

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4201541号  
(P4201541)

(45) 発行日 平成20年12月24日(2008.12.24)

(24) 登録日 平成20年10月17日(2008.10.17)

(51) Int. Cl.	F I		
<b>C 3 O B 29/40 (2006.01)</b>	C 3 O B	29/40	5 O 2 G
<b>C 3 O B 29/38 (2006.01)</b>	C 3 O B	29/40	5 O 2 D
<b>H O 1 L 21/205 (2006.01)</b>	C 3 O B	29/38	D
<b>H O 1 L 33/00 (2006.01)</b>	H O 1 L	21/205	
	H O 1 L	33/00	C

請求項の数 9 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-210806 (P2002-210806)  
 (22) 出願日 平成14年7月19日(2002.7.19)  
 (65) 公開番号 特開2004-51415 (P2004-51415A)  
 (43) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)  
 審査請求日 平成16年12月27日(2004.12.27)

(73) 特許権者 000241463  
 豊田合成株式会社  
 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地  
 (73) 特許権者 000003609  
 株式会社豊田中央研究所  
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1  
 (74) 代理人 100087723  
 弁理士 藤谷 修  
 (72) 発明者 永井 誠二  
 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体結晶の製造方法及び III 族窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下地基板の上に III 族窒化物系化合物半導体から成る半導体結晶を成長させ、前記下地基板から独立した半導体結晶を得る方法であって、

前記下地基板の上に単層又は複層のシード層を積層するシード積層工程と、

前記下地基板の前記シード層が成膜されている側の面の一部を化学的若しくは物理的に侵食処理して、前記シード層を前記下地基板の上に部分的或いは分散的に残留させる侵食残骸部形成工程と、

前記シード層の侵食残骸部の露出面を前記半導体結晶が結晶成長し始める最初の結晶成長面とし、この結晶成長面が結晶成長により各々互いに連結されて少なくとも一連の略平面に成長するまで、前記半導体結晶を結晶成長させる結晶成長工程と、

当該結晶成長工程の後の前記下地基板及び前記半導体結晶の冷却時に、前記半導体結晶と前記下地基板との熱膨張係数差に基づく応力を発生させ、この応力を利用して前記侵食残骸部を破断することにより、前記半導体結晶と前記下地基板とを分離する分離工程とを有し、

前記結晶成長工程はハライド気相成長法であって、V-III比が30以上80以下であり、

前記分離工程における前記半導体結晶の冷却速度は、-100 /min乃至-0.5 /minであることを特徴とする半導体結晶の製造方法。

【請求項 2】

前記結晶成長工程において、前記半導体結晶の膜厚を50 μm以上としたことを特徴とす

る請求項 1 に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項 3】

前記シード層又は前記シード層の最上層を窒化ガリウム(GaN)から形成したことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項 4】

前記シード層又は前記シード層の最下層を窒化アルミニウム(AlN)から形成したことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 の何れか 1 項に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項 5】

前記侵食残骸部形成工程において、前記侵食残骸部の配置間隔を $1\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 の何れか 1 項に記載の半導体結晶の製造方法。 10

【請求項 6】

前記侵食残骸部形成工程において、前記下地基板を $0.01\mu\text{m}$ 以上侵食処理したことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 の何れか 1 項に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項 7】

前記侵食残骸部形成工程において、前記侵食残骸部の横方向の太さ、幅、又は直径を $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 の何れか 1 項に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項 8】

少なくとも前記分離工程よりも後に、前記半導体結晶の裏面に残った前記侵食残骸部の破断残骸を、化学的或いは物理的な加工処理により除去する残骸除去工程を有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 7 の何れか 1 項に記載の半導体結晶の製造方法。 20

【請求項 9】

請求項 1 乃至請求項 8 の何れか 1 項に記載の半導体結晶の製造方法を用いて製造された、前記半導体結晶を結晶成長基板とした結晶成長により製造することを特徴とするIII族窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、下地基板上にIII族窒化物系化合物半導体から成る半導体結晶を成長させ、下地基板から独立した良質の半導体結晶を得る方法に関する。 30

また、本発明は、LED等に代表される各種の半導体素子の結晶成長基板の製造等に適用することができる。

【0002】

【従来の技術】

下地基板上にIII族窒化物系化合物半導体から成る半導体結晶を成長させ、その下地基板から独立した半導体結晶を得る従来技術としては、例えば、公開特許公報「特開平7-202265：III族窒化物半導体の製造方法」に記載されている湿式エッチングによる方法や、或いは、サファイア基板上にHVPE法等により厚膜のGaN(目的の半導体結晶)を成長させ、レーザー照射や研磨等によりサファイア基板を取り除く方法等が一般に知られている。 40

