

(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
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190969 A1

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/013363

(22) 国際出願日: 2023年3月30日(30.03.2023)

(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 2022-060641 2022年3月31日(31.03.2022) JP
特願 2022-060642 2022年3月31日(31.03.2022) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(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);
〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
石鍋 隆幸 (ISHINABE Takayuki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
辻井 豊 (TSUJII Yutaka); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). ▲高▼橋 達也(TAKAHASHI Tatsuya); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 池田 宏隆(IKEDA Hirotaka); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: GaN CRYSTAL AND GaN WAFER

(54) 発明の名称: GaN結晶及びGaNウエハ

(57) Abstract: Provided are: a GaN crystal in which the angle between an m axis and the normal of the main surface is 0-20 degrees, said GaN crystal having on a main surface thereof a band-like dislocation aggregation region that satisfies at least one condition selected from the group consisting of conditions (1)-(3); and a GaN wafer. The GaN crystal and the GaN wafer have a narrow band-like dislocation aggregation region on the main surface thereof and contribute to an improvement in the yield of a nitride semiconductor device. (1) Maximum effective width is less than 50 μm . (2) Condition (A) and/or condition (B) is satisfied, wherein condition (A) is that the dislocation density (D_Y) for a width of 15 μm from the center is less than $3 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$, and condition (B) is that the dislocation density (D_Z) for a width of 50 μm from the center is less than $2.5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$. (3) The ratio (D_Z/D_X) of D_Z to D_X (the dislocation density D_X for a width of 5 μm from the center is not more than 0.5, and/or D_Z/D_Y is not more than 0.5.

(57) 要約: 主表面の法線とm軸との間の角度が0度以上20度以下であるGaN結晶であって、(1)～(3)からなる群より選択される少なくとも1つの要件を満たす帯状転位集合領域を該主表面上に有するGaN結晶及びGaNウエハは主表面に存在する帯状転位集合領域の幅が狭く、窒化物半導体デバイスの歩留りの向上に寄与する: (1) 最大有効幅が50 μm 未満; (2) 要件(A)及び要件(B)の少なくとも一方を満たす: (A) 中心から15 μm の幅の転位密度(D_Y)が $3 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 未満 (B) 中心から50 μm の幅の転位密度(D_Z)が $2.5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 未満; (3) D_X (中心から5 μm の幅の転位密度 D_X に対する D_Z の比(D_Z/D_X))が0.5以下及び/又は D_Z/D_Y が0.5以下。

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

明 細 書

発明の名称 : G a N 結晶及びG a N ウエハ

技術分野

[0001] 本発明は、G a N（窒化ガリウム）結晶及びG a N ウエハに関する。

背景技術

[0002] C面に対し大きく傾斜した主表面を有する非極性又は半極性G a N 結晶から得られるG a N ウエハが、特性の改善された窒化物半導体デバイス用の基板として期待されている。窒化物半導体は、窒化物系III-V族化合物半導体、III族窒化物系化合物半導体、G a N 系半導体、などとも呼ばれ、G a N の他に、G a N のG a の一部又は全部が、他の周期表13族元素（B、A l、I n）に置換された化合物を含む。一例を挙げれば、A l N、I n N、A l G a N、A l I n N、G a I n N、A l G a I n N等である。

非極性G a N ウエハの中で特に注目されているのは、（10-10）ウエハ、すなわちM面ウエハである。半極性G a N ウエハの中で特に注目されているのは、（20-21）ウエハ、（20-2-1）ウエハ、（30-31）ウエハ及び（30-3-1）ウエハである。

[0003] 非極性又は半極性G a N ウエハは、C面G a N ウエハ又はC面G a N テンプレートのG a N（0001）表面上にハイドライド気相成長（HVPE）法で成長させたバルクG a N 結晶を、所望する非極性又は半極性面に平行にスライスする方法で製造することができる。ただし、G a N（0001）表面上に安定的に気相成長させ得るG a N 結晶の厚さは、通常、数mm以下であることから、この方法で作製される非極性又は半極性G a N ウエハの面積は限られている。この方法で2インチウエハ（直径約50mmの円盤形ウエハ）のような大面積ウエハを工業的に生産することは極めて困難である。

[0004] この問題を解決するために考案されたのがタイリング法である。タイリング法では、集合シードを用いる。集合シードとは、複数のシードを結晶方位が揃うように密に並べたものである。複数のシードからなる集合シード上に

、ひとつの連続した層をなすバルクGaN結晶がHVPE法でエピタキシャル成長される（特許文献1～5）。主表面のc軸方向のサイズが数mm足らずのM面GaNウエハを複数枚集めて構成した集合シードを用いることにより、直径約50mmのM面GaNウエハを実現することが可能となる。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2006-315947号公報
特許文献2：特開2008-143772号公報
特許文献3：特開2010-275171号公報
特許文献4：特開2011-026181号公報
特許文献5：国際公開第2017/010166号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] タイリング法を用いて成長されたバルクGaN結晶では、隣接するシード間の境界の上方で成長した部分の結晶性が低くなる。かかるバルクGaN結晶をスライスして製造される非極性又は半極性GaNウエハは、この結晶性低下部が帯状に露出した領域である帯状転位集合領域を、その主表面に有している。

主表面に帯状転位集合領域を有する非極性又は半極性GaNウエハを用いて窒化物半導体デバイスを製造する場合、帯状転位集合領域の直上に形成された素子は、同じウエハ上の他の部分に形成された素子に比べ、特性や信頼性の点で劣ったものとなるであろう。従って、帯状転位集合領域の幅を狭くすることができれば、かかる非極性又は半極性GaNウエハを用いて製造される窒化物半導体デバイスの歩留りが向上するであろう。

そこで、本発明では、主表面に存在する帯状転位集合領域の幅を狭くしたGaN結晶及びGaNウエハを提供することを、主たる目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の実施形態には、以下に記載のGaN結晶、GaNウエハ、及びGaN結晶の製造方法が含まれる。

<1> 主表面の法線とm軸との間の角度が0度以上20度以下である主表面を有するGaN結晶であって、

1つ以上の帯状転位集合領域を該主表面上に有し、

以下(1)、(2)及び(3)からなる群より選択される少なくとも1つの要件を満たす、GaN結晶：

(1) 該帯状転位集合領域の最大有効幅が50 μ m未満である；

(2) 該帯状転位集合領域が下記要件(A)及び要件(B)の少なくとも一方を満たす、

(A) 該帯状転位集合領域の中心から、該帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ15 μ mの位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域(Y)における転位密度が $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 未満である、

(B) 該帯状転位集合領域の中心から、該帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ50 μ mの位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域(Z)における転位密度が $2.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 未満である；

(3) 下記で定義される転位密度 D_x に対する転位密度 D_z の比(D_z/D_x)が0.5以下及び／又は下記で定義される転位密度 D_y に対する転位密度 D_z の比(D_z/D_y)が0.5以下である。

転位密度 D_x ：該帯状転位集合領域の中心から、該帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ5 μ mの位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域(X)における転位密度

転位密度 D_y ：該帯状転位集合領域の中心から、該帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ15 μ mの位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域(Y)における転位密度

転位密度 D_z ：該帯状転位集合領域の中心から、該帯状転位集合領域の長手

方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $50\ \mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域（Z）における転位密度

<2> 要件（B）において該帯状転位集合領域の中心から、該帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $50\ \mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域（Z）における転位密度が $1 \times 10^7\ \text{cm}^{-2}$ 未満である<1>に記載のGaN結晶。

<3> （2）該帯状転位集合領域が要件（B）を満たし、要件（B）において該帯状転位集合領域の中心から、該帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $50\ \mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域（Z）における転位密度が $1.0 \times 10^6\ \text{cm}^{-2}$ 以上 $2.5 \times 10^7\ \text{cm}^{-2}$ 未満である<1>に記載のGaN結晶。

<4> （1）を満たす、<1>～<3>のいずれかに記載のGaN結晶。

<5> （2）を満たす、<1>～<4>のいずれかに記載のGaN結晶。

<6> （3）を満たす、<1>～<5>のいずれかに記載のGaN結晶。

<7> （1）、（2）及び（3）のいずれも満たす、<1>～<3>のいずれかに記載のGaN結晶。

<8> 前記主表面の面積が $10\ \text{cm}^2$ 以上である、<1>～<7>のいずれかに記載のGaN結晶。

<9> 前記主表面の帯状転位集合領域以外の領域における転位密度が $1 \times 10^6\ \text{cm}^{-2}$ 以下である、<1>～<8>のいずれかに記載のGaN結晶。

<10> 結晶中の炭素濃度が $1 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ 以下である、<1>～<9>のいずれかに記載のGaN結晶。

<11> 波長 $445\ \text{nm}$ における吸収係数が $1\ \text{cm}^{-1}$ 以上であり、かつ、赤外吸収スペクトルの $3050 \sim 3300\ \text{cm}^{-1}$ にN-Hピークが観察されない、<1>～<10>のいずれかに記載のGaN結晶。

<12> 主表面の法線とm軸との間の角度が0度以上20度以下である主表面を有するGaN結晶であって、

- 該主表面の面積が 10 cm^2 以上であり、
- 該主面上の任意の場所において、 $210 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の長方形領域を設定し、該長方形中の転位密度を算出したとき、該長方形中の転位密度が $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 超となる長方形領域が該主面上に存在しない、GaN 結晶。
- <13> 結晶中の炭素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下である、<12>に記載のGaN結晶。
- <14> 波長 445 nm における吸収係数が 1 cm^{-1} 以上であり、かつ、赤外吸収スペクトルの $3050 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ にN-Hピークが観察されない、<12>又は<13>に記載のGaN結晶。
- <15> <1>～<14>のいずれかに記載のGaN結晶からなる、GaNウエハ。
- <16> $\{10-10\}$ ウエハ、 $\{10-11\}$ ウエハ、 $\{10-1-1\}$ ウエハ、 $\{20-21\}$ ウエハ、 $\{20-2-1\}$ ウエハ、 $\{30-31\}$ ウエハ又は $\{30-3-1\}$ ウエハである、<15>に記載のGaNウエハ。
- <17> 複数のタイリング用GaNシードを密に並べることにより得られた集合シード上にアモノサーマル法によりバルクGaN結晶を成長させる液相成長工程及び前記液相成長工程で得られたバルクGaN結晶を種結晶として用いてHVPE法によりGaN結晶を成長させる気相成長工程を少なくとも含み、前記液相成長工程がメルトバック工程を含む、GaN結晶の製造方法。
- <18> 複数のタイリング用GaNシードを密に並べることにより得られた集合シードを準備する集合シード準備工程及び前記集合シード上にHVPE法によりGaN結晶を成長させる気相成長工程を少なくとも含み、前記集合シード準備工程が、タイリング用GaNシードの主面の $(000-1)$ 側の端部と、 $(000-1)$ 面の端部の交点からなるエッジ部分において、 $(000-1)$ 面が露出しないようにエッジ部分を除去する工程を含む、GaN結晶の製造方法。

発明の効果

[0008] 主表面に存在する帯状転位集合領域の幅を狭くしたGaN結晶及びGaNウエハが提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、実施形態に係るM面GaN結晶の一例を示す斜視図である。

[図2]図2(a)は、図1に示すM面GaN結晶の平面図であり、図2(b)は、図1に示すM面GaN結晶の断面図である。

[図3]図3は、実施形態に係るM面GaN結晶の一例を示す平面図である。

[図4]図4は、参考例に係るM面GaN結晶の一例を示す発光分布像(SEM-CL像)である。

[図5]図5は、図4から得た画像輝度の積算プロファイルである。

[図6]図6は、参考例に係るM面GaN結晶の一例を示す発光分布像(SEM-CL像)である。

[図7]図7は、実施形態に係るM面GaN結晶の一例を示す発光分布像(多光子励起PL像)である。

[図8]図8は、図7から得た画像輝度の積算プロファイルである。

[図9]図9は、実施形態に係るM面GaN結晶の一例を示す発光分布像(SEM-CL像)である。

[図10]図10は、図9から得た画像輝度の積算プロファイルである。

[図11]図11は、帯状転位集合領域と領域(Y)の関係の一例を示す平面図である。

[図12]図12は、領域(Y)における転位密度の算出方法の一例を示す平面図である。

[図13]図13は、帯状転位集合領域と領域(Z)の関係の一例を示す平面図である。

[図14]図14は、帯状転位集合領域と領域(X)の関係の一例を示す平面図である。

[図15]図15は、帯状転位集合領域と領域(Z)の関係の一例を示す平面図

である。

[図16]図16は、領域（Z）における転位密度の算出方法の一例を示す平面図である。

[図17]図17は、帯状転位集合領域と領域（X）の関係の一例を示す平面図である。

[図18]図18は、帯状転位集合領域と領域（Y）の関係の一例を示す平面図である。

[図19]図19は、GaN結晶の主表面のM面からの傾斜 θ と、そのc軸方向成分 θ_c 及びa軸方向成分 θ_a との関係を示す図面である。

[図20]図20は、おもて面と側面とがなす角度が鈍角（ $>90^\circ$ ）となったタイリング用GaNシードの断面図を示す。

[図21]図21（a）は、複数のタイリング用GaNシードを、密に並べた状態で、平坦なプレートの表面に貼り付けたところを示す断面図であり、図21（b）は、図21（a）に示す複数のタイリング用GaNシードに平坦化加工後を施した後の様子を示す断面図である。

[図22]図22は、「垂れ処理」を実施していない複数のタイリング用GaNシードを、密に並べたときに、シードの高さに意図しない差が生じている場合の断面図である。

[図23]図23は、「垂れ処理」を実施したタイリング用GaNシードの断面図である。

[図24]図24は、「垂れ処理」を実施した複数のタイリング用GaNシードを、密に並べたときに、シードの高さに意図しない差が生じている場合の断面図である。

[図25]図25は、HVPE法で使用される気相成長装置の概念図である。

[図26]図26は、集合シードとその上にエピタキシャル成長したバルクGaN結晶とからなる複合体の断面図を示す。

[図27]図27は、図26に示す複合体を円筒形に加工した後の断面図であり、破線は、該複合体をスライスして図1に示すGaNウエハを得る際のスラ

イス位置を示している。

発明を実施するための形態

[0010] GaN結晶では、 $[0001]$ 及び $[000\bar{1}]$ に平行な結晶軸がc軸、 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ に平行な結晶軸がm軸、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ に平行な結晶軸がa軸と呼ばれる。また、c軸に直交する結晶面がC面 (C-plane)、m軸に直交する結晶面がM面 (M-plane)、a軸に直交する結晶面がA面 (A-plane) と呼ばれる。

以下において、結晶軸、結晶面、結晶方位等に言及する場合には、特に断らない限り、GaN結晶の結晶軸、結晶面、結晶方位等を意味するものとする。

GaN結晶又はウエハの名称に付される結晶面の名称又はミラー指数は、当該結晶又はウエハの2つの主表面のうち、半導体デバイスの形成や結晶のエピタキシャル成長に使用することが意図された側の主表面と平行又は最も平行に近い低指数面のそれである。

例えば、かかる主表面と平行又は最も平行に近い低指数面がM面すなわち $\{10\bar{1}0\}$ であるGaNウエハは、M面ウエハ又は $\{10\bar{1}0\}$ ウエハと呼ばれる。

通常は、ミラー指数 $\{hkm\bar{l}\}$ における整数h、k、m及びlの絶対値がいずれも3以下である結晶面が、低指数面とされる。

なお、本明細書において「GaN結晶」とは、バルクGaN結晶のみならず、バルクGaN結晶を特定の形状に加工したものをも含む概念である。本明細書において、「GaNウエハ」は、前記「GaN結晶」の一形態であるが、バルクGaN結晶をウエハ状に加工したものを特に区別して呼称する場合に用いる。

以下、適宜図面を参照しながら、本発明を実施形態に即して説明する。

[0011] 1. GaN結晶

1. 1 GaN結晶

本発明の第一実施形態はGaN結晶に関する。

本発明の第一実施形態に係るGaN結晶は、主表面の法線とm軸との間の角度が0度以上20度以下である主表面を有するGaN結晶であって、

1つ以上の帯状転位集合領域を該主表面上に有し、

以下(1)、(2)及び(3)からなる群より選択される少なくとも1つの要件を満たす、GaN結晶である。

(1) 該帯状転位集合領域の最大有効幅が $50\mu\text{m}$ 未満である；

(2) 該帯状転位集合領域が下記要件(A)及び要件(B)の少なくとも一方を満たす、

(A) 転位密度 D_Y が $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 未満である、

(B) 転位密度 D_Z が $2.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 未満である；

(3) 転位密度 D_X に対する転位密度 D_Z の比(D_Z/D_X)が0.5以下及び／又は転位密度 D_Y に対する転位密度 D_Z の比(D_Z/D_Y)が0.5以下である。

[0012] 転位密度 D_X 、転位密度 D_Y 、転位密度 D_Z はそれぞれ以下のように定義される。

転位密度 D_X ：該帯状転位集合領域の中心から、該帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $5\mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域(X)における転位密度

転位密度 D_Y ：該帯状転位集合領域の中心から、該帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $15\mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域(Y)における転位密度

転位密度 D_Z ：該帯状転位集合領域の中心から、該帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $50\mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域(Z)における転位密度

[0013] 本発明の第一実施形態に係るGaN結晶の一例は、主表面の法線とm軸との間の角度が0度以上20度以下である主表面を有するGaN結晶であって、

1つ以上の帯状転位集合領域を該主表面上に有し、

以下（１）、（２－１）及び（３－１）からなる群より選択される少なくとも１つの要件を満たす、

（１）該帯状転位集合領域の最大有効幅が $50\mu\text{m}$ 未満である；

（２－１）該帯状転位集合領域が下記要件（Ａ）及び要件（Ｂ－１）の少なくとも一方を満たす、

（Ａ）転位密度 D_Y が $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 未満である、

（Ｂ－１）転位密度 D_Z が $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 未満である；

（３－１）転位密度 D_X に対する転位密度 D_Z の比（ D_Z/D_X ）が 0.5 以下である。

[0014] この例の Ga N 結晶は例えば以下の方法で製造することができる。

複数のタイリング用 Ga N シードを密に並べることにより得られた集合シード上にアモノサーマル法によりバルク Ga N 結晶を成長させる液相成長工程及び前記液相成長工程で得られたバルク Ga N 結晶を種結晶として用いて HVPE 法により Ga N 結晶を成長させる気相成長工程を少なくとも含み、前記液相成長工程がメルトバック工程を含む、 Ga N 結晶の製造方法。

[0015] 本発明の第一実施形態に係る Ga N 結晶の他の例は、主表面の法線と m 軸との間の角度が 0 度以上 20 度以下である主表面を有する Ga N 結晶であって、

１つ以上の帯状転位集合領域を該主表面上に有し、

以下（１）、（２－２）及び（３）からなる群より選択される少なくとも１つの要件を満たす、

（１）該帯状転位集合領域の最大有効幅が $50\mu\text{m}$ 未満である；

（２－２）該帯状転位集合領域が下記要件（Ｂ－２）を満たす、

（Ｂ－２）転位密度 D_Z が $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以上 $2.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 未満である；

（３）転位密度 D_X に対する転位密度 D_Z の比（ D_Z/D_X ）が 0.5 以下及び／又は転位密度 D_Y に対する転位密度 D_Z の比（ D_Z/D_Y ）が 0.5 以下である。

[0016] この例のGaN結晶は例えば以下の方法で製造することができる。

複数のタイリング用GaNシードを密に並べることにより得られた集合シードを準備する集合シード準備工程及び前記集合シード上にHVPE法によりGaN結晶を成長させる気相成長工程を少なくとも含み、前記集合シード準備工程が、タイリング用GaNシードの主面の(000-1)側の端部と、(000-1)面の端部の交点からなるエッジ部分において、(000-1)面が露出しないようにエッジ部分を除去する工程を含む、GaN結晶の製造方法。

製造方法についての詳細は後述する。

[0017] 本発明者らの検討の結果、集合シードを構成する複数のタイリング用GaNシードの境界の上方及び周辺において成長するGaN結晶層の品質が悪いために、境界の上方及び周辺において欠陥が増加した領域、すなわち帯状転位集合領域が発生し得ることを見出した。この知見に基づけば、集合シードを構成する複数のタイリング用GaNシードの境界の上方及び周辺において高品質のGaN結晶層を一度形成させることで、従来よりも帯状転位集合領域の発生を抑制し、帯状転位集合領域の幅を狭くしたGaN結晶を実現し得る。

[0018] また、本発明者らの検討の結果、集合シードを構成する複数のタイリング用GaNシードの境界において、シードのエッジ部分で(000-1)面が露出していると、境界の上方及び周辺において欠陥が増加した領域、すなわち帯状転位集合領域が発生し得ることを見出した。この知見に基づけば、集合シードを構成する複数のタイリング用GaNシードのエッジ部分で(000-1)面が露出しないようにすることで、従来よりも帯状転位集合領域の発生を抑制し、帯状転位集合領域の幅を狭くしたGaN結晶を実現し得る。

