

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5774476号
(P5774476)

(45) 発行日 平成27年9月9日(2015.9.9)

(24) 登録日 平成27年7月10日(2015.7.10)

(51) Int.Cl.

F I

C 3 O B 29/38 (2006.01)

C 3 O B 29/38 D

C 3 O B 7/10 (2006.01)

C 3 O B 7/10

請求項の数 16 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2011-511831 (P2011-511831)	(73) 特許権者	506115514
(86) (22) 出願日	平成21年5月28日 (2009.5.28)		ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシ
(65) 公表番号	特表2011-521878 (P2011-521878A)		ティ オブ カリフォルニア
(43) 公表日	平成23年7月28日 (2011.7.28)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/045527		607 オークランド フランクリン ス
(87) 国際公開番号	W02009/146384		トリート 1111 トゥエルフス フロ
(87) 国際公開日	平成21年12月3日 (2009.12.3)		ア
審査請求日	平成24年5月25日 (2012.5.25)	(74) 代理人	100078282
(31) 優先権主張番号	61/056,797		弁理士 山本 秀策
(32) 優先日	平成20年5月28日 (2008.5.28)	(74) 代理人	100062409
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 安村 高明
		(74) 代理人	100113413
			弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 六方晶系ウルツ鉱単結晶

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

六方晶系ウルツ鉱構造を備えるバルク I I I 族窒化物単結晶であって、
該バルク I I I 族窒化物単結晶は、0.5 度より大きく、かつ 48 度以下である、[0 0 0 1] 方向または [0 0 0 - 1] 方向に向かうオフ配向角を有する m 面を含む成長表面を有する I I I 族窒化物種結晶を使用するソルボサーマル成長を介して成長させられ、該バルク I I I 族窒化物単結晶を形成し、
そして、0.5 度より大きく、かつ 48 度以下である、オフ配向角を有する該 m 面を含む成長表面を有する該 I I I 族窒化物種結晶上の成長は、極性の面を含む成長表面を有する I I I 族窒化物種結晶上の成長と比較して、より高い結晶品質をもたらす、
バルク I I I 族窒化物単結晶。

【請求項 2】

前記成長表面は、次の複数の面：{ 1 0 - 1 0 }、{ 1 0 - 1 1 }、{ 1 0 - 1 - 1 }、{ 1 0 - 1 2 }、{ 1 0 - 1 - 2 }、{ 1 1 - 2 0 }、{ 1 1 - 2 2 }または { 1 1 - 2 - 2 }のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載のバルク I I I 族窒化物単結晶。

【請求項 3】

前記成長表面は、前記オフ配向角を有する m 面を含む、請求項 1 に記載のバルク I I I 族窒化物単結晶。

【請求項 4】

前記オフ配向角は、 $[0001]$ 方向に向かい、 0.5 度より大きく、かつ 4.5 度未満である、請求項1に記載のバルクIII族窒化物単結晶。

【請求項5】

前記成長表面の二乗平均平方根(RMS)粗度は、 100nm 未満である、請求項1に記載のバルクIII族窒化物単結晶。

【請求項6】

前記バルクIII族窒化物単結晶のX線回折(XRD)ロックングカーブ半値全幅(FWHM)は、 500 秒未満である、請求項1に記載のバルクIII族窒化物単結晶。

【請求項7】

前記バルクIII族窒化物単結晶は、窒化ガリウムである、請求項1に記載のバルクIII族窒化物単結晶。

【請求項8】

前記バルクIII族窒化物単結晶は、基板を得るために切断される、請求項1に記載のバルクIII族窒化物単結晶。

【請求項9】

六方晶系ウルツ鉱構造を有するバルクIII族窒化物単結晶を成長させる方法であって、

0.5 度より大きく、かつ 48 度以下である、 $[0001]$ 方向または $[000-1]$ 方向に向かうオフ配向角を有するm面を含む成長表面を有するIII族窒化物種結晶に、ソルボサーマル結晶成長を実行し、該バルクIII族窒化物単結晶を形成することを含み、

ここで、 0.5 度より大きく、かつ 48 度以下である、オフ配向角を有する該m面を含む成長表面を有する該III族窒化物種結晶上の成長は、極性の面を含む成長表面を有するIII族窒化物種結晶上の成長と比較して、より高い結晶品質をもたらす、方法。

【請求項10】

前記成長表面は、次の面： $\{10-10\}$ 、 $\{10-11\}$ 、 $\{10-1-1\}$ 、 $\{10-12\}$ 、 $\{10-1-2\}$ 、 $\{11-20\}$ 、 $\{11-22\}$ または $\{11-2-2\}$ のうちの少なくとも1つを含む、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

前記成長表面は、前記オフ配向角を有するm面を含む、請求項9に記載の方法。

【請求項12】

前記オフ配向角は、 $[0001]$ 方向に向かい、 0.5 度より大きく、かつ 4.5 度未満である、請求項9に記載の方法。

【請求項13】

前記成長表面の二乗平均平方根(RMS)粗度は、 100nm 未満である、請求項9に記載の方法。

【請求項14】

前記バルクIII族窒化物単結晶のX線回折(XRD)ロックングカーブ半値全幅(FWHM)は、 500 秒未満である、請求項9に記載の方法。

【請求項15】

前記バルクIII族窒化物単結晶は、窒化ガリウムである、請求項9に記載の方法。

【請求項16】

前記バルクIII族窒化物単結晶は、基板を得るために切断される、請求項9に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本願は、次の同時係属かつ共通譲受人の米国特許出願の米国特許法第119条第(e)

10

20

30

40

50

項の優先権の利益を主張し、この出願は、本明細書に参考として援用される：

Makoto Saitoらによる米国特許出願第61/056,797号(名称「HEXAGONAL WOERTZITE SINGLE CRYSTAL AND HEXAGONAL WOERTZITE SINGLE CRYSTAL SUBSTRATE」、2008年5月28日出願)。

【0002】

本願は、次の同時係属かつ共通譲受人の米国特許出願：

Tadao Hashimotoらによる米国仮特許出願第60/790,310号(名称「A METHOD FOR GROWING LARGE SURFACE AREA GALLIUM NITRIDE CRYSTALS IN SUPERCRITICAL AMMONIA AND LARGE SURFACE AREA GALLIUM NITRIDE CRYSTALS」、2006年4月7日出願、代理人整理番号30794.0179USP1)；