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの従来技術においては、下地基板(例：サファイア等)とIII族窒化物系化合物半導体との間の熱膨張率差や格子定数差等に起因して、結晶成長工程完了後の降温時等に目的の単結晶(例：GaN等)に応力が加わり、目的の単結晶に転位やクラックが多数発生するという問題がある。

【0004】

例えば上記の様な従来技術を用いた場合、サファイアや或いはシリコン(Si)等から形成された下地基板上に窒化ガリウム(GaN)等の窒化物半導体を結晶成長させ、その後常温ま 50

で冷却すると、熱膨張係数差や或いは格子定数差等に起因する応力により窒化物半導体層に転位やクラックが多数入る。

【0005】

この様に、成長層（窒化物半導体層）に転位やクラックが多数入ると、その上にデバイスを作製した場合に、デバイス中に格子欠陥や転位、変形、クラック等が多数生じる結果となり、デバイス特性の劣化を引き起こす原因となる。また、下地基板を除去し、成長層のみを残して独立した基板（結晶）を得ようとする場合、上記の転位やクラック等の作用により、大面積のものが得られない。また、厚膜成長の場合には、成長中にさえ目的の単結晶にクラックが入り、部分的に小片剥離が発生する等の問題が非常に生じ易い。

【0006】

本発明は、上記の課題を解決するために成されたものであり、その目的は、下地基板から独立した良質の半導体結晶を得ることである。

【0007】

【課題を解決するための手段、並びに、作用及び発明の効果】

上記の課題を解決するためには、以下の手段が有効である。

即ち、第1の手段は、下地基板上にIII族窒化物系化合物半導体から成る半導体結晶を成長させ、その下地基板から独立した半導体結晶を得る製造工程において、下地基板上に単層又は複層のシード層を積層するシード積層工程と、下地基板のシード層が成膜されている側の面の一部を化学的若しくは物理的に侵食処理して、シード層を下地基板上に部分的或いは分散的に残留させる侵食残骸部形成工程と、シード層の侵食残骸部の露出面を半導体結晶が結晶成長し始める最初の結晶成長面とし、この結晶成長面が結晶成長により各々互いに連結されて少なくとも一連の略平面に成長するまで半導体結晶を結晶成長させる結晶成長工程と、当該結晶成長工程の後の下地基板及び半導体結晶の冷却時に、半導体結晶と下地基板との熱膨張係数差に基づく応力を発生させ、この応力を利用して侵食残骸部を破断することにより半導体結晶と下地基板とを分離する分離工程とを設け、結晶成長工程はハライド気相成長法であって、いわゆるV-III比が30以上80以下であり、分離工程における半導体結晶の冷却速度は、 $-100$  /min乃至 $-0.5$  /minであることを特徴とする。

【0008】

ただし、ここで言う「III族窒化物系化合物半導体」一般には、2元、3元、又は4元の $\text{Al}_{1-x-y}\text{Ga}_y\text{In}_x\text{N}$ ;  $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq 1-x-y \leq 1$ なる一般式で表される任意の混晶比の半導体が含まれ、更に、p型或いはn型の不純物が添加された半導体も、本明細書の「III族窒化物系化合物半導体」の範疇とする。また、上記のIII族元素(Al, Ga, In)の内の少なくとも一部をボロン(B)やタリウム(Tl)等で置換したり、或いは、窒素(N)の少なくとも一部をリン(P)、砒素(As)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)等で置換したりした半導体等もまた、本明細書の「III族窒化物系化合物半導体」の範疇とする。また、上記のp型の不純物としては、例えば、マグネシウム(Mg)や、或いはカルシウム(Ca)等を添加することができる。また、上記のn型の不純物としては、例えば、シリコン(Si)や、硫黄(S)、セレン(Se)、テルル(Te)、或いはゲルマニウム(Ge)等を添加することができる。また、これらの不純物は、同時に2元素以上を添加しても良いし、同時に両型(p型とn型)を添加しても良い。

