

(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
2011年8月4日(04.08.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/093481 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)
C23C 16/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/051855
- (22) 国際出願日: 2011年1月31日(31.01.2011)
- (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 2010-019900 2010年2月1日(01.02.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J X 日鉱日石金属株式会社 (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森岡 理 (MORIOKA, Satoru) [JP/JP]; 〒3358502 埼玉県戸田市新曾南3丁目17番35号 J X 日鉱日石金属株式会社 戸田工場内 Saitama (JP). ▲高▼ 草木 操 (TAKAKUSAKI, Misao) [JP/JP]; 〒3358502 埼玉県戸田市新曾南3丁目17番35号 J X 日鉱日石金属株式会社 戸田工場内 Saitama (JP). 三上 充 (MIKAMI, Makoto) [JP/JP];

〒3358502 埼玉県戸田市新曾南3丁目17番35号 J X 日鉱日石金属株式会社 戸田工場内 Saitama (JP). 清水 孝幸 (SHIMIZU, Takayuki) [JP/JP]; 〒3358502 埼玉県戸田市新曾南3丁目17番35号 J X 日鉱日石金属株式会社 戸田工場内 Saitama (JP).

- (74) 代理人: 荒船 博司 (ARAFUNE, Hiroshi); 〒1620832 東京都新宿区岩戸町18番地 日交神楽坂ビル5階 光陽国際特許法律事務所内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

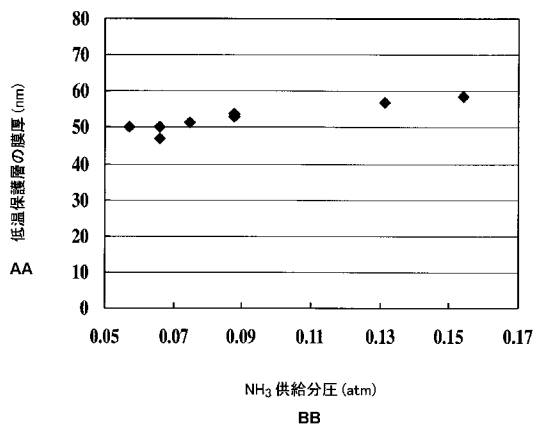
[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR SUBSTRATE, AND NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR FREE-STANDING SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 窒化物系化合物半導体基板の製造方法及び窒化物系化合物半導体自立基板

[図1]

FIG.1



AA FILM THICKNESS OF LOW-TEMPERATURE PROTECTIVE LAYER (nm)
BB NH₃ SUPPLY PARTIAL PRESSURE (atm)

(57) Abstract: Disclosed is a technique which is capable of preventing occurrence of warping in a nitride compound semiconductor layer, and by which a nitride compound semiconductor layer having small variations in the in-plane off angle can be grown with good reproducibility. Specifically disclosed is a method for producing a nitride compound semiconductor substrate using an HVPE process, wherein a low-temperature protective layer is formed on a rare earth perovskite substrate at a first growth temperature (a first step), and a thick layer composed of a nitride compound semiconductor is formed on the low-temperature protective layer at a second growth temperature that is higher than the first growth temperature (a second step). In the first step, the supply amounts of HCl and NH₃ are controlled so that the supply ratio of HCl to NH₃, namely the supply ratio III/V is 0.016-0.13, and the low-temperature protective layer is formed to have a film thickness of 50-90 nm.

(57) 要約: 窒化物系化合物半導体層に反りが生じるのを防止でき、面内のオフ角のばらつきが小さな窒化物系化合物半導体層を再現性よく成長させることができる技術を提供する。HVPE法を利用した窒化物系化合物半導体基板の製造方法において、希土類ペロブスカイト基板上に第1成長温度で低温保護層を形成し(第1工程)、この低温保護層上に第1成長温度より高い第2成長温度で窒化物系化合物半導体からなる厚膜層を形成する(第2工程)。第1工程では、HClとNH₃の供給比III/Vが0.016~0.13となるようにHCl及びNH₃の供給量を調整し、50~90nmの膜厚で低温保護層を形成する。

WO 2011/093481 A1

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ 添付公開書類:

(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

窒化物系化合物半導体基板の製造方法及び窒化物系化合物半導体自立基板

技術分野

[0001] 本発明は、HVPE法を利用した窒化物系化合物半導体基板の製造方法及び窒化物系化合物半導体自立基板に関し、特に、低温保護層を成長させるときの成長条件に関する。

背景技術

[0002] 従来、基板上にGaN等の窒化物系化合物半導体（以下、GaN系半導体）をエピタキシャル成長させてなる半導体デバイス（例えば、電子デバイスや光デバイス）が知られている。この半導体デバイスには、主にサファイアやSiCなどからなる基板が用いられるが、これらの基板材料はGaN系半導体との格子不整合が大きいため、この上にGaN系半導体をエピタキシャル成長させると、歪みによる結晶欠陥が発生してしまう。そして、エピタキシャル層に生じた結晶欠陥は、半導体デバイスの特性を低下させる要因となる。そこで、このような格子不整合に起因する問題を解決するために様々な成長方法が試みられている。

[0003] 例えば特許文献1では、擬似的な格子定数がGaN系半導体に近いNdGaO₃基板（以下、NGO基板）を用いることが提案されている。具体的には、ハイドライド気相成長法（HVPE：Hydride Vapor Phase Epitaxy）によりNGO基板上にGaN厚膜を成長させ、GaN自立基板（GaNのみで構成された基板）を作製する技術が開示されている。NGO基板の（011）面では、NGOのa軸の長さとはGaNの[11-20]方向の格子定数がほぼ一致するので、上述した格子不整合に起因する問題を解決できる。そして、GaN自立基板を半導体デバイス用基板とすることで、デバイス特性の向上を図ることができる。

