３は、本発明の実施の形態に係る、Ｎａフラックス法で成長させたＧａＮ結晶基板中の高酸素濃度領域分布の他の例を模式的に示す断面図であ

る。仮に、図３のように基板裏面側の除去量が不足して、一部に高酸素濃度領域６が残ったとしても、表面側に十分な厚さの低酸素濃度領域５が均一に広がっていれば、問題は無い。

[0059] このようにして得られたＧａＮ単結晶基板４上であれば、ＨＶＰＥ法でＧａＮ結晶を厚くホモエピタキシャル成長させても、格子の不整合に伴う歪みや転位の発生が起こらず、品質の良いＧａＮ結晶を成長させることが可能になる。

[0060] 図４Ａ～４Ｃは、本発明の実施の形態に係る、Ｎａフラックス法で成長させた種結晶基板上にＨＶＰＥ法で厚膜のＧａＮ結晶をホモエピタキシャル成長させ、成長結晶からＧａＮ基板を複数枚取得する工程を模式的に示す断面図である（図４Ａは図１Ｇと同じ）。

得られた上記ＧａＮ種結晶基板（図４Ａ）上に、ＨＶＰＥ法でＧａＮ単結晶７を厚く成長させ（図４Ｂ）、更にＨＶＰＥ成長結晶７から複数のＧａＮ基板８を切り出す（図４Ｃ）。結晶をスライスする手段には、内周刃スライサー、外周刃スライサー、ワイヤーソー、放電加工機などの既存スライス技術がそのまま適用できる。

[0061] （本発明の他の実施形態）

上記本発明の実施の形態においては、III族窒化物（ＩｎｘＡｌｙＧａｚＮ（０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１、０≦ｚ≦１、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１））としてＧａＮを例に説明したが、ＧａＮ以外のIII族窒化物結晶、例えばＡｌＮ、ＡｌＧａＮ、ＩｎＧａＮ、ＡｌＩｎＧａＮ、これらの積層構造結晶などにも適用が可能である。

[0062] また、上記本発明の実施の形態において

は、ＧａＮのｃ面（Ｇａ面）結晶基板の作製技術を例に説明したが、成長方位にオフ角が付けられている場合でも本発明は有効である。

また、ｃ面以外の成長方位を採る場合でも、成長の主面とそれ以外の凹凸面とで、取り込まれる不純物の濃度差が生じているような場合には、本発明を有効に適用することができる。

[0063] （実施の形態の効果）

上記本発明の実施の形態によれば、Ｎａフラックス法などの液相成長法で成長したIII族窒化物種結晶基板上に、ＨＶＰＥ法などの気相成長法でIII族窒化物（例えば、ＧａＮ）結晶を厚く成長させた場合においても、成長した結晶中に新たに転位が発生することや、基板の反りや結晶中のクラックが発生することを抑制できるIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法を提供できる。

[0064] また、上記本発明の実施の形態によれば、従来技術と同等の設備を用いて、転位密度が低く、基板面内で結晶方位のばらつきが少ない高品質なＧａＮ基板を効率よく製造することができる。特に、ＨＶＰＥ法などの気相成長法で成長した結晶中の残留歪が低減されるため、従来は結晶加工時のクラック発生などが問題になっていた大口径ＧａＮ単結晶基板の作製においても、これらの問題が解決され、歩留り良く基板の製造が可能となる。

[0065] 本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

実施例

[0066] はじめに、液相成長（Ｎａフラックス法）でＧａＮ結晶を成長する装置について述べる。

図５は、本発明の実施の形態に係る製造方法に用いるＮａフラックス法結晶成長装置を模式的に示す説明図である。

図示の通り、このＮａフラックス法結晶成長装置１００は、ステンレス製の育成炉１１０と原料ガスタンク１２０とを備え、育成炉１１０と原料ガスタンク１２０とは管１３０で連結されている。管１３０において、育成炉１１０と原料ガスタンク１２０との間には、圧力調整（調節）器１４０および流量調整（調節）器１５０が取り付けられている。育成炉１１０は、加熱用のヒータ１１１および熱電対１１２が配置され、５０ａｔｍ（５０×１．０１３×10^5Ｐａ）の気圧に耐えられるようになっている。さらに育成炉１１０内には、坩堝固定台１１３がある。坩堝固定台１１３内に酸化アルミニウム（Al_2O_3）からなる坩堝１１４を固定し、坩堝１１４内に融液１１５およ

びフラックス法用種結晶基板１０を配置する。この状態で、原料ガスタンク１２０から、管１３０を通じて、原料ガスである窒素ガス、またはアンモニアガス（NH_3ガス）と窒素ガスとの混合ガスを、図中の矢印方向（雰囲気ガス供給方向）に供給して反応（結晶成長）を行う。前記原料ガス（雰囲気ガス）は、ガス精製部（図示せず）によって不純物が除去されたのちに、育成炉１１０内に送られる。また、前記原料ガスの圧力（雰囲気圧力）は、圧力調整器１４０および流量調整器１５０によって調整される。

[0067] 次に、気相成長（ＨＶＰＥ法）でＧａＮ結晶を成長する装置について述べる。

図６は、本発明の実施の形態に係る製造方法に用いるＨＶＰＥ法結晶成長装置を模式的に示す断面図である。

このＨＶＰＥ法結晶成長装置（ＨＶＰＥ炉）２００は、８００℃程度に加熱された原料加熱用ヒータ２０１、及び、１０００℃程度に加熱された結晶成長領域加熱用ヒータ２０２の２ゾーンからなるヒータの中に、石英製の反応管２０３を挿入した構成となっている。石英反応管２０３の上流側には、原料ガスの導入用配管が設けられている。Ｖ族原料であるアンモニアガスは、アンモニアガス導入配管２０７を通じて炉内に導入される。III族原料である金属ガリウム２０６は、石英製のボートに収容されて、ガリウム原料加熱用ヒータ２０１で加熱された領域に載置されている。結晶成長時には、このボート内部に、石英製の塩化ガリウム生成用塩酸ガス導入配管２０８を通じて塩酸ガスを流す。すると、金属ガリウム２０６と塩酸ガスが反応して塩化ガリウムガスが発生し、これが配管を通じて種結晶基板４の表面に到達する。塩化ガリウムと、アンモニアが加熱された基板表面で反応し、III-V族窒化物系半導体結晶が成長される。炉内には、ドーピングガス導入配管２０９を通じて、ドーピングガスを流すことも可能である。結晶成長の下地とする種結晶基板４は、回転軸２０５によって支持された基板フォルダ２０４に固定されており、成長中は回転されている。反応管内に導入されたガスは、下流の排気管２１０によって除害設備に導かれ、無害化処理を施された後、大気に

