

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年10月5日(05.10.2017)



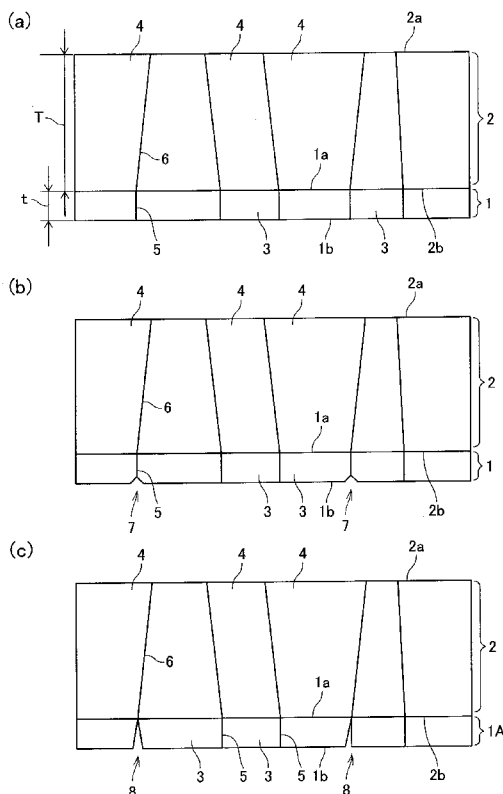
(10) 国際公開番号
WO 2017/169622 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01) C30B 19/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/009446
- (22) 国際出願日: 2017年3月9日(09.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-065343 2016年3月29日(29.03.2016) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 内川 哲哉(UCHIKAWA Tetsuya); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 今井 克宏(IMAI Katsuhiko); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 平尾 崇行(HIRAO Takayuki); 〒4678530 愛知
- (74) 代理人: 細田 益稔, 外(HOSODA Masutoshi et al.); 〒1080074 東京都港区高輪一丁目5番4号常和高輪ビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: FREE-STANDING SUBSTRATE AND LAMINATED BODY

(54) 発明の名称: 自立基板および積層体



(57) Abstract: A group XIII element nitride crystal layer 2 is grown on an oriented polycrystalline sintered body 1 having a thickness of 150 μm or more and 1 mm or less. The thickness T of the group XIII element nitride crystal layer 2 is 5.5-20 times the thickness t of the oriented polycrystalline sintered body 1. A free-standing substrate that includes the group XIII element nitride crystal layer is obtained by separating the group XIII element nitride crystal layer from the oriented polycrystalline sintered body.

(57) 要約: 厚さが150 μm 以上、1 mm以下の配向多結晶焼結体1上に、13族元素窒化物結晶層2を育成する。13族元素窒化物結晶層2の厚さTを配向多結晶焼結体1の厚さtの5.5倍以上、20倍以下とする。13族元素窒化物結晶層を配向多結晶焼結体から分離することによって13族元素窒化物結晶層を含む自立基板を得る。



ロツパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 自立基板および積層体

技術分野

[0001] 本発明は、Ⅲ族元素窒化物結晶の自立基板およびこれを含む積層体に関するものである。

背景技術

[0002] 窒化ガリウム（GaN）単結晶上に各種GaN層を形成したLEDが注目されている。GaN単結晶基板であれば、GaN層と同種の材質であることから、格子定数及び熱膨張率が整合しやすく、サファイア基板を用いる場合よりも性能向上が期待できる。例えば、特許文献1（特開2010-132556号公報）には、厚みが200 μ m以上の自立したn型窒化ガリウム単結晶基板が開示されている。

[0003] しかしながら、単結晶基板は一般的に面積が小さく且つ高価なものである。特に、大面積基板を用いたLED製造の低コスト化が求められてきているが、大面積の単結晶基板を量産することは容易なことではなく、その製造コストはさらに高くなる。そこで、窒化ガリウム等の単結晶基板の代替材料となりうる安価な材料が望まれる。

[0004] そこで、本出願人は、低コストかつ大面積化が可能な配向多結晶アルミナ焼結体上に窒化ガリウム結晶を育成し、窒化ガリウム結晶の自立基板を作製することを提案した（特許文献2～4）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-132556

特許文献2：特開2016-001738

特許文献3：特開2015-199635

特許文献4：WO2014-192911 A1

発明の概要

[0006] しかし、配向多結晶アルミナ焼結体上に窒化ガリウム結晶層を育成する技術について、本発明者が更に検討を続けた結果、新たに以下の問題を見いだした。すなわち、配向多結晶アルミナ焼結体上に窒化ガリウム結晶層を育成して積層体を得た後、育成温度から室温へと降温する過程で、積層体が反ってしまい、窒化ガリウム結晶層にクラックが見られることがあった。

[0007] 本発明の課題は、13族元素窒化物結晶層を配向多結晶焼結体上から分離して自立基板を得るのに際して、13族元素窒化物結晶層におけるクラックを抑制する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、厚さが150 μm 以上、1 mm以下の配向多結晶焼結体上に、13族元素窒化物結晶層を育成し、13族元素窒化物結晶層の厚さが配向多結晶焼結体の厚さの5.5倍以上、20倍以下である工程、および

13族元素窒化物結晶層を配向多結晶焼結体から分離することによって13族元素窒化物結晶層を含む自立基板を得る工程を有することを特徴とする、自立基板の製造方法に係るものである。

[0009] また、本発明は、厚さが150 μm 以上、1 mm以下の配向多結晶焼結体、および

配向多結晶焼結体上に設けられた13族元素窒化物結晶層であって、13族元素窒化物結晶層の厚さが配向多結晶焼結体の厚さの5.5倍以上、20倍以下である13族元素窒化物結晶層を有することを特徴とする、積層体に係るものである。

