

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00129013.4

C30B 25/02 (2006.01)
C30B 29/40 (2006.01)
C30B 29/38 (2006.01)
H01L 21/20 (2006.01)
H01L 33/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 9 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1273654C

[22] 申请日 2000.9.26 [21] 申请号 00129013.4

[30] 优先权

[32] 1999. 9. 28 [33] JP [31] 273882/99

[71] 专利权人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 元木健作 冈久拓司 松本直树

审查员 周家成

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥

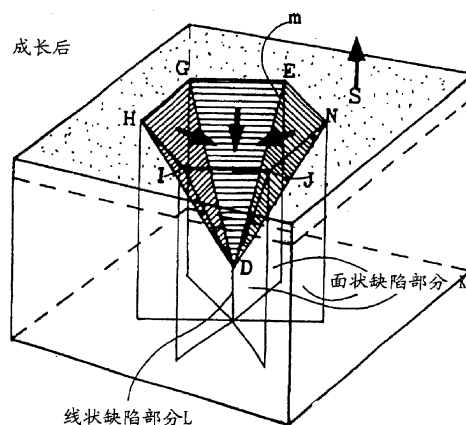
权利要求书 3 页 说明书 36 页 附图 12 页

[54] 发明名称

氮化镓单晶的生长方法,氮化镓单晶基板及其制造方法

[57] 摘要

提供一种制造 10^6 cm^{-2} 以下低错位 GaN 单结晶的方法,其特征是气相成长的成长表面不是平面状态,形成具有三维的小面结构,保持小面结构,通过在不埋没小面结构下进行成长,可降低错位,进行单晶体氮化镓的结晶成长。



1. 一种单晶体 GaN 的结晶生长方法, 当在衬底基板上, 根据气相生长, 进行 GaN 厚层的结晶生长时, 特征是, 作为衬底基板使用蓝宝石基板或 GaAs 基板或 GaN 基板, 根据 HVPE 法使成长速度高于 $55 \mu\text{m}/\text{小时}$, 由此使气相生长的生长表面不是平面状态, 而是保持小面结构, 使其具有形成凹部的三维的小面结构, 在不埋没小面结构下进行成长, 在结晶生长的同时, 小面上的错位向小面的棱线移动, 再进一步向棱线的下方移动, 在小面集合的多重点之上集合错位, 在多重点下形成错位集合的线状缺陷, 以降低多重点以外部分的错位。

2. 根据权利要求 1 记载的单晶体 GaN 的结晶生长方法, 特征是, 三维的小面结构是具有小面的穴, 或是具有小面的穴的复合体。

3. 根据权利要求 1 记载的单晶体 GaN 的结晶生长方法, 特征是, 小面的棱线在小面彼此之间的交叉线上形成, 并在棱线之下形成错位集合的放射形面状缺陷, 该面状缺陷汇集错位, 以此降低面状缺陷以外区域的错位。

4. 根据权利要求 1 记载的单晶体 GaN 的结晶生长方法, 特征是, 在多重点之下, 相对于平均的成长面, 形成几乎垂直的线状缺陷, 错位集于线状缺陷, 以此降低线状缺陷以外区域的错位。

5. 根据权利要求 1 记载的单晶体 GaN 的结晶生长方法, 特征是, 平均生长方向是 C 轴方向。

6. 根据权利要求 2 记载的单晶体 GaN 的结晶生长方法, 特征是, 具有三维小面的穴, 或是具有小面的穴的复合体处的穴的直径, 为 $10\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 。

7. 一种单晶体 GaN 基板的制造方法, 将权利要求 1 记载的单晶体 GaN, 利用机械加工, 使具有平面性, 进一步研磨其表面, 得到平坦的表面。

8. 一种单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 将权利要求 1 记载的单晶体 GaN, 通过切片加工, 使具有平面性, 进一步研磨其表面, 得到平坦的表面。

9. 一种单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 将权利要求 1 记载的单晶体 GaN, 通过磨削加工, 使具有平面性, 进一步研磨其表面, 得到平坦的表面。

10. 根据权利要求1记载的单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 在气相生长中和生长后的表面中, 由三维小面结构的表面凹凸部分的平面所观测到的面积相对于其总面积, 比率在 10% 以上。

5 11. 根据权利要求1记载的单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 在气相生长中和生长后的表面中, 由三维小面形成的生长穴和其复合体形成表面凹凸部分的平面, 所观测到的面积, 相对于从其平面所观测到的总面积的比率在 40% 以上。

12. 根据权利要求1记载的单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 在气相生长中和生长后的表面中, 从由三维小面形成的生长穴及其复合体形成的表面凹凸部分平面所观测到的面积, 相对于其平面观测到的总面积的比率在 80% 以上, 并相互连结的。

13. 根据权利要求1记载的单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 在气相生长中及生长后的表面中, 由三维小面形成的生长穴及其复合体的整个相互连结, 在平均的生长方向上不具有垂直的平面部分。

15 14. 根据权利要求1记载的单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 气相生长后的表面中的成长穴及其复合体, 含有偏离小面的曲面。

13. 根据权利要求1记载的单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 在气相生长后的表面中, 从由生长穴及其复合体形成的表面凹凸部分的平面观测到的面积, 相对于其总面积的比率在 80% 以上, 而且整个面是由含偏离小面的曲面的小面构成。

20 16. 根据权利要求1记载的单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 气相生长的生长表面不是平面状态, 而是保持小面结构, 使其具有三维的小面结构, 在不埋没小面结构下进行生长, 以此降低错位, 相对于平均生长表面, 具有几乎垂直的线状缺陷集合部分, 该线状缺陷集合部分的密度在 10^5cm^{-2} 以下。

17. 根据权利要求1记载的单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 气相生长的生长表面不是平面状态, 而是保持小面结构, 使其具有三维的小面结构, 在不埋没小面结构下进行生长, 以此降低错位, 其浸蚀穴的密度在 10^6cm^{-2} 以下。

30 生长生长生长 18. 根据权利要求1记载的单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, GaN 的气相生长, 是在具有由表面具有开口部分的非晶质或多晶

体形成的遮蔽层的蓝宝石、GaAs、GaN 中任一种的单晶体基板上进行生长。

19. 根据权利要求 1 记载的单晶体 GaN 基板的制造方法,特征是, GaN 气相生长是在具有由表面有开口部分的非晶质或多晶体形成的遮蔽层的蓝宝石、GaAs、GaN 中任一种形成的单晶体基板上进行的, 在厚度方向上切割成片, 得到数个片的基板。

20. 根据权利要求 1 记载的单晶体 GaN 基板的制造方法,特征是, GaN 的气相生长是在蓝宝石、GaAs、GaN 中任一种单晶体基板上进行后, 通过机械加工或化学腐蚀以除去这些衬底基板。

21. 根据权利要求 1 记载的单晶体 GaN 基板的制造方法,特征是, GaN 的气相生长是在具有由表面带有开口部分的非晶质或多晶体形成的遮蔽层的蓝宝石、GaAs、GaN 中任一种单晶基板上进行生长后, 通过机械加工或化学腐蚀以去除这些衬底的基板。生长生长生长生长生长

22. 一种 GaN 的结晶,特征是,作为衬底基板使用蓝宝石基板或 GaAs 基板或 GaN 基板,根据 HVPE 法使生长速度高于 $55\mu\text{m}/\text{小时}$,由此使气相生长的生长表面不是平面状态,而是保持小面结构,使其具有形成凹部的三维的小面结构,在不埋没小面结构下进行生长,在结晶生长的同时,小面上的错位向小面的棱线移动,再进一步在棱线集合的多重点之上集合错位,在多重点下形成错位集合的线状缺陷,以降低多重点以外部分的错位。

23. 根据权利要求 22 记载的 GaN 的结晶,特征是,棱线及多重点以外部分的浸蚀穴密度为 $8\times 10^5\text{cm}^{-2}$ 以下。

氮化镓单晶的生长方法，氮化镓
单晶基板及其制造方法

5

本发明是关于由 3-5 族化合物半导体形成的发光二极管(LED)、激光器(LD)等的发光装置中所用的 GaN 单晶体基板，及其晶体生长方法和制造方法。

10 使用 III-V 族氮化物系半导体(GaN、GaInN)的发光器件，如蓝色 LED 等早已付诸实用。由于不能广泛地得到 GaN 基板，所以氮化物半导体发光器件，作为基板，只能使用蓝宝石。蓝宝石(Al_2O_3)的(0001)面具有 6 次对称性，可在其上生长 GaN 单晶体薄膜。蓝宝石上的 GaN 薄膜、GaInN 薄膜，位错非常多。可是，即使这样，作为蓝色 LED，使用寿命也相当长。蓝宝石的化学物理特性稳定，也具有耐热性，是非常坚硬的稳定的基板材料。
15 因为有这些优点，作为 GaInN 系蓝色 LED 的基板，只能使用蓝宝石基板。

但是，蓝宝石基板仍存在如下问题。蓝宝石基板没有可切面，而且是极硬的材料。在制造多个 LED 元件将其切割成薄片时，对该晶片不能像通常的半导体那样，由可切面进行自然切割。也不能以机械方式在纵横方向上切断制成薄片。切割工序又提高了费用。在形成半导体激光器时，更不能
20 能切开制成反射面。因此，在质量方面也存在问题。还有个缺点，就是制造反射面的费用极高。此外，蓝宝石是一种绝缘性基板。

这也引发各种问题，由于具有绝缘性，不能像通常的 LED 那样，将基板底面作为电极。为此，器件的上下面也不能作为电极。将器件的一部分用腐蚀办法清除，露出 GaN 下层部分，可将它作为 n 电极。为了使导线和
25 电极连接，必须进行 2 次电缆结合。在安装下电极的半导体层上，为了降低横向电流流动的阻抗，必须使半导体层达到一定的厚度。为此加大半导体下层的厚度。为了在同一面上制作二个电极。所以需要大面积的切片。由于这种原因，导致蓝宝石基板上 GaN 器件的费用增高。

为了解决蓝宝石基板的这些问题，有人提出使用 SiC 基板。由于 SiC
30 单晶具有切开面，所以能自然切开。切割工序，半导体激光器的共振器问题理应得到解决。SiC 具有导电性，可将下电极设在 SiC 基板的底面上。不

必为电极采用间距，只 1 次电缆结合就可完成。然而 SiC 的价格也比蓝宝石高得多，操作较难，供应不稳定。还存在 SiC 基板上生长 GaN 等薄膜的结晶性问题。由于费用很高，至今，SiC 基板的 GaInN 系蓝色 LED 几乎没有得到实际应用。

5 就结晶性问题作一论述。在蓝宝石基板、SiC 基板上生长 GaN 晶体薄膜时，GaN 和基板材料之间晶格常数失配，产生很多位错等缺陷，而且会导入晶体外延层内。不同材料，晶格常数不同，带来的问题是结晶性很差。现在可以说，当前市售的蓝宝石基板的 GaN 系 LED 器件的晶体外延层 (GaN、GaInN 等)内存在 10^9cm^{-2} 高密度的位错。

10 在 SiC 基板中，这种情况稍有降低，但外延层仍有 10^8cm^{-2} 的位错。

当 Si、GaAs 等半导体具有这种高密度的位错时，就不能说是有效的器件。为了制作器件，不可缺少无位错晶体 Si 和低位错晶体 GaAs。

不可思议的是，作为 LED 的 GaN 系薄膜，即使存在这种高密度的位错也能正常发挥功能。高密度位错并不妨碍 GaN 系 LED 的实际应用。也不能说因为位错而对其歧视。GaInN 系蓝色 LED 的情况，就 LED 的功能讲，高密度位错也没有引出特别的问题。

因此作为 LED，虽说它不错，但用作 LD 时，因存在诸多缺陷，仍有问题。与 LED 相比，特别是流过高密度电流的 LD，缺陷会引起金属中的晶格结构混乱，并有进一步扩大缺陷的危险。虽然，GaInN 系的蓝色半导体激光器是用蓝宝石基板制作，但就其寿命而言还是存在问题的。这大概是 10^9cm^{-2} 这样多的位错，限制了 GaInN 系的 LD 寿命。

25 本发明者们认为，当考查这些问题时，就 GaN 半导体器件来说，最理想的基板是 GaN 单晶体，在基板上使用 GaN 单晶体，不存在晶格常数失配的问题。又因为 GaN 具有切开性，所以很容易将晶片切割成薄片，可用作激光器的共振器反射面。而且 GaN 晶体有导电性，使电源配置简单化。就这一优点，GaN 单晶体最适宜于作基板。无论如何，GaN 单晶体还没有被实际使用，这是因为到目前为止，还没有制造出能实际应用的大型尺寸的 GaN 单晶体。

30 即使将固体原料加热，GaN 不是形成熔体，而是升华。因为得到 GaN 熔体，也就不能使用从熔体出发的 チヨコラルスキ -法。可以说在超高压下，存在液相(熔体)和固相的平衡状态，但在超高压装置中制造 GaN 单晶

也是极难的事。例如，在超高压装置中，即使能合成 GaN 单晶，但也是小粒晶体，无论如何，作基板是不适用的。由平衡状态制作出大型晶体，需要巨大的超高压装置。

5 本发明者就技术问题进行了研究，提出通过安装有孔膜片使 GaN 进行气相生长，以降低晶体缺陷密度的方法，这种方法称作横向覆盖（晶体）生长（覆盖生长）（オ-バ-グロ-ス）生长法，或简单称作横向生长法。

10 本发明者在①特原平 9-298300 号、②特原平 10-9008 号中提出了横向生长法，这种方法是在 GaAs 基板上开设有条状孔、点状孔的膜片，由膜片上使 GaN 进行气相生长，除去 GaAs 基板，得到 GaN 的晶体。这是只制作 1 个 GaN 基板的方法。但在③特原平 10-102546 中提出一种制作多个 GaN 基板的方法，对这样的 GaN 基板使用晶种，进而进行横向生长，制造出厚的毛坯，再将毛坯加工成薄片。根据本发明者的新方法，一开始就能制造出商业中应用的 GaN 单晶基板。由于 GaN 有切开面，若将 GaN 用(于)作基板，从而克服了切割的问题。由于有 n 型 GaN 基板，所以能在其上制作 LED，
15 将 n 电极设在 n 型 GaN 基板的底部。因为没有必要在同一平面上设置 2 个电极，所以节减了薄片的面积。一根导线就可解决。这种 GaN 基板作为 LED 基板是有用的。制作 LD 基板时，由于能够将切开面作为共振器的反射镜，所以非常理想。然而，这种 GaN 基板还存在问题，所以还不能用于 LD 基板。

20 在实现蓝色、紫色的短波长激光二极管中，还不清楚将基板中的缺陷密度进一步减小的办法，这是最大的难题。因为是在高电流密度这种过于严格的条件下使用激光二极管，还不明确位错等缺陷会对激光器的特性和寿命产生何种严重的影响。可以说，已经知道，为了延长激光器的寿命，必须进一步降低 GaN 晶体的缺陷密度。

25 在过去的方法中，即使用条形状膜片进行横向生长，也不能使 GaN 晶体的位错密度 (EPD) 达到 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 以下。虽然可以使用这种 GaN 晶体制作激光器，但在制作长寿命的 GaN 系激光器中，强烈要求 GaN 基板的 EPD 在 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 以下。因此，有必要(比)在目前所达到水平的基础上进一步降低 EPD。所谓长寿命是指 1 万小时以上的寿命。

30 本发明的第 1 个任务是提供 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 以下的低位错 GaN 晶体，本发明的第 2 个任务是提供制造这种低位错 GaN 单体基板的方法。

为了解决上述任务，本发明者对利用气相生长法生长晶体的形式进行了研究。

这里为了试验以前的降低位错的办法，作为晶体生长法，不妨回顾一下横向覆盖生长法。

- 5 使用条形膜片等进行 GaN 的横向覆盖生长时，例如，在以下文献中所记载的，④电子情报通信学会论文志 vol.J81-C-11.No.1.P58-64(1998 年 1 月)和⑤酒井朗、碓井彰“GaN 选择横方向生长而减低位错密度”应用物理第 68 卷第 7 号 P774-779(1999)。在图 14 ~ 图 17 中示出了该工艺。