[0019] 本発明者らは、帯状転位集合領域の幅を狭くしたGaN結晶、具体的には、上記の(1)、(2)及び(3)からなる群より選択される少なくとも1つを満たすGaN結晶は、例えば後述する製造方法により、得ることができることを見出した。

[0020] 本発明の第一実施形態に係るGaN結晶は（１）、（２）及び（３）からなる群より選択されるいずれか１つを満たすものであっても、いずれか２つを満たすものであっても、全てを満たすものであってもよい。本発明のGaN結晶は少なくとも（１）を満たすことが好ましく、（１）及び（２）、又は（１）及び（３）を満たすことがより好ましく、（１）、（２）及び（３）の全てを満たすことがさらに好ましい。

[0021] １． ２． 帯状転位集合領域

第一実施形態（以下、「本実施形態」と称することがある。）に係るGaN結晶は、帯状転位集合領域を主表面上に有する。帯状転位集合領域とは、転位が相対的に高い密度で集合した領域が帯状に伸びた領域である。ここでいう転位とは、貫通転位（刃状転位、螺旋転位及び混合転位）の端点のことである。

本実施形態に係るGaN結晶の主表面には、複数の帯状転位集合領域が、周期的に配置されていてもよい。図１及び図２はかかるGaN結晶の一例を示す斜視図及び平面図である。GaN結晶１０は、周期的に配置された複数の帯状転位集合領域１４を第一主表面１１上に有している。

[0022] 主表面上の帯状転位集合領域は、その長手方向がc軸から０度以上２０度以下、又はa軸から０度以上２０度以下の方向に延びていてもよい。

また、第一実施形態に係るGaN結晶は、その長手方向がc軸から０度以上２０度以下の方向に延びる帯状転位集合領域に加えて、その長手方向がa軸から０度以上２０度以下の方向に延びる帯状転位集合領域を主表面上に有するものであってもよい。

[0023] 図３は、かかるGaN結晶の一例を示す平面図である。

図３を参照すると、GaN結晶２０は円盤の形状を有しており、c軸に直交する方向に延びる帯状転位集合領域２４－１の他に、a軸に直交する方向に延びる帯状転位集合領域２４－２を、第一主表面２１上に有している。

[0024] 再び図２を参照すると、GaN結晶１０が第一主表面１１に有する帯状転位集合領域１４の数は３本に限定されるものではなく、４本以上であっても

よいが、6本を超えないことが望ましい。GaN結晶10の直径が45～55mmの場合、結晶性低下帯14の数は好ましくは2本、より好ましくは1本である。

[0025] 帯状転位集合領域は、転位が相対的に高い密度で集合した領域が帯状に伸びた領域であり、後述の集合シードを用いる方法でバルクGaN結晶を成長させた場合に、そのバルクGaN結晶の表面、又はそのバルクGaN結晶からGaNウエハを作製した場合に観察される。具体的にいうと、集合シード上に成長したバルクGaN結晶のうち、集合シードを構成するシード基板間の境界の上方に成長した、欠陥密度の高い部分が、該バルクGaN結晶の表面、又は加工して得られるGaNウエハの表面に帯状転位集合領域として現れる。典型的には、集合シードを構成する複数のタイリング用GaNシード間の境界において接合が不良であることに起因して発生する欠陥に由来する。後述するように、タイリング法を用いて成長されたバルクGaN結晶、及びバルクGaN結晶から作られるGaNウエハの主表面には、帯状転位集合領域が存在しうる。それだけでなく、主表面に帯状転位集合領域を有するGaN結晶をシードに用いて成長させたバルクGaN結晶、及びそのバルクGaN結晶から作製したGaNウエハも、主表面に帯状転位集合領域を有するものとなる場合がある。

[0026] 走査電子顕微鏡－カソードルミネッセンス（SEM-CL）装置や多光子励起フォトルミネッセンス（PL）顕微鏡、PLイメージング装置などを用いて結晶面の発光分布像を取得すると、発光分布像において、結晶中の転位は暗点、すなわち周囲よりも画像輝度が低い点として観察される。帯状転位集合領域と他の領域との境界では、上述した発光分布像で観察される暗点の密度が大きく異なる。帯状転位集合領域では、発光分布像における画像輝度が、帯状転位集合領域外の領域に比べて低く、観察によって区別できる。ここで、暗点観察が可能な装置によって観察される暗点密度は、上記の転位密度と同義である。

なお、結晶中の転位が高密度で存在する領域の暗点密度を正確に計測する

ためには、高い空間分解能が必要となる場合がある。空間分解能が劣ると、発光分布像中で個別の暗点が分離できず、正確な暗点の個数が計測できないためである。一般的に、SEM-CL装置は多光子励起PL顕微鏡やPLEイメージング装置よりも空間分解能に優れる。このため、本明細書においても、暗点密度を計測するために、必要に応じてSEM-CL装置と多光子励起PL顕微鏡とを使い分けることができる。

[0027] 1. 3. 要件 (1)

本実施形態に係るGaN結晶は(1)、(2)及び(3)からなる群より選択される少なくとも1つの要件を満たす。

要件(1)は以下のとおりである。

(1) 帯状転位集合領域の最大有効幅が $50\mu\text{m}$ 未満である。

[0028] 要件(1)として、帯状転位集合領域の最大有効幅は $50\mu\text{m}$ 未満であればよいが、結晶品質向上の観点から、 $40\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。帯状転位集合領域の最大有効幅は $1\mu\text{m}$ 以上であればよい。

本明細書において、帯状転位集合領域の最大有効幅とは、主表面上に存在する帯状転位集合領域の有効幅における最大値をいう。主表面上に複数の帯状転位集合領域が存在する場合には、それらの有効幅のうちの最大値をいう。

本明細書において、帯状転位集合領域の有効幅は、以下のように定義される。

[0029] GaN結晶が主表面に有する帯状転位集合領域の有効幅は、上記の暗点観察可能な装置を用いて得られた発光分布像を観察することにより調べる。帯状転位集合領域の長手方向 $240\mu\text{m}$ の区間について、該帯状転位集合領域全体を含み、該長手方向に対して垂直な方向に長さ $180\mu\text{m}$ となるように引いた仮想線分上の画像輝度プロファイルの積算値を求める。積算された輝度プロファイルにおいて、帯状転位集合領域外の領域では相対的に輝度が高く、フラットな領域である一方、帯状転位集合領域では相対的に輝度が低い

。積算された輝度プロファイルにおけるフラットな領域を外挿してベースラインを引く。本明細書において、帯状転位集合領域の有効幅は、前記積算された輝度プロファイルにおいて、ベースラインにおける画像輝度の値に対して、80%以下の画像輝度である領域の両方の端点の間の距離として定義される。帯状転位集合領域の有効幅を決定する際には、前記積算された輝度プロファイルをフィッティングして得た曲線を用いて行ってもよい。本明細書において、帯状転位集合領域の中心は、前記の有効幅の2つの端点の中点をいう。なお、後述するように、前記積算された輝度プロファイルにおいて、ベースラインにおける画像輝度の値に対して80%以下の画像輝度である領域が存在せず、帯状転位集合領域の有効幅を決定できない場合には、発光分布像で観察される帯状転位集合領域の中心を目視で決定する。

[0030] 図4は、参考例のGa₂N結晶の主面上における帯状転位集合領域周辺の発光分布像（SEM-CL像）であり、240 μm × 180 μmの領域を観察したものである。暗点が高密度で存在しており、暗点密度の計測のためにSEM-CL装置を用いている。図4において、帯状転位集合領域の長手方向はa軸に平行な方向である。図4のSEM-CL像において、帯状転位集合領域の長手方向240 μmの区間について、該長手方向に対して垂直な長さ180 μmの線分上の画像輝度プロファイルを積算した結果が、図5である。図5において、ベースラインにおける画像輝度の値に対して、80%以下の画像輝度である領域の両方の端点の間の距離は約54 μmであった。なお、図4において実線は積算された輝度の実測値を示し、破線は実測値の曲線をフィッティングした結果を示す。

[0031] 帯状転位集合領域の有効幅を算出する際に、前記の240 μm × 180 μmの領域で積算された輝度プロファイルにおいて、帯状転位集合領域外の領域に相当するフラットな領域が存在せず、積算された輝度プロファイルの範囲内でベースラインが得られない場合がある。このような場合は、典型的には、集合シードの接合部から伝播した欠陥に由来する転位が広範囲にわたり高密度で分布している状況において見られる。このような状況は、帯状転位

集合領域が広範囲に存在することを意味するから、このような場合には帯状転位集合領域の有効幅が $50\mu\text{m}$ 以上であると判断する。図6は、参考例のGaN結晶の主面上における帯状転位集合領域周辺の発光分布像（SEM-CL像）であり、こうした場合の一例である。

[0032] 別の場合には、帯状転位集合領域の幅を算出する際に、前記の積算された輝度プロファイルにおいて、ベースラインにおける画像輝度の値に対して、80%以下の画像輝度である領域が存在しない場合がある。このような場合は、典型的には、集合シードの接合部から伝播した欠陥に由来する転位の発生が効果的に抑制され、実質的に帯状転位集合領域の幅が非常に狭い状況において観察される。このような状況は、帯状転位集合領域が非常に狭いことを意味するから、このような場合には帯状転位集合領域の有効幅が $50\mu\text{m}$ 未満であると判断する。図7は、実施例のGaN結晶の主面上における帯状転位集合領域周辺の発光分布像（多光子励起PL像）であり、こうした場合の一例である。図8は、図7の多光子励起PL像について得た積算された画像輝度プロファイルであり、ベースラインにおける画像輝度の値に対して、80%以下の画像輝度である領域が存在しない。なお、図7は、+c側の輝度が全体的に暗くなっており、これに伴い図8は+c側の積算輝度の数値が低い、これは多光子励起PL像の視野の外周領域で生じるアーティファクトであると考えられる。このような場合は、必要に応じて積算された画像輝度プロファイルを平坦化処理する。

[0033] 図9は、実施形態に係るGaN結晶の主面上における帯状転位集合領域周辺の発光分布像（SEM-CL像）の一例である。図10は、図9のSEM-CL像について得た画像輝度の積算プロファイルであり、ベースラインにおける輝度の値に対して、80%以下の輝度である領域の両方の端点の間の距離は約 $32\mu\text{m}$ であった。

[0034] 従来、タイリング法で用いる集合シード間の境界上部において生じる帯状転位集合領域の評価としては、市販のX線回折装置を用いて、X線ロックングカーブ（XRC）のFWHMを評価することが通常行われていた。XRC

のFWHMのいわゆる空間分解能は、XRC測定の測定箇所の間隔によって決まるが、帯状転位集合領域の幅が小さくなるにつれ、一般的なX線回折装置を用いたXRC測定の空間分解能では帯状転位集合領域の幅を正確に測定することが難しくなる。つまり、帯状転位集合領域の幅が小さい場合には、従来のXRC測定は適切な評価方法とは言えない。暗点観察が可能な装置による発光分布像観察によれば、帯状転位集合領域の幅が小さい場合でも帯状転位集合領域の幅を定量的に評価することができる。

[0035] 1. 4. 要件(2)

要件(2)は以下のとおりである。

(2) 帯状転位集合領域が下記要件(A)及び要件(B)の少なくとも一方を満たす。

(A) 該帯状転位集合領域の中心から、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $15\mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域(Y)における転位密度(転位密度 D_Y)が $3 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ 未満である。

(B) 該帯状転位集合領域の中心から、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $50\mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域(Z)における転位密度(転位密度 D_Z)が $2.5 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ 未満である。

[0036] 要件(A)は、転位密度 D_Y が $3 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ 未満であることを要する。前記領域(Y)は、その中心が帯状転位集合領域の中心と一致し、かつ帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な方向の長さが $30\mu\text{m}$ である四角形で画される領域であるともいえる。図11は、GaN結晶の主面上の帯状転位集合領域と、領域(Y)の関係の一例を示す模式図である。図11において、帯状転位集合領域の長手方向は、a軸と平行な方向である。領域(Y)601は、帯状転位集合領域の中心400から、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $15\mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分501で画されている。

- [0037] 帯状転位集合領域がタイリング法で用いる集合シード間の境界において発生する欠陥に由来する場合、帯状転位集合領域を構成する転位は、集合シードの接合面の直上だけで観察されるのではない。集合シード上でGaN結晶層が成長する過程で、集合シードの接合面の周辺部にまで転位が伝播するために、結果として、集合シードの接合面直上の周辺領域にわたって転位が高密度で分布することになる。したがって、転位密度 D_Y が低いことは、集合シード間の接合部において発生する転位が低減されているとともに、接合部の周辺に伝播した転位をも低減されていることを意味する。
- [0038] 転位密度 D_Y は、 $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 未満であればよいが、結晶品質のさらなる向上の観点から、 $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 未満が好ましく、 $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 未満がより好ましく、 $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 未満がさらに好ましい。転位密度 D_Y は、小さければ小さいほどよいが、その下限は通常 $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ である。
- [0039] 転位密度 D_Y は、暗点観察が可能な装置を用いて取得した発光分布像中に観察される暗点密度を計測することにより算出することができる。転位密度は、前記領域（Y）における帯状転位集合領域の長手方向の長さを特定の長さに設定して観察領域とし、同一の帯状転位集合領域について、複数の観察領域について算出した転位密度を平均することで算出する。具体例を挙げて算出方法を説明すると、観察領域の帯状転位集合領域の長手方向における長さを $210 \mu\text{m}$ と設定する場合、観察領域は $210 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ の長方形で画されることになる。同一の帯状転位集合領域について、 $210 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ の観察領域をそれぞれ観察領域の重複がないように2乃至3領域設定し、それぞれの観察領域について算出した転位密度を平均して、領域（Y）における転位密度（転位密度 D_Y ）とする。主面上に帯状転位集合領域が複数存在する場合は、上記のように測定領域の面積を決め、複数の帯状転位集合領域それぞれに対して、観察領域の重複がないように2乃至3の測定領域を設定し、設定したすべての測定領域について算出した転位密度を平均して、領域（Y）における転位密度とする。図12は、上述した具体例の場合を示す模式図である。図12では、同一の帯状転位集合領域について、異なる3つ

の $210\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ の観察領域を設定している。

[0040] 要件 (B) は、転位密度 D_z が $2.5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 未満であることを要する。前記領域 (Z) は、その中心が帯状転位集合領域の中心と一致し、かつ帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な方向の長さが $100\mu\text{m}$ である四角形で画される領域であるともいえる。

[0041] 要件 (B) は要件 (B-1) 又は要件 (B-2) であることが好ましい。

[0042] 要件 (B-1) は、転位密度 D_z が $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 未満であることを要する。

図13は、GaN結晶の主面上の帯状転位集合領域と、領域 (Z) の関係の一例を示す模式図である。図13において、帯状転位集合領域の長手方向は、a軸と平行な方向である。領域 (Z) 602は、帯状転位集合領域の中心400から、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $50\mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分502で画されている。

要件 (B-1) において、転位密度 D_z は、 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 未満であればよいが、結晶品質のさらなる向上の観点から、 $8 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 未満が好ましく、 $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 未満がより好ましく、 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 未満がさらに好ましい。転位密度 D_z は、小さければ小さいほどよいが、その下限は通常 $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ である。

[0043] 要件 (B-2) は、転位密度 D_z が $1.0 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 以上 $2.5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 未満であることを要する。図15は、GaN結晶の主面上の帯状転位集合領域と、領域 (Z) の関係の一例を示す模式図である。図15において、帯状転位集合領域の長手方向は、a軸と平行な方向である。領域 (Z) 602は、帯状転位集合領域の中心400から、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $50\mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分502で画されている。

[0044] 帯状転位集合領域がタイリング法で用いる集合シード間の境界において発生する欠陥に由来する場合、帯状転位集合領域を構成する転位は、集合シード

ドの接合面の直上だけで観察されるのではない。集合シード上でGaN結晶層が成長する過程で、集合シードの接合面の周辺部にまで転位が伝播するために、結果として、集合シードの接合面直上の周辺領域にわたって転位が高密度で分布することになる。したがって、帯状転位集合領域の中心を含む前記領域（Z）において転位密度が $2.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 未満であることは、集合シード間の接合部において発生する転位が低減されているとともに、接合部の周辺に伝播した転位をも低減されていることを意味する。

[0045] 要件（B-2）において、転位密度 D_z は、 $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以上 $2.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 未満であればよいが、結晶品質のさらなる向上の観点から、 $2.2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 未満が好ましく、 $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 未満がより好ましい。転位密度 D_z は、 $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以上が好ましく、 $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以上がより好ましい。

[0046] 転位密度 D_z は、暗点観察が可能な装置を用いて取得した発光分布像中に観察される暗点密度を計測することにより算出することができる。転位密度は、前記領域（Z）における帯状転位集合領域の長手方向の長さを特定の長さに設定して観察領域とし、同一の帯状転位集合領域について、複数の観察領域について算出した転位密度を平均することで算出する。具体例を挙げて算出方法を説明すると、観察領域の帯状転位集合領域の長手方向における長さを $210 \mu\text{m}$ と設定する場合、観察領域は $210 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の長方形で画されることになる。同一の帯状転位集合領域について、 $210 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の観察領域をそれぞれ観察領域の重複がないように2乃至3領域設定し、それぞれの観察領域について算出した転位密度を平均して、転位密度 D_z とする。主面上に帯状転位集合領域が複数存在する場合は、上記のように測定領域の面積を決め、複数の帯状転位集合領域それぞれに対して、観察領域の重複がないように2乃至3の測定領域を設定し、設定したすべての測定領域について算出した転位密度を平均して、転位密度 D_z とする。図16は、上述した具体例の場合を示す模式図である。図16では、同一の帯状転位集合領域について、異なる3つの $210 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の観察領域を設定し

ている。

[0047] 要件（２）として、GaN結晶は、前記条件（Ａ）及び条件（Ｂ）の少なくともいずれかを満たす帯状転位集合領域を有していればよいが、条件（Ａ）及び条件（Ｂ）を同時に満たす帯状転位集合領域を有していてもよい。例えば、条件（Ａ）を満たす帯状転位集合領域を有すること、条件（Ａ）及び条件（Ｂ－１）を同時に満たす帯状転位集合領域を有すること、条件（Ｂ－１）を満たす帯状転位集合領域を有すること、又は条件（Ｂ－２）を満たす帯状転位集合領域を有することが好ましい。

[0048] １．５．要件（３）

要件（３）は以下のとおりである。

（３－１）転位密度 D_x 及び転位密度 D_z の比（ D_z/D_x ）が０．５以下及び／又は転位密度 D_y に対する転位密度 D_z の比（ D_z/D_y ）が０．５以下である。

[0049] 要件（３）は以下の要件（３－１）であってもよい。

（３－１）転位密度 D_x 及び転位密度 D_z の比（ D_z/D_x ）が０．５以下である。

帯状転位集合領域がタイリング法で用いる集合シード間の境界において発生する欠陥に由来する場合、帯状転位集合領域を構成する転位は、集合シードの接合面の直上だけで観察されるのではない。集合シード上でGaN結晶層が成長する過程で、集合シードの接合面の周辺部にまで転位が伝播するために、結果として、集合シードの接合面直上の周辺領域にわたって転位が高密度で分布することになる。したがって、帯状転位集合領域の中心を含む前記領域（X）における転位密度 D_x と帯状転位集合領域の中心を含む前記領域（Z）における転位密度 D_z との比 D_z/D_x が小さいことは、集合シード間の接合部において発生する転位が低減されているとともに、接合部の周辺に伝播した転位をも低減されていることを意味する。

[0050] 要件（３－１）において、転位密度 D_x と転位密度 D_z との比 D_z/D_x は０．５以下であればよいが、結晶品質のさらなる向上の観点から、０．４５以

下が好ましく、0.40以下がより好ましく、0.35以下がさらに好ましい。

[0051] 転位密度 D_x 及び転位密度 D_z の算出方法は、要件(2)における、転位密度 D_y の算出方法と同じように行うことができる。図14は、GaN結晶の主面上の帯状転位集合領域と、領域(X)の関係の一例を示す模式図である。図14において、帯状転位集合領域の長手方向は、a軸と平行な方向である。領域(X)603は、帯状転位集合領域の中心400から、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ5 μ mの位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分503で画されている。

[0052] 要件(3)において、転位密度 D_x 及び転位密度 D_z の比(D_z/D_x)が0.5以下及び／又は転位密度 D_y に対する転位密度 D_z の比(D_z/D_y)が0.5以下である。

[0053] 帯状転位集合領域がタイリング法で用いる集合シード間の境界において発生する欠陥に由来する場合、帯状転位集合領域を構成する転位は、集合シードの接合面の直上だけで観察されるのではない。集合シード上でGa₂N結晶層が成長する過程で、集合シードの接合面の周辺部にまで転位が伝播するために、結果として、集合シードの接合面直上の周辺領域にわたって転位が高密度で分布することになる。したがって、帯状転位集合領域の中心を含む前記領域(X)における転位密度 D_x と帯状転位集合領域の中心を含む前記領域(Z)における転位密度 D_z との比 D_z/D_x 及び／又は帯状転位集合領域の中心を含む前記領域(Y)における転位密度 D_y と帯状転位集合領域の中心を含む前記領域(Z)における転位密度 D_z との比 D_z/D_y が小さいことは、集合シード間の接合部において発生する転位が低減されているとともに、接合部の周辺に伝播した転位をも低減されていることを意味する。