排出される。

[0068] （実施例）

本実施例では、以下のとおり、まず、液相成長法（Ｎａフラックス法）によりＧａＮ結晶を製造し、さらにその上に、気相成長法（ＨＶＰＥ法）によりＧａＮ結晶を製造した。

[0069] ＜液相成長法によるＧａＮ結晶の製造＞

まず、直径６５ｍｍのサファイア基板上に、ＭＯＣＶＤ法（気相成長法）によりＧａＮ種結晶層が積層された基板を準備した。サファイア基板の厚みは１ｍｍ、ＧａＮ種結晶層の厚みは５μｍであった。次に、ＧａＮ種結晶層およびサファイア基板の上部の一部をエッチングにより除去した。こうして、基板の複数の凸部上に種結晶が配置されたＧａＮ種結晶基板を作製した。凸部の形状は、直径は０．２５ｍｍの円形のドット状とし、また、その配置パターンは、一辺が０．５５ｍｍの正三角形の各頂点上に凸部が配置されたパターンの繰り返しとした。

[0070] 次に、前記ＧａＮ種結晶基板を用いて、図５に示す装置で、窒素ガス雰囲気下、下記の条件で結晶成長を行い、ＧａＮ結晶を製造した。

温度［℃］	８７０
圧力［ＭＰａ］	４．０
時間［ｈ］	７２
ＧａＮａ	２７：７３
Ｃ［ｍｏｌ％］	０．５
坩堝	Al_2O_3

なお、上記の「Ｃ［ｍｏｌ％］０．５」とは、炭素粉末を、ガリウム（Ｇａ）、ナトリウム（Ｎａ）および前記炭素粉末の物質量の合計に対し、０．５ｍｏｌ％添加したことを示す。

[0071] 操作としては、まず、坩堝１１４をステンレス容器１１３の中に入れ、ステンレス容器１１３を、電気炉（耐熱耐圧容器）１１０の中に入れた。原料ガスタンク１２０から、窒素ガスをステンレス容器１１３内に導入すると同時

に、ヒータ（図示せず）により加熱して電気炉（耐熱耐圧容器）１１０内を、８７０度、４０ａｔｍ（約４．０ＭＰａ）の高温高圧条件下とし、７２時間反応させて結晶成長を行い、目的とするＧａＮ結晶を製造した。ここで、結晶成長界面を平坦なｃ面とするために、結晶成長条件を過飽和度の高い溶液に種結晶を浸漬する、かつ攪拌等により、ポイントシード間の凹部に窒素が効率的に供給される条件にした。

[0072] 図７Ａ～７Ｂに、上述の液相成長法により製造したＧａＮ結晶層表面の写真を示す。

図７Ａは、本発明の１実施例に係る、成長界面を平坦なｃ面として成長させたＧａＮ結晶を示す概観写真であり、図７Ｂは、ＧａＮ結晶の表面を示す顕微鏡写真（図７Ａ中の四角で囲った部分の拡大写真）である。

図示の通り、結晶全体にわたって平坦で均質な表面を有するＧａＮ結晶が得られた。このＧａＮ結晶の上部および前記サファイア基板を、更に研削および研磨により除去して、ｃ面成長部だけを残し、直径６０ｍｍ、厚み１．０ｍｍの鏡面ＧａＮ結晶基板とした。こうして得られたＧａＮ基板表面の中心及びそこから左右に１０ｍｍ及び２０ｍｍ離れた点の計５点について、ＳＩＭＳ分析で酸素濃度を測定したところ、いずれも4×10^{16}～8×10^{16}ｃｍ$^{-3}$の範囲内に入っており、非常に低濃度でかつ均一に分布していることが確認された。また、同点における転位密度を、カソードルミネッセンスの暗点測定により行ったところ、いずれも1×10^{6}～9×10^{6}ｃｍ$^{-2}$の範囲内に入っており、低密度でかつ均一に分布していることが確認された。更に、この基板のｃ面の曲率をＸ線回折測定から見積もったところ、その曲率半径は基板の表面に対して凹面型に５．２ｍであり、反りも小さいことが確認された。このＧａＮ基板を、次の気相成長法によるＧａＮ結晶製造用基板として供した。

[0073] ＜気相成長法によるＧａＮ結晶の製造＞

液相成長法により製造した上記ＧａＮ結晶基板上に、気相成長法によりＧａＮ結晶を製造した。

直径６０ｍｍのＧａＮ基板を種結晶として、図６に示したＨＶＰＥ成長装置を用いてＧａＮの厚膜結晶を成長した。ＨＶＰＥ成長時のガス流量条件は、キャリアガスとして水素：９２０ｓｃｃｍ、窒素：８２００ｓｃｃｍ、塩化ガリウム：１８０ｓｃｃｍ、アンモニア：６００ｓｃｃｍとした。成長圧力は１００ｋＰａ、成長時の基板温度は１０６０℃とし、成長時間は１５時間とした。成長中は、基板を５ｒｐｍで回転させた。この結果、約４．６ｍｍの厚さのアンドープＧａＮ結晶が、種結晶基板上にホモエピタキシャル成長した。得られた結晶の表面には、ピットなどの目立ったモフォロジの異常は無く、種結晶に極性反転領域が無かったことが確認できた。

[0074] 上記で得られた結晶に、以下の加工を施した。

はじめに、研削機を用いて結晶の直径φ５２ｍｍよりも外側の領域を研削砥石でゆっくり研削除去した後、ワイヤーソーを用いてスライスし、新たに成長した結晶領域から厚さ６３５μｍのＧａＮ自立基板を５枚取得した。更に、スライスした基板に外形面取り加工を施して直径をφ５０．８ｍｍに成型し、オリエンテーションフラット、インデックスフラットを加工した後、表裏面に鏡面研磨加工を施し、厚さ４００～４５０μｍのＧａＮ自立基板５枚を得た。

[0075] 以上の加工を施す間、ＧａＮ結晶にクラックやチッピング等の不良が発生することはなかった。また、基板の反り（ＢＯＷ）はいずれも１０μｍ以内に抑えられていた。得られた基板の１枚を用いて前記と同様に転位密度をカソードルミネッセンス法を用いて計数したところ、面内５点で５．８×10^{5}～９．６×$10^{5}$$cm^{-2}$という値が得られた。基板表面におけるｃ軸の傾きばらつきをＸ線回折法で測定したところ、いずれの基板も面内で±０．０５°以内に収まっていた。得られたＧａＮ基板表面の中心及びそこから左右に１０ｍｍ及び２０ｍｍ離れた点の計５点について、ＳＩＭＳ分析で酸素濃度を測定したところ、いずれも３×10^{16}～５×$10^{16}$$cm^{-3}$の範囲内に入っていることが確認された。

