

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5014217号
(P5014217)

(45) 発行日 平成24年8月29日 (2012. 8. 29)

(24) 登録日 平成24年6月15日 (2012. 6. 15)

(51) Int. Cl. F I
C 3 O B 29/38 (2006. 01) C 3 O B 29/38 D
C 3 O B 25/04 (2006. 01) C 3 O B 25/04

請求項の数 9 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2008-70186 (P2008-70186)	(73) 特許権者	506334182 DOWAエレクトロニクス株式会社 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(22) 出願日	平成20年3月18日 (2008. 3. 18)	(74) 代理人	100101557 弁理士 萩原 康司
(65) 公開番号	特開2009-221083 (P2009-221083A)	(74) 代理人	100096389 弁理士 金本 哲男
(43) 公開日	平成21年10月1日 (2009. 10. 1)	(74) 代理人	100095957 弁理士 亀谷 美明
審査請求日	平成23年1月21日 (2011. 1. 21)	(74) 代理人	100076130 弁理士 和田 憲治
		(72) 発明者	鳥羽 隆一 東京都千代田区外神田4丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 III族窒化物半導体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上にAlN単結晶層またはAlを含むIII族窒化物単結晶層を0.005 μm以上10 μm以下の厚みで形成したAlNテンプレート基板又はサファイア基板を窒化処理したAlNテンプレート基板、もしくはAlN単結晶基板上に、金属層を成膜する工程と、該金属層の上に開口部を有するパターンマスク膜を形成する工程と、マスク開口部に露呈した部位の金属層をアンモニア混合ガス雰囲気中で加熱処理を行い金属窒化物層を形成する工程と、該金属窒化物層を核としてIII族窒化物半導体層を成膜する工程を有することを特徴とする、III族窒化物半導体の製造方法。

【請求項2】

更に、成膜されたIII族窒化物半導体層を、前記AlNテンプレート基板もしくはAlN単結晶基板と分離する工程を有することを特徴とする、請求項1に記載のIII族窒化物半導体の製造方法。

【請求項3】

前記金属層は、金属窒化物を形成するための第一の金属層と、第一の金属層上に成膜され、マスク材成膜時に第一の金属層表面の酸化を防止するとともにマスク開口部を形成する工程でマスク材と同時に除去可能な第二の金属層からなり、第一の金属層がCr、Sc、V、Nbから選択された少なくとも1種類以上を含む単層膜・多層膜・合金膜であり、第二の金属層がTi、Zr、Hfから選択された少なくとも1種類以上を含む、単層膜・多層膜・合金膜で構成されることを特徴とする、請求項1または2に記載のIII族窒化物半導体の製造方法

。

【請求項 4】

第一の金属層と第二の金属層は連続して成膜されることを特徴とする、請求項 3 に記載の III 族窒化物半導体の製造方法。

【請求項 5】

前記第一の金属層の窒化前の平均膜厚が 4 ~ 5 0 0 nm の範囲であり、前記第二の金属層の平均厚さが 5 ~ 2 0 nm の範囲であることを特徴とする、請求項 3 または 4 に記載の III 族窒化物半導体の製造方法。

【請求項 6】

前記パターンマスク膜が SiO_2 もしくは SiON から構成されることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の III 族窒化物半導体の製造方法。

10

【請求項 7】

前記パターンマスク膜が、プラズマ化学気相堆積 (PCVD) 法、蒸着法、反応性スパッタ法、熱化学気相堆積 (LPCVD) 法のいずれかで形成され、膜厚が 1 0 0 ~ 1 0 0 0 nm の範囲であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の III 族窒化物半導体の製造方法。

【請求項 8】

前記アンモニアガス雰囲気での金属層の加熱窒化温度が 9 0 0 ~ 1 2 0 0 の範囲であり、窒化時間が 1 分以上 9 0 分以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の III 族窒化物半導体の製造方法。

20

【請求項 9】

前記 AlN テンプレート基板の (0 0 0 2) X 線ロックアップカーブの半値幅が 5 0 0 秒以下、(1 1 - 2 0) の半値幅が 3 0 0 0 秒以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の III 族窒化物半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は III 族窒化物半導体に関する。詳しくは、III 族窒化物半導体の転位密度の低減と成長結晶層の下地基板からの効率的な分離方法及び自立基板もしくは半導体素子に関する。

30

【0 0 0 2】

III 族窒化物半導体は、発光デバイスなどの光デバイス及び電子デバイスなどを製造する為の材料として実用化がなされ、さらには従来の半導体材料でカバーできなかった領域への適用などで注目されている。

【0 0 0 3】

それらのデバイスを製造するにあたり、通常基板結晶上に III 族窒化物半導体層のエピタキシャル成長を実施している。Si や GaAs などの場合、前記基板結晶として大口徑で低欠陥密度なウエハが工業的に製造されており、格子整合系のデバイス製造がなされている。しかしながら III 族窒化物半導体の場合、良質で安価なホモエピタキシャル用基板が存在しない為、通常サファイア基板など格子定数や熱膨張係数などが異なる異種基板で代用せざるをえないのが現状である。その為、サファイア基板上に成長した III 族窒化物半導体結晶には通常転位密度で 10^9 乃至 $10^{10} / \text{cm}^2$ 程度導入されてしまう。

40

【0 0 0 4】

青色 LED (Light Emitting Diode) の場合、特異的に前記高転位密度な状況下においても高効率な発光が実現されているが、この場合発光層中の In の組成揺らぎが幸いしている事が判明している。しかしながら次世代 DVD 用光源として用いられる発光波長 405nm の青紫レーザにおいては前記 LED に比べ桁違いに高い電流注入密度で動作させる為、発光ストライプ中に存在し非発光中心となる転位が増殖してしまい、発光効率が急速に低下してしまうという寿命劣化問題がある。また、紫外領域の発光素子においては混晶組成の

50

都合上 In の添加量に制限があり、短波長素子ほど非発光中心となる転位による効率・寿命低下の問題が生じている。さらに、パイポラ型の電子デバイス素子においても転位の存在でリーク電流の増加や素子特性の劣化などが問題となっている。したがって、転位密度の低減が大きな課題となっている（非特許文献1）。

【0005】

一方、前記各種デバイスの特性向上、例えば高出力化の為には放熱性の向上などをはかる必要がある。特に照明用途や車のヘッドランプ用途のLEDや高周波・ハイパワーデバイスにおいては今後の重要検討課題となる。すなわち動作部での効率を向上し発熱量を低減すると共に、生じる発熱は効率良く放散させる必要がある。前者に対しては結晶欠陥の低減や素子構造の適正化、後者に対しては同じく素子構造の適正化や下地基板の研削による薄片化、低熱伝導率な基板から結晶層を分離して高熱伝導率な基板に移し変える、あるいは熱伝導率の高い基板を用いるなどの対策がある。

10

【0006】

代表的な半導体用基板材料の室温付近での熱伝導率は、 150W/mK (Si)、 50W/mK (GaAs)、 42W/mK (サファイア)、 450W/mK (SiC) であり、通常III族窒化物半導体として用いるサファイア基板は熱伝導率が低い為、前記の対策としてレーザリフトオフ法でサファイア基板から成長した結晶層を分離する方法が提案されている。また、熱伝導率の良好なGaN (230W/mK) やAlN (330W/mK) を基板として用いる事ができれば結晶欠陥の低減効果と同時に放熱上も有利となる事が期待されるが、現状は良質で安価な基板が存在しないという問題がある（非特許文献2、3）。

20

【0007】

サファイア基板上に成長するIII族窒化物半導体結晶の転位密度の低減については、III族窒化物バッファ層の改良、ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth) と称する絶縁膜上の横方向成長による下地基板からの貫通転位の伝播抑制、PENDOエピタキシー法と称する凹凸加工基板の凸部上面にIII族窒化物種層を配置し、その側面から中空を横方向に成長することで下地基板からの貫通転位の伝播抑制などが提案されている。また、GaNでは結晶層の進行とともに転位同士の反応によって転位の消滅が起こり転位密度が低下するので、高速エピタキシーが可能なHVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法で低転位密度な厚膜結晶の開発がなされている。数百 μm ないし1mm程度の厚みまで成長すると転位密度が 10^7 乃至 $10^6/\text{cm}^2$ の桁まで低減できるので、特に自立基板やテンプレート基板用途をターゲットとし開発製造がなされている。ただし、自立基板を得る為には前記に示したレーザリフトオフ法、すなわちサファイア基板裏面側から界面のGaNを248nmのエキシマレーザのナノ秒パルス照射でGaNを分解し基板と分離させている。この場合、全面を完全に剥離できなかつたり、クラックが発生するなど歩留面での課題も多いためコストアップ要因となっている（非特許文献4～7）。