[0054] 要件(3)において、転位密度 D_x と転位密度 D_z との比 D_z/D_x と、転位密度 D_y と転位密度 D_z との比 D_z/D_y の少なくとも一方が0.5以下であればよいが、結晶品質のさらなる向上の観点から、転位密度 D_x と転位密度 D_z との比 D_z/D_x と、転位密度 D_y と転位密度 D_z との比 D_z/D_y の少なくとも

一方が0.45以下であることが好ましく、転位密度 D_x と転位密度 D_z との比 D_z/D_x と、転位密度 D_y と転位密度 D_z との比 D_z/D_y の少なくとも一方が0.40以下であることがより好ましく、転位密度 D_x と転位密度 D_z との比 D_z/D_x と、転位密度 D_y と転位密度 D_z との比 D_z/D_y の少なくとも一方が0.35以下であることがさらに好ましい。また、転位密度 D_x と転位密度 D_z との比 D_z/D_x と、転位密度 D_y と転位密度 D_z との比 D_z/D_y の両方が0.5以下であることも好ましく、両方が0.45以下であってもよく、両方が0.40以下であってもよく、両方が0.35以下であってもよい。

[0055] 転位密度 D_x 及び転位密度 D_y の算出方法は、要件(2)における、前記領域(Z)における転位密度の算出方法と同じように行うことができる。図17は、GaN結晶の主面上の帯状転位集合領域と、領域(X)の関係の一例を示す模式図である。図17において、帯状転位集合領域の長手方向は、a軸と平行な方向である。領域(X)603は、帯状転位集合領域の中心400から、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ5 μ mの位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分503で画されている。図18は、GaN結晶の主面上の帯状転位集合領域と、領域(Y)の関係の一例を示す模式図である。図18において、帯状転位集合領域の長手方向は、a軸と平行な方向である。領域(Y)601は、帯状転位集合領域の中心400から、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ15 μ mの位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分501で画されている。

[0056] 1.6. 主面

本実施形態において、GaN結晶は、主表面の法線とm軸との間の角度が0度以上20度以下である主表面を有する。すなわち、GaN結晶の第一主表面と第二主表面のうち、少なくとも一方は、主表面の法線とm軸との間の角度が0度以上20度以下である。

GaN結晶の第一主表面と第二主表面のうち、少なくとも一方は、主表面の法線とm軸との間の角度が5°を超える角度で傾斜していてもよい。傾斜

方向は限定されないが、好ましくは、主表面の法線とm軸との間の角度をc軸方向成分とa軸方向成分とに分解したとき、c軸方向成分の絶対値がa軸方向成分の絶対値より大きくなるようにする。

[0057] GaN結晶の主表面のM面からの傾斜と、そのc軸方向成分及びa軸方向成分との関係は、図19に示す通りである。

GaN結晶の主表面のM面からの傾斜とは、換言すれば、該主表面の法線ベクトルNの、m軸からの傾斜 θ である。該傾斜 θ をc軸方向成分とa軸方向成分に分解するには、該法線ベクトルNをA面平行成分N//AとC面平行成分N//Cに分解する。A面平行成分N//AはA面上における法線ベクトルNの正射影であり、C面平行成分N//CはC面上における法線ベクトルNの正射影である。A面平行成分N//Aのm軸に対する傾斜が、傾斜 θ のc軸方向成分 θ_c であり、C面平行成分N//Cのm軸に対する傾斜が、傾斜 θ のa軸方向成分 θ_a である。

[0058] a軸方向成分の絶対値は 5° 以下、更には 2° 未満、更には 1° 未満であることが好ましい。a軸方向成分の絶対値が小さい程、主表面上に表面の平坦性の高い窒化物半導体薄膜を成長させることが容易となる。

[0059] 一方、c軸方向成分の絶対値は通常 45° 以下、好ましくは 30° 未満、より好ましくは 20° 未満である。c軸方向成分の絶対値が 45° を超えると、半極性ウエハとしての利点が失われる傾向がある。c軸方向成分は正であっても負であってもよいが、好ましくは負である。ここで、c軸方向成分が正であるとは、第一主表面の法線ベクトルのA面平行成分N//Aが、m軸に対し $[0001]$ 側に傾いていることを意味し、c軸方向成分が負であるとは、第一主表面の法線ベクトルのA面平行成分N//Aが、m軸に対し $[000-1]$ 側に傾いていることを意味している。

主表面の法線とm軸との間の角度が 5° を超える角度で傾斜したGaN結晶の好適例には、 $\{10-11\}$ 結晶、 $\{10-1-1\}$ 結晶、 $\{20-21\}$ 結晶、 $\{20-2-1\}$ 結晶、 $\{30-31\}$ 結晶及び $\{30-3-1\}$ 結晶が含まれる。

$\{10-11\}$ 結晶、 $\{20-21\}$ 結晶、及び $\{30-31\}$ 結晶においては、主表面の法線と m 軸との間の角度の c 軸方向成分が正であり、 $\{10-1-1\}$ 結晶、 $\{20-2-1\}$ 結晶、及び $\{30-3-1\}$ 結晶においては、主表面の法線と m 軸との間の角度の c 軸方向成分が負である。

[0060] 特に好ましい例においては、第一主表面の M 面に対する傾斜の c 軸方向成分の絶対値が $2 \sim 5^\circ$ 、かつ、 a 軸方向成分の絶対値が 1° 未満である。

[0061] 本実施形態に係る GaN 結晶において、「第一主面」は、 GaN 基板に用いて窒化物半導体デバイスを製造する際に、窒化物半導体のエピタキシャル成長に使用されることが予定された主面、すなわち「おもて面」である。第一主面は鏡面仕上げされ、 AFM で測定されるその根二乗平均 (RMS) 粗さは、測定範囲 $2 \mu m \times 2 \mu m$ において好ましくは $2 nm$ 未満であり、 $1 nm$ 未満又は $0.5 nm$ 未満であってもよい。

「第二主面」は、「第一主面」と反対方向を向いた「裏面」であり、鏡面仕上げされていてもよいし、艶消し仕上げされていてもよい。

本明細書において、特に断る場合を除き、「主表面」は「第一主面」と「第二主面」を区別せずに総称する場合に用いる。

[0062] 本実施形態に係る GaN 結晶において、前記主表面の面積は $10 cm^2$ 以上であることが好ましい。このような GaN 結晶から GaN ウエハを得る場合に、 GaN ウエハを用いたデバイス製造の生産性が向上する。同様の観点から、主表面の面積は $15 cm^2$ 以上がより好ましく、 $20 cm^2$ 以上がさらに好ましい。主表面の面積の上限は特に限定はないが、通常 $300 cm^2$ 以下である。また、該主表面上の任意の場所において、 $210 \mu m \times 100 \mu m$ の長方形領域を設定し、該長方形中の転位密度を算出したとき、該長方形中の転位密度が $1 \times 10^7 cm^{-2}$ 超となる長方形領域が該主面上に存在しないことが好ましい。

[0063] 本実施形態に係る GaN 結晶において、前記主表面の帯状転位集合領域以外の領域における転位密度が $1 \times 10^6 cm^{-2}$ 以下であることが好ましい。この場合には、 GaN 結晶の結晶品質に優れる。同様の観点から、主表面の帯

状転位集合領域以外の領域における転位密度は、 $8 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 以下がより好ましく、 $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 以下がさらに好ましい。転位密度の下限は特に限定はないが、通常 $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 以上である。

[0064] 1. 7. GaN結晶

別の側面において、本実施形態に係るGaN結晶は、主表面の法線とm軸との間の角度が0度以上20度以下である主表面を有し、該主表面の面積が 10 cm^2 以上であり、該主表面上の任意の場所において、 $210 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の長方形領域を設定し、該長方形中の転位密度を算出したとき、該長方形中の転位密度が $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 超となる長方形領域が該主面上に存在しないGaN結晶である。当該GaN結晶は、1つ以上の帯状転位集合領域を前記主表面上に有するものであってもよい。

[0065] 当該GaN結晶は、主面上の任意の場所において、 $210 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の長方形領域を設定し、前記長方形中の転位密度を算出したとき、前記長方形中の転位密度が $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 超となるような長方形領域を、前記主面上に1つも見出すことができないものである。

例えば、帯状転位集合領域の幅が十分に低減されていない従来のGaN結晶の場合、前述した $210 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の長方形領域を帯状転位集合領域を覆うように設定したときには、当該長方形領域の転位密度は $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ を超えるものとなる。すなわち、該主面上の任意の場所において、 $210 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の長方形領域を設定し、該長方形中の転位密度を算出したとき、該長方形中の転位密度が $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 超となる長方形領域が該主面上に存在しないGaN結晶とは、帯状転位集合領域の幅が十分狭い、結晶品質に優れたGaN結晶であることを意味する。

同様の観点から、上記GaN結晶は、主面上の任意の場所において、 $210 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の長方形領域を設定し、前記長方形中の転位密度を算出したとき、前記長方形中の転位密度が $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 超となるような長方形領域が主表面上に存在しないことが好ましく、前記長方形中の転位密度が $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 超となるような長方形領域が主表面上に存在しないことがより

好ましく、前記長方形中の転位密度が $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 超となるような長方形領域が主表面上に存在しないものであることがさらに好ましい。

前記長方形中の転位密度の算出には、転位密度 D_V について上記で説明したものと同様の方法を適用することができる。

なお、前記「主面上の任意の場所」から、GaN結晶の外周縁から内側に1 mmまでの領域を除くことができる。

[0066] 1. 8. 具体例、その他

図1は、本実施形態に係るGaN結晶の一例を示す斜視図である。図2 (a)は、図1に示すGaN結晶10の平面図である。図2 (b)は、図1に示すGaN結晶10の断面図であって、a軸に直交する平面で切断したときに形成される切断面を示している。

図1及び図2を参照すると、GaN結晶10は円盤の形状を有するM面ウエハであり、第一主表面11と、該第一主表面の反対側の第二主表面12とを有している。第一主表面11と第二主表面12は、側面13を介してつながっている。第一主表面11と第二主表面12は、好ましくは、互いに平行である。

[0067] 本実施形態に係るGaN結晶は、図1及び図2に示すGaN結晶10を様々な変形したものであり得る。

第一実施形態に係るGaN結晶は、主表面が円以外の形状であってもよく、例えば、矩形（正方形、長方形）であってもよい。

[0068] 本実施形態に係るGaN結晶の直径DWは、通常10 mm以上であり、20 mm以上、あるいは45 mm以上であってもよく、典型的には50～55 mm（約2インチ）、100～105 mm（約4インチ）、150～155 mm（約6インチ）等である。

GaN結晶10は、自立ウエハとして取り扱い得る厚さを有している。直径45～55 mm（約2インチ）の円盤形GaN結晶の場合、自立ウエハとして取り扱い得るために必要な最低限の厚さは150～200 μm であり、好ましい厚さは250 μm 以上、更には280 μm 以上である。直径がより

大きい場合は、好ましい厚さもより大きくなる。

GaN結晶10の厚さに特に上限は無いが、通常は1mm以下であり、直径45～55mmのウエハの場合には、好ましくは400 μ m以下である。

[0069] 本実施形態に係るGaN結晶は、結晶中の炭素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。結晶中の炭素濃度が上記範囲内であると、結晶中に含まれる炭素がGaN結晶を用いて得られた半導体デバイスの性能に悪影響を及ぼす恐れがなくなるため好ましい。結晶中の炭素濃度は、 $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下がより好ましく、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下がさらに好ましく、 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下が殊更に好ましく、 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下が特に好ましい。結晶中の炭素濃度は、二次イオン質量分析法（SIMS）を用いて測定することができる。GaN結晶が、HVPE法によって結晶成長して得られたものである場合、通常、意図的に炭素ドーピングすることなしには、結晶中の炭素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を超えるものとなることはないと考えてよい。参考までに、発明者らが過去に実施した実験結果によれば、m面種結晶を意図的に炭素ドーピングしていないHVPE法で結晶成長させて得たGaN結晶の炭素濃度をSIMSで測定したところ、 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下であった。また、GaN結晶が、酸性アモノサーマル法によって結晶成長して得られたものである場合、意図的に炭素ドーピングすることなしには、結晶中の炭素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を超えるものとなることはないと考えてよい。参考までに、発明者らが過去に実施した実験結果によれば、m面種結晶を意図的に炭素ドーピングしていない酸性アモノサーマル法で結晶成長させて得たGaN結晶の炭素濃度をSIMSで測定したところ、 $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度であった。

[0070] 本実施形態に係るGaN結晶は、波長445nmにおける吸収係数が 1 cm^{-1} 以上であり、かつ、赤外吸収スペクトルの3050～3300 cm^{-1} にN-Hピークが観察されないものであってもよい。波長445nmにおける吸収係数が 1 cm^{-1} 以上であり、かつ、赤外吸収スペクトルの3050～3300 cm^{-1} にN-Hピークが観察されないGaN結晶であることは、そのような

GaN結晶がアモノサーマル法によって製造されたものではないことを意味する。例えば、HVPE法を用いて結晶成長して得られたGaN結晶は、通常波長445nmにおける吸収係数が 1 cm^{-1} 以上であり、かつ、赤外吸収スペクトルの $3050\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ にN-Hピークが観察されないGaN結晶である。

[0071] 2. 用途

本実施形態に係るGaN結晶は、各種の窒化物半導体デバイスを製造するための基板として使用することができる。通常は、本実施形態に係るGaN結晶上に一種以上の窒化物半導体を気相エピタキシャル成長させて、デバイス構造を形成する。エピタキシャル成長法として、薄膜の形成に適したMOCVD法、MBE法、パルス蒸着法などを好ましく用いることができる。

[0072] 窒化物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、太陽電池などがある。

[0073] 3. GaN結晶の製造方法

本発明の第二実施形態は、GaN結晶の製造方法に関する。

第二実施形態に係るGaN結晶の製造方法は、少なくとも、次の液相成長工程及び気相成長工程を含んでいる。必要に応じて、ウエハ作製工程を設けてGaNウエハを製造することができる。

・液相成長工程：複数のタイリング用GaNシードを密に並べることにより得られた集合シード上に、アモノサーマル法によりバルクGaN結晶を成長させる工程

・気相成長工程：液相成長工程で得られたバルクGaN結晶を種結晶として用いて、HVPE法によりバルクGaN結晶を成長させる工程

・ウエハ作製工程：気相成長工程で得られたバルクGaN結晶から、主表面の法線とm軸との間の角度が0度以上20度以下であるGaNウエハを作製する工程

好ましい態様の一例では、GaN結晶の製造方法は、複数のタイリング用GaNシードを密に並べることにより得られた集合シード上に、アモノサーマル法によりバルクGaN結晶を成長させる液相成長工程；及び前記液相成長工程で得られたバルクGaN結晶を種結晶として用いて、HVPE法によりGaN結晶を成長させる気相成長工程；を少なくとも含み、前記液相成長工程がメルトバック工程を含む。

[0074] 3. 1. 液相成長工程

前記液相成長工程は、さらに、以下のステップ1～5をそれぞれ独立に含みうる。

ステップ1：C面GaNシードの(000-1)表面上に、アモノサーマル法によりGaN結晶を[000-1]方向に成長させる。

ステップ2：上記ステップ1で[000-1]方向に成長したGaN結晶から、M面GaNシードを作製する。

ステップ3：上記ステップ2で作製したM面GaNシード上に、アモノサーマル法によりバルクGaN結晶を成長させる。

ステップ4：上記ステップ3で成長させたバルクGaN結晶から、タイリング用GaNシードを作製する。

ステップ5：上記ステップ4で作製したタイリング用GaNシードを用いて、集合シードを作製し、得られた集合シード上に、アモノサーマル法によりバルクGaN結晶を成長させる。

または、上記液相成長工程は、上記の以下のステップ1～ステップ4に加えて、ステップ5の代わりに、ステップ5'～ステップ6'を含むことができる。

ステップ5'：上記ステップ4で作製したタイリング用GaNシードに垂れ処理を行う。

ステップ6' : 上記ステップ5' で垂れ処理を行ったタイリング用GaNシードを用いて、タイリング法によりバルクGaN結晶を成長させる。

いずれの場合もさらに以下のステップ7を含むことができる。

ステップ7 : 上記ステップ5又は上記ステップ6' で成長させたバルクGaN結晶から、所望の面方位を持つGaNウエハを作製する。

好ましい態様の一例では、GaN結晶の製造方法は、複数のタイリング用GaNシードを密に並べることにより得られた集合シードを準備する集合シード準備工程；前記集合シード上にHVPE法によりGaN結晶を成長させる気相成長工程；を少なくとも含み、前記集合シード準備工程が、タイリング用GaNシードの主面の(000-1)側の端部と、(000-1)面の端部の交点からなるエッジ部分において、(000-1)面が露出しないようにエッジ部分を除去する工程を含む。

[0075] 以下に液相成長工程における各ステップの詳細を説明する。

(ステップ1)

ステップ1では、通常のC面GaNウエハの(000-1)表面(窒素極性表面)上に、TiW合金を用いてストライプパターン(ライン&スペースパターン)の成長マスクを形成したものを、C面GaNシードとして使用する。成長マスクのストライプ方向はGaNのa軸に平行とし、開口部の幅は例えば100μmとする。C面GaNウエハの側面は成長マスクで覆わないようにする。

該C面GaNシード上にアモノサーマル法でGaN結晶を成長させる際に用いる結晶成長装置及び結晶成長条件については、国際公開第2014/129544号及び国際公開第2015/020161号を参照されたい。

[0076] 適切な条件を用いることにより、C面GaNシードの(000-1)表面上では、成長マスクの各開口部の位置でGaN結晶が[000-1]方向に成長し、c軸方向を高さ方向、m軸方向を厚さ方向とする壁状構造を形成する。

例えば、途中で成長容器交換を行いながら、トータルで100日間の成長

を行うことによって、壁の高さ（成長したGaN結晶のc軸方向のサイズ）は20mmにも達し得る。

GaN結晶の成長は、C面GaNシードの側面上でも生じる。C面GaNシードの全ての側面からGaN結晶が成長して $[000-1]$ 方向に延び、シードの $(000-1)$ 表面上に成長する複数の壁状GaN結晶を取り囲む周壁構造を形成する。

[0077]（ステップ2）

上記ステップ1において、C面GaNシードの $(000-1)$ 表面上に壁状に成長したGaN結晶を、該シードから取り外し、加工して、M面GaNシードを得る。M面GaNシードは、M面に略平行な主表面を有する板状の結晶である。

M面GaNシードの主表面は、両方ともラッピングにより平坦化した後、ダメージ層を除去するためにCMP仕上げする。

[0078]（ステップ3）

上記ステップ2で作製したM面GaNシード上に、アモノサーマル法でGaN結晶を成長させる。GaN結晶は、M面GaNシードの表面全体を覆うように成長する。M面GaNシードの主表面上におけるGaN結晶の成長方向はm軸方向となる。

[0079]（ステップ4）

上記ステップ3で成長させたGaN結晶をM面に平行にスライスし、得られたGaN結晶板の縁部をダイシング・ソーで切り落とすことにより、長辺がc軸に直交し短辺がa軸に直交する長方形の主表面を有する、タイリング用GaNシードを作製する。

タイリング用GaNシードの主表面は、スライス角度を調整することにより、M面から僅かに傾斜させてもよい。

タイリング用GaNシードの側面は、GaN結晶板をダイシング・ソーで切断した際に形成される切断面である。切断する度に、形成された切断面の方位をX線回折法で確認し、設計方位からのズレが 0.1° を超えていた場

合にはワークの方向を調整し、再び切断を行うという操作を繰り返すことで、タイリング用GaNシードの側面の設計方位からのズレを 0.1° 以内に収めることが可能である。

[0080] ダイシング・ソーでGaN結晶板を切断する際には、次のステップ5で裏面となる側からソー・ブレードを当てるようにすることが望ましい。裏面とは、タイリング用GaNシードの2つの主表面のうち、バルクGaN結晶のエピタキシャル成長に用いる側の主表面をおもて面とした場合の、その反対側の主表面をいう（以下においても同様とする）。

その理由は、タイリング用GaNシードにおいて、おもて面と側面とがなす角度が鈍角となることを防止するためである。ダイシング・ソーのブレードは先端に向かって厚さが減少しているので、ブレードをおもて面側からタイリング用GaNシードに当てて切断した場合には、図20に断面図を示すように、おもて面と側面（切断面）とがなす角度が鈍角（ $>90^{\circ}$ ）となり易い。