[0076] （比較例）

＜液相成長法によるＧａＮ結晶の製造＞

実施例と同様の種結晶基板を用意し、実施例と同じ成長装置で、従来技術で良く用いられている窒素ガス雰囲気下、下記の条件で結晶成長を行い、ＧａＮ結晶を製造した。

温度［℃］	８７０
圧力［ＭＰａ］	３．４
時間［ｈ］	９６
ＧａＮａ	２７：７３
Ｃ［ｍｏｌ％］	０．５
坩堝	Al_2O_3

[0077] 操作としては、まず、坩堝１１４をステンレス容器１１３の中に入れ、ステンレス容器１１３を、電気炉（耐熱耐圧容器）１１０の中に入れた。原料ガスタンク１２０から、窒素ガスをステンレス容器１１３内に導入すると同時に、ヒータ（図示せず）により加熱して電気炉（耐熱耐圧容器）１１０内を、８７０度、３４ａｔｍ（約３．４ＭＰａ）の高温高圧条件下とし、９６時間反応させて結晶成長を行い、目的とするＧａＮ結晶を製造した。ここでは、実施例とは異なり、特に結晶成長界面を平坦なｃ面とするための方策は採っていない。

[0078] 図８Ａ～８Ｂに、こうして得られた従来技術に係る液相成長法により製造したＧａＮ結晶層表面の写真を示す。

図８Ａは、従来例に係る、成長界面を凹凸のある面で成長させたＧａＮ結晶を示す概観写真であり、図８Ｂは、ＧａＮ結晶の表面を示す顕微鏡写真（図８Ａ中の四角で囲った部分の拡大写真）である。

図示の通り、結晶表面は全面が凹凸を有する荒れたモフォロジのＧａＮ結晶が得られた。このＧａＮ結晶の上部および前記サファイア基板を、更に研削および研磨により除去して、直径６０ｍｍ、厚み１．０ｍｍの鏡面ＧａＮ結晶基板とした。こうして得られたＧａＮ基板表面の中心及びそこから左右に１０ｍｍ及び２０ｍｍ離れた点の計５点について、ＳＩＭＳ分析で酸素濃度

を測定したところ、測定点によって値がばらついており、それぞれ１×１０^{18}～１×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$であった。また、同点における転位密度を、カソードルミネッセンスの暗点測定により行ったところ、こちらはいずれも１×１０^{5}～５×１０^{6}ｃｍ$^{-2}$の範囲内に入っており、低密度でかつ均一に分布していることが確認された。更に、この基板のｃ面の曲率をＸ線回折測定から見積もったところ、その曲率半径は基板の表面に対して凹面型に１０ｍ以上であり、これもほぼ平坦に近いことが確認された。このＧａＮ基板を、次の気相成長法によるＧａＮ結晶製造用基板として供した。

[0079] ＜気相成長法によるＧａＮ結晶の製造＞

液相成長法により製造した上記ＧａＮ結晶基板上に、気相成長法によりＧａＮ結晶を製造した。

上記のＧａＮ基板を種結晶として、実施例と同条件でＧａＮの結晶をホモエピタキシャル成長した。この結果、約４．７ｍｍの厚さのアンドープＧａＮ結晶が種結晶上に成長したが、その表面には細かい凹凸状のモフォロジが見られ、鏡面にはなっていなかった。また、結晶の内部には細かい無数のクラックが発生している領域があった。

[0080] 上記で得られた結晶に、研削機を用いて結晶の直径φ５２ｍｍよりも外側の領域を研削砥石でゆっくり研削除去した後、ワイヤーソーを用いてスライスしようとしたところ、ワイヤーで切り込みをいれた途端にクラックが発生して結晶が２つに割れてしまい、それ以上作業を続行することができなかった。

[0081] 以上、本発明の実施の形態及び実施例を説明したが、本発明は、上記実施の形態及び実施例に限定されず、発明の主旨を逸脱しない範囲内において種々変形実施が可能である。

[0082] また、上記に記載した実施の形態及び実施例は特許請求の範囲に係る発明を限定するものではない。また、実施の形態及び実施例の中で説明した特徴の組合せの全てが発明の課題を解決するための手段に必須であるとは限らない点に留意すべきである。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明は、発光ダイオードやレーザーなどの光デバイス、ダイオードやトランジスタなどの高周波デバイス等に応用されるIII族窒化物半導体結晶を製造するために用いられるIII族窒化物半導体結晶基板に適用できる。

符号の説明

[0084] １　　フラックス法用種結晶下地基板

２　　フラックス法用核発生サイト（ポイントシード）

３　　島状ＧａＮ結晶

３Ａ～Ｃ，１３　　フラックス法で成長させたＧａＮ結晶

４，１４　　フラックス法で成長させたＧａＮ種結晶基板

５，１５　　低酸素濃度領域

６，１６　　高酸素濃度領域

７，１７　　ＨＶＰＥ法で成長させたＧａＮ結晶

８　　ＨＶＰＥ法で成長させたＧａＮ基板

１０　フラックス法用種結晶基板

１００ フラックス法結晶成長装置

１１０ 育成炉

１１１ ヒータ

１１２ 熱電対

１１３ 坩堝固定台

１１４ 坩堝

１１５ 融液

１２０ 原料ガスタンク

１３０ 管

１４０ 圧力調整器

１５０ 流量調整器

２００ ＨＶＰＥ法結晶成長装置（ＨＶＰＥ炉）

２０１ 原料加熱用ヒータ

２０２ 結晶成長領域加熱用ヒータ

２０３ 反応管

２０４ 基板フォルダ

２０５ 回転軸

２０６ 金属ガリウム

２０７ アンモニアガス導入配管

２０８ 塩化ガリウム生成用塩酸ガス導入配管

２０９ ドーピングガス導入配管

２１０ 排気管

請求の範囲

[請求項1] 液相成長法で成長させたIII族窒化物単結晶を種結晶基板として、その主面上に気相成長法でIII族窒化物単結晶をホモエピタキシャル成長させるIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法において、