【0009】

また、上記の下地基板の材料としては、サファイア、スピネル、酸化マンガン、酸化ガリウムリチウム( $\text{LiGaO}_2$ )、硫化モリブデン( $\text{MoS}$ )、シリコン(Si)、炭化シリコン( $\text{SiC}$ )、AlN、GaAs、InP、GaP、MgO、ZnO、又は $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 等を用いることができる。即ち、これらの下地基板の材料としては、III族窒化物系化合物半導体の結晶成長に有用な、公知或いは任意の結晶成長基板を使用することができる。

【0010】

尚、下地基板の材料は、GaNとの反応、熱膨張係数差、及び高温での安定性の観点から、サファイアを選択することがより望ましい。

【0011】

10

20

30

40

50

多数の侵食残骸部を有する下地基板の上にIII族窒化物系化合物より成る目的の半導体結晶を成長させる場合、下地基板と半導体結晶とは侵食残骸部のみで接続される。このため、半導体結晶の厚さを十分に大きくすれば、内部応力または外部応力がこの侵食残骸部に集中的に作用し易くなる。その結果、特にこれらの応力は、侵食残骸部に対する剪断応力等として作用し、この応力が大きくなった時に、侵食残骸部が破断する。

即ち、結晶成長工程後の下地基板及び半導体結晶の冷却時に、半導体結晶と下地基板との熱膨張係数差に基づく応力を発生させ、この応力を利用して侵食残骸部を破断することができる。この手段によれば、特に、半導体結晶の膜厚を50 $\mu\text{m}$ 以上に形成した場合に、半導体結晶の結晶性を高く維持しつつ、確実に半導体結晶と下地基板とを破断することができる。

10

#### 【0012】

即ち、上記の本発明の手段に従ってこの応力を利用すれば、容易に下地基板と半導体結晶とを分離（剥離）することが可能となる。この手段により、下地基板から独立した単結晶（半導体結晶）を得ることができる。

#### 【0013】

また、上記の様な侵食残骸部を形成し、横方向成長させることにより、下地基板と半導体結晶との格子定数差に基づく歪が生じ難くなり、「下地基板と半導体結晶の間の格子定数差に基づく応力」が緩和される。このため、所望の半導体結晶が結晶成長する際に、成長中の半導体結晶に働く不要な応力が抑制されて転位やクラックの発生密度が低減される。

20

#### 【0014】

尚、上記の「多数の侵食残骸部」とは、少なくとも例えば図1の様な垂直断面から見る限りにおいて「多数」であれば良く、その平面形状としては一つに繋がっていても差し支えない。したがって、例えば、一次元的な一繋がり矩形波形状や急峻な正弦波形状、或いは渦巻き状等にストライプ（侵食残骸部）の平面形状を形成しても、本発明の作用・効果を得ることは可能である。また、ストライプ形状に限らず、略円形、略楕円形、略多角形、又は略正多角形等の任意の島型の形状等に上記の侵食残骸部の平面形状を形成しても、勿論本発明の作用・効果を得ることは可能である。

#### 【0015】

また、下地基板と半導体結晶とを分離（剥離）する際に、下地基板側に半導体結晶の一部が残っても良いし、或いは、半導体結晶側に下地基板の一部（例：侵食残骸部の破断残骸）が残っても良い。即ち、上記の分離工程は、これらの材料の一部の残骸を皆無とする様な各材料の完全な分離を前提（必要条件）とするものではない。

30

#### 【0016】

III族元素を金属で配置し、ハロゲン化水素により基板に供給するハライド気相成長法によると、極めて高速にエピタキシャル成長を達成でき、厚膜の半導体結晶を容易に得ることができる。この時V-III比を30以上80以下とすることで、クラックの無い厚膜の半導体結晶を得ることが可能となる。ここでV-III比とは、V族原料とIII族原料の供給比を言い、V-III比が30とはV族原子が30mol供給される間にIII族原子が1mol供給されることを言う。V-III比は30以上80以下が望ましく、40以上70以下がより望ましく、更に望ましくは50以上60以下である。V-III比が30よりも少ないとクラックが多量に発生する。これはV族、主として窒素の供給不足により半導体結晶中にV族、主として窒素の空孔が生じることにより、半導体結晶の機械的強度が変化するとともにエピタキシャル成長中に応力が集中しにくいと考えられる。V-III比が80よりも多いとV族、主として窒素が過剰となり、適切な横方向、縦方向エピタキシャル成長とはならず、V族、主として窒素原料の無駄を生じ、半導体結晶の成長も遅くなる。