[0004] また、GaN厚膜層の成長は一般的には1000℃付近の成長温度で行わ

れるが、NGO基板が1000℃付近の高温下で原料ガスに曝されると変質してしまい、GaN厚膜層の結晶品質が低下してしまう。そのため、GaN厚膜層を成長させる前に600℃付近でNGO基板上に低温保護層と呼ばれるGaN薄膜層を成長させ、NGO基板を保護する技術が提案されている（例えば特許文献1，2）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-257854号公報

特許文献2：特開2000-4045号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、1000℃でGaN厚膜層を成長させた後、室温まで温度を下げていくと、GaNとNGOの熱膨張係数の差によってGaN厚膜層に応力が加わり、GaN厚膜層が反った状態となり、面内のオフ角のばらつきが大きくなる。また、反った状態のGaN厚膜層をNGO基板と分離して、このGaN厚膜結晶から切り出したGaN自立基板においても、面内のオフ角のばらつきが大きくなってしまふ。そして、GaN自立基板の面内のオフ角のばらつきが大きくなると、その基板を用いた半導体デバイスにおいて、所望の特性（例えば、発光素子の発光波長）が得られなくなる虞がある。

[0007] 本発明は、窒化物系化合物半導体層に反りが生じるのを防止でき、面内のオフ角のばらつきが小さな窒化物系化合物半導体層を再現性よく成長させることができる窒化物系化合物半導体基板の製造方法、及び半導体デバイスの作製に好適な窒化物系化合物半導体基板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

[0008] 請求項1に記載の発明は、上記目的を達成するためになされたもので、
 ハイドライド気相成長法（HVPE：Hydride Vapor Phase Epitaxy）を利用して、III族金属とHClから生成された塩化物ガスとNH₃を反応させて

基板上に窒化物系化合物半導体をエピタキシャル成長させる窒化物系化合物半導体基板の製造方法であって、

希土類ペロブスカイト基板上に第1成長温度で低温保護層を形成する第1工程と、

前記低温保護層上に前記第1成長温度より高い第2成長温度で窒化物系化合物半導体からなる厚膜層を形成する第2工程と、を有し、

前記第1工程では、 HCl と NH_3 の供給比 III/V が $0.016 \sim 0.13$ となるように HCl 及び NH_3 の供給量を調整し、 $50 \sim 90 \text{ nm}$ の膜厚で前記低温保護層を形成することを特徴とする窒化物系化合物半導体基板の製造方法。

[0009] 請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の窒化物系化合物半導体基板の製造方法において、前記第1工程では、 HCl の供給分圧を $3.07 \times 10^{-3} \sim 8.71 \times 10^{-3} \text{ atm}$ とし、 NH_3 の供給分圧を $6.58 \times 10^{-2} \text{ atm}$ とすることを特徴とする。

[0010] 請求項3に記載の発明は、請求項2に記載の窒化物系化合物半導体基板の製造方法において、前記第1工程では、 HCl の供給分圧を $4.37 \times 10^{-3} \sim 6.55 \times 10^{-3} \text{ atm}$ とすることを特徴とする。

[0011] 請求項4に記載の発明は、請求項1に記載の窒化物系化合物半導体基板の製造方法において、前記第1工程では、 HCl の供給分圧を $2.19 \times 10^{-3} \text{ atm}$ とし、 NH_3 の供給分圧を $7.39 \times 10^{-2} \sim 1.54 \times 10^{-1} \text{ atm}$ とすることを特徴とする。

[0012] 請求項5に記載の発明は、請求項4に記載の窒化物系化合物半導体基板の製造方法において、前記第1工程では、 NH_3 の供給分圧を $8.76 \times 10^{-2} \sim 1.23 \times 10^{-1} \text{ atm}$ とすることを特徴とする。

[0013] 請求項6に記載の発明は、請求項1から5のいずれか一項に記載の製造方法によって製造された窒化物系化合物半導体基板から前記厚膜層を分離して得られる窒化物系化合物半導体自立基板であって、

面内における $[11-20]$ 方向及び $[1-100]$ 方向に対するオフ角

のばらつきが、それぞれ 1° 以下であることを特徴とする。

[0014] 以下に、本発明を完成するに至った経緯について説明する。

上述したように、HVPE法を利用してGaN自立基板を製造する場合、GaN厚膜層を成長させる前にGaNからなる低温保護層を成長させるようにしている。この低温保護層は、GaN厚膜層の成長温度（ $800\sim 1200^\circ\text{C}$ ）でNGO基板が NH_3 等と反応して変質するのを防止するために設けられるが、成長条件については別段検討されていない。そこで本発明者等は、低温保護層の成長条件によって、GaN厚膜層の反り返りや面内における特定方向に対するオフ角のばらつきがどのように変化するかを調査した。

[0015] まず、従来の成長条件を基準にして、III族原料ガスであるHCl又はV族原料ガスである NH_3 のいずれか一方の供給量を変化させて成長させたときの、低温保護層の性状を調べた。なお、基板にはNGO基板を用い、成長温度は 600°C 、成長時間は7.5minとした。具体的には、HClの供給量を供給分圧： $2.19 \times 10^{-3} \text{ atm}$ で一定とし、 NH_3 の供給量を供給分圧： $5.70 \times 10^{-2} \sim 1.54 \times 10^{-1} \text{ atm}$ で変化させて低温保護層を成長させた。また、 NH_3 の供給量を供給分圧： $6.58 \times 10^{-2} \text{ atm}$ で一定とし、HClの供給量を供給分圧： $3.07 \times 10^{-3} \sim 8.71 \times 10^{-3} \text{ atm}$ で変化させて低温保護層を成長させた。