おもて面と側面とがなす角度を直角又は鋭角とすると、複数のタイリング用GaNシードを密に並べたときに、隣接するシードのおもて面同士の間隙が生じることを防止できる。

[0081] ダイシング・ソーで切断して得たGaN結晶板は、ダイシング・ソーの切断面である端面のダメージ層を除去するため、ラッピング処理及びウェットエッチング処理を行うことが望ましい。GaN結晶板の端面は、GaN結晶板をタイリング用GaNシードとして密に並べる際に、隣接するシード間の接合面となるが、ダイシング・ソーによる切断時に、切断面である端面はダメージ層が形成される場合がある。端面にダメージ層が残っていると、隣接するシード間の接合部の接合が不良となり、接合部由来の結晶欠陥を生じる場合がある。発明者らによる検討の結果、M面又はS面を主面とするタイリング用GaNシードの場合に、前述のラッピング処理及びウェットエッチング処理が特に有用であることが見いだされた。この理由としては、M面又はS面を主面とするタイリング用GaNシードの場合は、C面を主面とするタ

イリング用GaNシードの場合と比較した場合、後述するメルトバック工程（温度を逆転させて、シード表面のGaN結晶層を溶解させる処理）による接合面のダメージ層の除去効果が相対的に小さいために、端面のラッピング処理及びウェットエッチング処理を行うことで、端面のダメージ層がより効果的に除去され、接合部の結晶欠陥がより効果的に低減されるものと考えられる。

[0082] 通常、タイリング用GaNシードの両主表面には、平坦化加工を施す。具体的には、研削及び／又はラッピングを行った後、CMPでダメージ層を除去する。

平坦化加工は、裏面が先、おもて面が後、という順番で行う（前述の通り、次のステップ5でバルクGaN結晶のエピタキシャル成長に用いる側の主表面がおもて面、その反対側の主表面が裏面である）。特に、おもて面の平坦化加工の際には、図21（a）に断面図を示すように、複数のシード100を密に並べた状態でプレートPの平坦面上に固定する（シードの裏面をプレートPに貼り付ける）。それによって、図21（b）に断面図を示すように、平坦化加工後のタイリング用GaNシード100において、シード間の厚さのバラツキが極めて小さくなるとともに、シード同士が接する部分での被加工面（おもて面）のエッジロールオフが抑制される。

特に、タイリング用GaNシードのおもて面と側面とがなす角度が鈍角とならないようにした場合には、複数の該シードを密に並べてそのおもて面を平坦化加工する際に、隣接するシードのおもて面同士の間隙が小さくなるので、エッジロールオフ抑制効果が好ましく発現する。

[0083] （ステップ5）

プレートの平坦面上に密に並べた状態でおもて面の平坦化を行った複数のタイリング用GaNシードを、該プレート上に固定したときと同じ配置で、おもて面を上にして、モリブデン等の金属製板に固定して集合シードを構成する。金属製板の材質としては、モリブデンやタングステンが好適に用いられる。金属製板には複数の穴を開けており、その穴位置に合わせてタイルシ

ードに穴を開ける。金属板にタイリング用シードを乗せ、ワイヤーで縛って固定する。この状態で、アモノサーマル法で集合シード上にGaN層結晶をエピタキシャル成長させ、バルク結晶を得る。前述のように固定用プレートとして金属製板を用いることの利点として、固定用プレートの大きさの制約がない点が挙げられる。例えば固定用プレートとして、タイリング用GaNシードと同様に、M面のGaNシードを用いる場合、固定用プレートとして用いるタイリング用GaNシードの大きさによって、得られる集合シードの大きさも制約を受けることになる。これに対し、金属製板は任意の大きさのものを準備することが容易であるため、大きさによる制約がない。また、本発明者らによる検討の結果、M面又はS面のタイリング用GaNシードの固定用プレートとして前述の金属製板を用いた場合でも、良好なGaN結晶が得られることを確認している。好ましくは、アモノサーマル法で集合シード上にGaN結晶層をエピタキシャル成長させる工程において、メルトバック工程（温度を逆転させて、シード表面のGaN結晶層を溶解させる処理）を含む。メルトバック工程を含む場合、集合シードを構成する複数のタイリング用GaNシード間の接合部のGaN層が部分的に溶解し、ダイシングによって生じた接合面のダメージ層が除去されることにより、接合が良好となる。この結果、接合部に由来する帯状転位集合領域が狭いGaN結晶を得ることができる。

[0084] (ステップ5')

プレートの平坦面上に密に並べた状態でおもて面の平坦化を行った複数のタイリング用GaNシードについて、垂れ処理を行う。「垂れ処理」とは、タイリング用GaNシードの主面の(000-1)側の端部と、(000-1)面の端部の交点からなるエッジ部分において、(000-1)面が露出しないようにエッジ部分を除去することをいう。典型的には、エッジ部分が除去されることで、シードの主面と(000-1)面は曲線を描いて接続される。この状態を「エッジが垂れる」と表現する場合がある。

好ましくは、前記エッジ部分において、表面から深さ方向に1~20 μm

の領域において、(000-1)面が露出しないようにエッジ部分を除去する。5～15 μ m程度がより好ましく、8～12 μ m程度がさらに好ましい。エッジ部分の除去は、研磨加工により行うことが好ましい。

上記の処理は、プレートの平坦面上に密に並べた状態でおもて面の平坦化を行った複数のタイリング用GaNシードを1つのプレートに設置し、同時に行うことが好ましい。

本発明者らの検討によれば、タイリング用GaNシードを並べたとき、各シードの高さに意図しない差が生じた場合に、主面の(000-1)側の端部と、(000-1)面の端部の交点からなるエッジ部分の(000-1)面が露出した場合、露出した(000-1)面が欠陥の起点となって、接合部上方及び周辺に欠陥が増加することが見いだされた。上述のように、シードの主面の(000-1)側のエッジが垂れるようにエッジ部分を除去することで、端シードを並べたときに(000-1)面の露出が抑制され、接合部由来の欠陥、すなわち帯状転位集合領域の幅を狭くすることが可能となる。

[0085] 図を参照しながら、具体的に説明する。図22は、前記の「垂れ処理」を行わないシード同士を接合させた際に、意図しないシード同士の高さの差が生じた場合を示している。図22では、シード101とシード102の意図しない高さの差により、シード101の主面の(000-1)側のエッジ部分において、(000-1)面が露出している。このような場合、露出した(000-1)面を起点として、接合部接合部上方及び周辺に欠陥が発生する。

図23は、シード103の主面の(000-1)側の端部と、(000-1)面の端部の交点からなるエッジ部分において、(000-1)面が露出しないようにエッジ部分を除去した場合(「垂れ処理」を実施した場合)を示している。図23中の斜線部が除去されたエッジ部分である。

図24は、「垂れ処理」を実施したシード同士を接合させた際に、意図しないシード同士の高さの差が生じた場合を示している。図22の場合と異なり、図24では「垂れ処理」によりシード103の主面の(000-1)側

のエッジ部分が除去されているために、シード103とシード104の意図しない高さの差が存在していても、境界領域で(000-1)面が露出しない。

[0086] (ステップ6')

プレートの平坦面上に密に並べた状態でおもて面の平坦化を行った複数のタイリング用GaNシードを、該プレート上に固定したときと同じ配置で、おもて面を上にして、HVPE装置のサセプター上に密に並べることにより、集合シードを構成する。この集合シード上に、HVPE法でバルクGaN結晶をエピタキシャル成長させる。

[0087] 3. 2. 気相成長工程

気相成長工程では、上述の液相成長工程で得られたバルクGaN結晶を種結晶として用いて、HVPE法によりバルクGaN結晶を成長させる。

HVPE法での結晶成長に用いるシードとするため、上述の液相成長工程で得られたバルクGaN結晶を公知の方法で加工することができる。例えば、成長させたバルクGaN結晶を、シード平行にスライスしてウエハ形状にする。このとき、ウエハの主表面がM面に対し[000-1]方向に特定の角度だけ傾斜するよう、スライス方向を調節することが好ましい。角度は、ウエハの主表面がM面に対し[000-1]方向に0.1~10度傾斜することが好ましく、1~8度がより好ましく、4~6度がさらに好ましい。スライス後、ウエハの両方の主表面を平坦化加工することにより、M面GaNウエハを得る。

[0088] HVPE法によるGaN結晶の成長は、図25に概念図を示す気相成長装置を用いて行うことができる。ただし、このステップでは、キャリアガスの全部又は略全部(99%以上)を窒素ガスとすることが好ましい。

[0089] HVPE法でGaN結晶を成長させる際には、初期段階においてステップフロー成長モードをできるだけ早く発生させるために、以下に説明する(a)昇温ステップ、(b)予備成長ステップ、及び(c)メイン成長ステップをこの順に含む二段階成長法を行うことが好ましい。

(a) 昇温ステップ

昇温ステップでは、シードに塩化ガリウムを供給することなく、サセプター温度を室温からT1まで上昇させる。T1は好ましくは830℃以上、870℃以下である。昇温レートは、好ましくは12℃/min以上、30℃/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し得る雰囲気ガスは、水素ガス、アンモニア、窒素ガス等であり、少なくともアンモニアと窒素ガスの両方を導入することが好ましい。成長炉内に導入するアンモニアの体積流量は、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。

[0090] (b) 予備成長ステップ

予備成長ステップでは、シードに塩化ガリウム及びアンモニアを供給してGaN結晶をエピタキシャル成長させながら、サセプター温度をT1からT2まで上昇させる。T2は好ましくは940℃以上、1200℃以下である。昇温レートは、好ましくは6℃/min以上、24℃/min以下である。

予備成長ステップにおける成長炉内圧力を $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ とした場合、GaCl分圧は好ましくは $2.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以上、 $5.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以下であり、アンモニア分圧は好ましくは $9.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上、 $1.2 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下である。

予備成長ステップ及び次のメイン成長ステップにおいては、成長炉内に供給するキャリアガスの全て、あるいは略全て（99%以上）を窒素ガスとする。

[0091] (c) メイン成長ステップ

メイン成長ステップでは、サセプター温度をT2に保ちながらシード上に塩化ガリウム及びアンモニアを供給して、GaN結晶を厚膜に成長させる。メイン成長ステップにおける成長炉内圧力は、好ましくは50kPa以上、

120 kPa以下である。

メイン成長ステップにおける成長炉内圧力を 1.0×10^5 Paとした場合、GaCl分圧は好ましくは 1.5×10^2 Pa以上、 5.0×10^2 Pa以下であり、アンモニア分圧は好ましくは 1.0×10^3 Pa以上、 1.2×10^4 Pa以下である。

[0092] 二段階成長法によれば、メイン成長ステップにおけるサセプター温度 T_2 よりも低い温度 T_1 で結晶成長を開始させることにより、成長炉等を構成する石英の分解生成物がメイン成長ステップの開始前にシード表面に吸着することが防止される。本発明者等は、石英の分解生成物はシード表面に吸着してGaNに対する濡れ性を低下させ、GaNのステップフロー成長モードの発生を遅らせる働きがあると考えている。

[0093] 3. 3. ウエハ作製工程

ウエハ作製工程では、上述の気相成長工程で得られたバルクGaN結晶から、主表面の法線とm軸との間の角度が0度以上20度以下であるGaNウエハを作製する。

前記気相成長工程において得たバルクGaN結晶をスライスして、主表面の法線とm軸との間の角度が0度以上20度以下であるGaNウエハを得る。スライス方向は、タイリング用GaNシードのおもて面に平行としてもよいし、該面に対して傾斜させてもよい。

GaNウエハの主表面には、平坦化加工を行う。具体的には、研削及び／又はラッピングを行った後、CMPでダメージ層を除去する。

例えば、図26に示す複合体を、外周研削加工又はコアドリル加工によって円筒状に加工した後、図27に示す破線の位置でスライスすることにより、図1に示すGaNウエハ10が得られる。このとき、バルクGaN結晶300中の帯状転位集中部305がGaN結晶10の主表面11に露出して、帯状転位集合領域14となる。

[0094] 比較のために、従来の方法である複数のタイリング用GaNシードをHVP法で成長を行った場合と対比させて、本発明について説明する。

従来の方法では、プレートの平坦面上に密に並べた状態でおもて面の平坦化を行った複数のタイリング用GaNシードを、該プレート上に固定したときと同じ配置で、おもて面を上にして、HVPE装置のサセプター上に密に並べることにより、集合シードを構成する。この集合シード上に、HVPE法でバルクGaN結晶をエピタキシャル成長させ、得られたバルクGaN結晶をスライスして非極性又は半極性GaNウエハを得る方法（タイリング法）が知られていた。本発明の方法は、少なくとも集合シード上でアモノサーマル法によりバルクGaN結晶を成長させる工程を有する点で、従来のタイリング法と異なっている。従来のタイリング法では、集合シードを構成する複数のタイリング用GaNシード間の接合部の不良に由来して、帯状転位集合領域が主表面上に広く存在していた。一方、本発明の方法では、集合シード上で直接HVPE法により結晶成長させるのではなく、一度集合シード上にアモノサーマル法により結晶成長させる。アモノサーマル法はHVPE法よりも結晶品質の優れた結晶が得られる特徴があるため、集合シードの接合部周辺で成長する結晶の品質が良好となり、これをシードとして得られるGaN結晶は、接合部の不良に由来する帯状転位集合領域の幅が狭いものとなったと考えられる。また、アモノサーマル法で集合シード上にGaN層結晶をエピタキシャル成長させる工程において、メルトバック工程を含むことも好ましい。メルトバック工程を含む場合、集合シードを構成する複数のタイリング用GaNシード間の接合部のGaN層が部分的に溶解し、ダイシングにより生じる接合面のダメージ層が除去されることにより、タイリング用GaNシード間の接合が良好となる。このため、接合部の不良に由来する帯状転位集合領域の幅をさらに狭いものとするのが可能となる。

[0095] また、従来の方法では、プレートの平坦面上に密に並べた状態でおもて面の平坦化を行った複数のタイリング用GaNシードを、「垂れ処理」を実施せずに、該プレート上に固定したときと同じ配置で、おもて面を上にして、HVPE装置のサセプター上に密に並べることにより、集合シードを構成する。この集合シード上に、HVPE法でバルクGaN結晶をエピタキシャル

成長させ、得られたバルク GaN 結晶をスライスして非極性又は半極性 GaN ウエハを得ていた。本発明の方法は、少なくともプレートの平坦面上に密に並べた状態でおもて面の平坦化を行った複数のタイリング用 GaN シードに対して「垂れ処理」を実施している点で、従来の方と異なっている。従来の方では、集合シードを構成する複数のタイリング用 GaN シード間の意図しない高さの差に伴い、シードの境界領域で (000-1) 面が露出していたために、(000-1) 面が起点となって欠陥が増加し、帯状転位集合領域が主表面上に広く存在していた。一方、本発明の方法では、複数のタイリング用 GaN シードに対して「垂れ処理」を実施する。「垂れ処理」を実施したシード同士を接合させた際に、意図しないシード同士の高さの差が生じたとしても、シードの主面の (000-1) 側のエッジ部分が除去されているために、シード間の境界領域で (000-1) 面が露出しない。このため、(000-1) 面が起点となる欠陥の発生が抑制され、帯状転位集合領域の幅が低減された GaN 結晶を得ることが可能となる。

実施例

[0096] 以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

4. 実験結果

4. 1. 1. 実施例 1

C 面 GaN ウエハを準備し、その (000-1) 面 (窒素極性表面) 上に TiW 合金を用いてストライプパターンの成長マスクを形成した。ストライプ方向は GaN の a 軸に平行とし、開口部の幅は $100\mu\text{m}$ とした。

かかる成長マスクを形成した C 面 GaN ウエハの (000-1) 表面上に、アモノサーマル法で GaN 結晶を成長させた。フィードストックには多結晶 GaN、鉍化剤にはフッ化アンモニウム (NH_4F) 及びヨウ化アンモニウム (NH_4I) を用いた。

[0097] 鉍化剤の仕込み量は、成長容器内に封入する NH_3 に対する NH_4F 及び NH_4I のモル比が、それぞれ 0.5~1.5% 及び 1.5~3.5% となるよ

うに、かつ、 NH_4I に対する NH_4F のモル比が 0.2～0.5 となるように決定した。

成長条件は、成長容器内の平均温度（結晶成長ゾーンと原料溶解ゾーンの温度の平均値）を $590\sim 630^\circ\text{C}$ 、結晶成長ゾーンと原料溶解ゾーンの温度差を $5\sim 20^\circ\text{C}$ 、成長容器内の圧力を $200\sim 220\text{MPa}$ とした。

途中で 2 回の成長容器交換を挟みながら、トータルで 100 日間の成長を行ったところ、成長マスクの各開口部の位置に、c 軸方向を高さ方向、m 軸方向を厚さ方向とする壁状の GaN 結晶が成長した。

[0098] 上述の壁状に成長した GaN 結晶を C 面 GaN ウエハから取り外し、M 面に略平行な主表面を有する平坦な板（M 面 GaN シード）に加工した。M 面 GaN シードの主表面は、両方ともラッピングにより平坦化した後、ダメージ層を除去するために CMP 仕上げした。

次いで、この M 面 GaN シード上に、再びアモノサーマル法で GaN 結晶を成長させた。この 2 回目のアモノサーマル成長では、 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 1.0% となるように、鉍化剤の仕込み量を設定した。また、成長容器内の平均温度を $600\sim 611^\circ\text{C}$ 、結晶成長ゾーンと原料溶解ゾーンの温度差を $9\sim 13^\circ\text{C}$ に設定した。成長容器内の圧力は 1 回目のアモノサーマル成長と同じとした。

[0099] 2 回目のアモノサーマル成長によって M 面 GaN シード上に形成された GaN 結晶から、次の手順にて、板状で約 $330\mu\text{m}$ 厚のタイリング用 GaN シードを作製した。

まず、マルチワイヤーソーを用いて該 GaN 結晶を M 面に平行にスライスした。次いで、スライスされた GaN 結晶板の縁部をダイシング・ソーで切り落として、その主表面を、長辺が a 軸に平行、短辺が a 軸に垂直な長方形とした。ダイシング・ソーによる切断の際には、常に GaN 結晶板に対し裏面側からソー・ブレードを当てるようにした。該長方形の長辺及び短辺のいずれについても、設計方向からのズレを 0.1° 以下とした。

その後、ダイシング・ソーによる端面のダメージ層を除去するため、切断

したGaN結晶板の端面に対してラッピング処理とウェットエッチング処理を実施した。

[0100] 最後に、GaN結晶板の各主表面に平坦化加工を施して、タイリング用GaNシードを完成させた。具体的には、研削及び／又はラッピングをこの順に行った後、CMPでダメージ層を除去した。

平坦化加工の順番は、裏面を先とし、おもて面を後とした。おもて面は、後にHVPE法によるバルクGaN結晶のエピタキシャル成長に使用する側の主表面である。

おもて面の平坦化加工は、5枚のGaN結晶板をc軸方向に密に並べた状態でプレートの平坦面上にワックスで貼り付けて行った。詳しくいうと、5枚のGaN結晶板を、どの隣り合う2枚のGaN結晶板間でも一方の[0001]側の端と他方の[000-1]側の端が接するように該プレートの該平坦面上に1列に並べることで、5枚全ての[0001]方向が一致するようにした。

[0101] 次に、互いに密に並べた状態でおもて面の平坦化加工を行って得た5枚のタイリング用GaNシードを、おもて面を上にしてモリブデン等の金属板上に固定した。金属板には多数の穴が開いており、この穴位置に合わせてタイリング用シードに穴を開けた。金属板とタイリング用シードを白金等の金属ワイヤーで縛り固定した。

この集合シード上に、アモノサーマル法でバルクGaN結晶をエピタキシャル成長させた。成長温度は600～610℃、成長時間は27日とした。成長初期において、メルトバック処理（温度を逆転させて、表面のGaN層を溶解させる処理）を行った。

[0102] 成長させたバルクGaN結晶を、シード平行にスライスしてウエハにした。このとき、ウエハの主表面がM面に対し[000-1]方向に5°傾斜するように、スライス方向を調節した。スライス後、ウエハの両方の主表面を平坦化加工することにより、45mm×26mmのオフ角付きM面GaNウエハを得た。

このオフ角付きM面GaNウエハを、HVPE法でエピタキシャル成長した。成長温度は1050℃、成長時間は10時間とした。バルクGaN結晶の成長中に反応炉内に供給するキャリアガスは、窒素ガスのみとした。なお、HVPE法によるエピタキシャル成長において、意図的な炭素ドーピングは行わなかった。

成長させたオフ角付きM面バルクGaN結晶を、以下の方法で評価した。

[0103] <帯状転位集合領域の有効幅>

多光子励起PL装置（ニコン製、A1MP+）を用いて、M面バルクGaN結晶の主面上の帯状転位集合領域周辺の発光分布像（多光子励起PL像）を取得した。なお、広域像では、a軸に平行な方向を長手方向とする帯状転位集合領域が観察された。多光子励起PL像の観察領域は、帯状転位集合領域の長手方向に長さ240 μm、該帯状転位集合領域全体を含み、該長手方向に対して垂直な方向に長さ180 μmである、240 μm×180 μmの領域とした。同一の帯状転位集合領域について、観察領域が重ならないように、3つの異なる場所で、240 μm×180 μmの領域の多光子励起PL像を取得した。