10

Tadao Hashimoto、Hitoshi Sato、およびShuji Nakamuraによる米国特許出願第11/765,629号(名称「OPTO-ELECTRONIC AND ELECTRONIC DEVICES USING N-FACE GaN SUBSTRATE PREPARED WITH AMMONOTHERMAL GROWTH」、2007年6月20日出願、代理人整理番号30794.184-US-P1(2006-666))；

Frederick F. Lange、Jin Hyeok Kim、Daniel B. Thompson、およびSteven P. DenBaarsによる米国仮特許出願第60/821,558号(名称「HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF TRANSPARENT CONDUCTING ZnO HETEROEPIITAXIAL FILMS ON GaN IN WATER AT 90C」、2006年4月4日出願、代理人整理番号30794.192-US-P1(2007-048-1))；

20

Frederick F. Lange、Jin Hyeok Kim、Daniel B. Thompson、およびSteven P. DenBaarsによる米国仮特許出願第60/911,213号(名称「HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF TRANSPARENT CONDUCTING ZnO HETEROEPIITAXIAL FILMS ON GaN IN WATER AT 90C」、2007年4月11日出願、代理人整理番号30794.192-US-P2(2007-048-2))；

30

Siddha Pimpulkarらによる米国仮特許出願第61/112,560号(名称「REACTOR DESIGNS FOR USE IN AMMONOTHERMAL GROWTH OF GROUP-III NITRIDE CRYSTALS」、2008年11月7日出願、代理人整理番号30794.296-US-P1(2009-283-1))；

Siddha Pimpulkarらによる米国仮特許出願第61/112,552号(名称「NOVEL VESSEL DESIGNS AND RELATIVE PLACEMENTS OF THE SOURCE MATERIAL AND SEED CRYSTALS WITH RESPECT TO THE VESSEL FOR THE AMMONOTHERMAL GROWTH OF GROUP-III NITRIDE CRYSTALS」、2008年11月7日出願、代理人整理番号30794.297-US-P1(2009-284-1))；

40

Siddha Pimpulkarらによる米国仮特許出願第61/112,558号(名称「ADDITION OF HYDROGEN AND/OR NITROGEN CONTAINING COMPOUNDS TO THE NITROGEN-CONTAINING SOLVENT USED DURING THE AMMONOTHERMAL GROWTH OF GROUP-III NITRIDE CRYST

50

ALS TO OFFSET THE DECOMPOSITION OF THE NITROGEN-CONTAINING SOLVENT AND/OR MASS LOSS DUE TO DIFFUSION OF HYDROGEN OUT OF THE CLOSED VESSEL」、2008年11月7日出願、代理人整理番号30794.298-US-P1(2009-286-1)) ;

Siddha Pimpulkarによる米国仮特許出願第61/112,545号(名称「CONTROLLING RELATIVE GROWTH RATES OF DIFFERENT EXPOSED CRYSTALLOGRAPHIC FACES OF A GROUP-III NITRIDE CRYSTAL DURING THE AMMONOTHERMAL GROWTH OF A GROUP-III NITRIDE CRYSTAL」、2008年11月7日出願、代理人整理番号30794.299-US-P1(2009-287-1)) ;

Siddha Pimpulkarによる米国仮特許出願第No.61/112,550号(名称「USING BORON-CONTAINING COMPOUNDS, GASES AND FLUIDS DURING AMMONOTHERMAL GROWTH OF GROUP-III NITRIDE CRYSTALS」、2008年11月7日出願、代理人整理番号30794.300-US-P1(2009-288-1)) ; および

Makoto Saitoによる米国仮特許出願第61/855,591号(名称「HEXAGONAL WOERTZITE TYPE EPITAXIAL LAYER POSSESSING A LOW ALKALI-METAL CONCENTRATION AND METHOD OF CREATING THE SAME」、2008年5月28日出願)に関連し、これらの出願のすべては、本明細書に参考として援用される。

【0003】

(1. 技術分野)

本発明は、六方晶系ウルツ鉱型バルク単結晶に関し、より詳細には、六方晶系ウルツ鉱型単結晶の高速および高品のソルボサーマル成長に関する。

【背景技術】

【0004】

(2. 関連技術の説明)

(注記：本願は、括弧内の1つ以上の参照番号(例えば、参考文献[x])によって、本明細書を通して表示されるように、いくつかの異なる刊行物(特許文献1および非特許文献1)を参照する。これらの参照番号に従って順序付けられたこれらの異なる刊行物の一覧は、以下の「参考文献」の項に列挙される。これらの刊行物は、それぞれ参照することによって本明細書に組み込まれる。)

可視および紫外光電子デバイス、ならびに高出力電子デバイスの製造において、窒化ガリウム(GaN)、ならびにアルミニウムおよびインジウムを取り入れたその三元および四元化合物(AlGaN、InGaN、AlInGaN)の有用性が確立されている。これらのデバイスは、典型的には、分子線エピタキシー(MBE)、有機金属化学気相成長法(MOCVD)、および水素化物気相エピタキシー(HVPE)等の成長技術を用いてエピタキシャルに成長させられる。

【0005】

GaNおよびその合金は、六方晶系ウルツ鉱構造において最も安定であるが、本構造は互いに対して120°回転した2つ(または3つ)の等価な底面軸(a軸)によって記述され、これらの軸はすべて唯一のc軸に対して垂直である。III族および窒素の原子が、結晶のc軸に沿って交互するc面を占める。ウルツ鉱構造内に含まれる対称要素は、III族窒化物がこのc軸に沿ってバルクの自発分極を有し、ウルツ鉱構造が圧電分極を示すことを決定付ける。

【0006】

10

20

30

40

50

電子および光電子デバイス用の窒化物の最新技術では、極性のc方向に沿って成長した窒化物膜が使用されている。しかし、III族窒化物をベースとした光電子および電子デバイスにおける従来のc面量子井戸構造は、強い圧電的および自発的分極が存在するために、望ましくない量子閉じ込めシュタルク効果(QCSE)を受ける。c方向に沿った強い内蔵された電場によって電子およびホール空間的分離が生じ、これによってキャリア再結合の効率が制限されて、振動子強度が下がり、エミッションの赤色シフトがもたらされる。