10 图 14 表示在蓝宝石基板上延 GaN 的[11-20]方向使 GaN 设置有条形孔膜片的状态。如图 15，气相生长开始时，首先由有孔膜片择优生长，即生长起源于(11-22)、(-1-122)面，因此沿着孔形成三角形的 GaN 条纹。由基板开始的位错引发到 GaN 薄膜中，以细线表示位错的方向。因为是向上生长，位错也向上进行。

15 填满孔之后，如图 16，GaN 超越膜孔开始在横向上进行延伸。这期间的高度，没有发现有很大变化。最尖端是小面(11-22)、(-1-122)，这些小面在横向上生长下去。细线表示的位错在横向上弯曲。

20 不久，由邻接的膜孔开始的生长层，在膜孔中间形成合体，小面被埋没掉。在邻接孔的中间产生位错聚集的面缺陷。如图 17 所示。其后在 C 面(0001)中，进行二维生长，形成镜面状生长。不用说，可以认为进行镜面状生长，并不容易，但因为其目的是制作平坦光滑的 GaN 单晶，所以在生长过程中，必须一边维持镜面一边生长。

25 这种情况已有报导，从孔开始，横向超越，在膜上生长的部分中，贯通位错密度很小。上述文献⑤详细研究了其原因，文献⑤中描述的使用膜片降低位错的理由如下，晶体在 C 轴方向上生长时，位错也向 C 轴方向延伸。在 C 轴方向上连续的位错是贯通位错，可是，在膜片上，横方向(与 C 轴成直角方向)上生长晶体时，位错的大致趋向也是在横方向上延伸。因此可以认为与 C 轴交叉的贯通位错就减少。

30 在上述报告例⑤中，描述了在膜片孔中相对基板垂直生长后，开始在横方向上生长。还描述了，在膜片上，在从邻接孔生长晶体成合体部分上形成面缺陷的部分。这种面缺陷随着膜厚增加而变小了，当膜厚达到 140 μm 以上时，也就消失了，这一点在上述文献④中也有报导。因此可以说，使

用条状孔的膜片，通过横向覆盖生长，一次就能将 GaN 的 EPD 减小到 10^{-7}cm^{-2} 量级。

5 本发明者在进行这种 GaN 的横向生长时，观察研究了生长的详细情况。在以后的论述中，把在通常的晶体外延层生长中见到的(0001)面，即，为了和在 C 面上二维生长相区别，C 面以外的小平面简单地称作小面。

在膜片上延伸的晶体，当膜厚达到 $6\mu\text{m}$ 时形成合体。随后，晶体在上方(C 轴方向)生长。一边维持二维生长的平面，一边生长成重复堆积的 C 面。表面是镜面状的平面。生长膜厚由 0.2mm 变化到 0.6mm 时，生长成各式各样的 GaN 膜。晶体中的位错密度虽有所降低，但位错密度仍没有下降到 $1 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ 。因此可以说，用它作为半导体激光器的基板还是很理想的。

15 本发明者，对位错不减少的原因考虑如下。在限定进行向上的单纯二维生长(一边维持平坦性一边重叠 C 面，即镜面生长)，所以在与 C 面垂直方向上，位错连续延伸。限定向上自由延伸消灭位错的机制没有发挥作用，因此，一边严格维持向上的平坦性，一边限定进行二维生长，一旦发生位错，也就不能消除。

这在文献④、⑤等中进行的镜面生长(在整个表面中，在 C 轴方向上以等速度生长)还存在一个问题。镜面生长存在的难点是，当生长温度过高时，将 GaAs 作为基板，由于高热，GaAs 基板会严重毁坏。限定将蓝宝石作基板，生长温度过高，虽然不存在特殊问题，但是，将 GaAs 作基板时，必须进一步将生长温度降低。本发明者使用 GaAs 基板，因为化学反应方面它比蓝宝石容易，GaN 生长后，可简单地去除 GaAs 基板。即使这样仍然存在隐患。

25 那末再回到位错问题上来，在降低位错密度中。必须有如何消除一旦产生位错的机制。单纯地在上方以同一速度进行镜面生长是不可能减少位错的。

本发明者认为，在结晶中设置消灭位错的机制，并保持这种机制，以此进行晶体生长，有可能降低位错。

研究一种方法，能够进行晶体生长，并能将产生的位错消灭机制包含在其中。这样发现了包含消除位错机制的晶体生长方法，这也就是本发明。

30 本发明不是产生平坦面，而是在产生小面的条件下进行晶体生长，不必费事填埋小面，直到最后仍残留小面，并能消灭小面的位错。

本发明所说的在小面上消灭位错的机能，是一开始就应意识到用小面消除位错。虽然邻接小面具有界线，但可在小面的界线之中消除掉聚集的位错。使小面的界线形成位错的聚集面，使位错聚集面的交线形成聚集位错的多重线。利用小面减少位错时，就能获得比以前低一个量级的 10^6cm^{-2} 以下的低位错。更惊奇的是也能制作出 $10^4\text{cm}^{-2} \sim 5 \times 10^3\text{cm}^{-2}$ 这样更低位错的 GaN 单晶体。

这里所述的小面是不与生长方向直交的面，不是 C 面。在通常的晶体生长中，一边维持平坦面，一边进行生长。因此产生的小面不能很好地生长。但是，本发明反其常态，允许小面产生，在晶体生长中连续存在小面，并进行降低位错。这样就能生长出目前未见到的低位错 GaN 晶体。由此制造低位错的 GaN 基板已成为可能，作为蓝色、紫色半导体激光器用的基板，是最适宜的晶体基板。

本发明的 GaN 生长方式，可描述如下。

(1) 产生小面，但不消灭小面，直到生长最后，仍在存在小面的状态下生长。

(2) 小面和邻接小面之间存有界线。

(3) 具有数个小面交点的多重点。

这样一开始就能实现 10^6cm^{-2} 以下的低位错 GaN 晶体。

从难以理解着想，必须详细说明。所说的小面是指垂直于生长方向的面(生长面)以外的面。这里，由于在 C 轴方向上生长，所以 C 面是生长面。除 C 面外，形成的都称为小面，因为以后会具体讲述面和方向，这里正好对其定义作一说明。

因为 GaN 是六方晶系(hexagonal)，所以表示轴方向和面方位，采用 4 个指数进行表记方法。虽然也有用 3 个指数的表记形式，但惯用的是 4 个指数的表现形式。a 轴、b 轴，长度相等($a = b$)，形成 120 度，与这些轴直交的 C 轴是个特殊的轴，与 a 轴不等($c \neq a$)。仅以 a 轴和 b 轴表示 ab 面的方向，由于形成不对称性，只好设想一个轴。将它假想为 d 轴。虽然仅用 a、b 就能充分指定方位，因为在不损害对称性的情况下，导入一个多余的轴 d，所以它们不是相互独立的。当用 4 个指数(k、l、m、n)表现一个平行面群时，从原点数第 1 个面，由相切 a 轴、b 轴、d 轴、c 轴的点 to 原点的距离，称作是 a/k 、 b/l 、 d/m 、 c/n 。这种定义和其他晶系的情况相同。但是，因为 a、

b、d 轴是包含在平面内的冗长的坐标，所以 k、l、m 不是独立的，常常存在 $k+l+m=0$ 的总计规则(サムル-ル)。关于 C 轴和立方晶系情况相同。同等的平行面存在 n 个 C 轴的单位长度时，C 方向的指数定为 n。4 个指数中。前 3 个存在旋转对称性，但后一个(C 轴)的指数是独立的。

- 5 各个面方位用小括号(... ..)表示，聚集的面方位用大括号{...}表示。所谓聚集的面方位是指其晶系可全部对称操作而达到全部面方位的聚集。晶体方位也通过相同指数表示。晶体方位使用与垂直它的面的指数相同的指数。个别的方位用方括号[...]表示。聚集方位用角括号<...>表示。这些虽然是结晶学的常识，但为了避免混乱必须说明。负指数，则用横线表示，
- 10 直观上很容易分辨，这也是结晶学的决定。然而，数字上不能画横线，因此在数字的前面加上“-”，表示负数。

所说的 C 轴方向上生长，是指在 6 个方向上具有同等轴的面上生长。小面是 C 面(0001)以外的面，所以是 k、l、m 中任何一个不为 0 的，叫作小面。

- 15 然而，即使这样，由于对称性等，易于出现的小面也难以表示，或者也存在个别不出现的小面。出现频率高的主要小面是{1-212}、{1-211}、{n-2nnk}{n、k 为整数}、{1-101}、{1-102}、{n、-nok}{n、k 为整数}等。像上述那样，{...}是聚集面的表示。例如，{1-212}面，当形成个别面时，包括 6 个面，(1-212)、(2-1-12)、(11-22)、(-12-12)、(-2112)、(-1-122)。这 6
- 20 个倾斜面(小面)形成下面所述的反六角锥形状的穴。然而，因为复杂，不能写出 6 个面的个别面指数。虽然简单地以{1-212}的小面描述，但实际上只举出 6 个同等的面。假使相反，也可以表现为{2-1-12}、{11-22}等，这是等价的，完全是和{1-212}相同的要素的聚集。

- 25 本发明中，形成位错降低原因的基本原理，可以认为是在面方位不同的小面和小面的界线上，或面方位不同的数个小面的聚集多重点上，聚集了位错等缺陷的机制在起作用。

- 这样，晶体内的位错等缺陷集中在小面的界线面、小面的多重点上，结果，晶体内的位错缺陷能逐渐减少，最后进展成高质量的晶体。与此同时，形成缺陷聚集部的小面的界线面、小面的多重点上，缺陷也会增加。
- 30 本发明的大致原理，就是以上所述。以下对本发明的原理作进一步详细说明。小面如何对位错产生聚集作用是难以知晓的。对开始 2 个小面处位错

进行方向的弯曲, 延伸、然后在具体生长凹坑的位错聚集进行说明。

一般讲, 位错进行的方向取决于晶体生长的方向。GaN 晶体的情况是, 当在膜片孔内的 C 轴方向上进行 2 维生长时, 位错也在 C 轴方向上进行。当超越膜片的边缘时, 晶体生长变成向膜片上的横方向生长方式。晶体生长方向变成横方向时, 位错的进行方向也变成了横方向, 这在有关横向覆盖生长的报导中已作出明确说明。

图 14~图 17 表示横向覆盖生长的过程, 这在上面已进行了说明, 为了考虑位错, 再进行一次回顾。图 14 是在基板上设置了膜片的状态。图 15 表示在基板上生长 GaN 的状态。在没有被膜片覆盖的部分上 GaN(C 轴方向) 进行生长。由于膜片上没有生长, 所以 GaN 晶体形成三角条纹状。位错是一直向上(C 轴方向)的, 晶体外形的倾斜角已预先确定。当进一步生长时, 如图 16 所示, 晶体向膜片上横向(ab 面内)生长, 位错也在横向上折弯。进一步生长时, 来自邻接孔的 GaN 晶体在被复部位的中点相汇合, 进一步向上生长。在汇合线处产生较大的缺陷。位错随着汇合线的终端也就消失。以前的横向覆盖生长是汇合后生长成平坦面(镜面)。

本发明不是生长成镜面, 而是进行含大量凹凸状小面的生长。这种不同的小面大多数出现交叉的部分。对小面交叉部位的研究, 有二种情况。

(1) 小面的面角度在 180° 以下的情况

首先, 不同面指数的小面之间形成的角度小于 180° 的情况下, 认为界线形成凸状的情况。如图 1 所示。描绘成在方柱上由 4 个倾斜面形成锥体。这写成一般的情况。仅考虑到二个小面 Fa、Fb。带有斜线的斜面是小面。平均生长方向是 C 轴方向。

而且, 在小面上的生长方向 A、B 是立于小面 Fa、Fb 上的法线向底面投影的方向, 可以认为位错进行的方向与生长方向是相同的。图 2 中示出了小面面状生长方向和位错进行方向向底面的投影。生长方向 A 和位错进行方向 a 同样向外侧发散的。由于小面汇合成凸状, 所以位错向外进行。位错偏离了小面的界线 m。不同的位错线没有形成公差。可以认为这种情况是继续基底晶体自由进行晶体生长。虽然生长面指数不同有可能产生杂质浓度的差异, 但对于位错等缺陷的动态, 也仅限于继续基底晶体的缺陷, 特别是不会引起所说的位错减少。图 3 示出了生长后的状态。仅仅是厚度增加, 位错密度没有变化。小面交叉角在 180° 以下(劣角)。没有位错减少

效果。

(2) 小面面角度在 180° 以上的情况

重要的是，不同面指数的小面形成的角度，大于 180° 的情况是界线形成凹状的情况。图 4 示出了这种情况。斜线部分是小面 Fa、Fb。平均生长方向是 C 轴方向。在小面上的生长方向 A、B 是立于小面上的法线向底面的投影方向。可以认为位错进行方向与生长方向相同，图 5 示出了小面面状的生长方向和位错进行方向向底面的投影。生长方向 A 和位错进行方向 a 虽然相同，但它们是向内侧收缩。由于小面汇合成凹状，所以位错向内进行。邻接小面面上的不同位错线在界线 m 处形成公差。在界线处折屈成所说的 C 向位错。图 6 所示的位错线 C 聚集在垂直界线的面内。

由于聚集线 m 与晶体生长一起逐渐上升，所以位错聚集线 m 的轨迹形成面，这是面缺陷部分 K。面缺陷部分 K 能形成小倾角的晶粒边界。面缺陷部分 K 形成二个小面 Fa、Fb 的二等分面。在小面面上存在的位错被这种面所吸收，而从小面上消除掉。集中在面缺陷部分 K 上的位错线仍然斜着向内进行，所以逐渐停滞在中心线上。位错也从面减少，因此停滞在中心线上，这就是本发明降低位错的基本原理。小面面的交叉角度在 180° 以上(优角)，必然具有这种位错减少效果。

以下描述不同面指数的多个小面具有多重点的情况，虽然和图 4~图 6 的情况一样，但图 7 更具体地描述了小面面的聚集(成穴)情况。实际上观察出现小面的 GaN 生长时，没有出现现象图 1~3 那样的突起。而是形成像图 4~图 6 那样的凹部(穴)。本发明就是巧妙地利用了小面的这种非对称性。

图 7 中形成的 $\{1-212\}$ 面符合倒六角锥 EGHJN-D。图 8 是向穴的 C 面投影图。平均生长方向是 C 轴方向。可以认为在穴内生长方向 A-B... 是与其面成直角方向，或与表面平行，与小面面的横向线垂直交叉的方向。在平坦表面上的生长方向是 C 轴方向。沿着小面面的生长方向 A、B... 的位错线进行延伸。在 Fa 上的位错进行方向 a 与 A 平行。在 Fb 上的位错进行方向 b 与 B 平行。6 个角锥面(小面面)由于以同一速度生长，所以位错几乎同时达到界线 m。

超越界线 m，位错是否在邻接小面的面上延伸虽然仍是个问题，但小面的生长方向 B 和位错进行方向 b 是平行的。邻接小面面的生长方向与该小面面的生长方向相差 60° 。如果形成邻接小面面状的位错，该位错也必

须弯曲 60 度的方向。这是不可能的。即，位错不可能越过界线 m 。或在界线 m 处消失，或转向中心。界线 m 是晶体的特异线，所以仍允许潜在位错。

实际上产生的是平均向上的生长，所以没有填满穴。尽管穴不能形成很小，这因为上方开口部分很宽大的缘故。在表面上 C 轴方向的生长，将速度取为 V ，相对于小面面表面的倾斜度取为 θ ，在小面面上的生长速度取为 $V\sin\theta$ 时，穴的大小不变，仅以 V 的速度向上上升。原本的位错伴随着生长而埋在晶体中。即，位错线埋没于界线 m 中。由于位错进入到界线 m 中，在其他区域内的位错也就减少了。