30

【0008】

ところで、本発明者らはサファイア基板上に特定の金属種の金属窒化物バッファ層を所定の条件で形成した場合その上に成長したGaN単結晶層の結晶性が、従来のAlNあるいはGaN低温バッファ層を用いたサファイア基板上のGaNの結晶性と比べて同等もしくは良好な結晶性を有し、かつ金属窒化物バッファ層を選択的に化学エッチングして下地サファイア基板と成長層を分離し、自立基板もしくは個別半導体チップが製造できる技術を提案している（特許文献1、2）。

40

【0009】

前記のごとく、サファイア基板上に選択エッチングが可能で、III族窒化物半導体結晶の成長に供することのできる手法を見出したが、結晶欠陥の更なる低減及び選択エッチングによる下地基板と成長層の分離にかかる時間短縮が課題として挙げられる。すなわち、結晶欠陥に関しては素子特性や寿命などの信頼性の更なる向上が望まれ、継続的に転位密度を下げていく必要がある。特許文献1ならびに特許文献2に示したようにサファイア基板の金属窒化物バッファ層がCrNの場合、金属Crの膜厚が15乃至30nmの場合に結

50

晶性についての最適値が有り、45nm程度まではGaNの単結晶層を得ることができるもの、50nmを越えると窒化処理後のCrN層の結晶性が大幅に低下し、その上に成長したGaNはモザイク状乃至多結晶化してしまう。

【0010】

ケミカルリフトオフの所要時間はCrN膜厚が厚いほうが有利であるが、結晶性の確保とのトレードオフであり、特に自立基板の面積化においては改善すべき課題である。エッチング速度は、液組成や液温、攪拌条件などに影響を受ける為一概に数値表記するのは難しいが、Cr成膜厚みが20nmの場合、300 μ m角のチップでは10~15分程度、2インチ口径の自立基板をケミカルリフトオフする場合には数十時間を要する。前者についてはプロセス時間として許容できる範囲ではあるが、更にリードタイム短縮による生産性向上が望まれる、また後者については大幅な時間短縮・改善を要する。面積化の際には、成膜するCr膜厚の面内分布が大きくなる傾向にあるため、部分的なピット発生や多結晶化を回避する為に、プロセスマージンを考慮してCr厚み条件は安全サイド(適正条件の中心乃至若干薄め)に設定することになってしまう点が問題であり、より厚い金属窒化物バッファ層であっても結晶性の維持向上を実現することが課題である。青色LEDのように、Inの組成ゆらぎが幸いして転位による発光効率の低下を大幅に封じ込めることができる用途については、結晶性が劣悪とならなければむしろ転位密度よりも剥離性を最重要視する場合もあるが、サファイア基板ではCr層が厚い場合GaN層が多結晶化してしまうと言う大きな課題が有る。そこで本発明者らは、AlN上の金属窒化物バッファ層について調査し、予想を超える結果を得た(特願2007-221774)。

【0011】

【非特許文献1】高橋清監修、長谷川文夫・吉川明彦編著「ワイドギャップ半導体光・電子デバイス」森北出版(2006年3月)

【非特許文献2】W. S. Wongら「Damage-free separation of GaN thin films from sapphire substrates」Appl. Phys. Lett. 72(1998)P.599

【非特許文献3】「IMEC improves GaN HEMTs」Compound Semiconductor, October(2005)P.16

【非特許文献4】天野ら「サファイア基板上III族窒化物半導体成長における低温堆積層の効果と機構」応用物理68(1999)P.768

【非特許文献5】A. Sakaiら「Defect structure in selectively grown GaN films with low threading dislocation density」Appl. Phys. Lett. 71(1997)P.2259

【非特許文献6】K. Linthicumら「Pendeoepitaxy of gallium nitride thin films」Appl. Phys. Lett. 75(1999)P.196

【非特許文献7】S. K. Mathisら「Modering of threading dislocation in growing GaN layer」J. Crystal Growth 231(2001)P.371

【特許文献1】PCT/JP/2006/306958

【特許文献2】PCT/JP/2006/325992

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、AlNを有する基板上に金属窒化物バッファ層を介してIII族窒化物半導体を成膜する方法において、III族窒化物半導体の転位密度の更なる低減と同時に、自立基板製造時および半導体素子製造時のケミカルリフトオフ所要時間の大幅な短縮が可能な手法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0013】

本発明によれば、基板上にAlN単結晶層またはAlを含むIII族窒化物単結晶層を0.005 μm以上10 μm以下の厚みで形成したAlNテンプレート基板又はサファイア基板を窒化処理したAlNテンプレート基板、もしくはAlN単結晶基板上に、金属層を成膜する工程と、該金属層の上に開口部を有するパターンマスク膜を形成する工程と、マスク開口部に露呈した部位の金属層をアンモニア混合ガス雰囲気中で加熱処理を行い金属窒化層を形成する工程と、該金属窒化層を核としてIII族窒化物半導体層を成膜する工程を有することを特徴とする、III族窒化物半導体の製造方法が提供される。なお、AlNテンプレート基板として、例えばサファイア、SiC、Siのいずれかからなる基板上にAlN単結晶層を0.005 μm以上10 μm以下の厚みで形成したAlNテンプレート基板を用いても良い。

10

【0014】

この製造方法において、更に、成膜されたIII族窒化物半導体層を前記AlNテンプレート基板もしくはAlN単結晶基板と分離する工程を有しても良い。なお、分離したIII族窒化物半導体層により、III族窒化物半導体の自立基板を得ることができ、更に、当該自立基板を用いて半導体素子を形成することができる。また、前記金属層は、金属窒化物を形成するための第一の金属層と、第一の金属層上に成膜され、マスク材成膜時に第一の金属層表面の酸化を防止するとともにマスク開口部を形成する工程でマスク材と同時に除去可能な第二の金属層からなり、第一の金属層がCr(クロム)、Sc(スカンジウム)、V(バナジウム)、Nb(ニオブ)から選択された少なくとも1種類以上を含む単層膜・多層膜・合金膜であり、第二の金属層がTi(チタン)、Zr(ジルコニウム)、Hf(ハフニウム)から選択された少なくとも1種類以上を含む、単層膜・多層膜・合金膜で構成されても良い。この場合、第一の金属層と第二の金属層は連続して成膜されても良い。また、前記第一の金属層の窒化前の平均膜厚が例えば4~500 nmの範囲であり、前記第二の金属層の平均厚さが例えば5~20 nmの範囲である。

20

【0015】

また、前記パターンマスク膜がSiO₂もしくはSiONから構成されても良い。かかるパターンマスク膜は、フッ酸含有エッチング液でエッチングすることができる。また、前記パターンマスク膜が、プラズマ化学気相堆積(PCVD)法、蒸着法、反応性スパッタ法、熱化学気層堆積(LPCVD)法のいずれかで形成され、膜厚が100~1000 nmの範囲であっても良い。

30

また、前記アンモニアガス雰囲気での金属層の加熱窒化温度が900~1200 の範囲であり、窒化時間が1分以上90分以下であっても良い。

また、前記AlNテンプレート基板の(0002)X線ロックアップカーブの半値幅が500秒以下、(11-20)の半値幅が3000秒以下であっても良い。

【0016】

また、本発明によれば、上記製造方法によって製造されたIII族窒化物半導体が提供される。また、前記素子を形成するにあたり、素子内のマスクパターン形状と素子間を分離するためのマスク形状が異なるマスク幅・形状で構成されていても良い。

【0017】

本発明者らは、上記手段を取ることににより、予想を超える結果が得られることを見出した。

40

【0018】

第一の金属がCrの場合を例にとって述べると、
(1)パターンマスクを用いずにAlN(0001)上にGaNをハイドライドベーパーフェーズエピタキシー(HVPE)法で成長した場合、Crの膜厚は300 nm程度まで厚くしても十分な結晶性、例えば所定以下のX線回折ピークの半値幅を有するGaN層を成長することができた。本発明では更にELO成長を実施する事で、パターンマスクを用いない場合に比べ、さらに1~2桁の結晶性改善効果、即ち転位密度低減効果が得られた。

(2)同一の結晶性を得るための第一の金属の厚みはパターンマスクを用いない場合に比べて厚くする事が可能となった為、たとえばAlN(0001)上に第一の金属であるCrを500

50

nm、第二の金属としてTiを20nmとし、パターンマスクであるSiO₂の厚みを500nmとした場合、化学エッチングが可能な層の膜厚が都合1020nmとしても結晶性の維持向上とケミカルエッチングの所要時間の大幅短縮の両立が可能となった。

(3) パターンマスク形状・寸法を工夫することにより、素子内はELO成長で連続膜を形成し転位密度を低減しつつ、素子間はELO成長後もマスクが完全に被覆しない箇所を残すため、化学エッチングの供給経路が自動的に確保されるため、成長後に素子分離溝加工などの工程が不要となり、生産性も向上させることができる。

