

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第4518209号
(P4518209)

(45) 発行日 平成22年8月4日(2010.8.4)

(24) 登録日 平成22年5月28日(2010.5.28)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 33/16 (2010.01)

H O 1 L 33/00 1 6 0

H O 1 S 5/343 (2006.01)

H O 1 S 5/343 6 1 0

請求項の数 16 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2009-287970 (P2009-287970)
 (22) 出願日 平成21年12月18日(2009.12.18)
 審査請求日 平成22年2月18日(2010.2.18)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-206109 (P2009-206109)
 (32) 優先日 平成21年9月7日(2009.9.7)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

特許法第30条第1項適用 平成21年 7月17日
 社団法人応用物理学会 「Applid Physic
 s Express 2 (2009) 082101」 h
 ttp://apex.ipap.jp/journa
 l/APEX-2-8.html を通じて発表

特許法第30条第1項適用 平成21年8月20日 日
 刊工業新聞社発行 「日刊工業新聞 平成21年8月2
 0日付」に発表

(73) 特許権者 000002130
 住友電気工業株式会社
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
 (74) 代理人 100064746
 弁理士 深見 久郎
 (74) 代理人 100085132
 弁理士 森田 俊雄
 (74) 代理人 100083703
 弁理士 仲村 義平
 (74) 代理人 100096781
 弁理士 堀井 豊
 (74) 代理人 100109162
 弁理士 酒井 将行
 (74) 代理人 100111246
 弁理士 荒川 伸夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 I I I 族窒化物結晶基板、エピ層付 I I I 族窒化物結晶基板、ならびに半導体デバイスおよびそ
 の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

I I I 族窒化物結晶基板の任意の特定結晶格子面の X 線回折条件を満たしながら前記結
 晶基板の主表面からの X 線侵入深さを变化させる X 線回折測定から得られる前記特定結晶
 格子面の面間隔において、 $0.3\mu\text{m}$ の前記 X 線侵入深さにおける前記面間隔 d_1 と $5\mu\text{m}$
 の前記 X 線侵入深さにおける前記面間隔 d_2 とから得られる $|d_1 - d_2| / d_2$ の値で表
 される前記結晶基板の表面層の均一歪みが 1.9×10^{-3} 以下であり、

前記主表面の面方位が、前記結晶基板の $\{20-21\}$ 面から $<10-10>$ 方向に \pm
 4° 以内で傾斜している I I I 族窒化物結晶基板。

【請求項2】

I I I 族窒化物結晶基板の任意の特定結晶格子面の X 線回折条件を満たしながら前記結
 晶基板の主表面からの X 線侵入深さを变化させる X 線回折測定から得られる前記特定結晶
 格子面の回折強度プロファイルにおいて、 $0.3\mu\text{m}$ の前記 X 線侵入深さにおける回折強
 度ピークの半値幅 v_1 と $5\mu\text{m}$ の前記 X 線侵入深さにおける回折強度ピークの半値幅 v_2 と
 から得られる $|v_1 - v_2|$ の値で表される前記結晶基板の表面層の不均一歪みが 130arcsec
 以下であり、

前記主表面の面方位が、前記結晶基板の $\{20-21\}$ 面から $<10-10>$ 方向に \pm
 4° 以内で傾斜している I I I 族窒化物結晶基板。

【請求項3】

I I I 族窒化物結晶基板の任意の特定結晶格子面の X 線回折に関して前記結晶基板の主

10

20

表面からのX線侵入深さを变化させて測定されたロッキングカーブにおいて、 $0.3\mu\text{m}$ の前記X線侵入深さにおける回折強度ピークの半値幅 w_1 と $5\mu\text{m}$ の前記X線侵入深さにおける回折強度ピークの半値幅 w_2 とから得られる $|w_1 - w_2|$ の値で表される前記結晶基板の表面層の前記特定結晶格子面の面方位ずれが 350arcsec 以下であり、

前記主表面の面方位が、前記結晶基板の $\{20-21\}$ 面から $<10-10>$ 方向に $\pm 4^\circ$ 以内で傾斜しているIII族窒化物結晶基板。

【請求項4】

前記主表面は 3nm 以下の表面粗さ R_a を有する請求項1から請求項3のいずれかに記載のIII族窒化物結晶基板。

【請求項5】

前記主表面の面方位は、前記結晶基板の $\{20-21\}$ 面に対して傾斜角の絶対値が 0.1° 未満と実質的に平行である請求項1に記載のIII族窒化物結晶基板。

【請求項6】

前記主表面の面方位は、前記結晶基板の $\{20-21\}$ 面からの傾斜角の絶対値が 0.1° 以上 4° 以下である請求項1に記載のIII族窒化物結晶基板。

【請求項7】

前記主表面に存在する酸素の濃度が2原子%以上16原子%以下である請求項1から請求項6のいずれかに記載のIII族窒化物結晶基板。

【請求項8】

前記主表面における転位密度が $1 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ 以下である請求項1から請求項7のいずれかに記載のIII族窒化物結晶基板。

【請求項9】

直径が 40mm 以上 150mm 以下である請求項1から請求項8のいずれかに記載のIII族窒化物結晶基板。

【請求項10】

請求項1から請求項9のいずれかに記載のIII族窒化物結晶基板の前記主表面上にエピタキシャル成長により形成されている少なくとも1層の半導体層を含むエピ層付III族窒化物結晶基板。

【請求項11】

請求項10に記載のエピ層付III族窒化物結晶基板を含む半導体デバイス。

【請求項12】

前記エピ層付III族窒化物結晶基板に含まれる前記半導体層は、ピーク波長が 430nm 以上 550nm 以下の光を発する発光層を含む請求項11に記載の半導体デバイス。

【請求項13】

III族窒化物結晶基板の任意の特定結晶格子面のX線回折条件を満たしながら前記結晶基板の主表面からのX線侵入深さを变化させるX線回折測定から得られる前記特定結晶格子面の面間隔において、 $0.3\mu\text{m}$ の前記X線侵入深さにおける前記面間隔 d_1 と $5\mu\text{m}$ の前記X線侵入深さにおける前記面間隔 d_2 とから得られる $|d_1 - d_2| / d_2$ の値で表される前記結晶基板の表面層の均一歪みが 1.9×10^{-3} 以下であり、前記主表面の面方位が前記結晶基板の $\{20-21\}$ 面から $<10-10>$ 方向に $\pm 4^\circ$ 以内で傾斜している前記結晶基板を準備する工程と、

前記結晶基板の前記主表面上に少なくとも1層の半導体層をエピタキシャル成長させることによりエピ層付III族窒化物結晶基板を形成する工程と、を含む半導体デバイスの製造方法。

【請求項14】

III族窒化物結晶基板の任意の特定結晶格子面のX線回折条件を満たしながら前記結晶基板の主表面からのX線侵入深さを变化させるX線回折測定から得られる前記特定結晶格子面の回折強度プロファイルにおいて、 $0.3\mu\text{m}$ の前記X線侵入深さにおける回折強度ピークの半値幅 v_1 と $5\mu\text{m}$ の前記X線侵入深さにおける回折強度ピークの半値幅 v_2 とから得られる $|v_1 - v_2|$ の値で表される前記結晶基板の表面層の不均一歪みが 130a

10

20

30

40

50

r c s e c 以下であり、前記主表面の面方位が前記結晶基板の $\{20-21\}$ 面から $<10-10>$ 方向に $\pm 4^\circ$ 以内で傾斜している前記結晶基板を準備する工程と、

前記結晶基板の前記主表面上に少なくとも1層の半導体層をエピタキシャル成長させることによりエピ層付 I I I 族窒化物結晶基板を形成する工程と、を含む半導体デバイスの製造方法。

【請求項15】

I I I 族窒化物結晶基板の任意の特定結晶格子面の X 線回折に関して前記結晶基板の主表面からの X 線侵入深さを变化させて測定されたロッキングカーブにおいて、 $0.3\mu\text{m}$ の前記 X 線侵入深さにおける回折強度ピークの半値幅 w_1 と $5\mu\text{m}$ の前記 X 線侵入深さにおける回折強度ピークの半値幅 w_2 とから得られる $|w_1 - w_2|$ の値で表される前記結晶基板の表面層の前記特定結晶格子面の面方位ずれが 350arcsec 以下であり、前記主表面の面方位が前記結晶基板の $\{20-21\}$ 面から $<10-10>$ 方向に $\pm 4^\circ$ 以内で傾斜している前記結晶基板を準備する工程と、

10

前記結晶基板の前記主表面上に少なくとも1層の半導体層をエピタキシャル成長させることによりエピ層付 I I I 族窒化物結晶基板を形成する工程と、を含む半導体デバイスの製造方法。

【請求項16】

前記エピ層付 I I I 族窒化物結晶基板を形成する工程において、前記半導体層は、発光層を含み、前記発光層がピーク波長 430nm 以上 550nm 以下の光を発するように形成される、請求項13から請求項15のいずれかに記載の半導体デバイスの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、I I I 族窒化物半導体基板、エピ層付 I I I 族窒化物結晶基板、ならびに半導体デバイスおよびその製造方法に関し、特に半導体デバイスを作製する際の半導体層のエピタキシャル結晶成長用の基板として好ましく用いられる I I I 族窒化物半導体基板に関する。

【背景技術】

【0002】

周知のように、近年では窒化物半導体結晶を利用した種々の半導体デバイスが作製されており、そのような半導体デバイスの典型例として窒化物半導体発光デバイスが作製されている。

30

【0003】

窒化物半導体デバイスの作製においては、一般に、基板上に複数の窒化物半導体層がエピタキシャルに結晶成長させられる。エピタキシャル成長した窒化物半導体層の結晶品質はそのエピタキシャル成長に用いられた基板の表面層の状態に影響され、その窒化物半導体層を含む半導体デバイスの性能に影響を及ぼす。したがって、そのような基板として窒化物半導体結晶を用いる場合、少なくともエピタキシャル成長の下地となる基板の主表面は歪みを含まずかつ平滑であることが望ましい。

【0004】

40

すなわち、エピタキシャル成長に用いられる窒化物半導体基板の主表面は、一般に、その平滑化処理がなされるとともに歪み除去処理がなされる。この場合に、化合物半導体のなかでも窒化ガリウム系半導体は比較的硬質であり、表面平滑化処理が容易ではなく、その平滑化処理後の歪み除去処理も容易ではない。

【0005】

米国特許第6596079号明細書(特許文献1、以下同じ)では、 $(\text{AlGaIn})\text{N}$ 種結晶上に気相エピタキシーによって育成された $(\text{AlGaIn})\text{N}$ バルク結晶から基板を作製する場合において、機械的研磨された基板表面に対してCMP(化学機械的研磨)やエッチングなどを施すことによって、表面ダメージが除去されて 1nm 以下のRMS(2乗平均)表面粗さを有する基板面を形成する方法が開示されている。米国特許第64

50

88767号明細書（特許文献2、以下同じ）では、CMP処理によって0.15nmのRMS表面粗さを有する $Al_xGa_yIn_zN$ （ $0 < y \leq 1$ 、 $x + y + z = 1$ ）基板が開示されており、そのCMPの処理剤には Al_2O_3 砥粒、 SiO_2 砥粒、pH調整剤、および酸化剤が含まれる。

【0006】

従来では、上述のように、GaN結晶を機械研磨した後にCMP処理またはドライエッチングすることによって、機械研磨時の加工変質層を除去して基板面を仕上げたGaN基板を得ている。しかし、CMP処理は処理速度が遅く、コストや生産性に問題がある。また、ドライエッチングでは、表面粗さの問題が生じる。

【0007】

すなわち、Si基板のCMPによる仕上げ方法やその方法における研磨剤は、硬質の窒化物半導体基板には不向きであって、表面層の除去速度を遅くする。特に、GaNは化学的に安定であり、ウェットエッチングされにくいのでCMP処理が容易でない。また、ドライエッチングによって窒化物半導体表面を除去することはできるが、その表面を水平方向に平坦化する効果がないので、表面平滑化が得られない。

【0008】

また、上述のように、基板の主表面上に良好な結晶質の化合物半導体層をエピタキシャル成長させるためには、加工ダメージが少なく歪みの少ない良好な結晶品質の表面層を有する基板面を用いることが必要である。しかし、基板の主表面において必要とされる表面層の結晶品質が明らかでない。

【0009】

そこで、特開2007-005526号公報（特許文献3、以下同じ）では、窒化物結晶基板およびその基板を用いた半導体デバイスに関して、GaN結晶またはAlN結晶を機械研磨した後所定の条件でCMPを行って、基板の結晶の表面からのX線侵入深さを変化させるX線回折測定により評価された結晶の表面層の均一歪み、不均一歪みおよび面方位ずれの少なくともいずれかが所定の範囲内である窒化物結晶基板が半導体デバイスの製造に好適であることが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国特許第6596079号明細書