位错埋在邻接小面的二等分面中。将该面称为面缺陷部分 K 。这示于图 9 中。面缺陷部分 K 是关于穴中心线以旋转对称相互形成 60° 度角的面。

由于生长向上方进行，所以位于界线 C 的位错向中心方向推移。位错的汇合滑落到界线 m 而滞留在中心轴线上。这是图 9 多重点 D 的下方连续的线缺陷部分 L 。

在多重点 D 处，来自其他小面境界的位错、小倾角的晶粒边界等全部汇合集中。这样，六个小面形成的穴内，位错全都集中在多重点 D 处。任何一个位错在其推移的过程中完全消失。残余的进行聚集，留存在多重点 D 处。

汇合在多重点的位错等缺陷，伴随着生长在多重点的垂直下方汇合成线位错缺陷而残存下来。是线缺陷部分 L 。其他方面，在小面境界之下也残留带状缺陷(面缺陷) K ，同时也残留小倾角的晶粒间界。

集中位错的带状面缺陷、小倾角晶粒间界、线缺陷确实残留在晶体中。而仍可以说已减少位错。当大多数位错汇合在界线时而消失掉。由界线集中在多重点时也消失掉。而且集中在非常狭窄区域内的位错，随着相互作用而消失掉。例如，刃型位错由于彼此冲突而消失掉。因此，伴随着生长缺陷密度也就不断减少。

面缺陷、线缺陷等缺陷聚集的形成与生长条件息息相关，利用最适宜的生长条件也能减少聚集体。同样也有时利用生长条件消除小倾角晶粒间界等的面缺陷。这时的晶体非常好。

也能观察到利用生长条件将大多数的位错集中在带状面缺陷、小倾角晶粒间界、线缺陷的聚集体附近。作为线缺陷等的蚀坑按一个计算，简而

言之,一个多重点 D,例如平均集中 10^4 个位错,也就可以说蚀坑减少到 10^{-4} 。

到此为止已详细描述了本发明的降低位错方法。然而,无独有偶,仍有重大问题。到目前为止所描述的方法,始终是在该时刻存在小面部位中的降低位错方法。在部分晶体中存在 c 轴生长部分(镜面生长)时,还不能说
5 在该部分内完全获得位错减少的效果。这是因为 c 轴生长时的位错仍在 c 轴方向上进行而没有减少的缘故。

图 11 表明晶体的纵截面。斜线部分 s 为 c 轴生长部分,白底部分 w 为小面生长部分。图 11 是在生长方向上这些截面不变的情况。将 c 轴生长部分 s 和小面生长部分 w 的界线取作 q。界线 q 在生长方向上不变。在白底部分 W 存在上述降低位错的效果。然而,在斜线部分 s 内位错没有减少。当
10 将开始的 EPD 取作 Q 时,这是因为在斜线部分内保存,即使将小面生长部分内的 EPD 取为 0,由于最终的 EPD 形成比例分配,所以也就形成所谓的 $EPD = Qs/(s + w)$ 。降低效果以 $s/(s + w)$ 给出,这最大限度也只能是 1/2 或 1/3。因此,就像实施例中所说的那样,本发明获得了 1/10000 的减少效果。

15 关于这一点,本发明者早已准备了巧妙的解决方案,对该解决方案作一叙述。

在 GaN 晶体的生长中,能否形成小面,取决于生长条件,例如, NH_3 分压、GaN 生长速度、生长温度、气体流动等生长条件。通过巧妙地控制这些生长条件,不引起镜面生长,只引起小面生长,与所说的已有方法相反,
20 本发明回避镜面,选择小面。

例如,生长温度越高越容易形成镜面(c 面生长),难以生成小面。也就是说生长温度越低,越容易小面生长。生长速度越慢,越容易镜面生长,难以生成小面。也就是说当提高生长速度时,易于小面生长。 NH_3 分压低时,易于形成镜面。即,也就是说通过提高 NH_3 分压,促使小面生长。HCl 分
25 压低易于形成镜面。也就是说提高 HCl 分压,易于小面生长。即,采用与镜面生长相反的条件时,就能进行小面生长。

在 GaN 晶体的生长中,变动这些生长条件在横方向变化小面面的存在区域、也可在任何区域内观察厚度方向以获取小面生长的经验,把这种小面生长的经验简单地称作“小面生长历史”。按时间变动条件,在整个面积
30 中,获取小面的生长历史。由于小面生长的部分不形成位错源,所以在随后的镜面生长中也不存在位错。通过这样做,可在整个表面中获得低位错

密度。将晶体截面向上的高度取为 Z ，由于生长厚度与时间成比例，所以高度 z 与时间 t 也成比例。就时间 t 而论，所说的历史也表现包含时间。晶体中取三维坐标 (x, y, z) ，并定义成小面特性的函数 $W(x, y, z)$ 。这种情况 (x, y, z) 将形成小面生长部分取为 1，不是这种情况则取为 0 的特性函数。

5 $W(x, y, z) = 0$ 点 (x, y, z) ，镜面生长

$W(x, y, z) = 1$ 点 (x, y, z) ，小面生长

二维历史特性函数 $W(x, y)$ ，若从表面点 (x, y) 向下做垂线在 z 向任何一处小面生长 $W(x, y, z) = 1$ ，将点 (x, y) 的 W 取为 1， z 方向任何一处没有小面生长时，点 (x, y) 的 W 取为 0 的函数。

10 将 $W(x, y) = \max_z \{W(x, y, z)\}$ 定义为历史特性函数。这就是说在形成 1 的 z 方向任何一处小面进行生长。在整个表面上 $W(x, y) = 1$ 的话，整个表面具有小面的历史。然而，例如，在整个表面上，即使 $W(x, y) = 1$ ，也就是说，在相对于 z 的任意 xy 面上必然 $W(x, y, z) = 1$ 。在某个时刻(某个 xy 平面)上，形成 $W(x, y, z) = 1$ 的点很多的话，在整个表面上必然 $W(x,$
15 $y) = 1$ 。

图 12 表明这种情况的生长面的纵截面。白底是小面生长部分(穴生长部分) W 。这存在吸收位错的作用。在生长初期，暂时存在很宽的小面生长区域(白底)。这时，小面生长区域由面缺陷和线缺陷吸收位错。随后，在其上部分，即使产生 c 轴生长，由于没有位错源，所以也就不存在位错。图
20 12 中，即使存在斜线部分(镜面生长部分)，在其下方一旦存在白底(小面生长)，也就几乎没有位错。直到生长结束时刻，斜线部分(镜面生长部分)面积很大，也存在很少的位错。

图 13 是一种更极端的情况。生长初期，在整个面上产生小面生长(白底)。由于产生小面生长，所以位错密度很低。以后改变了生长条件，即使是 c 轴生长(镜面生长)，由于没有位错种子，所以没有位错传送。这种横断
25 的小面生长区域，对整个面上低位错化起到作用。

观察轴向，在任何处，如果有小面生长的经历，以后即使进行 c 轴生长，位错数也很少。因此，在某时刻某高度的面上的位错分布，不是由该高度的小面区域、镜面区域的分布所决定。此时的生长中，若有小面生长，
30 位错降低。至此虽然由于小面生长使位错归入线缺陷内，对降低位错进行了说明，那么就可以观察到小面面积 F 和镜面面积 $(W-F)$ 中位错的分配比例。

那么也不会引起位错急剧减少。虽然本发明可将位错减少到 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 量级，就其原因，可以认为纵方向的整个小面生长经历起到了有效的作用。

具有这种小面生长的历史在生长初期是有效的。特别是制作长的毛坯时，尽量在生长初期进行提供小面历史的操作，这在工业上是很有利的。在
5 有小面历史时，可采用降低生长温度、提高 HCl 分压、提高 NH_3 分压、提高生长速度等中任何一种办法。具有小面生长历史的作用，有时在生长中变动接近晶体生长部的条件而自然形成。

一边减少位错，一边进行本发明的 GaN 晶体生长。在本发明的 GaN 晶体中，存在带状的面缺陷、小倾角晶粒间界、线状的位错缺陷聚集体等。
10 可是，含这些区域以外的区域，几乎不存在位错。形成无位错区域，最终用作基板时，贯通位错密度非常少，从而大大改善了结晶性。作为 LD 的基板，形成完全耐实用的低位错 GaN 单晶。

以下归纳一下以上说明的本发明 GaN 晶体生长法的基本概念。

- (1) 通过向小面和小面的界线部分移动位错，来降低位错。
- 15 (2) 通过向小面界线下部集中汇合位错形成缺陷面(面缺陷部分)。
- (3) 在数个小面交叉的多重点处形成位错的合流，通过封闭防止位错扩散。
- (4) 通过将位错汇合在多重点下部形成线缺陷部分。
- (5) 通过扩大保持小面生长历史的区域，增加低缺陷部分。

20 本发明通过这些作用，可以使多重点以外几乎不存在位错缺陷，得到在多重点具有位错缺陷的 GaN 单晶。以 EPD 的观测，作为一个蚀坑计算多重点，例如一个多重点(线缺陷)，当平均集聚 10^4 个位错时，一开始存在 10^8cm^{-2} 位错时，可将位错减少到 10^4cm^{-2} 的水平。

以上说明了本发明的基本部分。进一步进行本发明的详细说明。如过去
25 所述那样，本发明是，气相生长的生长表面不是平面状态，具有三维的小面结构，通过以不埋没小面结构的生长，降低位错的单晶氮化镓的晶体生长法(权利要求 1)。即，不形成镜面，在形成小面的条件下进行 GaN 生长。

作为三维小面结构是指具有小面面的盆状穴。或具有小面凹坑的复合体等(权利要求 2)。

30 进而，本发明是具有小面结构，在小面的界线部分具有相对于平均生长面几乎垂直的面缺陷，并能降低位错的单晶氮化镓的晶体生长方法(权利

要求 3)。

或者, 本发明也可以说是具有小面结构、在数个小面的多重点处, 相对于平均生长面, 具有几乎垂直的线缺陷聚集部分, 并能降低位错的单晶氮化镓的晶体生长方法(权利要求 4)。

5 在形成生长凹坑时, 作为其侧面, 出现最多的是 $\{11-22\}$ 面。多数是围绕成 6 个等同 $\{11-22\}$ 面的倒六角锥状穴。其次有时也出现 $\{1-101\}$ 面。这时由上述的 $\{11-22\}$ 和 $\{1-101\}$ 形成倒 12 角锥状穴。已经知道小面形成凹部分(穴)而不形成隆起部分(凸起部分), 所以主要的小面是 $\{11-22\}$ 、 $\{1-211\}$ 、 $\{n-2nh\}$ (n, k 为整数)、 $\{1-101\}$ 、 $\{1-102\}$ 、 $\{n-nok\}$ { n, k 为整数}等。

10 进而本发明是通过以不埋没小面结构而进行晶体生长, 形成由三维小面结构构成的穴, 相对于平均生长方向具有几乎垂直的线缺陷聚集部分, 并能降低位错, 生长 GaN 单晶的晶体生长法(权利要求 5)。小面结构是倒六角锥状穴时, 这些线缺陷聚集部分与穴底连接面存在。

本发明是由三维小面结构构成的穴, 在小面的界线下部存在带状的面缺陷, 进行晶体生长, 降低位错的单晶氮化镓的晶体生长方法(权利要求 6)。

本发明是在由三维小面结构构成的穴结构是倒六角锥时, 在穴的小面界线下部存在的带状面缺陷, 通过存在 60° 角放射状的生长, 降低位错的 GaN 单晶的晶体生长法(权利要求 7)。

20 本发明是通过在 GaN 晶体生长中, 使小面存在的区域在横向上变化, 即使在任何一个区域内, 在生长方向(纵向)上具有小面生长的历史, 并降低位错的单晶氮化镓的晶体生长方法(权利要求 8)。

由三维小面结构构成穴的小面大多数是 $\{11-22\}$ 面。这时, 在穴部分的下部, 相对于平均生长面存在几乎垂直的带状面缺陷的面方位是 $\{11-20\}$ (权利要求 10)。这时, 带状面缺陷以小倾角粒晶边界存在(权利要求 11)。

25 最重要的是一边维持小面一边生长, 根据本发明, GaN 的生长方向是任意的。特别是平均生长方向是 C 轴方向时, 位错降低的效果更大(权利要求 9)。

30 为了获得本发明的位错降低效果, 在气相生长中和生长后的 GaN 晶体表面中, 相对于晶体表面的总面积 W , 三维小面结构的表面凹凸部分的面积 F 的比率 F/W , 必须在 10% 以上(权利要求 15)。这里所说的三维小面结构也包括由小面形成的穴和穴的复合体。

为了进一步获得位错降低效果,小面面积 F 相对总面积 W 的比率 F/W 最好在 40% 以上(权利要求 16)。为了降低位错,必须使三维小面结构将面积覆盖到某种程度以上。

- 为了更有效地降低位错,小面面积比最好在 80% 以上(权利要求 17)。
- 5 当达到 80% 以上时,由生长凹坑形成的小面结构时形成生长凹坑的互相连结。

进而,含三维小面的生长凹坑和它的整个复合体相互连结的表面上,不存在 C 面部分($F/W = 100\%$)时,位错削减效果最为显著(权利要求 18)。

- 以上所述是在生长表面呈现的具有明确方位的小面的情况。然而,不具有明确方位小面的生长凹坑,即使占有表面时,也具有同样的降低位错的效果,所说的已得到确认。例如是存在带圆形的倒六角锥状穴的情况。即使不是具有明确穴面方位的小面,和小面一样可以减少位错。即使由带圆形的曲面形成,由于形成穴状(凹部),位错线在面的接缝处相汇合,而消失。
- 10

- 15 本发明,在气相生长后的表面中生长的穴及生长凹坑的复合体,也含有具有偏离小面的曲面(权利要求 19)。同样,在气相生长后的表面中,相对于由生长凹坑和生长凹坑的复合体形成的表面凹凸部的总面积的比率在 10% 以上,而且,也包括整个面由含有偏离小面的曲面的小面构成的情况(权利要求 20)。

- 20 具有三维小面凹坑径或具有小面凹坑的复合体时的穴径,最好为 $10\mu\text{m} \sim 2000\mu\text{m}$ (权利要求 29)。当穴径过小时,位错降低效果也小。当穴径过大时,研磨时的损失也很大,是不经济的。

- 以上所说明的是 GaN 的生长方法。在制作 GaN 基板时必需有以下工序。在气相生长中,表面不是平面状态,而是具有三维小面结构,生长成低位
- 25 错的 GaN 单晶。

将具有这种小面结构生长的低位错 GaN 单晶,进行机械加工而具有平面性。进而研磨表面,得到具有平滑表面的单晶 GaN 基板(权利要求 12)。

进行平面性的机械加工是磨削加工(权利要求 14)。或者,进行平面性的机械加工也可以是薄片切割加工(权利要求 13)。

- 30 本发明的晶体生长方法是用气相生长。作为 GaN 的气相生长法,有 oHVPE 法(氢化物气相外延)

- oMOCVD法(有机金属化学气相沉积)
- oMOC法(有机金属氯化物气相外延)
- o升华法,等。

本发明使用这些方法中的任何一种方法都可实施。考虑到最简便的,生长速度迅速的,对使用HVPE法的情况进行说明。

所谓HVPE法是将Ga舟放置在热壁型反应炉的上流部,向加热的Ga熔体上吹入HCl气体,将基板设置在反应炉的下流部,吹入NH₃气,在加热的Ga金属(熔体)上吹入HCl,这时合成GaCl,送入下方,在下方与NH₃反应,合成GaN,GaN则堆积在基板上。

10 作为GaN生长中使用的基板,可使用蓝宝石、SiC、Si、尖晶石(MgAl₂O₄)、NdGaO₃、ZnO、MgO、SiO₂、GaAs、GaP、GaN、AlN等单晶基板(权利要求23)。不通过膜片,可直接在这些基板上生长GaN。通过膜片也是有效的(以后讲述)。从晶格常数和热膨胀率考虑,作为GaN的基板这些是适宜的。

15 在C轴方向上生长GaN单晶时,必须使用具有轴转六次对称性或三次对称性的单晶基板。即,作为结晶系是六方晶系或立方晶系的单晶。使用立方晶系时的(111)面,具有三次对称性。上述晶系,根据生成时的温度和压力有时也采用二个以上的晶系。