発明の効果

[0010] 本発明者は、配向多結晶焼結体上に13族元素窒化物結晶層を育成するのに際して、下地となる配向多結晶焼結体の厚さに比べて、13族元素窒化物結晶層の厚さを大きくすることによって、育成後の降温時の熱応力によって配向多結晶焼結体にクラックが入りやすくなることを見いだした。この結果として、積層体の反りが緩和され、13族元素窒化物結晶層中でクラックが発生しにくくなる。

[0011] こうした配向多結晶焼結体に生じたクラックを更に観察することによって、以下の知見を得た。すなわち、配向多結晶焼結体の粒界に沿って微細なクラックが多数発生しており、熱応力が緩和されやすかったものと考えられる。配向多結晶焼結体は、粒界の方向が比較的揃っているので、積層体に熱応力が発生したときに粒界に応力が集中し易い。これに加えて、配向多結晶焼結体の厚さを相対的に小さくすることで、配向多結晶焼結体の粒界に、より熱応力が集中し易いようにし、微細なクラックの発生を促進することで、積層体の反りと 13 族元素窒化物結晶層中のクラックを抑制できたものと考えられる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] (a) は、配向多結晶焼結体 1 上に 13 族元素窒化物結晶層 2 を形成した断面を示す模式図であり、(b) は、13 族元素窒化物結晶層 2 を平面的に見た模式図である。

[図2] (a) は、配向多結晶焼結体 1 上に 13 族元素窒化物結晶層 2 を形成した断面を示す模式図であり、(b) は、配向多結晶焼結体 1 の粒界 5 でクラック 7 が入り始めた状態を示し、(c) は、配向多結晶焼結体 1 の粒界に沿ってクラック 8 が進展した状態を示す。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、適宜図面を参照しつつ、本発明を更に説明する。

図 1 (a) に模式的に示すように、配向多結晶焼結体 1 は、多数の単結晶粒子 3 からなっており、隣接する単結晶粒子 3 間には粒界 5 がある。配向多結晶焼結体においては、単結晶粒子 3 の結晶方位がランダムではなく、特定方向に向かって揃っている。この結晶方位の配向の度合いを配向度と呼んでいる。すなわち、図 1 (a) に示すように、各単結晶粒子 3 の結晶方位 A はある程度揃っている。また、好ましくは、単結晶粒子 3 は、配向多結晶焼結体の第一の主面 1 a と第二の主面 1 b との間に延びている。本例では第一の主面 1 a を結晶育成面としている。

[0014] 次いで、配向多結晶焼結体 1 の育成面 1 a 上に 13 族元素窒化物結晶層 2

をエピタキシャル成長させる。すなわち、配向多結晶焼結体の結晶方位に概ね倣った結晶方位を有するように、13族元素窒化物結晶層2が育成される。2bは、結晶層2の成長開始面であり、2aは結晶層2の表面である。結晶層2は、多数の単結晶粒子4からなっており、隣接する単結晶粒子4間には粒界6がある。結晶層3においては、単結晶粒子4の結晶方位Bがランダムではなく、下地となる配向多結晶焼結体を構成する各単結晶粒子3の方位Aに概ね倣っている。

[0015] ただし、図1(a)に示す横断面では、13族元素窒化物結晶層2を構成する各単結晶粒子4の結晶方位Bは揃っているが、単結晶粒子4の他の結晶方位については揃っている必要はない。すなわち、図1(b)に示すように、各単結晶粒子4を平面的に（育成方向に向かって平行な方向から）見た場合には、結晶方位C、Dはランダムになっており特に配向性はない。ただし、平面的に見た場合に単結晶粒子4の結晶方位に配向性を付与することも可能である。

[0016] ここで、図2(a)に示すように、下地となる配向多結晶焼結体1の厚さ t に比べて、13族元素窒化物結晶層2の厚さ T を大きくすることによって、育成後の降温時の熱応力によって配向多結晶焼結体にクラックが入りやすくなることを見いだした。

[0017] すなわち、降温後の積層体を観察してみると、図2(c)に示すように、配向多結晶焼結体1の粒界5に沿って微細なクラック8が多数発生していた。こうしたクラックによって、積層体に加わる熱応力が緩和され、反りが抑制され、この結果として13族元素窒化物結晶層2におけるクラックが抑制されたものと考えられる。

[0018] この機構であるが、配向多結晶焼結体2は、粒界5の方向が比較的揃っているので、積層体に熱応力が発生したときに粒界に応力が集中し易いものと考えられる。これに加えて、配向多結晶焼結体の厚さを相対的に小さくすることで、図2(b)に示すように、配向多結晶焼結体1の粒界5に、より熱応力が集中し易いようになり、微細なクラック7の発生が促進される。この

クラック 7 が図 2 (c) に示すように進展することで、積層体の反りと 1 3 族元素窒化物結晶層中のクラックを抑制できたものと考えられる。

[0019] 以下、本発明の各構成要素について更に述べる。

(配向多結晶焼結体)

配向多結晶焼結体の厚さ t (図 2 (a) 参照) は、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 1 mm 以下とする。この厚さを $150\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることによって、製造時の取り扱いが容易になる。また、この観点からは、配向多結晶焼結体の厚さ t を $190\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることが更に好ましい。また、配向多結晶焼結体の厚さ t を 1 mm 以下とすることによって、配向多結晶焼結体の粒界に沿ってクラックを生じさせて熱応力を緩和する作用効果が一層顕著になる。この観点からは、配向多結晶焼結体の厚さ t は、 1 mm 以下が好ましく、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