【特許文献2】米国特許第6488767号明細書

【特許文献3】特開2007-005526号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

ここで、上記の米国特許第6596079号明細書（特許文献1）、米国特許第6488767号明細書（特許文献2）および特開2007-005526号公報（特許文献3）に例示されている基板は、いずれも六方晶系のウルツ鉱型のIII族窒化物結晶でありその主表面が（0001）面である。このため、かかる結晶基板の主表面上にエピタキシャル成長させた少なくとも1層の半導体層を形成した半導体デバイスである発光デバイスは、半導体層の主表面も（0001）面であり、かかる（0001）面はその面の法線方向に極性が変化する極性面であるため、かかる極性によるピエゾ分極によって生じる量子閉じ込めシュタルク効果により、電流注入量増加にともなう発光のブルーシフトが大きくなり、発光強度が低下する。

【0012】

一方、発光のブルーシフトが抑制された発光デバイスを製造するためには、発光デバイスの製造に用いる基板の主表面の極性を低減すること、すなわち、基板の主表面を（0001）面以外の面とする必要がある。

【0013】

しかし、発光のブルーシフトが抑制された発光デバイスの製造に好適な基板に関して、その主表面の面方位、その主表面の面粗さ、その表面層の結晶性などが全く不明である。

【0014】

そこで、本発明は、発光のブルーシフトが抑制された発光デバイスの製造に好適なⅢⅢ族窒化物結晶基板、エピ層付ⅢⅢ族窒化物結晶基板、ならびに半導体デバイスおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明の一つの実施形態によれば、ⅢⅢ族窒化物結晶基板は、ⅢⅢ族窒化物結晶基板の任意の特定結晶格子面のX線回折条件を満たしながら結晶基板の主表面からのX線侵入深さを変化させるX線回折測定から得られる特定結晶格子面の面間隔において、0.3 μmのX線侵入深さにおける面間隔 d_1 と5 μmのX線侵入深さにおける面間隔 d_2 とから得られる $|d_1 - d_2| / d_2$ の値で表される結晶基板の表面層の均一歪みが 1.9×10^{-3} 以下であり、主表面の面方位が結晶基板の{20-21}面から<10-10>方向に $\pm 4^\circ$ 以内で傾斜している。

10

【0016】

本発明の他の実施形態によれば、ⅢⅢ族窒化物結晶基板は、ⅢⅢ族窒化物結晶基板の任意の特定結晶格子面のX線回折条件を満たしながら結晶基板の主表面からのX線侵入深さを変化させるX線回折測定から得られる特定結晶格子面の回折強度プロファイルにおいて、0.3 μmのX線侵入深さにおける回折強度ピークの半値幅 v_1 と5 μmのX線侵入深さにおける回折強度ピークの半値幅 v_2 とから得られる $|v_1 - v_2|$ の値で表される結晶基板の表面層の不均一歪みが 130 arc sec 以下であり、主表面の面方位が結晶基板の{20-21}面から<10-10>方向に $\pm 4^\circ$ 以内で傾斜している。

20

【0017】

本発明のさらに他の実施形態によれば、ⅢⅢ族窒化物結晶基板は、ⅢⅢ族窒化物結晶基板の任意の特定結晶格子面のX線回折に関して結晶基板の主表面からのX線侵入深さを変化させて測定されたロッキングカーブにおいて、0.3 μmのX線侵入深さにおける回折強度ピークの半値幅 w_1 と5 μmのX線侵入深さにおける回折強度ピークの半値幅 w_2 とから得られる $|w_1 - w_2|$ の値で表される結晶基板の表面層の特定結晶格子面の面方位ずれが 350 arc sec 以下であり、主表面の面方位が結晶基板の{20-21}面から<10-10>方向に $\pm 4^\circ$ 以内で傾斜している。

30

【0018】

上記のⅢⅢ族窒化物結晶基板について、ⅢⅢ族窒化物結晶基板の主表面は3 nm以下の表面粗さ R_a を有することができる。また、主表面の面方位は、結晶基板の{20-21}面に対して傾斜角の絶対値が 0.1° 未満と実質的に平行とすることができる。また、主表面の面方位は、結晶基板の{20-21}面からの傾斜角の絶対値を 0.1° 以上 4° 以下とすることができる。また、ⅢⅢ族窒化物結晶基板の主表面に存在する酸素の濃度を2原子%以上16原子%以下とすることができる。また、ⅢⅢ族窒化物結晶基板の主表面における転位密度を $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以下とすることができる。また、ⅢⅢ族窒化物結晶基板の直径を40 mm以上150 mm以下とすることができる。

40

【0019】

本発明のさらに他の実施形態によれば、エピ層付ⅢⅢ族窒化物結晶基板は、上記のⅢⅢ族窒化物結晶基板の主表面上にエピタキシャル成長により形成されている少なくとも1層の半導体層を含む。

【0020】

本発明のさらに他の実施形態によれば、半導体デバイスは、上記のエピ層付ⅢⅢ族窒化物結晶基板を含む。上記の半導体デバイスについて、上記のエピ層付ⅢⅢ族窒化物結晶基板に含まれる半導体層は、ピーク波長が430 nm以上550 nm以下の光を発する発光層を含むことができる。

【0021】

50

本発明のさらに他の実施形態によれば、半導体デバイスの製造方法は、ⅢⅢⅢ族窒化物結晶基板の任意の特定結晶格子面のX線回折条件を満たしながら結晶基板の主表面からのX線侵入深さを变化させるX線回折測定から得られる特定結晶格子面の面間隔において、 $0.3\mu\text{m}$ のX線侵入深さにおける面間隔 d_1 と $5\mu\text{m}$ のX線侵入深さにおける面間隔 d_2 とから得られる $|d_1 - d_2| / d_2$ の値で表される結晶基板の表面層の均一歪みが 1.9×10^{-3} 以下であり、主表面の面方位が結晶基板の $\{20-21\}$ 面から $\langle 10-10 \rangle$ 方向に $\pm 4^\circ$ 以内で傾斜している結晶基板を準備する工程と、この結晶基板の主表面上に少なくとも1層の半導体層をエピタキシャル成長させることによりエピ層付ⅢⅢⅢ族窒化物結晶基板を形成する工程と、を含む。

【0022】

本発明のさらに他の実施形態によれば、半導体デバイスの製造方法は、基板として、ⅢⅢⅢ族窒化物結晶基板の任意の特定結晶格子面のX線回折条件を満たしながら結晶基板の主表面からのX線侵入深さを变化させるX線回折測定から得られる特定結晶格子面の回折強度プロファイルにおいて、 $0.3\mu\text{m}$ のX線侵入深さにおける回折強度ピークの半値幅 v_1 と $5\mu\text{m}$ のX線侵入深さにおける回折強度ピークの半値幅 v_2 とから得られる $|v_1 - v_2|$ の値で表される結晶基板の表面層の不均一歪みが 130arcsec 以下であり、主表面の面方位が結晶基板の $\{20-21\}$ 面から $\langle 10-10 \rangle$ 方向に $\pm 4^\circ$ 以内で傾斜している結晶基板を準備する工程と、この結晶基板の主表面上に少なくとも1層の半導体層をエピタキシャル成長させることによりエピ層付ⅢⅢⅢ族窒化物結晶基板を形成する工程と、を含む。

【0023】

本発明のさらに他の実施形態によれば、半導体デバイスの製造方法は、基板として、ⅢⅢⅢ族窒化物結晶基板の任意の特定結晶格子面のX線回折に関して結晶基板の主表面からのX線侵入深さを变化させて測定されたロッキングカーブにおいて、 $0.3\mu\text{m}$ のX線侵入深さにおける回折強度ピークの半値幅 w_1 と $5\mu\text{m}$ のX線侵入深さにおける回折強度ピークの半値幅 w_2 とから得られる $|w_1 - w_2|$ の値で表される結晶基板の表面層の特定結晶格子面の面方位ずれが 350arcsec 以下であり、主表面の面方位が結晶基板の $\{20-21\}$ 面から $\langle 10-10 \rangle$ 方向に $\pm 4^\circ$ 以内で傾斜している結晶基板を準備する工程と、この結晶基板の主表面上に少なくとも1層の半導体層をエピタキシャル成長させることによりエピ層付ⅢⅢⅢ族窒化物結晶基板を形成する工程と、を含む。

【0024】

上記の半導体デバイスの製造方法におけるエピ層付ⅢⅢⅢ族窒化物結晶基板を形成する工程において、上記の半導体層は、発光層を含み、発光層がピーク波長 430nm 以上 550nm 以下の光を発するように形成することができる。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、光のブルーシフトが抑制され、発光強度が増大した発光デバイスの製造に好適なⅢⅢⅢ族窒化物結晶基板、エピ層付ⅢⅢⅢ族窒化物結晶基板、ならびに半導体デバイスおよびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】ⅢⅢⅢ族窒化物結晶基板の主表面から深さ方向の結晶の状態を示す概略断面図である。

【図2】本発明に用いられるX線回折法における測定軸、測定角を示す概略図である。

【図3】X線回折法におけるⅢⅢⅢ族窒化物結晶基板の結晶格子の均一歪みと回折プロファイルにおける特定結晶格子面の面間隔との関係を示す模式図である。ここで、(a)は結晶格子の均一歪みを示し、(b)は回折プロファイルにおける特定結晶格子面の面間隔を示す。

【図4】X線回折法におけるⅢⅢⅢ族窒化物結晶基板の結晶格子の不均一歪みと回折プロファイルにおける回折ピークの半値幅との関係を示す模式図である。ここで、(a)は結

10

20

30

40

50

晶格子の不均一歪みを示し、(b)は回折プロファイルにおける回折ピークの半値幅を示す。

【図5】X線回折法におけるIII族窒化物結晶基板の特定結晶格子面の面方位ずれとロッキングカーブにおける半値幅との関係を示す模式図である。ここで、(a)は特定結晶格子面の面方位ずれを示し、(b)はロッキングカーブにおける半値幅を示す。

【図6】本発明にかかるIII族窒化物結晶基板の一例を示す概略図である。

【図7】本発明にかかるIII族窒化物結晶基板における主表面の面方位の(0001)面から<10-10>方向への傾斜の一例を示す概略図である。

【図8】本発明にかかるIII族窒化物結晶基板における主表面の面方位の(0001)面から<10-10>方向への傾斜の他の例を示す概略図である。

【図9】本発明にかかるIII族窒化物結晶基板における主表面の面方位の(000-1)面から<10-10>方向への傾斜の一例を示す概略図である。

【図10】本発明にかかるIII族窒化物結晶基板における主表面の面方位の(000-1)面から<10-10>方向への傾斜の他の例を示す概略図である。

【図11】本発明にかかるエピ層付III族窒化物結晶基板の一例を示す概略断面図である。

【図12】本発明にかかる半導体デバイスの一例を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

[III族窒化物結晶基板]

結晶幾何学においては、結晶面の面方位を表わすために(hkl)または(hkil)などの表示(ミラー表示)が用いられる。III族窒化物結晶基板を形成するIII族窒化物結晶などの六方晶系の結晶における結晶面の面方位は、(hkil)で表わされる。ここで、h、k、iおよびlはミラー指数と呼ばれる整数であり、 $i = -(h + k)$ の関係性を有する。この面方位(hkil)の面を(hkil)面という。本明細書中においては、個別の面方位を(hkil)で表わし、(hkil)およびそれに結晶幾何学的に等価な面方位を含む総称的な面方位を{hkil}で表わす。また、個別の方向を[hkil]で表わし、[hkil]およびそれに結晶幾何学的に等価な方向を含む方向を<hkil>で表わす。また、負の指数については、結晶幾何学上は「-」(バー)を指数を表す数字の上に付けて表わすのが一般的であるが、本明細書中では指数を表す数字の前に負の符号(-)を付けて表わす。

【0028】

ここで、III族窒化物結晶は、<0001>方向にIII族元素原子面および窒素原子面が交互に配列するため、<0001>方向に極性を有する。本願においては、III族元素原子面が(0001)面となり、窒素原子面が(000-1)面となるように、結晶軸を設定する。