20 若在上述物质中选择六方晶系、立方晶系。可使用蓝宝石、SiC、SiO₂、NdGaO₃、ZnO、GaN、AlN等六方晶系的单晶。可使用Si、尖晶石、MgO、GaAs、GaP等立方晶系的(111)面基板。虽然这是在C面上生长GaN的物质,但,将C面以外作为表面时,基板表面也和这不同。必须调合GaN和基板的对称性。

25 为GaN生长的基板,可设置在表面具有开口部分的非晶态或多晶态物质的膜片层。使用蓝宝石、SiC、Si、尖晶石(MgAl₂O₄)、NdGaO₃、ZnO、MgO、SiO₂、GaAs、GaP、GaN、AlN等单晶体基板,也是有用的(权利要求25)。使用膜片有时使用GaN晶体具有更低的位错。

30 膜片的设置可有2种选择。一种是直接在基板上形成膜片的办法,这时,需要在表层上预先确立在孔内部基板露出面上堆积GaN缓冲层等。另一个是在基板上预先形成薄的GaN层。再在其上形成膜片的方法。后一方法,生长进行平稳,大多数情况更好。

膜片必须具有很多开口部分(孔)。在开口部分进行 GaN 晶体生长。在膜片上 GaN 开始不生长。膜片是为进行横向覆盖生长(Lateral Overgrowth)而设置的。

对于膜片孔的形状也有几种选择。

5 ① 有规则分布点状……圆形、正方形等孤立的点。生长 C 面的 GaN 时，邻接的 3 个孔可按形成正三角形的顶点的形式进行排列。行的方向与存在的低度的结晶方位平行。

10 ② 条纹形状……多个平行带状的被复部分和开口部分交替设置的。被复部分的宽、开口部分的宽、或间距成为参数。带状被复部分、开口部分与存在的低度结晶方位平行。开口部分、被复部分的长度与基板的长度相等。

 ③ 设置有限长度的条纹形状……有限长度的带状开口部分。除了被复部分的宽、开口部分的宽，间距、方位外，开口部分的长度也是参数。

15 使用这些带孔的膜片的生长，与没有膜片的生长相比，从开始阶段就有能降低缺陷的效果。

 在有膜片的基板或形成膜片的基板上，气相生长具有很多小面的 GaN 晶体。这以后，利用磨削加工使凹凸的现有表面形成平坦光滑面。

20 底层基板和上面的 GaN 晶体材料不同时，也可利用浸蚀、磨削加工除去底层基板。除去底层基板，对基板侧进行磨削研磨，里面也可加工成平坦状。这是制作 1 个 GaN 薄片的情况。生长厚晶体，将其切割，也可制作数个薄片(权利要求 27、28)。

 由此，在蓝宝石、SiC、Si、尖晶石(Mg Al₂O₄)、NdGaO₃、ZnO、MgO、SiO₂、GaAs、GaP、GaN、AlN 等单晶基板上，气相生长成多个厚度的 GaN，形成毛坯后，按和轴成直角的方向切割成切片，得多个薄片(权利要求 24)。

25 或者，在从具有在表面上有开口部分的非晶质或多晶质形成的膜片的蓝宝石、SiC、Si、尖晶石(Mg Al₂O₄)、NdGaO₃、ZnO、MgO、SiO₂、GaAs、GaP、GaN、AlN 等单晶基板上，气相生长数个厚度的 GaN 的毛坯后，按和轴成直角的方向切割成切片，也可以得到数个薄片(权利要求 26)。

30 和制作 1 个薄片时一样，该膜片层也可直接在上述基板上形成，在上述基板上形成 GaN 表面生长层后，也可形成膜片层，通常后者的方法生长能平稳进行，多数情况更好。

由于将不同材质的材料作基板，所以热膨胀率等也不同，因此在基板侧和 GaN 晶体侧上很容易产生裂痕。由这一现象说明，最好是 GaAs 基板。这是因为热膨胀率、晶格常数与 GaN 接近。然而，GaAs 在高热的生长环境气中，和 NH_3 反应易于受到损伤。在进行生长平坦镜面的 GaN 晶体时，进行高温加热，GaAs 基板在高温下，一部分软化，并崩解。本发明所采用的保持小面的生长，温度比镜面生长时的温度低。对于小面生长温度，GaAs 基板完全能承受住。因此，本发明也能很好地利用 GaAs 基板。

在 GaAs 基板(111)面上形成膜片层，在其上不是平面状态，而是具有三维的小面结构，特别是具有由小面形成的穴和穴的复合体，通过以不埋没这些小面构造的方式进行生长，降低位错，随后，除去 GaAs 基板后，将表面、里面进行研磨，可制得单晶 GaN 单体基板(权利要求 29)。去除 GaAs 基板，利用王水等湿法腐蚀法很容易进行。

将这样获得的单晶 GaN 的单体基板作为籽晶，进一步可生长 GaN 晶体。将 GaN 单体基板作为籽晶，在其上生长的表面不是平面状态，而是保持具有三维小面结构的小面构造，特别是具有由小面形成的穴及穴的复合体，不是埋没小面结构，而是生长成数个厚度的低位错的 GaN 晶体，在垂直轴的方向上加工成切片，得到数个薄片，利用研磨加工可批量生产 GaN 单体基板(权利要求 30)。

这样得到的 GaN 基板，虽然最后进行研磨加工，但仍能形成反映本发明生长模式的 GaN 基板。气相生长的生长表面不是平面状态，而是具有三维小面结构，通过以不埋没小面结构的方式生长 GaN 晶体，可降低位错。集聚的位错具有线缺陷聚集部分，该线缺陷聚集部分的密度在 10^5cm^{-2} 以下(权利要求 21)。

作为线缺陷聚集部分密度的测定方法有二个。一个是利用 CL(阴极发光(カソードルミネヤンス)测定方法。向试样侧施加负电压，向试样照射电子束，使电子激发晶体内部的电子。它在恢复原状态时就发光。调节电子加速电压，激发在传导带中的价电子带的电子，恢复时的发光，具有与带宽相等的能量。当观察由带端的发光所产生的扫描像时，观察到的穴部分作为白色区域，观察到以 C 面作为生长面的生长区域，作为黑色区域。观察到的这些线缺陷部分，作为穴面生长部分白色区域中的黑点。因此，只要数出 CL 中已有面积中的黑点的数，除以面积，就知道线缺陷的密度。

另一个测定方法是蚀坑密度的测定。按以下方法，以大的蚀坑观测线缺陷。在加热到 250℃ 的硫酸、磷酸的混酸中进行测定 GaN 单晶基板的浸蚀，利用计数法测定该表面的蚀坑数。

5 通常的位错，最大限度能形成数 μm 直径的蚀坑，但观察这些线缺陷部分时，是 10 μm 到数十 μm 直径的大六角形蚀坑。当观测这样大的六角形状的蚀坑密度时，作为密度可观测到 10^5cm^{-2} 以下。在该缺陷聚集部的大蚀坑以外，也观测到通常引起位错的小蚀坑，这些小坑的合计密度在 10^6cm^{-2} 以下。

实施例 1(蓝宝石上、无膜片生长 + 磨削加工)

10 图 18(a)~(c)中表示实施例 1 的工序。在基板 21 上设置带孔的膜片 22，基板可使用上述蓝宝石、GaAs 等基板中的任何一种。通过孔进行气相生长 GaN 晶体。避免镜面条件，在生长小面的条件下开始生长，如图 18(b)，出现无数个小面 25，形成富有凹凸的表面。有时也存在少量的镜面 S，磨削加工和研磨加工凹凸表面形成平坦光滑的表面，如图 18(c)，得到基板式的
15 GaN 单晶。

这里，作为基板，使用蓝宝石单晶基板。是 C 面的单晶蓝宝石基板。利用 HVPE 法，预先在整个表面上形成 2 μm 厚的 GaN 表面生长层，也可以形成 GaN/蓝宝石基板的双重结构的基板。在其表面上设置条纹状膜片(乙)，没有膜片，准备其原样(甲)的双通基板。使膜片的条纹方向(纵向)与蓝宝石
20 基板状 GaN 层的 $\langle 1-100 \rangle$ 方向平行。膜片孔的宽为 4 μm ，被复部分的宽为 4 μm ，周期为 8 μm 。膜片材料是 SiO_2 ，膜厚为 0.1 μm 。

该基板具有膜片/GaN/蓝宝石的三层结构，甲的基板具有 GaN/蓝宝石的双层结构。利用 HVPE 法在这样的基板上进行 GaN 晶体的生长。本实施例中使用的 HVPE 装置是，在常压反应炉内设置盛放 Ga 金属的舟，向舟上导
25 入 HCl + 载气，下方设置基板，在基板附近通入 NH_3 + 载气。周围有加热器，可加热 Ga 舟和基板。在下方有排气口，利用真空泵抽成真空。从炉子的上方，向加热到 800℃ 的 Ga 舟上通入 HCl 气体，与 Ga 金属反应，生成 GaCl。在下方基板附近通入 NH_3 气，与向下方落下的 GaCl 反应，在基板上，堆积 GaN，载气都是氢气。

30 (缓冲层的形成)

首先，将基板保持约 490℃ 的低温， NH_3 气分压为 0.2atm(20KPa)、HCl

分压为 2×10^{-3} atm(0.2KPa), 生长时间 10 分钟, 形成约 30nm 厚的 GaN 缓冲层。甲基板有 100nm 厚的膜片, 在膜片上不堆积 GaN。在孔的内部向上形成 30nm 缓冲层。乙基板的整个面用 30nm 的缓冲层被复住。

(外延层的形成)

- 5 将这些试料升温到 $980^{\circ}\text{C} \sim 1050^{\circ}\text{C}$, 再在缓冲层上设置表面层, 对于甲基板(无膜片)在双通条件下形成表面层。将它作为样品 A、B、对于乙基板(有膜片), 在 5 种不同的条件下生长表面层。将这些作为样品 C、D、E、F、G。

o 样品 A

使用基板	蓝宝石基板(无膜片)
生长温度	1050°C
NH_3 分压	0.2atm(20KPa)
HCl 分压	5×10^{-3} atm(0.5KPa)
生长时间	8 小时
生长层厚度	$290\mu\text{m}$

o 样品 B

使用基板	蓝宝石基板(无膜片)
生长温度	1000°C
NH_3 分压	0.3atm(30KPa)
HCl 分压	2×10^{-2} atm(2KPa)
生长时间	3.5 小时
生长层厚度	$420\mu\text{m}$

o 样品 C

使用基板	蓝宝石基板(有膜片)
生长温度	1050°C
NH_3 分压	0.2atm(20KPa)
HCl 分压	5×10^{-3} atm(0.5KPa)
生长时间	9 小时
生长层厚度	$270\mu\text{m}$

o 样品 D

使用基板	蓝宝石基板(有膜片)
生长温度	1020°C

NH ₃ 分压	0.2atm(20KPa)
HCl分压	1×10^{-2} atm(1KPa)
生长时间	6小时
生长层厚度	330 μ m
o 样品 E	
使用基板	蓝宝石基板(有膜片)
生长温度	1000 $^{\circ}$ C
NH ₃ 分压	0.3atm(30KPa)
HCl分压	2×10^{-2} atm(2KPa)
生长时间	3.5小时
生长层厚度	400 μ m
o 样品 F	
使用基板	蓝宝石基板(有膜片)
生长温度	1000 $^{\circ}$ C
NH ₃ 分压	0.4atm(40KPa)
HCl分压	3×10^{-2} atm(3KPa)
生长时间	3小时
生长层厚度	465 μ m
o 样品 G	
使用基板	蓝宝石基板(有膜片)
生长温度	980 $^{\circ}$ C
NH ₃ 分压	0.4atm(40KPa)
HCl分压	4×10^{-2} atm(4KPa)
生长时间	2.5小时
生长层厚度	440 μ m

这6个样品的成膜参数如上。样品A和C是相同条件，时间不同。样品B和E在相同条件下，时间也相同，但膜厚不同。

温度是重要的参数，样品A、C、D在1050 $^{\circ}$ C、1020 $^{\circ}$ C等比较高的温度下制作膜。样品B、E、F、G在1000 $^{\circ}$ C以下比较低的温度下进行生长。

- 5 观察NH₃分压对成膜的影响。样品A、C、D，NH₃分压为0.2atm(20KPa)。样品B、E，NH₃分压为0.3atm(30KPa)。样品F、G，最高为0.4atm(40KPa)。

关于 HCl 分压, 样品 A、C、D 为 10^{-2} atm(1KPa)以下, 样品 B、E、F、G 在 2×10^{-2} atm(2KPa)以上。

可以认为限定保持在相同条件下的, 时间和生长层厚度是成比例的, 每单位时间的生长速度, 样品 C(30 μ m/h)、A(36 μ m/h)特别低。样品 D(55 μ m/h)也很低。这些样品的生长速度低于 100 μ m/h。样品 B(120 μ m/h)、E(114 μ m/h)、F(155 μ m/h)、G(176 μ m/h), 任何一个都超过 100 μ m/h。

概括而言, 生长速度大的样品(G、F、B、E), NH_3 分压高、HCl 分压高、温度低。相反, NH_3 分压低、HCl 分压低、温度高时, 生长速度就慢(C、A、D)。

10 显微镜下观察这些样品的表面。以下对每个样品的生长表面的状态进行说明。图像分析生长表面的显微镜照相, 穴部的面积 F 除以整个表面的面积 W, 求出 F/W 的值(小面部分的比率)。

生长后的表面因生长条件各不相同。有的不进行镜面生长, 而形成平坦面。有的由穴状小面复盖, 形成明显凹凸的表面。进行镜面生长的样品 A、C, 表面是 C 面, 平坦光滑, 确实不存在小面。几乎呈镜面状态的样品 D 含有 10% 的小面部分。

除此之外, 样品 B、E、F、G, 三维小面作为穴的复盖表面。穴中的小面多数形成{11-22}面。这时, 穴形成倒六角锥形。与{11-22}面的同时, 有时也出现{1-101}面。这时, 穴形成倒 12 角锥形。平坦部分多数形成 C 面。然而, 在 C 面以外也出现低倾斜角的面。

在用显微镜观察表面后, 对各样品的 GaN 生长层上面进行磨削加工。再研磨表面, 使 GaN 晶体表面平坦化。研磨加工后的表面平坦性, 加工成表面粗糙度在 $R_{\max} \times 1.5\text{nm}$ 以下, 形成制品形态(薄片)。

25 随后进行各种评价。为求得 EPD, 将硫酸、磷酸的混合酸加热到 250 $^{\circ}$ C, 将样品在该液中进行浸蚀, 形成蚀坑的表面。用显微镜数出因浸蚀出现的蚀坑。如上所述, 利用显微镜照相的图像分析算出小面部分面积比率 F/W。在图像分析中, 稍倾斜于 C 面的低倾斜面也包含在 C 面中。因此, F/W 的值就定义上必然是真实的。不用说, 可以认为是穴部分和总面积的比。以下示出各样品生长后的表面状态、小面面积比率 F/W、EPD 的测定值。

o 样品 A

- 生长后的表面状态：呈镜面状态，没有观测到表面穴。
- 生长后的小面部分面积比率(F/W)：0 %
- EPD: $1 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$
- o 样品 B
- 5 生长后的表面状态：平面部分和小面混合存在。小面作为表面穴观察到很多。
- 生长后的小面部分面积比率(F/W)：约 50 %
- EPD: $3 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$
- o 样品 C
- 10 生长后的表面状态：呈镜面状态，没有观测到表面穴。
- 生长后的小面部分面积比率(F/W)：0 %
- EPD: $3 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$
- o 样品 D
- 生长后的表面状态：几乎呈镜面状，多处没有观测到表面穴。
- 15 生长后的小面部分面积比率(F/W)：10 %
- EPD: $8 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$
- o 样品 E
- 生长后的表面状态：平面部分和小面混合存在，小面作为表面穴，观察到很多。
- 20 生长后的小面部分面积比率(F/W)：约 40 %
- EPD: $5 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$
- o 样品 F
- 生长后的表面状态：几乎远离镜面状态。部分观察到 C 面的平面部分。穴呈连结状。
- 25 生长后的小面部分面积比率(F/W)：约 80 %
- EPD: $2 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$
- o 样品 G
- 生长后的表面状态：遍及整个面，是由穴或除穴以外的小面形成的表面状态。
- 30 生长后的小面部分面积比率(F/W)：几乎 100 %
- EPD: $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$