(4) 第一の金属の上に、マスクパターン形成時に同時に除去可能な第二の金属を成膜する事によって、マスク材たとえばプラズマCVD法でSiO₂を成膜する際に第一の金属の表面に強固な酸化膜が形成される事が防止され、第一の金属の窒化処理が均一に実施され、引き続き第一の金属窒化物を核としてIII族窒化物層を形成する際に均一な成長が可能となる。

10

【0019】

AINテンプレートまたは表面を窒化したサファイア基板あるいはAIN単結晶基板を用いて、低転位密度のIII族化合物半導体が大量生産可能となるとともに、ケミカルリフトオフ性が更に向上し、低転位密度なIII族窒化物半導体の自立基板、半導体素子を得ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明の実施の形態を、図1を参照にして説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

20

【0021】

金属窒化物をIII族窒化物半導体層形成のためのバッファ層とし、ELO成長によってIII族窒化物半導体層ならびに素子を製造する場合の製造工程を簡単に示し、次いで最良の実施形態について説明する。なお、ここで半導体層とは単層または積層された状態を含む。

【0022】

まず初めに成長用の下地層2を有する基板1上に所定の金属をスパッタリング法や真空蒸着法などで所定厚みで第一の金属層3を成膜し、引き続き第二の金属層4を所定厚みで連続成膜する。ここで連続成膜とは、成膜装置中に複数のスパッタリングターゲットもしくは蒸発源を有する事で、第一の金属層3の成膜が終了して第二の金属層4を成膜するにあたって、大気開放はせずに引き続き成膜するという意味である。それにより、第一の金属層3の表面は、自然酸化膜が形成されない状態で第二の金属層4に保護される。次いでプラズマCVD法で、例えばSi源としてシランガス、酸素源としてN₂Oガスをを用い、基板温度350でSiO₂膜5を成膜する。

30

【0023】

次いで、SiO₂膜5上にフォトリジストをスピン塗布し、レジストのプリベーク、露光、現像を行い、レジストパターン6を形成し、開口部6'に露呈したSiO₂マスク材(SiO₂膜5)をフッ酸含有エッチング液、例えばバッファードフッ酸やフッ酸希釈液でエッチングする。SiO₂膜5のエッチングが完了したならば、引き続き第二の金属層4もエッチングし、開口部6'に第一の金属層3の表面を露呈させる。最後に、フォトリジスト(レジストパターン6)を除去・洗浄することで、ELO成長用のマスクパターン膜が形成された基板が準備された状態となる。

40

【0024】

次いで、III族窒化物半導体成長装置、例えばHVPE成長装置に導入し高純度水素もしくは窒素ガス雰囲気中で昇温を開始する。所定の温度、すなわち用いる金属が窒化反応を生じる始める温度付近から窒素水素化物例えばアンモニアガスやヒドラジンガスの供給を開始し、さらに窒化処理温度まで昇温しその温度で所定時間窒化処理を実施し、マスク開口部に露呈する第一の金属層3を、III族窒化物半導体層を成膜するための金属窒化物バッファ層7に転化させる。通常サファイア基板、SiC基板、Si基板上にIII族窒化物半導体層

50

7を成膜する場合には、III族窒化物半導体の低温バッファ層を形成するが、本方式ではその必要は無い。

【0025】

次いで、III族窒化物半導体の成長温度に調整し、III族原料ガスの供給を開始して成膜を開始する。成長初期は第一の金属窒化物層7（金属窒化物バッファ層）を核として、III族窒化物半導体層8を選択的に成長させる。ここで選択成長とは、SiO₂などのマスク部5には成長させず、第一の金属窒化物層7上にIII族窒化物半導体層8を成長させることを意味する。成長層（III族窒化物半導体層を）がマスク膜厚み以上に成長したならば、ファセット形成がなされる成長温度・流量比に設定し、マスク開口部上に伝播する転位をファセット側面で終端・もしくはベンディングさせることで転位密度を低減させる。パターンマスクであるSiO₂上もファセット面を維持しつつ横方向成長させ、成長結晶同士が合体したならば、V溝部やピット部が埋め込まれて平坦成長となるように、成膜温度や供給ガス種・流量比などを適宜変更し、目的の成膜が終了した段階で冷却を開始する。冷却中の所定温度に至ったならば、アンモニアガスやヒドラジンガスの供給を停止し、高純度水素または窒素ガス雰囲気中で冷却を行い成長工程を終了する。

【0026】

III族窒化物半導体、およびIII族窒化物半導体の自立基板または半導体素子の製造の一例として、サファイア基板（Al₂O₃）の上に、下地層2としてAlN単結晶層を設けた基板1（以降、AlNテンプレート基板という）を用いた。前記サファイア基板のほかに、SiC基板、Si基板など、所望半導体に応じて適用可能な基板を用い、当該SiC基板、Si基板などの上に、下地層2としてAlN単結晶層を設けた基板を、AlNテンプレート基板として用いることが出来る。さらにはAlN単結晶基板を用いても良い（以下、下地基板とも言う）。また、サファイア基板表面を窒化処理しAlNに転化した基板を用いても良い。また、AlN以外にIII族窒化物半導体との間の格子不整合の割合が小さい層として、AlGaN、またはIII族の主元素がAl（Alを50%以上含む）のIII族窒化物（Al-rich-BAlGaN）を選択することも可能である。本実施例では、サファイア（0001）面上にMOCVD法によってAlN単結晶層を約1μm成膜したAlNテンプレート基板を用いた。AlNテンプレート基板のXRDの半値幅は（0002）回折では約100sec、（11-20）回折の半値幅は約1200sec乃至1400secのものを用いた。

【0027】

AlNテンプレート基板に成膜される所定の第一の金属層3としては、アンモニアガス・ヒドラジンガスなどの窒素水素化物によって窒化された段階で、III族窒化物半導体層8を成長するための金属窒化物バッファ層7としての条件を満たすものである必要がある。具体的には窒化された段階で、下地層2もしくは下地基板面に垂直な方向に対してランダムではなく所定の方位に揃った状態であること、かつ下地層もしくは下地基板の面内に対しねじれの無い状況であることが必要である。すなわち下地に垂直な方向に単に配向するだけでは意味が無く、面内のドメイン回転ゆらぎも抑制されたものでなければならない。AlN(0001)c面上においては金属窒化物が岩塩型もしくは六方晶構造となり、下地に垂直な方向が前者では<111>方向、後者では<0001>方向となるとともに、下地の面内に対して前者は三角形の底辺が、後者は後者のa軸がAlN(0001)面内のa軸方向に平行となることが必要である。好ましくは原子間隔がAlN(0001)面内のa軸の格子定数に近接するものが良く、更にはIII族窒化物半導体の成長温度において耐熱を有し、相互拡散や合金化などが生じにくいこと、熱膨張係数も近接することが好ましい。以上はIII族窒化物半導体結晶の結晶性を向上するために必要な要件である。

【0028】

また、下地層2もしくは下地基板とIII族窒化物半導体層8をケミカルリフトオフ法によって分離する場合には、III族窒化物半導体層および転写用に使用する接合金属または合金にはダメージを与えずに、バッファ層である金属窒化物層7を選択的に化学エッチングする薬液が存在するかも重要な選定要件となる。同時に、パターンマスク形成時のエッチング液に対してはエッチングされない、もしくは十分なエッチング選択比を有する事も

10

20

30

40

50

重要である。

【0029】

それらを満たす第一の金属層3として、Cr、Sc、V、Nbが良く、これらのうち少なくとも1種類以上を選択し、単層、多層膜、合金などの形態で用いる。なお、これらの金属は窒化処理後岩塩型結晶構造となる。最も好ましくはCrであり、CrNは過塩素酸もしくは硝酸と硝酸2セリウムアンモニウム溶液がIII族窒化物半導体8ならびにAu-Sn合金ハンダ、Au-Au接合にはダメージを与えること無しに選択エッチングが可能である。ScN、VN、NbNはフッ酸のみのエッチング速度は遅いので硝酸を加えた混合液を用いれば良い。

【0030】

第一の金属層3に成膜される第二の金属層4としては、SiO₂などのマスク材5でパターンマスクを形成する際のエッチング液等でエッチングされる事が必要で有るとともに、成長時の温度での耐熱性充分で、拡散などが生じにくい事、および第一の金属層3とマスク材5との密着性に優れていることが要件であり、Ti、Hf、Zrが良く、これらのうち少なくとも1種類以上を選択し、単層、多層膜、合金膜などの形態で用いる。いずれの金属とも、SiO₂などを化学エッチングする際に用いるバッファードフッ酸や希釈フッ酸溶液で完全に除去できる。

