

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5656401号
(P5656401)

(45) 発行日 平成27年1月21日(2015.1.21)

(24) 登録日 平成26年12月5日(2014.12.5)

(51) Int.Cl.	F I
C 3 O B 29/38 (2006.01)	C 3 O B 29/38 D
C 3 O B 25/18 (2006.01)	C 3 O B 25/18
C 3 O B 33/00 (2006.01)	C 3 O B 33/00

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-508221 (P2009-508221)	(73) 特許権者	500562905
(86) (22) 出願日	平成19年5月4日(2007.5.4)		フライベルガー・コンパウンド・マテリアルズ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
(65) 公表番号	特表2009-536139 (P2009-536139A)		FREIBERGER COMPOUND MATERIALS GMBH
(43) 公表日	平成21年10月8日(2009.10.8)		ドイツ連邦共和国、09599 フライベルク、アム・ユンガー・レーベ・シャハト、5
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/003961		
(87) 国際公開番号	W02007/128522	(74) 代理人	110000291
(87) 国際公開日	平成19年11月15日(2007.11.15)		特許業務法人コスモス特許事務所
審査請求日	平成22年2月23日(2010.2.23)	(72) 発明者	ライビガー, ギュンナー
(31) 優先権主張番号	60/798, 314		ドイツ連邦共和国 09599 フライベルク, ドクター・クルツ・シュトラーセ, 7
(32) 優先日	平成18年5月8日(2006.5.8)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 III-Nバルク結晶及び自立型 III-N基板の製造方法、並びに III-Nバルク結晶及び自立型 III-N基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

III-Nバルク結晶を製造する方法であって、

IIIは、周期表のIII族のうちAl、Ga及びInから選択された少なくとも1つの元素を指し、

前記III-Nバルク結晶を、ハイドライド気相成長法によって基板又はテンプレート上に成長させ、

前記III-Nバルク結晶の成長速度がリアルタイムで測定され、前記III-Nバルク結晶の成長最前面の位置がリアルタイム制御によって一定に維持され、

実際の成長速度を、エピタキシャル成長の間少なくとも一の値で本質的に一定に維持するように、成長速度をリアルタイムで測定して動的に制御して、

前記結晶の重量、又は前記結晶にサセプタを含む結晶ホルダを加えたものの重量を計る方法によって、成長速度が測定又は決定される

ことを特徴とするIII-Nバルク結晶の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載するIII-Nバルク結晶の製造方法において、

c面、a面、m面、又はr面に対して0.1~30°のオフ角(ミスカット)を有する成長面又は成長表面を有するIII-N基板が前記III-Nバルク結晶を成長させる基板として使用され、前記III-Nバルク結晶がその上に堆積される

ことを特徴とするIII-Nバルク結晶の製造方法。

10

20

【請求項3】

請求項1に記載するIII-Nバルク結晶の製造方法において、
 実際の成長速度と所望の成長速度とを比べたときに最大で10%の差を検出したとき、
 実際に一定した成長速度への修正又は調整が行われる
 ことを特徴とするIII-Nバルク結晶の製造方法。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか一項に記載するIII-Nバルク結晶の製造方法において、
 前記成長させたIII-Nバルク結晶は、円形又は略円形の断面を有し、
 前記円形の断面は、5cm以上の直径を有する
 ことを特徴とするIII-Nバルク結晶の製造方法。

10

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載するIII-Nバルク結晶の製造方法において、
 前記成長させたIII-Nバルク結晶の長さは、1mm以上である
 ことを特徴とするIII-Nバルク結晶の製造方法。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載するIII-Nバルク結晶の製造方法において、
 サファイア、炭化シリコン、砒化ガリウム、アルミン酸リチウム又はシリコンの単結晶
 形がそれぞれ前記III-Nバルク結晶を成長させる基板として使用され、
 前記III-Nバルク結晶を、その基板上に又はその基板を含むテンプレート上に成長さ
 せる
 ことを特徴とするIII-Nバルク結晶の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガス相又は蒸気相からIII-Nバルク結晶を製造する方法、並びにIII-Nバルク結晶から得られる自立型III-N基板を製造する方法に関する。「III-N」という用語は、III-N化合物を示し、IIIは、アルミニウム、ガリウム及びインジウム（以下、場合によっては（Al、Ga、In）と略す）から選択された、元素周期表のIII族の少なくとも1つの元素を指し、Nは窒素を指す。III-Nバルク結晶及び自立型III-N基板は、主材料としてIII-N化合物を含み、III-Nバルク結晶及び自立型III-N基板のそれぞれは、好ましくは、主要部分又は全体がIII-N化合物から成り、任意で不純物を含んでもよい。本発明はさらに、そのような方法の利益によって得られるIII-Nバルク結晶及び自立型III-N基板自体に関する。自立型III-N基板は、光電子装置及び電子装置を製造するための基板として特に適している。

