

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5332168号
(P5332168)

(45) 発行日 平成25年11月6日(2013.11.6)

(24) 登録日 平成25年8月9日(2013.8.9)

(51) Int.Cl.

F 1

C30B 29/38 (2006.01)
C30B 23/06 (2006.01)C30B 29/38
C30B 29/38
C30B 23/06C
D

請求項の数 4 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2007-258567 (P2007-258567)
 (22) 出願日 平成19年10月2日 (2007.10.2)
 (65) 公開番号 特開2008-143772 (P2008-143772A)
 (43) 公開日 平成20年6月26日 (2008.6.26)
 審査請求日 平成22年9月15日 (2010.9.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-311622 (P2006-311622)
 (32) 優先日 平成18年11月17日 (2006.11.17)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(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 110001195
 特許業務法人深見特許事務所
 (72) 発明者 水原 奈保
 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 上松 康二
 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 宮永 倫正
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 III族窒化物結晶の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

{0001} 以外の任意に特定される面方位の主面を有する六方晶系のIII族窒化物結晶の製造方法であって、

前記特定される面方位は、{1-10X}（ここで、Xは0以上の整数）、{11-2Y}（ここで、Yは0以上の整数）および{HK-(H+K)0}（ここで、HおよびKは0以外の整数）から{1-100}および{11-20}を除いた面方位からなる群から選ばれるいづれかの結晶幾何学的に等価な面方位に対するオフ角が5°以下であり、

六方晶系のIII族窒化物バルク結晶から、前記特定される面方位の主面を有する複数の六方晶系のIII族窒化物結晶基板を切り出す工程と、

前記基板の前記主面が互いに平行で、かつ、前記基板の[0001]方向が同一になるように、横方向に前記基板を互いに隣接させて配置する工程と、

前記基板の前記主面上に、前記III族窒化物結晶を成長させる工程と、を含み、

前記基板が互いに隣接する面の平均粗さRaが50nm以下であるIII族窒化物結晶の製造方法。

【請求項 2】

前記特定される面方位は、{1-102}および{11-22}からなる群から選ばれるいづれかの結晶幾何学的に等価な面方位に対するオフ角が5°以下である請求項1に記載のIII族窒化物結晶の製造方法。

【請求項 3】

10

20

前記Ⅲ族窒化物結晶を成長させる温度が、2000以上である請求項1または請求項2に記載のⅢ族窒化物結晶の製造方法。

【請求項4】

前記Ⅲ族窒化物結晶を成長させる方法が、昇華法である請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載のⅢ族窒化物結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、Ⅲ族窒化物結晶の製造方法に関し、{0001}以外の任意に特定される面方位の主面を有するⅢ族窒化物結晶の製造方法に関する。 10

【背景技術】

【0002】

発光デバイス、電子デバイス、半導体センサなどに好適に用いられるⅢ族窒化物結晶は、通常、HVPE（ハイドライド気相成長）法、MOCVD（有機金属化学気相堆積）法などの気相法、フラックス法などの液相法により、(0001)面の主面を有するサファイア基板または(111)A面の主面を有するGaAs基板などの主面上に結晶成長させることにより製造される。このため、通常得られるⅢ族窒化物結晶は、面方位が{0001}の主面を有する。

【0003】

面方位が{0001}の主面を有するⅢ族窒化物結晶を基板としてその主面上にMQW（多重量子井戸）構造の発光層を形成させた発光デバイスは、Ⅲ族窒化物結晶が有する<0001>方向の極性により、発光層内において自発分極が生じるため、発光効率が低下する。このため、{0001}以外の面方位の主面を有するⅢ族窒化物結晶の製造が求められている。 20

【0004】

基板の主面の面方位に左右されずに、任意の面方位の表面を有する窒化ガリウム結晶の作成方法として以下の方法が提案されている（たとえば、特開2005-162526号公報（特許文献1）を参照）。すなわち、特許文献1に開示される方法によれば、気相法により成長させたGaN結晶から、複数個の直方体の結晶塊を切り出す。一方、別途準備したサファイア基板の表面にシリコン酸化膜を被覆し、次いで基板に達する複数個の凹部を形成する。次に、上記複数個の結晶塊を、その上部表面が同一面方位となるようにして上記凹部に埋め込む。次に、上記結晶塊を種として気相法により、任意の面方位の表面を有する窒化ガリウム結晶を成長させる。 30

【特許文献1】特開2005-162526号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、上記の特許文献1の方法は、サファイア基板中に埋め込まれたGaNの結晶の結晶塊を種としてGaN結晶の成長を行なうため、サファイアとGaNとの熱膨張係数の相違により、結晶成長後の冷却の際にGaN結晶に亀裂や歪みが生じ、結晶性の高いGaN結晶が得られなかった。 40

【0006】

また、上記の特許文献1の方法によりAlを含むⅢ族窒化物結晶、たとえば、 $Al_xG_a_yIn_{1-x-y}N$ 結晶($x > 0, y > 0, x + y < 1$)を成長させると、Al原料はシリコン酸化膜に対して選択性がないため、シリコン酸化膜上にも $Al_xG_a_yIn_{1-x-y}N$ 結晶が成長するため、結晶性の高い $Al_xG_a_yIn_{1-x-y}N$ 結晶が得られなかった。

【0007】

本発明は、上記問題点を解決し、{0001}以外の任意に特定される面方位の主面を有する結晶性の高いⅢ族窒化物結晶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】

10

20

30

40

50

【0008】

本発明は、 $\{0001\}$ 以外の任意に特定される面方位の主面を有する六方晶系のⅢ族窒化物結晶の製造方法であって、その特定される面方位は、 $\{1-10X\}$ （ここで、 X は0以上の整数）、 $\{11-2Y\}$ （ここで、 Y は0以上の整数）および $\{H\bar{K}-(H+K)0\}$ （ここで、 H および K は0以外の整数）から $\{1-100\}$ および $\{11-20\}$ を除いた面方位からなる群から選ばれるいずれかの結晶幾何学的に等価な面方位に対するオフ角が5°。以下であり、六方晶系のⅢ族窒化物バルク結晶からその特定される面方位の主面を有する複数の六方晶系のⅢ族窒化物結晶基板を切り出す工程と、それらの基板の主面が互いに平行で、かつ、それらの基板の[0001]方向が同一になるように、横方向にそれらの基板を互いに隣接させて配置する工程と、それらの基板の主面上にⅢ族窒化物結晶を成長させる工程とを含み、基板が互いに隣接する面の平均粗さRaが50nm以下であるⅢ族窒化物結晶の製造方法である。

10

【0009】

本発明にかかるⅢ族窒化物結晶の製造方法において、その特定される面方位を、 $\{1-102\}$ および $\{11-22\}$ からなる群から選ばれるいずれかの結晶幾何学的に等価な面方位に対するオフ角を5°以下とすることができる。

【0010】

また、本発明にかかるⅢ族窒化物結晶の製造方法において、Ⅲ族窒化物結晶を成長させる温度を2000以上とすることができる。また、Ⅲ族窒化物結晶を成長させる方法を昇華法とすることができます。

20

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、 $\{0001\}$ 以外の任意に特定される面方位の主面を有する結晶性の高いⅢ族窒化物結晶の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

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 はミラーフラグと呼ばれる整数であり、 $i = - (h+k)$ の関係を有する。この面方位 $(hkil)$ の面を $(hkil)$ 面という。また、 $(hkil)$ 面に垂直な方向（ $(hkil)$ 面の法線方向）は、 $[hkil]$ 方向という。また、 $\{hkil\}$ は $(hkil)$ およびそれに結晶幾何学的に等価な個々の面方位を含む総称的な面方位を意味し、 $\langle hkil \rangle$ は、 $[hkik]$ およびそれに結晶幾何学的に等価な個々の方向を含む総称的な方向を意味する。

30

【0013】

本発明にかかるⅢ族窒化物結晶の製造方法の一実施形態は、図1を参照して、 $\{0001\}$ 以外の任意に特定される面方位 $\{h_0k_0i_0l_0\}$ の主面20mを有するⅢ族窒化物結晶20の製造方法であり、以下の工程を含む。第1の工程は、図1(a)に示すように、Ⅲ族窒化物バルク結晶1から、 $\{h_0k_0i_0l_0\}$ の主面10pm, 10qmを有する複数のⅢ族窒化物結晶基板10p, 10qを切り出す工程である（以下、基板切り出し工程ともいう）。第2の工程は、図1(b)に示すように、複数のⅢ族窒化物結晶基板10p, 10qの主面10pm, 10qmが互いに平行で、かつ、それらの基板10p, 10qを互いに隣接させて配置する工程である（以下、基板配置工程ともいう）。第3の工程は、図1(c)に示すように、複数のⅢ族窒化物結晶基板10p, 10qの主面10pm, 10qm上に、Ⅲ族窒化物結晶20を成長させる工程である（以下、結晶成長工程ともいう）。

40

【0014】

本実施形態の第1の工程（基板切り出し工程）において、Ⅲ族窒化物バルク結晶1

50

から $\{h_0 k_0 i_0 l_0\}$ の正面 $10 \text{ pm}, 10 \text{ qm}$ を有する複数のⅢ族窒化物結晶基板 $10 \text{ p}, 10 \text{ q}$ が切り出される。

【0015】

この第1の工程において用いられるⅢ族窒化物バルク結晶1は、特に制限はなく、通常の方法、すなわち、HVPE法、MOCVD法などの気相法、フラックス法などの液相法により、(0001)の正面を有するサファイア基板または(111)A面の正面を有するGaN基板などの正面に結晶成長させることにより製造されるもので足りる。したがって、このⅢ族窒化物バルク結晶は、特に制限はないが、通常、{0001}の正面を有する。なお、このⅢ族窒化物バルク結晶1は、転位密度を低減し結晶性を高める観点から、特開2001-102307号公報に開示されるように、結晶が成長する面(結晶成長面)にファセットを形成し、ファセットを埋め込むことなく結晶成長を行なうことを特徴とするファセット成長法により成長させることが好ましい。
10