40

また、前記の分離工程において、下地基板と半導体結晶を降温する際には、これらを成長装置の反応室に残し、略一定流量のアンモニア（ $\text{NH}_3$ ）ガスを反応室に流したままの状態で、概ね「-100 /min ~ -0.5 /min」程度の冷却速度で略常温まで冷却する方法が望ましい。例えば、この様な方法により、半導体結晶の結晶性を安定かつ良質に維持したまま、

50

確実に前記の分離工程を実施することができる。

【0017】

また、第2の手段は、上記の第1の手段の結晶成長工程において、半導体結晶の膜厚を50 $\mu\text{m}$ 以上にすることである。結晶成長させる目的の半導体結晶の厚さは、約50 $\mu\text{m}$ 以上が望ましく、この厚さが厚い程、半導体結晶を強固にでき、更に、上記の剪断応力を上記の侵食残骸部に集中させ易くなる。また、これらの作用により、格子定数差に基づいて結晶成長中等の高温状態においても剥離現象は生じ得るため、その剥離後には、熱膨張係数差に起因する応力が殆ど半導体結晶に対して作用しなくなり、よって、転位やクラックが発生せず、高品質の半導体結晶（例：GaN単結晶）が得られる。この膜厚は70 $\mu\text{m}$ 以上が更に望ましい。

10

【0018】

【0019】

また、第3の手段は、上記の第1又は第2の手段において、シード層、又はシード層の最上層を窒化ガリウム(GaN)から形成することである。半導体結晶の具体的な組成としては、半導体の結晶成長基板等に最適で非常に有用な窒化ガリウム(GaN)が、今のところ産業上最も利用価値が高いものと考えられる。したがって、このような場合、シード層、又はシード層の最上層を窒化ガリウム(GaN)から形成することにより、目的の半導体結晶（Ga単結晶）の結晶成長を最も良好に実施することができる。ただし、AlGaInや、或いはAlGaIn等についても、勿論産業上の利用価値は大きいので、半導体結晶層のより具体的な組成としてこれらを選択しても良い。これらの場合にも、目的の単結晶（半導体結晶層）の組成に比較的近い組成の半導体（III族窒化物系化合物半導体）か或いは略同組成の半導体からシード層、又はシード層の最上層を形成することが望ましい。

20

【0020】

また、第4の手段は、上記の第1乃至第3の何れか1つの手段において、シード層、又はシード層の最下層を窒化アルミニウム(AlN)から形成することである。これにより、窒化アルミニウム(AlN)から所謂バッファ層を形成することができるので、このバッファ層(AlN)の積層に基づいた公知の作用を得ることができる。即ち、格子定数差に起因して目的の半導体結晶層に働く応力を緩和できる等の周知の作用原理により、目的の半導体結晶層の結晶性を向上させることが容易又は可能となる。

【0021】

また、この手段によれば、AlNバッファ層と下地基板間の応力をより大きくすることができるため、下地基板の分離を更に容易にすることができる。更に、上記の作用効果を十分に得るためには、例えばシード層を2層から形成し、その下層をAlNバッファ層（シード層第1層）とし、その上層をGa層（シード層第2層）とする複層のシード層の層構成等が非常に有効である。この組み合わせによれば、上記の第3及び第4の手段の作用・効果を両方同時に良好に得ることができる。

30

【0022】

また、第5の手段は、上記の第1乃至第4の何れか1つの手段において、侵食残骸部形成工程において、侵食残骸部の配置間隔を1 $\mu\text{m}$ 以上、50 $\mu\text{m}$ 以下にすることである。より望ましくは、結晶成長の実施条件にも依存するが、侵食残骸部の配置間隔は、5~30 $\mu\text{m}$ 程度が良い。ただし、この配置間隔とは、互いに接近する各侵食残骸部の中心点間の距離のことを言う。

40

【0023】

この手段により、侵食残骸部間の谷部の上方を半導体結晶で覆うことが可能となる。また、この値が大きくなり過ぎると、確実に侵食残骸部間の谷部の上方を半導体結晶で覆うことができなくなり、結晶性が均質かつ良質の結晶（半導体結晶）が得られなくなる或いは、この値が更に大き過ぎると、結晶方位のズレが顕著となり望ましくない。