[0020] 配向多結晶焼結体の材質は、特に限定されないが、配向多結晶アルミナ焼結体、配向多結晶酸化亜鉛焼結体、または配向多結晶窒化アルミニウム焼結体が好ましい。

[0021] 配向多結晶焼結体は、多数の単結晶粒子を含んで構成される焼結体からなり、多数の単結晶粒子が一定の方向にある程度又は高度に配向したものである。このように配向された多結晶焼結体を用いることで、略法線方向に概ね揃った結晶方位を有する自立基板を作製可能である。

[0022] 配向多結晶焼結体を得る製法としては、大気炉、窒素雰囲気炉、水素雰囲気炉等を用いた通常の常圧焼結法に加え、熱間等方圧加圧法 (HIP)、ホットプレス法 (HP)、放電プラズマ焼結 (SPS) 等の加圧焼結法、及びこれらを組み合わせた方法を用いることができる。

[0023] 配向多結晶焼結体を構成する粒子の焼結体表面における平均粒径は、 $0.3\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ であるのが好ましく、より好ましくは $3\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $14\text{ }\mu\text{m}\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0024] なお、焼結体粒子の板面における平均粒径は以下の方法により測定される

ものである。すなわち、板状焼結体の板面を研磨し、走査電子顕微鏡にて画像を撮影する。視野範囲は、得られる画像の対角線に直線を引いた場合に、いずれの直線も10個から30個の粒子と交わるような直線が引けるような視野範囲とする。得られた画像の対角線に2本の直線を引いて、直線が交わる全ての粒子に対し、個々の粒子の内側の線分の長さを平均したものに1.5を乗じた値を板面の平均粒径とする。なお、板面の走査顕微鏡像で明瞭に焼結体粒子の界面を判別できない場合は、サーマルエッチング（例えば1550℃で45分間）やケミカルエッチングによって界面を際立たせる処理を施した後に上記の評価を行ってもよい。

また、配向多結晶焼結体の配向面は特に限定がなく、c面、a面、r面又はm面等であってもよい。

[0025] 配向度については、例えば、板面における配向度が50%以上であるのが好ましく、より好ましくは65%以上、さらに好ましくは75%以上であり、特に好ましくは85%であり、特により好ましくは90%以上であり、最も好ましくは95%以上である。この配向度は、XRD装置（例えば、株式会社リガク製、RINT-TTR III）を用い、板状アルミナの板面に対してX線を照射したときのXRDプロファイルを測定し、以下の式により算出することにより得られるものである。

[0026] [数1]

$$\text{配向度}[\%] = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \times 100$$

$$P_0 = \frac{I_0(hkl)}{\sum I_0(hkl)}$$

$$P = \frac{I_s(hkl)}{\sum I_s(hkl)}$$

($I_0(hkl)$, $I_s(hkl)$) は、それぞれ、ICDD No. 461212, 及び試料における(hkl)面の回折強度の積分値($2\theta = 20 \sim 70^\circ$)

[0027] 配向多結晶焼結体の焼結助剤として、 MgO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Mn_2O_3 、 La_2O_3 等の酸化物、 AlF_3 、 MgF_2 、 YbF_3 等のフッ化物などから選ばれる少なくとも1種以上が挙げられる。透光性の観点では添加物の量は必要最小限に留めるべきであり、好ましくは5000ppm以下、より好ましくは1000ppm以下、さらに好ましくは700ppm以下である。

配向多結晶焼結体は、砥石で研削して板面を平坦にした後、ダイヤモンド砥粒を用いたラップ加工により板面を平滑化するのが好ましい。

[0028] 次いで、配向多結晶焼結体上に、13族元素窒化物結晶層を、配向多結晶焼結体の結晶方位に概ね倣った結晶方位を有するように育成する。

[0029] この際には、好ましくは、まず配向多結晶焼結体上に種結晶層を育成する。種結晶層の作製方法は特に限定されないが、MOCVD（有機金属気相成長法）、MBE（分子線エピタキシー法）、HVPE（ハイドライド気相成長法）、スパッタリング等の気相法、Naフラックス法、アモノサーマル法、水熱法、ゾルゲル法等の液相法、粉末の固相成長を利用した粉末法、及びこれらの組み合わせが好ましく例示される。例えば、MOCVD法による種結晶層の形成は、450～550℃にて低温窒化物層を20～50nm堆積させた後に、1000～1200℃にて厚さ2～4μmの窒化物層を積層させることにより行うのが好ましい。

[0030] 次いで、種結晶層上に13族元素窒化物結晶層を形成する。この13族元素窒化物結晶層は、配向多結晶焼結体の結晶方位に概ね倣った結晶方位を有するように形成する。13族元素窒化物結晶層の形成方法は、配向多結晶焼結体の結晶方位に概ね倣った結晶方位を有する限り特に限定がなく、MOCVD、HVPE等の気相法、Naフラックス法、アモノサーマル法、水熱法、ゾルゲル法等の液相法、粉末の固相成長を利用した粉末法、及びこれらの組み合わせが好ましく例示されるが、Naフラックス法により行われるのが特に好ましい。

[0031] Naフラックス法による13族元素窒化物結晶層の形成は、種結晶基板を設置した坩堝に13族金属、金属Na及び所望によりドーパント（例えばゲルマニウム（Ge）、シリコン（Si）、酸素（O）等のn型ドーパント、又はベリリウム（Be）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、亜鉛（Zn）、カドミウム（Cd）等のp型ドーパント）を含む融液組成物を充填し、窒素雰囲気中で830～910℃、3.5～4.5MPaまで昇温加圧した後、温度及び圧力を保持しつつ回転することにより行うのが好ましい。保持時間は目的の膜厚によって異なるが、10～100時間程度としてもよい。