【0031】

AINテンプレート基板（もしくはサファイア基板表面を窒化処理しAIN層に転化した基板、或はAIN単結晶基板）上への第一の金属層3および第二の金属層4の成膜方法としては、スパッタリング法や真空蒸着法を用いる。第一の金属層は所定の平均厚み、すなわち4nm~500nmの範囲で成膜する。平均膜厚は好ましくは30nm~500nmであるとケミカルリフトオフ所要時間が短くて済むからである。平均膜厚が4nm未満の場合、窒化処理後に下地のAIN表面の露呈比率が高く、III族窒化物半導体層の成長開始時にAIN下地層2と金属窒化物微結晶の両者から成長が開始されてしまい結晶性の向上効果が少ない点と、III族窒化物半導体層8とAIN下地層2との直接接触比率が増え、後にケミカルリフトオフを実施する場合にエッチング液が浸透し難く分離が困難となるためである。また500nmを越えた場合には窒化処理時間が長くなってしまい生産性が著しく低下してしまうこと、ならびにAIN下地層2からの固相エピタキシャル成長の駆動力が低下するため金属窒化物層7の結晶性が十分でなく、ELO成長による結晶性向上効果をして

【0032】

第一の金属層3に連続して第二の金属層4を設けることにより、第一の金属層3の大气による酸化およびプラズマCVD内での酸化を抑制し、その後、部分的にエッチングにより露出され、窒化され、III族窒化物半導体層8の成長面となる第一の金属層3の表面を清浄に保つことが可能となる。第二の金属層4を第一の金属層3とSiO₂マスク材5との間に挿入することによる効果を図2~4に示す。図2は第一の金属層3としてのCr層上に直接プラズマCVDでSiO₂マスク材5を100nm成膜した後、バッファードフッ酸でSiO₂膜を除去したCr表面の酸化状態をX線光電子分光(XPS)法で評価した結果である。ここで示すのはCr2p_{3/2}ならびにCr2p_{1/2}のスペクトルであり、夫々2つのピークから成り立っている。それぞれ高エネルギー側はメタルCr、低エネルギー側は酸化したCrの状態であることを示している。図3は、Cr層上に連続して第二の金属層4としてTi層を10nm成膜した後に、プラズマCVD法でSiO₂を同じく100nm成膜した試料を、同様にバッファードフッ酸を用いてSiO₂およびTi層を除去した場合のCr表面のXPSスペクトルである。これらの比較から、プラズマCVD法でSiO₂を成膜する際の酸化を後者は大幅に回避できる事が分かる。

【0033】

図4は図3に示した条件のうちTi層の厚みを2nmとした場合の結果であり、Cr表面の酸化程度は直接Cr表面にSiO₂を成膜した場合よりも少ないものの、酸化を回避できなかった事がわかる。従って第二の金属層は所定の平均厚み、すなわち5nm~20nmの範

10

20

30

40

50

困で成膜する。図2～4で示したように、5nm未満であると第一の金属表面が一部露呈してしまう、あるいは局部的に膜厚が薄い部分がある為、第二の金属層上にプラズマCVD法でSiO₂などのマスク材を成膜する際に、第一の金属表面を酸化させてしまう危険性が高い為である。また、平均膜厚が20nmを越える場合には、第二の金属層をエッチングする際に、レジスト下のSiO₂などのマスク材のアンダーカットおよびSiO₂下の第二の金属層自身のアンダーカットが進行してしまうため、寸法精度の悪化が生じたり、パターンマスクが剥離してしまうなどの問題を生じる為である。

【0034】

前記第一の金属層3ならびに第二の金属層4を成膜した後、プラズマCVD法で基板温度350程度でSiO₂膜5を100nm～1000nmの厚みで成膜する。100nm未満の厚みでは微細なピンホールなどが残り、マスク下の金属層が局部的に窒化反応して体積膨張し、マスク材を変形させたり亀裂が入るなど、保護膜的な面で不十分である事に加え、成長層と下地基板の分離、即ちケミカルリフトオフ時に側面からのエッチング液の浸透性が低下し、エッチング時間短縮の効果が薄れる為である。SiO₂の膜厚が1000nmを超える場合、パターンマスク形成時のウエットエッチングでレジスト下のアンダーカットが大きくなる。パターン間隔が例えば2μm間隔のように狭い場合には、レジスト直下のSiO₂がエッチングされてしまい、エッチングの途中でレジストの剥離が生じ、基板全面で均一なマスクパターンの形成が困難と言う問題が生じ易い。またSiO₂膜厚が厚い場合、開口部への反応ガス・原料ガスの供給が不均一になり、成長初期過程でIII族窒化物半導体層が均一に成長し難い場合がある為、SiO₂の膜厚は好ましくは100nm～500nmの範囲である。

【0035】

なお、III族窒化物半導体層8の成長開始段階で、第一の金属層の窒化物7を核として成長し、マスク上では成長が開始しないという選択性が需要であるとともに成長温度での耐熱性、フォトリソグラフでのパターン形成容易さ(第二の金属層の同時除去)など、総合的な面でSiO₂もしくはSiONが良い。

【0036】

前記マスク材5であるSiO₂を成膜の後、フォトレジストをスピン塗布し、プレバークの後、露光、現像、リンス洗浄を行い、レジストに開口部6'を有するパターンマスク6を形成する。

【0037】

次いで、バッファードフッ酸や希釈したフッ酸溶液で開口部6'に露呈したSiO₂ならびに第二の金属層4をエッチング除去する。次いで、レジストをアセトン、レジスト剥離液などを用いて除去し、洗浄・乾燥を行い、SiO₂パターンマスクが形成された状態とする。

【0038】

前記SiO₂パターンマスクが形成され、第一の金属層3がマスクの開口部に露出された基板を、III族窒化物半導体層の成長装置に導入し高純度水素または窒素あるいはHe、Arガスの単体もしくは混合ガス雰囲気中で昇温し、第一の金属層3が窒化を開始する温度よりも若干低い温度から例えば高純度アンモニアガスの供給を開始する。アンモニアガスは前記ガスをキャリアガスとして混合ガスの状態で供給する。窒化処理の最高温度を窒化温度、その温度での保持時間を窒化時間と定義する。

【0039】

温度が低い場合、窒化反応が遅い為、処理時間を長くする必要があり、高温の場合には、時間を短時間とする。それだけでなく下地層2からの固相エピタキシャル成長の駆動力によって、原子の再配列によって金属窒化物バッファとして結晶構造、配向、面内のドメイン回転揺らぎの抑制された状態を制御する必要がある。以下HVPE法の例で言うと、反応管口径が約80mmの場合アンモニアガスの流量は1000sccm程度で行う。第一の金属層3がCrの場合、窒化温度約600の温度からアンモニアガスの供給を開始する。炉の昇温速度は約30/分であり、窒化温度としては900以上1200以下の温度で、窒化時間としては1分以上90分以下が好ましい。窒化時間に関しては金属の膜厚が薄い場合には短時間

10

20

30

40

50

、厚い場合には長めに適宜この範囲内で調整すれば良い。AINが下地層2の場合、サファイア基板に比べ固相エピタキシャル成長の駆動力が大きい為、サファイア基板上での窒化処理温度、窒化時間よりも低温側でかつ短時間で良好な結果が得られる。

【0040】

パターンマスク開口部に露呈した第一の金属層3を窒化処理した後、III族窒化物半導体初期成長層を成長する温度に基板温度を調整する。III族窒化物半導体層8がGaNの場合900に調整する。この場合、キャリアガスの流量は、V/III比や成長速度設定の為に適宜条件を変更する。成長開始準備が整ったならば、850に加熱した金属Gaの上流側からキャリアガスと共に塩酸ガスを流し始め、GaCl含有原料ガスを生成する。生成されたGaCl含有原料ガスを基板近傍でアンモニア混合ガスと混合して、基板表面に供給し、開口部に露呈した第一の金属層の金属窒化物層7を核としてGaNの結晶成長を開始させる。この時、SiO₂膜5上にはGaNの成長が生じないと言う、所謂選択成長がなされる。塩酸ガスの流量は80sccmとし例えば5分間の成長を行う。次いでファセット成長を実施するため、基板温度を1020乃至1040まで昇温し、例えば10分間の成長を行う。この場合、ファセット面を維持しつつ、マスク材であるSiO₂膜5を覆うように横方向成長させマスク中央部でGaN結晶が合体した状況に到ったならば、V溝やピットを埋め込んで平坦化させるため、例えば基板温度をさらに1060乃至1080程度まで昇温して成長を継続する。その際、ガス流量やV/III比も適宜調整するのが好ましい。所望の成長厚みとなった段階で塩酸ガスの供給を停止し、冷却を開始する。アンモニアガスの供給は基板温度が600以下となった段階で停止し、窒素雰囲気中で冷却を行う。取り出し可能な温度まで冷却した後、基板を装置から取り出して成長を終了する。