30

【背景技術】

【0002】

産業上の利用において、（Al、Ga、In）Nベースの発光ダイオード又はレーザーダイオードのための部品又はデバイスは、従来、Al₂O₃（サファイア）又はSiCなどの異種基板上又はその上方に成長させることにより製造されてきた。異種基板を使用して得られる部品又はデバイスの結晶の質、寿命及び性能に関する欠点は、例えば（Al、Ga）N基板のような、III-N基板上に成長させることによって緩和されることがある。しかしながら、現在まで、そうした基板は、十分な品質のものではなかった。この主な原因は、典型的な成長温度でIII-N化合物にかかる安定状態の窒素の極端に高い蒸気圧によって、従来のバルク成長技術が困難となっていたことにある。高圧下におけるバルク材料の成長は、Porowski（MRS Internet J. Nitride Semiconduct. Res. 4S1, 1999, G1.3）によって開示されている。この方法では、良質のGaNバルク材料が得られるが、現在まで、最大で100mm²の表面積を有する小さなGaN基板しか製造できていないという不利な点がある。さらに、この製造方法では、他の方法と比べて長い製造時間が必要となり、また、成長圧力が非常に高いため、技術的に困難でありコストも高い。

40

【0003】

50

さらなる方法として、III - N材料をガス相又は蒸気相から異種基板上に成長させた後、異種基板から分離するものがある。GaNなどのIII - Nの厚い自立層の製造については、ハイドライド気相成長法(HVPE)によってサファイア(Al_2O_3)製の基板上に事前に成長させた厚いGaN層をサファイア基板から分離することが、例えば、M. Kelly et al. (Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38, 1999, pp. L217-L219), "Large Free-Standing GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy and Laser Induced Lift-Off"によって開示されている。この目的のため、この文献には、GaNを蒸着したサファイア基板にレーザーを照射し、その結果、GaN層がサファイア基板との境界面において局所的に熱分解され、それによってサファイア基板から剥離することが記述されている。別の分離方法としては、基板の湿式化学エッチング(例えば、GaAsについては、K. Motoki et al. Jap. J. Appl. Phys. Vol. 40, 2001, pp. L140-L143を参照)、乾式化学エッチング(例えば、SiCについては、Yu. Melnik et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 482, 1998, pp. 269-274を参照)、又は機械的ラッピング(例えば、サファイアについては、H. -M. Kim et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 639, 2001, pp. G6.51.1-G6.51.6を参照)が挙げられる。前述の方法の欠点は、一方では、基板分離の複雑な技術が原因で比較的成本が高いことにあり、他方では、等質的に低い欠陥密度を有するIII - N材料を製造することが根本的に困難なことにある。

【0004】

気相エピタキシーによってIII - N基板上に厚いIII - Nバルク結晶(ポウル)を成長させること、及びその後切断工程によってバルク結晶を分離し単体のIII - N基板を得ることにより、上述の方法に対する代替技術が得られる。そうした方法は、Vaudo et al. (米国特許第6,596,079号)によって開示されている。HVPEが好ましい成長方法として選択され、好ましいポウル結晶の長さとして、1mm、4mm又は10mmを超える値が示されている。Vaudo et al.はさらに、その中で、ワイヤ切断、又は化学的/機械的研磨、反応性イオンエッチング、もしくは光電気化学エッチングなどのさらなる処理工程によって、バルク結晶からIII - N基板がどのように得られるかについても開示している。さらに、前述の技術によって製造されるIII - Nバルク結晶及び基板は、Vaudo et al.の国際出願(WO01/68955A1)においても言及されている。Melnik et al.は、1cmを超える結晶長さを有するGaNバルク結晶(米国特許第6,616,757号)又はAlGaNバルク結晶(US2005/0212001A1)の成長法について開示している。この方法は、基本的に、単結晶(Al)GaN層を基板上に成長させる工程と、基板を除去する工程と、単結晶(Al)GaN層上の(Al)GaNバルク結晶を洗浄する工程とから成る。好ましい方法として、特定のリアクタ構成を用いたHVPEプロセスが言及されている。さらに、Melnik et al.は、米国出願(US2005/0164044A1)及び米国特許第6,936,357号において、寸法、転位密度、又はX線ロッキング曲線の半値全幅など、様々な特性を有するGaN及びAlGaNバルク結晶について開示している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、良好な結晶の質と成長方向及び/又はそれに垂直な平面内における均等な配列とをそれぞれに有するIII - Nバルク結晶の製造方法及びIII - N基板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の第1の態様は、III - Nバルク結晶を製造する方法であって、IIIは、周期表のIII族のうちAl、Ga及びInから選択された少なくとも1つの元素を指し、前記III - Nバルク結晶を、気相エピタキシーによって基板又はテンプレート上に成長させ、前記III - Nバルク結晶の成長速度を、リアルタイムで測定するIII - Nバルク結晶の製造方法を提供する。

【0007】

本発明の第1の態様においては、前記成長速度が動的に制御されることが好ましい。

【0008】

本発明の第2の態様は、III-Nバルク結晶を準備する方法であって、IIIは、周期表のIII族のうちAl、Ga及びInから選択された少なくとも1つの元素を指し、前記III-Nバルク結晶を、気相エピタキシーによって基板又はテンプレート上に成長させ、実際の成長速度を、エピタキシャル成長の間少なくとも一の値で本質的に一定に維持するIII-Nバルク結晶の準備方法を提供する。この発明に係る方法の作業により、本質的に主要工程の間、好ましくは本質的に全工程の間、かつ所望であれば、バルク結晶を所望長さまで成長させる工程全体の間、成長速度を維持することが可能になる。この発明において使用される用語の「本質的に一定の」とは、さらに詳細に後述する本発明の結晶の質を実現できることを意味する。好ましい一実施形態では、実際の成長速度とノミナルな(所望の)成長速度とを比べたときに最大で10%の差、特に最大で5%の差、その中でも特に最大で2%の差を検出したとき、実際に一定した成長速度への修正又は調整が行われる。さらに好ましいやり方では、成長速度は、厳密に一定であり、すなわち、制御精度(標準偏差 $\pm 0.5\%$)以内にある。所望厚さのIII-Nバルク結晶の成長工程全体の間、成長速度を1つの予め定められた値で維持することができ、又は、成長速度を、部分的な期間において、複数の異なる予め定められかつそれぞれが一定である値に維持するようにしてもよい。