【0029】

本発明においては、X線回折法を用いることにより、III族窒化物結晶基板の表面層における結晶性を、結晶を破壊することなく直接評価することができる。ここで、結晶性の評価とは、結晶の歪みがどの程度あるかを評価することをいい、具体的には、結晶格子の歪み、結晶格子面の面方位ずれがどの程度あるかを評価することをいう。また、結晶格子の歪みには、結晶格子が均一に歪んでいる均一歪みと、結晶格子が不均一に歪んでいる不均一歪みとがある。結晶格子面の面方位ずれとは、結晶格子全体の格子面の面方位の平均方位から各々の結晶格子の格子面の面方位がずれているばらつきの大きさをいう。

【0030】

図1に示すように、III族窒化物結晶基板1は、III族窒化物結晶体からの切り出し、研削または研磨などによる加工によって、結晶基板の主表面1sから一定の深さ方向の表面層1pに結晶格子の均一歪み、不均一歪みおよび/または面方位ずれが生じる。また、表面層1pに隣接する表面隣接層1qにも、結晶格子の均一歪み、不均一歪みまたは結晶格子の面方位ずれの少なくともいずれかが生じる場合もある(図1は、結晶格子の面

10

20

30

40

50

方位ずれが生じている場合を示す)。さらに、表面隣接層 1 q よりも内側の内層 1 r では、その結晶本来の結晶構造を有するものと考えられる。なお、表面加工における研削または研磨の方法、程度などにより、表面層 1 p、表面隣接層 1 q の状態、厚さが異なる。

【0031】

ここで、結晶基板の主表面からその深さ方向に、結晶格子の均一歪み、不均一歪みおよび/または面方位ずれを評価することにより、表面層の結晶性を直接かつ確実に評価することができる。

【0032】

本発明において I I I 族窒化物結晶基板の表面層の結晶性を評価するための X 線回折測定は、I I I 族窒化物結晶基板の任意の特定結晶格子面の X 線回折条件を満たしながら結晶基板の主表面からの X 線侵入深さを变化させるものである。

10

【0033】

ここで、任意の特定結晶格子面の回折条件とは、任意に特定されたその結晶格子面によって X 線が回折される条件をいい、B r a g g 角を θ 、X 線の波長を λ 、結晶格子面の面間隔を d とすると、B r a g g の条件式 ($2 d \sin \theta = n \lambda$ 、ここで n は整数) を満たす結晶格子面で X 線が回折される。

【0034】

また、X 線侵入深さとは、入射 X 線の強度が $1/e$ (e は自然対数の底) になるときの結晶基板の主表面 1 s からの垂直深さ方向への距離をいう。この X 線侵入深さ T は、図 2 を参照して、I I I 族窒化物結晶基板 1 における X 線の線吸収係数 μ 、結晶基板の主表面 1 s の傾き角 χ 、結晶基板の主表面 1 s に対する X 線入射角 ω 、B r a g g 角 θ によって、式 (1) のように表わされる。なお、軸 2 1 は入射 X 線 1 1 と出射 X 線 1 2 とにより作られる面内にあり、軸 2 2 (2 軸) は入射 X 線 1 1 と出射 X 線 1 2 とにより作られる面に垂直であり、軸 2 3 は結晶基板の主表面 1 s に垂直である。 ϕ は結晶基板の主表面 1 s 内の回転角を示す。

20

【0035】

【数 1】

$$T = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{\cos \chi \cdot \sin \omega \cdot \sin(2\theta - \omega)}{\sin \omega + \sin(2\theta - \omega)} \quad (1)$$

30

【0036】

したがって、上記の特定結晶格子面に対する回折条件を満たすように、 χ 、 ω および θ の少なくともいずれかを調整することにより、連続的に X 線侵入深さ T を変えることができる。

【0037】

なお、特定結晶格子面 1 d における回折条件を満たすように、連続的に X 線侵入深さ T を变化させるためには、その特定結晶格子面 1 d と結晶基板の主表面 1 s とは平行でないことが必要である。特定結晶格子面と結晶基板の主表面とが平行であると、特定結晶格子面 1 d と入射 X 線 1 1 とのなす角度である θ と結晶基板の主表面 1 s と入射 X 線 1 1 とのなす角度である ω とが同じになり、特定結晶格子面 1 d において X 線侵入深さを变えることができなくなる。上記のように、特定結晶格子面には、結晶基板の主表面と平行でないこと以外には特に制限はないが、所望の進入深さでの X 線回折による評価が容易な観点から、(10 - 10) 面、(10 - 11) 面、(10 - 13) 面、(11 - 20) 面、(11 - 22) 面、(11 - 24) 面、(10 - 1 - 1) 面、(10 - 1 - 3) 面、(11 - 2 - 2) 面、(11 - 2 - 4) 面などが好ましく用いられる。

40

【0038】

ここで、X 線侵入深さを变えて結晶基板の任意の特定結晶格子面に X 線を照射し、この

50

【 0 0 3 9 】

20

【 0 0 4 0 】

30

【 0 0 4 1 】

40

【 0 0 4 2 】

50

加工の影響（たとえば、結晶格子面内方向への引張応力 30 など）による表面層 1 p の結晶格子の均一歪みを反映して、X 線侵入深さ 5 μm における面間隔 d_2 と異なる値をとる。

【0043】

上記の場合、図 3 (b) を参照して、結晶基板の任意の特定結晶格子面についての回折プロファイルにおいて、X 線侵入深さ 0.3 μm における面間隔 d_1 と X 線侵入深さ 5 μm における面間隔 d_2 とが現れる。したがって、 d_2 に対する d_1 と d_2 の割合である $|d_1 - d_2| / d_2$ の値によって、表面層の均一歪みを表わすことができる。

【0044】

（実施形態 2）

図 1、図 4 および図 6 を参照して、本発明の他の実施形態である III 族窒化物結晶基板 1 は、III 族窒化物結晶基板 1 の任意の特定結晶格子面の X 線回折条件を満たしながら結晶基板の主表面 1 s からの X 線侵入深さを变化させる X 線回折測定から得られる特定結晶格子面の回折強度プロファイルにおいて、0.3 μm の X 線侵入深さにおける回折強度ピークの半値幅 v_1 と 5 μm の X 線侵入深さにおける回折強度ピークの半値幅 v_2 とから得られる $|v_1 - v_2|$ の値で表される結晶基板の表面層 1 p の不均一歪みが 130 arc sec 以下であり、主表面 1 s の面方位が、結晶基板の (0001) 面または (000-1) 面 1 c から $<10-10>$ 方向に 10° 以上 80° 以下で傾斜している。

【0045】

本実施形態の III 族窒化物結晶基板 1 は、その表面層 1 p の不均一歪みが 130 arc sec 以下であり、かつ、その (0001) 面または (000-1) 面 1 c から $<10-10>$ 方向への主表面 1 s の面方位の傾斜角が 10° 以上 80° 以下であることにより、その結晶基板の主表面 1 s 上にエピタキシャル成長させた少なくとも 1 層の半導体層を含む半導体デバイスである発光デバイスのブルーシフトを低減するとともに発光の積分強度を高くすることができる。かかる観点から、表面層 1 p の不均一歪みは、90 arc sec 以下が好ましく、30 arc sec 以下がより好ましい。ここで、表面層 1 p の不均一歪みは、小さいほど好ましく、本願においても、後述するように、結晶基板の主表面の加工条件を調整することにより、0 arc sec までに低減されている。また、主表面 1 s の面方位の傾斜角は、 16° 以上 80° 以下が好ましく、 45° 以上 79° 以下がより好ましく、 63° 以上 79° 以下がさらに好ましい。

【0046】

ここで、図 1 を参照して、X 線侵入深さ 0.3 μm は III 族窒化物結晶基板 1 の主表面 1 s から表面層 1 p 内までの距離に相当し、X 線侵入深さ 5 μm は III 族窒化物結晶基板 1 の主表面 1 s から内層 1 r 内までの距離に相当する。このとき、図 4 (a) を参照して、X 線侵入深さ 5 μm における回折ピークの半値幅 v_2 はその窒化物結晶本来の半値幅と考えられるが、X 線侵入深さ 0.3 μm における回折ピークの半値幅 v_1 は、結晶基板の表面加工の影響による表面層 1 p の結晶格子の不均一歪み（たとえば、各結晶格子面の面間隔が、 d_3 、 $d_4 \sim d_5$ 、 d_6 とそれぞれ異なる）を反映して、X 線侵入深さ 5 μm における回折ピークの半値幅 v_2 と異なる値をとる。

【0047】

上記の場合、図 4 (b) を参照して、結晶基板の任意の特定結晶格子面についての回折プロファイルにおいて、X 線侵入深さ 0.3 μm における回折ピークの半値幅 v_1 と X 線侵入深さ 5 μm における回折ピークの半値幅 v_2 とが現れる。したがって、 v_1 と v_2 の差である $|v_1 - v_2|$ の値によって、表面層 1 p の不均一歪みを表わすことができる。

【0048】

（実施形態 3）

図 1、図 5 および図 6 を参照して、本発明の他の実施形態である III 族窒化物結晶基板 1 は、III 族窒化物結晶基板 1 の任意の特定結晶格子面の X 線回折に関して結晶基板の主表面 1 s からの X 線侵入深さを变化させて測定されたロッキングカーブにおいて、0.3 μm の X 線侵入深さにおける回折強度ピークの半値幅 w_1 と 5 μm の X 線侵入深さに

おける回折強度ピークの半値幅 w_2 とから得られる $|w_1 - w_2|$ の値で表される結晶基板の表面層 1 p の特定結晶格子面の面方位ずれが 350 arc sec 以下であり、主表面 1 s の面方位が、結晶基板の (0001) 面または $(000-1)$ 面 1 c から $<10-10>$ 方向に 10° 以上 80° 以下で傾斜している。

【0049】

本実施形態の III 族窒化物結晶基板 1 は、その表面層 1 p の特定結晶格子面の面方位ずれが 350 arc sec 以下であり、かつ、その (0001) 面または $(000-1)$ 面 1 c から $<10-10>$ 方向への主表面 1 s の面方位の傾斜角が 10° 以上 80° 以下であることにより、その結晶基板の主表面 1 s 上にエピタキシャル成長させた少なくとも 1 層の半導体層を含む半導体デバイスである発光デバイスのブルーシフトを低減するとともに発光の積分強度を高くすることができる。かかる観点から、表面層 1 p の特定結晶格子面の面方位ずれは、 190 arc sec 以下が好ましく、 50 arc sec 以下がより好ましい。ここで、表面層 1 p の特定結晶は、小さいほど好ましく、本願においても、後述するように、結晶基板の主表面の加工条件を調整することにより、 0 arc sec までに低減されている。また、主表面 1 s の面方位の傾斜角は、 16° 以上 80° 以下が好ましく、 45° 以上 79° 以下がより好ましく、 63° 以上 79° 以下がさらに好ましい。

【0050】

ここで、図 1 を参照して、X 線侵入深さ $0.3 \mu\text{m}$ は III 族窒化物結晶基板 1 の主表面 1 s から表面層 1 p 内までの距離に相当し、X 線侵入深さ $5 \mu\text{m}$ は III 族窒化物結晶基板 1 の主表面 1 s から内層 1 r 内までの距離に相当する。このとき、図 5 (a) を参照して、X 線侵入深さ $5 \mu\text{m}$ における半値幅 w_2 はその結晶本来の半値幅と考えられるが、X 線侵入深さ $0.3 \mu\text{m}$ における半値幅 w_1 は、結晶基板の表面加工の影響による表面層 1 p の結晶格子の面方位ずれ（たとえば、各結晶格子の特定結晶格子面 51 d, 52 d, 53 d の面方位がそれぞれ異なる）を反映して、X 線侵入深さ $5 \mu\text{m}$ における半値幅 w_2 と異なる値をとる。

【0051】

上記の場合、図 5 (b) を参照して、結晶の任意の特定結晶格子面についてのロッキングカーブにおいて、X 線侵入深さ $0.3 \mu\text{m}$ における半値幅 w_1 と X 線侵入深さ $5 \mu\text{m}$ における半値幅 w_2 とが現れる。したがって、 w_1 と w_2 との差である $|w_1 - w_2|$ の値によって、結晶表面層の特定結晶格子面の面方位ずれを表わすことができる。

【0052】

上記の実施形態 1 ~ 実施形態 3 の III 族窒化物結晶基板 1 において、主表面 1 s は、 30 nm 以下の表面粗さ R_y を有することが好ましい。ここで、表面粗さ R_y とは、JIS B 0601 - 1994 に規定される最大高さ R_y を意味し、具体的には、粗さ曲面から、その平均面の方向に基準面積としてとして $10 \mu\text{m}$ 角 ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m} = 100 \mu\text{m}^2$ 、以下同じ) だけ抜き取り、この抜き取り部分の平均面から最も高い山頂までの高さとの最も低い谷底までの深さとの和をいう。III 族窒化物結晶基板の主表面の表面粗さ R_y を 30 nm 以下とすることにより、この III 族窒化物結晶基板の主表面上に転位密度が低く結晶性の良好な半導体層をエピタキシャル成長させることができ、発光の積分強度の高い発光デバイスなど特性のよい半導体デバイスが得られる。かかる観点から、III 族窒化物結晶基板の主表面の表面粗さ R_y は、 10 nm 以下がより好ましい。表面粗さ R_y は、AFM (原子間力顕微鏡)、光干渉式粗さ計などにより測定することができる。