観察条件は以下の通りである。

- ・励起レーザー：Ybフェムト秒レーザー・パルス幅 <100 fs、繰り返し周波数 76MHz
- ・波長1035nm（3光子励起以上を使用）
- ・音響光学素子を通して平均パワーを 数mW～数10 mW に設定
- ・対物レンズ倍率50倍（NA 0.80）

[0104] 次に、3つの異なる場所で取得した多光子励起PL像それぞれについて、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な方向の長さ180 μmの画像輝度プロファイルを、帯状転位集合領域の長手方向長さ240 μmについて積算した画像輝度の積算プロファイルを作成した。積算プロファイルにおいて、目視でベースラインを引いた。3つの異なる場所で取得した多光子励起PL像から得た積算プロファイルはいずれも、ベースラインにおける画像輝度

の値に対して、80%以下の画像輝度である領域が存在しなかった。つまり、帯状転位集合領域の有効幅を決定できなかった。結果として、実施例1のオフ角付きM面バルクGaN結晶の帯状転位集合領域の最大有効幅は50 μm 未満であった。

[0105] <転位密度>

上述の帯状転位集合領域の有効幅を算出するために用いた、3つの異なる場所にて取得した240 μm × 180 μm の多光子励起PL像から、特定領域の暗点の密度を計測し、転位密度を算出した。

・領域(X)の転位密度

帯状転位集合領域の中心から、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ5 μm の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域(X)における転位密度を以下のように算出した。まず、前記の240 μm × 180 μm の多光子励起PL像において、帯状転位集合領域の長手方向における長さを210 μm 、長手方向と垂直な方向における長さを10 μm とする、210 μm × 10 μm の長方形を観察領域とした。そして、長手方向と垂直な方向における中心を帯状転位集合領域の中心と一致するように、観察領域(X1)を決定した。前記の通り、実施例1のGaN結晶は、帯状転位集合領域の有効幅を決定できなかったため、帯状転位集合領域の中心は、多光子励起PL像から目視で決定した。残り2枚の240 μm × 180 μm の多光子励起PL像についても、同様にして、それぞれ観察領域(X2)、観察領域(X3)を決定した。観察領域(X1)～(X3)それぞれについて、領域中の暗点の個数を計測し、領域の面積で除して、転位密度を算出した。最後に、観察領域(X1)～(X3)の転位密度を平均したものを、領域(X)における転位密度とした。領域(X)における転位密度は、 $7.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。

[0106] ・領域(Y)の転位密度

帯状転位集合領域の中心から、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ15 μm の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の

線分で画される領域（Ｙ）における転位密度を算出した。帯状転位集合領域の長手方向における長さを $210\mu\text{m}$ 、長手方向と垂直な方向における長さを $30\mu\text{m}$ とする、 $210\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$ の長方形を観察領域としたこと以外は、領域（Ｘ）の転位密度の算出方法と同様の方法を用いた。領域（Ｙ）における転位密度は、 $3.4\times 10^5\text{cm}^{-2}$ であった。

[0107] ・領域（Ｚ）の転位密度

帯状転位集合領域の中心から、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $50\mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた２本の線分で画される領域（Ｙ）における転位密度を算出した。帯状転位集合領域の長手方向における長さを $210\mu\text{m}$ 、長手方向と垂直な方向における長さを $100\mu\text{m}$ とする、 $210\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の長方形を観察領域としたこと以外は、領域（Ｘ）の転位密度の算出方法と同様の方法を用いた。領域（Ｚ）における転位密度は、 $2.3\times 10^5\text{cm}^{-2}$ であった。

[0108] ・転位密度 D_x に対する転位密度 D_z の比（ D_z/D_x ）

前記領域（Ｘ）における転位密度（ D_x ）に対する、前記領域（Ｚ）における転位密度（ D_z ）の比（ D_z/D_x ）は、 0.33 であった。

[0109] 実施例１のＧａＮ結晶は、主表面上に長方形中の転位密度が $1\times 10^7\text{cm}^{-2}$ 超となる $210\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の長方形領域を見出すことができなかった。

[0110] ４．１．２．実施例２

実施例１と同様の手順で得た、互いに密に並べた状態でおもて面の平坦化加工を行って得た５枚のタイリング用ＧａＮシードについて、主面の（ $000-1$ ）面側のエッジ部分を除去する「垂れ処理」を行った。具体的には、エッジ部分の（ $000-1$ ）面が主面から深さ方向に $10\mu\text{m}$ 程度にわたって露出しないように、エッジ部分を研磨した。垂れ処理は、１つのプレートに５枚のタイリング用ＧａＮシードを放射状に設置し、同時に研磨することで行った。

[0111] 続いて、垂れ処理を実施した５枚のタイリング用ＧａＮシードを、おもて

面を上にしてHVPE装置のサセプター上に密に並べ、集合シードを構成した。集合シード内における該5枚のシードの配置は、おもて面の平坦化加工時と同じとした。この集合シード上に、HVPE法でエピタキシャル成長した。成長温度は1050℃、成長時間は10時間とした。バルクGaN結晶の成長中に反応炉内に供給するキャリアガスは、窒素ガスのみとした。なお、HVPE法によるエピタキシャル成長において、意図的な炭素ドーピングは行わなかった。

成長させたオフ角付きM面バルクGaN結晶を、ウエハ状に加工した。得られたM面GaNウエハについて、以下の方法で評価した。

[0112] <帯状転位集合領域の有効幅>

SEM-CL装置（日本電子製JSM-7000F）を用いて、M面GaNウエハの主面上の帯状転位集合領域周辺の発光分布像（SEM-CL像）を取得した。なお、広域像では、a軸に平行な方向を長手方向とする2つの帯状転位集合領域が観察された。SEM-CL像の観察領域は、帯状転位集合領域の長手方向に長さ240μm、該帯状転位集合領域全体を含み、該長手方向に対して垂直な方向に長さ180μmである、240μm×180μmの領域とした。同一の帯状転位集合領域について、観察領域が重ならないように、3つの異なる場所で、240μm×180μmの領域のSEM-CL像を取得した。これを2つの帯状転位集合領域について行い、計6枚のSEM-CL像を取得した。

観察条件は、以下の通りである。

- ・電子銃加速電圧3kV、照射電流100pA、観察倍率500倍
- ・カソードルミネッセンス：Gatan社製Mono-CL3
- ・パングロマティックCL観察モード、検出器電圧<1300V

[0113] 次に、6つの異なる場所で取得したSEM-CL像それぞれについて、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な方向の長さ180μmの画像輝度プロファイルを、帯状転位集合領域の長手方向長さ240μmについて積算した画像輝度の積算プロファイルを作成した。積算プロファイルにおいて、

目視でベースラインを引いた。6つの異なる場所で取得したSEM-CL像から得た積算プロファイルの中で、有効幅の最大値は $29\mu\text{m}$ であった。結果として、実施例1のM面GaNウエハの帯状転位集合領域の最大有効幅は $50\mu\text{m}$ 未満であった。

[0114] <転位密度>

上述の帯状転位集合領域の有効幅を算出するために用いた、3つの異なる場所で取得した $240\mu\text{m}\times 180\mu\text{m}$ のSEM-CL像から、特定領域の暗点の密度を計測し、転位密度を算出した。

・領域(X)の転位密度

帯状転位集合領域の中心から、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $5\mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域(X)における転位密度を以下のように算出した。まず、前記の $240\mu\text{m}\times 180\mu\text{m}$ のSEM-CL像において、帯状転位集合領域の長手方向における長さを $210\mu\text{m}$ 、長手方向と垂直な方向における長さを $10\mu\text{m}$ とする、 $210\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ の長方形を観察領域とした。そして、長手方向と垂直な方向における中心を帯状転位集合領域の中心と一致するように、観察領域(X1)を決定した。前記の通り、実施例1のGaN結晶は、帯状転位集合領域の有効幅を決定できなかったため、帯状転位集合領域の中心は、SEM-CL像から目視で決定した。残り2枚の $240\mu\text{m}\times 180\mu\text{m}$ のSEM-CL像についても、同様にして、それぞれ観察領域(X2)、観察領域(X3)を決定した。観察領域(X1)～(X3)それぞれについて、領域中の暗点の個数を計測し、領域の面積で除して、転位密度を算出した。最後に、観察領域(X1)～(X3)の転位密度を平均したものを、領域(X)における転位密度とした。領域(X)における転位密度は、 $5.9\times 10^7\text{cm}^{-2}$ であった。

[0115] ・領域(Y)の転位密度

帯状転位集合領域の中心から、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $15\mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の

線分で画される領域（Ｙ）における転位密度を算出した。帯状転位集合領域の長手方向における長さを $210\mu\text{m}$ 、長手方向と垂直な方向における長さを $30\mu\text{m}$ とする、 $210\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$ の長方形を観察領域としたこと以外は、領域（Ｘ）の転位密度の算出方法と同様の方法を用いた。領域（Ｙ）における転位密度は、 $5.0\times 10^7\text{cm}^{-2}$ であった。

[0116] ・領域（Ｚ）の転位密度

帯状転位集合領域の中心から、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $50\mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた２本の線分で画される領域（Ｚ）における転位密度を算出した。帯状転位集合領域の長手方向における長さを $210\mu\text{m}$ 、長手方向と垂直な方向における長さを $100\mu\text{m}$ とする、 $210\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の長方形を観察領域としたこと以外は、領域（Ｘ）の転位密度の算出方法と同様の方法を用いた。領域（Ｚ）における転位密度は、 $1.8\times 10^7\text{cm}^{-2}$ であった。

[0117] ・転位密度 D_x に対する転位密度 D_z の比（ D_z/D_x ）

前記領域（Ｘ）における転位密度（ D_x ）に対する、前記領域（Ｚ）における転位密度（ D_z ）の比（ D_z/D_x ）は、 0.31 であった。

・転位密度 D_y に対する転位密度 D_z の比（ D_z/D_y ）

前記領域（Ｙ）における転位密度（ D_y ）に対する、前記領域（Ｚ）における転位密度（ D_z ）の比（ D_z/D_y ）は、 0.36 であった。

[0118] 4. 2 比較例 1

比較例では、互いに密に並べた状態でおもて面の平坦化加工を行って得た５枚のタイリング用 GaN シードからなる集合シード上でアモノサーマル法でバルク GaN 結晶をエピタキシャル成長させることなく、また、「垂れ処理」を行うことなく、前記集合シード上にHVPE法で結晶成長させてバルク GaN 結晶を得た点を除き、実施例と同様にして比較例のオフ角付き M 面 GaN 結晶を作製した。作製したオフ角付き M 面 GaN 結晶をウエハ状に加工した。得られた M 面 GaN ウエハについて、下記の評価を行った。

<帯状転位集合領域の有効幅>

S E M－C L 装置（日本電子製JSM-7000F）を用いて、M面バルクG a N結晶の主面上の帯状転位集合領域周辺の発光分布像（S E M－C L 像）を取得した。実施例1の場合に比べて、暗点が高密度で広範囲に存在しており、正確な暗点密度の計測のためにS E M－C L 装置を用いた。なお、広域像では、主面上にa軸に平行な方向を長手方向とする3つの帯状転位集合領域が観察された。S E M－C L 像の観察領域は、帯状転位集合領域の長手方向に長さ $240\mu\text{m}$ 、該帯状転位集合領域全体を含み、該長手方向に対して垂直な方向に長さ $180\mu\text{m}$ である、 $240\mu\text{m}\times 180\mu\text{m}$ の領域とした。同一の帯状転位集合領域について、観察領域が重ならないように、2つの異なる場所で、 $240\mu\text{m}\times 180\mu\text{m}$ の領域のS E M－C L 像を取得した。これを、3つの帯状転位集合領域について行い、計6枚の $240\mu\text{m}\times 180\mu\text{m}$ の領域のS E M－C L 像を取得した。

観察条件は、以下の通りである。

- ・電子銃加速電圧3kV、照射電流100pA、観察倍率500倍
- ・カソードルミネッセンス：Gatan社製Mono-CL3
- ・パンクロマティックCL観察モード、検出器電圧<1300V

[0119] 次に、取得した6枚のS E M－C L 像それぞれについて、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な方向の長さ $180\mu\text{m}$ の画像輝度プロファイルを、帯状転位集合領域の長手方向長さ $240\mu\text{m}$ について積算した画像輝度の積算プロファイルを作成した。積算プロファイルにおいて、目視でベースラインを引いた。積算プロファイルのうち4つは、ベースラインにおける画像輝度の値に対して、80%以下の画像輝度である領域の幅である有効幅が $50\mu\text{m}$ 以上であった。積算された輝度プロファイルのうち、2つについては、転位が広範囲にわたり高密度で分布していたために帯状転位集合領域外の領域に相当するフラットな領域が存在せず、積算された輝度プロファイルの範囲内でベースラインが得られなかった。結果として、比較例1のM面G a Nウエハの帯状転位集合領域の最大有効幅は、 $50\mu\text{m}$ 以上であった。

[0120] <転位密度>

帯状転位集合領域の有効幅を算出するために用いた、6つの異なる場所から取得した $240\mu\text{m} \times 180\mu\text{m}$ のSEM-CL像から、特定領域の暗点の密度を計測し、転位密度を算出した。

・領域（X）の転位密度

帯状転位集合領域の中心から、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $5\mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域（X）における転位密度を以下のように算出した。まず、前記の $240\mu\text{m} \times 180\mu\text{m}$ のSEM-CL像において、帯状転位集合領域の長手方向における長さを $210\mu\text{m}$ 、長手方向と垂直な方向における長さを $10\mu\text{m}$ とする、 $210\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の長方形を観察領域とした。そして、長手方向と垂直な方向における中心を帯状転位集合領域の中心と一致するように、観察領域（X1）を決定した。残り2枚の $240\mu\text{m} \times 180\mu\text{m}$ のSEM-CL像についても、同様にして、それぞれ観察領域（X2）、観察領域（X3）を決定した。観察領域（X1）～（X3）それぞれについて、領域中の暗点の個数を計測し、領域の面積で除して、転位密度を算出した。最後に、観察領域（X1）～（X3）の転位密度を平均したものを、領域（X）における転位密度とした。領域（X）における転位密度は、 $4.7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ であった。

[0121] ・領域（Y）の転位密度

帯状転位集合領域の中心から、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $15\mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域（Y）における転位密度を算出した。帯状転位集合領域の長手方向における長さを $210\mu\text{m}$ 、長手方向と垂直な方向における長さを $30\mu\text{m}$ とする、 $210\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ の長方形を観察領域としたこと以外は、領域（X）の転位密度の算出方法と同様の方法を用いた。領域（Y）における転位密度は、 $4.2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ であった。

[0122] ・領域（Z）の転位密度

帯状転位集合領域の中心から、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直

な左右方向にそれぞれ $50\ \mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた 2 本の線分で画される領域 (Z) における転位密度を算出した。帯状転位集合領域の長手方向における長さを $210\ \mu\text{m}$ 、長手方向と垂直な方向における長さを $100\ \mu\text{m}$ とする、 $210\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ の長方形を観察領域としたこと以外は、領域 (X) の転位密度の算出方法と同様の方法を用いた。領域 (Z) における転位密度は、 $2.7 \times 10^7\ \text{cm}^{-2}$ であった。

[0123] ・転位密度 D_x に対する転位密度 D_z の比 (D_z/D_x)

前記領域 (X) における転位密度 (D_x) に対する、前記領域 (Z) における転位密度 (D_z) の比 (D_z/D_x) は、 0.57 であった。

・転位密度 D_y に対する転位密度 D_z の比 (D_z/D_y)

前記領域 (Y) における転位密度 (D_y) に対する、前記領域 (Z) における転位密度 (D_z) の比 (D_z/D_y) は、 0.64 であった。

[0124] 比較例 1 の GaN 結晶は、主表面上に長方形中の転位密度が $1 \times 10^7\ \text{cm}^{-2}$ 超となる $210\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ の長方形領域が見いだされた。

[0125] 以上、本発明を具体的な実施形態に即して説明したが、各実施形態は例として提示されたものであり、本発明の範囲を限定するものではない。すなわち、本明細書に記載された各実施形態は、その趣旨を逸脱しない範囲内で、様々に変形することができ、かつ、実施可能な範囲内で、他の実施形態により説明された特徴と組み合わせることができる。

符号の説明

[0126] 10、20、30 GaN 結晶

11、21 第一主表面

12 第二主表面

13、23 側面

14、24-1、24-2 帯状転位集合領域

16 主表面

17 測定ライン

100 タイリング用 GaN シード

- 101、102 「垂れ処理」していないタイリング用GaNシード
- 103、104 「垂れ処理」したタイリング用GaNシード
- 200 集合シード
- 300 バルクGaN結晶
- 305 帯状転位集中部
- 400 帯状転位集合領域の中心
- 501 領域（Y）を画する線分
- 502 領域（Z）を画する線分
- 503 領域（X）を画する線分
- 601 領域（Y）
- 602 領域（Z）
- 603 領域（X）
- P プレート
- w 帯状転位集合領域の有効幅

請求の範囲

[請求項1] 主表面の法線とm軸との間の角度が0度以上20度以下である主表面を有するGaN結晶であって、

1つ以上の帯状転位集合領域を該主表面上に有し、

以下(1)、(2)及び(3)からなる群より選択される少なくとも1つの要件を満たす、GaN結晶：

(1) 該帯状転位集合領域の最大有効幅が $50\mu\text{m}$ 未満である；

(2) 該帯状転位集合領域が下記要件(A)及び要件(B)の少なくとも一方を満たす、

(A) 該帯状転位集合領域の中心から、該帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $15\mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域(Y)における転位密度が $3 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ 未満である、

(B) 該帯状転位集合領域の中心から、該帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $50\mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域(Z)における転位密度が $2.5 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ 未満である；

(3) 下記で定義される転位密度 D_x に対する転位密度 D_z の比(D_z/D_x)が0.5以下及び／又は下記で定義される転位密度 D_y に対する転位密度 D_z の比(D_z/D_y)が0.5以下である。

転位密度 D_x ：該帯状転位集合領域の中心から、該帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $5\mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域(X)における転位密度

転位密度 D_y ：該帯状転位集合領域の中心から、該帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $15\mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた2本の線分で画される領域(Y)における転位密度

転位密度 D_z : 該帯状転位集合領域の中心から、該帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $50 \mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた 2 本の線分で画される領域 (Z) における転位密度

[請求項2] 要件 (B) において該帯状転位集合領域の中心から、該帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $50 \mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた 2 本の線分で画される領域 (Z) における転位密度が $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 未満である請求項 1 に記載の GaN 結晶。

[請求項3] (2) 該帯状転位集合領域が要件 (B) を満たし、要件 (B) において該帯状転位集合領域の中心から、該帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ $50 \mu\text{m}$ の位置に該長手方向と平行に引かれた 2 本の線分で画される領域 (Z) における転位密度が $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以上 $2.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 未満である請求項 1 に記載の GaN 結晶。

[請求項4] (1) を満たす、請求項 1 に記載の GaN 結晶。

[請求項5] (2) を満たす、請求項 1 に記載の GaN 結晶。

[請求項6] (3) を満たす、請求項 1 に記載の GaN 結晶。

[請求項7] (1)、(2) 及び (3) のいずれも満たす、請求項 1 に記載の GaN 結晶。

[請求項8] 前記主表面の面積が 10 cm^2 以上である、請求項 1 に記載の GaN 結晶。

[請求項9] 前記主表面の帯状転位集合領域以外の領域における転位密度が $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以下である、請求項 1 に記載の GaN 結晶。

[請求項10] 結晶中の炭素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下である、請求項 1 に記載の GaN 結晶。

[請求項11] 波長 445 nm における吸収係数が 1 cm^{-1} 以上であり、かつ、赤外吸収スペクトルの $3050 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ に N-H ピークが観察

されない、請求項1に記載のGaN結晶。

[請求項12] 主表面の法線とm軸との間の角度が0度以上20度以下である主表面を有するGaN結晶であって、

該主表面の面積が 10 cm^2 以上であり、

該主面上の任意の場所において、 $210\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ の長方形領域を設定し、該長方形中の転位密度を算出したとき、該長方形中の転位密度が $1 \times 10^7\text{ cm}^{-2}$ 超となる長方形領域が該主面上に存在しない、GaN結晶。

[請求項13] 結晶中の炭素濃度が $1 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 以下である、請求項12に記載のGaN結晶。

[請求項14] 波長 445 nm における吸収係数が 1 cm^{-1} 以上であり、かつ、赤外吸収スペクトルの $3050 \sim 3300\text{ cm}^{-1}$ にN-Hピークが観察されない、請求項12に記載のGaN結晶。