【0007】

GaN光電子デバイスにおける自発および圧電分極効果を排除または低減する1つの手法は、デバイスを結晶の非極性または半極性面上に成長させることである。最近、非極性および半極性デバイスの利点を確認した報告がいくつか発表されている。それらのほとんどは、これらのデバイス製造には高品質基板が不可欠であることを示している。歴史的には、デバイスを製造するためにSiC、スピネル、サファイア等の外部基板を使用した多くの研究がなされたが、ヘテロエピタキシーによってもたらされる高い欠陥密度に起因して、デバイス品質は低かった。

10

【0008】

この状況において、ホモエピタキシーのための高品質でコストパフォーマンスの高いGaN基板が、非極性および半極性デバイスの産業化のために重要な材料である。GaN基板によるHVPEの使用は、高品質の非極性または半極性デバイスを実現するための1つの手法であるが、ウエハサイズが制限され、生産コストが非常に高い。

20

【0009】

さらに、超臨界アンモニア中でのIII族窒化物結晶の成長が提案されている。本方法は、従来のHVPE成長GaN基板と比較して、歪みおよびたわみがない基板、より低い欠陥密度、コスト効率の良いプロセス等の利点を有する。しかしながら、この方法には、まだ、低い成長速度、低い結晶品質等の問題がある。

【0010】

従って、当技術分野において、高品質のバルクの六方晶系ウルツ鉱単結晶を成長させる改善された技術が必要とされている。本発明は、この必要性を充足する。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0011】

【特許文献1】欧州特許出願公開第1816240号明細書

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】Hashimotoら、Nat. Mater. 6(2007)568

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0013】

上述の従来技術における制約を克服し、かつ本明細書の熟読および理解によって明白となるような他の制約をも克服するために、本発明は、ソルボサーマル法を用いる、高品質のバルク六方晶系ウルツ鉱単結晶を成長させるための技術を開示する。この技術は、高品質および高成長速度の両方を同時に達成する。

40

【0014】

結晶品質は、成長面に大きく依存する。本発明においては、{10-10}、{10-11}、{10-1-1}、{10-12}、{10-1-2}、{11-20}、{11-22}、または{11-2-2}等の非極性または半極性の種表面は、c面種表面、すなわち(0001)および(000-1)と比較してより高い結晶品質をもたらす。また、成長速度は、成長面に大きく依存する。{10-12}、{10-1-2}、{11-22}、または{11-2-2}等の半極性の種表面は、より高い成長速度をもたらす。高品質および高成長速度の両方を、好適な成長面を選択することによって同時に達成す

50

ることが可能である。

【0015】

結晶品質は、また、種表面の粗度に依存する。高品質結晶は、非極性または半極性の種表面の二乗平均(RMS)粗度が100nm未満である場合に達成することが可能である。一方、Ga面またはN面から成長した結晶は、原子的に平滑な表面から成長したとしても低い結晶品質をもたらす。

【0016】

「非極性面」という用語は、2つの非ゼロのミラー指数h、i、またはkを有し、ミラー指数lはゼロである様々な面を指すために使用することができる。

【0017】

「半極性面」という用語は、2つの非ゼロのミラー指数h、i、またはkと、非ゼロのミラー指数lとを有する様々な面を指すために使用することができる。

【0018】

成長速度は、軸上m面からのオフ配向(off-orientation)に大きく依存する。本発明は、軸上m面(10-10)、ならびに以下の軸上m面(10-10)からのオフ配向： $c+/c- \rightarrow 2^\circ$ 、 $c+/c- \rightarrow 5^\circ$ 、 $c+/c- (10-11)/(10-1-1) \rightarrow 28^\circ$ 、 $c+/c- (10-12)/(10-1-2) \rightarrow 47^\circ$ 、および $c+/c- (0001)/(000-1) \rightarrow 90^\circ$ について調査した。軸上m面(10-10)からのより大きいオフ配向を有する種を使用すると、より高い成長速度が観察された。

【0019】

また、結晶品質は、軸上面からのオフ配向に大きく依存する。2度オフ配向の種結晶は、XRDロックング曲線測定 of the most narrow FWHM value. 一方、90度オフ配向(0001)/(000-1)の種結晶は、最も広いFWHMを示した。

【0020】

好適なオフ配向角を選択することによって、高い結晶品質および高い成長速度を同時に達成可能である。

【0021】

本発明は、結晶および結晶を成長させるための方法を記載する。本発明によるバルク単結晶は、六方晶系ウルツ鉱構造を有し、バルク単結晶は、非極性または半極性面を有する種を使用したソルボサーマル成長を介して成長させられる。

【0022】

そのような結晶は、さらに任意選択で、III族窒化物であるバルク単結晶を含み、結晶の種は、{10-10}、{10-11}、{10-1-1}、{10-12}、{10-1-2}、{11-20}、{11-22}または{11-2-2}の面のうちの少なくとも1つを含む成長表面を有し、結晶種は、オフ配向角を有するm面を含む成長表面を有し、オフ配向角は[0001]方向に向かい、オフ配向角は、0.5度より大きく48度以下であり、オフ配向角は[0001]方向に向かい、0.5度より大きく4.5度未満であり、オフ配向角は[000-1]方向に向かい、0.5度より大きく90度未満であり、種の成長表面の二乗平均(RMS)粗度は、100nm未満であり、バルク結晶のX線回折(XRD)ロックングカーブ半値全幅(FWHM)は、500秒未満であり、バルク単結晶は窒化ガリウムであり、バルク単結晶は、基板を得るために切断される。

【0023】

本発明の1つ以上の実施形態による六方晶ウルツ鉱構造を有するバルク単結晶を成長させる方法は、非極性または半極性面を含む成長表面を有する種結晶に、ソルボサーマル結晶成長を実施するステップを含む。

【0024】

そのような方法は、さらに任意選択で、III族窒化物であるバルク単結晶を含み、成長表面は、{10-10}、{10-11}、{10-1-1}、{10-12}、{10-1-2}、{11-20}、{11-22}または{11-2-2}の面のうちの少

10

20

30

40

50

なくとも1つを含み、成長表面は、オフ配向角を有するm面を含み、オフ配向角は $[0001]$ 方向に向かって、 0.5 度より大きく 48 度以下であり、オフ配向角は $[0001]$ 方向に向かって、 0.5 度より大きく 4.5 度未満であり、オフ配向角は $[000-1]$ 方向に向かって、 0.5 度より大きく 48 度未満であり、成長表面の二乗平均(RMS)粗度は、 100 nm未満であり、バルク結晶のX線回折(XRD)ロッキングカーブ半値全幅(FWHM)は、 500 秒未満であり、バルク結晶は窒化ガリウムであり、結晶は基板を得るように切断される。