这些样品中，不存在小面的样品 A、C，不包括在本发明中。样品 B、D、E、F、G 中，进行小面生长的才是本发明的构成。任何一个的 EPD 都非常小。过去，GaN 晶体的 EPD 无论如何也没有降低到 10^7cm^{-2} 以下，但这些样品，任何一个都小于 10^6cm^{-2} 。本发明的目的就是使 EPD 降低到 10^6cm^{-2} 以下。任何一个实施例都能满足这一目的。样品 D、B 满足了 $8 \times 10^5\text{cm}^{-2}$ 、 $3 \times 10^5\text{cm}^{-2}$ 的要求。样品 E、F、G 达到了 10^4cm^{-2} ，从未看到类似实例，也从未有如此低位错的 GaN 单晶。

样品 A、B 都没有使用膜片，形成了 GaN 表面层。与这些比较，不是本发明的样品 A，生长温度高、 NH_3 、HCl 分压低，生长速度慢，形成镜面生长。因此，EPD 高，为 10^8cm^{-2} ，是以前的水平(10^7cm^{-2} 以上)。

属于本发明的样品 B，生长温度低、 NH_3 、HCl 分压高、生长速度快，进行小面生长。小面比率为 50%，EPD 为 $3 \times 10^5\text{cm}^{-2}$ ，所以满足本课题($< 10^6\text{cm}^{-2}$)要求。因为任何一个都没有膜片，所以样品 B 中，EPD 仅减少到样品 A 的 1/300 的原因，就是没有膜片。

现已知道存在小面是 EPD 减少的原因，小面存在时，EPD 达到 0，镜面部分还不能单纯地像过去那样。假使那样，EPD 应按照镜面部分的密度和小面区域的密度形成比例分配。在样品 B 中，小面部分为 50%，若是单纯的比例分配，EPD 作为整体，A 的一半应该是 $5 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ ，因此减少了 1/300。这就是说样品 B 中，形成镜面的区域，EPD 也可说减少。也可以说镜面区域的内部，任何地方都发生了变化。

样品 A(无膜片)和样品 C(有膜片)任何一个没有小面，完全形成镜面。具有所说的温度高、 NH_3 、HCl 分压低、生长速度慢的共同性质。比较两者时，可知膜片的影响。样品 A 为 10^8cm^{-2} 、C 为 $3 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ ，任何一个都没有越过老技术的障碍($> 10^7\text{cm}^{-2}$)。C 的 EPD 约减少了 A 的 3 成。这是因为样品 C 是通过膜孔进行生长。膜片的有利点，不过是使 EPD 减少了 3 成，小面却能够急剧地减少 EPD。

根据样品 D 也可以知道小面能削减位错的效果。样品 D 几乎是镜面，存在穴的面积不超过 10%，尽管这样，EPD 仍减少到 $8 \times 10^5\text{cm}^{-2}$ 。与具有膜片的老技术(样品 C: $3 \times 10^7\text{cm}^{-2}$)比较，EPD 减少 1/40，仅小面区域，EPD 为 0，镜面区域和过去相同，EPD 密度，如果是那样的话，小面变成 0.1，EPD 应降低到 $2.7 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ ，表面中小面的比率虽然是 0.1，小面的历史也

减了镜面中的 EPD。小面也影响到镜面区域的内部。如上述，本发明利用小面降低位错，仅看表面，是不能理解的。

样品 E、F、G 任何一个的 EPD 都是在 10^4cm^{-2} 量级，从没有记载有类似的实例。其中，EPD 最小的是小面面积比率为 100% 的样品 G($1 \times 10^4\text{cm}^{-2}$)。3 个内，EPD 最多的是小面比率为 40% 的样品 E($5 \times 10^4\text{cm}^{-2}$)。从这些可知，例如，小面区域即使是表面的 10%，对于 EPD 减少都会有杰出的效果(样品 D)，小面比率越高，EPD 降低越显著。

用透过电子显微镜观察穴状小面生长的样品纵截面，可知任何一个样品，在穴状小面的中心部位存在垂直基板面的条纹状缺陷，这是 C 轴方向的条纹状缺陷。

在穴中心部位也可见到含有条纹状缺陷的面缺陷。根据情况，也具有面缺陷，在中心处使穴中心的条纹状缺陷以约 60° 角开展成放射状。这些面缺陷的面方位是 $\{11\bar{2}0\}$ 。可以确认面缺陷形成小倾角的粒晶边界。

用透过电子显微镜观察晶体的结果，几乎和样品 B、D、E、F、G 的状况一样。虽然在穴中心部位见到有位错，但在偏离穴中心处，在透过电子显微镜的视野内，几乎没有看到位错，这种情况是很多的。

在该实施例中，可将 EPD 降低到 10^4cm^{-2} 量级。进一步使条件最佳化，还有可能进一步降低 EPD。若 EPD 是 10^4cm^{-2} ，在该 GaN 基板上制作 LD(激光二极管)时，预期能获得足够长的寿命。为了进一步用作 LD 用基板，对于厚度比较厚的样品 F、G 可以利用磨削除去里面的蓝宝石，制作成单体的 GaN 基板。

实施例 2(GaAs 基板上、有厚度 + 薄片加工)

图 19(a)~(c)表示实施例 2 的工序。在基板 21 上设置带孔的膜片 22。基板可以是上述蓝宝石、GaAs 等基板中的任何一种。通过孔气相生长 GaN 晶体 27。避免镜面条件，在小面生长的条件下进行生长，如图 19(b)，出现无数小面 25，形成富有凹凸的表面。也存在少量的镜面 S。除去基板，取下 GaN 晶体 27，利用磨削和研磨加工凹凸表面，形成平坦光滑的表面。得到图 19(c)所示的 GaN 单体的单晶 28。

实施例 1 是将蓝宝石作基板的仅制作 1 个 GaN 薄片。现在可以从一个晶体切割出数个薄片(切片)，由于知道晶体上下位置的不同产生 EPD 的不同。可以不用蓝宝石基板，而使用 GaAs 基板。

使用 2 英寸(111)GaAs 基板的 Ga 面(111a 面), 为了形成膜片, 使用等离子体 CVD 法在整个 GaAs 基板面上形成 SiO₂ 膜。膜片厚度为 0.1μm。随后, 利用光刻法形成膜孔。

膜孔可以是各种形状的, 这里设置有点状孔, 形成曲折状排列。点孔的直径为 2μm 大小的圆形, 或是正方形。在 GaAs 基板的〈11-2〉方向上以 4μm 间距排列成行, 而且, 在〈11-2〉方向上相隔 3.5μm 处, 同样以 4μm 间距, 设置同样大小的点孔行。属于邻接行的点, 在〈11-2〉方向上偏离 2μm(半个间距)。将其在〈11-2〉方向形成重复的结构。即, 当连结相邻 3 个点中心时, 以每边为 4μm 的正三角形的孔排列。

10 在形成带点孔膜片的 GaAs 基板上, 使用 HVPE 法形成 GaN 缓冲层和表面层。与实施例 1 相同, 将盛放 Ga 金属的舟设置在常压反应炉的内部上方, 加热到 800℃, 通入 HCl 气体, 生成 GaCl, 与吹入下方基板附近的 NH₃ 气反应, 在基板上生长成 GaN 膜。实施例 1 虽然是 1 个薄片的生长, 但实施例 2 却制造数个薄片。在实施例 2 中使用的 HVPE 装置, 其构造可适合长时间生长, 是和实施例 1 的装置不同的设备。

(缓冲层的形成)

将 GaAs 基板保持在约 500℃ 的低温, NH₃ 分压为 0.2atm(20KPa)、HCl 分压为 2×10^{-3} atm(0.2KPa)的条件下, 约 30 分钟内生长 GaN 膜, 在膜孔的 GaAs 露出部分上堆积成约 80nm 厚的缓冲层, 载气可以都是氢气。

20 (表面层的形成)

将 GaAs 基板的温度提高到约 1000℃, NH₃ 分压为 0.4atm(40KPa)、HCl 分压取为 3×10^{-2} atm(3KPa), 生长时间约 100 小时。

25 通过 100 小时的表面生长, 制作 25mm 高的 GaN 毛坯, 毛坯底部仍保留 GaAs 基板。GaN 生长表面不是二维平面(镜面)生长, 见到的是高密度的小面。由平面生长部分 C 面形成的区域只有 10%。90% 的区域存在小面(F/W = 0.9)。观察到很多由{11-22}面形成的倒六角锥状穴。

用切片机将该毛坯切成片, 得到薄片(切片)。将 GaAs 基板侧约 2mm 厚的部分和生长面侧约 3mm 厚的部分切掉, 将薄片进行研磨加工, 得到 20 个表面平坦。2 英寸直径, 350μm 厚的 GaN 基板。

30 即使是同一个 GaN 毛坯, 根据部位, EPD 也不同。因此取出 3 个, 接近 GaAs 基板侧的薄片(H)、中间部位的薄片(I)、和接近生长面侧的薄片(J),

按实施例 1 一样的方法, 进行显微镜观察、图像处理, 研究表面状态、EPD 等。

o 样品 H EPD: $8 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$

o 样品 I EPD: $6 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$

5 o 样品 J EPD: $5 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$

得到这样极低的 EPD 值, 虽然实施例 1 中最小的 EPD 是 10^4cm^{-2} , 但比它还低。NH₃ 分压(0.4atm(40KPa))、HCl 分压($3 \times 10^{-2} \text{atm}$ (3KPa))都很高, 温度低(1000℃), 并和实施例 1 的样品 F 相同的生长条件。

10 当观察研磨后的薄片表面时, 蚀坑是数 μm ~数十 μm 各种尺寸的倒六角锥状。由阴极发光实验知道, 蚀坑的中心, 在由晶体生长时的小面形成的生长凹坑的中心部位, 多数与上下方向是一致的。特别是直径大的蚀坑几乎都位于晶体生长时的生长凹坑的中心部位。

接着加工成薄片, 制作试样, 用透过电子显微镜观察纵向的缺陷。在蚀坑的中心部位, 由小面形成的晶体生长时的生长凹坑中心部位, 观察到
15 垂直基板面方向的条纹状缺陷, 进而还观察到含有条纹状缺陷的面缺陷。根据情况, 穴中心存在含条纹缺陷的面缺陷, 具有 60 度的夹角。在蚀坑中心部位附近见到数个位错。然而, 在偏离蚀坑中心处, 在透过电子显微镜的视野内, 几乎没有见到位错。由阴极发光的结果可知蚀坑的外形稍稍偏离正六角形状, 虽然也有几处形成具有带圆形曲线的形状, 但对于位错降
20 低效果确是相同的。

这种极低位错的 GaN, 到目前为止是完全不存在的。使用这样的低位错 GaN 基板, 制作 GaN 系的 LD 时, 有可能制作出长寿命的激光装置。

实施例 3(蓝宝石基板、有厚度+薄片加工)

图 20(a)~(c)表示实施例 3 的工序。在基板 21 上有具有孔的膜片 22。
25 基板可以使用上述蓝宝石、GaAs 等基板中的任何一种。通过孔气相生长厚的 GaN 晶体 29。避免镜面条件, 在小面生长的条件下进行生长, 如图 20(b), 呈现无数个小面 25 的富有凹凸的表面, 也存在几个镜面 S。按与轴垂直的方向切割厚的 GaN 晶体 29, 制得数个薄片。将薄片的表面进行磨削加工和研磨加工, 形成平坦光滑的表面。如图 20(c), 得到数个 GaN 单体的镜薄片
30 30、31、32、33。

实施例 2 使用 GaAs 基板, 有一定厚度的 GaN, 加工成 20 个薄片。现

在, 使用蓝宝石基板, 有一定厚度的 GaN, 制成切片, 也能获得数个薄片。

将具有 0.4mm 厚 C 面的蓝宝石单晶作基板。用 HVPE 法预先在蓝宝石表面上形成约 1 μ m 的 GaN 表面层。

再在其表面上被复 0.1 μ m 厚的膜材料(SiO₂), 虽然膜孔可以是各种形状, 但采用和实施例 2 相同的点孔。尺寸和周期相同。由于蓝宝石上有 GaN 层, 所以膜孔的排列方向相对于 GaN 层的方位已确定。

点孔的直径为 2 μ m, 可以是圆形的, 也可以是正方形的, 在 GaN 层的 $\langle 1-100 \rangle$ 方向上, 以 4 μ m 间距, 排列 1 行, 而且, 在 $\langle 11-20 \rangle$ 方向上, 在相距 3.5 μ m 处, 以 4 μ m 的间距, 设置同样大小的点孔列。属于邻接行的点, 在 $\langle 1-100 \rangle$ 方向上偏离 2 μ m(半个间距)。使它在 $\langle 11-20 \rangle$ 方向重复设置。即, 将邻接的 3 个点的中心连结时, 是每 1 边为 4 μ m 的正三角形的孔排列。

没有形成缓冲层, 直接从膜片上生长表面层。使用 HVPE 装置, 和实施例 2 一样, 可进行长时间成膜。

(表面层的形成)

将由膜片/GaN/蓝宝石基板形成的基板温度保持在约 1030 $^{\circ}$ C, NH₃ 分压为 0.35atm(35KPa)、HCl 分压为 4×10^{-2} atm(4KPa)。生长时间约 100 小时, 虽然时间和实施例 2 相同, 但 NH₃ 分压稍低一些, HCl 分压稍高一些。

通过外延生长, 制作成高约 3cm 的 GaN 毛坯, 由于冷却时产生热应力, 在毛坯底部的蓝宝石基板上含有裂缝。而在 GaN 毛坯上没有裂缝, 是可使用的状态。GaN 生长表面和实施例 2 一样, 见到很多小面。由平面生长部分 C 面形成的区域, 极窄, 为 30%。小面区域为 70%, 所以小面区域比率 F/W 为 0.7。

也观察到很多由 {11-22} 面形成的倒六角锥状的穴。将毛坯切割成切片加工, 得到 24 个薄片。切掉蓝宝石基板侧的 3mm 厚的部分和生长面侧 3mm 厚的部分。对 24 个薄片进行研磨加工, 制成 350 μ m 厚的平坦光滑的 GaN 片。

和实施例 2 一样, 从同一毛坯的不同部位选出 3 个薄片, 进行比较。取出的 3 个是靠近蓝宝石基板侧的样品(K)、中间部分的样品(L)、靠近生长面侧的样品(M), 用显微镜观察研究表面状态、EPD 等。

30 o 样品 K EPD: $2 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$

o 样品 L EPD: $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$

o 样品 M EPD: $8 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$

虽然比实施例 2 高, 尽管如此, 仍获得了足够低的 EPD 值, 实施例 1 的最小 EPD 是 10^4cm^{-2} , 这和它是相等的。实施例 1 的方法只能制作 1 个, 而实施例 3, 是具有一定厚度的方法, 一次可制出数十个 GaN 薄片, 最重要的是 NH_3 分压($0.35 \text{atm}(35 \text{KPa})$)、 HCl 分压($4 \times 10^{-2} \text{atm}(4 \text{KPa})$)都很高, 温度低(1030°C), 因此能持续生长大量的小面。

当观察研磨后薄片的表面时, 有几个 μm ~ 几十个 μm 的各种尺寸的倒六角锥状蚀坑。由阴极发光实验可知, 蚀坑的中心, 在晶体生长时由小面形成的生长凹坑的中心部位中, 多数与上下方向一致。特别是直径大的蚀坑几乎位于晶体生长时的生长凹坑的中心部位, 这也和实施例 2 相同。

接着对薄片进行加工, 制作成试样, 用透过电子显微镜观察纵向的缺陷。在蚀坑的中心部位, 由小面形成的晶体生长时的生长凹坑的中心部位, 见到与基板面垂直方向的条纹状缺陷。进而还观察到含有条纹状缺陷的面缺陷。根据情况, 存在于穴中心的含条纹状缺陷的面缺陷, 具有 60° 的夹角。在穴中心部位附近见到多个位错。然而, 在偏离穴中心处, 在透过电子显微镜的视野内几乎见不到位错。

这样的低位错 GaN 至今还完全不存在。使用这样的低位错 GaN 基板, 制作 GaN 系的 LD 时, 有可能制作出长寿命的激光装置。

实施例 4(蓝宝石基板、4 阶段表面、具有厚度 + 薄片加工)

图 20(a)~(c)表示实施例 4 的工序。在基板 21 上设置带孔的膜片 22。基板可以使用上述蓝宝石、GaAs 等基板中的任何一种。通过孔气相生长一定厚度的 GaN 晶体 29, 避免镜面条件, 在小面生长条件下进行生长, 如图 20(b)所示, 出现无数小面 25, 而形成富有凹凸的表面, 也存在一些镜面 S。在与轴垂直方向上切割一定厚度的 GaN 晶体 29, 制作数个薄片, 对薄片的表面进行磨削加工和研磨加工, 形成平坦光滑的表面。如图 20(c), 得到数个 GaN 单体的镜薄片 30、31、32、33... ..