【0041】

図5は、第一の金属層3とプラズマCVD法によるSiO₂膜5との間に第二の金属層4を挿入した場合と、第一の金属層3に直接SiO₂膜5を成膜した場合の両者につき、SiO₂の膜厚を変えてIII族窒化物半導体層8を成膜する際の、成長初期過程の比較を示したものである。この場合、第一の金属層3がCrで平均厚みは20nmあり、第二の金属層4がTiで平均膜厚は0、10、20nmであり、SiO₂膜5の膜厚は300、500nmであり、III族窒化物半導体層8はGaNであり、成長はHVPE法によった。ELO成長用のパターンマスクはストライプ状とし、マスク部および開口部の寸法は夫々10μmとした。また、ストライプの方向はAIN下地2の結晶方位<110>方向と平行とした。第一に、SiO₂マスク厚みが同じ場合には第二の金属層4であるTiを挿入した場合のほうが直接第一の金属層3であるCr上に直接SiO₂を成膜した場合に比べ、{11-22}ファセット形成状況が明らかに良好である事が分かる。第二にSiO₂の厚み依存性では、300nmと500nmの比較では、前者の方がファセット形成状況が良好で有ることが分かる。SiO₂が500nmの場合、第二の金属層を挿入しない場合、ファセットそのもの形成が殆どなされないが、Tiを挿入した場合にはファセットが良好に形成される事が分かる。以上より、第二の金属層4を設けることにより、第一の金属層3の表面酸化が回避され、第一の金属層の窒化後の結晶性を良好にするため、それを核として成膜する際のIII族窒化物半導体層8の結晶性が良好となるものと考えられ、その効果が大きいことが分かる。

【0042】

次に、成長初期過程のファセット成長でマスク中央において、図6に示すように結晶間が合体しV溝列もしくはピット列を形成した後、これらを埋め込ませるために、成長温度を上昇させるあるいはV/III比を変更するなどの手法により、最表面が平坦化するように結晶成長を行った。成長したGaN層の平均膜厚は約30μmであった。得られた結晶の転位密度を評価する為に、210の熱リン酸中で3分のエッチングを実施し、転位に対応したピット密度を評価したところ、 $1.5 \times 10^7 / \text{cm}^2$ と言う結果が得られた。その値は、ほぼ同一のGaN厚みの場合で通常達成されている $1.0 \times 10^8 / \text{cm}^2$ に比べ、桁近い転位密度低減効果を有することが分かった。また、第一の金属層3だけでなく、化学エッチングが可能な第二の金属層4ならびにSiO₂層5を介在させたため、第一の金属層3だけの場合に比べ、側面からの化学エッチング液の供給が効率的に実施できるようにな

ったなので、ケミカルリフトオフ時間の大幅な短縮が可能となる。

【0043】

次に第二の金属層4であるTiの厚みを10nm、SiO₂膜5の厚みを300nmとし、第一の金属層3であるCrの平均膜厚を25nm、100nm、300nm、500nmとして、Cr層の厚みとIII族窒化物半導体層8の結晶性との関係を調べた。SiO₂のパターンマスクはストライプ状で、マスク幅・開口部幅は各々10μmとし、下地AIN(0001)単結晶層2の<1-100>方向とストライプ方向を一致させた。Cr層の窒化温度および窒化時間は、Cr層の膜厚に応じて1050~1080、3~60分の間で調整した。III族窒化物半導体層8はGaNであり、前述の方法により平均膜厚30μmの成長を行った。得られたGaN層の結晶性をX線回折(XRD)の(0002)、(11-20)回折ピークの半値幅(FWHM)で評価し、パターンマスクが無い場合との比較を行った。図7aは(0002)回折、図7bは(11-20)回折の結果を比較した結果(図中 で示したものが、パターンマスク有り)である。第一の金属層3であるCr層の平均膜厚は所定の膜厚(4nm)以上の範囲では膜厚が厚くなるに従い、半値幅は増加する傾向はパターンマスクが無い場合と同様で有るが、同じCr層の平均膜厚で比較すると、パターンマスクが無い場合に比べ、両回折ピークの半値幅は大幅に低減された事が分かる。Cr層が無く、直接AIN下地層上にGaNを成膜した場合には、(11-20)回折ピークの半値幅は1364arcsecで有ったが、Cr層があり、パターンマスクが無い場合はCr層の平均膜厚が300nm程度までは改善効果が認められたが、パターンマスク有りの場合、500nmの平均膜厚においてもさらにそれ以上の改善効果が認められた。これは、Cr層を厚くする事で窒化処理後の金属窒化物層7の結晶性が、薄い場合に比べて低下してしまうものの、ELO成長による結晶性改善効果がそれを上回る事が出来た事によるものと考えられる。

【0044】

結晶性を最重視する或は、ケミカルリフトオフ時間の短縮による生産性向上を重視するかは、製造する窒化物半導体により異なるため、第一の金属層3の平均厚みは4~500nmの範囲で適宜設定すれば良い。ケミカルリフトオフ時間の短縮を重視する場合は厚く設定すればよい。

【0045】

次に、使用するAIN下地層の結晶性と成膜したIII族窒化物結晶層8の結晶性との対応関係を調べ、マスクパターンが無い場合との比較を行った。比較のため、用いたAIN下地層は全てサファイア基板(0001)面上に成膜したAIN(0001)テンプレート基板およびサファイア基板表面を窒化処理してAIN層を形成した基板である。AIN層の厚みは0.005から12.5μmの範囲であり、AIN層のXRD半値幅は(0002)回折で50から600secの範囲、(11-20)回折では550から3500secの範囲であった。

【0046】

下地層2としてAINを有する基板1上にスパッタリング法により第一の金属層3として平均膜厚35nmのCrを成膜の後、連続して第二の金属層4として平均厚み10nmのTiを成膜した。次いでプラズマCVD法により、300nm厚みのSiO₂膜マスク5を成膜の後、レジストスピン塗布、露光、現像、リンス洗浄を行いレジストパターン6を形成した。次いで、開口部に露出するSiO₂部5ならびに直下の第二の金属層4であるTi層をバッファードフッ酸や希釈フッ酸溶液でエッチング除去し、SiO₂マスク開口部に第一の金属層3であるCr層の表面が露呈された状態のパターンマスク形成基板を準備した。マスク部の幅ならびに開口部の幅がおおの10μmで、下地AIN(0001)基板の結晶方位<1-100>に平行なストライプパターンとした。以下、前述で示した成長条件で金属窒化物層7を形成し、III族窒化物結晶層8としてGaN層を約30μm成膜した。

【0047】

得られたGaN層の結晶性を(0002)および(11-20)XRD回折ピークの半値幅で評価した。図8aはc軸の揺らぎの指標である下地AIN層の(0002)回折ピークの半値幅に対するGaN層の半値幅の関係を示したものである。用いたAIN下地層の半値幅の増加に伴い、成長したGaN層の半値幅は増加する傾向にあり、C軸の揺らぎを低減するためには、

半値幅の狭いAIN下地基板を用いるのが好ましいが、マスクパターン有りの場合には用いたAIN下地層の半値幅よりも狭くすることが可能であった。一方、図8bは面内のドメイン回転の指標である(11-20)回折の結果であるが、AIN下地層の回転ドメインをCr窒化物層が緩和し、その上に成長したGaN結晶の回転ドメインは大幅に低減される。マスクパターンを用いた場合には、用いない場合に比べ貫通転位が更に抑制できる為、用いたAIN下地層の半値幅が3000secまでは、実際の半導体素子製造において、問題の無い結晶性となる事が分かった。以上より、用いるAIN下地層の厚みが0.005μmから10μmで、AIN層のX線回折の半値幅が(0002)、(11-20)がそれぞれ500sec、3000sec以下のものを用いる事によって、パターンマスクを用いたIII族窒化物半導体層の結晶性は実用レベルで十分に使用可能な状況まで向上できる。

10

【0048】

なお、パターンマスクを用いた場合、前述のように結晶性の大幅な向上が可能となる為、AIN層の厚みが0.005μmと極めて薄くとも、上記の半値幅以下を満たす場合には問題なく使用できる。ただし、AIN層の厚みが10μmを越える場合はAINテンプレート製造の生産性が低下してしまうので、10μm以下が好ましい。