10

【0009】

20

本発明の第1及び第2の態様の好ましい実施形態では、III-Nバルク結晶のエピタキシャル成長は、ヘテロ基板(異種基板)上又はホモ基板(ネイティブ基板)上に直接行われてもよい。III-Nバルク結晶の成長前に、一又は複数の中間層を堆積して、ヘテロ又はホモ基板を含むテンプレートを形成してもよく、その中間層(一又は複数)の組成を、III-Nバルク結晶の組成とは独立に選択してもよい。中間層(一又は複数)を堆積する方法、技術、及び/又は装置を、自由に選択してもよい。例えば、中間層(一又は複数)の成長速度は、測定され、又は測定されて一定に維持されてもよく、あるいは、測定もされず一定に維持もされなくてもよい。

【0010】

本発明の第1及び第2の態様の好ましい実施形態では、前記工程において、ハイドライド気相成長法が成長方法として使用されるとよい。

30

【0011】

成長速度を測定又は決定するために、前記結晶、又は前記結晶にサセプタを含む結晶ホルダを加えたものを計量する方法と、成長表面から反射される超音波の持続期間又は出力時間を決定する方法と、成長している前記結晶を照明することによって得られる結晶の影を決定し、前記成長している結晶の後方で移動する前記影(CCD(投影原理)を用いて)を検出する方法と、成長表面で反射されているレーザービームを検出する光学三角測量、すなわちその角度を決定する方法との群から選択された方法が特に適切である。

【0012】

本発明の第1及び第2の態様の好ましい実施形態において、前記III-Nバルク結晶の成長最前面の位置は、リアルタイム制御によって一定に維持されるとよい。

40

【0013】

本発明の第1及び第2の態様の好ましい実施形態では、成長面又は結晶表面としてc面、a面、m面又はr面を有するIII-N基板又はテンプレートが前記III-Nバルク結晶を成長させる基板として用いられ、前記III-Nバルク結晶がそのように選択された前記成長面/結晶表面上に堆積される。

【0014】

本発明の第1及び第2の態様の好ましい実施形態では、前記c面、a面、m面、又はr面に対して $0.1 \sim 30^\circ$ のオフ角(ミスカット)を有する成長面又は成長表面を有するIII-N基板が前記III-Nバルク結晶を成長させる基板として使用され、前記III-Nバ

50

ルク結晶がその上に堆積される。

【0015】

本発明の第1及び第2の態様の好ましい実施形態では、ドーブされたIII-Nバルク結晶が、基板又はテンプレート、好ましくはドーブされたIII-N基板又はテンプレート上に堆積され、シリコン、テルル、マグネシウム及び鉄からなる群から選択された元素がそれぞれドーパントとして用いられる。

【0016】

本発明の第1及び第2の態様の好ましい実施形態では、前記成長させたIII-Nバルク結晶は、円形又は略円形の断面を有し、前記円形の断面は、5cm以上の直径を有し、好ましくは、前記成長させたIII-Nバルク結晶の長さは、1mm以上であり、より好ましくは、前記成長させたIII-Nバルク結晶の長さは、1cm以上であり、その中でも特に、前記成長させたIII-Nバルク結晶の長さは、3cm以上であることが好ましい。

10

【0017】

本発明の特に有利な点は、中でも、結晶の質に関する特有の性質及び結晶の質の均等な分布が、特に成長方向に垂直な成長面において、成長したIII-Nバルク結晶及びそれにより作成し個別化された自立型III-N基板を、前述した所望の寸法で実現可能なことである。

【0018】

本発明の第1及び第2の態様の好ましい実施形態では、サファイア、炭化シリコン、砒化ガリウム、アルミン酸リチウム又はシリコンの単結晶形が、それぞれIII-Nバルク結晶を本発明により成長させるための基板として使用される。特に好ましい実施形態では、GaN表面を含む基板が、自立形態又はテンプレート形態の基板として用いられ、本発明によってGaNバルク結晶を成長させる。

20

【0019】

本発明による工程を実施した後、自立型III-N結晶基板は、一又は複数のIII-N基板をIII-Nバルク結晶から分離することによって容易に製造することができる。分離に関しては様々な適切な方法が知られており、ワイヤ切断は特に適切な方法である。その後、更なる処理工程を実施することができ、特に、ラッピング、(化学的及び/又は機械的)研磨、(湿式及び/又は乾式)エッチング、その後の熱処理、(適切には少なくともアンモニアを含有する)ガス雰囲気内でのコンディショニング、及び/又は任意の所望の仕上げ工程又は洗浄工程を例示することができる。

30

【0020】

本発明のさらなる態様によれば、特有の結晶の質を有するIII-Nバルク結晶を提供することができる。本発明のIII-Nバルク結晶は、本発明による上述した方法によって得ることができる。好ましくは、III-Nバルク結晶は、上述したような本発明の第1及び第2の態様による方法、また任意に上述の好ましい実施形態による発明の方法によって準備される。