その結果、原料ガスの供給量を変化させると、低温保護層のX線回折による半値幅、膜厚、表面形態が変化し、このうち低温保護層の膜厚と原料ガスの供給量に相関が見られた（図1，2参照）。

[0016] さらに、このようにして成長させた低温保護層の上にGaN厚膜層を成長させ、GaN厚膜層における $[1-100]$ 方向及び $[11-20]$ 方向に対するオフ角を測定した。ここで、GaN厚膜層の面内の中心1点及び中心点を通る直交軸上の周縁部に位置する4点の計5点を測定点とした。そして、5箇所の測定点におけるオフ角について、（最大値－最小値） $\div 2$ によりオフ角のばらつきを算出した。

その結果、 NH_3 の供給量を変化させて低温保護層を成長させた場合には、

低温保護層の膜厚が55 nmまでは膜厚が厚くなるに伴いオフ角のばらつきが小さくなり、膜厚が55 nmを超えると膜厚が厚くなるに伴いオフ角のばらつきが大きくなる傾向が見られた（図3，4参照）。また、低温保護層の膜厚が50～58 nmのときには、オフ角のばらつきが1.0°以下であり、従来の成長条件で低温保護層を成長させた場合（低温保護層の膜厚が50 nm弱の場合）よりも明らかに良好であった。

一方、HClの供給量を変化させて低温保護層を成長させた場合には、低温保護層の膜厚が90 nmまでは膜厚が厚くなるに伴いオフ角のばらつきが小さくなり、膜厚が90 nmを超えると膜厚が厚くなるに伴いオフ角のばらつきが大きくなる傾向が見られた（図5，6参照）。また、低温保護層の膜厚が50～95 nmのときには、オフ角のばらつきが1.0°以下であり、従来の成長条件で低温保護層を成長させた場合よりも明らかに良好であった。

[0017] これより、低温保護層を所定範囲の膜厚で成長させることで、その上に成長させるGaN厚膜層のオフ角のばらつきを改善できるとの知見を得た。また、NH₃の供給量を増加させて低温保護層の膜厚を厚くした場合と、HClの供給量を増加させて低温保護層の膜厚を厚くした場合とで、GaN厚膜層のオフ角のばらつきが小さくなる範囲が異なることから、NH₃の供給量を増加しすぎると、低温保護層の成長時にNGO基板がNH₃から悪影響を受け、低温保護層の性状、ひいてはGaN厚膜層におけるオフ角のばらつきに影響するのではないかと考えた。

そして、GaN厚膜層におけるオフ角のばらつきを低減できる低温保護層の膜厚の範囲及び原料ガスの供給量（NH₃の供給量とHClの供給量の比）を規定する本発明を完成した。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、反りが少なく、面内のオフ角のばらつきが小さな窒化物系化合物半導体の厚膜層を再現性よく成長させることができ、半導体デバイスの作製に好適な窒化物系化合物半導体自立基板を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]低温保護層成長時の NH_3 供給量と低温保護層の膜厚の関係について示す図である。
- [図2]低温保護層成長時の HCl 供給量と低温保護層の膜厚の関係について示す図である。
- [図3] NH_3 供給量を変化させたときの低温保護層の膜厚と GaN 厚膜層の[1-100]方向に対するオフ角のばらつきの関係について示す図である。
- [図4] NH_3 供給量を変化させたときの低温保護層の膜厚と GaN 厚膜層の[11-20]方向に対するオフ角のばらつきの関係について示す図である。
- [図5] HCl 供給量を変化させたときの低温保護層の膜厚と GaN 厚膜層の[1-100]方向に対するオフ角のばらつきの関係について示す図である。
- [図6] HCl 供給量を変化させたときの低温保護層の膜厚と GaN 厚膜層の[11-20]方向に対するオフ角のばらつきの関係について示す図である。

発明を実施するための形態

- [0020] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

本実施形態では、希土類ペロブスカイトからなる NGO 基板の上に、 GaN 系半導体である GaN をエピタキシャル成長させ、 GaN 基板を製造する方法について説明する。 HVPE 法では、III族金属である Ga と HCl から生成された塩化物ガス(GaCl)と NH_3 を反応させて、基板の上に GaN 層をエピタキシャル成長させる。

- [0021] まず、 NGO 基板を HVPE 装置内に配置し、基板温度が第1成長温度(400~800°C)となるまで昇温する。そして、 Ga メタルと HCl から生成されたIII族原料となる GaCl と、V族原料となる NH_3 を、 NGO 基板の上に供給し、 GaN からなる低温保護層を40~100nmの膜厚で形成する。

このとき、 NH_3 により NGO 基板が変質しないように、 HCl と NH_3 の供給比III/Vが0.016~0.13となるように原料ガスの供給量を調整する。また、 NH_3 の供給量は供給分圧が $1.23 \times 10^{-1} \text{atm}$ 以下となる

ようにするのが望ましい。

[0022] 次に、基板温度が第2成長温度（950～1050℃）となるまで昇温する。そして、低温保護層上に原料ガスを供給し、GaN厚膜層を形成する。このGaN厚膜層の成長条件（成長温度、成長時間、原料ガスの供給量）は特に制限されず、例えば一般的なGaNの成長条件を適用できる。

[0023] 以上のようにして、NGO基板上に低温保護層及びGaN厚膜層が形成されたGaN基板が得られる。GaN基板におけるGaN厚膜層は、反り返りがなく、面内の[1-100]方向及び[11-20]方向に対するオフ角のばらつきが1°以下となる。また、室温まで冷却した後、適当な方法によりNGO基板を除去し、研磨加工して得られたGaN自立基板においても、面内の[1-100]方向及び[11-20]方向に対するオフ角のばらつきが1°以下となる。したがって、このGaN自立基板を半導体デバイス製造用の基板として用いることで、所望の特性を有する半導体デバイスを実現できる。