【0053】

また、上記の実施形態 1 ~ 実施形態 3 の III 族窒化物結晶基板 1 において、主表面 1 s は、 3 nm 以下の表面粗さ R_a を有することが好ましい。ここで、表面粗さ R_a とは、JIS B 0601 - 1994 に規定される算術平均粗さ R_a を意味し、具体的には、粗さ曲面から、その平均面の方向に基準面積として $10 \mu\text{m}$ 角だけ抜き取り、この抜き取り部分の平均面から測定曲面までの偏差の絶対値 (すなわち、距離) を合計してそれを基

10

20

30

40

50

準面積で平均した値をいう。III族窒化物結晶基板の主表面の表面粗さRaを3nm以下とすることにより、このIII族窒化物結晶基板の主表面上に転位密度が低く結晶性の良好な半導体層をエピタキシャル成長させることができ、発光の積分強度が高い発光デバイスなど特性のよい半導体デバイスが得られる。かかる観点から、III族窒化物結晶基板の主表面の表面粗さRaは、1nm以下がより好ましい。表面粗さRaは、AFM（原子間力顕微鏡）、光干渉式粗さ計などにより測定することができる。

【0054】

また、図7～図10を参照して、上記の実施形態1～実施形態3のIII族窒化物結晶基板1において、主表面1sの面方位は、結晶基板の{20-21}面、{10-11}面、{20-2-1}面および{10-1-1}面のいずれかの面からの傾斜角が±4°以内で傾斜していることが好ましい。

10

【0055】

ここで、主表面1sの面方位が結晶基板の{20-21}面、{10-11}面、{20-2-1}面および{10-1-1}面のいずれかの面に対して傾斜角の絶対値が0.1°未満と実質的に平行であると、主表面1s上にエピタキシャル成長させる少なくとも1層の半導体層に含まれる発光層中の井戸層におけるIn（インジウム）の取り込み濃度を高くすることができるため、成長温度を低下させることなく所望の組成の成長ができ、井戸層の結晶性を向上することができる。半導体デバイスである発光デバイスにおいて、井戸層の結晶性の向上により発光スペクトルに現れる発光ピークの半値幅を低減することにより、良好な発光特性が得られる。上記の面方位のうち、特に{20-21}面で良好な特性が得られる。

20

【0056】

また、主表面1sの面方位が結晶基板の{20-21}面、{10-11}面、{20-2-1}面および{10-1-1}面のいずれかの面からの傾斜角の絶対値が0.1°以上4°以下であると、主表面1sの面方位が{20-21}面、{10-11}面、{20-2-1}面および{10-1-1}面のいずれかの面に対して傾斜角の絶対値が0.1°未満と実質的に平行である場合とほぼ同様の良好な発光特性を有する半導体デバイスが得られる。また、主表面1sの面方位が結晶基板の{20-21}面、{10-11}面、{20-2-1}面および{10-1-1}面のいずれかの面からの傾斜角の絶対値が0.1°以上4°以下である場合は、成長させる半導体層（発光層が含まれる）のモフォロジーがよくなるため、得られる発光デバイス（半導体デバイス）は良好な発光特性を有する。上記の面方位のうち、特に{20-21}面で良好な特性が得られる。

30

【0057】

また、図1を参照して、上記の実施形態1～実施形態3のIII族窒化物結晶基板1において、主表面1sに存在する酸素の濃度が2原子%以上16原子%以下であることが好ましい。ここで、主表面1sに存在する酸素とは、主表面1sが酸化することにより取り込まれている酸素および主表面1sに付着している酸素などを意味する。III族窒化物結晶基板1の主表面1sに存在する酸素の濃度が2原子%よりも低いと、形成された半導体デバイスにおける結晶基板とその結晶基板上にエピタキシャル成長により形成された半導体層との間の界面の抵抗が大きくなり、発光の積分強度が低下する。結晶基板の主表面1sに存在する酸素の濃度が16原子%より高いと、結晶基板の主表面上にエピタキシャル成長させる半導体層の結晶性が低下するため、発光の積分強度が低下する。かかる観点から、主表面1sに存在する酸素の濃度は3原子%以上10原子%以下がより好ましい。ここで、主表面に存在する酸素の濃度は、AES（オージェ原子分光法）、XPS（X線光電子分光法）などにより測定される。

40

【0058】

すなわち、上記のAESおよびXPSによって測定ができる観点から、本願発明における主表面1sに存在する酸素とは、主表面1sに付着している酸素および結晶基板の酸化などにより主表面1sに取り込まれている酸素、主表面から通常5nm程度まででたかだか10nm程度までの深さまでの領域に取り込まれている酸素をいう。

50

【 0 0 5 9 】

また、図 1 を参照して、上記の実施形態 1 ～ 実施形態 3 の III 族窒化物結晶基板 1 について、主表面 1 s における転位密度が $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以下であることが好ましい。結晶基板の主表面における転位密度が $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ より高くなると、結晶基板の主表面上にエピタキシャル成長させる半導体層の結晶性が低下するため、発光の積分強度が低下する。かかる観点から、主表面 1 s における転位密度が $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以下がより好ましく、 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 以下がさらに好ましい。生産コストおよび生産性の観点から、主表面 1 s における転位密度は、 $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 以上が好ましい。

【 0 0 6 0 】

半導体デバイスの生産におけるコストおよび効率を高める観点から、III 族窒化物結晶基板の直径は、40 mm 以上が好ましく、50 mm 以上がより好ましい。基板の直径が大きい場合には、1 枚の基板から作製できるデバイスの個数が増加する。大口径の基板を作製するためには、下地基板の直径を大きくし、厚みの厚い結晶を成長し、所望の角度で切り出して加工することができる。また、直径の小さい III 族窒化物結晶の複数枚の基板をそれらの側面が互いに隣接するように配置して、それらの複数枚の基板の主表面上に、それぞれ III 族窒化物結晶を成長させる際にそれらの III 族窒化物結晶を互いに接合させて単一の結晶として成長させ、得られた単一の III 族窒化物結晶を大口径の III 族窒化物結晶基板に加工することができる。

【 0 0 6 1 】

また、反りおよび厚み分布を小さくするなどの形状精度を向上させる観点から、III 族窒化物結晶基板の直径は、150 mm 以下が好ましく、100 mm 以下がより好ましい。

【 0 0 6 2 】

なお、III 族窒化物結晶基板の主表面の形状は、デバイスを作製することができる大きさを有するものであれば、円形に限定されず、四角形などの多角形であってもよい。主表面の形状が多角形である場合は、半導体デバイスの生産におけるコストおよび効率を高める観点から、最短辺の長さは、5 mm 以上が好ましく、10 mm 以上がより好ましい。また、反りおよび厚み分布を小さくするなどの形状精度を向上させる観点から、最長辺の長さは、150 mm 以下が好ましく、100 mm 以下がより好ましい。主表面が長方形または正方形などのすべての角が直角である四角形の III 族窒化物結晶基板としては、主表面がたとえば、5 mm × 15 mm、10 mm × 10 mm、10 mm × 20 mm、18 mm × 18 mm、20 mm × 20 mm、30 mm × 50 mm などが挙げられる。

【 0 0 6 3 】

なお、III 族窒化物結晶基板に添加される不純物（ドーパント）は、特に制限はないが、導電性基板、絶縁性基板を作製する観点から、以下のものが好ましく用いられる。比抵抗が $5 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ 以上 $0.5 \cdot \text{cm}$ 以下（好ましくは $5 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以上 $0.05 \cdot \text{cm}$ 以下）でキャリア濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下（好ましくは $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下）の範囲内の n 型導電性基板では、結晶性を維持してかかる範囲内で所望の導電性が得られる観点から、基板に添加される不純物は O、Si が好ましい。比抵抗が $1 \times 10^4 \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^{11} \cdot \text{cm}$ 以下（好ましくは $1 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 以下）の範囲内の絶縁性基板では、結晶性を維持してかかる範囲内で所望の絶縁性が得られる観点から、基板に添加される不純物は C、Fe が好ましい。ここで、基板の比抵抗は、四探針法、二探針法などにより測定することができる。また、基板のキャリア濃度は、ホール測定法、C - V 測定法などにより測定することができる。

【 0 0 6 4 】

[III 族窒化物結晶基板の製造方法]

上記の実施形態 1 ～ 実施形態 3 の III 族窒化物結晶基板の製造方法は、特に制限はないが、たとえば、III 族窒化物結晶体を成長させる工程と、III 族窒化物結晶体を、その結晶体の (0001) 面または (000-1) 面から $\langle 10-10 \rangle$ 方向への傾斜角

10

20

30

40

50

が 10° 以上 80° 以下の面に平行な複数の面で切り出すことにより、 (0001) 面または $(000-1)$ 面から $\langle 10-10 \rangle$ 方向への傾斜角が 10° 以上 80° 以下の主表面を有する III 族窒化物結晶基板を形成する工程と、III 族窒化物結晶基板の主表面を加工する工程と、を備えることができる。

【0065】

(III 族窒化物結晶体の製造工程)

III 族窒化物結晶体の製造方法には、特に制限はなく、HVPE (ハイドライド気相成長) 法、昇華法などの気相成長法、フラックス法、アモノサーマル法などの液相成長法などが好適に用いられる。たとえば、GaN 結晶体の製造には、HVPE 法、フラックス、アモノサーマル法などが好適に用いられ、AlN 結晶体の製造には、HVPE 法、昇華法などが好適に用いられ、InN 結晶体、AlGaN 結晶体および InGaN 結晶体の製造には、HVPE 法などが好適に用いられる。

10

【0066】

上記の III 族窒化物結晶体の製造において、下地基板には、特に制限はないが、III 族窒化物結晶体との結晶格子の不整合が小さく結晶性の高い III 族窒化物結晶体を成長させる観点から、GaAs 基板、サファイア基板、SiC 基板などが好適に用いられる。

【0067】

(III 族窒化物結晶基板の形成工程)

上記のようにして製造された III 族窒化物結晶体を、その結晶体の (0001) 面または $(000-1)$ 面から $\langle 10-10 \rangle$ 方向への傾斜角が 10° 以上 80° 以下の面に平行な複数の面で切り出す方法には、特に制限はなく、ワイヤソー、内周刃、外周刃、レーザ加工、放電加工、ウォータージェットなどの各種切断方法を用いることができる。

20

【0068】

(III 族窒化物結晶基板の主表面加工工程)

上記のようにして形成された III 族窒化物結晶基板の主表面を平坦化し加工変質層を低減するための主表面加工方法は、特に制限はないが、表面粗さおよび加工変質層の両方を低減する観点から、研削および機械的研磨のいずれかの機械的加工の後、CMP (化学機械的研磨) を行うことが好ましい。なお、III 族窒化物結晶基板の加工変質層は完全に除去する必要はなく、半導体層をエピタキシャル成長させる前にアニール処理により主表面の改質を行うこともできる。半導体層成長前のアニールにより結晶基板の表面層における結晶の再配列が行なわれ、結晶性のよい半導体層のエピタキシャル成長が可能となる。

30

【0069】

主表面の面方位が (0001) 面または $(000-1)$ 面から $\langle 10-10 \rangle$ 方向へ 10° 以上 80° 以下で傾斜している III 族窒化物結晶基板の主表面の表面粗さおよび加工変質層の両方を効率的に低減するために好適な CMP について以下に説明する。

【0070】

CMP に用いられるスラリーは、pH の値 X と酸化還元電位の値 Y (mV) との関係が、以下の式 (2) および (3)

40

$$Y = -50X + 1300 \quad (2)$$

$$Y = -50X + 1900 \quad (3)$$

を満たしていることが好ましい。 $Y < -50X + 1300$ であると、研磨速度が低くなり、CMP 時の機械的な負荷が増加するために、III 族窒化物結晶基板の表面品質が低下する。 $Y > -50X + 1900$ であると、研磨パッドおよび研磨装置への腐食作用が大きくなり、安定した研磨が困難となる。