【0021】

本発明によるIII-Nバルク結晶及びそれに付随して分離され個別化された自立型III-N基板の固有かつ驚くほど良好な結晶構造は、特に、ロッキング曲線マッピング及び/又はマイクロラマンマッピングによって明らかにされる。

40

【0022】

すなわち、本発明に係るIII-Nバルク結晶のロッキング曲線マッピングを、(i)成長面に平行かつ/又は、(ii)成長方向の面上で行うとき、それぞれ測定された半値全幅の標準偏差は、(i)の場合には5%以下、好ましくは3%以下であり、(ii)の場合には10%以下、好ましくは7.5%以下である。

標準偏差の算出は、一般的に、測定される(i)の面又は(ii)の面上の複数の、例えば100個の測定点(若しくは100個以外の測定点)それぞれにおいて、ロッキング曲線マッピング測定を行い、行われた測定全ての半値全幅の平均値を算出し、通常の評価によってこの平均値に対する標準偏差を決定することにより行われる。(ii)にお

50

いて、ウェハ面をバルク結晶の成長方向で分離することが望ましくない場合、最初に、成長方向に垂直な面を有する複数のウェハをバルク結晶から（例えば、ウェハを通常準備する場合のように、バルク結晶の長手方向を横断するワイヤ切断によって）分離し、次に、そのように分離されたウェハに対して、複数の、例えば100個の測定点（若しくは100個以外の測定点）においてロッキング曲線マッピング測定をそれぞれ行い、続いて、分離されたウェハを用いてそれぞれ算出された半値全幅の平均値の標準偏差を決定する形式で適切に行うことができる。仮に、管理された測定において成長方向における標準偏差が上述の直接測定に比べて材料のサンプルに偏差がある場合、成長方向での直接測定は、精度がより高いため有効である。

【0023】

本発明の他の一態様によれば、代替案として、又は補足的に質を決定するパラメータとして、前記III-Nバルク結晶のマイクロラマンマッピングを、(i)成長面に平行かつ/又は、(ii)成長方向の面上で行うとき、 E_2 フォノンの測定された半値全幅の標準偏差は、(i)の場合は5%以下、好ましくは3%以下、さらに好ましくは2%以下であり、(ii)の場合は10%以下、好ましくは7.5%以下、さらに好ましくは5%以下である。

上述のように、標準偏差の算出は、一般的に、測定される(i)の面又は(ii)の面上の複数の、例えば100個の測定点（若しくは100個以外の測定点）それぞれにおいて、マイクロラマンマッピング測定を行い、行われた測定全ての E_2 フォノンの半値全幅の平均値を算出し、通常の統計評価によってこの平均値に対する標準偏差を決定することにより行われる。(ii)の場合、やはり、最初に、成長方向に垂直な面を有する複数のウェハをバルク結晶から（例えば、ウェハを通常準備する場合のように、バルク結晶の長手方向を横断するワイヤ切断によって）分離し、次に、上述のように、複数の、例えば100個の測定点（若しくは100個以外の測定点）においてマイクロラマンマッピング測定をそれぞれ行い、続いて、分離されたウェハを用いてそれぞれ算出された E_2 フォノンの半値全幅の平均値の標準偏差を決定するという形式で適切に行うことができる。仮に、材料のサンプルを用いた管理された測定において成長方向における標準偏差が上述の直接測定に比べて偏差がある場合、成長方向での直接測定は、精度がより高いため有効である。

【0024】

このように提供されたIII-Nバルク結晶から分離することにより、同様の結晶の質を有する単体の自立型III-N基板を得ることができる。上述のように、成長面に平行な面上で本発明による自立型III-N基板のロッキング曲線マッピングを行うとき、測定された半値全幅の標準偏差は5%以下、好ましくは3%以下、より好ましくは2%以下である。

同様に、前記III-Nバルク結晶のマイクロラマンマッピングを、(i)成長面に平行かつ/又は、(ii)成長方向の面上で行う場合、 E_2 フォノンの測定された半値全幅の標準偏差は、(i)の場合は3%以下、好ましくは2%以下であり、(ii)の場合は5%以下、好ましくは3%以下である。

ロッキング曲線マッピング測定及びマイクロラマンマッピング測定に関しては、上記の記載が参照される。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、良好な結晶の質と成長方向及び/又はそれに垂直な平面内における均等な配列とをそれぞれに有するIII-Nバルク結晶の製造方法及びIII-N基板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】