【0025】

本発明の1つ以上の実施形態による、III族窒化物バルク結晶またはデバイスを製造する別の方法は、種の成長表面上にIII族窒化物バルク結晶またはデバイスを成長させるステップであって、成長表面は、1つ以上の非極性もしくは半極性面、または非極性もしくは半極性面の1つ以上のオフ配向を含む、ステップと、III族窒化物バルク結晶またはデバイスの品質、成長速度、または品質および成長速度の両方を増大させるために、非極性、半極性またはオフ配向方向における成長を使用するステップとを含む。

【0026】

本発明の1つ以上の実施形態によるIII族窒化物結晶を作製する別の方法は、ソルボサーマルを介してIII族窒化物バルク結晶を成長させるステップを含み、III族窒化物バルク結晶は、c面以外の成長面において成長させられ、成長面は、成長面における成長速度および成長面における成長の品質のうちの少なくとも1つに基づいて選択される。

【図面の簡単な説明】

【0027】

次に、図面を参照する(同一参照番号は、全体を通して対応する部分を表す)。

【図1】図1は、本発明の一実施形態によるオートクレーブの概略図である。

【図2】図2は、得られた結晶の厚さおよび種結晶の各面に対する推定成長速度データを示す表である。

【図3】図3は、面結晶のそれぞれに対するXRDロッキングカーブFWHM(半値全幅)データを示す表である。

【図4】図4は、それぞれの種表面の軸上XRD FWHMデータと得られた結晶の軸上XRD FWHMデータとの相関を示すグラフである。

【図5】図5は、各々の種表面のRMS粗度と得られた結晶の軸上XRD FWHMデータとの間の相関を示すグラフである。

【図6】図6は、成長速度のオフ配向依存性を示すグラフである。

【図7】図7は、各オフ配向種結晶のXRDロッキングカーブFWHMデータを示すグラフである。

【図8】図8は、図6の $0 \sim 5$ 度の範囲の拡大図である。

【図9】図9は、図7の $0 \sim 5$ 度の範囲の拡大図である。

【図10】図10は、本発明の1つ以上の実施形態による成長を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

好ましい実施形態の以下の説明では、本明細書の一部を形成し、本発明が実践され得る特定の実施形態の一例として示される、添付の図面が参照される。他の実施形態が利用されてもよく、構造的変化は、本発明の範囲から逸脱することなく成され得ることを理解されたい。

【0029】

(概要)

本発明は、ソルボサーマル法を用いた高品質のバルク六方晶系ウルツ鉱単結晶を成長させるための技術を開示する。本発明はまた、高品質および高成長速度を同時に達成するための技術を開示する。

【0030】

本発明以前において、超臨界アンモニア中においてIII族窒化物結晶を成長させるた

10

20

30

40

50

めの方法が提案された。この方法は、たわみのない、より低い欠陥密度でコスト効率の良いGaN基板を生成することが期待された。しかしながら、低い成長速度および低い結晶品質等の問題がまだいくつか存在する。

【0031】

この方法によって、C面種結晶が使用されていた。しかしながら、本発明では、非極性および半極性の種結晶が初めて導入され、これらの面の高い能力が成功裏に実証された。

【0032】

本発明は、成長プロセスにおいて、極性(N面およびGa面)、非極性(m面およびa面)ならびに半極性面を含む、種結晶の様々な面を利用する。

【0033】

(技術説明)

本発明は、高い成長速度で高品質GaNバルク結晶を成長させる方法を含む。特に、本発明は、成長プロセスにおいて、様々な面の種結晶を利用する。例えば、好適な成長面を選択することが極めて重要である。

【0034】

図1は、本発明の一実施形態において使用可能なオートクレーブの概略図である。オートクレーブ(1)には、オートクレーブの蓋(2)、オートクレーブのねじ(3)、ガスケット(4)、アンモニア放出口(5)、および邪魔板(6)が含まれている。

【0035】

好ましくは、オートクレーブ(1)は、内径1インチのオートクレーブであり、Ni-Cr超合金で作製されるが、他の容器も同様に使用することができる。邪魔板(6)は、オートクレーブのより高温のゾーンとオートクレーブのより低温のゾーンとを画定し、分離する。上述の種結晶は、オートクレーブのより高温のゾーン(成長領域)に装填され、邪魔板(6)は、オートクレーブの中央に設置され、Ni-Crメッシュバスケットに含まれた多結晶GaN結晶は、オートクレーブのより低温のゾーン(栄養物領域)に設置された。栄養物多結晶は、HVPE法で合成された。次いで、鉍化剤、ナトリウムアミドまたはナトリウム金属をオートクレーブ内に導入した。オートクレーブの蓋(2)を閉め、必要なトルクで締め付けた。これらの装填プロセスはすべて、酸素の汚染を回避するために窒素グローブボックス内で行われた。

【0036】

次に、液体窒素を用いてオートクレーブを冷却した。次いで、アンモニアをオートクレーブ内に導入した。アンモニアの量は、流量計で監視し、必要量のアンモニアがオートクレーブ内で濃縮された後にオートクレーブの高圧弁を閉めた。アンモニアの量は、成長温度において必要な圧力が得られるように、この場合は500~600で約200MPaが得られるように厳密に制御した。次いで、オートクレーブを抵抗加熱器システムに設置したが、加熱システムは、それぞれオートクレーブの成長領域および栄養物領域に対応する下部ゾーンおよび上部ゾーンに分けられる。

【0037】

毎分約2の速度を用いて温度を上昇させ、500~550で1~2日間維持し、種表面をエッチング除去した。次いで、オートクレーブの成長ゾーンの温度を再び550~600に上昇させた。温度勾配は、オートクレーブの2つの領域間の溶解度の差を形成するとともに、栄養物移動のためのオートクレーブ内の対流を促進する。オートクレーブは、13~23日間成長温度で維持した(行った4回の成長のうち、例えば最長23日であり、最短13日であった)。次いで、オートクレーブを室温に戻した後、アンモニアを放出した。最後に、オートクレーブから結晶を取り出した。

【0038】

得られた結晶を、成長厚さ=成長速度についてマイクロメータで検査し、結晶品質の推定のためにX線回折計で検査した。種結晶の表面粗度は、ステップ高測定により調査した。実験結果を以下により詳細に記載する。