【0016】

また、Ⅲ族窒化物バルク結晶1から、 $\{h_0 k_0 i_0 l_0\}$ の正面 $10 \text{ pm}, 10 \text{ qm}$ を有する複数のⅢ族窒化物結晶基板 $10 \text{ p}, 10 \text{ q}$ を切り出す方法には、特に制限はなく、たとえば、図1(a)に示すように、Ⅲ族窒化物バルク結晶1を、 $\langle h k i l \rangle$ 方向に垂直な所定の間隔を有する複数の面(これらの面の面方位は $\{h k i l\}$ であり、 $\{h k i l\}$ 面ともいう。以下同じ。)で切ることができる。

【0017】

本実施形態の第2の工程(基板配置工程)において、図1(b)に示すように、切り出された複数のⅢ族窒化物結晶基板 $10 \text{ p}, 10 \text{ q}$ は、それらの基板 $10 \text{ p}, 10 \text{ q}$ の正面 $10 \text{ pm}, 10 \text{ qm}$ が互いに平行で、かつ、それらの基板 $10 \text{ p}, 10 \text{ q}$ の[0001]方向が同一になるように、横方向に互いに隣接させて配置される。ここで、図1(b)には、複数のⅢ族窒化物結晶基板のうち2つの隣接するⅢ族窒化物結晶基板 $10 \text{ p}, 10 \text{ q}$ について引用符号を付したが、他の隣接するⅢ族窒化物結晶基板についても同様である。
20

【0018】

複数のⅢ族窒化物結晶基板 $10 \text{ p}, 10 \text{ q}$ は、それらの基板の正面と結晶軸とのなす角度がそれらの基板の正面内で均一でないと、それらの基板の正面に成長させるⅢ族窒化物結晶の化学組成がそれらの基板の正面に平行な面内で不均一となるため、それらの基板 $10 \text{ p}, 10 \text{ q}$ の正面 $10 \text{ pm}, 10 \text{ qm}$ が互いに平行になるように、横方向に配置される。これらの基板 $10 \text{ p}, 10 \text{ q}$ の正面 $10 \text{ pm}, 10 \text{ qm}$ が互いに平行であれば足り、必ずしも同一平面上になくてもよい。しかし、隣接する2つのⅢ族窒化物結晶基板 $10 \text{ p}, 10 \text{ q}$ の正面 $10 \text{ pm}, 10 \text{ qm}$ 間の高低差Tは、0.1mm以下が好ましく、0.01mm以下がより好ましい。
30

【0019】

また、複数のⅢ族窒化物結晶基板 $10 \text{ p}, 10 \text{ q}$ は、それらの基板 $10 \text{ p}, 10 \text{ q}$ の結晶方位を同一にしてより均一な結晶成長を図る観点から、それらの基板 $10 \text{ p}, 10 \text{ q}$ の[0001]方向が同一になるように、横方向に配置される。また、複数のⅢ族窒化物結晶基板 $10 \text{ p}, 10 \text{ q}$ は、基板間に隙間があるとその隙間上に成長する結晶の結晶性が低下するため、互いに隣接させて配置される。
40

【0020】

図1(a)および(b)を参照して、第1の工程(基板切り出し工程)および第2の工程(基板配置工程)により、Ⅲ族窒化物バルク結晶1から、複数のⅢ族窒化物結晶基板 $10 \text{ p}, 10 \text{ q}$ の正面 $10 \text{ pm}, 10 \text{ qm}$ が互いに平行で、かつ、それらの基板 $10 \text{ p}, 10 \text{ q}$ の[0001]方向が同一であるように、横方向に配置された $\{h_0 k_0 i_0 l_0\}$ の正面 $10 \text{ pm}, 10 \text{ qm}$ を有する複数のⅢ族窒化物結晶基板 $10 \text{ p}, 10 \text{ q}$ が得られる。

【0021】

本実施形態の第3の工程(結晶成長工程)において、複数のⅢ族窒化物結晶基板 1
50

0 p , 1 0 q の主面 1 0 p m , 1 0 q m 上に、 I I I 族窒化物結晶 2 0 が成長させられる。ここで、 I I I 族窒化物結晶 2 0 の成長はエピタキシャル成長となる。複数の I I I 族窒化物結晶基板 1 0 p , 1 0 q の主面 1 0 p m , 1 0 q m は、 { h₀ k₀ i₀ l₀ } の面方位を有するため、それらの主面 1 0 p m , 1 0 q m 上にエピタキシャル成長される I I I 族窒化物結晶 2 0 の主面 2 0 m は、複数の I I I 族窒化物結晶基板 1 0 p , 1 0 q の主面 1 0 p m , 1 0 q m と同一の面方位 { h₀ k₀ i₀ l₀ } を有する。また、複数の I I I 族窒化物結晶基板 1 0 p , 1 0 q の主面 1 0 p m , 1 0 q m 上に I I I 族窒化物結晶 2 0 を成長させるため、それらの基板 1 0 p , 1 0 q と成長させる I I I 族窒化物結晶 2 0 との間の熱膨張係数の差は小さいため、結晶成長後の冷却の際に成長させた結晶に亀裂や歪みが生じにくく、結晶性の高い I I I 族窒化物結晶が得られる。かかる観点から、複数の I I I 族窒化物結晶基板 1 0 p , 1 0 q と成長させる I I I 族窒化物結晶 2 0 とは、同じ化学組成であることが好ましい。このようにして、 { h₀ k₀ i₀ l₀ } の主面 2 0 m を有する結晶性の高い I I I 族窒化物結晶 2 0 を製造することができる。
10

【 0 0 2 2 】

本実施形態の I I I 族窒化物結晶の製造方法において、上記 { h₀ k₀ i₀ l₀ } は、 { 1 - 1 0 X } (ここで、 X は 0 以上の整数)、 { 1 1 - 2 Y } (ここで、 Y は 0 以上の整数) および { H K - (H + K) 0 } (ここで、 H および K は 0 以外の整数) からなる群から選ばれるいずれかの結晶幾何学的に等価な面方位であることが好ましい。ここで、 I I I 族窒化物結晶において、 { 1 - 1 0 X }、 { 1 1 - 2 Y } および { H K - (H + K) 0 } のいずれかの面方位の面は安定な面であるため、かかる面方位の主面上に結晶性の高い I I I 族窒化物結晶を安定して成長させることができる。
20

【 0 0 2 3 】

また、 { h₀ k₀ i₀ l₀ } は、 { 1 - 1 0 X }、 { 1 1 - 2 Y } および { H K - (H + K) 0 } からなる群から選ばれるいずれかの結晶幾何学的に等価な面方位でなくても、これらのいずれかの面方位に対するオフ角が 5° 以下であればよい。 { 1 - 1 0 X }、 { 1 1 - 2 Y } および { H K - (H + K) 0 } からなる群から選ばれるいずれかの結晶幾何学的に等価な面方位に対するオフ角が 5° 以下である面方位であれば、 { 1 - 1 0 X }、 { 1 1 - 2 Y } および { H K - (H + K) 0 } の場合と同様の結晶成長が可能であるため、かかる面方位の主面上に結晶性の高い I I I 族窒化物結晶を安定して成長させることができる。ここで、オフ角とは、一つの面方位と他の面方位とのなす角度をいい、 X 線回折法により測定することができる。
30

【 0 0 2 4 】

ここで、参考のため、六方晶である I I I 族窒化物結晶のユニットセルにおける { 1 - 1 0 X } 面 (X は 0 以上の整数)、 { 1 1 - 2 Y } 面 (Y は 0 以上の整数) および { H K - (H + K) 0 } (H および K は 0 以外の整数) 面の具体例を図 1 0 ~ 図 1 2 に示す。ここで、図 1 0 ~ 図 1 2 において、矢印 a₁、 a₂、 a₃ および c は、六方晶である I I I 族窒化物結晶のセルユニットの結晶軸を示す。

【 0 0 2 5 】

{ 1 - 1 0 X }、 { 1 1 - 2 Y } および { H K - (H + K) 0 } からなる群から選ばれるいずれかの結晶幾何学的に等価な面方位を有する面は、 I I I 族窒化物結晶において安定な面である。 I I I 族窒化物結晶の成長においては、気相法、特に HVPE 法などにより高い結晶成長速度では、 c 軸方向 (すなわち、 [0 0 0 1] 方向) の結晶成長が高くなる特徴がある。このため、 HVPE 法などの気相法で成長させた I I I 族窒化物結晶においては、 (1 - 1 0 1) 面、 (1 - 1 0 2) 面、 (1 1 - 2 1) 面、 (1 1 - 2 2) 面などがより安定となる。これに対して、液相法においては結晶成長速度が低いため、液相法で成長させた I I I 族窒化物結晶においては、 (1 - 1 0 3) 面、 (1 1 - 2 3) 面などがより安定となる。
40

【 0 0 2 6 】

本実施形態の I I I 族窒化物結晶の製造方法において、上記 { h₀ k₀ i₀ l₀ } は、 { 1 - 1 0 0 }、 { 1 1 - 2 0 }、 { 1 - 1 0 2 } および { 1 1 - 2 2 } からなる群から選ば
50

れるいずれか結晶幾何学的に等価な面方位であることが好ましい。ここで、Ⅲ族窒化物結晶において、{1-100}、{11-20}、{1-102}および{11-22}のいずれかの面方位の面は安定な面であるため、かかる面方位の主面上に結晶性の高いⅢ族窒化物結晶を安定して成長させることができる。