【0024】

また、侵食残骸部の頭頂部の横方向の太さ、幅又は直径をSとし、上記の配置間隔（配置周期）をLとすると、S/Lの値は1/4~1/6程度が望ましい。この様な設定によ

50

り、所望の半導体結晶の横方向成長（ELO）が十分に促進されるため、高品質の単結晶を得ることができる。以下、互いに向かい合う侵食残骸部の側壁間の距離を $W (= L - S)$ とし、この側壁間の領域（即ち、侵食された凹部とその上方領域）をウイングと呼ぶことがある。また、以下、上記の幅 $S$ をシード幅と呼ぶことがある。したがって、ウイングに対するシード幅の比 $S/W$ は $1/3 \sim 1/5$ 程度が望ましい。

#### 【0025】

また、侵食残骸部が略等間隔又は略一定周期で配置される様に上記の侵食処理を実施することがより望ましい。これにより、横方向成長の成長条件が全体的に略均等となり、結晶性の良否や成長膜厚にムラが生じ難くなる。また、侵食残骸部間の谷部の上方が、半導体結晶によって完全に覆われるまでの時間に、局所的なバラツキが生じ難くなるため、例えば、結晶成長速度の遅い結晶成長法から、結晶成長速度の速い結晶成長法に、途中で結晶成長法を変更する場合に、その時期を的確に、早期に、或いは一意に決定することが容易となる。また、この様な方法により、上記の剪断応力を各侵食残骸部に略均等に分配することが可能となるため、全侵食残骸部の破断がムラなく生じ、下地基板と半導体結晶との分離が確実に実施できる様になる。

10

#### 【0026】

したがって、例えば、侵食残骸部をストライプ状のメサ型に形成し、これを等方向、等間隔に配置する様にしても良い。この様な侵食残骸部の形成は、容易かつ確実に実施できる等の、現行一般のエッチング加工の技術水準の現状に照らしたメリットがある。この時、メサ（侵食残骸部）の方向は、半導体結晶の $\langle 1 - 1 0 0 \rangle$ か $\langle 1 1 - 2 0 \rangle$ で良い。

20

#### 【0027】

また、1辺が $0.1 \mu\text{m}$ 以上の略正三角形を基調とする2次元三角格子の格子点上に侵食残骸部を形成する方法も有効である。この方法によれば、下地基板との接触面積をより小さくできるため、上記の作用に基づいて、転位数を確実に低減できると共に下地基板の分離を容易にすることができる。

#### 【0028】

また、侵食残骸部の水平断面形状を、略正三角形、略正六角形、略円形、又は四角形に形成する方法も有効である。この方法により、III族窒化物系化合物半導体より形成される結晶の結晶軸の方向が各部で揃い易くなるため、或いは、任意の水平方向に対して侵食残骸部の水平方向の長さ（太さ）を略一様に制限できるため、転位の数を抑制することができる。特に、正六角形や正三角形は、半導体結晶の結晶構造と合致し易いのでより望ましい。また、円形や四角形は製造技術の面で形成し易いと言う、現行一般のエッチング加工の技術水準の現状に照らしたメリットが有る。

30

#### 【0029】

また、本発明の第6の手段は、上記下地基板を $0.01 \mu\text{m}$ 以上侵食処理することである。また、上記の侵食処理（エッチング加工等）により、下地基板の一部まで侵食すれば、その後の結晶成長工程において、目的の半導体結晶の表面（結晶成長面）をより平坦化し易くなり、更に、侵食残骸部の側方に「空洞」を形成することが容易となる。この「空洞」は、大きく形成される程、侵食残骸部に応力（剪断応力）が集中し易くなる。

#### 【0030】

また、第7の手段は、上記の第1乃至第6の何れか1つの手段の侵食残骸部形成工程において、侵食残骸部の横方向の太さ、幅又は直径を $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $20 \mu\text{m}$ 以下にすることである。より望ましくは、結晶成長の実施条件にも依存するが、侵食残骸部の横方向の太さ、幅、又は直径は、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度が良い。この太さが過ぎると、格子定数差に基づいて半導体結晶に働く応力の影響が大きくなり、半導体結晶の転位数が増加し易くなる。また、細過ぎると、侵食残骸部自身の形成が困難となるか、或いは、侵食残骸部の頭頂部の結晶成長速度 $b$ が遅くなり、望ましくない。