[0024] [実施例1]

実施例1では、NH₃の供給分圧が 6.58×10^{-2} atm、HClの供給分圧が $3.07 \times 10^{-3} \sim 8.71 \times 10^{-3}$ atmとなるように、すなわちHClとNH₃の供給比III/Vが0.046～0.13となるように原料ガスを供給し、GaNからなる低温保護層を成長させた。このとき、成長温度は600℃とし、成長時間は7.5minで一定とした。形成された低温保護層の膜厚は、HCl供給量（供給分圧）の増加に伴い厚くなり、50～90nmであった。

この低温保護層の上に、HClの供給分圧が 1.06×10^{-2} atm、NH₃の供給分圧が 5.00×10^{-2} atmとなるように原料ガスを供給し、2500μmのGaN厚膜層を形成した。このとき、成長温度は1000℃とし、成長時間は8時間とした。

[0025] 得られたGaN厚膜層について、目視により反り返りを観察したところ、後述の比較例の場合よりも明らかに反り返りが小さかった。

また、GaN厚膜層において、面内の5点で $[1-100]$ 方向及び $[11-20]$ 方向に対するオフ角を測定したところ、いずれの場合もオフ角のばらつきは 1° 以下であり、良好であった。特に、HClの供給分圧を $4.37 \times 10^{-3} \sim 6.55 \times 10^{-3} \text{ atm}$ とした場合には、低温保護層の膜厚が $60 \sim 90 \text{ nm}$ となり、GaN厚膜層の面内のオフ角のばらつきは 0.3° 以下となった。

また、GaN基板から適当な方法によりNGO基板を除去してGaN厚膜層を分離し、このGaN厚膜結晶を研磨加工して作製したGaN自立基板においても、 $[1-100]$ 方向及び $[11-20]$ 方向に対するオフ角のばらつきは 0.3° 以下であった。

[0026] [実施例2]

実施例2では、HClの供給分圧が $2.19 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 、 NH_3 の供給分圧が $7.39 \times 10^{-2} \sim 1.23 \times 10^{-1} \text{ atm}$ となるように、すなわちHClと NH_3 の供給比III/Vが $0.017 \sim 0.029$ となるように原料ガスを供給し、GaNからなる低温保護層を成長させた。このとき、成長温度は 600°C とし、成長時間は 7.5 min で一定とした。形成された低温保護層の膜厚は、 NH_3 供給量（供給分圧）の増加に伴い厚くなり、 $50 \sim 58 \text{ nm}$ であった。この低温保護層の上に、実施例1と同様にしてGaN厚膜層を成長させた。

[0027] 得られたGaN厚膜層について、目視により反り返りを観察したところ、後述の比較例の場合よりも明らかに反り返りが小さかった。

また、GaN厚膜層において、面内の5点で $[1-100]$ 方向及び $[11-20]$ 方向に対するオフ角を測定したところ、いずれの場合もオフ角のばらつきは 1° 以下であり、良好であった。特に、 NH_3 の供給分圧を $8.58 \times 10^{-2} \sim 1.05 \times 10^{-1} \text{ atm}$ とした場合には、低温保護層の膜厚が $52 \sim 53 \text{ nm}$ となり、GaN厚膜層の面内のオフ角のばらつきは 0.3° 以下となった。

また、GaN基板から適当な方法によりNGO基板を除去してGaN厚膜

層を分離し、このGaN厚膜結晶を研磨加工して作製したGaN自立基板においても、 $[1-100]$ 方向及び $[11-20]$ 方向に対するオフ角のばらつきは 0.3° 以下であった。

[0028] [比較例1]

比較例1では、HClの供給分圧が 2.19×10^{-3} atm、NH₃の供給分圧が 6.58×10^{-2} atmとなるように、すなわちHClとNH₃の供給比III/Vが0.033となるように原料ガスを供給し、GaNからなる低温保護層を成長させた。このとき、成長温度は 600°C とし、成長時間は7.5 minとした。形成された低温保護層の膜厚は47 nmであった。この低温保護層の上に、実施例1, 2と同様にしてGaN厚膜層を成長させた。

[0029] 得られたGaN厚膜層について、目視により反り返りを観察したところ、明らかな反り返りが確認された。

また、GaN厚膜層において、面内の5点で $[1-100]$ 方向及び $[11-20]$ 方向に対するオフ角を測定したところ、 $[1-100]$ 方向に対するオフ角のばらつきは 1.32° で、 $[11-20]$ 方向に対するオフ角のばらつきは 1.58° であった。

また、GaN基板から適当な方法によりNGO基板を除去してGaN厚膜層を分離し、このGaN厚膜結晶を研磨加工して作製したGaN自立基板においても、 $[1-100]$ 方向及び $[11-20]$ 方向に対するオフ角のばらつきは 1° より大きかった。

[0030] [比較例2]

比較例2では、HClの供給分圧が 2.19×10^{-3} atm、NH₃の供給分圧が 1.54×10^{-1} atmとなるように、すなわちHClとNH₃の供給比III/Vが0.014となるように原料ガスを供給し、GaNからなる低温保護層を成長させた。このとき、成長温度は 600°C とし、成長時間は7.5 minとした。形成された低温保護層の膜厚は58.7 nmであった。この低温保護層の上に、実施例1, 2と同様にしてGaN厚膜層を成長させた。

[0031] 得られたGaN厚膜層について、目視により反り返りを観察したところ、明らかな反り返りが確認された。

また、GaN厚膜層において、面内の5点で $[1-100]$ 方向及び $[11-20]$ 方向に対するオフ角を測定したところ、 $[1-100]$ 方向に対するオフ角のばらつきは 1.18° で、 $[11-20]$ 方向に対するオフ角のばらつきは 1.31° であった。