【0027】

また、 $\{h_0k_0i_0l_0\}$ は、{1-100}、{11-20}、{1-102}および{11-22}からなる群から選ばれるいずれか結晶幾何学的に等価な面方位でなくても、これらのいずれかの面方位に対するオフ角が5°以下であればよい。{1-100}、{11-20}、{1-102}および{11-22}からなる群から選ばれるいずれか結晶幾何学的に等価な面方位に対するオフ角が5°以下である面方位であれば、{1-100}、{11-20}、{1-102}および{11-22}の場合と同様の結晶成長が可能であるため、かかる面方位の主面上に結晶性の高いⅢ族窒化物結晶を安定して成長させることができる。10

【0028】

また、本実施形態のⅢ族窒化物結晶の製造方法において、 $\{h_0k_0i_0l_0\}$ は{1-100}であることが好ましい。{1-100}面は、Ⅲ族窒化物結晶において、安定な面であるとともにへき開面であるため、結晶性の高いⅢ族窒化物結晶を安定して成長させることができ、成長させたⅢ族窒化物結晶を{1-100}面でへき開することにより、面方位{1-100}の主面を有する結晶性の高いⅢ族窒化物結晶基板を容易に形成することができる。20

【0029】

また、 $\{h_0k_0i_0l_0\}$ は、{1-100}でなくても、この面方位に対するオフ角が5°以下であればよい。{1-100}に対するオフ角が5°以下であれば、{1-100}の場合と同様の結晶成長が可能であるため、かかる面方位の主面上に結晶性の高いⅢ族窒化物結晶を安定して成長させることができる。

【0030】

また、本実施形態のⅢ族窒化物結晶の製造方法において、複数のⅢ族窒化物結晶基板10p, 10qが互いに隣接する面10pt, 10qt（隣接面10pt, 10qtという、以下同じ）の平均粗さRaは、50nm以下であることが好ましく、5nm以下であることがより好ましい。隣接面10pt, 10qtの平均粗さRaが50nmを超えると、Ⅲ族窒化物結晶20における隣接面10pt, 10qt近傍の上方の領域20t（以下、基板隣接上方領域20tという）の結晶性が低下する。ここで、表面の平均粗さRaとは、JIS B 0601に規定する算術平均粗さRaをいい、具体的には、粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分の平均線から粗さ曲線までの距離（偏差の絶対値）を合計し基準長さで平均した値をいう。また、面の平均粗さRaは、AFM（分子間力顕微鏡）などを用いて測定することができる。30

【0031】

また、本実施形態のⅢ族窒化物結晶の製造方法において、複数のⅢ族窒化物結晶基板10p, 10qの隣接面10pt, 10qtの平均粗さRaを50nm以下とするために、第1の工程（基板切り出し工程）の後、第2の工程（基板配置工程）の前に、隣接面10pt, 10qtとなる複数のⅢ族窒化物結晶基板10p, 10qの側面を研削および／または研磨する工程（以下、研削／研磨工程ともいう）を含むことが好ましい。40

【0032】

また、本実施形態のⅢ族窒化物結晶の製造方法において、成長させるⅢ族窒化物結晶の結晶性をさらに高める観点から、第1の工程（基板切り出し工程）の後、第2の工程（基板配置工程）の前に、Ⅲ族窒化物結晶をその上に成長させる面である複数のⅢ族窒化物結晶基板10p, 10qの $\{h_0k_0i_0l_0\}$ の主面10pm, 10qmを研削および／または研磨する工程（研削／研磨工程）を含むことが好ましい。かかる研削／研磨工程により、 $\{h_0k_0i_0l_0\}$ の主面10pm, 10qmの面粗さは、50nm以50

下であることが好ましく、5 nm以下であることがより好ましい。

【0033】

また、本実施形態のIII族窒化物結晶の製造方法において、III族窒化物結晶20を成長させる温度が、2000以上であることが好ましい。2000以上の高温で成長させるIII族窒化物結晶は、結晶が成長する面の全面でその結晶性が均一になるからである。ここで、結晶性が均一とは、(h₀k₀i₀l₀)面についてのX線ロッキングカーブ測定による回折ピークの半値幅の面内分布が小さく、カソードルミネッセンス(CL)測定またはエッチピット密度(EPD)測定による転位密度の面内分布が小さいことを意味する。

【0034】

また、本実施形態のIII族窒化物結晶の製造方法において、III族窒化物結晶20を成長させる方法が、昇華法であることが好ましい。昇華法によれば2000以上の高温でIII族窒化物結晶を成長させるため、成長させるIII族窒化物結晶は、結晶が成長する面の全面でその結晶性が均一になるからである。

【実施例】

【0035】

[III族窒化物バルク結晶の準備1]

本願発明にかかるIII族窒化物結晶の製造方法に用いられるIII族窒化物バルク結晶であるGaNバルク結晶を、図2を参照して、以下の方法で作製した。

【0036】

まず、下地基板90としての(111)A面の主面を有する直径50mmで厚さ0.8mmのGaaS基板上に、スパッタ法によりマスク層91として厚さ100nmのSiO₂層を形成した。次いで、フォトリソグラフィ法およびエッチングにより、図2(a)および(b)に示すように直径Dが2μmの窓91が4μmのピッチPで六方緻密に配置されたパターンを形成した。ここで、各窓91wは、GaaS基板90が露出している。

【0037】

次に、複数の窓91wを有するマスク層91が形成されたGaaS基板90上に、HVP法により、III族窒化物バルク結晶であるGaNバルク結晶を成長させた。具体的には、HVP法により、上記GaaS基板上に、500で厚さ80nmのGaN低温層を成長させ、次いで、950で厚さ60μmのGaN中間層を成長させた後、1050で厚さ5mmのGaNバルク結晶を成長させた。

【0038】

次に、王水を用いたエッチングにより、上記GaNバルク結晶からGaaS基板を除去して、III族窒化物バルク結晶である直径50mmで厚さ3mmのGaNバルク結晶を得た。

【0039】

(参考例1)

まず、図3(a)を参照して、GaNバルク結晶(III族窒化物バルク結晶1)の両主面である(0001)面および(000-1)面を、研削および研磨加工して、両主面の平均粗さRaを5nmとした。ここで、表面の平均粗さRaの測定は、AFMにより行なった。

【0040】

次に、図3(a)を参照して、両主面の平均粗さRaを5nmとしたGaNバルク結晶(III族窒化物バルク結晶1)を<1-100>方向に垂直な複数の面でスライスすることにより、幅Sが3mm、長さLが20~50mmで厚さTが1mmの{1-100}の主面を有する複数のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)を切り出した。次いで、切り出した各GaN結晶基板の研削および研磨加工されていない4面を研削および研磨加工して、これら4面の平均粗さRaを5nmとした。こうして、{1-100}の主面の平均粗さRaが5nmである複数のGaN結晶基板が得られた。それらのGaN結晶基板の中には、その主面の面方位が{1-100}と完全に一致していない

10

20

30

40

50

GaN結晶基板もあったが、かかるGaN結晶基板のいずれについても、その主面の面方位は{1-100}に対するオフ角が5°以下であった。ここで、オフ角は、X線回折法により測定した。

【0041】

次に、図3(b)を参照して、複数のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)の(1-100)の主面10pm, 10qmが互いに平行になるように、かつ、それらのGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)の[0001]方向が同一になるように、横方向にそれらのGaN結晶基板を互いに隣接させて配置した。このとき、図3(c)も参照して、複数のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)の隣接面10pt, 10qtの平均粗さRaは5nmである。

10

【0042】

次に、図3(c)を参照して、配置した複数のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)の(1-100)の主面10pm, 10qmを10体積%の塩化水素ガスと90体積%の窒素ガスの混合ガス雰囲気下、800°Cで2時間処理した後、それらの主面10pm, 10qm上に、HVPE法により、結晶成長温度1050°Cで、GaN結晶(III族窒化物結晶20)を、成長速度20μm/hで50時間成長させた。

【0043】

得られたGaN結晶(III族窒化物結晶20)は、基板隣接上方領域20tにおいても異常成長はなく、(1-100)の主面20mを有していた。このGaN結晶(III族窒化物結晶20)の結晶性を、(1-100)面についてのX線ロッキングカーブ測定により評価した。このGaN結晶において、基板直上領域20s(複数のIII族窒化物結晶基板10p, 10qの直上の領域20sをいう、以下同じ)では、先端に分裂がない回折ピークが得られ、その半値幅は100arcsecであった。また、基板隣接上方領域20tでは、先端に分裂がある回折ピークが得られ、その半値幅は300arcsecであった。

20

【0044】

また、このGaN結晶の(1-100)の主面20mの貫通転位密度は、カソードドルミネッセンス(以下、CLという)により測定したところ、基板直上領域20sでは $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 、基板隣接上方領域20tでは $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ であった。また、このGaN結晶のキャリア濃度は、ホール測定から算出したところ、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、このGaN結晶の主な不純物原子は、SIMS(2次イオン質量分析法、以下同じ)によれば、酸素(O)原子および珪素(Si)原子であった。結果を表1にまとめた。

30

【0045】

なお、参考例1においては、GaN結晶をその上に成長させる面である複数のGaN結晶基板の主面の面方位がすべて(1-100)であったが、少なくとも一部が(-1100)(これは、(1-100)と結晶幾何学的に等価である)となっていても同様の結果が得られた。

【0046】

(参考例2)