【0039】

(実験結果)

図2は、得られた結晶の厚さおよび種結晶の各面に対する推定成長速度データを示す表である。成長速度は、成長面に大きく依存する。半極性(11-22)/(11-2-2)面種が最も高い成長速度を示した。半極性(10-12)/(10-1-2)面種もまた高い成長速度を示したが、(10-12)面は成長プロセス中不安定であり、(10-11)ファセットが部分的に現れた。一方、非極性(10-10)/(10-10)種はより低い成長速度を示したが、これはこの面の安定性を示している。成長中、(11-20)a面が消失し、(10-10)m面に变化した。Ga面/N面成長結晶は、比較的高い成長速度を示したが、XRD(X線回折)測定によって低い結晶品質が確認された。また、光学顕微鏡によって、Ga面成長結晶の極めて粗い表面を観察することができる。

10

【0040】

図3は、種結晶上に成長した結晶の各々に対するXRDロックアップカーブFWHM(半値全幅)データを示す表である。ここで示されるすべての種結晶は研磨されており、原子的に平滑な表面を有し、RMS粗度は1nm未満である。非極性/半極性面は、高い結晶品質の証拠を示したが、原子的に平滑な表面から成長した場合であっても、c面結晶は低い結晶品質の証拠を示した(複数の結晶粒およびより広いXRDカーブFWHMは、より低い結晶品質の証拠である)。さらに、(0001)面成長の粗度の2771秒、ならびに(0001)および(000-1)面の成長の両方において存在する複数の結晶粒は、ソルボサーマル法、例えばアンモノサーマル法を用いたこれらの面の成長が、デバイス製造、機械的理由、電気特性による理由、および/またはその他の理由において許容されない表面を生成しやすいことを示している。しかしながら、本発明は、許容されない極性フィルムと同じソルボサーマル法によって作製された半極性フィルム表面の半極性成長速度および相対的な平滑性は、「デバイス品質」である、例えば作業装置の作製に使用可能である半極性表面をもたらすことを示している。

20

【0041】

図4は、それぞれの種表面の軸上XRD FWHMデータと得られた結晶の軸上XRD FWHMデータとの相関を示すグラフである。FWHMの小さい種が小さいFWHMの結晶を形成するとは限らない。さらに、スライスおよびエッチングされた種表面は、得られる結晶のFWHM値がより悪い。

【0042】

30

図5は、それぞれの種表面のRMS粗度と得られた結晶の軸上XRD FWHMデータとの間の相関を示すグラフである。RMS粗度は、ステップ高測定システムにより測定される。平滑な種表面は、より良好な結晶品質をもたらす。顕微鏡によると、粗い種表面上には様々な方向の成長が生じ、FWHMが広がる。

【0043】

いくつかのバルク結晶成長において、成長直前の若干の種表面のエッチング除去が、一般的で効果的である。エッチングの目的は、損傷した層を除去すること、または種表面を平滑にすること、または種表面から不純物を「洗浄」することである。しかしながら、超臨界アンモニアおよびGaNに関しては効果的ではないようであり、少なくとも、超臨界アンモニアによるエッチングは、粗いGaN表面を平滑にすることができない。

40

【0044】

(オフ配向に関する実験結果)

本発明の一実施形態において、同じ成長プロセスにおいて様々なオフ配向種結晶が装填された。本発明は、軸上(10-10)m面種結晶、ならびに以下の軸上(10-10)m面からのオフ配向:c+/c-へ2度、c+/c-へ5度、c+/c-(10-11)/(10-1-1)へ28度、c+/c-(10-12)/(10-1-2)へ47度、およびc+/c-(0001)/(000-1)へ90度について調査した。

【0045】

種結晶は、HVPE法を用いて[0001]方向に成長させ、所望の上述のオフ配向を有するウエハ形状にスライスした。種ウエハのオフ配向許容差は、+0.5/-0.5度

50

であった。

【 0 0 4 6 】

本発明の本実施形態は、上述のように、類似した条件下で4回の成長実験を行っている。

【 0 0 4 7 】

図6は、成長速度のオフ配向依存性を示す。成長速度は、オフ配向角に大きく依存する。より大きなオフ配向の種結晶はより高い成長速度を示し、軸上(10-10)m面種よりも最大8倍高い。

【 0 0 4 8 】

図7は、それぞれのオフ配向種結晶のXRDロックアップカーブFWHMデータを示す。-90度から48度のオフ配向種結晶は、同様の結晶品質を示した。一方、(0001)結晶は、それよりはるかに大きいFWHMを示した。

10

【 0 0 4 9 】

オフ配向種結晶を使用することによって、結晶品質を失うことなくより高い成長速度を達成可能である。

【 0 0 5 0 】

図8は、図6の0~5度範囲の拡大図である。これは、2度または5度等の小さいオフ配向であっても、約3倍高い成長速度をもたらすことを示している。

【 0 0 5 1 】

図9は、図7の0~5度範囲の拡大図である。これは、オフ配向が0度から5度の間である場合に結晶品質が最も良好になることを示している。

20

【 0 0 5 2 】

若干オフ配向した種結晶を使用することにより、最高の結晶品質を達成可能である。

【 0 0 5 3 】

(可能性として考えられる修正例および変形例)

上述の超臨界アンモニア中でのGaN成長に加え、本発明の技術は、AlN、InN等の他のIII族窒化物結晶に適用可能である。さらに、本発明の技術は、水熱法によって成長させたZnO等の六方晶系結晶に適用可能である。

【 0 0 5 4 】

軸上非極性および半極性の種結晶を使用した、それらの面からずれた配向の任意のウエハも適用可能である。本発明は、c+/c-方向に向かうオフ配向を有するm面種結晶を使用した、a方向または別の方向に向かうオフ配向も適用可能である。

30

【 0 0 5 5 】

より低品質の結晶と同一/類似の成長条件下で調製されたより高品質の結晶と比較して、より低品質の結晶はより高い不純物を含有すると考えるのが妥当である。Ga面またはN面種結晶と比較して、非極性/半極性種結晶を使用するとより低い不純物混入が予測される。

【 0 0 5 6 】

非極性/半極性面結晶は、c面結晶と比較してより高い品質であることが判明した。本発明において、若干オフ配向したm面種上において成長した結晶が、軸上m面種上において成長した結晶よりも高い品質であることが判明した。この理由は、成長方法ではなく、六方晶系結晶構造の性質によるものである可能性がある。したがって、本発明は、気相成長法等の他の成長技術に広く適用可能である。