【0026】

以下、本発明の好ましい実施形態について記載するが、それらは限定的な意味に解釈されない。むしろ、この実施形態についての記載は、単に本発明を説明する役割を果たすも

10

20

30

40

50

のであって、添付した特許請求の範囲内で当業者が変形及び変更を行えることはもちろんである。

【 0 0 2 7 】

上記背景技術で記載したような当該技術の方法、例えばVaudo et al.又はMelnik et al.の技術態様は、どれも、結晶成長の間、成長速度がその場で測定又は制御されることを示唆するものではない。たとえノミナルな成長速度が要求され又は意図される場合であっても、例えば少なくとも1mmの層厚もしくはバルク結晶長さをもたらす、厚いIII-N層やそれに付随するバルク結晶のエピタキシャル成長に必要な期間にわたって適切な制御を行うことなくしては、(少なくとも測定精度の範囲内で)成長速度は実質的には一定ではない。一般に、例えば、(所望の成長面や結晶表面以外の成長面や結晶表面を備えた)面の形成、寄生堆積(parasitic deposition)、(特に成長面全体にわたって)変化する温度フィールド、(例えばHCl及び/又はNH₃の)流入開始時における不正確な流量、(例えば、Ga源の充填レベルの減少と併発する)反応開始時における不正確な反応交代(reaction turnover)、並びに変化するIII-N比などを含む様々な要因が、推定上の定常成長速度に影響を及ぼす。注目すべきことに、本発明によれば、気相成長方法の特にHVPEにおける成長速度がパラメータであり、そのパラメータは結晶の質の大部分を決定するので、例えばエピタキシャル成長中に、成長速度をその場で測定し動的に制御することにより、結晶の質と成長方向及び/又はそれに垂直な平面内における配列に、予想以上に顕著な効果が得られることがわかった。

【 0 0 2 8 】

本発明による成長速度のその場での測定及び動的制御により、成長工程の間、成長速度を制御精度内で有効に一定に保つことができる。実際の定常成長速度に影響を及ぼし成長速度を一定に保つのを妨げる、少なくとも1つ、好ましくは前述した多数の任意に生じる要因を、回避し、かつ/又は相殺し、かつ/又は補償することができる。したがって、本発明によれば、III-Nバルク結晶、並びにそれからそれぞれ個別化され分離されるIII-N基板を、良好な結晶の質と成長方向及び/又はそれに垂直な平面内における均等な配列との唯一の組み合わせにより提供することができる。

【 0 0 2 9 】

HVPE装置は、成長速度のその場での測定が適切な手段によって行われるように、本発明に従って適切に変更される。特に適切な方法として、次のものを使用することができる。

(i) 計量モジュール、すなわちロードセル又は圧力センサによって、結晶、又は結晶に結晶ホルダ及びサセプタを加えたものを計量する方法、

(ii) 成長表面から反射される超音波の持続期間又は出力時間を決定する方法、

(iii) 例えばCCD(投影原理)を用いて、照明を通して得られる結晶の影を決定する方法、

(iv) 光学三角測量、すなわち、成長表面から反射されたレーザービームが検出される角度を決定する方法、

あるいは、

(v) ウェハに垂直な反射率測定(比較的厚い層にはそれほど適さない)。

【 0 0 3 0 】

そのように変更されたHVPE装置の場合、異種基板又はIII-N基板が、開始基板又は種基板として使用される。いわゆるテンプレートも可能な基板の形態として含まれ、その際、材料の類型や堆積方法に関してIII-N結晶材料とは独立した、一又は複数の中間層材料が(異種又は同種の)基板上に堆積される。好ましくは、III-N基板又は異種基板上に形成されたIII-Nテンプレート、例えば、5cmを超える直径及び(0001)配向を有するGaNテンプレートが使用される。より好ましくは、基板は、例えば約0.3°~約0.6°の範囲内で、正確な(0001)面に対して基板表面の僅かな配向ずれ(ミスカット)を有する。

【 0 0 3 1 】

成長温度に達する前に(すなわち、より低温において)すでに、ガス雰囲気は事前にリアクタ内に供給されることが好ましく、ガス雰囲気は、水素、窒素、及びアンモニアから成るガス群から選択された、最も好ましくは少なくともN含有ガスを含む、一又は複数のガスを含むことが好ましい。特に、結晶表面の安定化のために、気体のアンモニアが適用される。成長温度に達した後、III族の開始材料を供給することによってIII-Nバルク結晶の成長が開始される。これは、GaNバルク結晶の成長の場合、例えば、気体の塩化水素がGa源を一杯に満たすか又はそこを通過するように送られ、それによって塩化ガリウムガスが生じリアクタ内に供給されることを意味する。III族開始材料を供給することに加えて、付随するドーパント用の開始材料を、所望に応じて任意に供給してもよい。

【0032】

図1は、本発明を適用可能なHVPE装置の基本構成の一例を断面図で概略的に示す。本発明を適用可能な実施形態に係るHVPE装置20は、石英リアクタ21、それを取り囲む多分割炉(multi-zone furnace)22、矢印によって示されるガス供給源23及び23'、及び矢印によって示されるポンプ及び排気システム24を含む。基板ホルダ26上のテンプレート16は、フランジ25の装着や取出を通してリアクタ内に導入される。ポンプ及び排気システム24によって、リアクタは、その後、適切な1000mbar以下の範囲であって例えば約950mbarという所望のプロセス圧力に達する。多分割炉は、基板の表面上の成長温度を設定する第1の区域22Aと、Ga井戸28の領域の温度を設定する第2の区域22Bとを有する。キャリアガスとしてのH₂及び/又はN₂は、ガス供給源23及び23'を介してリアクタに供給される。塩化ガリウムをその場で生じさせるため、Ga井戸内に存在するGaは、多分割炉22の区域22B内の適切な温度を、例えば850℃に設定することによって気化され、適切なガス混合比及び適切な流量でH₂/N₂キャリアガスを使用してガス供給源23から流入したHClと反応する。その場で生じた塩化ガリウムは、リアクタ21内への流入チューブ23の端部にある開口部から流出する。そしてそこで、例えば約6~7×10³PaのNH₃分圧を確立するのに適切なガス混合比及び適切な流量で、H₂/N₂キャリアガス混合物とともに流入チューブ23'から流入させたNH₃と混合される。図1の下部の温度プロファイルから明らかのように、適切には約950~1100℃、例えば約1050℃の基板温度を設定するため、多分割炉22の区域22A内では、区域22Bよりも高い温度が確立される。GaNは、基板ホルダ上に堆積される。仮に、例えば(Ga、Al、In)N層、(Ga、Al)N層、又は(Ga、In)N層がGaN層の代わりに堆積される場合、追加のAl井戸及び/又はIn井戸がHVPE装置20内に設けられる。したがって、例えばH₂/N₂の適切なキャリアガス中にHClを供給した結果として、図1のGa用の流入チューブ23を用いて説明したのと同様に、対応する塩化アルミニウム及び/又は塩化インジウムのリアクタ内への流入が生じる。