図3(a)を参照して、GaNバルク結晶(III族窒化物バルク結晶1)の両主面である(0001)面および(000-1)面を、研削および研磨加工して、両主面の平均粗さRaを50nmとしたこと以外は、参考例1と同様にして、複数のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)を切り出し、各GaN結晶基板の研削および研磨加工されていない4面を研削および研磨加工して、これら4面の平均粗さRaを5nmとした。複数のGaN結晶基板の中には、その主面の面方位が{1-100}と完全に一致していないGaN結晶基板もあったが、かかるGaN結晶基板のいずれについても、その主面の面方位は{1-100}に対するオフ角が5°以下であった。

40

【0047】

次に、図3(b)を参照して、参考例1と同様にして、複数のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)を配置した。このとき、図4も参照して、複数のGaN

50

N結晶基板の隣接面10pt, 10qtの平均粗さRaは50nmである。

【0048】

次に、図4を参照して、配置した複数のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)の(1-100)の主面10pm, 10qmを参考例1と同様にして処理した後、それらの主面10pm, 10qm上に、参考例1と同様の条件で、GaN結晶(III族窒化物結晶20)を成長させた。

【0049】

得られたGaN結晶(III族窒化物結晶20)は、基板隣接上方領域20tに複数のファセット20fで構成される凹部20vが形成された(1-100)の主面20mを有していた。また、このGaN結晶(III族窒化物結晶20)の(1-100)面についてのX線ロッキングカーブ測定において、基板直上領域20sでは、先端に分裂がない回折ピークが得られ、その半値幅は100arcsecであった。また、基板隣接上方領域20tでは、先端に分裂がある回折ピークが得られ、その半値幅は800arcsecであった。

【0050】

また、このGaN結晶の(0001)の主面20mの貫通転位密度は、基板直上領域20sでは $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 、基板隣接上方領域20tでは $8 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ であった。また、このGaN結晶のキャリア濃度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、主な不純物原子は酸素原子および珪素原子であった。結果を表1にまとめた。

【0051】

なお、参考例2においては、GaN結晶をその上に成長させる面である複数のGaN結晶基板の主面の面方位がすべて(1-100)であったが、少なくとも一部が(-1100)(これは、(1-100)と結晶幾何学的に等価である)となっていても同様の結果が得られた。

【0052】

(参考例3)

まず、図5(a)を参照して、GaNバルク結晶(III族窒化物バルク結晶1)の両主面である(0001)面および(000-1)面を、研削および研磨加工して、両主面の平均粗さRaを5nmとした。

【0053】

次に、図5(a)を参照して、両主面の平均粗さRaを5nmとしたGaNバルク結晶(III族窒化物バルク結晶1)を<11-20>方向に垂直な複数の面でスライスすることにより、幅Sが3mm、長さLが20~50mmで厚さTが1mmの{11-20}の主面を有する複数のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)を切り出した。次いで、切り出した各GaN結晶基板の研削および研磨加工されていない4面を研削および研磨加工して、これら4面の平均粗さRaを5nmとした。こうして、{11-20}の主面の平均粗さRaが5nmである複数のGaN結晶基板が得られた。それらのGaN結晶基板の中には、その主面の面方位が{11-20}と完全に一致していないGaN結晶基板もあったが、かかるGaN結晶基板のいずれについても、その主面の面方位は{11-20}に対するオフ角が5°以下であった。

【0054】

次に、図5(b)を参照して、複数のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)の(11-20)の主面10pm, 10qmが互いに平行になるように、かつ、それらのGaN結晶基板の[0001]方向が同一になるように、横方向にこれらのGaN結晶基板を互いに隣接させて配置した。このとき、図5(c)も参照して、複数のGaN結晶基板の隣接面10pt, 10qtの平均粗さRaは5nmである。

【0055】

次に、図5(c)を参照して、配置した複数のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)の(11-20)の主面10pm, 10qmを参考例1と同様にして処理した後、それらの主面10pm, 10qm上に、参考例1と同様の条件で、GaN結

10

20

30

40

50

晶(Ⅲ族窒化物結晶20)を成長させた。

【0056】

得られたGaN結晶(Ⅲ族窒化物結晶20)は、基板隣接上方領域20tに複数のファセット20fによる凹部20vが形成された(11-20)の主面20mを有していた。また、このGaN結晶(Ⅲ族窒化物結晶20)の(11-20)面についてのX線ロッキングカーブ測定において、基板直上領域20sでは、先端に分裂がない回折ピークが得られ、その半値幅は250arcsecであった。また、基板隣接上方領域20tでは、先端に分裂がある回折ピークが得られ、その半値幅は620arcsecであった。

【0057】

また、このGaN結晶の(11-20)の主面20mの貫通軸位密度は、基板直上領域20sでは $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 、基板隣接上方領域20tでは $8 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ であった。また、このGaN結晶のキャリア濃度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、主な不純物原子は酸素原子および珪素原子であった。結果を表1にまとめた。

【0058】

なお、参考例3においては、GaN結晶をその上に成長させる面である複数のGaN結晶基板の主面の面方位がすべて(11-20)であったが、少なくとも一部が(-1-120)(これは、(11-20)と結晶幾何学的に等価である)となっていても同様の結果が得られた。

【0059】

(実施例4)

まず、図6(a)を参照して、GaNバルク結晶(Ⅲ族窒化物バルク結晶1)の両主面である(0001)面および(000-1)面を、研削加工して、両主面の平均粗さRaを50nmとした。

【0060】

次に、図6(a)を参照して、両主面の平均粗さRaを50nmとしたGaNバルク結晶(Ⅲ族窒化物バルク結晶1)を<1-102>方向に垂直な複数の面でスライスすることにより、幅Sが5mm、長さLが20~50mmで厚さTが1mmの{1-102}の主面を有する複数のGaN結晶基板(Ⅲ族窒化物結晶基板10p, 10q)を切り出した。次いで、切り出した各GaN結晶基板の6面を研削および研磨加工して、それらの平均粗さRaを5nmとした。こうして、{1-102}の主面の平均粗さRaが5nmである複数のGaN結晶基板が得られた。それらのGaN結晶基板の中には、その主面の面方位が{1-102}と完全に一致していないGaN結晶基板もあったが、かかるGaN結晶基板のいずれについても、その主面の面方位は{1-102}に対するオフ角が5°以下であった。

【0061】

次に、図6(b)を参照して、複数のGaN結晶基板(Ⅲ族窒化物結晶基板10p, 10q)の(1-102)の主面10pm, 10qmが互いに平行になるように、かつ、それらのGaN結晶基板の[0001]方向が同一になるように、横方向にそれらのGaN結晶基板を互いに隣接させて配置した。このとき、図6(c)も参照して、複数のGaN結晶基板の隣接面10pt, 10qtの平均粗さRaは5nmである。

【0062】

次に、図6(c)を参照して、配置した複数のGaN結晶基板(Ⅲ族窒化物結晶基板10p, 10q)の(1-102)の主面10pm, 10qmを参考例1と同様にして処理した後、それらの主面10pm, 10qm上に、参考例1と同様の条件で、GaN結晶(Ⅲ族窒化物結晶20)を成長させた。

【0063】

得られたGaN結晶は、基板隣接上方領域20tにおいても異常成長はなく、(1-102)の主面20mを有していた。このGaN結晶(Ⅲ族窒化物結晶20)の(1-102)面についてのX線ロッキングカーブ測定において、基板直上領域20sでは、先

10

20

30

40

50

端に分裂がない回折ピークが得られ、その半値幅は 1 2 0 a r c s e c であった。また、基板隣接上方領域 2 0 t では、先端に分裂がある回折ピークが得られ、その半値幅は 4 8 0 a r c s e c であった。

【 0 0 6 4 】

また、この G a N 結晶の (1 - 1 0 2) の正面 2 0 m の貫通転位密度は、基板直上領域 2 0 s では $1 \times 1 0^7 \text{ c m}^{-2}$ 、基板隣接上方領域 2 0 t では $6 \times 1 0^7 \text{ c m}^{-2}$ であった。また、この G a N 結晶のキャリア濃度は $5 \times 1 0^{18} \text{ c m}^{-3}$ であり、主な不純物原子は酸素原子および珪素原子であった。結果を表 1 にまとめた。

【 0 0 6 5 】

なお、実施例 4 においては、G a N 結晶をその上に成長させる面である複数の G a N 結晶基板の正面の面方位がすべて (1 - 1 0 2) であったが、少なくとも一部が (- 1 1 0 2) (これは、(1 - 1 0 2) と結晶幾何学的に等価である) となっていても同様の結果が得られた。

【 0 0 6 6 】

(実施例 5)

まず、図 7 (a) を参照して、G a N バルク結晶 (I I I 族窒化物バルク結晶 1) の両正面である (0 0 0 1) 面および (0 0 0 - 1) 面を、研削加工して、両正面の平均粗さ R a を 5 0 n m とした。

【 0 0 6 7 】

次に、図 7 (a) を参照して、両正面の平均粗さ R a を 5 0 n m とした G a N バルク結晶 (I I I 族窒化物バルク結晶 1) を < 1 1 - 2 2 > 方向に垂直な複数の面でスライスすることにより、幅 S が 5 m m、長さ L が 2 0 ~ 5 0 m m で厚さ T が 1 m m の { 1 1 - 2 2 } の正面を有する複数の G a N 結晶基板 (I I I 族窒化物結晶基板 1 0 p , 1 0 q) を切り出した。次いで、切り出した各 G a N 結晶基板の 6 面を研削および研磨加工して、これら 6 面の平均粗さ R a を 5 n m とした。こうして、{ 1 1 - 2 2 } の正面の平均粗さ R a が 5 n m である複数の G a N 結晶基板が得られた。それらの G a N 結晶基板の中には、その正面の面方位が { 1 1 - 2 2 } と完全に一致していない G a N 結晶基板もあったが、かかる G a N 結晶基板のいずれについても、その正面の面方位は { 1 1 - 2 2 } に対するオフ角が 5 ° 以下であった。