40

【 0 0 5 7 】

ソルボサーマル成長は、超臨界流体による成長である。ソルボサーマル成長には、例えば水熱成長およびアンモサーマル成長が含まれる。本発明はまた、例えばZnO結晶の水熱成長も想定している。

【 0 0 5 8 】

(利点および改良点)

超臨界アンモニアを使用して低成長速度で製造された高結晶品質c面結晶が報告されて

50

いる[1]。本発明において、非極性/半極性面の種結晶を使用することにより、10倍を超える高い成長速度で、同じかまたはより良好なXRD FWHMを達成可能であることが確認された。より高い成長速度の条件では、XRD FWHMデータに示されるように、c面成長結晶品質はより悪かった。好適な成長面を選択することによって、高成長速度は、高結晶品質と同時に達成可能であることが確認された。

【0059】

本発明において、また、若干オフ配向したm面種結晶を使用することによって、優れたXRD FWHMを、オフカットされていないm面種結晶を使用した場合と比較して約5倍高い成長速度とともに、達成可能であることが確認された。XRD FWHMデータに示されるように、c面成長結晶の品質はより悪い。好適なオフ配向角を選択することによって、高い成長速度および高い結晶品質を同時に達成可能であることが確認された。

10

【0060】

図10は、本発明の1つ以上の実施形態による成長を示す。

【0061】

成長表面1002を有する種結晶1000が示されている。種結晶1000は、典型的には六方晶系ウルツ鉱結晶であり、また典型的にはIII族窒化物構造である。上述したように、成長表面1002は、種結晶1000の非極性または半極性面である。さらに、成長表面1002は、種結晶1000のオフ配向m面であってもよく、または種結晶1000の面のいずれかからオフ配向した面であってもよい。層1004は、典型的にはアンモノサーマル法であるソルボサーマル法により成長表面1002上で成長させられる。成長面は異なる成長速度で成長し、また各面上の成長材料は、例えば電気特性、表面平滑性等の異なる品質を有するので、成長面は、デバイス要件、利用可能な時間、およびコストに適合するように選択することができる。したがって、例えば、限定されることなく、種結晶1000上の成長表面1002は、層1004の成長速度を最大化するように、層1004の表面平滑性を最大化するように選択することができ、または、種結晶1000上の異なる成長表面1002を選択することによって、層1004において求められる他のいくつかの特性を設計することができる。

20

【0062】

(参考文献)

以下の参考文献は、参照することによって、本明細書に組み込まれる。

30

[1] Hashimoto et al., Nat. Mater. 6 (2007) 568

[2] European Patent Application Publication No. EP1816240A1, entitled "Hexagonal Wurtzite Single Crystal, Process for Producing the same, and Hexagonal Wurtzite Single Crystal Substrate," filed September 21, 2005.

(結論)

本発明は、結晶および結晶を成長させるための方法を記載する。本発明によるバルク単結晶は、六方晶系ウルツ鉱構造を有し、バルク単結晶は、非極性または半極性面を有する種を使用するソルボサーマル成長によって成長させられる。

40

【0063】

そのような結晶は、さらに任意選択で、III族窒化物であるバルク単結晶を含み、結晶の種は、次の面： $\{10-10\}$ 、 $\{10-11\}$ 、 $\{10-1-1\}$ 、 $\{10-12\}$ 、 $\{10-1-2\}$ 、 $\{11-20\}$ 、 $\{11-22\}$ または $\{11-2-2\}$ のうちの少なくとも1つを含む成長表面を有し、結晶の種は、オフ配向角を有するm面を含む成長表面を有し、オフ配向角は $[0001]$ 方向に向かい、オフ配向角は、0.5度より大きく48度以下であり、オフ配向角は $[0001]$ 方向に向かい、0.5度より大きく4.5度未満であり、オフ配向角は $[000-1]$ 方向に向かい、0.5度より大きく90

50

度未満であり、種の成長表面の二乗平均（RMS）粗度は、100nm未満であり、バルク結晶のX線回折（XRD）ロックングカーブ半値全幅（FWHM）は、500秒未満であり、バルク単結晶は窒化ガリウムであり、バルク単結晶は、基板を得るように切断される。

【0064】

本発明の1つ以上の実施形態による六方晶ウルツ鉱構造を有するバルク単結晶を成長させる方法は、非極性または半極性面を含む成長表面を有する種結晶に、ソルボサーマル結晶成長を実施するステップを含む。

【0065】

そのような方法は、さらに任意選択で、III族窒化物であるバルク単結晶を含み、成長表面は、{10-10}、{10-11}、{10-1-1}、{10-12}、{10-1-2}、{11-20}、{11-22}または{11-2-2}の面のうちの少なくとも1つを含み、成長表面は、オフ配向角を有するm面を含み、オフ配向角は[0001]方向に向かい、0.5度より大きく48度以下であり、オフ配向角は[0001]方向に向かい、0.5度より大きく4.5度未満であり、オフ配向角は[000-1]方向に向かい、0.5度より大きく48度未満であり、成長表面の二乗平均平方根（RMS）粗度は、100nm未満であり、バルク結晶のX線回折（XRD）ロックングカーブ半値全幅（FWHM）は、500秒未満であり、バルク結晶は窒化ガリウムであり、結晶は、基板を得るように切断される。

【0066】

本発明の1つ以上の実施形態による、III族窒化物バルク結晶またはデバイスを製造する別の方法は、種の成長表面上にIII族窒化物バルク結晶またはデバイスを成長させるステップであって、成長表面は、1つ以上の非極性もしくは半極性面、または非極性もしくは半極性面の1つ以上のオフ配向を含む、ステップと、III族窒化物バルク結晶またはデバイスの品質、成長速度、または品質および成長速度の両方を増大させるために、非極性、半極性またはオフ配向方向における成長を使用するステップとを含む。

【0067】

本発明の1つ以上の実施形態によるIII族窒化物結晶を作製する別の方法は、ソルボサーマルを介してIII族窒化物バルク結晶を成長させるステップを含み、III族窒化物バルク結晶は、c面以外の成長面において成長させられ、成長面は、成長面における成長速度および成長面における成長の品質のうちの少なくとも1つに基づき選択される。