前記種結晶基板の主面が＋ｃ面であり、

前記種結晶基板は、面内全域に亘って、その主面近傍における結晶中の酸素原子濃度が１×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$以下である、III族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[請求項2] 前記種結晶基板上に気相成長法で成長される前記III族窒化物単結晶は、結晶中の酸素原子濃度が１×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$以下である、請求項１に記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[請求項3] 前記種結晶基板の少なくとも主面の結晶領域は、その結晶成長時に２次元成長モードの平坦な成長界面形状を保った状態で成長された結晶領域により構成されている、請求項１又は２に記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[請求項4] 前記種結晶基板は、その結晶成長時に３次元成長モードの凹凸な成長界面形状を徐々に２次元成長モードの平坦な成長界面形状に移行させて成長された結晶からなる、請求項１又は２に記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[請求項5] 前記種結晶基板は、少なくとも主面に鏡面研磨加工が施されている、請求項１～４のいずれか１項に記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[請求項6] 前記種結晶基板の表面における平均転位密度が、１×１０^{7}ｃｍ$^{-2}$以下である、請求項１～５のいずれか１項に記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[請求項7] 前記種結晶基板のｃ面は、結晶内部で主面に向かって凹面型の反りを有している、請求項１～６のいずれか１項に記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[請求項8] 前記種結晶基板の直径が５０ｍｍ以上であり、かつそのｃ面が、結晶内部で主面に向かって曲率半径５ｍ以上の凹面型の反りを有している、請求項７に記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[請求項9] 前記液相成長法が、フラックス法である、請求項１～８のいずれか１項に記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[請求項10] 前記気相成長法がＨＶＰＥ法であり、ＨＶＰＥ法により前記種結晶基板上に前記種結晶基板の厚さよりも厚く前記III族窒化物単結晶をホモエピタキシャル成長させる、請求項１～９のいずれか１項に記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

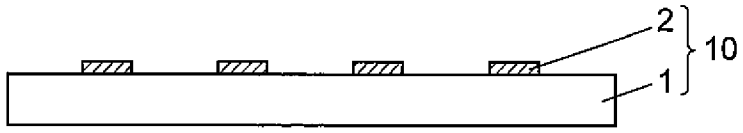
[請求項11] 前記種結晶基板は、基板上に複数のIII族窒化物種結晶が形成された種結晶形成基板（ポイントシード基板）を出発基板として作製されている、請求項１～１０のいずれか１項に記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[請求項12] 前記種結晶基板は、少なくとも主面には極性反転領域が存在していない、請求項１～１１のいずれか１項に記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

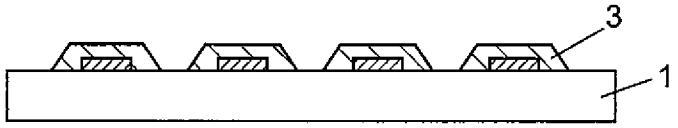
[請求項13] 前記気相成長法で成長したIII族窒化物単結晶から、少なくとも１枚以上のIII族窒化物単結晶自立基板を作製する、請求項１～１２のいずれか１項に記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

[請求項14] 前記III族窒化物が、ＧａＮを含む、請求項１～１３のいずれか１項に記載のIII族窒化物半導体結晶基板の製造方法。

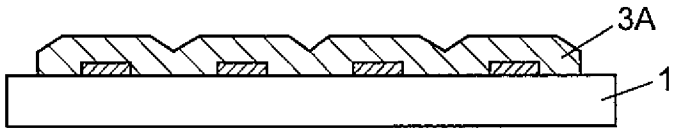
[図1A]



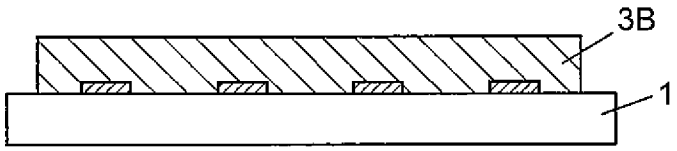
[図1B]



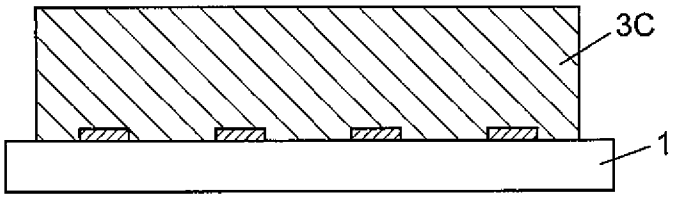
[図1C]



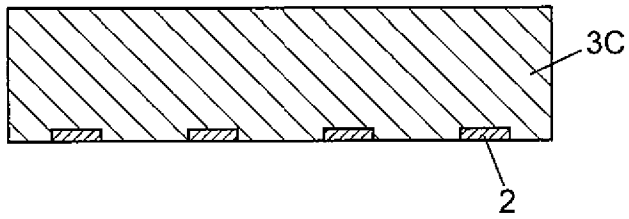
[図1D]



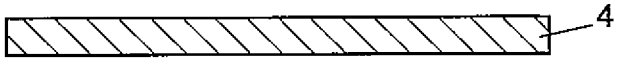
[図1E]



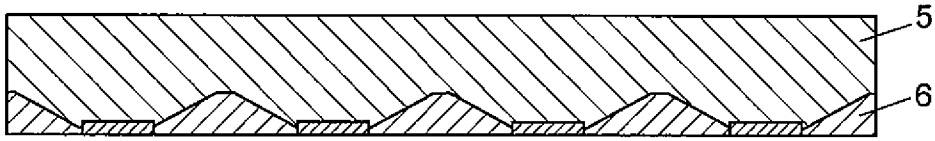
[図1F]



[図1G]

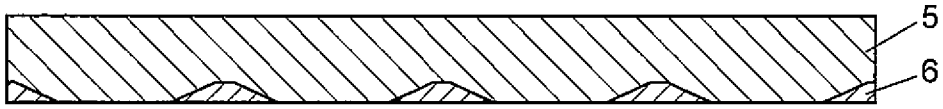


[図2A]

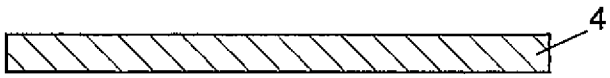


[図2B]

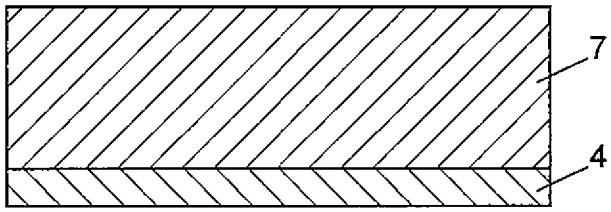
[図3]