[0032] また、こうしてNaフラックス法により得られた窒化ガリウム結晶を砥石で研削して板面を平坦にした後、ダイヤモンド砥粒を用いたラップ加工により板面を平滑化するのが好ましい。

[0033] ここで、13族元素窒化物結晶層の厚さTを、配向多結晶焼結体の厚さtの5.5倍以上、20倍以下とする。この比率 T/t を5.5以上とすることによって、13族元素窒化物結晶層の育成後の降温時に配向多結晶焼結体の粒界に沿って微細なクラックが入りやすくなり、積層体の反りや13族元素窒化物結晶層のクラックを抑制できる。この観点からは、 T/t は、5.5以上とすることが好ましく、6以上とすることが更に好ましい。

[0034] また、この比率 T/t を20以下とすることによって、13族元素窒化物結晶層の成膜に要する時間とコストを低減できる。この観点からは、 T/t を16以下とすることが更に好ましい。

[0035] 次いで、13族元素窒化物結晶層を前記配向多結晶焼結体から分離することによって13族元素窒化物結晶層を含む自立基板を得る。

ここで、13族元素窒化物結晶層を焼結体から分離する方法は限定されない。好適な実施形態においては、13族元素窒化物結晶層を育成した後の降温工程において13族元素窒化物結晶層を配向多結晶焼結体から自然剥離させる。

[0036] あるいは、13族元素窒化物結晶層を前記配向多結晶焼結体からケミカル

エッチングによって分離することができる。本発明では、配向多結晶焼結体の粒界に沿って微細なクラックが多数入っているので、そのクラックを通して粒界に沿ってエッチャントが含浸されやすく、ゆえに13族元素窒化物結晶層の分離を促進できる。

[0037] ケミカルエッチングを行う際のエッチャントとしては、硫酸、塩酸等の強酸、もしくは水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等の強アルカリが好ましい。また、ケミカルエッチングを行う際の温度は、70℃以上が好ましい。

[0038] 13族元素窒化物結晶層を構成する窒化物は、IUPACで規定する13族元素の一種または二種以上の窒化物である。この13族元素は、好ましくはガリウム、アルミニウム、インジウムである。また、13族元素窒化物結晶は、具体的には、 GaN 、 AlN 、 InN 、 $Ga_xAl_{1-x}N$ ($1 > x > 0$)、 $Ga_xIn_{1-x}N$ ($1 > x > 0$)、 $Ga_xAl_yIn_{1-x-y}N$ ($1 > x > 0$ 、 $1 > y > 0$) が好ましい。

[0039] 13族元素窒化物結晶層は、ドーパントを含まないものであってもよい。あるいは、13族元素窒化物結晶層は、n型ドーパント又はp型ドーパントでドーピングされていてもよい。p型ドーパントの好ましい例としては、ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、亜鉛 (Zn) 及びカドミウム (Cd) からなる群から選択される1種以上が挙げられる。n型ドーパントの好ましい例としては、シリコン (Si)、ゲルマニウム (Ge)、スズ (Sn) 及び酸素 (O) からなる群から選択される1種以上が挙げられる。

[0040] 13族元素窒化物結晶層を配向多結晶焼結体から分離することで、自立基板を得ることができる。本発明において「自立基板」とは、取り扱う際に自重で変形又は破損せず、固形物として取り扱うことのできる基板を意味する。本発明の窒化ガリウム自立基板は発光素子等の各種半導体デバイスの基板として使用可能であるが、それ以外にも、電極 (p型電極又はn型電極でありうる)、p型層、n型層等の基材以外の部材又は層として使用可能なもの

である。

[0041] 本発明の自立基板は、略法線方向に単結晶構造を有する複数の13族元素窒化物単結晶粒子で構成される板からなる。すなわち、自立基板は、水平面方向に二次元的に連結されてなる複数の単結晶粒子で構成されており、それ故、略法線方向には単結晶構造を有することになる。したがって、自立基板は、全体としては単結晶ではないものの、局所的なドメイン単位では単結晶構造を有するため、発光機能等のデバイス特性を確保するのに十分な高い結晶性を有することができる。そうでありながら、本発明の自立基板は単結晶基板ではない。

[0042] 好ましくは、自立基板を構成する複数の単結晶粒子は、略法線方向に概ね揃った結晶方位を有する。「略法線方向に概ね揃った結晶方位」とは、必ずしも法線方向に完全に揃った結晶方位とは限らず、自立基板を用いたデバイスが所望のデバイス特性を確保できるかぎり、法線ないしそれに類する方向にある程度揃った結晶方位であってよいことを意味する。製法由来の表現をすれば、13族元素窒化物単結晶粒子は、配向多結晶焼結体の結晶方位に概ね倣って成長した構造を有する。「配向多結晶焼結体の結晶方位に概ね倣って成長した構造」とは、配向多結晶焼結体の結晶方位の影響を受けた結晶成長によりもたらされた構造を意味し、必ずしも配向多結晶焼結体の結晶方位に完全に倣って成長した構造であるとは限らず、自立基板を用いた発光素子等のデバイスが所望のデバイス特性を確保できるかぎり、配向多結晶焼結体の結晶方位にある程度倣って成長した構造であってよい。すなわち、この構造は配向多結晶焼結体と異なる結晶方位に成長する構造も含む。その意味で、「結晶方位に概ね倣って成長した構造」との表現は「結晶方位に概ね由来して成長した構造」と言い換えることもでき、この言い換え及び上記意味は本明細書中の同種の表現に同様に当てはまる。したがって、そのような結晶成長はエピタキシャル成長によるものが好ましいが、これに限定されず、それに類する様々な結晶成長の形態であってもよい。いずれにしても、このように成長することで、自立基板は略法線方向に関しては結晶方位が概ね揃っ