【0033】

HVPEによって堆積される層の成長は、動的成長測定及び成長制御によって、例えば50~700µm/hの範囲内、好ましくは200~500µm/hの範囲内の規定値に一定に維持された成長速度で、所望の層厚が実現されるまで継続される。動的成長測定及び制御のため、基板ホルダ26は、適切な測定デバイス27、例えば他の特定の実施形態においてさらに詳細にそれぞれ後述されるように、計量モジュール又は超音波エミッタ及び検出器ユニットを含む。ライン29を介して、このように測定精度内で判定される成長速度の値は、コンピュータユニット又はCPU(コントローラ)30に送られる。仮に、コンピュータユニット又はCPU30が、事前設定されたノミナルな成長速度と比べて、例えば2%の規定された許容できない閾値を超えるかもしれない検出可能な実測値の差異を検出した場合、コンピュータユニット又はCPU(コントローラ)30は、測定された実際の成長速度と事前設定されたノミナルな成長速度との間の差異が規定された許容できない閾値を下回るまで、成長速度のパラメータを制御する信号31を送る。信号31は、成長速度に影響する一又は複数の適切なプロセスパラメータを適切に制御し、最も有効には、フローパラメータ、特にHCl流量及び/又はHCl/NH₃流量比を制御する。こ

10

20

30

40

50

のようにして、例えば $200 \mu\text{g}$ 以上の範囲、好ましくは $300 \sim 30,000 \mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する厚い層を、効率的にかつ優れた結晶均質性で得ることができる。

【0034】

あるいは、成長速度の制御調整を、手動で、好ましくは HCl 流量を調整することによって行うこともできる。

【0035】

図2～4は、HVPE装置の変更された構成を概略的に示す断面図であり、特定の実施形態では、成長速度のその場での測定を異なる方法を使用することによって行うことができる。異なる測定方法は、図2では計量モジュール、図3では超音波エミッタ・検出器ユニット、図4では投影原理を用いて説明されている。

10

【0036】

図2は、統合された計量モジュール110を有する垂直HVPEリアクタ100の概略的な構成を示す。ここで、計量モジュール110は、固定のサセプタホルダ121とサセプタ120の間に位置し、サセプタ120は、それに固定されかつその上にエピタキシャル層を成長させた基板150を有する。したがって、計量モジュール110は、サセプタ120と成長した基板150とを計量する。HVPEリアクタ100に関して、リアクタ壁130と、HCl及びキャリアガスのガス流入（下部中央の矢印140Aを参照）並びにNH₃及びキャリアガスのガス流入（下部外側の2つの矢印140Bを参照）と、Ga源141と、排気ガスのためのガス流出口（上部外側の矢印142を参照）とがさらに示される。計量モジュールの使用は、基板を横にした水平リアクタについても同様に可能であり、その際、成長しているエピタキシャル層がその上にある基板を含むサセプタは、この場合もやはり計量される。図示される以下の実施形態では、図2のHVPEリアクタ100の要素と同一の、又はそれらに対応する要素は、同じ参照番号によって示され、したがってそれらの説明は省略する。

20

【0037】

図3は、統合された超音波エミッタ・検出器（ここでは共通の参照番号210によって示される）を含む、垂直HVPEリアクタ200の概略的な構成を示す。超音波エミッタ・検出器210は基板250の上方に位置する。層厚は、ここでは、基板250の成長表面250Aで反射されている超音波215の持続時間又は移動時間によって決定される。この検出された持続時間又は移動時間は、エピタキシャル成長の速度を表す。超音波測定の使用は、同様に、横になった基板を有する水平リアクタについても可能である。

30

【0038】

図4は、投影原理に基づいた統合された層厚測定を含む、垂直HVPEリアクタ300の概略的な構成を示す。ここで、III-N結晶310は、光源350、例えば、リアクタ壁130内に一体化することができる又はそれとは独立に設けられてもよい発光ダイオード若しくはレーザーダイオードで横方向に照明され、光は、CCDカメラなどの適切な検出器360によって反対側で局所的に検出される。なお、検出器360は、やはりリアクタ壁310内に一体化されてもよく、それとは独立に設けられてもよい。ここで、結晶の影は、増加する結晶長さに伴って検出器360全体にわたって移動する。影の移動速度は成長速度の検出値を示す。

40

【0039】

選択された方法によって決定された成長速度は、成長工程中に、成長速度を動的に制御するために使用される。このため、III族の原料ガスの制御に関する電子マスフローコントローラ(MFC)に対するアクセスが行われる。GaNバルク結晶の結晶成長の場合、Ga源の上又は中を流れるHClガス流を制御するのはMFCである。さらに、N含有ガス(例えば、NH₃)など他のガス流も、所望であればこのようにして調整することができる。例えば、V-III比をこのようにして一定に維持することができる。