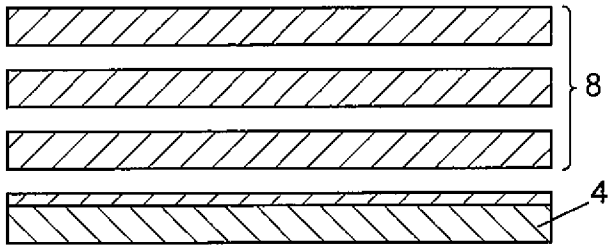
[図4A]



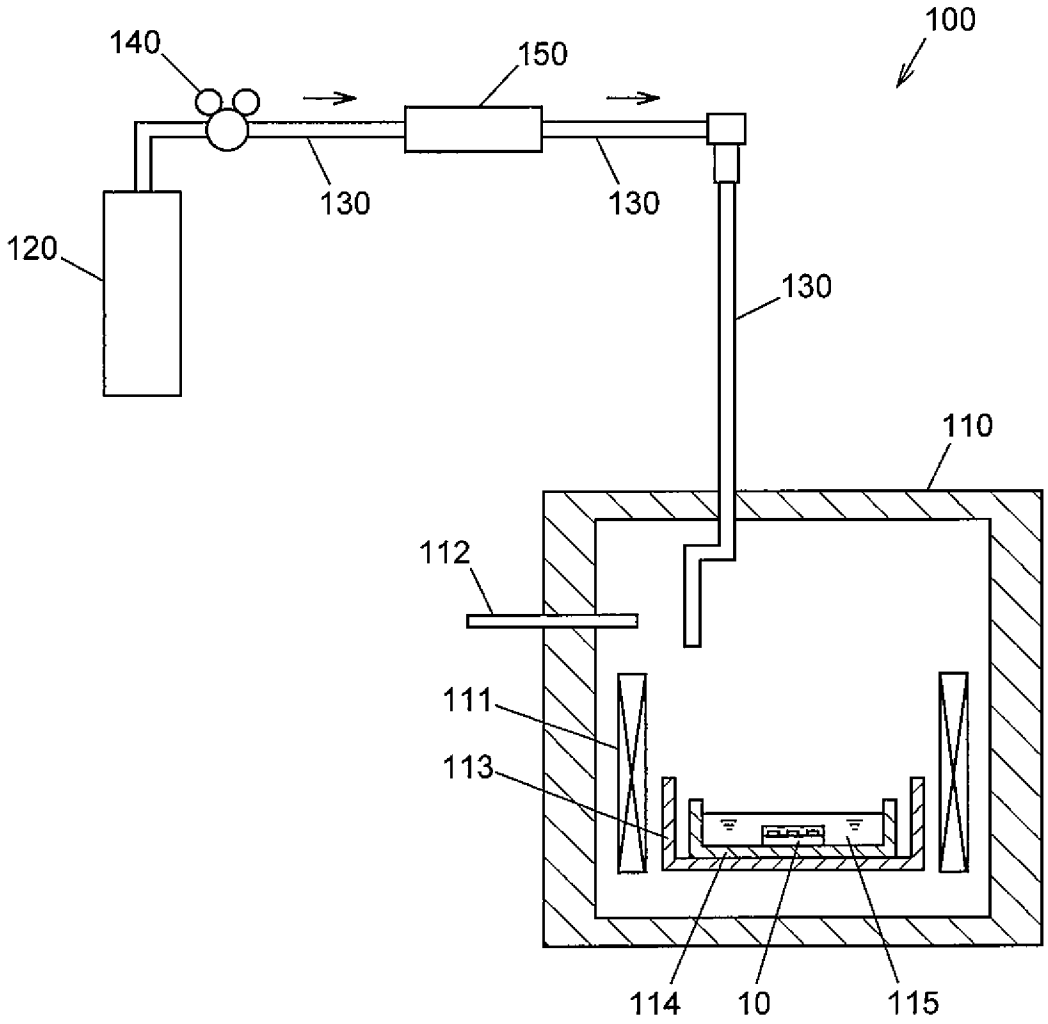
[図4B]



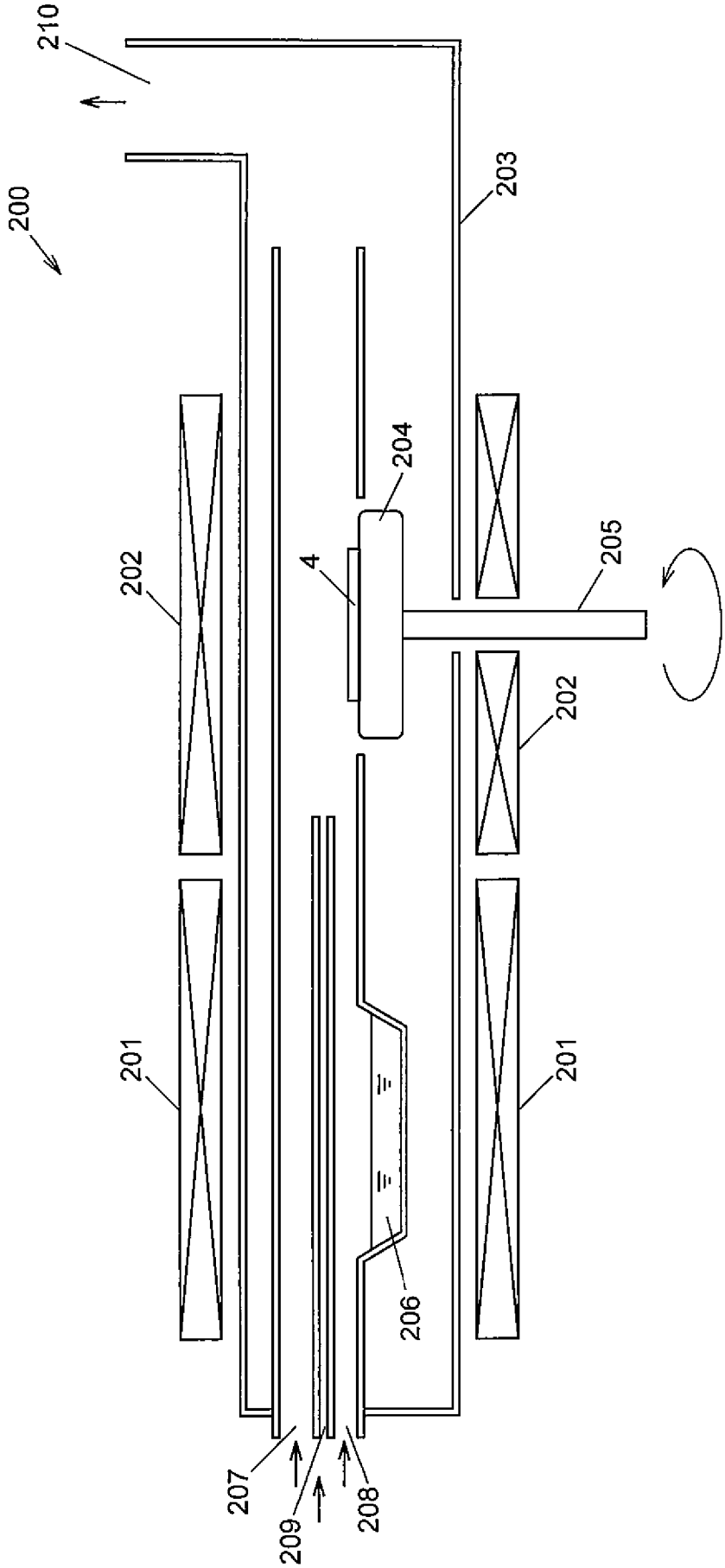
[図4C]