利用和实施例 3 相同的方法, 在蓝宝石基板上形成 GaN 层、膜片层(点孔)而准备基板。

没有缓冲层, 仅改变表面层的条件, 以 4 阶段生长, 而进行制作。使用与实施例 2 中所用的相同 HVPE 装置, 而进行长时间生长。

(GaN 表面层的形成)

- 第1阶段(最初2小时)
 生长温度: 1030℃
 NH₃分压: 0.12atm(12KPa)
 HCl分压: 2×10^{-2} atm(2KPa)
- 5 第2阶段(接着2小时)
 生长温度: 1030℃
 NH₃分压: 0.35atm(35KPa)
 HCl分压: 2×10^{-2} atm(2KPa)
- 10 第3阶段(继续2小时)
 生长温度: 1030℃
 NH₃分压: 0.12atm(12KPa)
 HCl分压: 2×10^{-2} atm(2KPa)
- 15 第4阶段(其余95小时)
 生长温度: 1030℃
 NH₃分压: 0.35atm(35KPa)
 HCl分压: 4×10^{-2} atm(4KPa)
- 生长时间总计为101小时。生长温度一直为1030℃。1~3阶段是初期的短时间(6小时)的变化,主要是改变NH₃分压。第4阶段为95小时的生长,是和实施例3完全相同的条件。
- 20 表面生长结果,几乎与实施例3相同,制作成高约3cm的Ga₂N毛坯。外观也和实施例3相同。生长表面的状态也近似于实施例3。通过对实施例4的毛坯进行和实施例3相同的加工(加工薄片+研磨加工),得到24个直径2英寸、厚度350μm的Ga₂N薄片。和实施例3一样,切掉蓝宝石基板侧3mm厚的部分,生长面侧3mm厚的部分。
- 25 为了评价Ga₂N基板,和实施例2、3一样,选取3个薄片,蓝宝石基板侧的样品(P)、中央部分的样品(Q)、靠近生长面侧的样品(R),进行表面观察、EPD测定。
- 30 ○样品P EPD: 1×10^4 cm⁻²
 ○样品Q EPD: 8×10^3 cm⁻²
 ○样品R EPD: 6×10^3 cm⁻²
- 和实施例2、3一样,越向生长面侧进行,EPD越有降低的趋势,EPD

比实施例 3 的情况有更进一步的降低。

有从直径 $2\mu\text{m}$ 小的到数十 μm 的各种各样尺寸的倒六角锥状蚀坑。

- 5 详细比较研究实施例 3 和实施例 4 的蚀坑。由阴极发光(CL)的结果, 可以认为直径大的蚀坑, 起因于垂直基板的线缺陷。还认为直径小的蚀坑是由通常的贯通位错引起的。更详细观察时, 见到实施例 3 和实施例 4 中, 小直径蚀坑的密度不同。实施例 4 中小蚀坑的密度低。

小蚀坑的密度测定值

	实施例 3		实施例 4
K	$1.5 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$	P	$5 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$
L	$6 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$	Q	$4 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$
M	$4 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$	R	$2 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$

- 10 为了调查这个原因, 在实施例 3、实施例 4 的毛坯中, 靠近蓝宝石基板侧, 切割 3mm (切掉部分)晶体, 用阴极发光分析高度方向的截面。实施例 4, 在生长初期, 穴形状有很大的变化, 从而可明确知道在厚度方向上, 遍及整个面都存在小面生长区域。

- 15 这是在实施例 4 中初期生长条件变动复杂下, 穴形状发生变化而引起的。生长初期的穴形状变化而产生的小面生长部分在横方向上也形成多种变化。在厚度方向遍及整个区域都形成具有小面生长的历史, 所以实施例 4 中位错显著减少。

实施例 5(GaAs 上晶种 + 毛坯)

作为基板使用 GaAs 基板。GaAs 基板, 使用 2 英寸直径(111)基板的 Ga 面。和实施例 2 一样, 首先, 在整个面上使用等离子体 CVD 法形成 $0.1\mu\text{m}$ 厚的 SiO_2 膜, 随后用光刻法刻成膜孔。

- 20 膜孔虽然可是各种形状的, 这里形成条纹状的孔。条纹孔, 宽 $3\mu\text{m}$, 间距 $6\mu\text{m}$, 条纹的方向是在 GaAs 基板的 $\langle 11-2 \rangle$ 方向上。在整个膜片面上形成这种条纹孔, SiO_2 膜的厚度当然是 $0.1\mu\text{m}$ 。

在形成膜片的基板上, 利用 HVPE 法, 生长 GaN。实施例 5 中的 HVPE 法, 使用和实施例 2 相同的装置。

- 25 (缓冲层的形成)

和实施例 2 一样, 首先, 以 500°C 的低温, NH_3 气分压为 0.2atm (20KPa)、 HCl 气分压为 $2 \times 10^{-3}\text{atm}$ (2KPa)的条件下, 生长时间约 30 分钟, 生长约 80nm

由 GaN 形成的缓冲层。由于膜片的膜厚(100nm)比缓冲层厚,所以在该阶段,在膜片开口部分(孔)的 GaAs 基板表面上生长出 GaN 缓冲层。而在膜片上没有堆积 GaN。

(表面层的形成)

- 5 随后,升温到 1000℃,在该温度下,生长 GaN 的外延层。虽然在相同的 HVPE 装置内,但条件不同。 NH_3 分压为 0.4atm(400KPa)、HCl 分压为 3×10^{-2} atm(3KPa),生长时间约为 4 小时。

随后,将 GaAs 基板在王水中腐蚀去除,进一步根据图 19 所示的工艺,用磨削加工,对 GaN 晶体进行外形加工。通过将表面进行研磨加工,得到
10 厚约 0.4mm 的 GaN 晶体。

测定该晶体的蚀坑密度时,EPD 为 $2 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 。是足够低的蚀坑密度,可以以单体用作 GaN 单晶基板。

(来自 GaN 晶种的表面生长)

- 接着将该基板作为晶种,按照图 21 的流程,试制毛坯,使用相同的
15 HVPE 法。生长条件为 NH_3 分压 0.4atm(40KPa)、HCl 分压 3×10^{-2} atm(3KPa)。100 小时的生长时间,得到约 2.6cm 高的 GaN 毛坯。产生裂缝是不完全理想的状态。生长表面的状态不是二维的平面生长,见到很多小面。由平面生长部分的 C 面形成的区域只是整个表面积的 5%。95% 是小面部分。也观察到很多由 {11-22} 面形成的倒六角锥形状的穴。

- 20 利用切片机将该毛坯切割加工成薄片,由于具有切片机的切割痕迹,所以薄片的两个面要进行研磨。这样得到 25 个直径 2 英寸,厚度 350 μm 的表面平坦的 GaN 基板。切掉 GaAs 基板侧 1mm 厚的部分和生长面侧 3mm 厚的部分。至今这是,收率最高,没有来自 GaAs 的砷混入的易于获得的优质单晶体的方法。

- 25 对这些 GaN 基板(薄片)进行评价。为了评价,在切割的 GaN 薄片,将 GaAs 基板侧的片样品定为 S,将毛坯中间部位的样品定为 T,将毛坯上部的片样品定为 U。按照和实施例 1 相同的方法测定薄片面的 EPD,EPD 的测定结果如下。

- o 样品 S EPD: $7 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$
30 o 样品 T EPD: $5 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$
o 样品 U EPD: $3 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$

如上述，得到至今最低的 EPD 值。用显微镜观察蚀坑。见到由数 μm 到数十 μm 的六角锥状蚀坑。蚀坑大多位于由晶体生长时的小面形成的生长凹坑的中心部位，这一结论，通过观察阴极发光就可知道。特别是大直径的蚀坑几乎全都位于晶体生长时的生长凹坑中心部位。

- 5 对薄片进行加工，制作成试样，利用透过型电子显微镜观察纵方向截面。结果观察到在蚀坑的中心，而且是由小面形成的晶体生长时的生长凹坑中心部位，垂直基板面方向上的条纹状缺陷，也观察到穴中心部位的含条纹状缺陷的面缺陷，根据情况，有时有 6 个面缺陷，在中心的穴中心部位的条纹状缺陷展开成约 60 度的角。在穴中心部位附近，虽见到数个位错，
- 10 但整个位错是很少的。在偏离中心处，在透过电子显微镜的视野内，几乎见不到位错。

发明的结果

- 根据本发明单晶 GaN 的晶体生长方法及 GaN 单晶体基板的制造方法。可获得至今未有的 10^6cm^{-2} 以下低位错的 GaN 单晶体。因此，工业生产低位
- 15 错 GaN 单晶体也成为可能，使用低位错 GaN 单晶体基板也能制作出寿命长、质量高的蓝色、紫色短波长的半导体激光器。

附图说明

- 图 1 是邻接小面形成角度在 180° 以下时，含小面的角锥中晶体在发散方向上进行生长的示意侧视图。
- 20 图 2 是邻接小面形成角度在 180° 以下时，由于位错进行方向与生长方向平行，位错远离界线的示意平面图。
- 图 3 是邻接小面形成角度在 180° 以下时，在含小面的角锥中，晶体在发散方向上生长，位错也发散，角锥向上方生长的示意侧视图。
- 图 4 是邻接小面形成角度在 180° 以上时，在含小面的倒角锥中，晶体
- 25 在向内侧收缩方向上生长的示意侧视图。
- 图 5 是邻接小面形成角度在 180° 以上时，由于位错进行方向与生长方向平行，位错接近界线的示意平面图。
- 图 6 是邻接小面形成角度在 180° 以上时，在含小面的角锥中，晶体在收缩方向上生长，位错也向界线收缩，倒角锥向上方生长的示意侧视图。
- 30 图 7 是 GaN 气相生长中，倒六角锥穴在表面出现的状态侧视图。
- 图 8 是表示生长凹坑中的生长方向 B、位错进行方向 b 等，位错向界

线冲撞的倒六角锥的示意平面图。

图 9 是在 GaN 气相生长中，倒六角锥穴出现在表面时，位错向内进行聚集在界线，界线在生长方向上延伸，生长面缺陷部分的示意侧视图。

图 10 是表示在生长的倒六角锥中，生长方向 B，位错进行方向 b 等的
5 平面图。位错向界线冲撞，界线向内进行，集聚在中心点，中心形成位错的多重点的倒六角锥示意平面图。

图 11 是保持一定的生长条件，以一定穴面形状生长时晶体的纵截面图。斜线部分是镜面生长(C 轴生长)部分 S，白底部分是小面生长部分 W。

图 12 是改变生长条件，小面生长部分和镜面生长部分在横向上变化，
10 大部分具有小面生长历史时晶体的纵截面图，斜线部分是镜面生长(C 轴生长)部分 S，白底部分是小面生长部分 W。

图 13 是改变生长条件，小面生长部分和镜面生长部分在横向上变化时，整个具有小面生长历史时的晶体的纵截面图。斜线部分是镜面生长(C 轴生长)部分 S，白底部分是小面生长部分 W。

图 14 是在 GaN 的横向覆盖生长中，在基板上设置带孔膜片的状态截面图。
15

图 15 是在 GaN 的横向覆盖生长中，在膜片开口部分，GaN 晶体生长成三角条纹状的截面图。

图 16 是在 GaN 的横向覆盖生长中，越过膜片开口部分，在膜片上横向延伸，GaN 晶体生长成台形条纹状的状态截面图。
20

图 17 是在 GaN 的横向覆盖生长中，由邻接开口部分生长的晶体，以二等分线状相汇合，消除小面，一边维持平坦面，一边在上方进行镜面生长的状态截面图。

图 18 是本发明的一个实施例中，GaN 生长过程的示意截面图。图 18(a)
25 是在基板上形成带孔膜片的状态截面图。图 18(b)是通过孔开口部分在基板上 GaN 晶体进行小面生长状态的截面图。图 18(c)是将晶体生长面进行磨削加工和研磨加工。形成平坦光滑面，而制成带基板的 GaN 薄片的纵截面图。

图 19 是本发明另一个实施例的 GaN 生长过程的示意截面图。图 19(a)
30 是在基板上形成带孔膜片的状态截面图。图 19(b)是通过孔开口部分 GaN 晶体进行小面生长状态的截面图。图 19(c)是去除基板取得 GaN 晶体的具有凹凸状的晶体生长面进行磨削加工·研磨加工而形成平坦光滑面，里面也进

行磨削加工，形成单体 GaN 薄片的纵截面图。

图 20 是本发明另一实施例的 GaN 生长过程示意截面图。图 20(a)是在基板上形成带孔膜片状态的截面图。图 20(b)是通过孔开口部分在基板上进行小面生长形成一定厚度的 GaN 晶体状态截面图。图 20(c)是去除基板，切割长的 GaN 晶体毛坯，形成数个带有切痕的薄片，再对薄片的两面进行磨削加工形成平坦光滑镜面薄片的纵截面图。

图 21 是本发明另一实施例的 GaN 生长过程的示意截面图。图 21(a)是在基板上形成带孔膜片的状态截面图。图 21(b)是通过孔开口部分在基板上 GaN 晶体进行小面生长的状态截面图。图 21(c)是切割去除基板的 GaN 晶体毛坯，形成 1 个带切痕的薄片，对薄片的两面进行磨削加工形成平坦光滑面的纵截面图。图 21(d)是将其作为晶种进一步进行小面生长，形生长的 GaN 毛坯的状态截面图。图 21(e)是切割长的 GaN 毛坯形成数个薄片，将其两面进行磨削加工形成镜面薄片的截面图。

符号说明：

- | | |
|----|---------------------|
| 15 | 1. 基板 |
| | 2. 膜片 |
| | 3. 开口部分(孔) |
| | 4. 生长成三角条纹状的 GaN 晶体 |
| | 5. 小面 |
| 20 | 6. 纵位错 |
| | 7. 横位错 |
| | 8. 转向小面 |
| | 9. 小面 |
| | 10. GaN 镜面晶体 |
| 25 | 11. 面缺陷部分 |
| | 12. 镜面表面 |
| | 21. 基板 |
| | 22. 膜片 |
| | 23. 开口部分(孔) |
| 30 | 24. 表面生长的 GaN 晶体 |
| | 25. 小面 |

-
- 26. 带基板的 GaN 薄片
 - 27. 表面生长的 GaN 晶体
 - 28. GaN 薄片
 - 29. 带厚度的表面生长 GaN 晶体
 - 5 30~33. 进行切片的薄片
 - 34. 表面生长的 GaN 晶体
 - 35. GaN 晶种
 - 36. 表面生长的 GaN 晶体
 - 37~40. 进行切片的 GaN 薄片