【 0 0 6 8 】

次に、図 7 (b) を参照して、複数の G a N 結晶基板 (I I I 族窒化物結晶基板 1 0 p , 1 0 q) の (1 1 - 2 2) の正面 1 0 p m , 1 0 q m が互いに平行になるように、かつ、それらの G a N 結晶基板の [0 0 0 1] 方向が同一になるように、横方向にそれらの G a N 結晶基板を互いに隣接させて配置した。このとき、複数の G a N 結晶基板の隣接面 1 0 p t , 1 0 q t の平均粗さ R a は 5 n m である。

【 0 0 6 9 】

次に、図 7 (c) を参照して、配置した複数の G a N 結晶基板 (I I I 族窒化物結晶基板 1 0 p , 1 0 q) の (1 1 - 2 2) の正面 1 0 p m , 1 0 q m を 参考例 1 と同様にして処理した後、それらの正面 1 0 p m , 1 0 q m 上に、参考例 1 と同様の条件で、G a N 結晶 (I I I 族窒化物結晶 2 0) を成長させた。

【 0 0 7 0 】

得られた G a N 結晶は、基板隣接上方領域 2 0 においても異常成長はなく、(1 1 - 2 2) の正面 2 0 m を有していた。この G a N 結晶 (I I I 族窒化物結晶 2 0) の (1 1 - 2 2) 面についての X 線ロッキングカーブ測定において、基板直上領域 2 0 s では、先端に分裂がない回折ピークが得られ、その半値幅は 9 0 a r c s e c であった。また、基板隣接上方領域 2 0 t では、先端に分裂がある回折ピークが得られ、その半値幅は 3 8 0 a r c s e c であった。

【 0 0 7 1 】

また、この G a N 結晶の (1 1 - 2 2) の正面 2 0 m の貫通転位密度は、基板直上領域 2 0 s では $1 \times 1 0^7 \text{ c m}^{-2}$ 、基板隣接上方領域 2 0 t では $4 \times 1 0^7 \text{ c m}^{-2}$ であった。ま

10

20

30

40

50

た、このGaN結晶のキャリア濃度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、主な不純物原子は酸素原子および珪素原子であった。結果を表1にまとめた。

【0072】

なお、実施例5においては、GaN結晶をその上に成長させる面である複数のGaN結晶基板の正面の面方位がすべて(11-22)であったが、少なくとも一部が(-1102)(これは、(11-22)と結晶幾何学的に等価である)となっていても同様の結果が得られた。

【0073】

(実施例6)

まず、図8(a)を参照して、GaNバルク結晶(III族窒化物バルク結晶1)の両正面である(0001)面および(000-1)面を、研削および研磨加工して、両正面の平均粗さRaを5nmとした。10

【0074】

次に、図8(a)を参照して、両正面の平均粗さRaを5nmとしたGaNバルク結晶(III族窒化物バルク結晶1)を<12-30>方向に垂直な複数の面でスライスすることにより、幅Sが3mm、長さLが20~50mmで厚さTが1mmの{12-30}の正面を有する複数のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)を切り出した。次いで、切り出した各GaN結晶基板の研削および研磨加工されていない4面を研削および研磨加工して、これら4面の平均粗さRaを5nmとした。こうして、{12-30}の正面の平均粗さRaが5nmである複数のGaN結晶基板が得られた。それらのGaN結晶基板の中には、その正面の面方位が{12-30}と完全に一致していないGaN結晶基板もあったが、かかるGaN結晶基板のいずれについても、その正面の面方位は{12-30}に対するオフ角が5°以下であった。20

【0075】

次に、図8(b)を参照して、複数のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)の(12-30)の正面10pm, 10qmが互いに平行になるように、かつ、それらのGaN結晶基板の[0001]方向が同一になるように、横方向にこれらのGaN結晶基板を互いに隣接させて配置した。このとき、図8(c)も参照して、複数のGaN結晶基板の隣接面10pt, 10qtの平均粗さRaは5nmである。30

【0076】

次に、図8(c)を参照して、配置した複数のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)の(12-30)の正面10pm, 10qmを参考例1と同様にして処理した後、それらの正面10pm, 10qm上に、参考例1と同様の条件で、GaN結晶(III族窒化物結晶20)を成長させた。40

【0077】

得られたGaN結晶(III族窒化物結晶20)は、基板隣接上方領域20tに複数のファセット20fで構成される凹部20vが形成された(12-30)の正面20mを有していた。また、このGaN結晶(III族窒化物結晶20)の(12-30)面についてのX線ロッキングカーブ測定において、基板直上領域20sでは、先端に分裂がない回折ピークが得られ、その半値幅は280arcsecであった。また、基板隣接上方領域20tでは、先端に分裂がある回折ピークが得られ、その半値幅は660arcsecであった。40

【0078】

また、このGaN結晶の(12-30)の正面20mの貫通転位密度は、基板直上領域20sでは $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 、基板隣接上方領域20tでは $7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ であった。また、このGaN結晶のキャリア濃度は $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、主な不純物原子は酸素原子および珪素原子であった。結果を表1にまとめた。

【0079】

なお、実施例6においては、GaN結晶をその上に成長させる面である複数のGaN結晶基板の正面の面方位がすべて(12-30)であったが、少なくとも一部が(-321)50

0) (これは、(12-30)と結晶幾何学的に等価である)となっていても同様の結果が得られた。

【0080】

(実施例7)

まず、図9(a)を参照して、GaNバルク結晶(III族窒化物バルク結晶1)の両主面である(0001)面および(000-1)面を、研削および研磨加工して、両主面の平均粗さRaを5nmとした。

【0081】

次に、図9(a)を参照して、両主面の平均粗さRaを5nmとしたGaNバルク結晶(III族窒化物バルク結晶1)を<23-50>方向に垂直な複数の面でスライスすることにより、幅Sが3mm、長さLが20~50mmで厚さTが1mmの{23-50}の主面を有する複数のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)を切り出した。次いで、切り出した各GaN結晶基板の研削および研磨加工されていない4面を研削および研磨加工して、これら4面の平均粗さRaを5nmとした。こうして、{23-50}の主面の平均粗さRaが5nmである複数のGaN結晶基板が得られた。複数のGaN結晶基板の中には、その主面の面方位が{23-50}と完全に一致していないGaN結晶基板もあったが、かかるGaN結晶基板のいずれについても、その主面の面方位は{23-50}に対するオフ角が5°以下であった。

【0082】

次に、図9(b)を参照して、複数のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)の(23-50)の主面10pm, 10qmが互いに平行になるように、かつ、それらのGaN結晶基板の[0001]方向が同一になるように、横方向にこれらのGaN結晶基板を互いに隣接させて配置した。このとき、複数のGaN結晶基板の隣接面10pt, 10qtの平均粗さRaは5nmである。

【0083】

次に、図9(c)を参照して、配置した複数のGaN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)の(23-50)の主面10pm, 10qm上に、フラックス法によりGaN結晶(III族窒化物結晶20)を成長させた。具体的には、複数のGaN結晶基板の(23-50)の主面10pm, 10qmにGa-Na融液(GaとNaとの混合融液)を接触させて、結晶成長温度870および結晶成長圧力(窒素ガス圧力)4MPa(40気圧)の条件で、それらのGaN結晶基板の(23-50)の主面10pm, 10qm上にGaN結晶(III族窒化物結晶20)を成長速度5μm/hで100時間成長させた。

【0084】

得られたGaN結晶は、基板隣接上方領域20tにおいても異常成長はなく、(23-50)の主面20mを有していた。このGaN結晶(III族窒化物結晶20)の(23-50)面についてのX線ロッキングカーブ測定において、基板直上領域20sでは、先端に分裂がない回折ピークが得られ、その半値幅は230arcsecであった。また、基板隣接上方領域20tでは、先端に分裂がある回折ピークが得られ、その半値幅は490arcsecであった。

【0085】

また、このGaN結晶の(23-50)の主面20mの貫通転位密度は、基板直上領域20sでは $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 、基板隣接上方領域20tでは $4 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ であった。また、このGaN結晶のキャリア濃度は $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、主な不純物原子は酸素原子および珪素原子であった。結果を表1にまとめた。

【0086】

なお、実施例7においては、GaN結晶をその上に成長させる面である複数のGaN結晶基板の主面10pm, 10qmの面方位がすべて(23-50)であったが、少なくとも一部が(-5230)(これは、(23-50)と結晶幾何学的に等価である)となっていても同様の結果が得られた。

10

20

30

40

50

【0087】
【表1】

		参考例 1	参考例 2	参考例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
III族窒化物 結晶基板	基板種	GaN						
	正面の面方位	(1-100)	(1-100)	(11-20)	(1-102)	(11-22)	(12-30)	(23-50)
	正面の面粗さ Ra (nm)	5	5	5	5	5	5	5
	隣接面の面粗さ Ra (nm)	5	50	5	5	5	5	5
	結晶種	GaN						
	結晶成長方法	HVPE	HVPE	HVPE	HVPE	HVPE	HVPE	アーチス
	結晶成長温度 (°C)	1050	1050	1050	1050	1050	1050	870
	正面の面方向	(1-100)	(1-100)	(11-20)	(1-102)	(11-22)	(12-30)	(23-50)
III族窒化物 結晶	正面における凹部の有無	無	有	有	無	無	有	無
	X線回折ピーク の半値幅 (arcsec)	基板直上領域	100	100	250	120	90	280
	基板隣接上方領域	300	800	620	480	380	660	490
	正面の貫通 転位密度 (cm ⁻²)	基板直上領域	1×10^7					
	基板隣接上方領域	3×10^7	8×10^7	8×10^7	6×10^7	4×10^7	7×10^7	4×10^7
	キャリア濃度 (cm ⁻³)	5×10^{18}	4×10^{18}	3×10^{18}				
	主な不純物原子	0, Si						