た構造とすることができる。

[0043] したがって、本自立基板は、法線方向に見た場合に単結晶と観察され、水平面方向の切断面で見した場合に粒界が観察される柱状構造の単結晶粒子の集合体であると捉えることも可能である。ここで、「柱状構造」とは、典型的な縦長の柱形状のみを意味するのではなく、横長の形状、台形の形状、及び台形を逆さにしたような形状等、種々の形状を包含する意味として定義される。もっとも、上述のとおり、自立基板は法線ないしそれに類する方向にある程度揃った結晶方位を有する構造であればよく、必ずしも厳密な意味で柱状構造である必要はない。柱状構造となる原因は、前述のとおり、窒化ガリウム自立基板の製造に用いられる配向多結晶焼結体の結晶方位の影響を受けて単結晶粒子が成長するためと考えられる。このため、柱状構造ともいえる単結晶粒子の断面の平均粒径（以下、断面平均径という）は成膜条件だけでなく、配向多結晶焼結体の板面の平均粒径にも依存するものと考えられる。

[0044] 好ましくは、自立基板の最表面における単結晶粒子の断面平均径は0.3 μm 以上であり、より好ましくは3 μm 以上、さらに好ましくは20 μm 以上、特に好ましくは50 μm 以上、最も好ましくは70 μm 以上である。また、自立基板の最表面における単結晶粒子の断面平均径の上限は特に限定されないが、1000 μm 以下が現実的であり、より現実的には500 μm 以下であり、さらに現実的には200 μm 以下である。

[0045] 自立基板は直径50.8 mm（2インチ）以上の大きさを有するのが好ましく、より好ましくは直径100 mm（4インチ）以上であり、さらに好ましくは直径200 mm（8インチ）以上である。

[0046] 本発明の自立基板を用いた発光素子の構造やその作製方法は特に限定されるものではない。典型的には、発光素子は、自立基板に発光機能層を設けることにより作製され、この発光機能層の形成は、自立基板の結晶方位に概ね倣った結晶方位を有するように、略法線方向に単結晶構造を有する複数の半導体単結晶粒子で構成される層を一つ以上形成することに行われるのが好ましい。もっとも、自立基板を電極（p型電極又はn型電極でありうる）、p

型層、n型層等の基材以外の部材又は層として利用して発光素子を作製してもよい。

[0047] 本発明の自立基板は、上述した発光素子のみならず、各種電子デバイス、パワーデバイス、受光素子、太陽電池用ウェハー等の種々の用途に好ましく利用することができる。

実施例

[0048] (実験A)

図1、図2を参照しつつ説明した手順に従い、積層体を得、得られた窒化ガリウム結晶層を配向多結晶焼結体から自然剥離させて自立基板を得た。ただし、具体的手順は以下のとおりである。

[0049] (c面配向アルミナ焼結体の作製)

原料として、板状アルミナ粉末（キンセイマテック株式会社製、グレード00610）を用意した。板状アルミナ粒子100重量部に対し、バインダー（ポリビニルブチラール：品番BM-2、積水化学工業株式会社製）7重量部と、可塑剤（DOP：ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、黒金化成株式会社製）3.5重量部と、分散剤（レオドールSP-030、花王株式会社製）2重量部と、分散媒（2-エチルヘキサノール）を混合した。分散媒の量は、スラリー粘度が20000cPとなるように調整した。上記のようにして調製されたスラリーを、ドクターブレード法によって、PETフィルムの上に、乾燥後の厚さが20 μ mとなるように、シート状に成形した。得られたテープを口径50.8mm（2インチ）の円形に切断した後150枚積層し、厚さ10mmのAl板の上に載置した後、真空パックを行った。この真空パックを85℃の温水中で、100kgf/cm²の圧力にて静水圧プレスを行い、円盤状の成形体を得た。

[0050] 得られた成形体を脱脂炉中に配置し、600℃で10時間の条件で脱脂を行った。得られた脱脂体を黒鉛製の型を用い、ホットプレスにて窒素中1600℃で4時間、面圧200kgf/cm²の条件で焼成した。得られた焼結体を熱間当方圧加圧法（HIP）にてアルゴン中1700℃で2時間、ガス

圧 1500 kgf/cm^2 の条件で再度焼成した。

[0051] このようにして得た焼結体をセラミックスの定盤に固定し、砥石を用いて #2000 まで研削して板面を平坦にした。次いで、ダイヤモンド砥粒を用いたラップ加工により、板面を平滑化し、口径 50.8 mm (2 インチ)、厚さ 1 mm の配向アルミナ焼結体 1 を得た。砥粒のサイズを $3 \mu\text{m}$ から $0.5 \mu\text{m}$ まで段階的に小さくしつつ、平坦性を高めた。加工後の平均粗さ R_a は 1 nm であった。

[0052] (配向アルミナ基板の評価)

得られた配向アルミナ基板の配向度を確認するため、XRD により本実験例における測定対象とする結晶面である c 面の配向度を測定した。XRD 装置 (株式会社リガク製、RINT-TTR III) を用い、配向アルミナ基板の板面に対して X 線を照射したときの $2\theta = 20 \sim 70^\circ$ の範囲で XRD プロファイルを測定した。c 面配向度は、以下の式により算出した。この結果、本実験例における c 面配向度の値は 97% であった。

[数2]

$$\text{c 面配向度}[\%] = \frac{p - p_0}{1 - p_0} \times 100$$

$$p_0 = \frac{I_o(006)}{\sum I_o(hkl)}$$

$$p = \frac{I_s(006)}{\sum I_s(hkl)}$$

($I_o(hkl)$, $I_s(hkl)$) は、それぞれ、ICDD No. 461212, 及び試料における (hkl) 面の回折強度 (積分値)