また、GaN基板から適当な方法によりNGO基板を除去してGaN厚膜層を分離し、このGaN厚膜結晶を研磨加工して作製したGaN自立基板においても、 $[1-100]$ 方向及び $[11-20]$ 方向に対するオフ角のばらつきは 1° より大きかった。

[0032] 上述したように、本実施形態によれば、低温保護層の成長条件の一つである原料ガスの供給量を変え、低温保護層の性状（膜厚）を変化させることで、反りが少なく、面内のオフ角のばらつきが小さな窒化物系化合物半導体の厚膜層を再現性よく成長させることができる。

また、実施形態で得られたGaN基板からGaN厚膜層を分離し、研磨加工してGaN自立基板を作製することで、半導体デバイスの作製に好適なGaN自立基板を得ることができる。

[0033] 以上、本発明者によってなされた発明を実施形態に基づいて具体的に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で変更可能である。

上記実施形態ではGaN自立基板の製造について説明したが、HVPE法を利用して基板上に窒化物系化合物半導体層を成長させ、窒化物系化合物半導体基板を製造する場合にも本発明を適用することができる。ここで、窒化物系化合物半導体とは、 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ ($0 \leq x+y \leq 1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) で表される化合物半導体であり、例えば、GaN、InGaN、AlGaN、InGaAlN等がある。

[0034] 今回開示された実施の形態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はなくて請求

の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

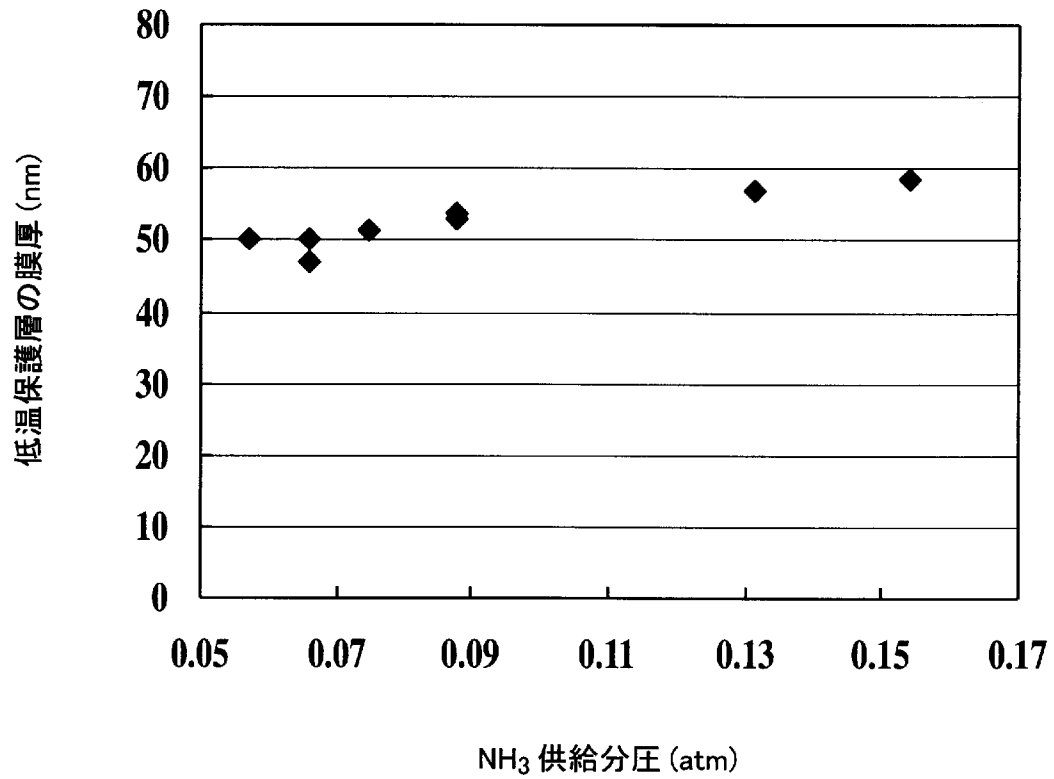
請求の範囲

- [請求項1] ハイドライド気相成長法（HVPE：Hydride Vapor Phase Epitaxy）を利用して、III族金属とHClから生成された塩化物ガスとNH₃を反応させて基板上に窒化物系化合物半導体をエピタキシャル成長させる窒化物系化合物半導体基板の製造方法であって、
- 希土類ペロブスカイト基板上に第1成長温度で低温保護層を形成する第1工程と、
- 前記低温保護層上に前記第1成長温度より高い第2成長温度で窒化物系化合物半導体からなる厚膜層を形成する第2工程と、を有し、
- 前記第1工程では、HClとNH₃の供給比III/Vが0.016～0.13となるようにHCl及びNH₃の供給量を調整し、50～90nmの膜厚で前記低温保護層を形成することを特徴とする窒化物系化合物半導体基板の製造方法。
- [請求項2] 前記第1工程では、HClの供給分圧を $3.07 \times 10^{-3} \sim 8.71 \times 10^{-3} \text{ atm}$ とし、NH₃の供給分圧を $6.58 \times 10^{-2} \text{ atm}$ とすることを特徴とする請求項1に記載の窒化物系化合物半導体基板の製造方法。
- [請求項3] 前記第1工程では、HClの供給分圧を $4.37 \times 10^{-3} \sim 6.55 \times 10^{-3} \text{ atm}$ とすることを特徴とする請求項2に記載の窒化物系化合物半導体基板の製造方法。
- [請求項4] 前記第1工程では、HClの供給分圧を $2.19 \times 10^{-3} \text{ atm}$ とし、NH₃の供給分圧を $7.39 \times 10^{-2} \sim 1.23 \times 10^{-1} \text{ atm}$ とすることを特徴とする請求項1に記載の窒化物系化合物半導体基板の製造方法。
- [請求項5] 前記第1工程では、NH₃の供給分圧を $8.76 \times 10^{-2} \sim 1.23 \times 10^{-1} \text{ atm}$ とすることを特徴とする請求項4に記載の窒化物系化合物半導体基板の製造方法。
- [請求項6] 請求項1から5のいずれか一項に記載の製造方法によって製造され