10

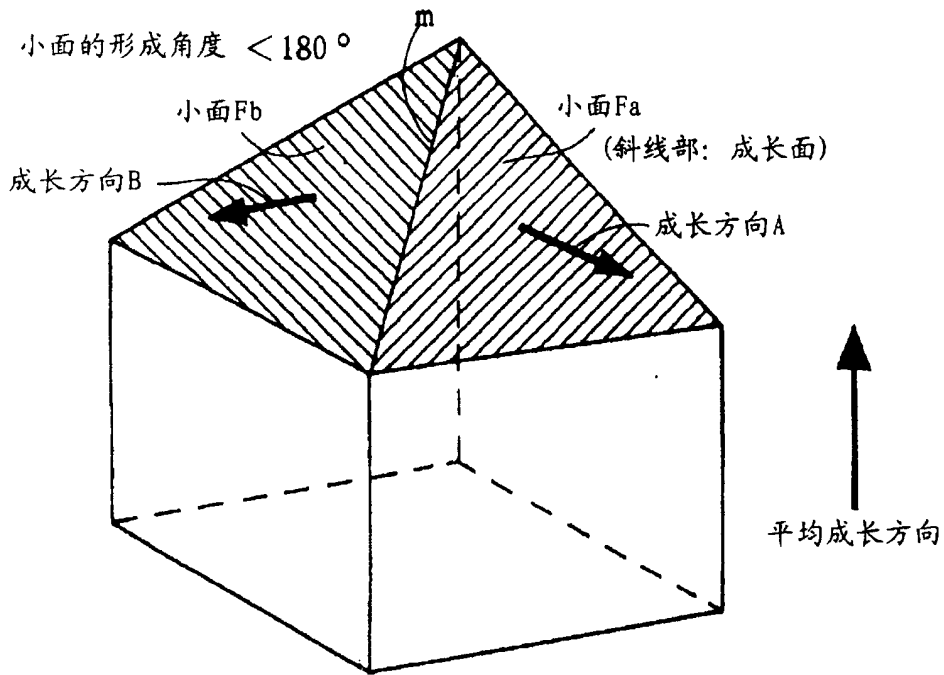


图 1

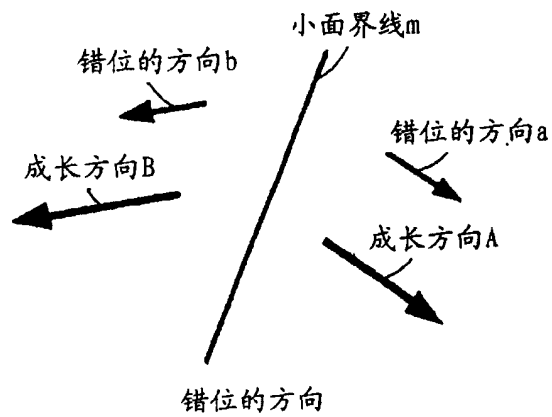


图 2

成长后

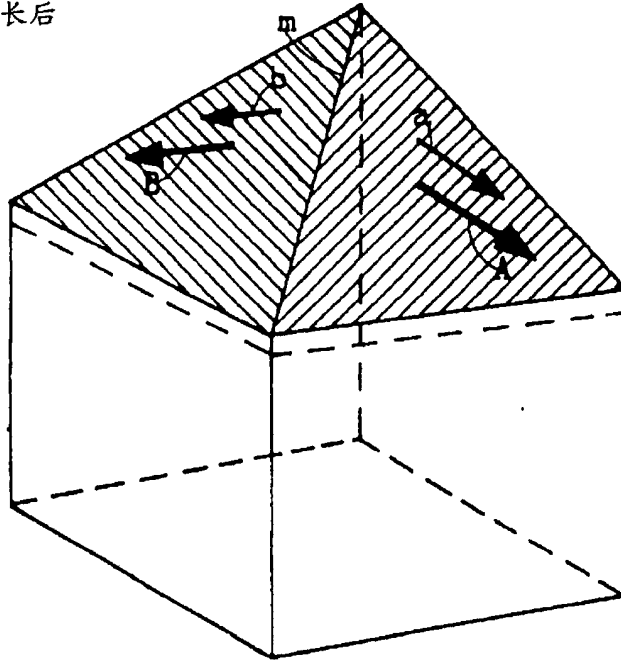


图 3

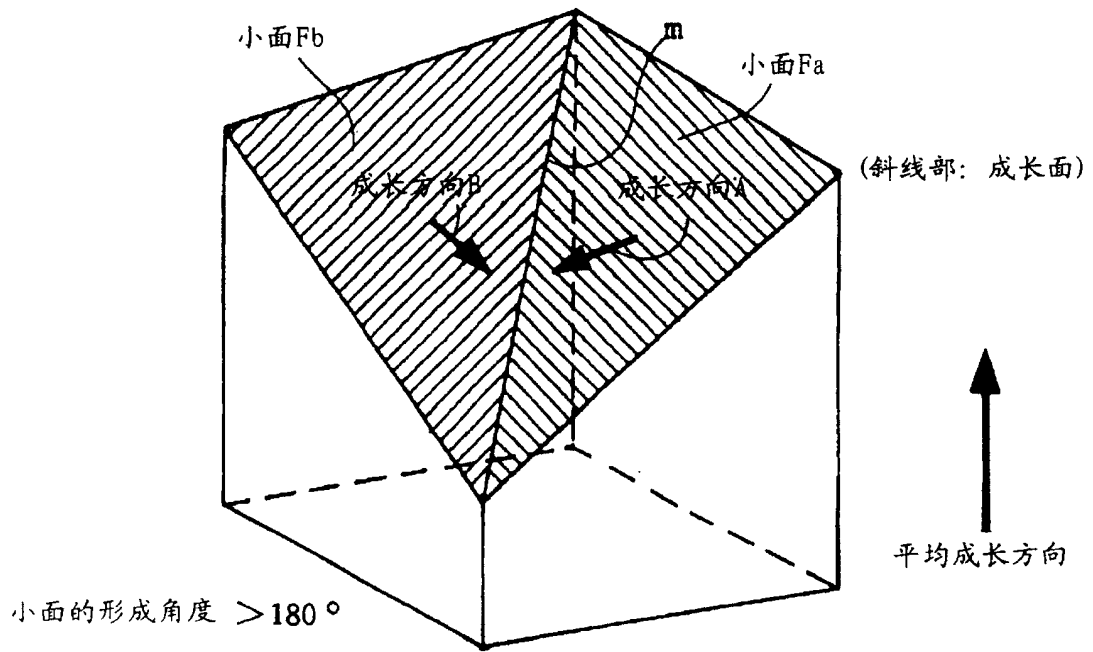


图 4

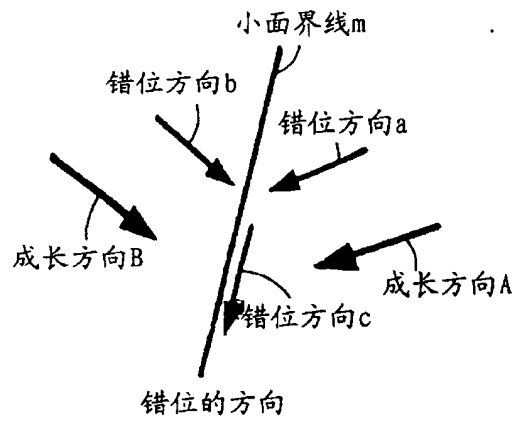


图 5

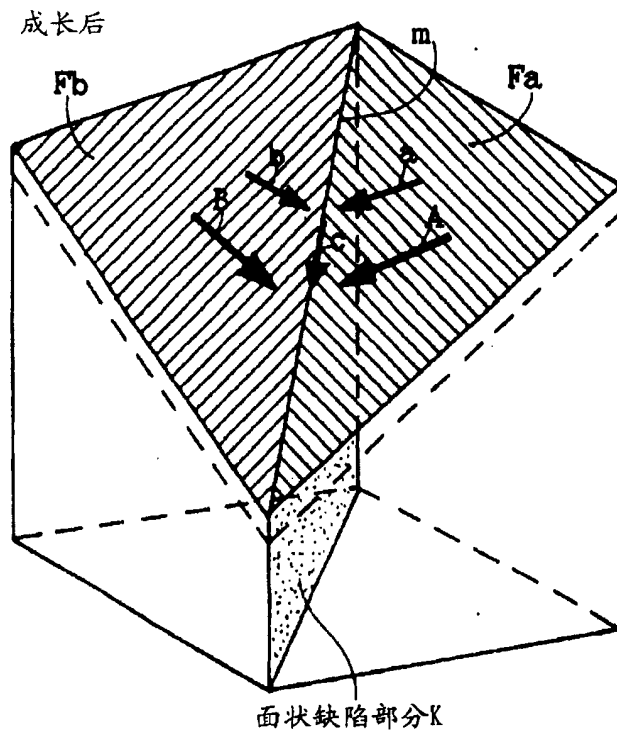


图 6

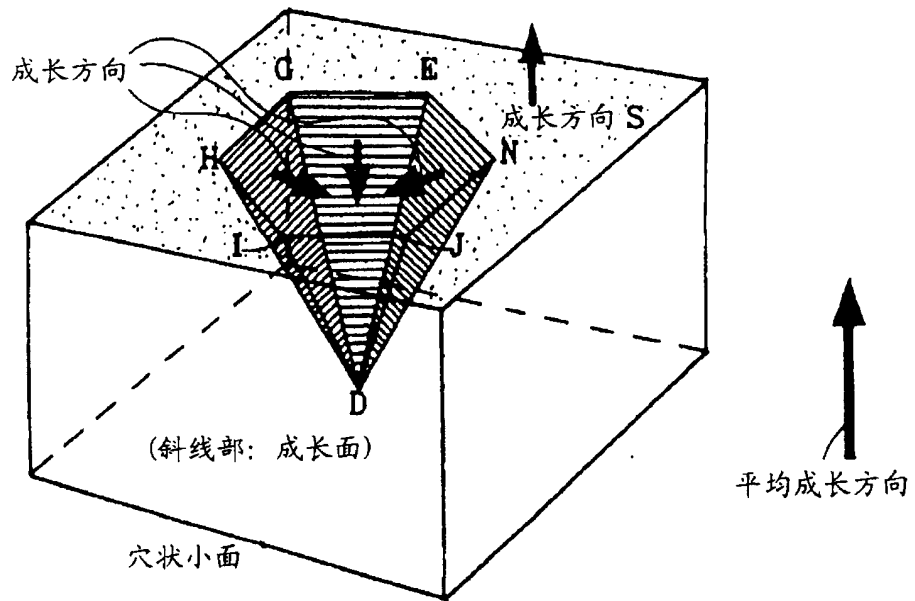


图 7

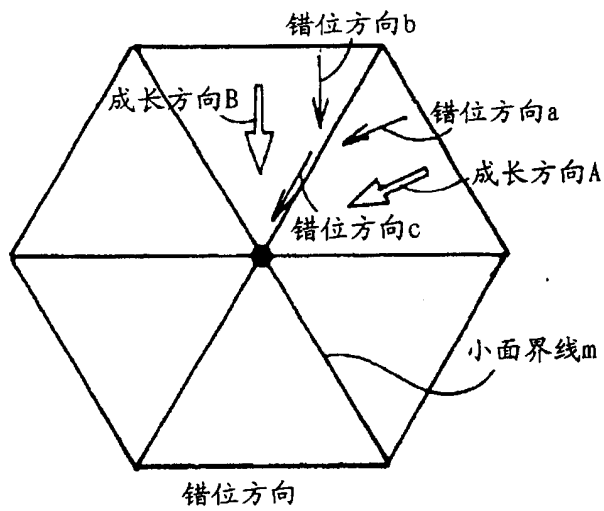


图 8

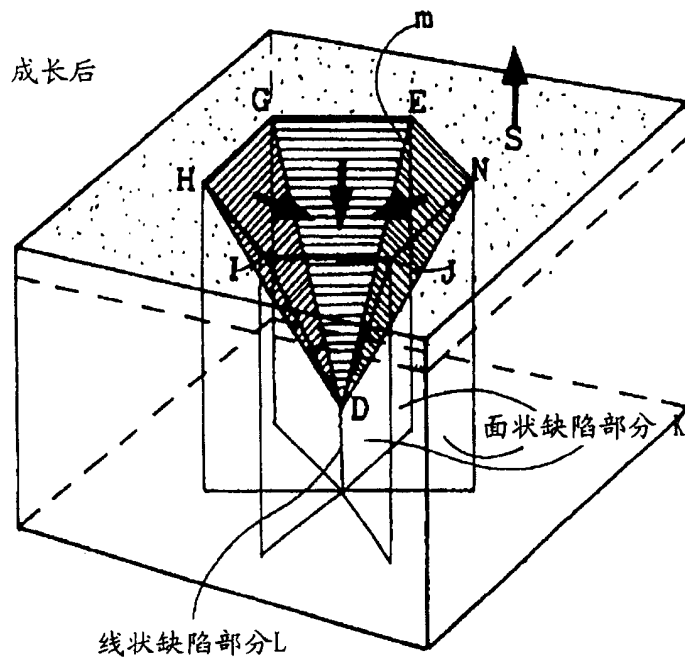


图 9

穴状小面内的错位

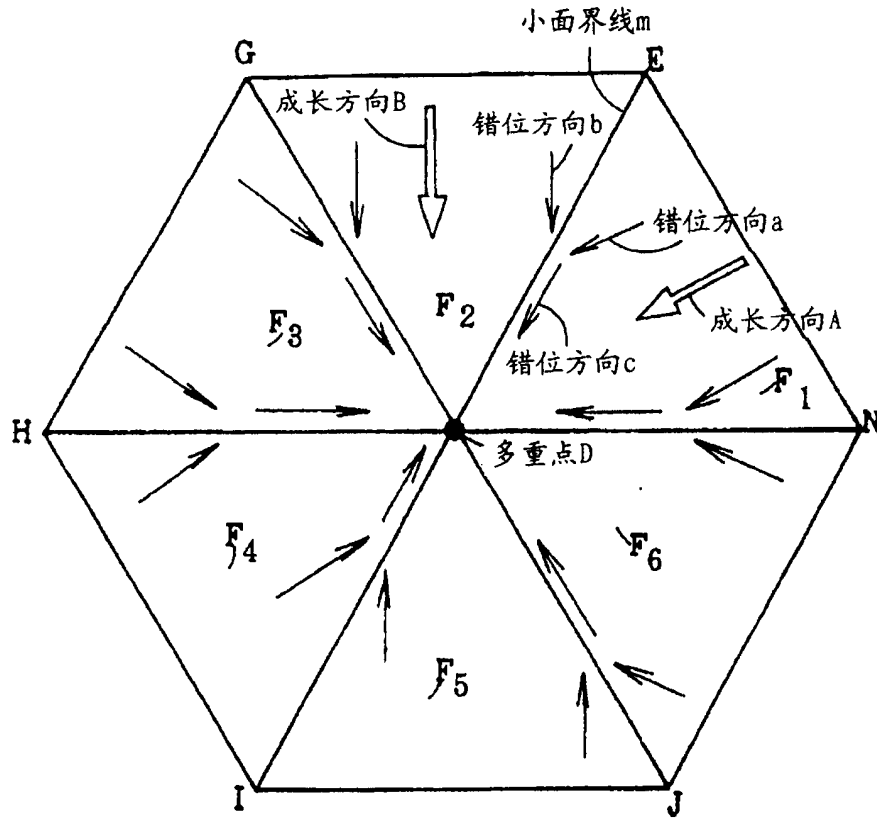


图 10

穴部分的历史

A 几乎以一定穴面形状成长的情况 白色区：穴面历史

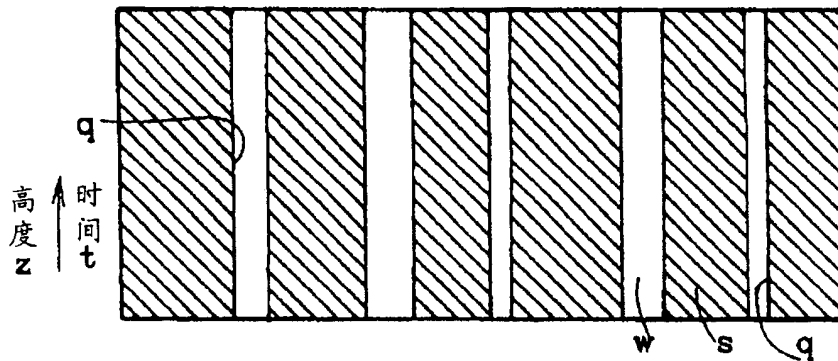


图 11

穴部分的历史

B 成长中穴面形状变化的情况 白色区：穴面历史

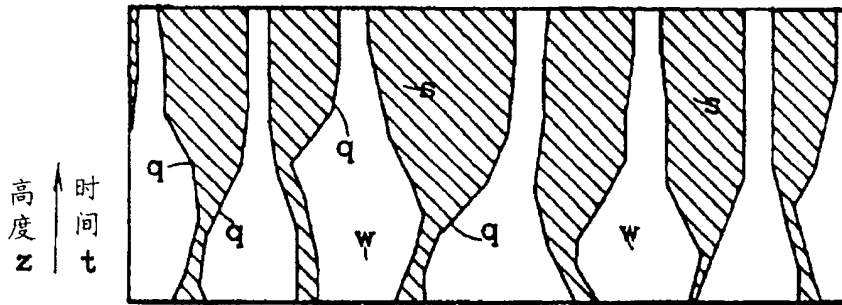
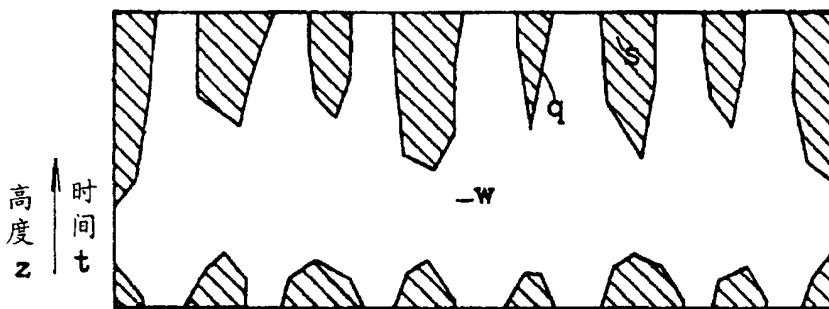