【0049】

さらに、本発明の応用として、素子形成部においては結晶性向上を目的としパターンマスクを覆うように横方向成長させ結晶間同士が合体して連続平坦膜となるようにしつつ、素子間分離部においてはIII族窒化物半導体層が部分的にパターンマスクを覆うものの、成長終了後もパターンマスク上が連続膜で覆われない状況とすれば、個々の半導体素子の結晶性を向上すると同時に、チップ状態でのケミカルリフトオフが可能となり、素子分離が容易になる。

20

【0050】

この場合、ELO成長時のファセット成長、横方向成長ならびにV溝列・ピットの埋め込み、成長終了時の厚みなどで開口部からマスク上を覆う距離が異なるため、個々の素子のサイズに合わせて素子内パターンマスクのマスク部幅・開口部幅の寸法や、素子分離部のマスク幅寸法は適宜設定すれば良い。ただし、素子形成部のマスク幅Ldと素子間分離マスク幅Lsは最低限Ld < Lsを満たす必要があり、3Ld = Lsであることが好ましい。さらにはAIN(0001)上の素子形成部のパターンマスクのストライプ方向は<1-100>方向に平行であることが好ましく、四角形の素子の場合の素子の辺は<1-100>方向に平行のものとしてそれに垂直な<11-20>方向に平行であり、素子分離用のマスク幅は<11-20>に平行なマスク幅Ls < 11-20>よりも、<1-100>に平行なマスク幅Ls < 1-100>を大きくとるのが好ましい。

30

【0051】

以下、上記段落で説明したIII族窒化物半導体およびIII族窒化物半導体層を化学エッチングで下地基板から分離してえられる自立基板、半導体素子、ならびに分離されたIII族窒化物半導体を自立基板として用いた素子とその実施例につき説明する。

【実施例】

【0052】

(実施例1)

2インチのサファイア基板上的AIN(0001)テンプレートのAIN厚みが1.0μm、XRD(0002)回折の半値幅が約100sec、(11-20)回折の半値幅が約1200から1400secのものを用い、第一の金属層であるCr層の平均厚みが35nm、第二の金属層であるTi層の平均厚みを10nmスパッタリング法で連続成膜した。次いでプラズマCVD法により、SiO₂膜を300nm成膜の後、前述のパターンマスク工程でマスク幅・開口部幅が各々10μmとし、下地AIN層の<1-100>方向に平行なストライプ状のパターンマスクを形成した。次いでHVPE装置に導入し窒化処理温度1070℃、窒化処理時間を5分として開口部に露呈するCrを窒化しCrN層を形成した。900℃に基板温度を降下させ、開口部に露呈するCrNを核としてGaN結晶の選択成長を5分間実施し、一度成長を中断して1040℃まで基板温度を上昇後、ファセット成長ならびにマスク間の結晶合

40

50

体、埋め込み開始の成長を10分間行った。次いで基板温度を1080℃まで上昇させて、埋め込み・平坦化成長を15分間実施し都合約30μmのGaN層を成長した。得られた結晶のXRD(0002)、(11-20)回折ピークの半値幅は夫々78sec、90secと結晶性は非常に良好であった。300μm角にスクライブ線を入れた後、室温のバッファードフッ酸中に2分間浸漬し、Ti層ならびにSiO₂層をエッチングした。別途、エッチング経過時間を変えてエッチング進行状況を調べたところ、Ti層が先に溶解するためその部分にエッチング液が供給され、側面からだけでなく途中からはSiO₂の厚み方向のエッチングが進行するため、Ti、およびSiO₂は2分以内で完了する。次いで、純水で洗浄した後、80℃の硝酸2セリウムアンモニウム系エッチング液でマスク直下に位置していたCr層ならびに開口部のCrN層をエッチングしたところ、約4分でエッチングが完了してGaN層が分離でき、パターンマスクが無い場合に比べ、トータルのエッチング時間が短縮できるとともに、結晶性は大幅に向上した。

【0053】

(実施例2)

実施例1に対し、第一の金属層であるCr層の平均厚みを100nmとし、窒化処理温度を1100℃、窒化処理時間を10分としたこと以外の条件を同一としGaN層を成長した。得られた結晶のXRD(0002)、(11-20)回折ピークの半値幅はそれぞれ110sec、190secと良好であった。同じ平均膜厚のCr層でマスクパターンが無い場合に比べ、XRD半値幅が半分以下まで低減し、結晶性は大幅に向上した。300μm角にスクライブ線を入れて、80℃の硝酸2セリウムアンモニウム系エッチング液でエッチングしたところ、約3分でCr層ならびにCrN層のエッチングが完了した。引き続きTi層およびSiO₂層をバッファードフッ酸でエッチングしたところ、90秒以内でエッチングが完了した。

【0054】

(実施例3)

実施例1に対し、GaN成長厚みを550μmとしたこと以外成長過程までは同じとした。この場合、自立基板を得ることを目的としたため、スクライブ線は入れずに基板側面からCr、CrN、Ti、SiO₂層のエッチングを行った。まず、バッファードフッ酸中に浸漬し、Ti層ならびにSiO₂層をエッチングした。本エッチング液ではTiのほうがSiO₂よりもエッチング速度が速く先行して溶解して行くため、SiO₂は側面からだけでなくTiの溶解した面からのエッチングが進行する。エッチング液の浸透性を高める為、超音波でアシストしてエッチングを行ったところ、基板全面のTi、SiO₂層は約4時間で溶解完了した。次いで、純水超音波リンス洗浄を行いエッチング液を除去した後、一旦真空加熱乾燥を10分程度行いTiおよびSiO₂のエッチングで形成されたトンネル部に純水が残らないようにした。次に80℃の硝酸2セリウムアンモニウム液でCrおよびCrN層のエッチングしたところ約1時間で完全に溶解が完了し、下地AlNテンプレート基板とGaN成長層が分離でき、GaN自立基板を得る事ができた。得られたGaN自立基板の結晶性をXRD(0002)、(11-20)回折ピークの半値幅で評価した結果、夫々42sec、48secと極めて良好であった。

【0055】

(実施例4)

Cr層の厚みを500nmとし、連続してTi層を20nmスパッタリング法で成膜した。次いで、プラズマCVD法により300nm成膜した。以降、GaN成長終了まで実施例1と同じ条件とした。得られたGaN層の結晶性をXRD(0002)、(11-20)回折ピークの半値幅で評価した結果、それぞれ390sec、852secであった。この場合、Cr層の厚みを厚くしてもInGaN系LED用途としては十分な結晶性を有し、ケミカルリフト性が良好なため、生産性面での効果が大きい。

【0056】

(実施例5)

成長終了段階でIII族窒化物結晶層が、素子毎に分離した状態とするため、図9に示すような素子形成領域の直下のみに開口部を有するパターンマスクを準備した。素子寸法は1mmであり、素子形成領域はAlN(0001)下地の<1-100>方向に平行なスト

10

20

30

40

50

ライブ状の開口部・マスク部を交互にくりかえした。開口部幅・マスク幅 L_d とも $10\ \mu\text{m}$ とした。HVPE法でのGa N 層を $30\ \mu\text{m}$ 成長することを想定し、素子の $\langle 1-100 \rangle$ 方向の素子分離用マスク幅 L_s $\langle 1-100 \rangle$ ならびに素子の $\langle 11-20 \rangle$ 方向の素子分離用マスク幅 L_s $\langle 11-20 \rangle$ とともに 20 、 30 、 $50\ \mu\text{m}$ として成長試験を実施した。パターンマスク形状が異なること以外は実施例1に示した方法でGa N 層の成長を行った。その結果、 $\langle 11-20 \rangle$ 方向の素子分離用マスク幅が $20\ \mu\text{m}$ の場合、隣接素子間で成長膜が連続してしまっただが、 $30\ \mu\text{m}$ 幅では分離マスクのほぼ中央位置で幅 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ はマスク上にGa N は成長しておらず隣接素子間が分離された状態であった。また $50\ \mu\text{m}$ 幅の場合にも、 $25\ \mu\text{m}$ 以上の幅の未成長領域があり、隣接素子間は分離された状態が実現された。一方、 $\langle 1-100 \rangle$ 方向の素子分離用マスク幅が 20 、 30 、 $50\ \mu\text{m}$ のいずれの場合でも、隣接素子間が分離された状態であった。

10

【0057】

(比較例1)

実施例1に対して、パターンマスクが無い状態で比較した。サファイア基板上のAIN(0001)層の厚みが $1.0\ \mu\text{m}$ のAINテンプレートのXRD(0002)回折の半値幅が約 $100\ \text{sec}$ 、(11-20)回折の半値幅が約 $1200\ \text{sec}$ 乃至 $1400\ \text{sec}$ のものを用いた。AIN(0001)面上にCr層を平均層厚 $35\ \text{nm}$ 成膜した後(即ちパターンマスク無しで)、HVPE装置に導入し窒化処理温度が 1095 、窒化時間が1分としてCr N 層を形成した後、Ga N 層を $12\ \mu\text{m}$ 成長した。得られた結晶のXRD(0002)回折の半値幅は $121\ \text{sec}$ 、(11-20)回折の半値幅は $210\ \text{sec}$ と結晶性は実施例1よりも劣った。 $300\ \mu\text{m}$ 角にスクライブ線を入れて、 80 の硝酸2セリウムアンモニウム系エッチング液でCr N 層をエッチングしたところ、約8分でエッチングが完了しGa N 層が分離できたが、実施例1のほうが短時間であった(本発明者を含む特願2007-221774より)。