[請求項15] 請求項1～14のいずれか1項に記載のGaN結晶からなる、GaNウエハ。

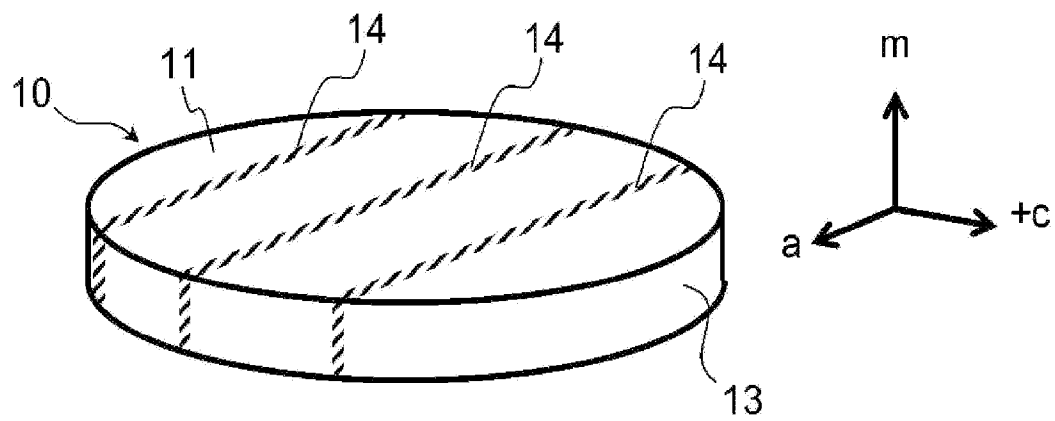
[請求項16] $\{10-10\}$ ウエハ、 $\{10-11\}$ ウエハ、 $\{10-1-1\}$ ウエハ、 $\{20-21\}$ ウエハ、 $\{20-2-1\}$ ウエハ、 $\{30-31\}$ ウエハ又は $\{30-3-1\}$ ウエハである、請求項15に記載のGaNウエハ。

[請求項17] 複数のタイリング用GaNシードを密に並べることにより得られた集合シード上にアモノサーマル法によりバルクGaN結晶を成長させる液相成長工程及び前記液相成長工程で得られたバルクGaN結晶を種結晶として用いてHVPE法によりGaN結晶を成長させる気相成長工程を少なくとも含み、前記液相成長工程がメルトバック工程を含む、GaN結晶の製造方法。

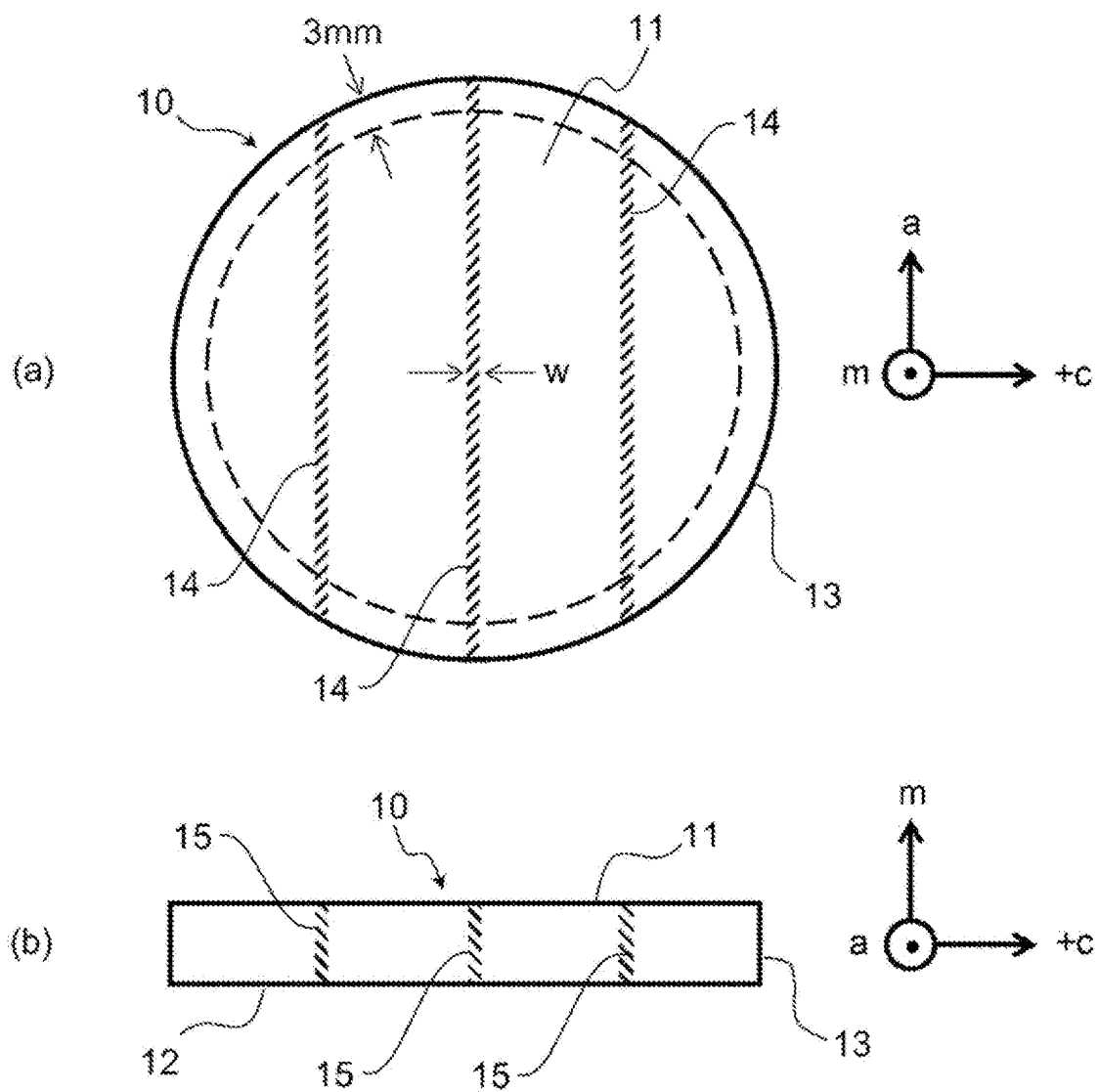
[請求項18] 複数のタイリング用GaNシードを密に並べることにより得られた集合シードを準備する集合シード準備工程及び前記集合シード上にHVPE法によりGaN結晶を成長させる気相成長工程を少なくとも含

み、前記集合シード準備工程が、タイリング用GaNシードの主面の
(000-1)側の端部と、(000-1)面の端部の交点からなる
エッジ部分において、(000-1)面が露出しないようにエッジ部
分を除去する工程を含む、GaN結晶の製造方法。

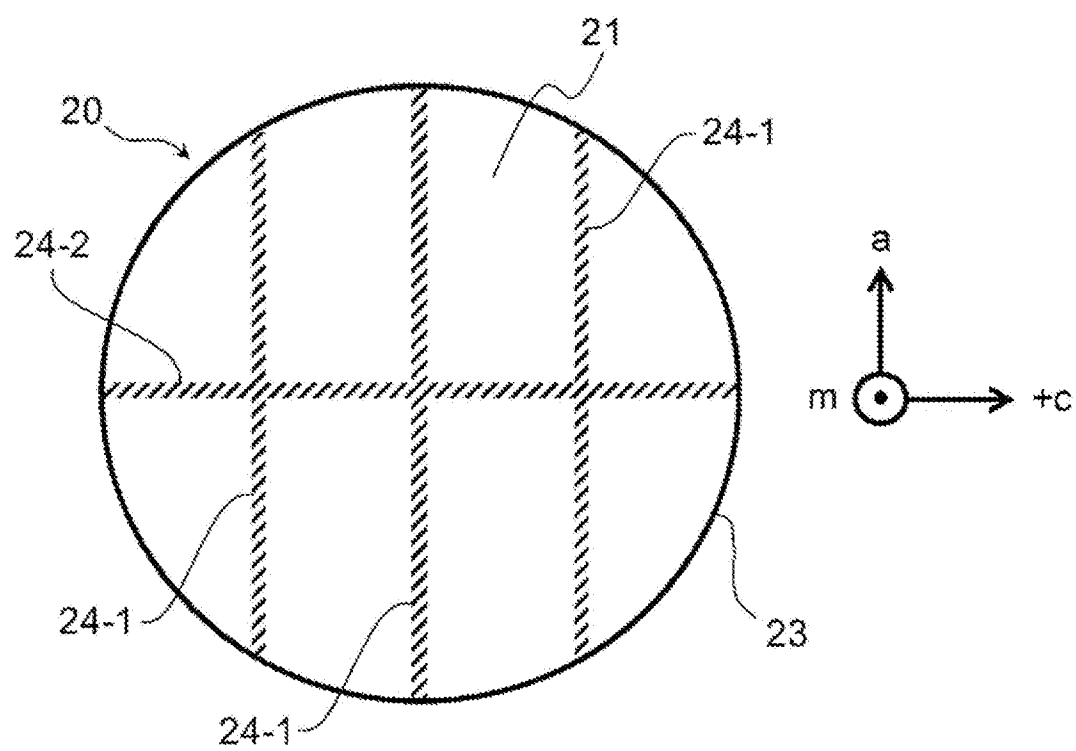
[図1]



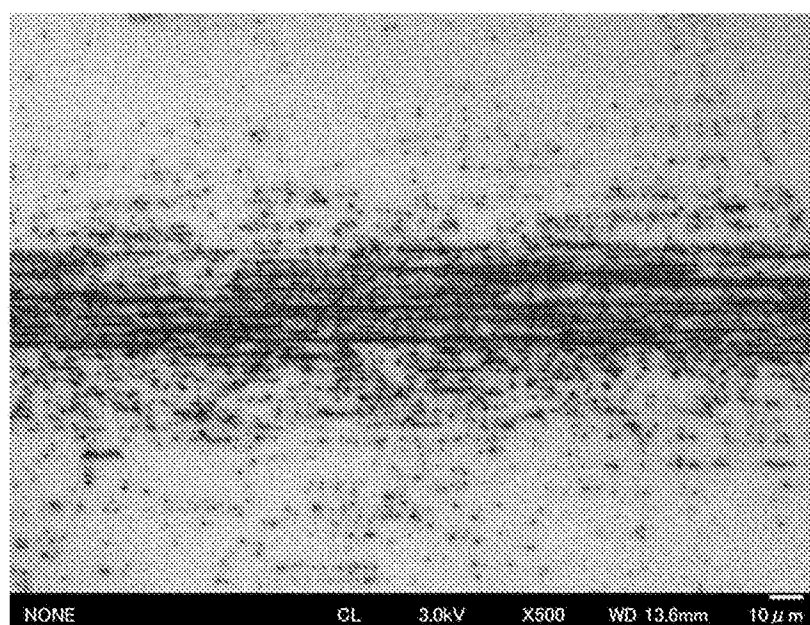
[図2]



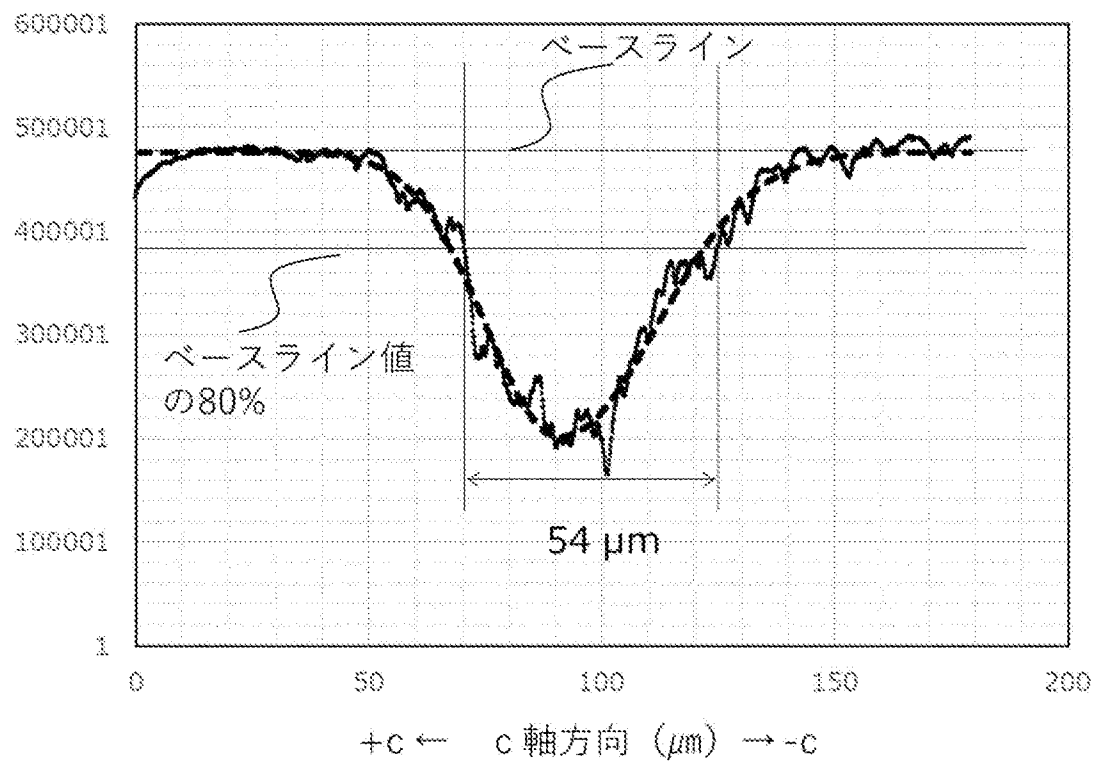
[図3]



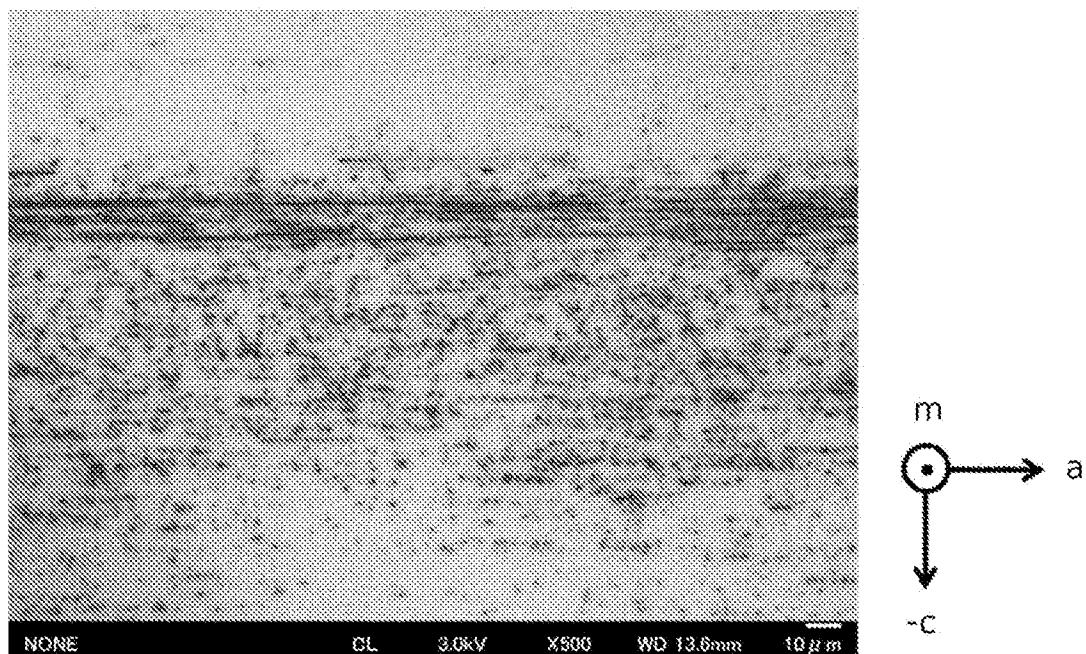
[図4]



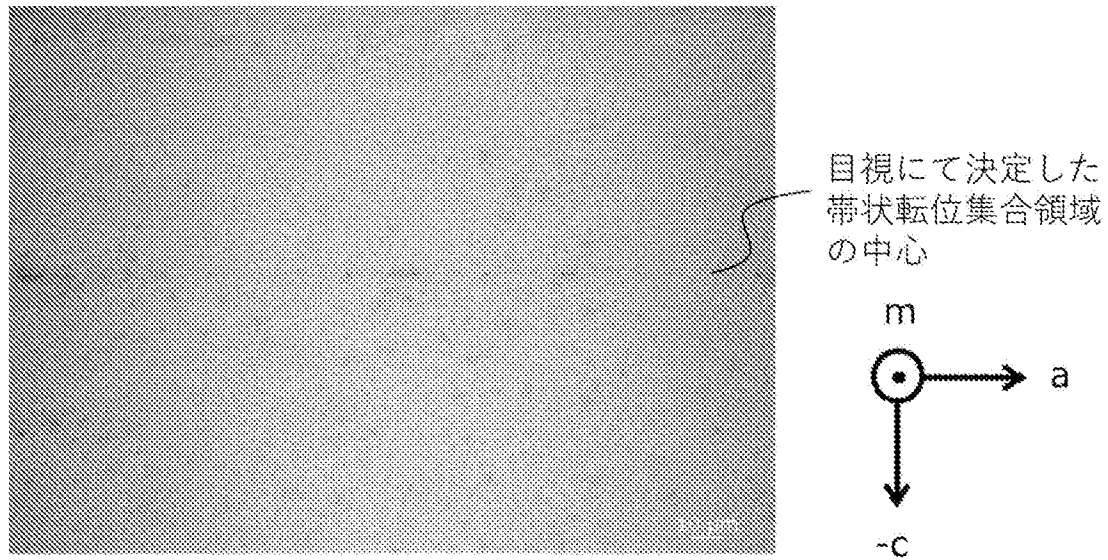
[図5]



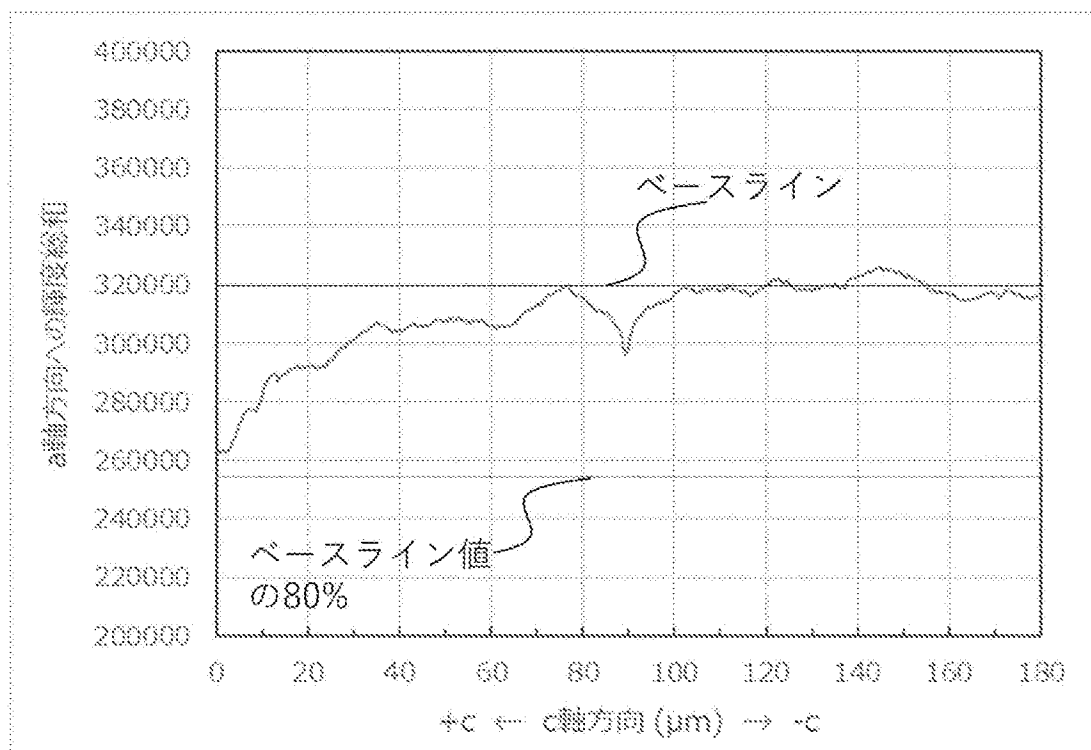
[図6]