【0088】

表1から明らかなように、 $\text{I}\text{II}\text{I}$ 族窒化物バルク結晶から、 $\{0\ 0\ 0\ 1\}$ 以外の任意に特定される面方位 $\{h_0 k_0 i_0 l_0\}$ の主面を有する複数の $\text{I}\text{II}\text{I}$ 族窒化物結晶基板を切り出す工程と、複数の $\text{I}\text{II}\text{I}$ 族窒化物結晶基板の主面が互いに平行で、かつ、それらの基板の[0 0 0 1]方向が同一になるように、横方向に複数の $\text{I}\text{II}\text{I}$ 族窒化物結晶基板を互いに隣接させて配置する工程と、複数の $\text{I}\text{II}\text{I}$ 族窒化物結晶基板の主面上に、 $\text{I}\text{II}\text{I}$ 族窒化物結晶を成長させる工程とを含む $\text{I}\text{II}\text{I}$ 族窒化物結晶の製造方法により、 $\{h_0 k_0 i_0 l_0\}$ の主面を有する $\text{I}\text{II}\text{I}$ 族窒化物結晶が得られた。

【0089】

ここで、参考例1～3、実施例4～7に示すように、 $\{h_0 k_0 i_0 l_0\}$ が、 $\{1 - 1 0 X\}$ （ここで、Xは0以上の整数）、 $\{1 1 - 2 Y\}$ （ここで、Yは0以上の整数）および $\{H K - (H + K) 0\}$ （ここで、HおよびKは0以外の整数）からなる群から選ばれるいずれかの結晶幾何学的に等価な面方位に対するオフ角が5°以下であることにより、 $\{h_0 k_0 i_0 l_0\}$ の主面を有する結晶性の高い $\text{I}\text{II}\text{I}$ 族窒化物結晶が得られた。特に、参考例1に示すように、 $\{h_0 k_0 i_0 l_0\}$ が $\{1 - 1 0 0\}$ であることにより、 $\{1 - 1 0 0\}$ の主面を有する結晶性の非常に高い $\text{I}\text{II}\text{I}$ 族窒化物結晶が得られた。

【0090】

また、参考例1，2に示すように、複数の $\text{I}\text{II}\text{I}$ 族窒化物基板が隣接する面の平均粗さRaは、 $\text{I}\text{II}\text{I}$ 族窒化物結晶を安定に成長させる観点から、50nm以下が好ましく、5nm以下であることがより好ましい。

【0091】

[$\text{I}\text{II}\text{I}$ 族窒化物バルク結晶の準備2]

本願発明にかかる $\text{I}\text{II}\text{I}$ 族窒化物結晶の製造方法に用いられる $\text{I}\text{II}\text{I}$ 族窒化物バルク結晶であるAlNバルク結晶を以下の方法で作製した。

【0092】

まず、下地基板としての直径51mmで厚さ0.5mmのSiC基板の(0 0 0 1)面の主面上に、昇華法により、AlNバルク結晶を成長させた。AlNバルク結晶の成長の際、結晶が厚さ0.5mmに成長するまでは、成長温度を1700として、0.1質量%のCO₂ガス(IV族元素含有ガス)を供給して、IV族元素原子である炭素原子をドーピングした。その後、成長温度を1800に維持しつつ、IV族元素含有ガスの供給を止めて、厚さ5.5mm(上記炭素原子をドーピングした0.5mmの厚さの部分を含む)のAlNバルク結晶を成長させた。成長させたAlNバルク結晶の(0 0 0 1)面には複数のファセットにより複数の六角錐状の凹部が形成されていた。

【0093】

次に、機械的研磨を用いて、上記AlNバルク結晶からSiC基板を除去して $\text{I}\text{II}\text{I}$ 族窒化物バルク結晶である直径50mmで厚さ3mmのAlNバルク結晶を得た。このとき、上記IV族元素含有ガスを供給してIV族元素原子(炭素原子)をドーピングして成長させた厚さ0.5mmの部分を除去した。

【0094】

(参考例8)

まず、図3(a)を参照して、AlNバルク結晶($\text{I}\text{II}\text{I}$ 族窒化物バルク結晶1)の両主面である(0 0 0 1)面および(0 0 0 - 1)面を、研削および研磨加工して、両主面の平均粗さRaを5nmとした。

【0095】

次に、図3(a)を参照して、両主面の平均粗さRaを5nmとしたAlNバルク結晶を<1-100>方向に垂直な複数の面でスライスすることにより、幅Sが3mm、長さLが20～50mmで厚さTが1mmの{1-100}の主面を有する複数のAlN結晶基板($\text{I}\text{II}\text{I}$ 族窒化物結晶基板10p, 10q)を切り出した。次いで、切り出した各AlN結晶基板の研削および研磨加工されていない4面を研削および研磨加工して、これら4面の平均粗さRaを5nmとした。こうして、{1-100}の主面の平均粗さRaが

10

20

30

40

50

5 nm である複数の AlN 結晶基板が得られた。それらの AlN 結晶基板の中には、その主面の面方位が {1 - 1 0 0} と完全に一致していない AlN 結晶基板もあったが、かかる AlN 結晶基板のいずれについても、その主面の面方位は {1 - 1 0 0} に対するオフ角が 5° 以下であった。

【0096】

次に、図 3 (b) を参照して、複数の AlN 結晶基板 (III族窒化物結晶基板 10 p, 10 q) の (1 - 1 0 0) の主面 10 pm, 10 qm が互いに平行になるように、かつ、それらの AlN 結晶基板の [0 0 0 1] 方向が同一になるように、横方向にそれらの AlN 結晶基板を互いに隣接させて配置した。このとき、図 3 (c) も参照して、複数の AlN 結晶基板の隣接面 10 pt, 10 qt の平均粗さ Ra は 5 nm である。

10

【0097】

次に、図 3 (c) を参照して、配置した複数の AlN 結晶基板 (III族窒化物結晶基板 10 p, 10 q) の (1 - 1 0 0) 主面 10 pm, 10 qm 上に、昇華法により、窒素ガス雰囲気下 2200°C で AlN 結晶 (III族窒化物結晶 20) を成長速度 100 μm/h で 50 時間成長させた。

【0098】

得られた AlN 結晶 (III族窒化物結晶 20) は基板隣接上方領域 20 t においても異常成長はなく、(1 - 1 0 0) の主面 20 m を有していた。この AlN 結晶 (III族窒化物結晶 20) の結晶性を、(1 - 1 0 0) 面についての X 線回折測定により評価した。

20

この AlN 結晶において、基板直上領域 20 s では、先端に分裂がない回折ピークが得られ、その半値幅は 30 arcsec であった。また、基板隣接上方領域 20 t においても、先端に分裂がない回折ピークが得られ、その半値幅は 50 arcsec であった。

【0099】

また、この AlN 結晶の (1 - 1 0 0) の主面 20 m の貫通転位密度は以下のようにして測定した。すなわち、図 3 (c) のように、(1 - 1 0 0) 面が最も広い領域を持つ AlN ウエハ (III族窒化物ウエハ 21) を切り出した。その AlN ウエハ (III族窒化物ウエハ 21) を 250°C に加熱し融解した KOH - NaOH 混合融液 (質量比で、KOH : NaOH = 50 : 50) に 1 時間浸して、(1 - 1 0 0) 主面をエッチングした。エッチングされた AlN ウエハ (III族窒化物ウエハ 21) の (1 - 1 0 0) 主面を光学顕微鏡で観察して、100 μm × 100 μm の正方形面内のエッチピット数をカウントして、エッチピット密度 (EPD) を主面の貫通転位密度として算出した。

30

【0100】

上記 AlN 結晶の (1 - 1 0 0) の主面 20 m の貫通転位密度は基板直上領域 20 s では $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 、基板隣接上方領域 20 t では $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。また、この AlN 結晶の主な不純物原子は、SIMS (2 次イオン質量分析法) によれば、酸素原子および炭素原子であった。結果を表 2 にまとめた。

【0101】

なお、参考例 8においては、AlN 結晶をその上に成長させる面である複数の AlN 結晶基板の主面の面方位が全て (1 - 1 0 0) であったが、少なくとも一部が (-1 1 0 0) (これは (1 - 1 0 0) と結晶幾何学的に等価である) となっていても同様の結果が得られた。

40

【0102】

(参考例 9)

まず、図 3 (a) を参照して、AlN バルク結晶の両主面である (0 0 0 1) 面および (0 0 0 - 1) 面を、研削および研磨加工して、両主面の平均粗さ Ra を 50 nm とした。

【0103】

次に、図 3 (a) を参照して、両主面の平均粗さ Ra を 50 nm とした AlN バルク結晶を <1 - 1 0 0> 方向に垂直な複数の面でスライスすることにより、幅 S が 3 mm、長

50

さしが20～50mmで厚さTが1mmの{1-100}の主面を有する複数のAlN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)を切り出した。次いで、切り出した各AlN結晶基板の研削および研磨加工されていない4面を研削および研磨加工して、これら4面の平均粗さRaを5nmとした。こうして、{1-100}の主面の平均粗さRaが5nmである複数のAlN結晶基板が得られた。それらのAlN結晶基板の中には、その主面の面方位が{1-100}と完全に一致していないAlN結晶基板もあったが、かかるAlN結晶基板のいずれについても、その主面の面方位は{1-100}に対するオフ角が5°以下であった。