40

#### 【0031】

また、応力（剪断応力等）により侵食残骸部を破断させる際にも、侵食残骸部の横方向の太さ、幅、又は直径が大き過ぎると、下地基板との接触面積が大きくなるため、確実に

50

破断されない部分が生じ易くなり、望ましくない。また、格子定数差に基づいて半導体結晶に働く応力の影響の大小は、侵食残骸部の横方向の太さ（長さ）だけに依るものではなく、侵食残骸部の配置間隔等にも依存する。そして、これらの設定範囲が不適切であれば、上記の様に格子定数差に基づく応力の影響が大きくなり、半導体結晶の転位数が増加し易くなり、望ましくない。

#### 【0032】

また、侵食残骸部の頭頂部付近の横方向の太さ、幅、又は直径には、上記の様に最適値又は適正範囲があるため、侵食残骸部の上面、底面、又は水平断面の形状は、少なくとも局所的に閉じた形状（島状）、更には、外側に向かって凸状に閉じた形状が良く、より望ましくは、この上面、底面、又は水平断面の形状は、略円形や略正多角形等が良い。この様な設定により、任意の水平方向に対して確実に、上記の最適値又は適正範囲を実現することが容易となる。

10

#### 【0033】

また、第8の手段は、上記の第1乃至第7の何れか1つの手段において、少なくとも分離工程よりも後に、半導体結晶の裏面に残った侵食残骸部の破断残骸を、化学的或いは物理的な加工処理により除去する残骸除去工程を設けることである。

この手段によれば、半導体結晶の裏面（下地基板を剥離させた側の面）に、半導体発光素子等の電極を形成した際に、電極と半導体結晶との界面付近に生じる電流ムラや電気抵抗を抑制でき、よって駆動電圧の低減や、或いは発光強度の向上等を図ることができる。

#### 【0034】

更に、侵食残骸部の破断残骸を除去することにより、電極を半導体発光素子等の反射鏡としても利用する際には、鏡面付近での光の吸収や散乱が低減されて反射率が向上するので、発光強度が向上する。また、例えば、研磨等の物理的な加工処理によりこの残骸除去工程を実施した場合等には、半導体結晶の裏面のバッファ層までをも取り除いたり、或いは、半導体結晶の裏面の平坦度を向上したりすることもできるので、電流ムラや電気抵抗の抑制、或いは、鏡面付近での光の吸収や散乱の低減等の、上記の作用効果を更に補強することができる。

20

#### 【0035】

尚、上記の加工処理は、熱処理であっても良い。目的の半導体結晶の昇華温度よりも、除去したい部分の昇華温度の方が低い場合等には、昇温処理やレーザー照射等によっても不要な部分を除去することができる。

30

#### 【0037】

また、第9の手段は、上記の第1乃至第8の何れか1つの手段に依る半導体結晶の製造方法を用いて製造された半導体結晶を結晶成長基板とした結晶成長により、III族窒化物系化合物半導体発光素子を製造することである。この手段によれば、結晶性が良質で、内部応力の少ない半導体より、III族窒化物系化合物半導体発光素子を製造することが可能又は容易となる。

#### 【0038】

尚、シード層を複層とする場合、最初に積層する半導体層として、「 $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ )」より成るバッファ層を成膜することが望ましい。ただし、このバッファ層とは別に、更に、上記のバッファ層と略同組成（例：AINや、AlGa<sub>N</sub>）の中間層を周期的に、又は他の層と交互に、或いは、多層構造が構成される様に、積層しても良い。この様なバッファ層（或いは、中間層）の積層により、格子定数差に起因する半導体結晶に働く応力を緩和できる等の従来と同様の作用原理により、結晶性を向上させることが可能である。

40

#### 【0039】

また、前記の分離工程において、下地基板と半導体結晶を降温する際には、これらを成長装置の反応室に残し、略一定流量のアンモニア（NH<sub>3</sub>）ガスを反応室に流したままの状態、概ね「-100 /min ~ -0.5 /min」程度の冷却速度で略常温まで冷却する方法が望ましい。例えば、この様な方法により、半導体結晶の結晶性を安定かつ良質に維持したまま、確実に前記の分離工程を実施することができる。

50

以上の本発明の手段により、前記の課題を効果的、或いは合理的に解決することができる。

【0040】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。ただし、本発明は以下に示す実施例に限定されるものではない。

【0041】

(実施例)

本実施例では、シード層第1層(AINバッファ層102)とシード層第2層(GaN層103)より成るシード層(III族窒化物系化合物半導体)を、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と示す)による気相成長により成膜した。そこで用いられたガスは、アンモニア(NH<sub>3</sub>)とキャリアガス(H<sub>2</sub>又はN<sub>2</sub>)とトリメチルガリウム(Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、以下「TMG」と記す)とトリメチルアルミニウム(Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、以下「TMA」と記す)である。