【0071】

また、研磨速度をさらに向上させ、III 族窒化物結晶基板の表面品質を向上させる観点から、さらに以下の式 (4)

$$Y = -50X + 1400 \quad (4)$$

50

の関係をも満たすことが好ましい。

【0072】

CMPのスラリーには、通常、塩酸、硫酸、硝酸などの酸、KOH、NaOHなどのアルカリが添加されているが、これらの酸および/またはアルカリのみでは化学的に安定な窒化ガリウムの表面を酸化する効果が小さい。そこで、さらに、酸化剤の添加により酸化還元電位を増加させて、上記式(2)および式(3)あるいは上記式(3)および式(4)の関係を満たすようにすることが好ましい。

【0073】

CMPのスラリーに添加される酸化剤としては、特に制限はないが、研磨速度を高める観点から、次亜塩素酸、トリクロロイソシアヌル酸などの塩素化イソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウムなどの塩素化イソシアヌル酸塩、過マンガン酸カリウムなどの過マンガン酸塩、ニクロム酸カリウムなどのニクロム酸塩、臭素酸カリウムなどの臭素酸塩、チオ硫酸ナトリウムなどのチオ硫酸塩、硝酸、硫酸、塩酸、過酸化水素水、オゾンなどが好ましく用いられる。なお、これらの酸化剤は、単独で用いても、2以上を併用してもよい。

10

【0074】

CMPのスラリーのpHは、6以下または8以上であることが好ましい。pHが6以下の酸性スラリーまたはpHが8以上の塩基性スラリーをIII族窒化物結晶に接触させて、III族窒化物結晶の加工変質層をエッチング除去することにより、研磨速度を高めることができる。かかる観点から、スラリーのpHは4以下または10以上であることがより好ましい。

20

【0075】

ここで、スラリーのpHの調整に用いられる酸および塩基には特に制限はなく、たとえば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸などの有機酸、KOH、NaOH、NH₄OH、アミンなどの塩基の他、硫酸塩、炭酸塩、リン酸塩などの塩を用いることができる。また、上記酸化剤の添加により、pHを調整することもできる。

【0076】

CMPのスラリーには、砥粒が含まれることが好ましい。この砥粒により研磨速度をより高めることができる。スラリーに含められる砥粒には、特に制限はなく、III族窒化物結晶基板の硬度以下に硬度の低い低硬度砥粒を用いることができる。低硬度砥粒を用いることにより結晶基板の主表面の表面粗さおよび加工変質層を低減することができる。

30

【0077】

ここで、低硬度砥粒は、被研磨物であるIII族窒化物結晶の硬度以下に硬度の低い砥粒であれば特に制限はないが、SiO₂、CeO₂、TiO₂、MgO、MnO₂、Fe₂O₃、Fe₃O₄、NiO、ZnO、CoO、Co₃O₄、CuO、Cu₂O、GeO₂、CaO、Ga₂O₃、In₂O₃からなる群から選ばれる少なくとも1つの材質を含む砥粒であることが好ましい。

【0078】

なお、砥粒は、単一の金属元素を含む酸化物に限定されず、2種類以上の金属元素を含む酸化物(たとえば、フェライト、ペロブスカイト、スピネルまたはイルメナイトなどの構造を有するもの)であってもよい。また、AlN、GaN、InNなどの窒化物、CaCO₃、BaCO₃などの炭酸化物、Fe、Cu、Ti、Niなどの金属、炭素(具体的には、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、C60など)を用いることもできる。

40

【0079】

また、III族窒化物結晶基板の主表面をスクラッチを発生させずに短時間で表面粗さRa、Ryを低減する観点から、砥粒は、1次粒子が結合した2次粒子とすることが好ましい。1次粒子の平均粒径D₁に対する2次粒子の平均粒径D₂の比(D₂/D₁比)が1.6以上であることが好ましく、2次粒子の平均粒径D₂が200nm以上であることが好ましく、2次粒子の形状が繭形、塊状形および鎖形の少なくともいずれかの形状であるこ

50

とが好ましく、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカであって1次粒子が化学的に結合した2次粒子となっている SiO_2 砥粒であることが好ましい。1次粒子径はガス吸着法による吸着比表面積から評価することができ、2次粒子は動的光散乱法で評価することができる。

【0080】

また、III族窒化物結晶基板の表面層の均一歪み、不均一歪みおよび/または面方位ずれを低減する観点から、CMPにおける接触係数 C （単位： 10^{-6}m ）は、 $1.0 \times 10^{-6}\text{m}$ 以上 $2.0 \times 10^{-6}\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.2 \times 10^{-6}\text{m}$ 以上 $1.8 \times 10^{-6}\text{m}$ 以下がより好ましい。ここで、接触係数 C は、スラリーの粘度を（単位： $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）、CMPにおける周速度 V （単位： m/s ）およびCMPにおける圧力 P （単位： kPa ）を用いて、次式（5）

$$C = \eta V / P \quad (5)$$

と表わされる。スラリーの接触係数 C が $1.0 \times 10^{-6}\text{m}$ より小さい場合は、CMPにおいてIII族窒化物結晶基板への負荷が大きくなるため、III族窒化物結晶基板の表面層の均一歪み、不均一歪みおよび/または面方位ずれが大きくなる。スラリーの接触係数 C が $2.0 \times 10^{-6}\text{m}$ より大きい場合は、研磨速度が低下するため、III族窒化物結晶基板の主表面の表面粗さ、表面層の均一歪み、不均一歪みおよび/または面方位ずれが大きくなる。なお、スラリーの粘度は、B型粘度計、オストワルド型粘度計などにより測定できる。

【0081】

さらに、このようにして得られた、1つ以上の実施形態1～実施形態3のIII族窒化物結晶基板1の主表面1s上に、さらにIII族窒化物結晶を成長させて、成長させたIII族窒化物結晶を結晶基板の主表面1s上に平行な面で切り出してIII族窒化物結晶基板を製造し、かかるIII族窒化物結晶基板の主表面を上記と同様にして表面加工することにより、さらに実施形態1～実施形態3のIII族窒化物結晶基板を製造することができる。上記のIII族窒化物結晶のさらなる成長（繰り返し成長）の下地基板として用いるIII族窒化物結晶基板は、必ずしも1枚の結晶基板でなくてよく、小サイズの結晶基板を複数枚用いても良い。繰り返し成長時に接合して単一の結晶とすることができる。更に繰り返し成長で接合したIII族窒化物結晶から切り出した結晶基板を下地基板として用い、再度繰り返し成長することもできる。このように、III族窒化物結晶を繰り返し使用して成長することにより、生産コストを削減することができる。

【0082】

ここで、実施形態1～実施形態3のIII族窒化物結晶基板1の主表面1s上に、さらにIII族窒化物結晶を成長させる方法には、とくに制限はなく、HVPE法、昇華法などの気相成長法、フラックス法、アモノサーマル法などの液相成長法などが好適に用いられる。たとえば、GaN結晶体の製造には、HVPE法、フラックス法、アモノサーマル法などが好適に用いられ、AlN結晶体の製造には、HVPE法、昇華法などが好適に用いられ、InN結晶体、AlGaN結晶体およびInGaN結晶体の製造には、HVPE法などが好適に用いられる。

【0083】

[エピ層付III族窒化物結晶基板]

(実施形態4)

図11を参照して、本発明にかかるエピ層付III族窒化物結晶基板の一実施形態は、実施形態1～実施形態3のIII族窒化物結晶基板1の主表面1s上にエピタキシャル成長により形成されている少なくとも1層の半導体層2を含む。

【0084】

本実施形態のエピ層付III族窒化物結晶基板3において、半導体層2はIII族窒化物結晶基板1の主表面1s上にエピタキシャル成長されていることから、半導体層2の主表面2sの面方位はIII族窒化物結晶基板1の主表面1sの面方位と同一である。実施形態1～実施形態3のIII族窒化物結晶基板1の主表面1sの面方位は（0001）面

または(000-1)面から<10-10>方向に10°以上80°以下の所定の傾斜角で傾斜しているため、半導体層2の主表面2sの面方位は(0001)面または(000-1)面から<10-10>方向に10°以上80°以下の所定の傾斜角で傾斜している。このようにして、結晶性が高く主表面2sの面方位が(0001)面または(000-1)面から<10-10>方向に10°以上80°以下の所定の傾斜角を有する半導体層2を含むエピ層付III族窒化物結晶基板が得られる。

【0085】

半導体層2の形成方法には、特に制限はないが、結晶性の高い半導体層をエピタキシャル成長させる観点から、MOCVD(有機金属化学気相堆積)法、MBE(分子線エピタキシー)法などの気相成長法が好ましく用いられる。

10

【0086】

[半導体デバイス]

(実施形態5)

図12を参照して、本発明にかかる半導体デバイスの一実施形態は、実施形態4のエピ層付III族窒化物結晶基板3を含む。

【0087】

本実施形態の半導体デバイスに含まれる実施形態4のエピ層付III族窒化物結晶基板3は、主表面1sの面方位が(0001)面または(000-1)面から<10-10>方向に10°以上80°以下の所定の傾斜角で傾斜している実施形態1~実施形態3のIII族窒化物結晶基板1の主表面1s上にエピタキシャル成長により形成されている1層以上の半導体層2を含む。かかる半導体層2は、結晶性が高く、その主表面の面方位が(0001)面または(000-1)面から<10-10>方向に10°以上80°以下の所定の傾斜角で傾斜しているため、ピエゾ分極が抑制されて量子閉じ込めシュタルク効果も抑制されることにより、本実施形態の半導体デバイスの特性が高くなる。たとえば、上記半導体層2中に発光層210が含まれる発光デバイスにおいては、ピエゾ分極が抑制されて量子閉じ込めシュタルク効果が抑制されるため、発光のブルーシフトが抑制され、発光強度が向上する。このため、半導体層2中にピーク波長が430nm以上550nm以下の光を高い効率で発する発光層210を形成することができる。特に、波長500nm~550nmの緑色領域の光の発光強度が顕著に向上する。

20

【0088】

図12を参照して、本実施形態の半導体デバイスは、実施形態4のエピ層付III族窒化物結晶基板3を含む。エピ層III族窒化物結晶基板3は、主表面1sの面方位が(0001)面または(000-1)面から<10-10>方向に10°以上80°以下の所定の傾斜角で傾斜している実施形態1~実施形態3のIII族窒化物結晶基板1を含む。また、エピ層III族窒化物結晶基板3は、上記III族窒化物結晶基板1の一方の主表面1s上に、少なくとも1層の半導体層2として、順次形成されている厚さ1000nmのn型GaN層202、厚さ1200nmのn型 $\text{In}_{x_1}\text{Al}_{y_1}\text{Ga}_{1-x_1-y_1}\text{N}$ ($0 < x_1$ 、 $0 < y_1$ 、 $x_1 + y_1 < 1$)クラッド層204、厚さ200nmのn型GaNガイド層206、厚さ65nmのアンドープの $\text{In}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}\text{N}$ ($0 < x_2 < 1$)ガイド層208、厚さ15nmのGaN障壁層および厚さ3nmの $\text{In}_{x_3}\text{Ga}_{1-x_3}\text{N}$ ($0 < x_3 < 1$)井戸層から構成される3周期のMQW(多重量子井戸)構造を有する発光層210、厚さ65nmのアンドープの $\text{In}_{x_4}\text{Ga}_{1-x_4}\text{N}$ ($0 < x_4 < 1$)ガイド層222、厚さ20nmのp型 $\text{Al}_{x_5}\text{Ga}_{1-x_5}\text{N}$ ($0 < x_5 < 1$)ブロック層224、厚さ200nmのp型GaN層226、厚さ400nmのp型 $\text{In}_{x_6}\text{Al}_{y_6}\text{Ga}_{1-x_6-y_6}\text{N}$ ($0 < x_6$ 、 $0 < y_6$ 、 $x_6 + y_6 < 1$)クラッド層228、および厚さ50nmのp型GaNコンタクト層230を含む。p型GaNコンタクト層230上に部分的に厚さ300nmの SiO_2 絶縁層300が形成され、露出しているp型GaNコンタクト層230上および SiO_2 絶縁層300の一部上にp側電極400が形成されている。III族窒化物結晶基板1の他方の主表面上にn側電極500が形成されている。

30

40

【0089】

50

上に GaN 結晶体を成長させた。ここで、GaN 結晶体の成長温度は 1050、HVPE 反応炉内の HCl ガス分圧は 2 kPa、NH₃ ガス分圧は 30 kPa とした。

【0095】

2. III 族窒化物結晶基板の製造

上記で得られた GaN 結晶体 (III 族窒化物結晶体) を、(0001) 面に対して [10-10] 方向に 0°~90° の間の傾斜角を有する面に平行な面でスライスすることにより、表 1 に示す面方位の主表面を有する GaN 結晶基板 (III 族窒化物結晶基板) を製造した。