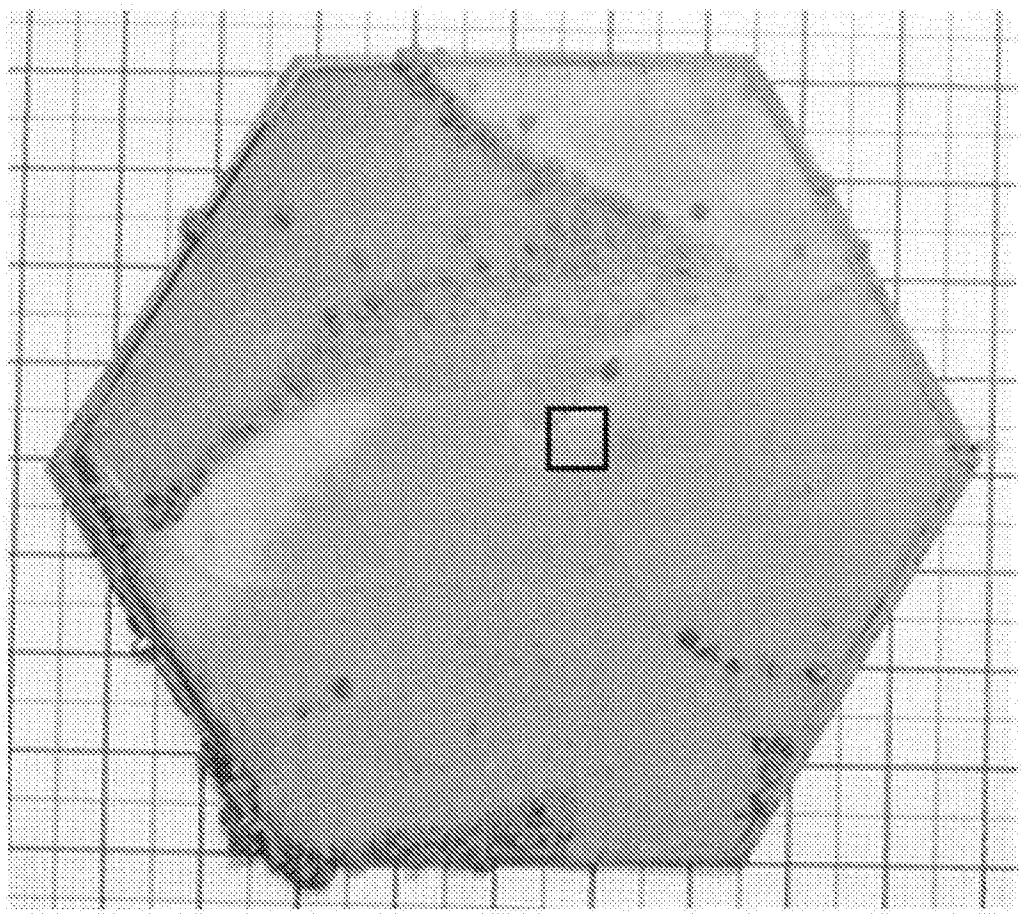
[図5]



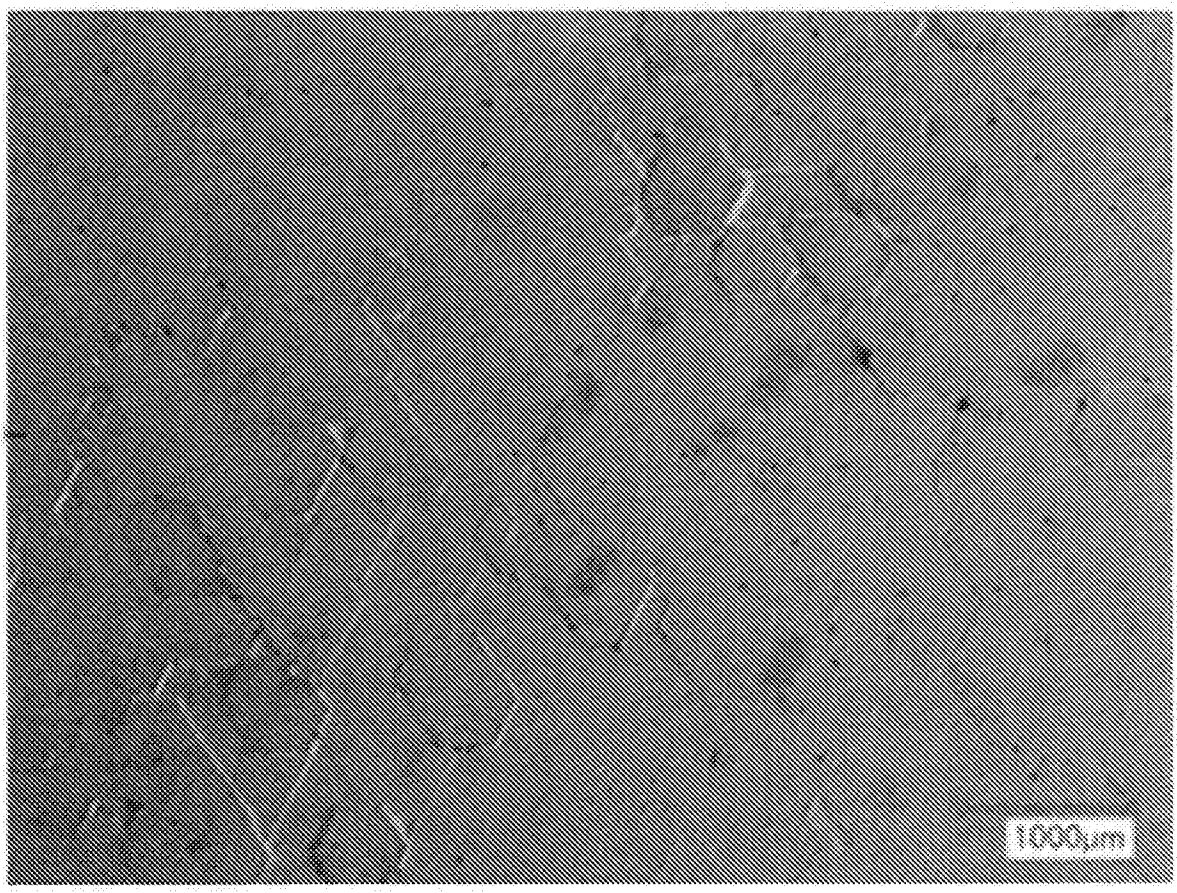
[図6]