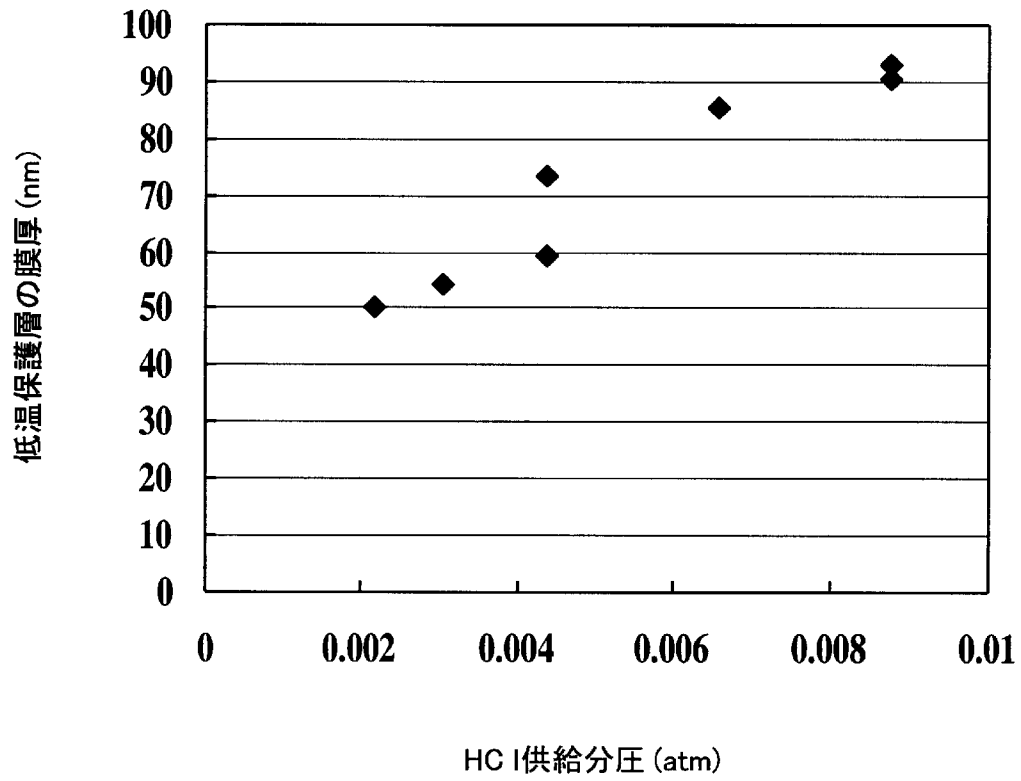
た窒化物系化合物半導体基板から前記厚膜層を分離して得られる窒化物系化合物半導体自立基板であって、

面内における $[11-20]$ 方向及び $[1-100]$ 方向に対するオフ角のばらつきが、それぞれ 1° 以下であることを特徴とする窒化物系化合物半導体自立基板。

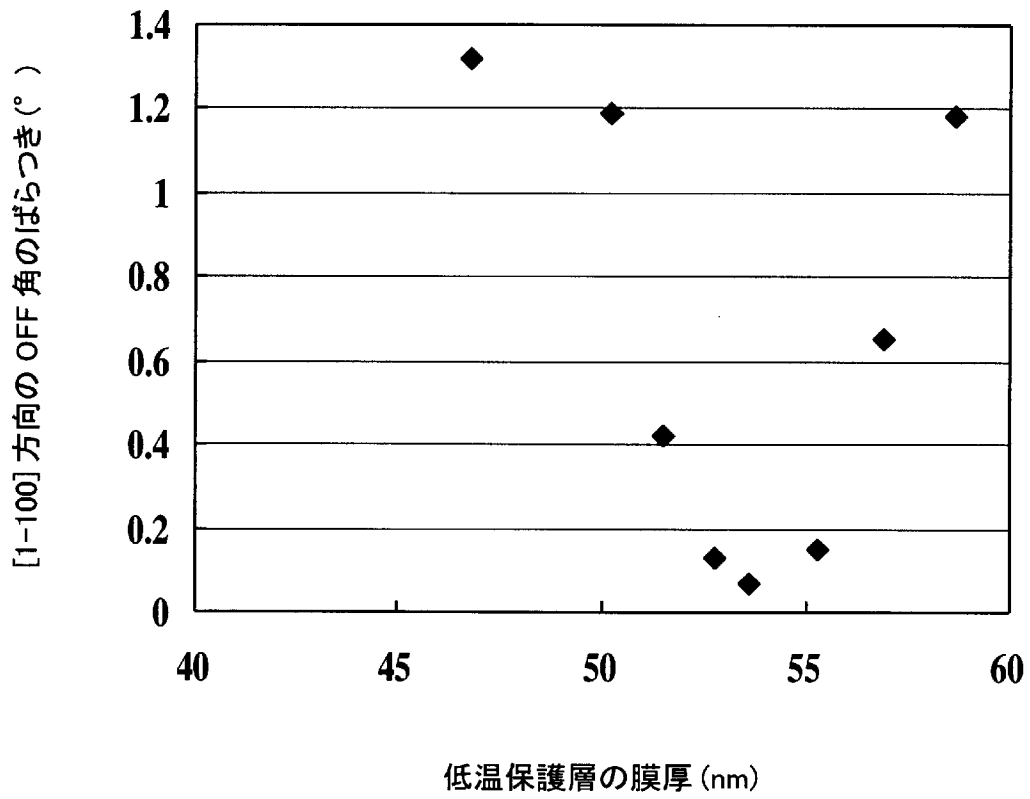
[図1]