[0053] (焼結体粒子の粒径評価)

配向アルミナ基板の焼結体粒子について、板面の平均粒径を以下の方法により測定した。得られた配向アルミナ基板の板面を研磨し、 1550°C で 45 分間サーマルエッチングを行った後、走査電子顕微鏡にて画像を撮影した

。視野範囲は、得られる画像の対角線に直線を引いた場合に、いずれの直線も10個から30個の粒子と交わるような直線が引けるような視野範囲とした。得られた画像の対角線に引いた2本の直線において、直線が交わる全ての粒子に対し、個々の粒子の内側の線分の長さを平均したものに1.5を乗じた値を板面の平均粒径とした。この結果、板面の平均粒径は100 μm であった。

[0054] (種結晶層の成膜)

次に、加工した配向アルミナ基板の上に、MOCVD法を用いて種結晶層を形成した。具体的には、530℃にて低温GaN層を40nm堆積させた後に、1050℃にて厚さ3 μm のGaN膜を積層させて種結晶基板を得た。

[0055] (Naフラックス法によるGeドープGaN層の成膜)

上記工程で作製した種結晶基板を、内径80mm、高さ45mmの円筒平底のアルミナ坩堝の底部分に設置し、次いで融液組成物をグローブボックス内で坩堝内に充填した。融液組成物の組成は以下のとおりである。

- ・金属Ga : 60g
- ・金属Na : 60g
- ・四塩化ゲルマニウム : 1.85g

[0056] このアルミナ坩堝を耐熱金属製の容器に入れて密閉した後、結晶育成炉の回転が可能な台上に設置した。窒素雰囲気中で870℃、4.0MPaまで昇温加圧後、一定時間溶液を回転することで、攪拌しながら窒化ガリウム結晶を成長させた。結晶成長終了後、室温まで冷却し、窒化ガリウム結晶層を配向アルミナ基板から自然剥離させた。エタノールを用いて、坩堝内に残った融液組成物を除去し、窒化ガリウム結晶の自立基板を回収した。

[0057] ただし、アルミナ基板上に育成する窒化ガリウム結晶層の厚さは、表1、表2に示すように変更した。また、窒化ガリウム結晶層の育成厚さを変更するため、結晶成長時間を調整した。

[0058]

[表1]

	窒化物層の 厚さ [μ m]	支持基板 の厚さ [μ m]	窒化物層の厚さ/ 支持基板の厚さ	窒化物層のクラック 有/無
実施例1	1048	192	5.5	無
実施例2	1399	249	5.6	無
実施例3	1472	254	5.8	無
実施例4	1476	251	5.9	無
実施例5	1503	253	5.9	無
実施例6	1507	244	6.2	無
実施例7	1566	253	6.2	無
実施例8	1530	247	6.2	無
実施例9	1582	251	6.3	無
実施例10	1592	248	6.4	無
実施例11	2322	254	9.1	無
実施例12	2912	253	11.5	無
実施例13	3928	250	15.7	無

[0059]

[表2]

	窒化物層の 厚さ [μ m]	支持基板 の厚さ [μ m]	窒化物層の厚さ/ 支持基板の厚さ	窒化物層のクラック 有/無
比較例1	488	252.2	1.9	有
比較例2	575	250	2.3	有
比較例3	679	252.6	2.7	有
比較例4	698	255	2.7	有
比較例5	708	250.8	2.8	有
比較例6	711	250.6	2.8	有
比較例7	713	249.2	2.9	有
比較例8	722	251.2	2.9	有
比較例9	710	246.8	2.9	有
比較例10	718	247.4	2.9	有
比較例11	1472	504.4	2.9	有
比較例12	735	251	2.9	有
比較例13	960	249.2	3.9	有
比較例14	999	254.2	3.9	有
比較例15	1071	256.8	4.2	有
比較例16	1073	251.6	4.3	有
比較例17	1072	249.4	4.3	有
比較例18	1071	247	4.3	有
比較例19	1058	243	4.4	有
比較例20	1113	253.4	4.4	有
比較例21	1060	240.2	4.4	有
比較例22	1323	249.6	5.3	有
比較例23	1346	253.8	5.3	有

[0060] 表 1 に示すように、本発明実施例 1 ～ 13 では、得られた自立基板にクラックがみられなかった。一方、表 2 に示すように比較例 1 ～ 23 では、自立基板にクラックがみられた。

[0061] (実験 B)

実験 A の実施例 1 と同様にして、配向アルミナ基板上に窒化ガリウム結晶層を育成した。ただし、降温時に、室温への降温に 12 時間かけて徐冷することによって、窒化ガリウム結晶層の自然剥離を生じさせないようにした。