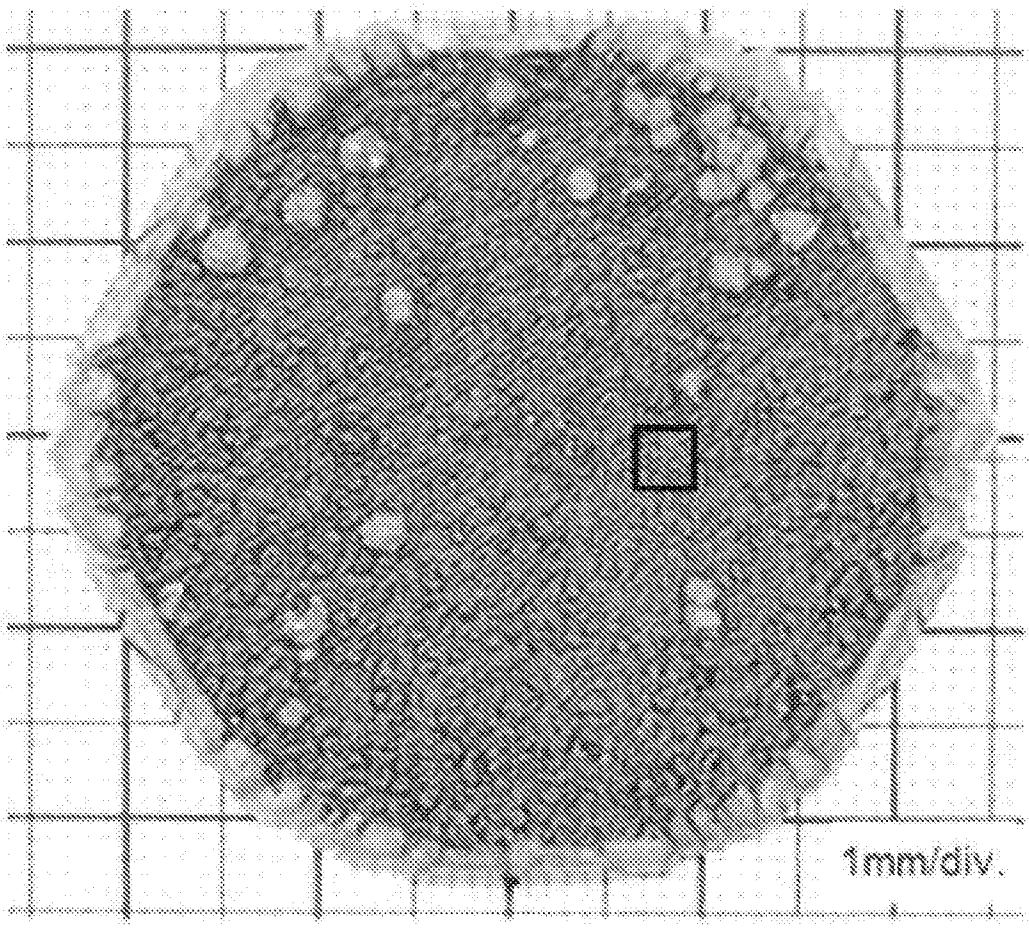
[図7A]



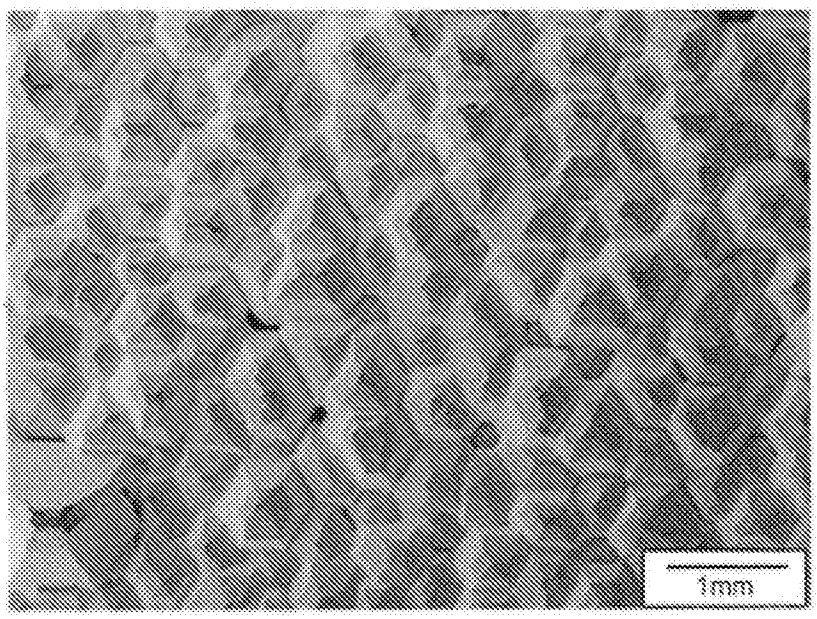
[図7B]



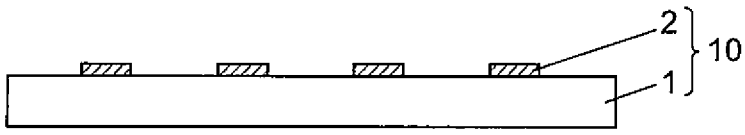
[図8A]



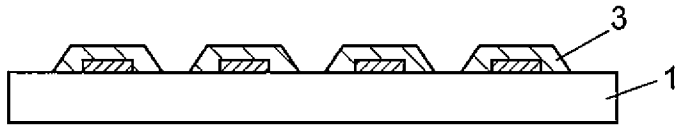
[図8B]