【0096】

3. III 族窒化物結晶基板の表面加工

上記で得られた GaN 結晶基板 (III 族窒化物結晶基板) 主表面を、ラッピング (機械的研磨) した後、CMP (化学機械的研磨) することにより、半導体デバイス用 GaN 結晶基板を得た。ここで、ラッピングは、砥粒径が 2 μm、3 μm および 9 μm の 3 種類のダイヤモンド砥粒を準備して、銅定盤または錫定盤を用いて、ダイヤモンド砥粒の粒径を段階的に小さくさせて行った。ラッピング圧力は 100 gf/cm²~500 gf/cm² (9.8 kPa~49.0 kPa)、GaN 結晶基板および定盤の回転数は 30 回転/min~60 回転/min とした。また、CMP は、砥粒として 1 次粒子が化学的に結合して 2 次粒子となったコロイダルシリカ (1 次粒子径が 70 nm、2 次粒子径が 190 nm) を含み、pH 調節剤として硝酸、酸化剤としてトリクロロイソシアヌル酸を含み、pH および酸化還元電位 (ORP) を表 1 に示す値に調製したスラリーを用いて、接触係数 C を表 1 に示す値になるように調整して行った。

【0097】

こうして表面加工された GaN 結晶基板について、(10-13) 面 (本測定における特定結晶格子面) からの回折 X 線を、X 線侵入深さを 0.3 μm から 5 μm まで変えて測定することにより、回折プロファイルにおける (10-13) 面の面間隔および回折強度ピークの半値幅ならびにロッキングカーブにおける回折強度ピークの半値幅を求め、これらの値から GaN 結晶基板の表面層の均一歪み、不均一歪みおよび結晶格子面の面方位ずれを評価した。X 線回折測定には、平行光学系、CuK_{α1} の X 線波長を用いた。また、X 線侵入深さは、結晶表面に対する X 線入射角、結晶表面の傾き角 および結晶表面内の回転角の少なくともいづれかを変えることにより制御した。なお、上記 X 線侵入深さでの X 線回折による評価を容易にする観点から、例 I-6、I-7、I-13 および I-14 においては特定結晶格子面として (10-11) 面を用い、例 I-15 および I-16 においては特定結晶格子面として (10-1-3) 面を用いた。

【0098】

なお、本実施例と同様の製造方法および表面加工方法により得られた別の GaN 結晶基板について、その比抵抗は四探針法により測定したところ $1 \times 10^{-2} \cdot \text{cm}$ であり、そのキャリア濃度はホール測定法により測定したところ $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0099】

4. 半導体デバイスの製造

図 12 を参照して、上記で得られた半導体デバイス用の GaN 結晶基板 (III 族窒化物結晶基板 1) の一方の主表面 1s 上に、MOCVD 法により、少なくとも 1 層の半導体層 2 として、厚さ 1000 nm の n 型 GaN 層 202、厚さ 1200 nm の n 型 In_{x1}Al_{y1}Ga_{1-x1-y1}N (x1=0.03、y1=0.14) クラッド層 204、厚さ 200 nm の n 型 GaN ガイド層 206、厚さ 65 nm のアンドープの In_{x2}Ga_{1-x2}N (x2=0.03) ガイド層 208、厚さ 15 nm の GaN 障壁層および厚さ 3 nm の In_{x3}Ga_{1-x3}N (x3=0.2~0.3) 井戸層から構成される 3 周期の MQW (多重量子井戸) 構造を有する発光層 210、厚さ 65 nm のアンドープの In_{x4}Ga_{1-x4}N (x4=0.03) ガイド層 222、厚さ 20 nm の p 型 Al_{x5}Ga_{1-x5}N (x5=0.11) ブロック層 224、厚さ 200 nm の p 型 GaN 層 226、厚さ 400 nm の p 型 In_{x6}Al_{y6}Ga_{1-x6-y6}N (x6=0.03、y6=0.14) クラッド層 228、および厚さ 5

10

20

30

40

50

0 nmのp型Ga_{0.9}N_{0.1}コンタクト層230を順次成長させた。

【0100】

次に、p型Ga_{0.9}N_{0.1}コンタクト層230上に、蒸着法により、厚さ300 nmのSiO₂絶縁層300を形成した。次いで、フォトリソグラフィ法およびウェットエッチング法により、幅10 μmのストライプ窓を形成した。〈0001〉方向軸を半導体層の主表面に投影した方向に平行にレーザストライプを設けた。次いで、このストライプ窓上およびSiO₂絶縁層300の一部上に、蒸着法により、p側電極400としてNi/Au電極を形成した。次いで、Ga_{0.9}N_{0.1}結晶基板(III族窒化物結晶基板1)の他方の主表面をラッピング(機械的研磨)により鏡面とした。このとき、接触式膜厚計を用いてまたは光学顕微鏡またはSEM(走査型電子顕微鏡)を用いた基板を含むウエハ断面の観察により、上記ウエハの各層および全体の厚みを測定した。

10

【0101】

レーザストライプに対する共振器ミラーの作製には、ピーク波長355 nmのYAGレーザを用いるレーザスクライバを用いた。レーザスクライバを用いてブレイクした場合には、ダイヤモンドスクライバを用いた場合と比較して、発振チップ歩留まりを向上させることが可能である。スクライプ溝の形成条件は、レーザ光出力100 mW、走査速度5 mm/sとした。形成されたスクライプ溝は、たとえば、長さ30 μm、幅10 μm、深さ40 μmの溝であった。800 μmピッチで基板の絶縁膜開口箇所を通して半導体層の主表面に直接レーザ光を照射することによって、スクライプ溝を形成した。共振器長は600 μmとした。ブレードを用いて、共振ミラーを分割により作製した。基板裏側に押圧によりブレイクすることによって、レーザバーを作製した。

20

【0102】

次に、レーザバーの端面に真空蒸着法によって誘電体多層膜をコーティングした。誘電体多層膜は、SiO₂とTiO₂を交互に積層して構成した。膜厚はそれぞれ、50 nm~100 nmの範囲で調整して、反射率のピーク波長が500 nm~530 nmの範囲になるように設計した。一方の端面の反射面を10周期とし、反射率の設計値を約95%に設計し、他方の端面の反射面を6周期とし、反射率の設計値を約80%とした。

【0103】

上記のようにして得られた半導体デバイスの通電による評価を、室温(25℃)にて、以下のようにして行った。電源として、パルス幅500 ns、デューティ比0.1%のパルス電源を用いて、表面電極に針を落として通電した。電流密度は100 A/cm²とした。LEDモード光の観察は、光ファイバをレーザバーの主表面側に配置して、主表面から放出される発光スペクトルを測定することにより行った。LEDモード光の発光スペクトルの波長500 nm~550 nmの範囲における発光ピークの積分強度を表1にまとめた。また、LEDモード光の発光スペクトルの波長500 nm~550 nmの範囲における発光ピークの半値幅を表1にまとめた。レーザ光の観測は、光ファイバをレーザバー端面側に配置して、端面から放出される発光スペクトルを測定することにより行った。LEDモード光の発光ピーク波長は、500 nm~550 nmであった。レーザ光の発振ピーク波長は500 nm~530 nmであった。

30

【0104】

40

【表 1】

例	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10	I-11	I-12	I-13	I-14	I-15	I-16
主表面の面方位	(000 1)	(000 1)	(10-1 11)	(10-1 11)	(10-1 6)	(10-1 4)	(10-1 2)	(20-2 3)	(10-1 1)	(20-2 1)	(30-3 1)	(30-3 1)	(10-1 0)	(10-1 0)	(10-1 -1)	(20-2 -1)
傾斜角 α (°)	0	0	10	10	17	25	43	51	62	75	80	80	90	90	62	75
基板	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
スラリー pH	900	1400	900	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	900	1200	900	1200	1200
スラリー ORP (mV)	0.8	1.2	0.8	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.7	1.2	0.7	1.8	1.8
接触係数 C ($\times 10^{-6}$ m)	2.3	1.9	2.2	1.9	1.9	1.8	1.9	1.9	1.9	1.8	1.9	2.3	1.9	2.2	1.9	1.9
不均一歪み ($\times 10^{-3}$)	170	130	170	130	130	130	130	130	130	130	130	170	130	160	130	130
不均一歪み (arcsec)	420	350	420	350	350	350	350	350	350	350	350	410	350	410	350	350
面方位ずれ (arcsec)	0	5	2	10	12	14	15	15	18	20	15	3	5	0	16	18
LED ビークの積分強度 (a.u.)	-	60	-	54	50	47	46	44	33	32	38	-	55	-	34	33
LED ビークの半値幅 (nm)																

【0105】

表1から明らかなように、III族窒化物結晶基板について、表面層の均一歪みが 1.9×10^{-3} 以下、表面層の不均一歪みが 130 arcsec 以下、または表面層の特定結晶格子面の面方位ずれが 350 arcsec 以下であって、かつ、主表面の面方位が (0001) 面または $(000-1)$ 面から $\langle 10-10 \rangle$ 方向に 10° 以上 80° 以下で傾

10

20

30

40

50

斜している場合には、かかる結晶基板を用いた半導体デバイスのLEDモード光の発光スペクトルの波長500nm～550nmの範囲における発光ピークの積分強度が大きくなった。さらに、主表面の面方位が{10-11}、{20-21}、{10-1-1}および{20-2-1}のいずれかである場合は、かかる結晶基板を用いた半導体デバイスのLEDモード光の発光スペクトルの波長500nm～550nmの範囲における発光ピークの半値幅が低減した。

【0106】

例I-2およびI-10について、それぞれ電流密度1A/cm²および100A/cm²におけるLEDモード光の発光波長の測定から、ブルーシフトを評価した。例I-2におけるブルーシフトは40nmであり、例I-10におけるブルーシフトは10nmであつた。III族窒化物結晶基板について、表面層の均一歪みが 1.9×10^{-3} 以下、表面層の不均一歪みが130arcsec以下、または表面層の特定結晶格子面の面方位ずれが350arcsec以下であつて、かつ、主表面の面方位が(0001)面または(000-1)面から<10-10>方向に10°以上80°以下で傾斜している場合には、かかる結晶基板を用いた半導体デバイスのブルーシフトは極めて小さかつた。

【0107】

(実施例II)

CMPを、砥粒として1次粒子が化学的に結合して2次粒子となつたコロイダルシリカ(1次粒子径が15nm、2次粒子径が40nm)を含み、pH調節剤としてクエン酸、酸化剤としてトリクロロイソシアヌル酸を含み、pHおよび酸化還元電位(ORP)を表2に示す値に調製したスラリーを用いて、接触係数Cを表2に示す値になるように調整して行つたこと以外は、実施例Iと同様にして、GaN結晶基板(III族窒化物結晶基板)および半導体デバイスを製造して、表面加工されたGaN結晶基板の表面層の均一歪み、不均一歪みおよび結晶格子面の面方位ずれを評価するとともに、半導体デバイスのLEDモード光の発光スペクトルの波長500nm～550nmの範囲における発光ピークの積分強度および半値幅を測定した。結果を表2にまとめた。

【0108】

10

20

【表 2】

例	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-7	II-8	II-9	II-10	II-11
	(20-2 1)	(20-2 1)	(20-2 1)	(20-2 1)	(20-2 1)	(20-2 1)	(20-2 1)	(20-2 1)	(10-1 1)	(10-1 1)	(30-3 1)
主表面の面方位	75	75	75	75	75	75	75	75	62	62	80
傾斜角 α (°)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
C スライ- pH	1650	1540	1470	1380	1310	1250	1200	850	1400	850	1500
M スライ- ORP (mV)	1.8	1.6	1.5	1.4	1.3	1.1	1.0	0.9	1.5	0.9	1.5
P 接触係数C ($\times 10^{-6}$ m)	0.4	0.7	1.0	1.2	1.4	1.7	1.9	2.3	1.1	2.1	0.9
条件	0	30	55	75	90	110	130	160	50	160	35
結晶基板	0	50	80	120	190	260	350	420	60	410	50
不均一歪み (arcsec)	30	28	26	25	23	22	18	4	24	4	20
面方位ずれ (arcsec)	30	30	31	30	31	32	32	53	30	54	41
LED ピークの積 分強度(a.u.)											
LED ピークの半 値幅 (nm)											