10

【0042】

1. シード積層工程:

図1は、本実施例の半導体結晶の製造工程を例示する、半導体結晶の模式的な断面図である。まず最初に、1インチ四方で厚さ約250μmのサファイア基板101(下地基板)を有機洗浄及び熱処理(ベーキング)によりクリーニングした。そして、この単結晶の下地基板101のa面を結晶成長面として、H<sub>2</sub>を10リットル/分、NH<sub>3</sub>を5リットル/分、TMAを20μmol/分で供給し、AINバッファ層102(シード層第1層)を約200nmの厚さにまで結晶成長させた。尚、この時の結晶成長温度は、約400とした。

20

【0043】

更に、サファイア基板101の温度を1000に昇温し、H<sub>2</sub>を20リットル/分、NH<sub>3</sub>を10リットル/分、TMGを300μmol/分で導入し、膜厚約1.5μmのGaN層103(シード層第2層)を成膜した(図1(a))。

【0044】

2. 侵食残骸部形成工程:

次に、ハードベークレジストマスクを使用して、反応性イオンエッチング(RIE)を用いた選択ドライエッチングにより、配置周期L=20μmのストライプ状の侵食残骸部を形成した(図1(b))。即ち、ストライプ幅(シード幅S)=5μm、ウイング幅W=15μmで、基板が約0.1μmエッチングされるまでストライプ状にエッチングすることにより、断面形状が略矩形の侵食残骸部を形成した。また、上記のレジストマスクは、ストライプ状に残留した侵食残骸部の側壁が、GaN層103(シード層第2層)の{11-20}面と成る様に形成した。本エッチングにより、GaN層103(シード層第2層)とAINバッファ層102(シード層第1層)とから成るシード層を平頂部に有するストライプ状の侵食残骸部が略周期的に形成され、ウイングの谷部にサファイア基板101の一部が露出した。

30

【0045】

3. 結晶成長工程:

次に、ストライプ状に残留した侵食残骸部の露出面を最初の結晶成長面としてGaN単結晶から成る目的の半導体結晶AをHVPE法により形成した。

40

【0046】

最終的に目的の半導体結晶Aは250μm程度まで結晶成長させる。このとき成長初期はGaNが横方向と縦方向に成長し、一旦各部が連結されて一連の略平面状に平坦化された後は、GaN結晶は縦方向に成長する。このHVPE法においては、横型のHVPE装置を用いた。また、V族原料にはアンモニア(NH<sub>3</sub>)を、III族原料にはGaとHClとを反応させて得られたGaClを用いた。

【0047】

こうして主に、横方向エピタキシャル成長によりシード層の側方が埋められ、その後は

50

、縦方向成長により、目的の膜厚の半導体結晶 A (GaN単結晶) が得られた (図 1 (c))。尚、図中の符号 R は「空洞」を示している。尚、上記条件においては、GaNの膜厚が250 μmを超えると、結晶成長工程においてAINバッファ層 1 0 2 (シード層第 1 層) 付近での剥離が観測される。これは格子定数差に起因するものであり、以下の分離工程を省略することができる。この場合、高温での剥離が可能であり、冷却時の熱膨張係数差による欠陥発生を防止することができる。

【 0 0 4 8 】

#### 4 . 分離工程

上記の半導体結晶 A を1.5 /分の冷却速度で1100 から略室温までゆっくりと冷却する。これにより、AINバッファ層 1 0 2 (シード層第 1 層) 付近で剥離が生じ、下地基板 1 0 1 から独立した目的の膜厚の半導体結晶 A (GaN単結晶) が得られた (図 1 (d))。

【 0 0 4 9 】

ここで、3 . 結晶成長工程におけるV-III比を変化させて得られた半導体結晶 A を評価したところ次のようであった。

V-III比を20とした場合、

供給量は、HClを50sccm(標準立方センチメートル)、NH<sub>3</sub>を1000sccmとし、キャリアガスを6000sccmとした。この場合、クラックが多く観察された。

V-III比を30とした場合、

供給量は、HClを50sccm(標準立方センチメートル)、NH<sub>3</sub>を1500sccmとし、キャリアガスを5500sccmとした。この場合、半導体結晶 A の上面はほとんど鏡面であったが、少ないもののクラックが観察された。