FIG.1

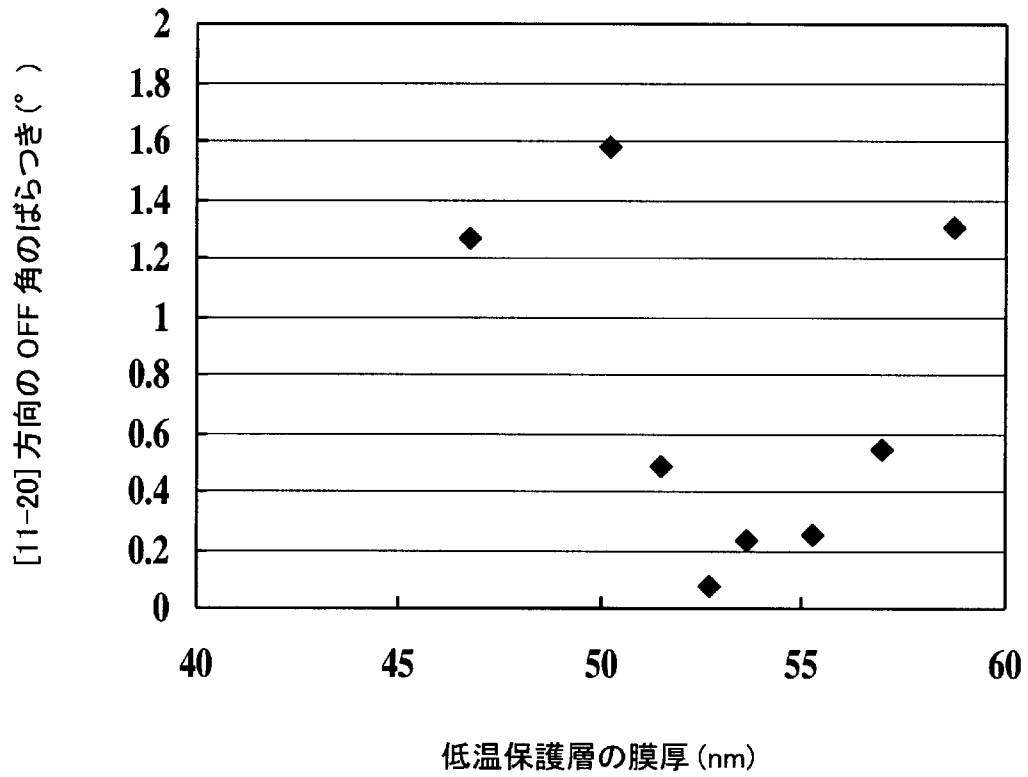
[図2]

FIG.2

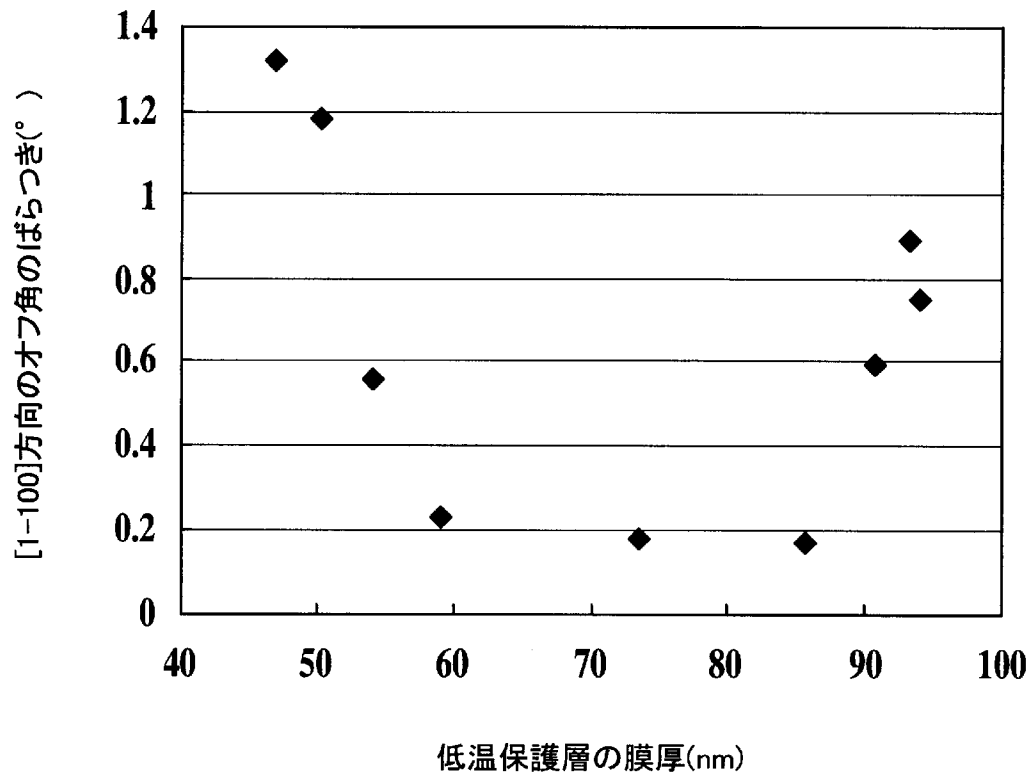
[図3]