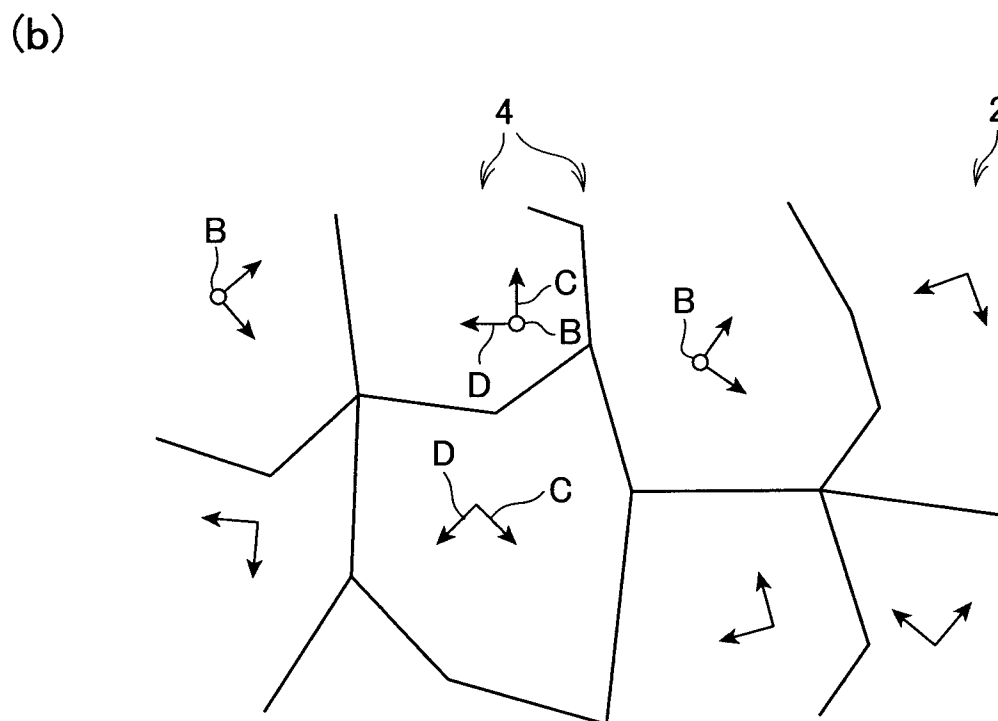
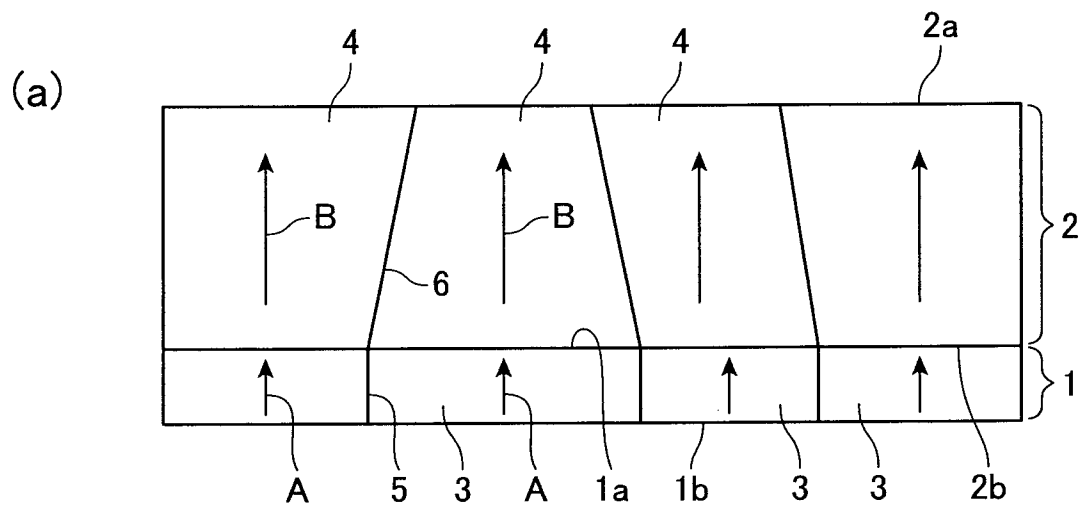
[0062] 得られた積層体をケミカルエッチングすることによって、窒化ガリウム結晶層からなる自立基板を得た。自立基板にはクラックはみられなかった。なお、ケミカルエッチングの条件は以下のとおりである。5 質量%硫酸中に 150℃5 時間浸漬、または 10 質量%水酸化ナトリウム水溶液中に 70℃5 時間浸漬した。