V-III比を40とした場合、

供給量は、HClを50sccm(標準立方センチメートル)、NH<sub>3</sub>を2000sccmとし、キャリアガスを5000sccmとした。この場合、半導体結晶 A の上面はほとんど鏡面であり、クラックは観察されなかった。

V-III比を50とした場合、

供給量は、HClを50sccm(標準立方センチメートル)、NH<sub>3</sub>を2500sccmとし、キャリアガスを4500sccmとした。この場合、半導体結晶 A の上面はほとんど鏡面であり、クラックは観察されなかった。

【 0 0 5 0 】

尚、上記のバッファ層とは別に、更に、上記のバッファ層と略同組成 (例 : AINや、AlGaN) の中間層を周期的に、又は他の層と交互に、或いは、多層構造が構成される様に、積層しても良い。この様なバッファ層 (或いは、中間層) の積層により、格子定数差に起因する半導体結晶 A に働く応力を緩和できる等の従来と同様の作用原理により、結晶性を向上させることが可能である。

【 0 0 5 1 】

また、前記の分離工程において、下地基板と半導体結晶 A を降温する際には、これらを成長装置の反応室に残し、略一定流量のアンモニア (NH<sub>3</sub>) ガスを反応室に流したままの状態、概ね「-100 /min~-0.5 /min」程度の冷却速度で略常温まで冷却する方法でも良い。この冷却速度が速過ぎると、半導体結晶 A にワレ、クラックが発生する恐れがある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施例に係わる半導体結晶の製造工程を例示する、半導体結晶の模式的な断面図。

【符号の説明】

- 1 0 1 ... 下地基板 (例 : サファイア等)
- 1 0 2 ... AINバッファ層 (シード層第 1 層)
- 1 0 3 ... GaN層 (シード層第 2 層)
- A ... 目的の半導体結晶 (III族窒化物系化合物半導体)
- R ... 空洞

10

20

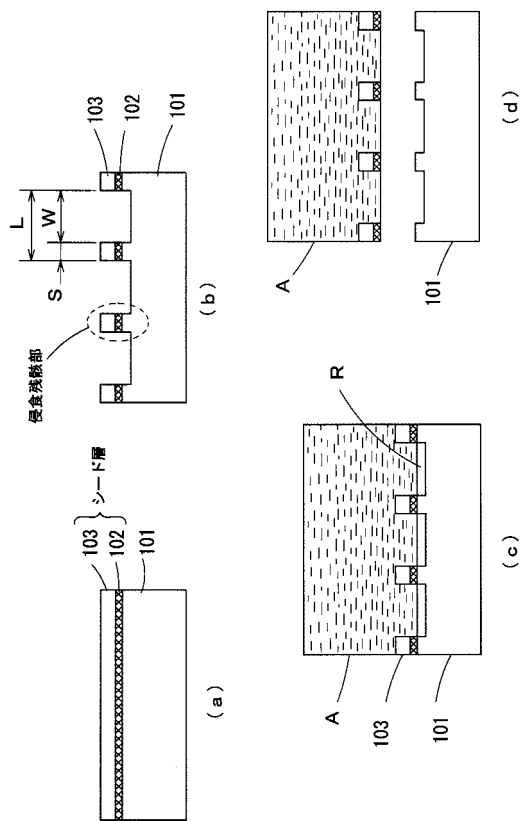
30

40

50

- L ... 侵食残骸部の配置周期
- S ... シード幅
- W ... ウイング幅

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 小島 彰

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 富田 一義

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内

審査官 若土 雅之

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 2 6 7 2 5 7 ( J P , A )

特開 2 0 0 1 - 2 8 4 2 6 6 ( J P , A )

特開平 0 3 - 0 8 0 1 9 8 ( J P , A )

特開 2 0 0 1 - 1 2 2 6 9 3 ( J P , A )

特開 2 0 0 1 - 1 4 8 3 4 8 ( J P , A )

H. P. Maruska and J. J. Tietjen, The preparation and properties of vapor-deposited single crystalline GaN, Appl. Phys. Lett., 米国, American Institute of Physics, 1969 年 1 1 月 1 5 日, Vol. 15, No. 10, pp. 327-329

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C30B 1/00-35/00

C23C 16/00-16/56

H01L 21/205

H01L 33/00

Science Citation Index Expanded(Web of Science)