FIG.3

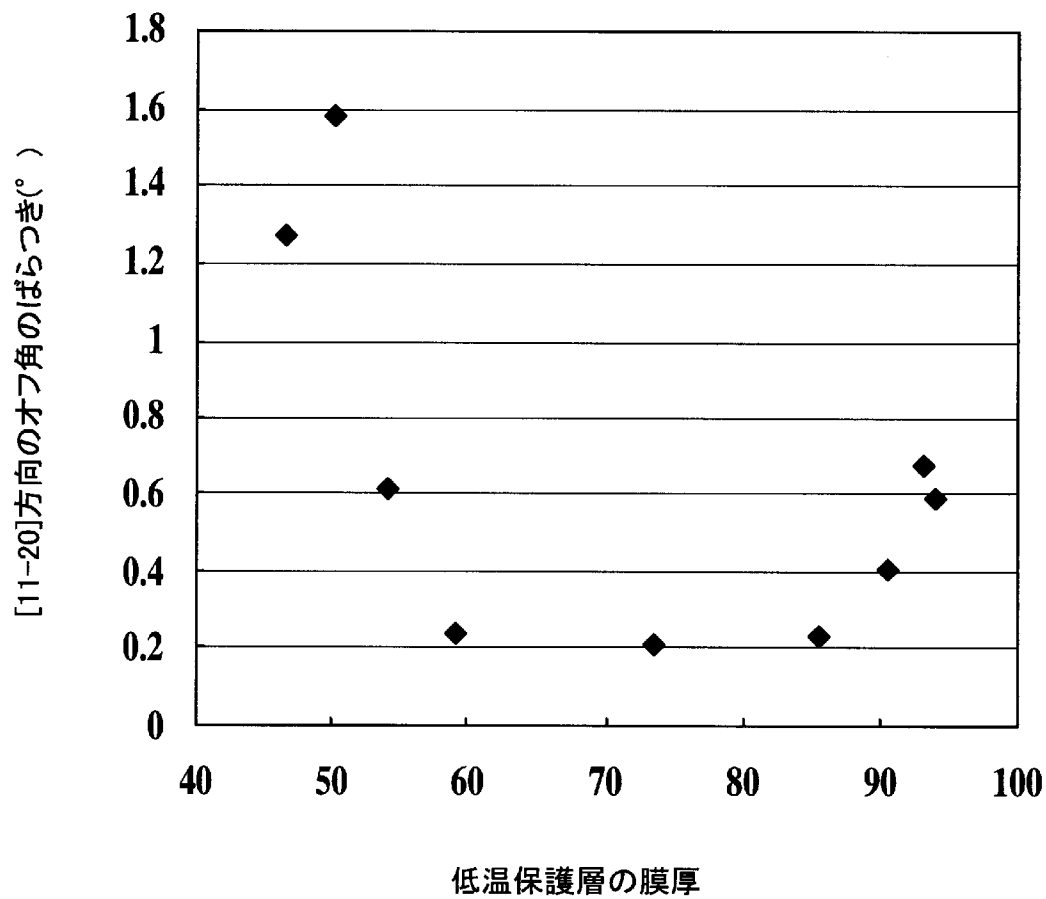
[図4]

FIG.4

[図5]

FIG.5

[図6]

FIG.6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/051855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/38(2006.01)i, C23C16/34(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B29/38, C23C16/34, H01L21/205

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

Science Direct, JSTPlus (JDreamII), Science Citation Index Expanded (Web of Science), NdCaO₃, NGO, GaN, AlN, InN, HVPE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2008/035632 A1 (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 27 March 2008 (27.03.2008), paragraphs [0024] to [0032] & US 2009/0294774 A & EP 2065489 A1 & WO 2008/035632 A1 & KR 10-2009-0053827 A & CN 101517134 A	1, 6 2-5
Y A	WO 2008/126532 A1 (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 23 October 2008 (23.10.2008), paragraphs [0023] to [0033] & US 2010/0101486 A & EP 2133450 A1 & WO 2008/126532 A1	1, 6 2-5

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
21 February, 2011 (21.02.11)

Date of mailing of the international search report
08 March, 2011 (08.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/051855

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2005-235805 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 02 September 2005 (02.09.2005), paragraphs [0021] to [0023] (Family: none)	1, 6 2-5
Y A	Akihiro WAKAHARA, et al., Hydride Vapor Phase Epitaxy of GaN on NdGaO ₃ Substrate and Realization of Freestanding GaN Wafers with 2-inch Scale, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.39, Part1, No.4B, 2000.04, pp.2399-2401	1, 6 2-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C30B29/38(2006.01)i, C23C16/34(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C30B29/38, C23C16/34, 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
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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)
 Science Direct, JSTPlus(JDreamII), Science Citation Index Expanded(Web of Science),
 NdCaO₃, NGO, GaN, AlN, InN, HVPE

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
Y A	WO 2008/035632 A1 (日鉱金属株式会社) 2008.03.27, [0024]-[0032] & US 2009/0294774 A & EP 2065489 A1 & WO 2008/035632 A1 & KR 10-2009-0053827 A & CN 101517134 A	1, 6 2-5
Y A	WO 2008/126532 A1 (日鉱金属株式会社) 2008.10.23, [0023]-[0033] & US 2010/0101486 A & EP 2133450 A1 & WO 2008/126532 A1	1, 6 2-5

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

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

国際調査を完了した日 21.02.2011	国際調査報告の発送日 08.03.2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉田 直裕 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2005-235805 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 2005.09.02, [0021]-[0023] (ファミリーなし)	1, 6 2-5
Y A	Akihiro WAKAHARA, et al., Hydride Vapor Phase Epitaxy of GaN on NdGaO ₃ Substrate and Realization of Freestanding GaN Wafers with 2-inch Scale, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39, Part1, No. 4B, 2000.04, pp. 2399-2401	1, 6 2-5