【0068】

ここで、本発明の好ましい実施形態の説明を結論付ける。本発明の1つ以上の実施形態の上述の説明は、例証および説明の目的のために提示されている。本発明を包括的または開示される正確な形態に制限することを意図するものではない。上述の教示に照らして、本発明の要旨から根本的に逸脱せずに、多くの修正または変形が可能である。本発明の範囲は本詳細な説明によって限定されるのではなく、添付の請求項および添付の請求項のすべての等価物により限定されることが意図される。

本発明の好ましい実施形態によれば、例えば、以下が提供される：

（項1）

六方晶系ウルツ鉱構造を備えるバルク単結晶であって、該バルク単結晶は、非極性または半極性の面を有する種を使用するソルボサーマル成長を介して成長させられる、バルク単結晶。

（項2）

前記バルク単結晶は、III族窒化物である、上記項1に記載のバルク単結晶。

（項3）

前記結晶のための前記種は、次の複数の面：{10-10}、{10-11}、{10-1-1}、{10-12}、{10-1-2}、{11-20}、{11-22}または{11-2-2}のうちの少なくとも1つを含む、成長表面を有する、上記項1に記載の結晶。

(項 4)

前記結晶のための前記種は、オフ配向角を有するm面を含む成長表面を有する、上記項1に記載のバルク単結晶。

(項 5)

前記オフ配向角は、 $[0001]$ 方向に向かい、該オフ配向角は、 0.5 度より大きく、 48 度以下である、上記項4に記載のバルク単結晶。

(項 6)

前記オフ配向角は、 $[0001]$ 方向に向かい、 0.5 度より大きく、かつ 4.5 度未満である、上記項5に記載のバルク単結晶。

(項 7)

前記オフ配向角は、 $[000-1]$ 方向に向かい、 0.5 度より大きく、かつ 90 度未満である、上記項4に記載のバルク単結晶。

(項 8)

前記種の成長表面の二乗平均(RMS)粗度は、 100nm 未満である、上記項1に記載のバルク単結晶。

(項 9)

前記バルク結晶のX線回折(XRD)ロックングカーブ半値全幅(FWHM)は、 500 秒未満である、上記項1に記載のバルク単結晶。

(項 10)

前記バルク結晶は、窒化ガリウムである、上記項1に記載のバルク単結晶。

(項 11)

前記バルク結晶は、基板を得るために切断される、上記項1に記載のバルク単結晶。

(項 12)

六方晶系ウルツ鉱構造を有するバルク単結晶を成長させる方法であって、
非極性または半極性の面を含む成長表面を有する種結晶に、ソルボサーマル結晶成長を実行することを含む、方法。

(項 13)

前記バルク単結晶は、III族窒化物である、上記項12に記載の方法。

(項 14)

前記成長表面は、次の面： $\{10-10\}$ 、 $\{10-11\}$ 、 $\{10-1-1\}$ 、 $\{10-12\}$ 、 $\{10-1-2\}$ 、 $\{11-20\}$ 、 $\{11-22\}$ または $\{11-2-2\}$ のうちの少なくとも1つを含む、上記項12に記載の方法。

(項 15)

前記成長表面は、オフ配向角を有するm面を含む、上記項12に記載の方法。

(項 16)

オフ配向角は、 $[0001]$ 方向に向かい、 0.5 度より大きく、かつ 48 度以下である、上記項15に記載の方法。

(項 17)

前記オフ配向角は、 $[0001]$ 方向に向かい、 0.5 度より大きく、かつ 4.5 度未満である、上記項16に記載の方法。

(項 18)

前記オフ配向角は、 $[000-1]$ 方向に向かい、 0.5 度より大きく、かつ 48 度未満である、上記項15に記載の方法。

(項 19)

前記種の成長表面の二乗平均(RMS)粗度は、 100nm 未満である、上記項12に記載の方法。

(項 20)

前記バルク結晶のX線回折(XRD)ロックングカーブ半値全幅(FWHM)は、 500 秒未満である、上記項12に記載の方法。

(項 21)

10

20

30

40

50

前記バルク結晶は、窒化ガリウムである、上記項 1 2 に記載の方法。

(項 2 2)

前記結晶は、基板を得るために切断される、上記項 1 2 に記載の方法。

(項 2 3)

ⅢⅢⅢ族窒化物バルク結晶またはデバイスを製造する方法であって、

(a) 種の成長表面上にⅢⅢⅢ族窒化物バルク結晶またはデバイスを成長させることであって、該成長表面は、1つ以上の非極性もしくは半極性の面、または該非極性もしくは半極性の面の1つ以上のオフ配向を含む、ことと、

(b) 該ⅢⅢⅢ族窒化物バルク結晶またはデバイスの品質、成長速度、または品質および成長速度の両方を増大させるために、非極性、半極性、またはオフ配向の方向における成長を使用することと

を含む、方法。

(項 2 4)

ⅢⅢⅢ族窒化物結晶を作製する方法であって、

ソルボサーマル法を介してⅢⅢⅢ族窒化物バルク結晶を成長させることを含み、該ⅢⅢⅢ族窒化物バルク結晶は、c面以外の成長面において成長させられ、該成長面は、該成長面における成長速度および該成長面における成長の品質のうちの少なくとも1つに基づいて選択される、方法。

10

【図 1】

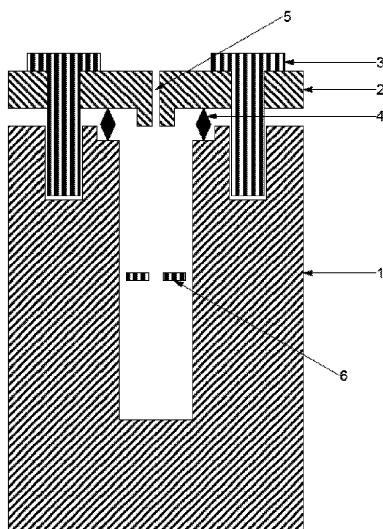


FIG. 1

【図 2】

種	合計厚さ	種の厚さ	成長厚さ	成長速度
(0001)/(000-1) Ga面/N面	2.103 mm	330 μm	1773 μm	78.5 μm/日
(10-10)/(10-10) m面	0.585 mm	330 μm	255 μm	11.3 μm/日
(10-11)/(10-1-1) 半極性	1.083 mm	330 μm	753 μm	33.3 μm/日
(10-12)/(10-1-2) 半極性	2.164 mm	330 μm	1834 μm	81.2 μm/日
(11-22)/(11-2-2) 半極性	2.290 mm	330 μm	1960 μm	86.8 μm/日
(11-20)/(10-20) a面	----- mm	----- μm	----- μm	----- μm/日