【0040】

その後、成長温度又は他の温度でアニーリング工程をさらに適用するとよい。

【0041】

50

例えば円形研削、整列化などの一又は複数のプロセス工程の後、好ましくはワイヤ切断によって、成長したIII - Nバルク結晶を個別化することができる。個別化されたIII - N基板を、例えばラッピング、研磨、エッジ面取り、平坦部もしくは切欠きの研磨、アニーリング、及び/又は様々な仕上げ工程を含むさらなるプロセス工程後に得ることもできる。一般に、ラッピング及び研磨工程は多工程のプロセスである。

【0042】

成長したIII - Nバルク結晶並びにその後のプロセス工程によって得られるIII - N基板は、記載したように成長速度をリアルタイムで測定し制御することによって、優れた結晶の質と、特に成長方向及びそれに垂直な平面内におけるその均等な配列を示す。

【0043】

方法論的に、この結晶の質の特徴は、例えばX線回折によって、例えば特定の格子面における回折に相当する、X線回折曲線の絶対値及び/又は半値全幅の空間分布として決定され得る。成長面又は結晶表面における結晶の質の均質性は、例えば、成長面又は結晶表面に平行な面内で記録された、いわゆるX線ロッキング曲線マッピング(サンプルの異なる場所における走査の記録)によって確認され得る。[0001]方向での成長の場合、例えば、[0002]格子面の反射を走査に使用することができる。

成長方向における結晶の質の均質性は、対応するバルク結晶から得られた単体基板の[0002]走査における半値全幅の標準偏差によって判定されてもよい。

【0044】

あるいは、成長方向における結晶の質の均質性は、その表面が成長方向に向いている面内で記録されたロッキング曲線マッピングによって確認されてもよい。[0001]方向での成長の場合、例えば、m面(すなわち、{1100}又は{(1010)、(0110)、(1100)、(1010)、(0110)、(1100)}から選択された面)における反射が走査に使用されてもよく、そのマッピングは、対応するm面で、又は0~10°のオフ角だけ対応するm面に向かって僅かに配向ずれしている面上で行われてもよい。

【0045】

結晶の質の均質性を決定するための第2の方法はマイクロラマンマッピングである。したがって、例えば、成長平面に平行な又は成長方向の走査におけるE₂フォノンの周波数及び半値全幅の標準偏差は、それぞれ、成長平面に平行な又は成長方向内の結晶の質の均質性を表す。成長方向におけるバルク結晶の質の均質性は、同様に、好ましくは、対応するバルク結晶から得られた単一の基板のE₂フォノンにおける半値全幅の平均値の標準偏差によって決定されてもよい。

【0046】

[実施例]

直径が50~60mmのGaN基板を、Aixtron LP-HVPEリアクタに装填する。基板ホルダ及びサセプタを含む結晶の重量を測定する計量モジュール又はロードセルによって、成長しているGaNバルク結晶の重量をリアルタイムで検出できるように、リアクタを変更する。ビーム偏向及び抵抗フィードバックを備えたプラットフォーム計量モジュールの幾何学形状に基づくロードセルは、Hottlinger Baldwin Mechnik GmbH(ドイツ、ダルムシュタット(Darmstadt))のタイプS2のロードセルである。出力信号は測定アンプによって処理する。厚さ数mmのバルクGaN結晶を基板上に成長させる。例えば、HVPEプロセスは、1040~1075の温度及び900~1000mbarの圧力、約50のV/III比、おおよそ水素50%と窒素50%のキャリアガス組成で行う。成長速度は220µm/hであり、リアルタイムで測定し、Ga源の中/上を通る塩化水素ガス流を調整することによってその場で制御する。

【0047】

ロッキング曲線マッピングは、Cu K₁ビームで動作し、内方コリメーティング光学系(inward collimating optic)を有する、高分解能の市販のX線回折計を用いて記録

10

20

30

40

50

される。回折計は、装置によるロッキング曲線の広がり θ が50%未満であるように最適化する。増分は、少なくとも20個の測定点が半値全幅内にあるように選択する。サンプル表面上の測定では、[0002]反射を使用し、x方向及びy方向の増分は約3mmである。表面上におけるX線ビームの焦点の横寸法は3mm以下である。ウェハ縁部から2mmの余白は測定から除外する。

【0048】

マイクロラマン測定は、532nmのレーザー励起波長（周波数二倍器Nd:YAGレーザー）、3mWの励起電力で、並びにJobin YvonのLabram800HR分光計を用いて実施し、その際、レーザーは、顕微鏡光学系によって約1 μ mのビーム直径までサンプル上に集束される。分光計は、Neプラズマ線によってさらに校正する。測定は、裏面走査配置で実施し、その際、偏光子設定は、E₂フォノンを検出できるように選択する（表面上の走査はz(y-x/y)-z、スリット面上の走査はy(x-x)-y）。表面上を走査するとき、x方向及びy方向の増分は約2.5mmである。ウェハ縁部から2mmの余白は測定から除外する。表面に垂直なウェハスリット面上を走査するとき、z方向の増分は約10 μ mである。E₂フォノンの周波数及び半値全幅は、ローレンツ線形状分析によって検出する。