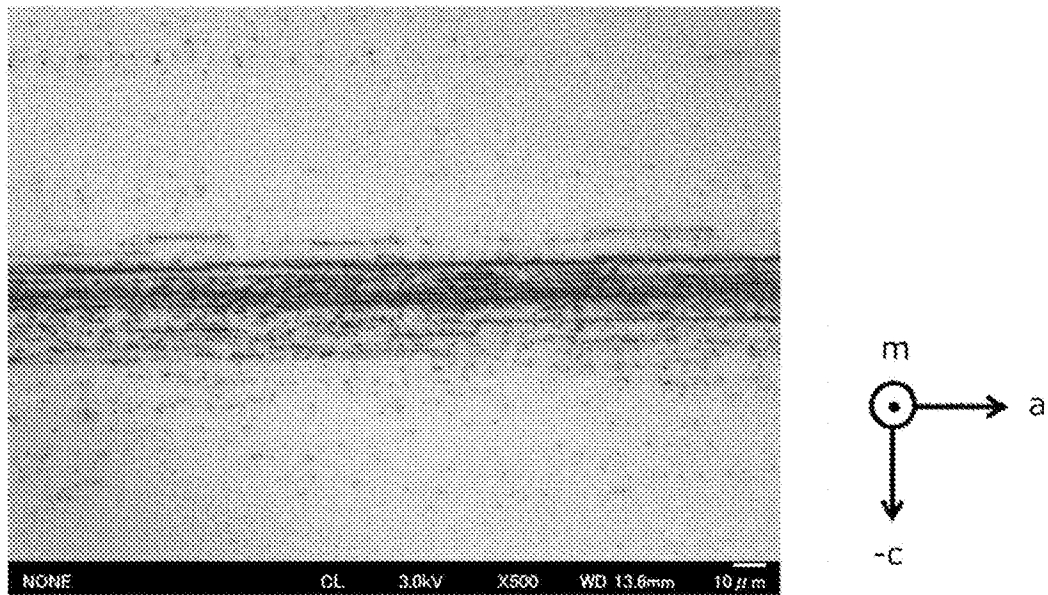
[図7]



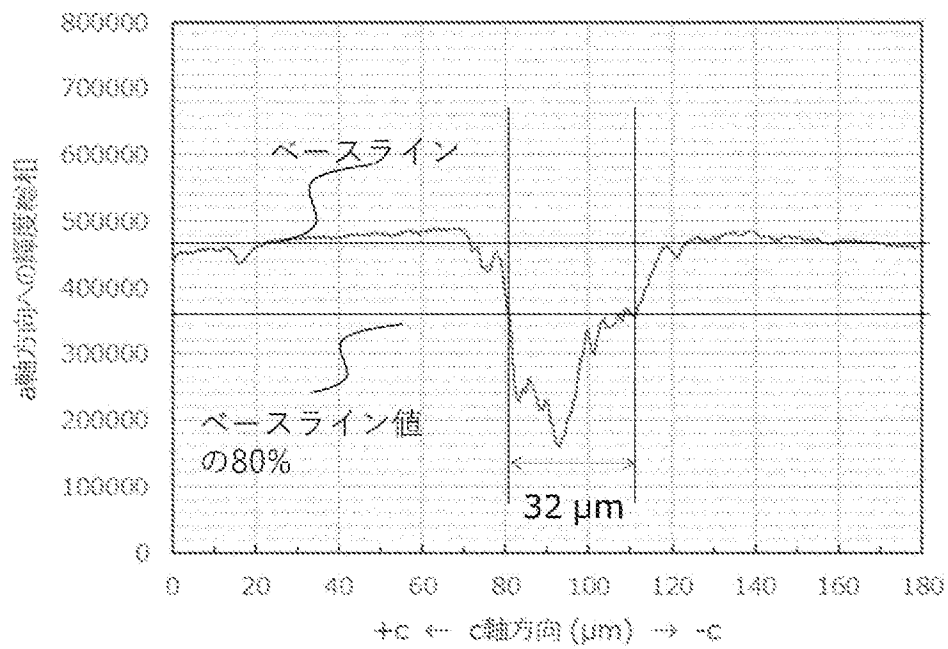
[図8]



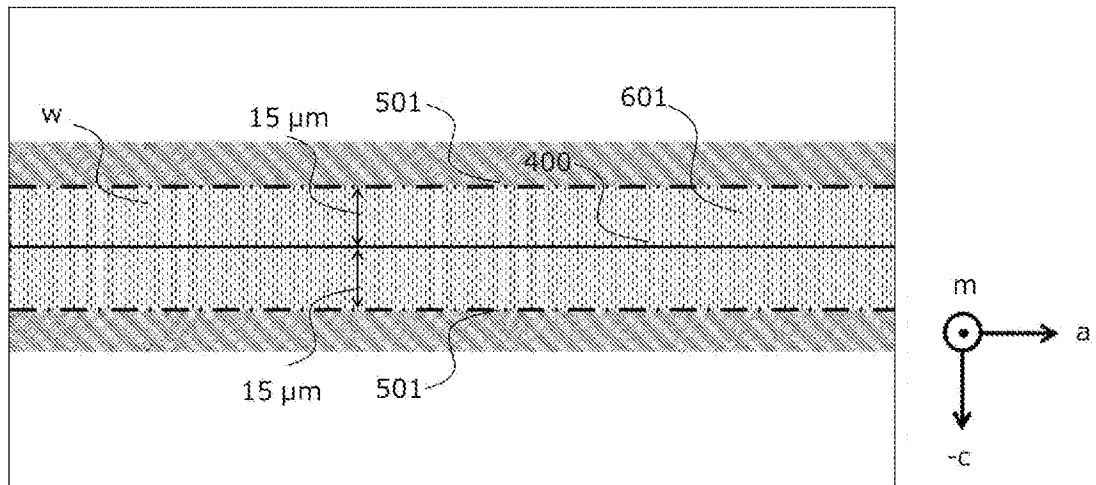
[図9]



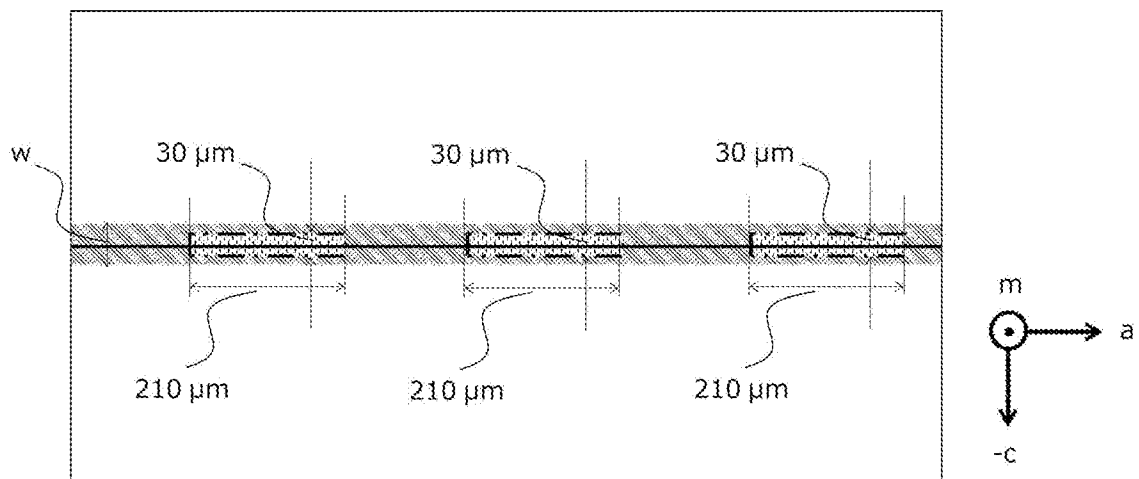
[図10]



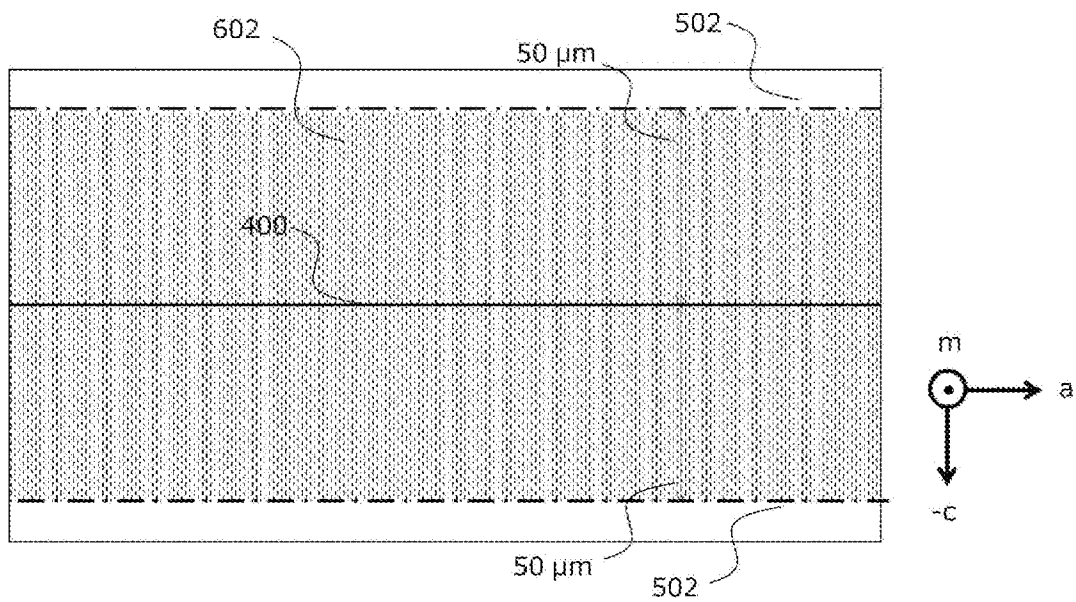
[図11]



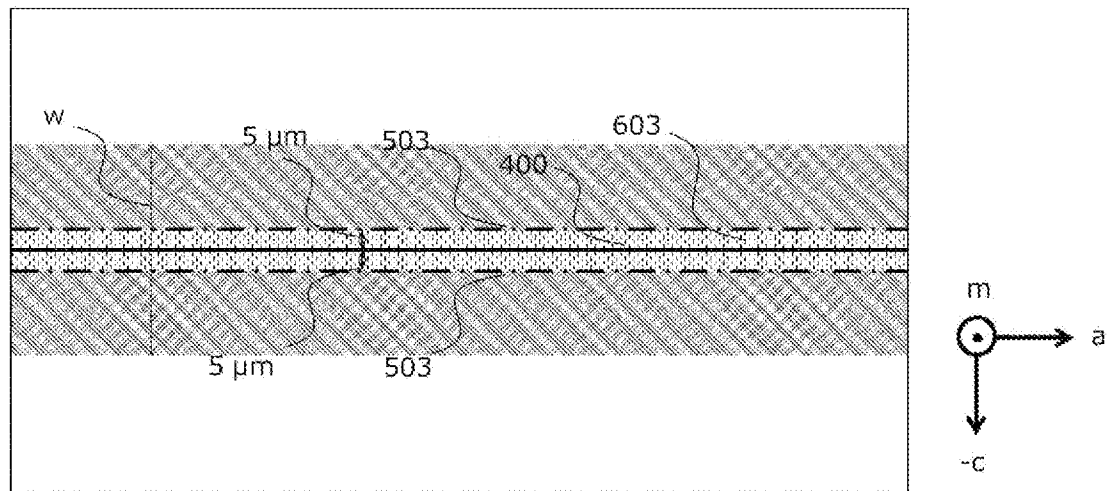
[図12]



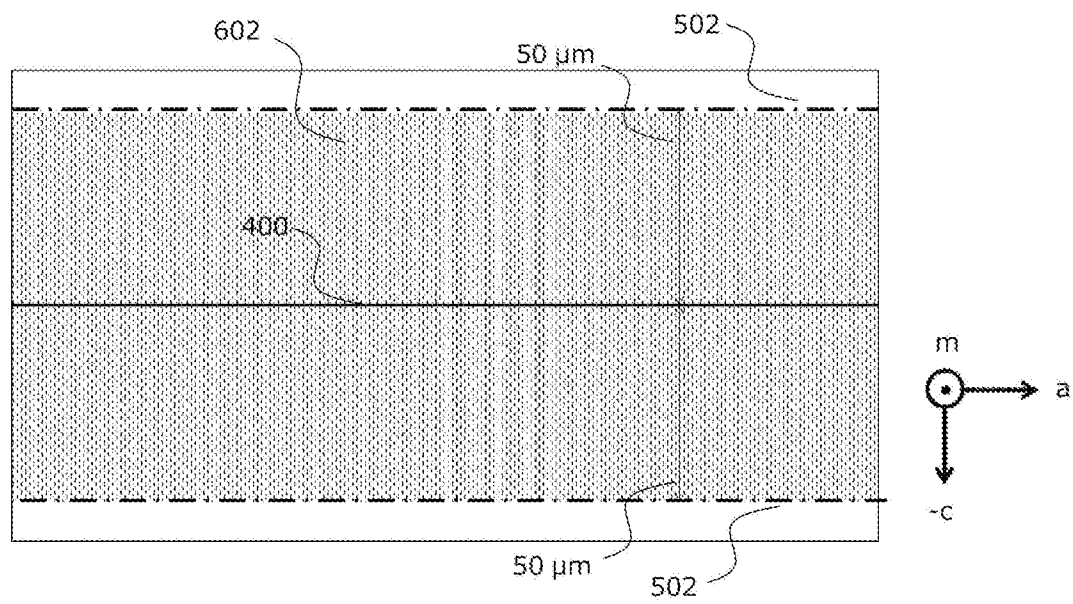
[図13]



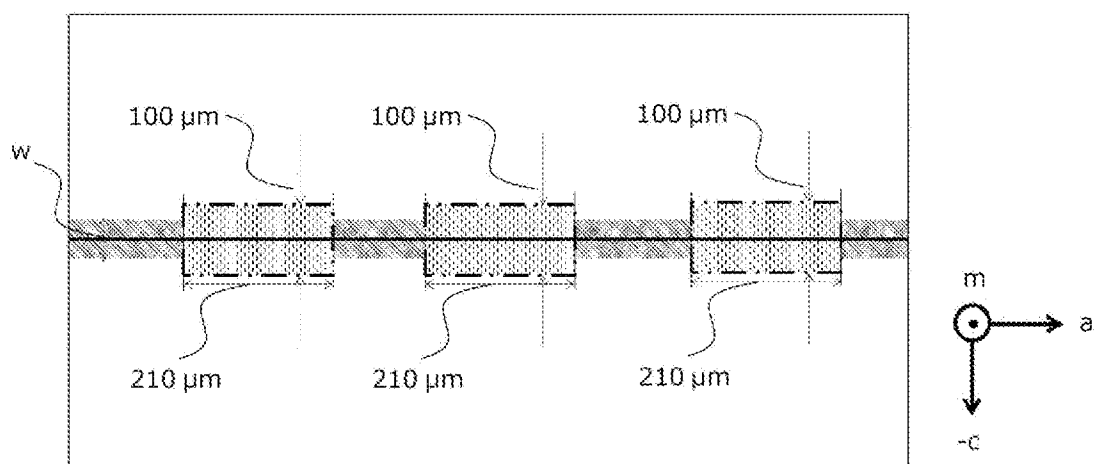
[図14]



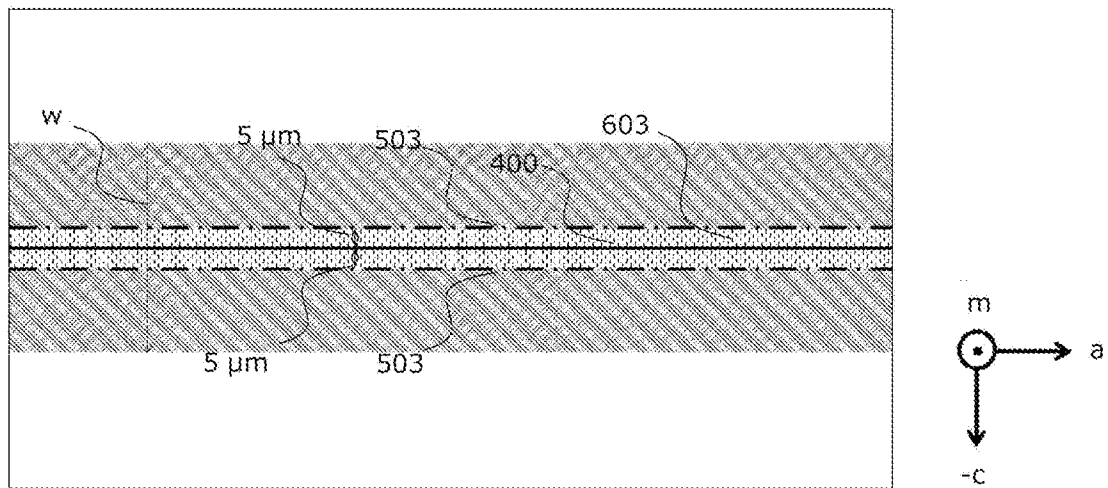
[図15]



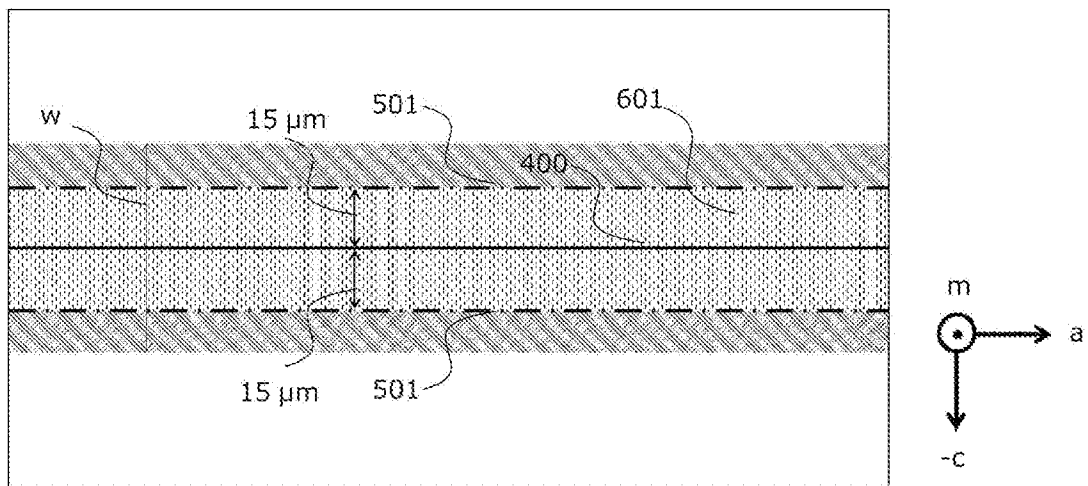
[図16]



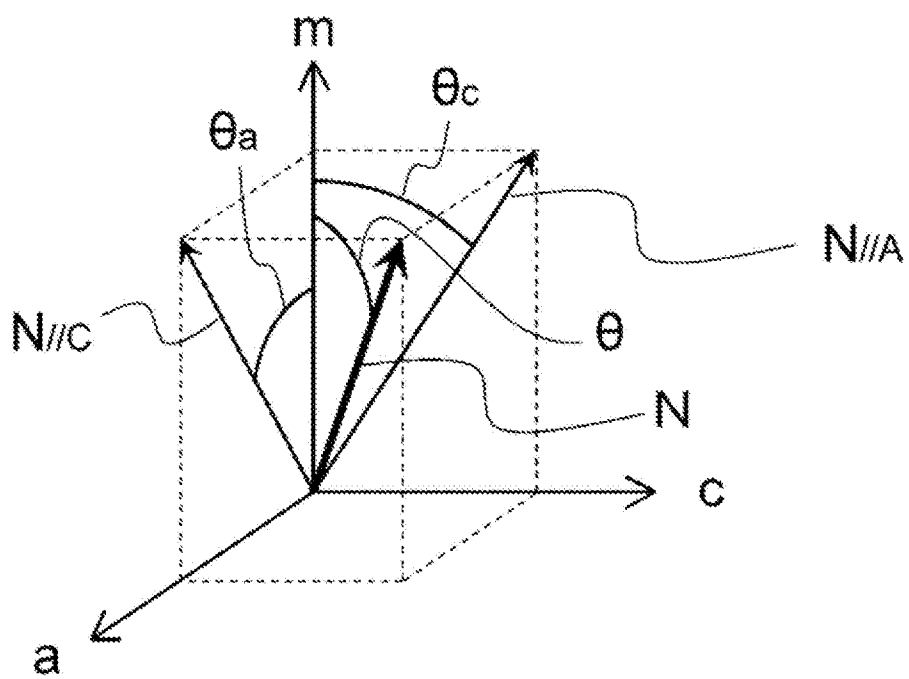
[図17]