請求の範囲

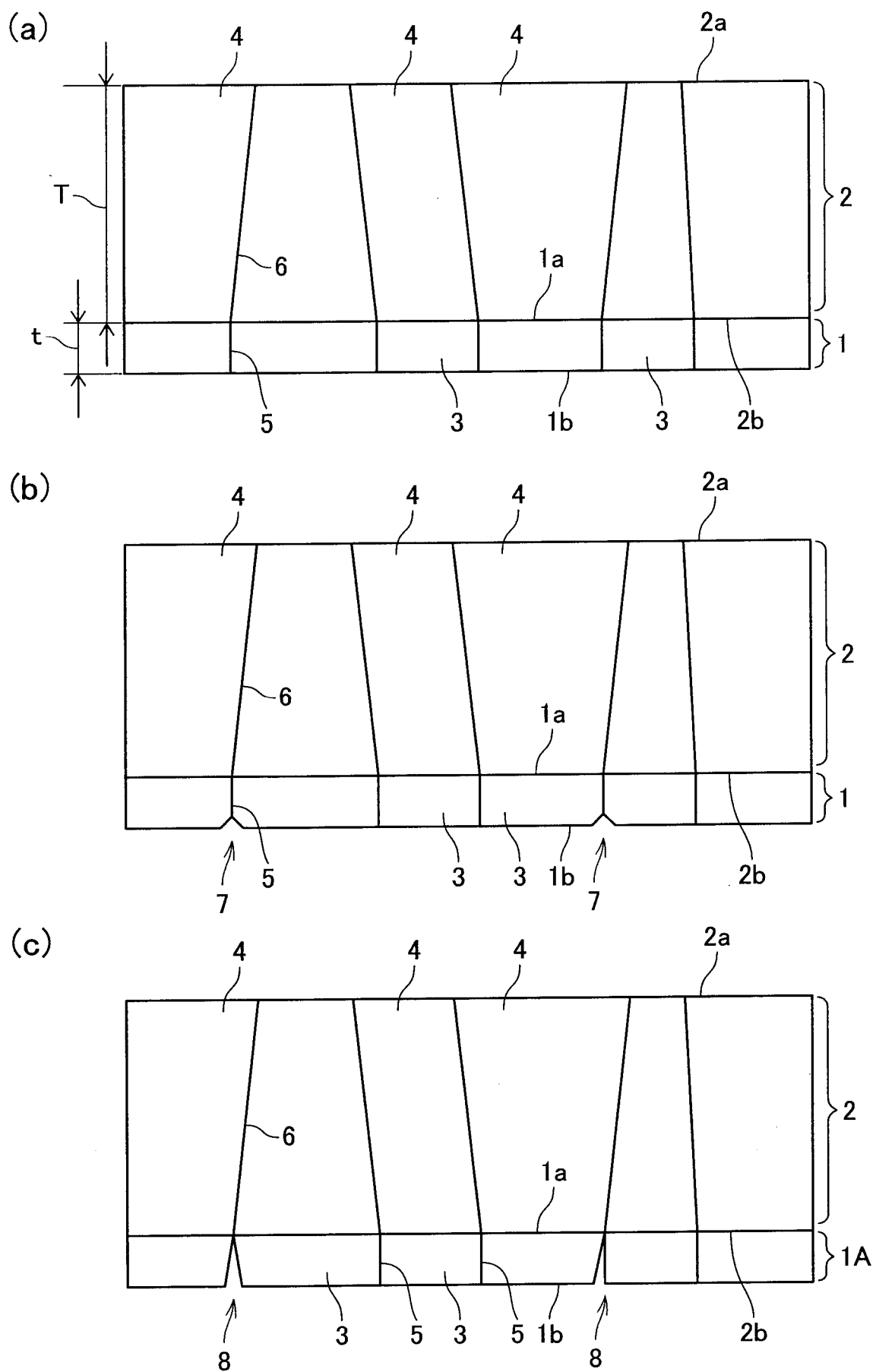
- [請求項1] 厚さが150 μm 以上、1 mm以下の配向多結晶焼結体上に、13族元素窒化物結晶層を育成し、前記13族元素窒化物結晶層の厚さが前記配向多結晶焼結体の厚さの5.5倍以上、20倍以下である工程、および
- 前記13族元素窒化物結晶層を前記配向多結晶焼結体から分離することによって前記13族元素窒化物結晶層を含む自立基板を得る工程を有することを特徴とする、自立基板の製造方法。
- [請求項2] 前記13族元素窒化物結晶層を育成した後の降温工程において前記13族元素窒化物結晶層を前記配向多結晶焼結体から自然剥離させることを特徴とする、請求項1記載の方法。
- [請求項3] 前記13族元素窒化物結晶層を前記配向多結晶焼結体からケミカルエッチングによって分離することを特徴とする、請求項1記載の方法。
- [請求項4] 前記13族元素窒化物結晶層をナトリウムフラックス法によって育成することを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つの請求項に記載の方法。
- [請求項5] 前記配向多結晶焼結体が配向多結晶アルミナ焼結体であり、前記前記13族元素窒化物結晶層が、窒化ガリウム、窒化アルミニウム、窒化インジウムまたはこれらの混晶からなることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つの請求項に記載の方法。
- [請求項6] 厚さが150 μm 以上、1 mm以下の配向多結晶焼結体、および
- 前記配向多結晶焼結体上に設けられた13族元素窒化物結晶層であって、前記13族元素窒化物結晶層の厚さが前記配向多結晶焼結体の厚さの5.5倍以上、20倍以下である13族元素窒化物結晶層を有することを特徴とする、積層体
- [請求項7] 前記配向多結晶焼結体が配向多結晶アルミナ焼結体であり、前記前記13族元素窒化物結晶層が、窒化ガリウム、窒化アルミニウム、窒

化インジウムまたはこれらの混晶からなることを特徴とする、請求項6記載の積層体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009446

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/38(2006.01) i, C30B19/12(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B29/38, C30B19/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/151902 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 08 October 2015 (08.10.2015), & US 2016/0197234 A1 & EP 3128562 A1 & CN 105556685 A & KR 10-2016-0047502 A & TW 201627544 A	1-7
A	JP 2015-199635 A (NGK Insulators, Ltd.), 12 November 2015 (12.11.2015), & US 2015/0144956 A1 & WO 2016/051890 A1 & EP 2886686 A1 & TW 201627544 A & CN 105556685 A & KR 10-2016-0047502 A	1-7
A	JP 2013-212963 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 17 October 2013 (17.10.2013), (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 April 2017 (05.04.17)

Date of mailing of the international search report
18 April 2017 (18.04.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009446

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-250868 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 20 December 2012 (20.12.2012), (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C30B29/38(2006.01)i, C30B19/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C30B29/38, C30B19/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/151902 A1（日本碍子株式会社）2015.10.08, & US 2016/0197234 A1 & EP 3128562 A1 & CN 105556685 A & KR 10-2016-0047502 A & TW 201627544 A	1-7
A	JP 2015-199635 A（日本碍子株式会社）2015.11.12, & US 2015/0144956 A1 & WO 2016/051890 A1 & EP 2886686 A1 & TW 201627544 A & CN 105556685 A & KR 10-2016-0047502 A	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.04.2017

国際調査報告の発送日

18.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

村岡 一磨

4G

3448

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-212963 A (住友電気工業株式会社) 2013. 10. 17, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2012-250868 A (住友電気工業株式会社) 2012. 12. 20, (ファミリーなし)	1-7