20

【0058】

(比較例2)

サファイア(0001)基板の上にCrをスパッタリング法で成膜させ窒化温度 1080 で30分の窒化処理を行った後、Ga N 成長を行った。初期のCr平均層厚は $10\sim 40\ \text{nm}$ が好ましく、 $10\ \text{nm}$ 未満では結晶性の悪化が見られ、 $50\ \text{nm}$ 以上ではCr N 層およびその上に成長させるGa N は、モザイク状ないし多結晶化してしまった(本発明者を含む特願2006-272321より)。また、(0002)回折の半値幅は $240\ \text{sec}$ 乃至 $560\ \text{sec}$ 程度、また(10-11)もしくは(11-20)回折での半値幅は $370\ \text{sec}$ 乃至 $650\ \text{sec}$ 程度の範囲であり、最良のものでも実施例の約6乃至8倍の半値幅である。単結晶膜が得られるCr層の上限膜厚も本願に比べ $1/10$ 程度である。

30

【0059】

実施例1~5及び比較例から明らかなように、AIN上に第一の金属であるCrと、その上に第二の金属であるTiを連続して成膜し、SiO $_2$ パターンマスクの開口部のエッチングの際にTi層を除去し、露呈したCrを窒化処理したCr N をIII族成長開始時の選択成長核として用い、ELO成長を行う本方式は、比較例に比べ大幅な結晶性の向上がなされている。

【0060】

さらには、第二の金属層およびマスク材も下地基板とIII族窒化物結晶の化学エッチングによる分離に寄与させることができ、結晶性の向上とケミカルリフトオフ時間の短縮による生産性向上など多大なる貢献をしている。

40

【0061】

以上、実施の形態および実施例において具体例を示しながら本発明を詳細に説明したが、本発明は上記発明の実施の形態および実施例に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない範囲であらゆる変更や変形が可能である。第一の金属層の表面酸化を防止するという目的を果たせば、第二の金属の成膜前に第一の金属層を窒化してもよく、レジストパターンを先に付与してリフトオフしても良い。製造方法の順番は種々検討できる。

【産業上の利用可能性】

【0062】

50

本発明は、III族窒化物半導体の製造に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】本発明の製造工程の例を示す説明図である。

【図2】Cr層上にプラズマCVD法でSiO₂膜を成膜した試料のSiO₂膜をバッファードフッ酸で溶解除去した後のCr層表面のXPSスペクトルを示すグラフである。

【図3】Cr層上に連続してTi層を10nm成膜した上にプラズマCVD法でSiO₂膜を成膜した試料のSiO₂およびTi層をバッファードフッ酸で溶解除去した後のCr層表面のXPSスペクトルを示すグラフである。

【図4】Cr層上に連続してTi層を2nm成膜した上にプラズマCVD法でSiO₂膜を成膜した試料のSiO₂およびTi層をバッファードフッ酸で溶解除去した後のCr層表面のXPSスペクトルを示すグラフである。

10

【図5】SiO₂膜厚ならびに第二の金属層(Ti)の有無による、GaN成長初期過程でのファセット形成状態に与える影響を示した説明図である。

【図6】ファセット成長からV溝列・ピット埋め込み、平坦化成長に到る成長過程の説明図である。

【図7】(a)Cr層の平均膜厚とGaN層のXRD(0002)回折ピークの半値幅の関係の、パターンマスク有り無しの場合の比較を示すグラフである。(b)Cr層の平均膜厚とGaN層のXRD(11-20)回折ピークの半値幅の関係の、パターンマスク有り無しの場合の比較を示すグラフである。

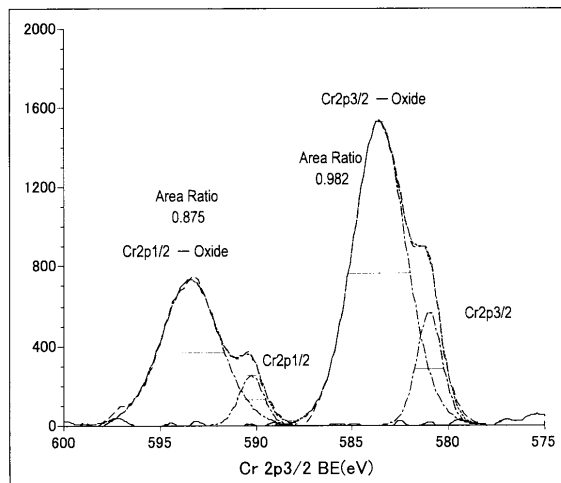
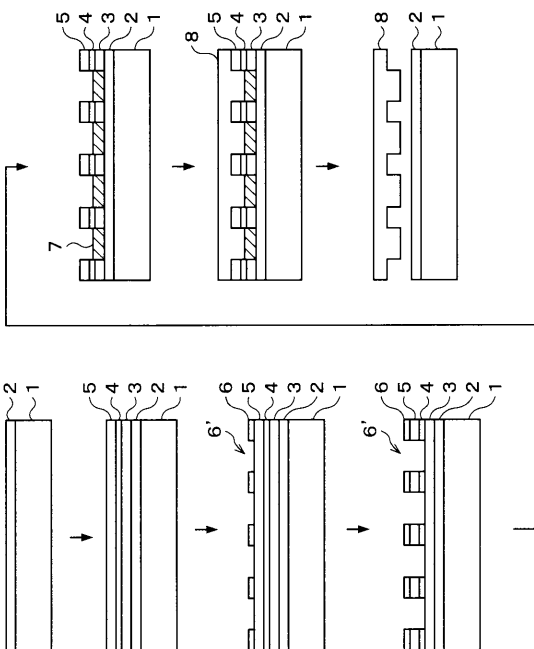
20

【図8】(a)下地AIN層の(0002)回折ピークの半値幅とGaN層の(0002)回折ピークの半値幅について、パターンマスク有り無しの場合の依存性を示すグラフである。(b)下地AIN層の(11-20)回折ピークの半値幅とGaN層の(11-20)回折ピークの半値幅について、パターンマスク有り無しの場合の依存性を示すグラフである。