(10-12) → (10-11)

(11-20) → (10-10)

FIG. 2

【 図 3 】

種	XRD				備考
	0 0 2	[0001]	// [0001]		
(0001) G a 面	2771 秒	-----	-----		複数の粒
(000-1) N 面	555 秒	-----	-----		複数の粒
(10-10) m 面	-----	100 秒	220 秒		
(10-11) 半極性	221 秒	283 秒	332 秒		
(10-12) 半極性	671 秒	375 秒	327 秒		不安定
(11-22) 半極性	135 秒	65 秒	91 秒		
(11-20) a 面	-----	180 秒	219 秒		(10-10)

FIG. 3

【 図 4 】

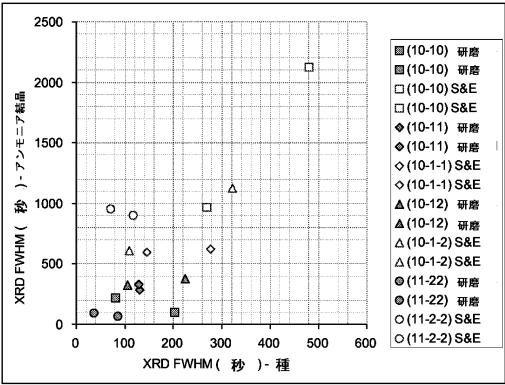


FIG. 4

【 図 5 】

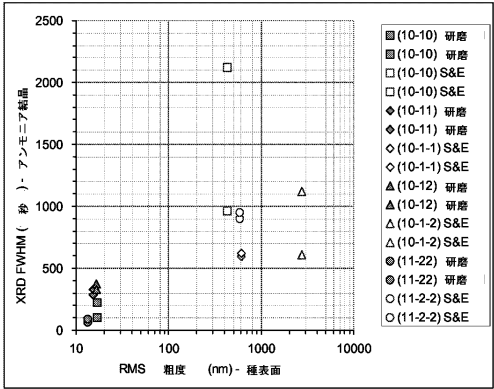


FIG. 5

【 図 6 】

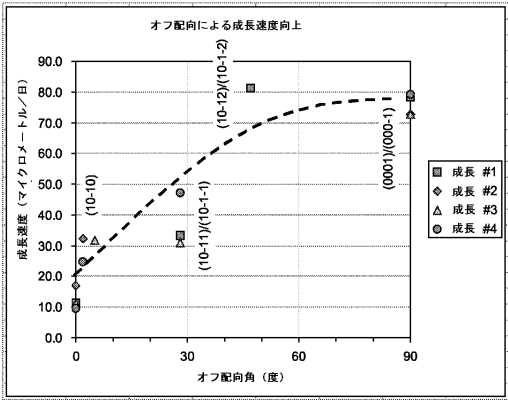


FIG. 6

【図 7】

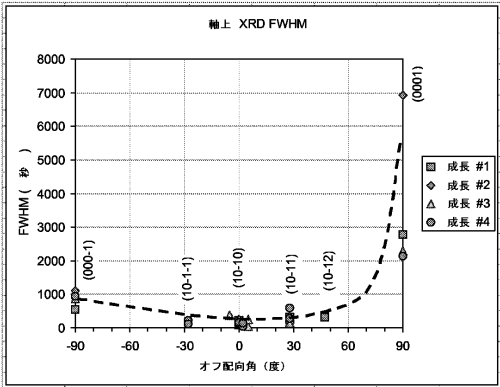


FIG. 7

【図 8】

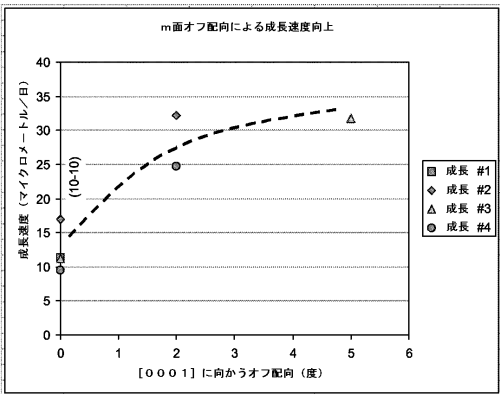


FIG. 8

【図 9】

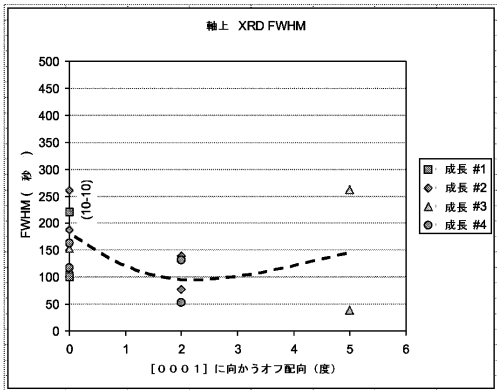


FIG. 9

【図 10】

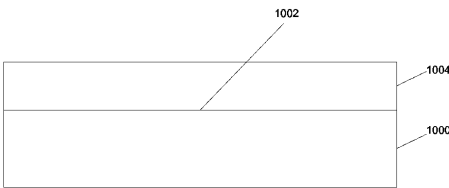


FIG. 10

フロントページの続き

- (72)発明者 斉藤 真
アメリカ合衆国 カリフォルニア 93111, サンタ バーバラ, パークウッド プレイス
5094
- (72)発明者 デンバース, スティーブン ピー.
アメリカ合衆国 カリフォルニア 93117, ゴレタ, エルダーベリー ドライブ 283
- (72)発明者 スペック, ジェームス エス.
アメリカ合衆国 カリフォルニア 93117, ゴレタ, ウエスト キャンパス レーン 9
47
- (72)発明者 ナカムラ, シュウジ
アメリカ合衆国 カリフォルニア 93160, サンタ バーバラ, ピー.オー.ボックス
61656

審査官 村岡 一磨

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2008/0001165 (US, A1)
国際公開第2008/047637 (WO, A1)
T.HASHIMOTO et al., Growth of Bulk GaN Crystals by the Basic Ammonothermal Method, Ja
panese Journal of Applied Physics, 2007年 9月21日, Vol.46, No.37, pp.L889-L891

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C30B 1/00 - 35/00