【0104】

次に、図3(b)を参照して、複数のAlN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)の(1-100)の主面10pm, 10qmが互いに平行になるように、かつ、それらのAlN結晶基板の[0001]方向が同一になるように、横方向にこれらのAlN結晶基板を互いに隣接させて配置した。このとき、図3(c)も参照して、複数のAlN結晶基板の隣接面10pt, 10qtの平均粗さRaは50nmである。10

【0105】

次に、図3(c)を参照して、配置した複数のAlN結晶基板(III族窒化物結晶基板10p, 10q)の(1-100)主面10pm, 10qm上に、昇華法により、窒素ガス雰囲気下2200℃でAlN結晶(III族窒化物結晶20)を成長速度100μm/hで50時間成長させた。20

【0106】

得られたAlN結晶(III族窒化物結晶20)は基板隣接上方領域20tにおいても異常成長はなく、(1-100)の主面20mを有していた。このAlN結晶の(1-100)面についてのX線ロッキングカーブ測定において、基板直上領域20sでは、先端に分裂がない回折ピークが得られ、その半値幅は100arcsecであった。また、基板隣接上方領域20tにおいても、先端に分裂がない回折ピークが得られ、その半値幅は150arcsecであった。また、このAlN結晶の(1-100)の主面20mの貫通転位密度は基板直上領域20sでは $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 、基板隣接上方領域20tでは $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。また、このAlN結晶の主な不純物原子は酸素原子および炭素原子であった。結果を表2にまとめた。30

【0107】

なお、参考例9において、AlN結晶をその上に成長させる面である複数のAlN結晶基板の主面の面方位が全て(1-100)であったが、少なくとも一部が(-1100)(これは(1-100)と結晶幾何学的に等価である)となっていても同様の結果が得られた。

【0108】

【表2】

		参考例8	参考例9
III族窒化物 結晶基板	基板種	AlN	AlN
	主面の面方位	(1-100)	(1-100)
	主面の面粗さ Ra (nm)	5	5
	隣接面の面粗さ Ra (nm)	5	50
III族窒化物 結晶	結晶種	AlN	AlN
	結晶成長方法	昇華	昇華
	結晶成長温度 (°C)	2200	2200
	主面の面方向	(1-100)	(1-100)
	主面における凹部の有無	無	無
	X線回折ピーク の半値幅 (arcsec)	基板直上領域 基板隣接上方領域	30 50 100 150
	主面の貫通 転位密度 (cm ⁻²)	基板直上領域 基板隣接上方領域	1×10^5 2×10^5 3×10^5 4×10^5
	キャリア濃度 (cm ⁻³)	—	—
	主な不純物原子	O, C	O, C

【0109】

表2から明らかなように、III族窒化物バルク結晶から、{0001}以外の任意に特定される面方位 {h₀k₀i₀l₀} の主面を有する複数のIII族窒化物結晶基板を切り出す工程と、複数のIII族窒化物結晶基板の主面が互いに平行で、かつ、それらの基板の[0001]方向が同一になるように、横方向にこれらの基板を互いに隣接させて配置する工程と、複数のIII族窒化物結晶基板の主面上にIII族窒化物結晶を成長させる工程とを含むIII族窒化物結晶の製造方法により、{h₀k₀i₀l₀} の主面を有するIII族窒化物結晶が得られた。

【0110】

ここで、表1の参考例1～3、実施例4～7と表2の参考例8および9とを対比すると明らかのように、III族窒化物結晶の製造方法において、III族窒化物結晶を成長させる温度を2000以上とすることにより、III族窒化物結晶の主面の貫通密度が著しく低減することがわかった。

【0111】

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。

【産業上の利用可能性】

【0112】

本発明にかかる製造方法により製造されるIII族窒化物結晶は、発光素子（発光ダイオード、レーザダイオードなど）、電子デバイス（整流器、バイポーラトランジスタ、電界効果トランジスタまたはHEMT（High Electron Mobility Transistor；高電子移動度トランジスタ）など）、半導体センサ（温度センサ、圧力センサ、放射センサまたは可視・紫外光検出器など）、SAWデバイス（Surface Acoustic Wave Device；表面弹性波素子）、加速度センサ、MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）部品、圧電振動子、共振器または圧電アクチュエータなどに利用される。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【0113】

【図1】本発明にかかるⅢ族窒化物結晶の製造方法の一実施形態を示す概略図である。ここで、(a)は基板切り出し工程を示す概略斜視図であり、(b)は基板配列工程を示す概略斜視図であり、(c)は結晶成長工程を示す概略断面図である。

【図2】Ⅲ族窒化物バルク結晶を成長させるための下地基板を示す概略図である。ここで、(a)は概略平面図を示し、(b)は(a)のⅢB-ⅢBにおける概略断面図を示す。

【図3】本発明にかかるⅢ族窒化物結晶の製造方法の一例を示す概略図である。ここで、(a)は基板切り出し工程を示す概略斜視図であり、(b)は基板配列工程を示す概略斜視図であり、(c)は結晶成長工程を示す概略断面図である。10

【図4】本発明にかかるⅢ族窒化物結晶の製造方法の他の例において、結晶成長工程を示す概略断面図である。

【図5】本発明にかかるⅢ族窒化物結晶の製造方法のさらに他の例を示す概略図である。ここで、(a)は基板切り出し工程を示す概略斜視図であり、(b)は基板配列工程を示す概略斜視図であり、(c)は結晶成長工程を示す概略断面図である。

【図6】本発明にかかるⅢ族窒化物結晶の製造方法のさらに他の例を示す概略図である。ここで、(a)は基板切り出し工程を示す概略斜視図であり、(b)は基板配列工程を示す概略斜視図であり、(c)は結晶成長工程を示す概略断面図である。

【図7】本発明にかかるⅢ族窒化物結晶の製造方法のさらに他の例を示す概略図である。ここで、(a)は基板切り出し工程を示す概略斜視図であり、(b)は基板配列工程を示す概略斜視図であり、(c)は結晶成長工程を示す概略断面図である。20

【図8】本発明にかかるⅢ族窒化物結晶の製造方法のさらに他の例を示す概略図である。ここで、(a)は基板切り出し工程を示す概略斜視図であり、(b)は基板配列工程を示す概略斜視図であり、(c)は結晶成長工程を示す概略断面図である。

【図9】本発明にかかるⅢ族窒化物結晶の製造方法のさらに他の例を示す概略図である。ここで、(a)は基板切り出し工程を示す概略斜視図であり、(b)は基板配列工程を示す概略斜視図であり、(c)は結晶成長工程を示す概略断面図である。

【図10】六方晶であるⅢ族窒化物結晶のユニットセルにおける{1-10X}(Xは0以上の整数)面の具体例を示す概略斜視図である。

【図11】六方晶であるⅢ族窒化物結晶のユニットセルにおける{11-2Y}(Yは0以上の整数)面の具体例を示す概略斜視図である。30

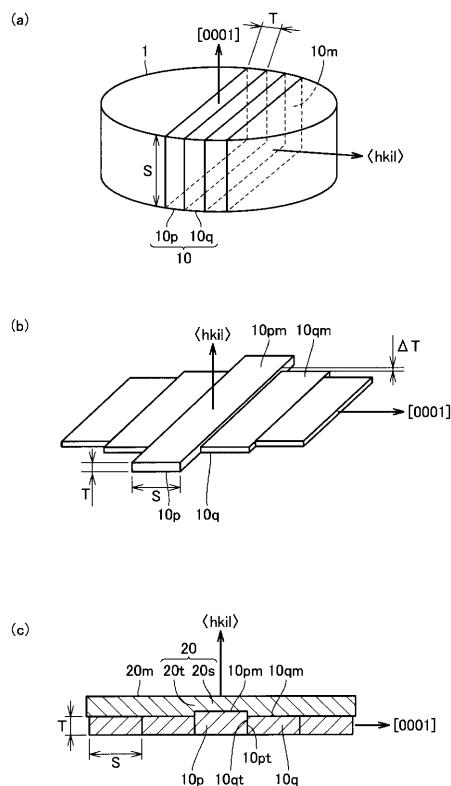
【図12】六方晶であるⅢ族窒化物結晶のユニットセルにおける{HK-(H+K)0}(HおよびKは0以外の整数)面の具体例を示す概略斜視図である。

【符号の説明】

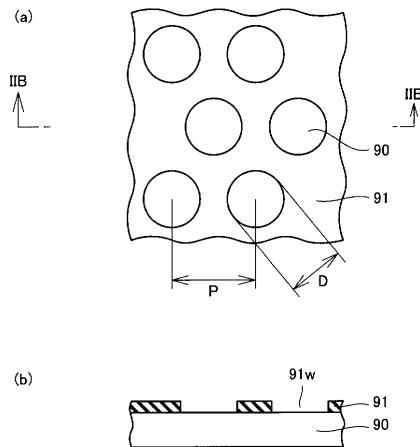
【0114】

1 Ⅲ族窒化物バルク結晶、10p, 10q Ⅲ族窒化物結晶基板、10pm,
, 10qm, 20m 主面、10pt, 10qt 隣接面、20 Ⅲ族窒化物結晶、
20f ファセット、20s 基板直上領域、20t 基板隣接上方領域、20v 凹部
、21 Ⅲ族窒化物ウエハ、90 下地基板、91 マスク、91w 窓。