【0109】

表 2 から明らかなように、III 族窒化物結晶基板について、主表面の面方位が (0001) 面または (000-1) 面から $\langle 10-10 \rangle$ 方向に 10° 以上 80° 以下で傾斜している場合において、表面層の不均一歪み、不均一歪みおよび特定結晶格子面の面方位ずれが小さくなるほど、かかる結晶基板を用いた半導体デバイスの LED モード光の発光スペクトルの波長 $500\text{ nm} \sim 550\text{ nm}$ の範囲における発光ピークの積分強度が大きくなった。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 0 】

(実施例 I I I)

G a N 結晶基板 (I I I 族窒化物結晶基板) の主表面の面方位を (2 0 - 2 1) ((0 0 0 1) 面からの傾斜角 は 7 5 °) とし、C M P を、砥粒として球状のコロイダルシリカ (表 3 に示す砥粒径) を含み、p H 調節剤として炭酸ナトリウム、酸化剤としてジクロロイソシアヌル酸ナトリウムを含み、p H および酸化還元電位 (O R P) を表 3 に示す値に調製したスラリーを用いて、接触係数 C を表 3 に示す値になるように調整して行ったこと以外は、実施例 I と同様にして、G a N 結晶基板 (I I I 族窒化物結晶基板) および半導体デバイスを製造して、表面加工された G a N 結晶基板の表面層の均一歪み、不均一歪みおよび結晶格子面の面方位ずれを評価するとともに、半導体デバイスの L E D モード光の発光スペクトルの波長 5 0 0 n m ~ 5 5 0 n m の範囲における発光ピークの積分強度および半値幅を測定した。結果を表 3 にまとめた。

【 0 1 1 1 】

【表 3】

例		III-1	III-2	III-3	III-4	III-5	III-6
結晶基板	主表面の面方位	(20-2 1)	(20-2 1)	(20-2 1)	(20-2 1)	(20-2 1)	(20-2 1)
	傾斜角 α (°)	75	75	75	75	75	75
C M P 条件	砥粒径 (nm)	20	50	80	100	200	400
	スラリー pH	10	10	10	10	10	10
	スラリー ORP (mV)	1000	1000	1020	1020	1100	1100
	接触係数 C ($\times 10^{-6} \text{m}$)	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2
結晶基板	均一歪み ($\times 10^{-3}$)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	不均一歪み (arcsec)	40	40	40	40	40	55
	面方位ずれ (arcsec)	70	70	70	70	70	80
	表面粗さ Ra (nm)	0.3	0.7	1	3	5	7
	表面粗さ Ry (nm)	3.1	6.5	10	30	54	83
デバイス	LED ピークの積分強度(a.u.)	35	34	33	32	30	24
	LED ピークの半値幅 (nm)	30	31	30	31	30	31

【 0 1 1 2 】

表 3 から明らかなように、I I I 族窒化物結晶基板について、表面層の均一歪みが 1.9×10^{-3} 以下、表面層の不均一歪みが 1 3 0 a r c s e c 以下、または表面層の特定結晶格子面の面方位ずれが 3 5 0 a r c s e c 以下であって、かつ、主表面の面方位が (0 0 0 1) 面または (0 0 0 - 1) 面から < 1 0 - 1 0 > 方向に 1 0 ° 以上 8 0 ° 以下で傾斜している場合において、主表面の面粗さ R a , R y が小さくなるほど、かかる結晶基板を用いた半導体デバイスの L E D モード光の発光スペクトルの波長 5 0 0 n m ~ 5 5 0 n

mの範囲における発光ピークの積分強度が大きくなった。

【 0 1 1 3 】

(実施例 I V)

G a N 結晶基板 (I I I 族窒化物結晶基板) の主表面の面方位を (1 0 - 1 1) ((0 0 0 1) 面からの傾斜角 は 6 2 °) とし、C M P を、砥粒として球状のコロイダルシリカ (砥粒径が 4 0 n m) を含み、p H 調節剤として硫酸、酸化剤として過酸化水素水およびトリクロロイソシアヌル酸を含み、p H および酸化還元電位 (O R P) を表 4 に示す値に調製したスラリーを用いて、接触係数 C を表 4 に示す値になるように調整して行ったこと以外は、実施例 I と同様にして、G a N 結晶基板 (I I I 族窒化物結晶基板) および半導体デバイスを製造して、表面加工された G a N 結晶基板の表面層の均一歪み、不均一歪みおよび結晶格子面の面方位ずれを評価するとともに、半導体デバイスの L E D モード光の発光スペクトルの波長 5 0 0 n m ~ 5 5 0 n m の範囲における発光ピークの積分強度および半値幅を測定した。結果を表 4 にまとめた。

【 0 1 1 4 】

【表 4】

例		IV-1	IV-2	IV-3	IV-4	IV-5	IV-6	IV-7
結晶基板	主表面の面方位	(10-1 1)	(10-1 1)	(10-1 1)	(10-1 1)	(10-1 1)	(10-1 1)	(10-1 1)
	傾斜角 α (°)	62	62	62	62	62	62	62
C M P 条件	スラリー pH	4	4	3	3	2	2	0.8
	スラリー ORP (mV)	1100	1200	1300	1350	1500	1600	1700
	接触係数 C ($\times 10^{-6}$ m)	1.8	1.6	1.5	1.4	1.3	1.1	1.0
結晶基板	均一歪み ($\times 10^{-3}$)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	不均一歪み (arcsec)	60	60	60	60	60	60	60
	面方位ずれ (arcsec)	90	90	90	90	90	90	90
	酸素濃度 (原子%)	1	2	3	5	10	16	22
デバイス	LED ピークの積分強度(a.u.)	22	34	33	32	30	28	24
	LED ピークの半値幅 (nm)	29	30	30	30	30	30	30

【 0 1 1 5 】

表 4 から明らかなように、I I I 族窒化物結晶基板について、表面層の均一歪みが 1.9×10^{-3} 以下、表面層の不均一歪みが 1 3 0 a r c s e c 以下、または表面層の特定結晶格子面の面方位ずれが 3 5 0 a r c s e c 以下であって、かつ、主表面の面方位が (0 0 0 1) 面または (0 0 0 - 1) 面から < 1 0 - 1 0 > 方向に 1 0 ° 以上 8 0 ° 以下で傾斜している場合において、主表面に存在する酸素の濃度について、A E S (オージェ原子分光法) により測定したところ、2 原子% 以上 1 6 原子% 以下のとき、かかる結晶基板を用いた半導体デバイスの L E D モード光の発光ピークの積分強度が大きくなった。

【 0 1 1 6 】

(実施例 V)

1. III族窒化物結晶体およびIII族窒化物結晶基板の製造

例V-1およびV-2については、下地基板として実施例Iの例I-10で製造した主表面の面方位が(20-21)のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板)を用いて、フラックス法によりGaN結晶体を成長させた。すなわち、GaN結晶基板(下地基板)と、Ga原料としての金属Gaと、フラックスとしての金属Naとを、モル比でGa:Naが1:1となるように坩堝に収容した。ついで、坩堝を加熱することにより、GaN結晶基板の(20-21)主表面に接触する800のGa-Na融液を得た。このGa-Na融液に、N原料として5MPaのN₂ガスを溶解させて、GaN結晶基板の(20-21)主表面上に、厚さ2mmのGaN結晶を成長させた。結晶成長が進行するに従って、転位密度が減少した。GaN結晶からのGaN結晶基板の取り位置の違いにより、GaN結晶基板の主表面の転位密度を調整した(表5を参照)。

10

【0117】

例V-3~V-6については、HVPE法での成長は、下地基板として実施例Iの例I-10で製造した主表面の面方位が(20-21)のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板)を用いて、HVPE法により厚さ5mmのGaN結晶体を成長させた。HVPE法によるGaN結晶の成長条件は、実施例Iと同様とした。結晶成長が進行するに従って、転位密度が減少した。GaN結晶からのGaN結晶基板の取り位置の違いにより、GaN結晶基板の主表面の転位密度を調整した(表5を参照)。

【0118】

2. III族窒化物結晶基板の表面加工

20

CMPを、砥粒として1次粒子が鎖状に化学結合して2次粒子となったヒュームドシリカ(1次粒子径が20nm、2次粒子径が200nm)を含み、pH調節剤としてリンゴ酸、酸化剤として過マンガン酸カリウムを含み、pHおよび酸化還元電位(ORP)を表に示す値に調製したスラリーを用いて、接触係数Cを表2に示す値になるように調整して行ったこと以外は、実施例Iと同様にして、GaN結晶基板(III族窒化物結晶基板)を表面加工して、半導体デバイス用GaN結晶基板を得た。こうして得られた半導体デバイス用GaN結晶基板(表面加工されたGaN結晶基板)の表面層の均一歪み、不均一歪みおよび結晶格子面の面方位ずれを、実施例Iと同様にして、評価した。

【0119】

3. 半導体デバイスの製造

30

上記で得られた半導体デバイス用のGaN結晶基板を用いて、実施例Iと同様にして半導体デバイスを製造して、半導体デバイスのLEDモード光の発光スペクトルの波長500nm~550nmの範囲における発光ピークの積分強度および半値幅を測定した。結果を表5にまとめた。

【0120】

【表 5】

例		V-1	V-2	V-3	V-4	V-5	V-6
結晶基板	主表面の面方位	(20-2 1)	(20-2 1)	(20-2 1)	(20-2 1)	(20-2 1)	(20-2 1)
	傾斜角 α ($^{\circ}$)	75	75	75	75	75	75
CMP 条件	スラリー pH	3	3	3	3	3	3
	スラリー ORP (mV)	1300	1300	1300	1300	1300	1300
	接触係数 C ($\times 10^{-6}$ m)	1.4	1.4	1.4	1.5	1.5	1.5
結晶基板	均一歪み ($\times 10^{-3}$)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	不均一歪み (arcsec)	100	100	100	100	100	100
	面方位ずれ (arcsec)	200	200	200	200	200	200
	転位密度 (cm^{-2})	1×10^2	1×10^3	1×10^4	1×10^5	1×10^6	1×10^7
デバイス	LED ピークの積分強度 (a.u.)	33	33	31	30	28	21
	LED ピークの半値幅 (nm)	30	31	30	31	31	32

【0121】

表 5 から明らかなように、III 族窒化物結晶基板について、表面層の均一歪みが 1.9×10^{-3} 以下、表面層の不均一歪みが 130 arcsec 以下、または表面層の特定結晶格子面の面方位ずれが 350 arcsec 以下であって、かつ、主表面の面方位が (0001) 面または (000-1) 面から $<10-10>$ 方向に 10° 以上 80° 以下で傾斜している場合において、III 族窒化物結晶基板の主表面の転位密度が小さくなるほど、たとえば、転位密度が $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以下、 $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 以下、さらに $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 以下と小さくなるにしたがって、かかる結晶基板を用いた半導体デバイスの LED モード光の発光スペクトルの波長 500 nm ~ 550 nm の範囲における発光ピークの積分強度が大きくなった。なお、下地基板に複数の GaN 結晶基板を用い、フラックス法、HVPE 法での成長で下地基板から接合した単一の GaN 結晶体を成長させた場合においても、上記と同等の結果が得られた。

【0122】

(実施例 V I)

CMP を、砥粒として粒子が集合していない球状のコロイダルシリカ (砥粒径が 20 nm) を含み、pH 調節剤として塩酸、酸化剤として過酸化水素水およびトリクロロイソシアヌル酸を含み、pH、酸化還元電位 (ORP) および粘度を表 6 に示す値に調製したスラリーを用いて、CMP 周速度、CMP 圧力および接触係数 C を表 6 に示す値になるように調整して行ったこと以外は、実施例 I と同様にして、GaN 結晶基板 (III 族窒化物結晶基板) を表面加工した。こうして表面加工された GaN 結晶基板の表面層の均一歪み、不均一歪みおよび結晶格子面の面方位ずれを、実施例 I と同様にして、評価した。結果を表 6 にまとめた。