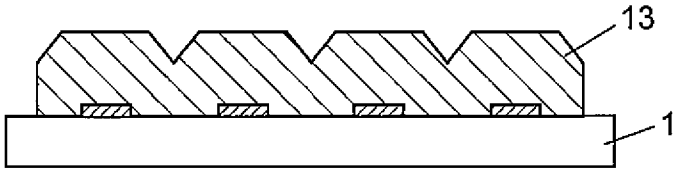
[図9A]



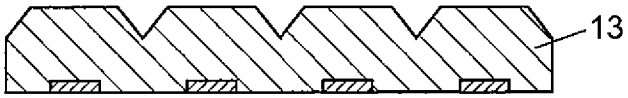
[図9B]



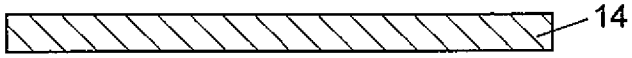
[図9C]



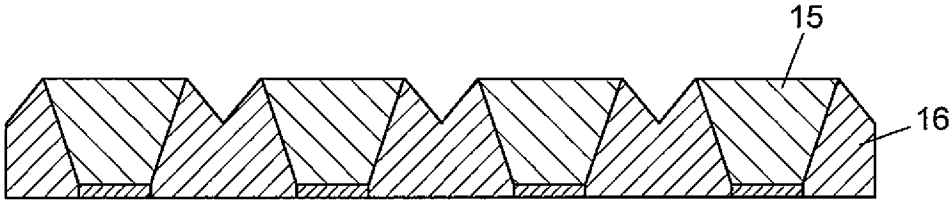
[図9D]



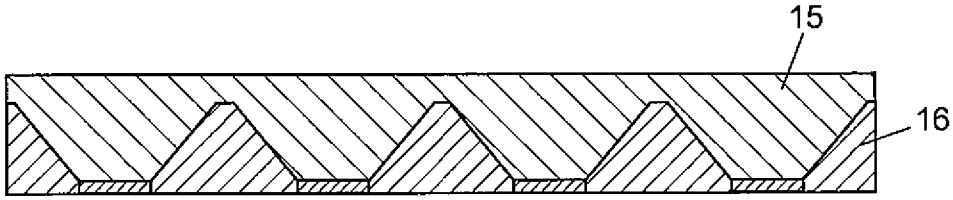
[図9E]



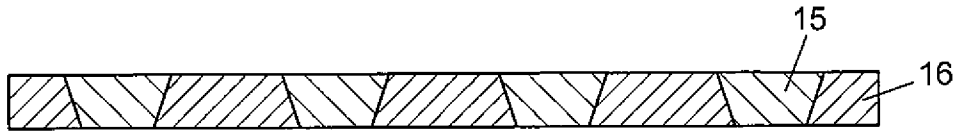
[図10A]



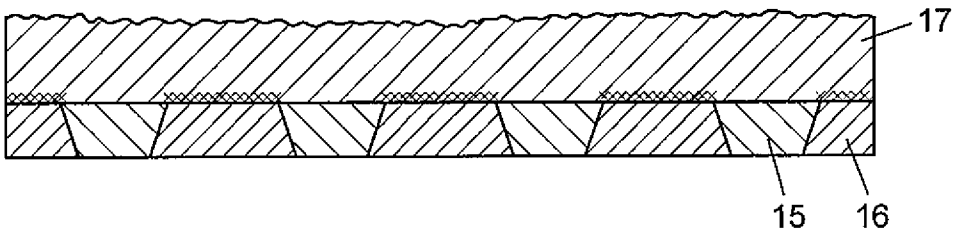
[図10B]



[図10C]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/054743

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C30B29/38(2006.01)i, *C30B25/20*(2006.01)i, *H01L21/205*(2006.01)i, *H01L21/208*(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, C30B25/20, H01L21/205, H01L21/208

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-298269 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 27 October 2005 (27.10.2005), claims 1, 9 to 11 & US 2007/0296061 A1 claims 1, 9 to 11 & WO 2005/100647 A & EP 1736572 A1 & KR 10-2007-0001261 A & CN 1942611 A	1-14
A	JP 2012-066983 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 05 April 2012 (05.04.2012), paragraphs [0023] to [0030] & US 2012/0074403 A1 paragraphs [0020] to [0025] & WO 2012/042961 A & EP 2623648 A1 & CN 103124811 A	1-14

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 April 2016 (08.04.16)	19 April 2016 (19.04.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/054743

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-519198 A (Lumilog), 14 May 2009 (14.05.2009), paragraphs [0048], [0060] & US 2007/0072320 A1 paragraphs [0107], [0179] & EP 1977028 A & KR 10-2008-0075914 A & CN 101336314 A & SG 170726 A & TW 200804636 A	1-14
A	JP 2009-029639 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 12 February 2009 (12.02.2009), (Family: none)	1-14
A	JP 2012-006794 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 12 January 2012 (12.01.2012), (Family: none)	1-14
A	JP 2011-246304 A (Furukawa Co., Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), paragraph [0024] (Family: none)	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５４７４３

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, C30B25/20(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)i, H01L21/208(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, C30B25/20, H01L21/205, H01L21/208

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１６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）

JSTPlus/JST7580（JDreamIII）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2005-298269 A（住友電気工業株式会社）2005.10.27, 請求項1, 9-11 & US 2007/0296061 A1, claims 1, 9-11 & WO 2005/100647 A & EP 1736572 A1 & KR 10-2007-0001261 A & CN 1942611 A	1-14
A	JP 2012-066983 A（住友電気工業株式会社）2012.04.05, 段落0023-0030 & US 2012/0074403 A1, par. 0020-0025 & WO 2012/042961 A & EP 2623648 A1 & CN 103124811 A	1-14

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０８．０４．２０１６	１９．０４．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｇ	３４４８
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	村岡　一磨		
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６		

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
A	JP 2009-519198 A (リュミログ) 2009.05.14, 段落 0048, 0060 & US 2007/0072320 A1, par. 0107, 0179 & EP 1977028 A & KR 10-2008-0075914 A & CN 101336314 A & SG 170726 A & TW 200804636 A	1-14
A	JP 2009-029639 A (住友電気工業株式会社) 2009.02.12, (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2012-006794 A (住友電気工業株式会社) 2012.01.12, (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2011-246304 A (古河機械金属株式会社) 2011.12.08, 段落 0024 (ファミリーなし)	1-14