图 12

穴部分的历史

C 成长中穴面形状变化的情况 白色区：穴面历史



结晶中错位密度 $C < B < A$

图 13

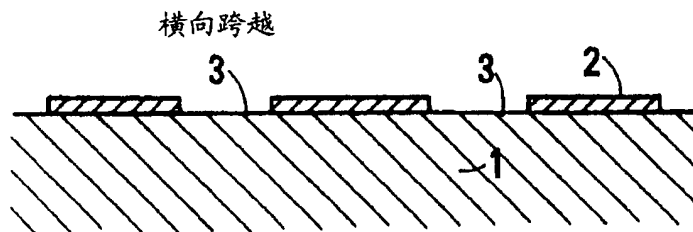


图 14

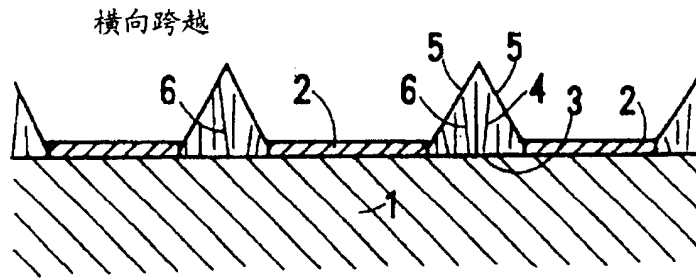


图 15

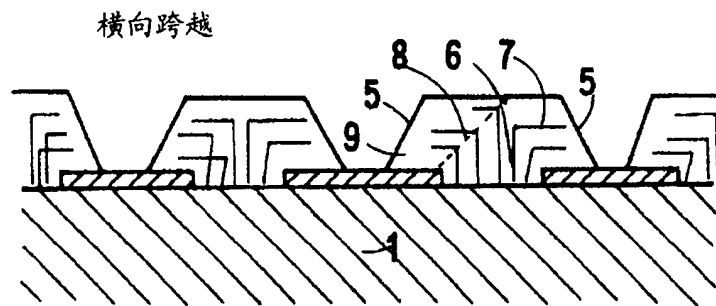


图 16

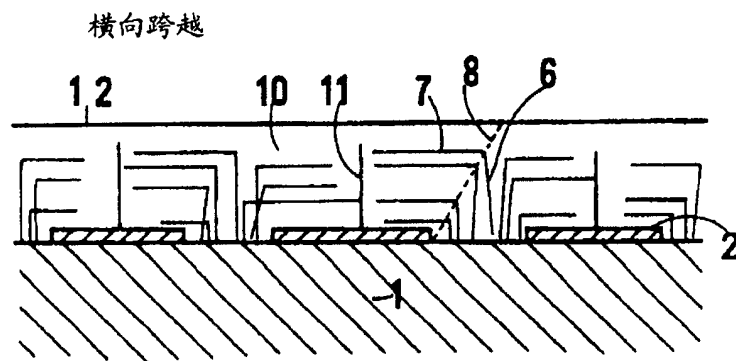


图 17

制造GaN基板的过程

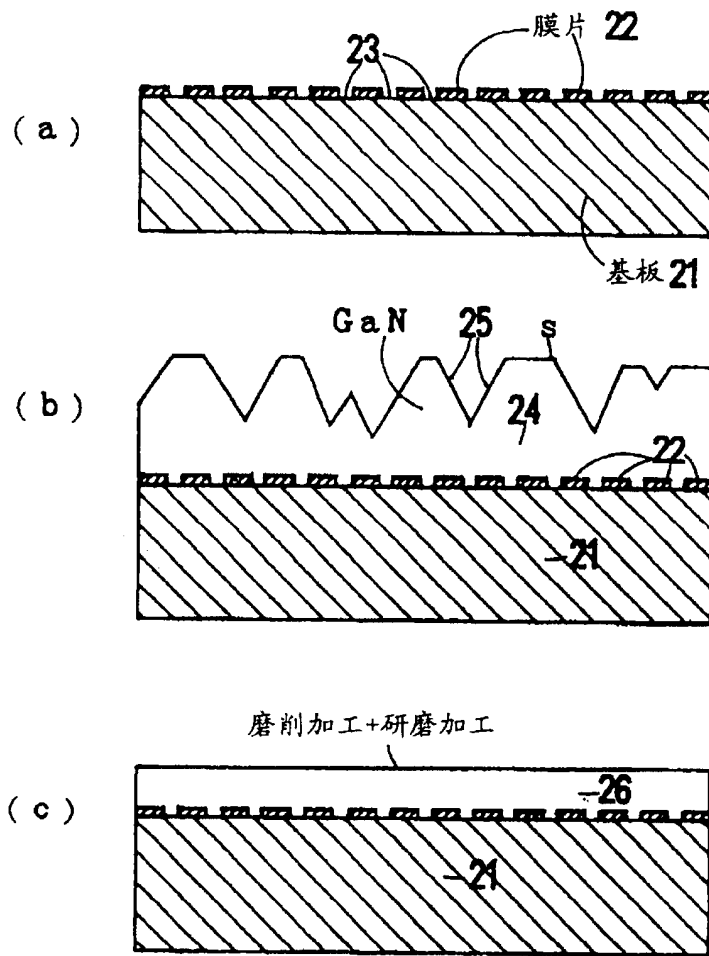


图 18

制造GaN基板的过程

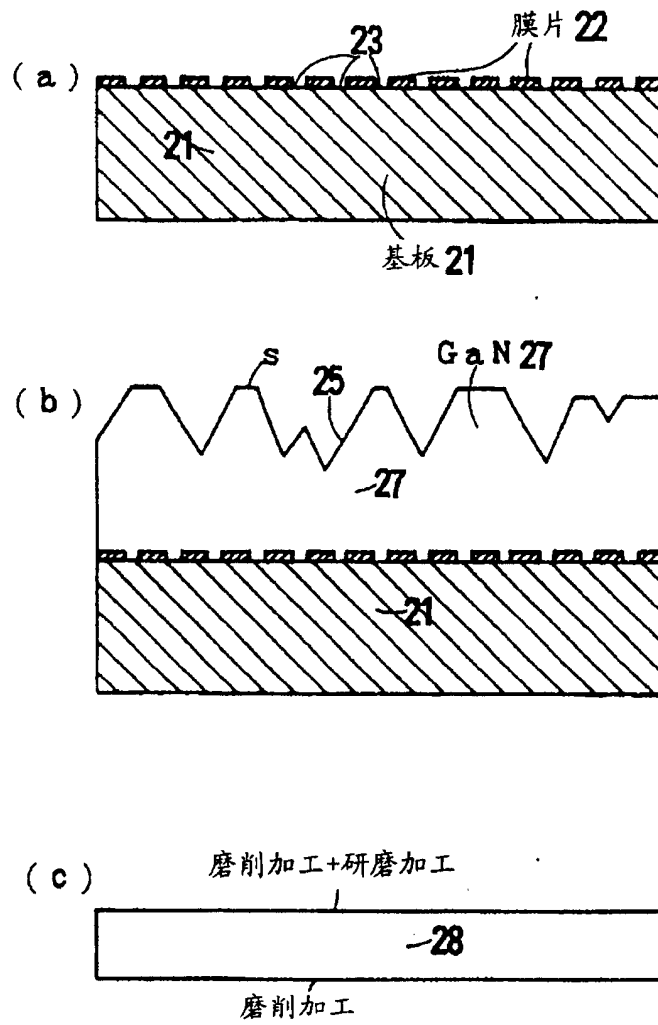


图 19

GaN基板的制造过程

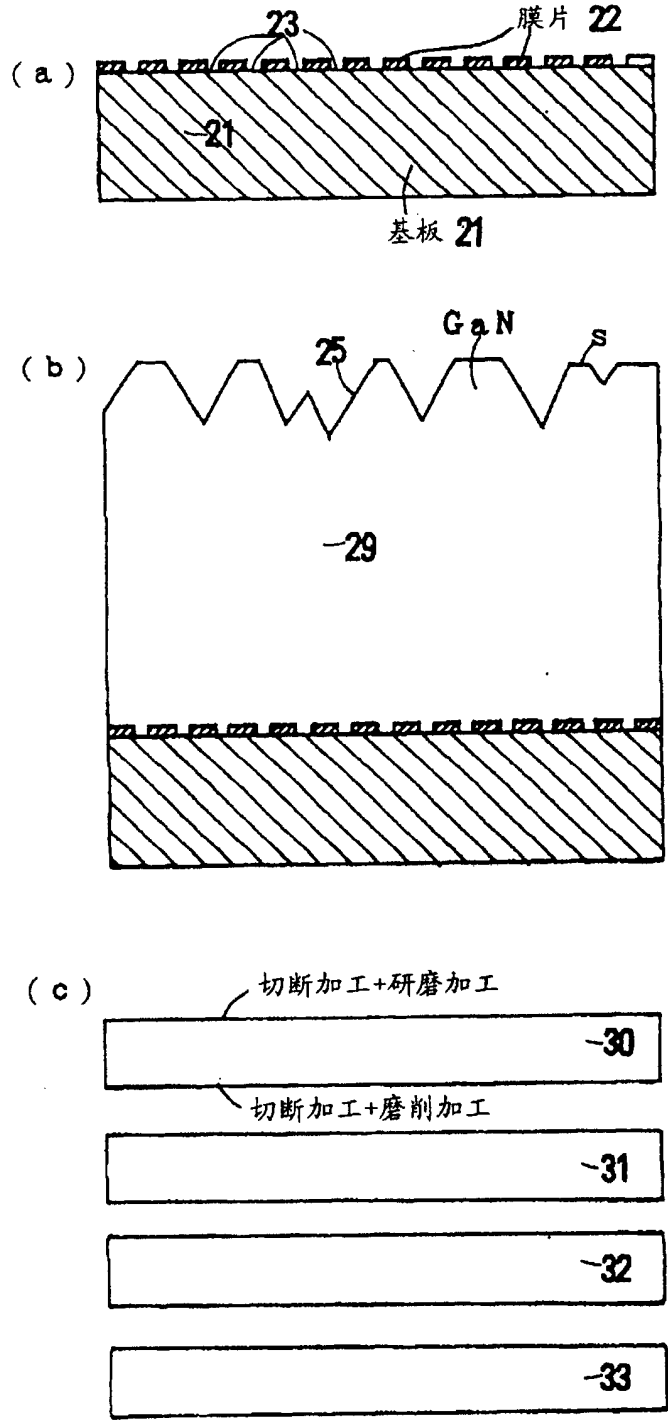


图 20

GaN基板的制造过程

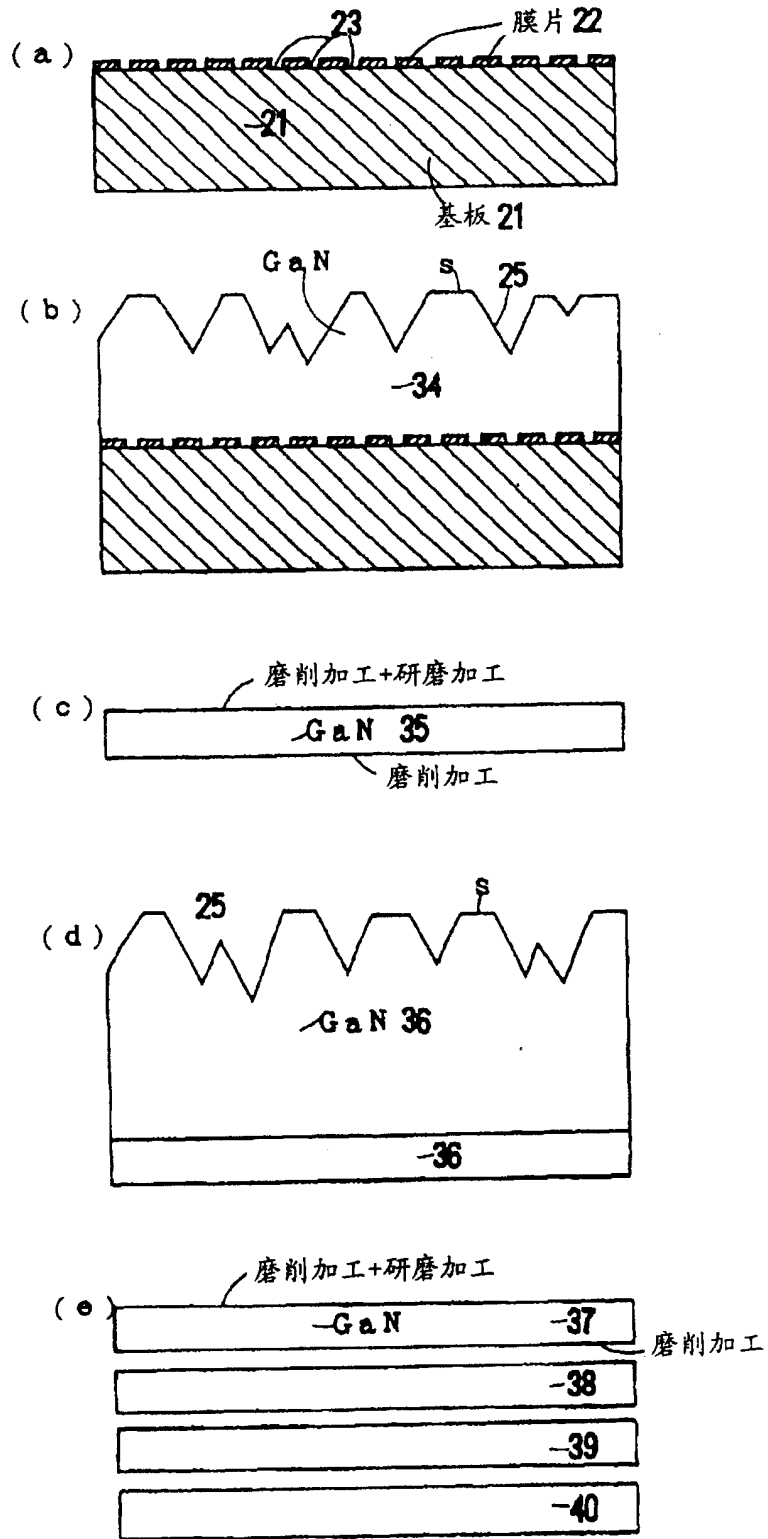


图 21