【0123】

【表 6】

結晶基板	例	VI-1	VI-2	VI-3	VI-4	VI-5	VI-6	VI-7	VI-8	VI-9	VI-10	VI-11	VI-12	VI-13
		(10-1 1)	(10-1 1)	(10-1 1)	(10-1 1)	(10-1 1)	(10-1 1)	(10-1 1)	(10-1 1)	(10-1 1)	(10-1 1)	(10-1 6)	(20-2 1)	(30-3 1)
C M P 条 件	主表面の面方位	62	62	62	62	62	62	62	62	62	10	17	75	80
	傾斜角 α (°)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	スラリー-pH	1000	1200	1200	1500	1800	1800	1900	1800	1200	1500	1500	1500	1500
	スラリー-ORP (mV)	1.0	0.3	1.0	1.5	2.0	4.0	2.0	1.0	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5
	接触係数C ($\times 10^{-6}$ m)	10	10	10	10	10	16	16	10	16	10	10	10	10
	スラリー-粘度 η (mPa·s)	1.0	0.9	1.0	1.5	2.0	2.5	1.5	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	CMP 周速度V (m/s)	10	30	10	10	10	10	12	10	12	10	10	10	10
	CMP 圧力P(kPa)	0.9	2.4	2.1	2.1	1.9	0.2	2.2	2.4	1.5	1.8	2.0	2.2	2.2
	CMP 速度(μ m/hr)	2.3	2.3	1.9	1.2	0.5	2.2	2.3	0.8	1.5	1.4	1.2	1.0	1.1
	均一歪み ($\times 10^{-3}$)	160	160	130	70	0	150	160	30	110	90	80	55	60
	不均一歪み (arcsec)	410	410	350	110	0	420	410	50	200	190	150	80	100
面方位ずれ (arcsec)														
結晶基板														

【0124】

表 6 から明らかなように、pH の値 X と酸化還元電位の値 Y (mV) とが、

$$-50X + 1300 \leq Y \leq -50X + 1900$$

の関係を有するスラリーを用いて、接触係数 C が 1.0×10^{-6} m 以上 2.0×10^{-6} m 50

以下となるようにCMPを行うことにより、主表面の面方位が(0001)面または(000-1)面から<10-10>方向に10°以上80°以下で傾斜しているIII族窒化物結晶基板においても、その表面層の均一歪みを 1.9×10^{-3} 以下、その表面層の不均一歪みを130 arc sec以下、および/またはその表面層の特定結晶格子面((10-13)面)の面方位ずれを350 arc sec以下とすることができた。

【0125】

(実施例VII)

例II-3で作製した主表面の面方位が(20-21)のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板)を切断し、5mm×20mm~5mm×45mmのサイズの複数の小片基板を得た。かかる複数の小片基板を、それらの主表面(かかる主表面は、いずれも、面方位が(20-21)であり、(0001)面に対して75°の傾斜角を有する)が互いに平行になるように、かつ、それらの[0001]方向が同一になるように、かつ、それらの側面が互いに隣接するように並べて所望のサイズの下地基板とし、それらの小片基板の主表面のそれぞれにHVPE法でGaN結晶(III族窒化物結晶)を成長させて、それらのIII族窒化物結晶を互いに接合し、外周部を加工することにより、所望のサイズのGaN結晶(III族窒化物結晶)を得た。

【0126】

得られたGaN結晶を下地基板の主表面に平行に切り出し、例II-3と同様にして、主表面の大きさがそれぞれ20mm×20mm、30mm×50mm、直径40mm、直径100mmおよび直径150mmのGaN結晶基板ならびに半導体デバイスを製造した。かかるGaN結晶基板および半導体デバイスは、いずれも例II-3の場合と同等の基板特性およびデバイス特性が得られた。

【0127】

さらに、これらのGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板)を下地基板とし、HVPE法により繰り返し結晶成長して、主表面がそれぞれ20mm×20mm、30mm×50mm、直径40mm、直径100mmおよび直径150mmのGaN結晶(III族窒化物結晶)を得た。かかるGaN結晶を上記と同様に加工することにより、例II-3と同等の特性を有するGaN結晶基板および半導体デバイスが得られた。

【0128】

(実施例VIII)

下地基板として直径150mmのGaAs結晶基板を用いて、HVPE法により、厚さ120mmのGaN結晶(III族窒化物結晶)を成長させた。ここで、HVPE法によるGaN結晶の成長は実施例1と同様にして行ない、かかる結晶成長を繰り返すことにより、厚さ120mmのGaN結晶を得た。こうして得られたGaN結晶を、(0001)面に対して[10-10]方向に75°の傾斜角を有する面でスライスし、外周部を加工することにより、主表面の面方位が(20-21)であり、直径が100mmのGaN結晶を得た。かかるGaN結晶に例II-3と同様の加工を施すことにより、GaN結晶基板(III族窒化物結晶基板)を得た。かかるGaN結晶基板を用いて例II-3と同様にして半導体デバイスを製造した。かかるGaN結晶基板および半導体デバイスは、いずれも例II-3の場合と同等の基板特性およびデバイス特性が得られた。

【0129】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した説明でなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内のすべての変更が含まれることが意図される。

【符号の説明】

【0130】

1 III族窒化物結晶基板、1c (0001)面または(000-1)面、1d, 51d, 52d, 53d 特定結晶格子面、1p 表面層、1q 表面隣接層、1r 内層、1s, 2s 主表面、2 半導体層、3 エピ層付III族窒化物結晶基板、4 半

10

20

30

40

50

導体デバイス、11 入射X線、12 出射X線、21 軸、22 軸(2軸)、
23 軸、30 引張応力、202 n型GaN層、204 n型 $\text{In}_{x1}\text{Al}_{y1}\text{Ga}_{1-x1-y1}\text{N}$ クラッド層、206 n型GaNガイド層、208 $\text{In}_{x2}\text{Ga}_{1-x2}\text{N}$ ガイド層、
210 発光層、222 $\text{In}_{x4}\text{Ga}_{1-x4}\text{N}$ ガイド層、224 p型 $\text{Al}_{x5}\text{Ga}_{1-x5}\text{N}$
ブロック層、226 p型GaN層、228 p型 $\text{In}_{x6}\text{Al}_{y6}\text{Ga}_{1-x6-y6}\text{N}$ クラッド
層、230 p型GaNコンタクト層、300 SiO_2 絶縁層、400 p側電極、5
00 n側電極。

【要約】 (修正有)

【課題】発光のブルーシフトが抑制された発光デバイスの製造に好適なⅢⅢⅢ族窒化物結晶基板、エピ層付ⅢⅢⅢ族窒化物結晶基板、ならびに半導体デバイスおよびその製造方法を提供する。

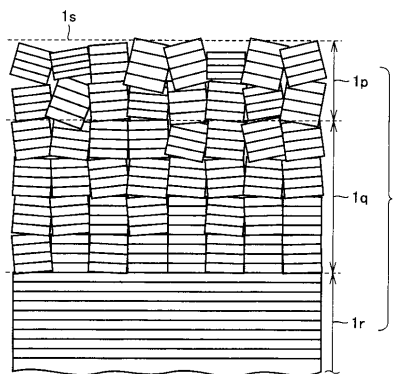
【解決手段】ⅠⅠⅠ族窒化物結晶基板 1 の任意の特定結晶格子面の X 線回折条件を満たしながら結晶基板の主表面 1 s からの X 線侵入深さを変化させる X 線回折測定から得られる特定結晶格子面の面間隔において、 $0.3 \mu\text{m}$ の X 線侵入深さにおける面間隔 d_1 と $5 \mu\text{m}$ の X 線侵入深さにおける面間隔 d_2 とから得られる $|d_1 - d_2| / d_2$ の値で表される結晶基板の表面層の均一歪みが 1.9×10^{-3} 以下であり、主表面の面方位が、結晶基板の (0001) 面または $(000-1)$ 面 1 c から $\langle 10-10 \rangle$ 方向に 10° 以上 80° 以下で傾斜したⅠⅠⅠ族窒化物結晶基板 1。

【選択図】図 6

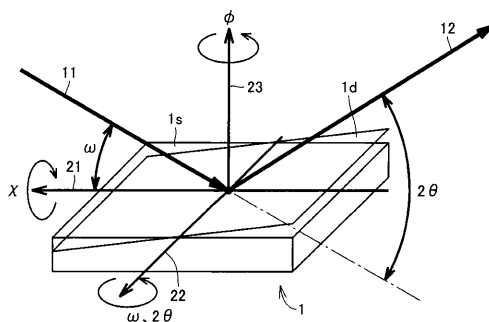
10

20

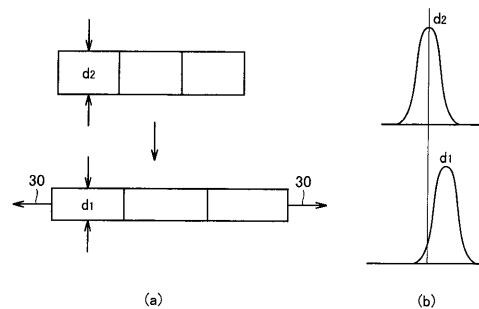
【圖 1】



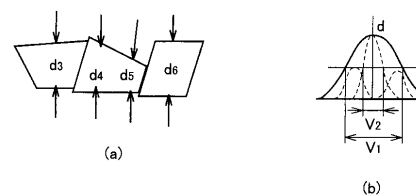
【 図 2 】



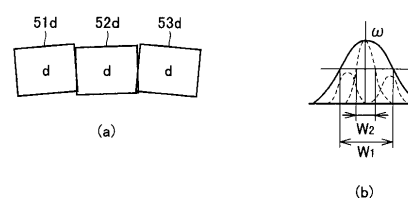
【圖 3】



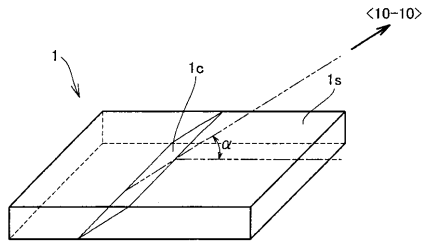
【 図 4 】



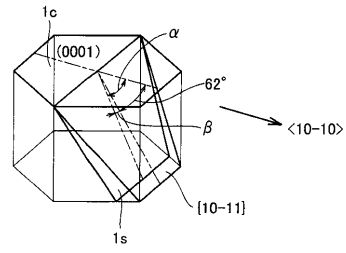
【圖 5】



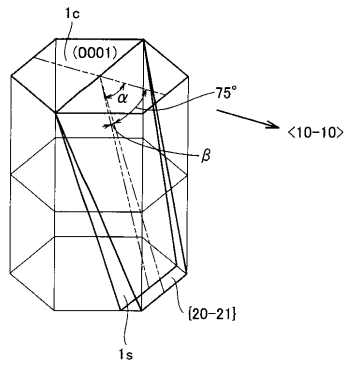
【図 6】



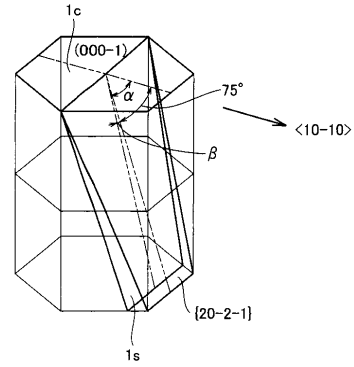
【図 8】



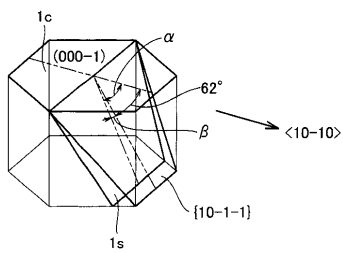
【図 7】



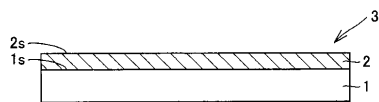
【図 9】



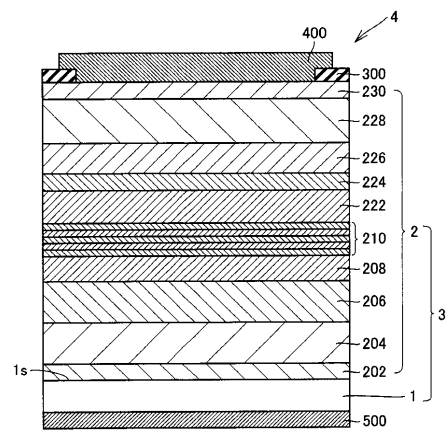
【図 10】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

特許法第30条第1項適用 平成21年 8月21日 社団法人応用物理学会 「Applied Physics Express」
apexp.jp/journal/APEX-2-9.htmlを通じて発表

特許法第30条第1項適用 2009年 8月24日 日経BP社発行 「日経エレクトロニクス 8月24日号」に発表

早期審查對象出願

(74)代理人 100124523

弁理士 佐々木 眞人

(72)発明者 石橋 恵二

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内

(72)発明者 善積 祐介

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内

審査官 高 椋 健司

(56)参考文献 特開2008-235802(JP,A)

特開 2007-005526 (JP, A)

特許第4305574(JP, B2)

特開 2004-193371 (JP, A)

特開 2006-071354 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 3 3 / 0 0 - 3 3 / 6 4

H 0 1 S 5 / 0 0 - 5 / 5 0

C 3 0 B 1 / 0 0 - 3 5 / 0 0