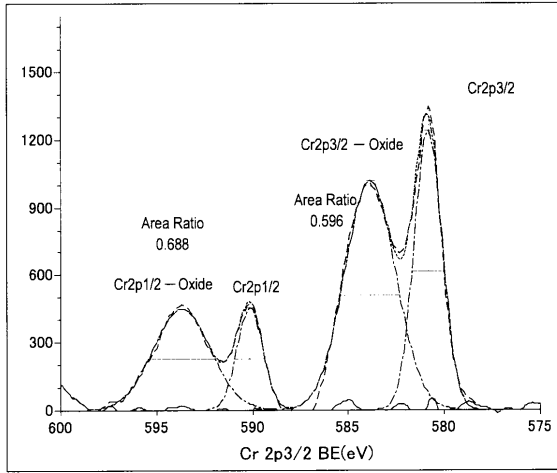
【図9】素子形成領域と素子分離用マスクについて方位や寸法などの説明図である。

【図1】

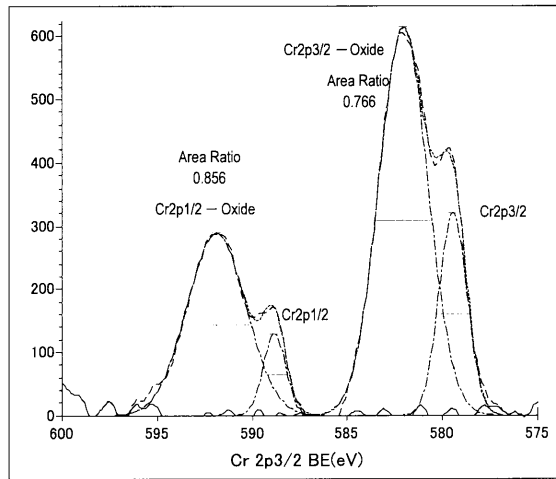
【図2】



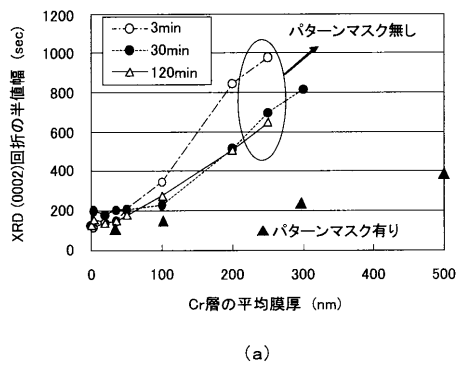
【 図 3 】



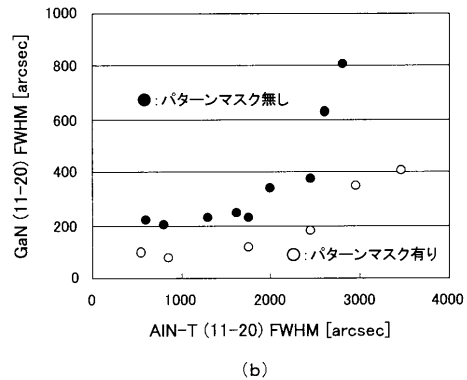
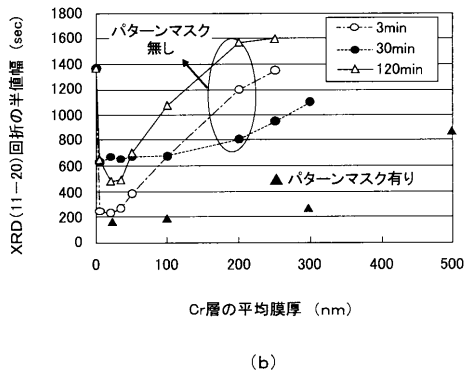
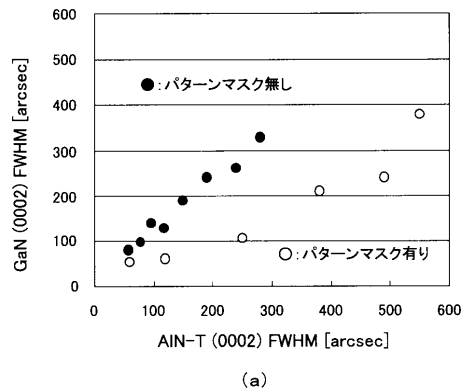
【 図 4 】



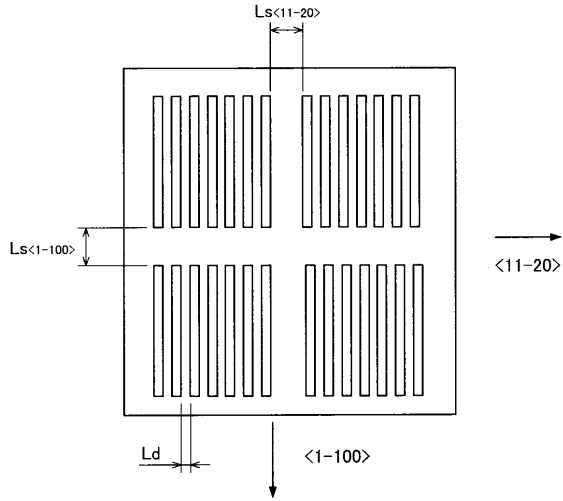
【 図 7 】



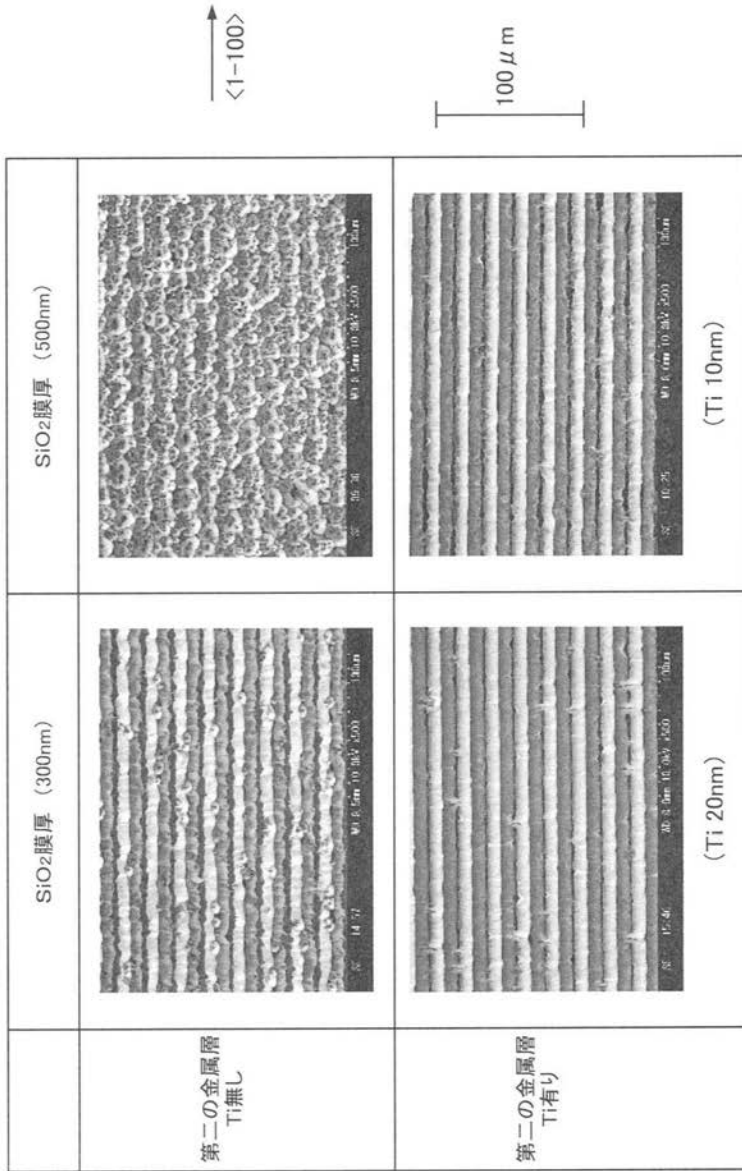
【 図 8 】



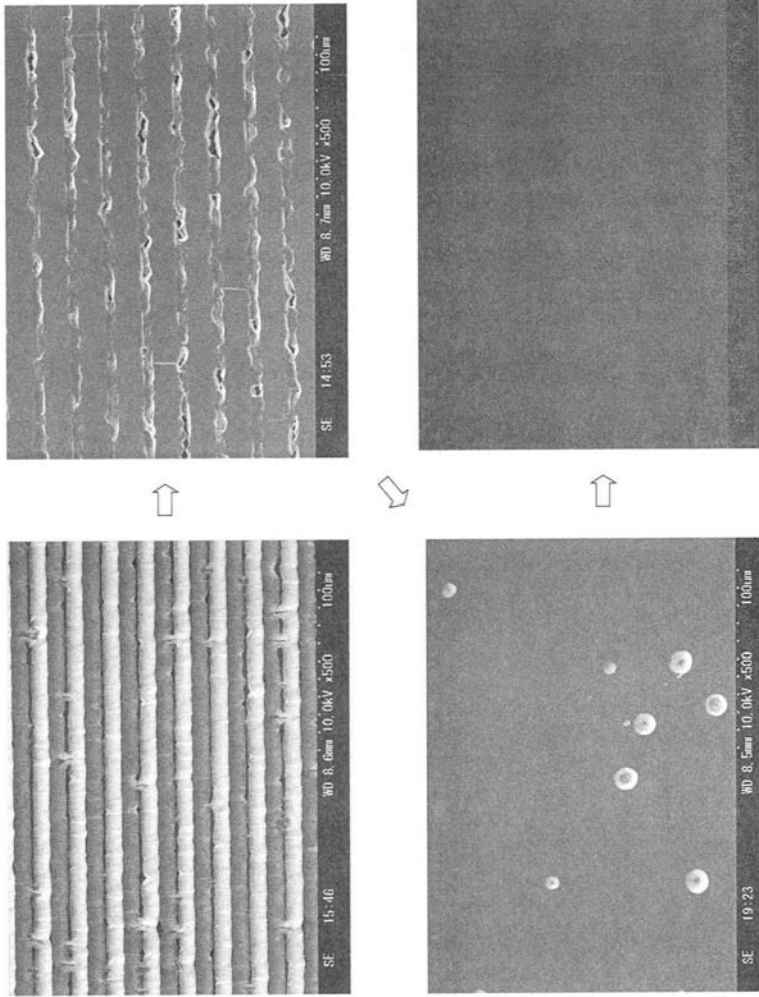
【 図 9 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

審査官 若土 雅之

- (56)参考文献 特開2002-284600(JP,A)
特開2004-039810(JP,A)
国際公開第2006/126330(WO,A1)
国際公開第2007/072984(WO,A1)
特開2000-040858(JP,A)

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