10

【0049】

上述の様々な態様、利点、実施形態、及び実施例の特徴を、所望の組み合わせで実施することができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0050】

【図1】本発明を適用可能なHVPE装置の基本構成を概略的に示す断面図である。

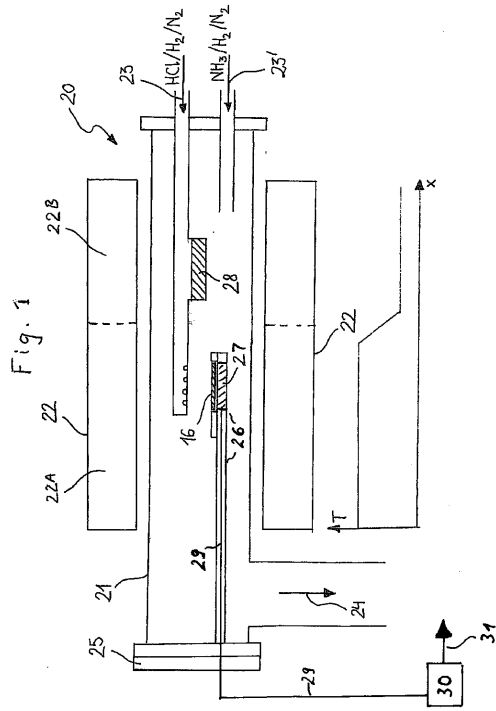
【図2】本発明の特定の一実施形態によって計量モジュールによる成長速度のその場での測定を実施するのに用いられるHVPE装置の基本構成を概略的に示す断面図である。

【図3】本発明の別の特定の実施形態によって超音波エミッタ・検出器による成長速度のその場での測定を実施するのに用いられるHVPE装置の基本構成を概略的に示す断面図である。

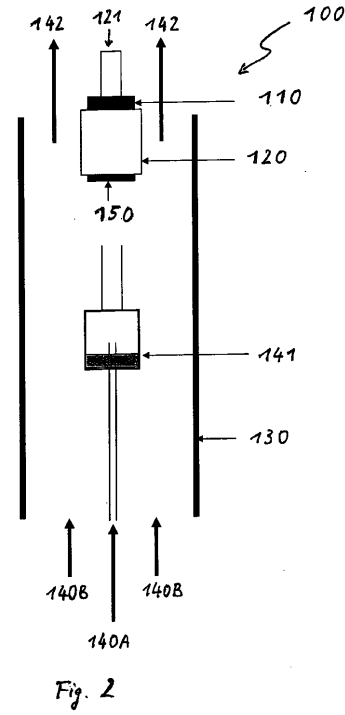
【図4】本発明の別の特定の実施形態によって投影（shadow casting）原理による成長速度のその場での測定を実施するのに用いられるHVPE装置の基本構成を概略的に示す断面図である。

30

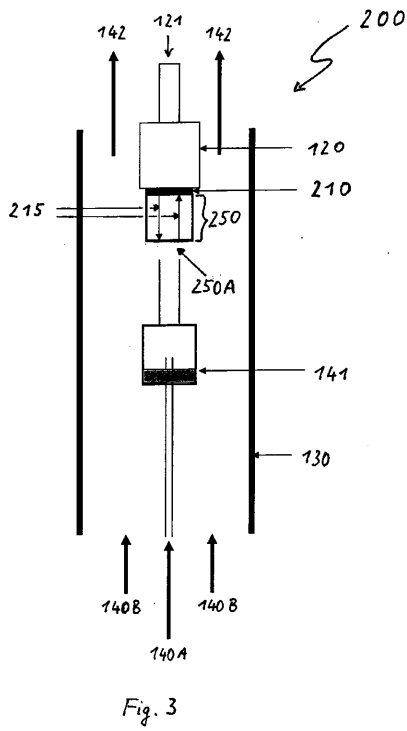
【 図 1 】



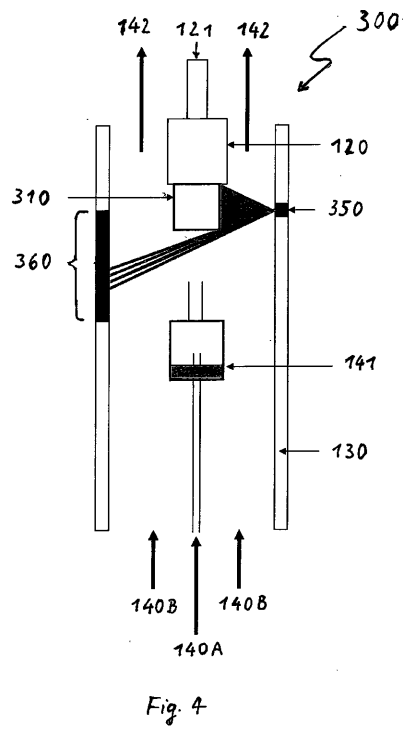
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 ハベル, フランク

ドイツ連邦共和国 09599 フライベルク, ペトリプラッツ, 4

(72)発明者 アイヒラー, ステファン

ドイツ連邦共和国 01187 ドレスデン, ホーエ・シュトラッセ, 133

審査官 若土 雅之

(56)参考文献 特開2005-200250(JP, A)

特表2001-520169(JP, A)

特開昭64-003503(JP, A)

特開2005-298319(JP, A)

特開平08-148438(JP, A)

特開平04-154699(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00-35/00