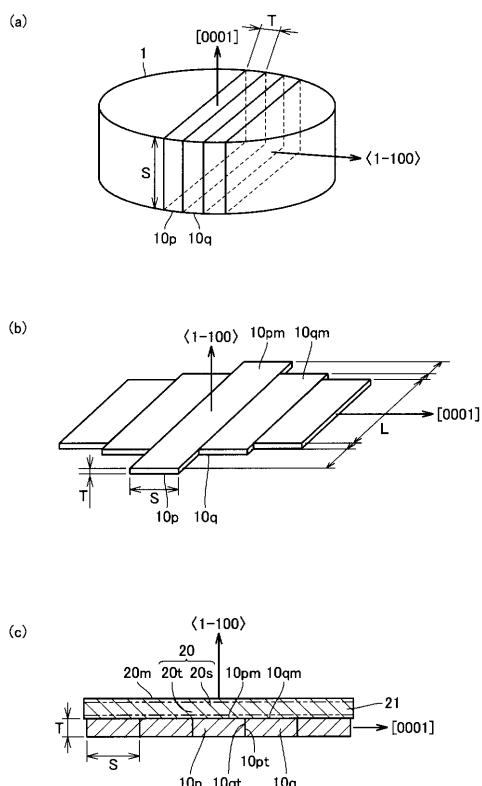
【図1】



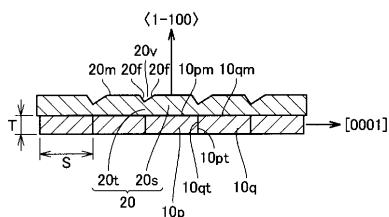
【図2】



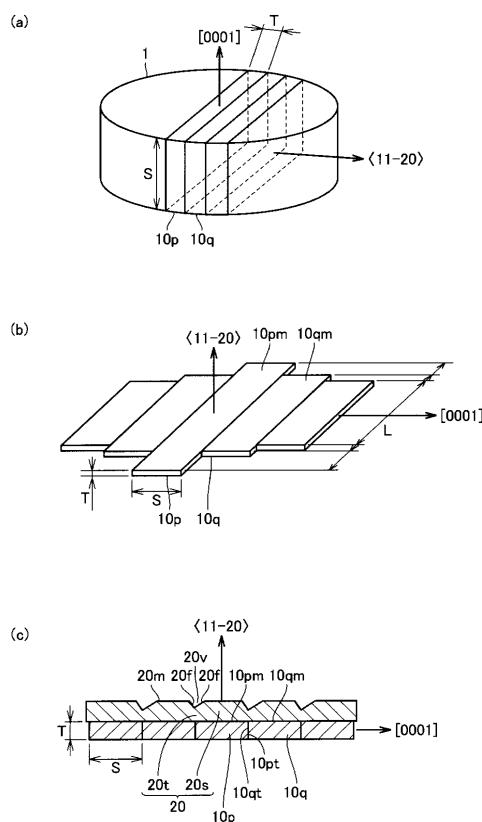
【図3】



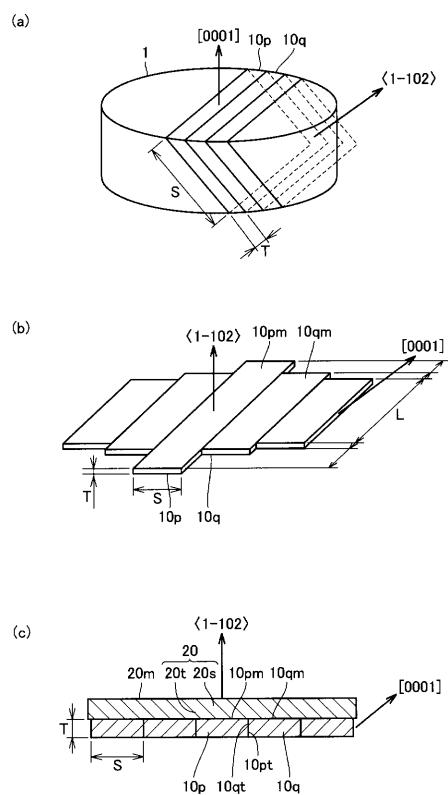
【図4】



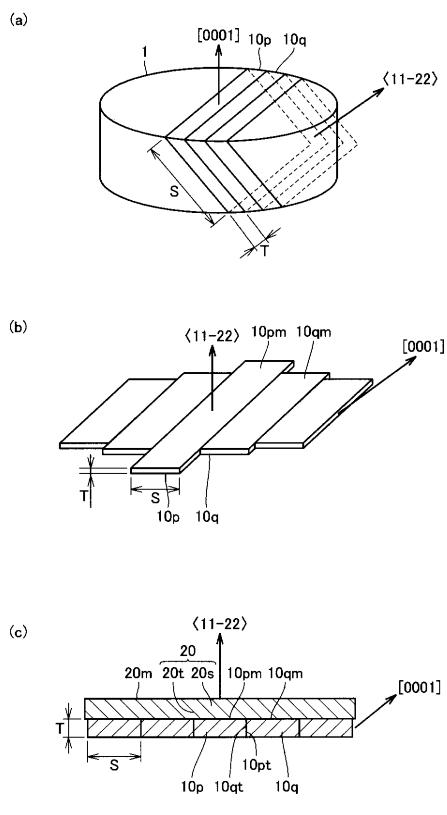
【図5】



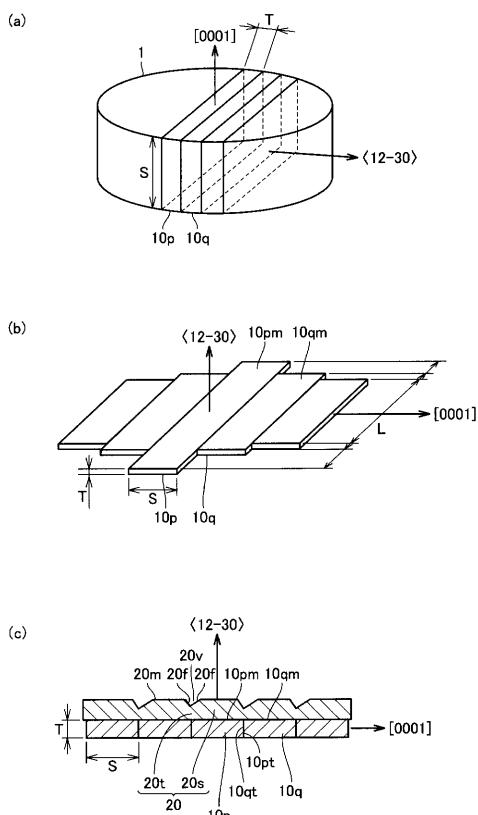
【図6】



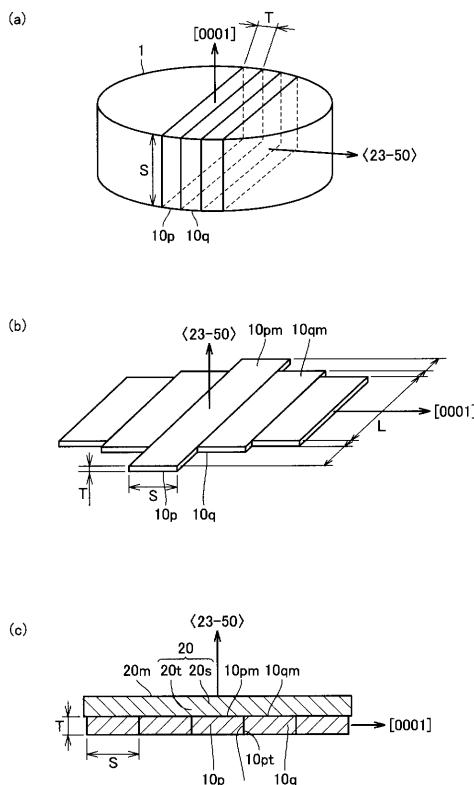
【図7】



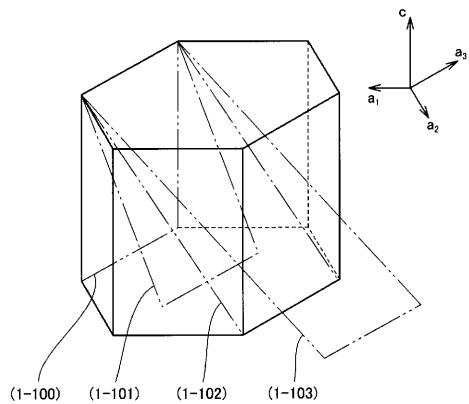
【図8】



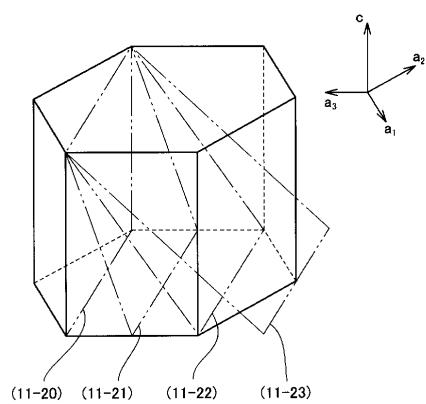
【図9】



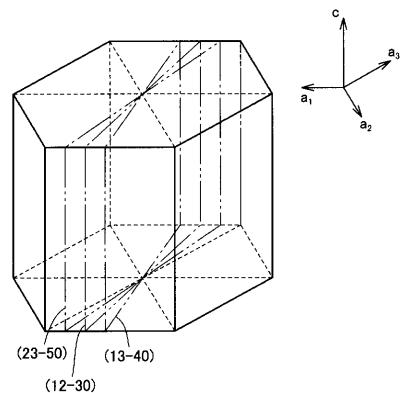
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 谷崎 圭祐
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 中幡 英章
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 中畠 成二
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 岡久 拓司
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 田中 則充

(56)参考文献 特開2002-029897(JP,A)
特開平03-075298(JP,A)
特開平06-227896(JP,A)
特開2006-027976(JP,A)
特開2006-315947(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 30 B 1 / 00 - 35 / 00
H 01 L 21 / 205