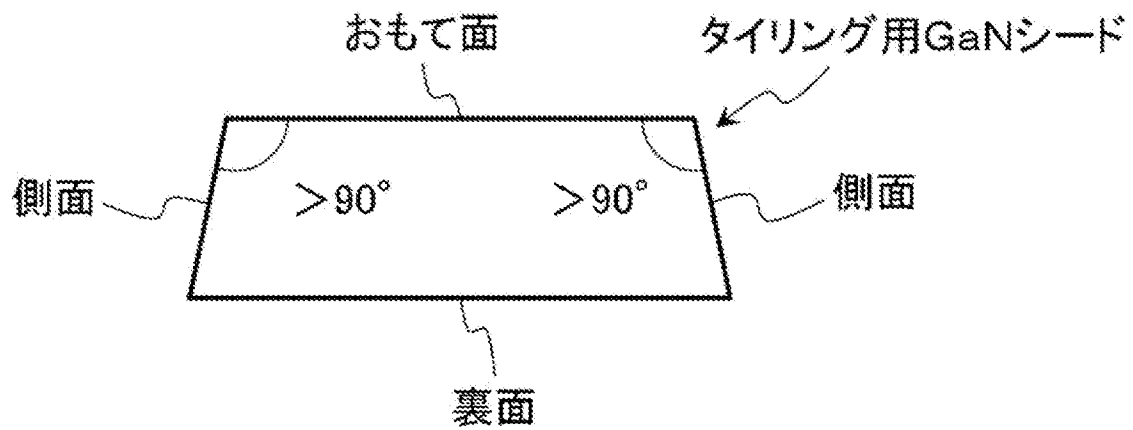
[図18]



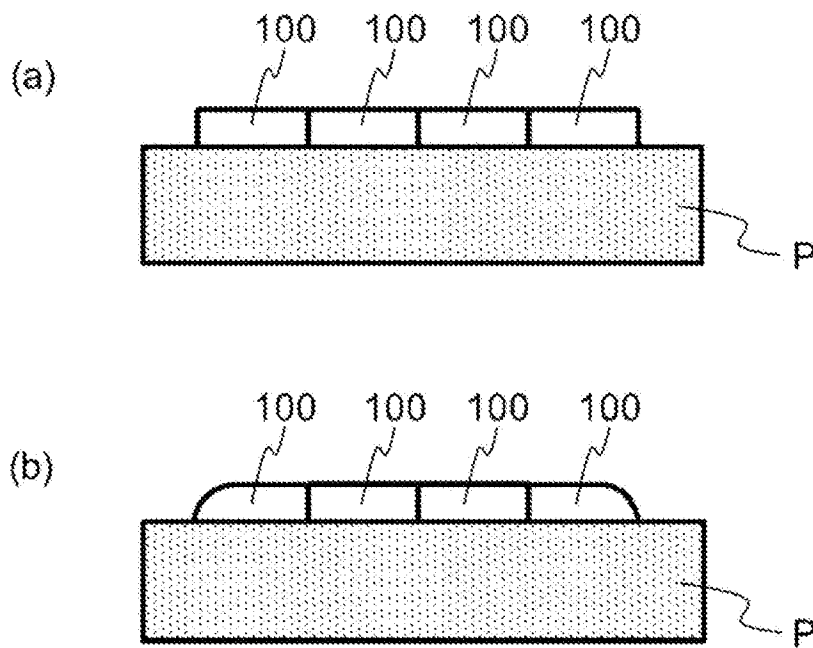
[図19]



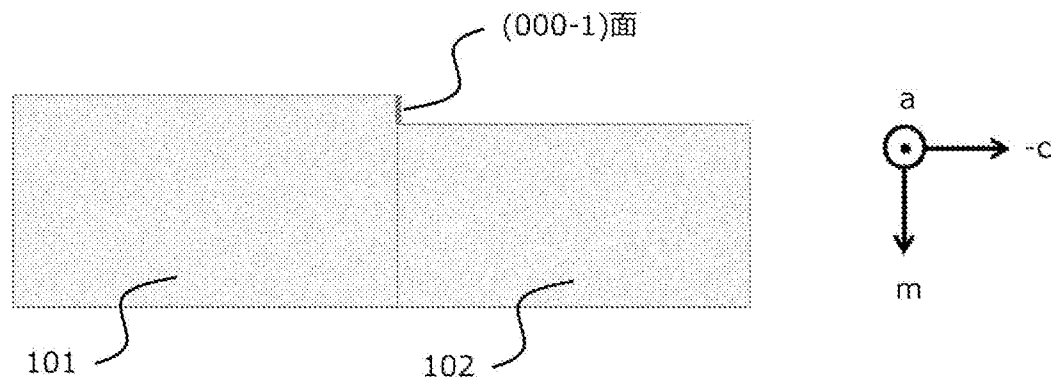
[図20]



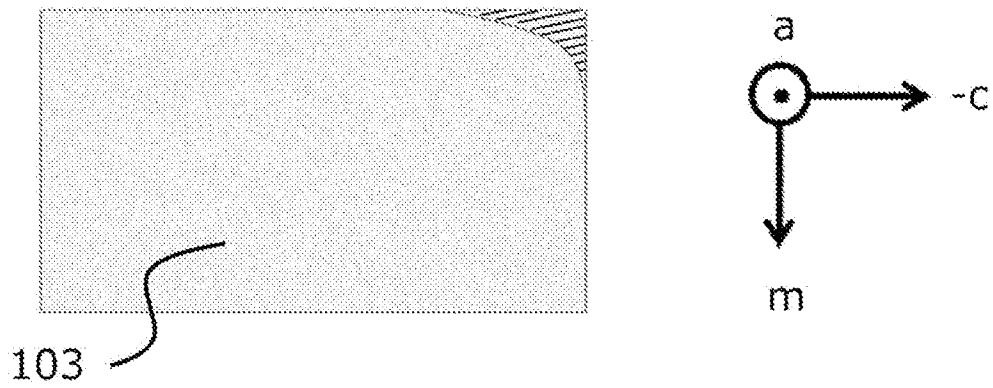
[図21]



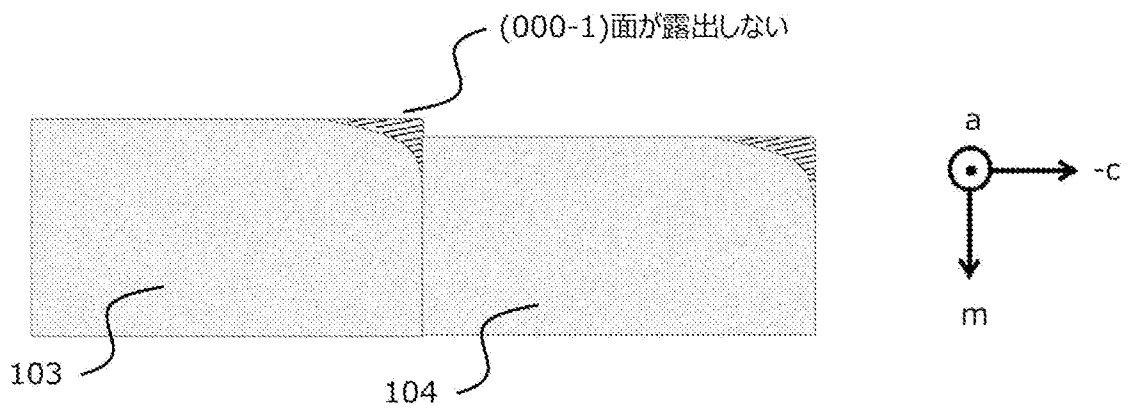
[図22]



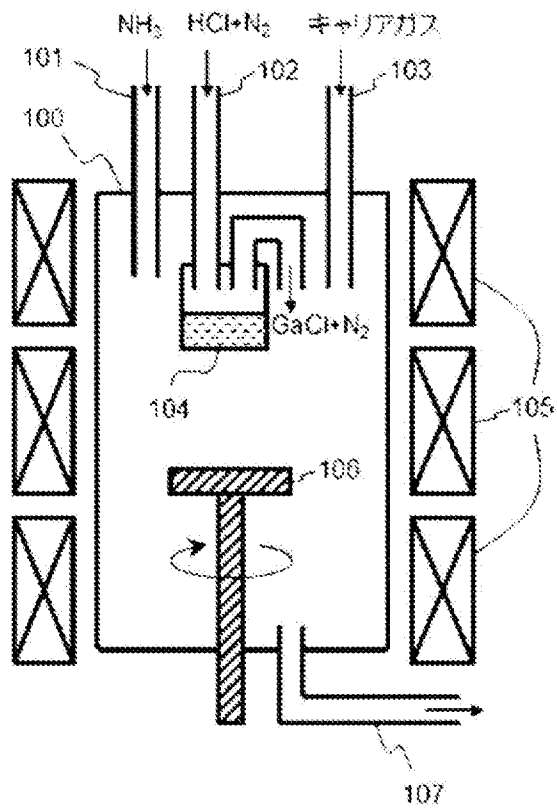
[図23]



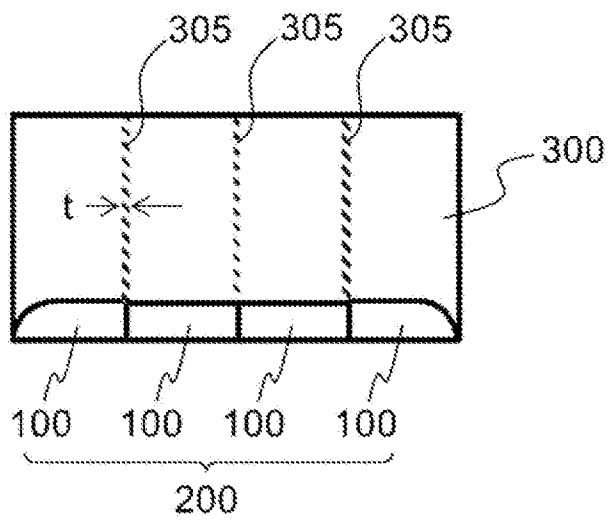
[図24]



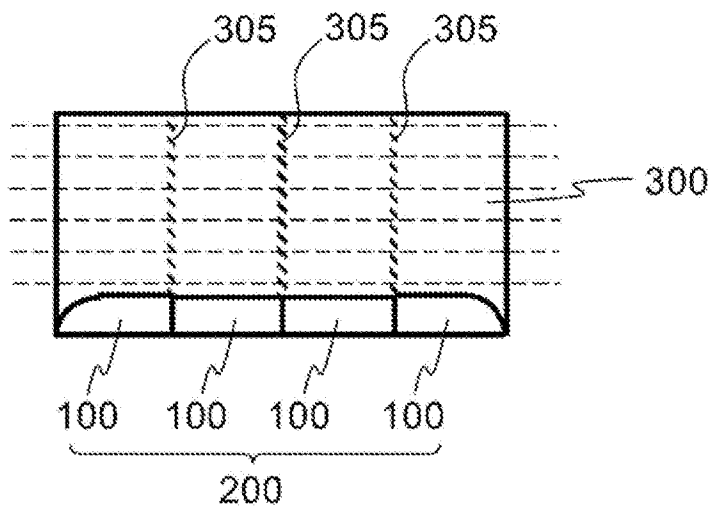
[図25]



[図26]



[図27]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/013363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C30B 29/38**(2006.01)i; **C30B 25/20**(2006.01)i; **H01L 21/205**(2006.01)i

FI: C30B29/38 D; C30B25/20; H01L21/205

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

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-63504 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 31 March 2011 (2011-03-31)	1-3, 5
A	paragraphs [0101], [0140], [0149]-[0157], fig. 6, 7	4, 6-11, 12-16
X	JP 2014-76943 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 01 May 2014 (2014-05-01)	12, 15-16
A	paragraphs [0009], [0015], [0043]-[0046], [0060]-[0074], [0087], [0093], [0106]-[0108], fig. 1-7	1-11, 13-14

☐ 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

13 June 2023

Date of mailing of the international search report

27 June 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

- (i) The number of inventions included in the claims: 4
- (ii) The claim numbers of claims classified as each invention:

- Invention 1: claims 1-11
- Invention 2: claims 12-16
- Invention 3: claim 17
- Invention 4: claim 18

- (iii) Reason for the judgement that the requirement of unity of invention is not satisfied

Document 1: JP 2011-63504 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 31 March 2011 (2011-03-31), paragraphs [0101], [0140], [0149]-[0157], fig. 6, 7 & US 2012/0112320 A1, paragraphs [0118], [0157]-[0163], [0171]-[0182], fig. 6, 7 & EP 2439316 A1 & KR 10-2012-0036816 A

The claims are classified into the following four inventions.

(Invention 1) Claims 1-11

Document 1 (particularly, see paragraphs [0101], [0140] and [0149]-[0157] and fig. 6 and 7) discloses a "free-standing substrate of example 2 obtained by arranging three (10-10) plane gallium nitride seed substrates having an off-angle of -4.71 to -5.28° in the $[0001]$ direction and a length of 25 mm in the $[11-20]$ direction and 5 mm in the $[0001]$ direction on a susceptor and growing a GaN crystal thereon by a HVPE method followed by slicing and polishing (GaN crystal having a main surface with an angle between the normal line of the main surface and the m-axis of 0 degree-20 degrees inclusive), wherein the dark spot (corresponding to dislocation) densities observed by CL measurement are $2.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ and $7.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, respectively, in the region above the seed substrate (positions 50 μm or more away in the vertically left and right directions relative to the longitudinal direction of the band-shaped dislocation aggregate region from the center of the band-shaped dislocation aggregate region) and in the region above the boundary region between a seed substrate and a seed substrate (the center of the band-shaped dislocation aggregate region)". It can be understood that the dislocation density decreases as the distance from the center of the band-shaped dislocation aggregate region increases, and the free-standing substrate of document 1 has a dislocation density at the center of the band-shaped dislocation aggregate region of $7.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Thus, it is highly possible that the dislocation densities in the region (Y) 15 μm away from the center of the band-shaped dislocation aggregate region and in the region (Z) 50 μm away from the center of the band-shaped dislocation aggregate region are both highly possibly less than $7.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$.

Accordingly, the free-standing substrate of document 1 is a GaN crystal fulfilling the requirements in claim 1, (2)(A) and (B) and claim 2, and claims 1 and 2 therefore lack novelty in light of document 1 and thus do not have a special technical feature.

Claims 3-11 are dependent on claim 1.

Accordingly, the inventions in claims 1-11 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 12-16

Claims 12-16 cannot be said to share a same or corresponding technical feature with claims 1-11 classified as invention 1.

Accordingly, claims 12-16 cannot be classified as invention 1.

Claim 12 has the special technical feature of a "GaN crystal having a main surface with an angle between the normal line of the main surface and the m-axis of 0 degrees-20 degrees inclusive, wherein the main surface has an area of 10 cm^2 or more and when a rectangular region of $210 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ is defined in an arbitrary position on the main surface and the dislocation density in the rectangle is calculated, there is no rectangular region with a dislocation density in the rectangle of above $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ on the main surface", and thus is classified as invention 2.

Claims 13-16 are dependent on claim 12.

Accordingly, the inventions in claims 12-16 are classified as invention 2.

(Invention 3) Claim 17

Claim 17 cannot be said to share a same or corresponding technical feature with claim 1 classified as invention 1 or claim 12 classified as invention 2. In addition, claim 17 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1 or 2.

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

Therefore, claim 17 cannot be classified as either invention 1 or 2.

Claim 17 has the special technical feature of a "method for producing a GaN crystal, comprising at least a liquid phase growth step for growing a bulk GaN crystal by an ammonothermal method on an aggregate seed obtained by closely arranging multiple GaN seeds for tiling and a gas phase growth step for growing GaN crystal by an HVPE method using the bulk GaN crystal obtained in the liquid phase growth step as a seed crystal, wherein the liquid phase growth step includes a melt-back step", and thus is classified as invention 3.

(Invention 4) Claim 18

Claim 18 cannot be said to share a same or corresponding technical feature with claim 1 classified as invention 1, claim 12 classified as invention 2 or claim 17 classified as invention 3. In addition, claim 18 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1, 2 or 3.

Accordingly, claim 18 cannot be classified as any of inventions 1-3, and is thus classified as invention 4.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: **Claims that have been subjected to international search: 1-16**
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/013363

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2011-63504	A	31 March 2011	US 2012/0112320 A1 paragraphs [0118], [0157]- [0163], [0171]-[0182], fig. 6, 7 EP 2439316 A1 KR 10-2012-0036816 A	
JP	2014-76943	A	01 May 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C30B 29/38(2006.01)i; C30B 25/20(2006.01)i; H01L 21/205(2006.01)i FI: C30B29/38 D; C30B25/20; H01L21/205														
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）） C30B29/38; C30B25/20; 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 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023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 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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 - 2023年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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）														
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 2011-63504 A（三菱化学株式会社）31.03.2011（2011 - 03 - 31） [0101]、[0140]、[0149] - [0157]、図6、7	1-3, 5												
A		4, 6-11, 12-16												
X	JP 2014-76943 A（三菱化学株式会社）01.05.2014（2014 - 05 - 01） [0009]、[0015]、[0043] - [0046]、[0060] - [0074]、[0087]、[0093]、[0106] - [0108]、図 1 - 7	12, 15-16												
A		1-11, 13-14												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 13.06.2023		国際調査報告の発送日 27.06.2023												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 山本 一郎 4G 8395 電話番号 03-3581-1101 内線 3416												

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（i）請求の範囲に含まれる発明の数：

4

（i i）各発明に区分した請求項の番号：

発明1 請求項1-11

発明2 請求項12-16

発明3 請求項17

発明4 請求項18

（i i i）発明の単一性を満たさないと判断した理由：

文献1：JP 2011-63504 A（三菱化学株式会社）31.03.2011(2011-03-31)

[0101]、[0140]、[0149]－[0157]、図6、7

& US 2012/0112320 A1

[0118]、[0157]-[0163]、[0171]-[0182]、FIGS.6, 7

& EP 2439316 A1

& KR 10-2012-0036816 A

請求の範囲は、以下の4つの発明に区分される。

（発明1） 請求項 1-11

文献1（特に[0101]、[0140]、[0149]－[0157]、図6、7を参照。）には、「[0001]方向に $-4.71^{\circ} \sim -5.28^{\circ}$ のオフ角を有し、[11-20]方向に25mm、[0001]方向に5mmの長さを有する(10-10)面窒化ガリウムシード基板3枚を、サセプタ上に並べられた上にHVPE法で成長したGaN結晶から、スライスと研磨によって得られた自立基板（主表面の法線とm軸との間の角度が0度以上20度以下である主表面を有するGaN結晶）であって、CL測定により観察された暗点（転位に相当）の密度が、シード基板上方の領域（帯状転位集合領域の中心から、帯状転位集合領域の長手方向に対して垂直な左右方向にそれぞれ50 μm 以上離れた位置）、シード基板とシード基板の間の境界領域の上方の領域（帯状転位集合領域の中心）において、それぞれ $2.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 、 $7.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ である実施例2の自立基板」が記載されている。ここで、転位密度は帯状転位集合領域の中心からの距離とともに減少するものと解されるところ、文献1の上記自立基板においては、帯状転位集合領域の中心における転位密度が $7.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であることから、帯状転位集合領域の中心からの距離が15 μm である領域（Y）、帯状転位集合領域の中心からの距離が50 μm である領域（Z）における転位密度はいずれも $7.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 未満である蓋然性が高い。

したがって、文献1の上記自立基板は、請求項1の（2）（A）、（B）及び請求項2の要件を満たすGaN結晶であり、請求項1、2は、文献1により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。

また、請求項3-11は請求項1の従属請求項である。

したがって、請求項1-11に係る発明を発明1に区分する。

（発明2） 請求項 12-16

請求項12-16は、発明1に区分された請求項1-11と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとは言えない。

したがって、請求項12-16は発明1に区分できない。

そして、請求項12は「主表面の法線とm軸との間の角度が0度以上20度以下である主表面を有するGaN結晶であって、該主表面の面積が10 cm^2 以上であり、該主面上の任意の場所において、210 $\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の長方形領域を設定し、該長方形中の転位密度を算出したとき、該長方形中の転位密度が $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 超となる長方形領域が該主面上に存在しない、GaN結晶」という特別な技術的特徴を有しているので、発明2に区分する。

また、請求項13-16は請求項12の従属請求項である。

したがって、請求項12-16に係る発明を発明2に区分する。

（発明3） 請求項 17

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

請求項17は、発明1に区分された請求項1又は発明2に区分された請求項12と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとは言えない。また、請求項17は、発明1又は発明2に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項17は発明1及び2のいずれにも区分できない。

そして、請求項17は「複数のタイリング用GaNシードを密に並べることにより得られた集合シード上にアモノサーマル法によりバルクGaN結晶を成長させる液相成長工程及び前記液相成長工程で得られたバルクGaN結晶を種結晶として用いてHVPE法によりGaN結晶を成長させる気相成長工程を少なくとも含み、前記液相成長工程がメルトバック工程を含む、GaN結晶の製造方法」という特別な技術的特徴を有しているので、発明3に区分する。

（発明4） 請求項 18

請求項18は、発明1に区分された請求項1、発明2に区分された請求項12、又は発明3に区分された請求項17と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとは言えない。また、請求項18は、発明1、発明2、又は発明3に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項18は発明1、発明2及び発明3のいずれにも区分できないから、発明4に区分する。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。 国際調査において調査対象とした請求項：1-16
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/013363

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2011-63504	A	31.03.2011	US 2012/0112320 A1 [0118], [0157]-[0163], [0171]-[0182], FIGS. 6, 7 EP 2439316 A1 KR 10-2012-0036816 A	
JP	2014-76943	A	01.05.2014	(ファミリーなし)	