



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103348043 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 09

(21) 申请号 201180047494. 3

(22) 申请日 2011. 09. 30

(30) 优先权数据

2010-222767 2010. 09. 30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 03. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/073154 2011. 09. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/043885 JA 2012. 04. 05

(73) 专利权人 同和电子科技有限公司

地址 日本东京都

专利权人 同和控股(集团)有限公司

(72) 发明人 鸟羽隆一 宫下雅仁 八百隆文

藤井克司

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C30B 29/38(2006. 01)

C23C 14/14(2006. 01)

C23C 14/34(2006. 01)

C23C 14/58(2006. 01)

C30B 25/18(2006. 01)

H01L 33/32(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101180420 A, 2008. 05. 14,

JP 特开 2008-110912 A, 2008. 05. 15,

US 2001/0005023 A1, 2001. 06. 28,

CN 100372063 C, 2008. 02. 27,

审查员 程愉悖

权利要求书2页 说明书16页 附图16页

(54) 发明名称

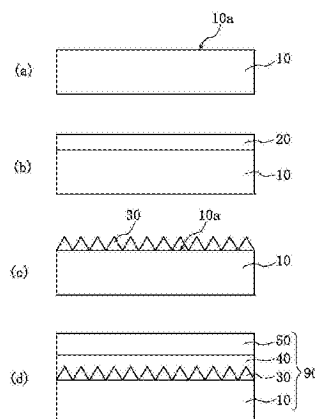
III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法、III 族氮化物半导体自支撑基板或 III 族氮化物半导体元件的制造方法、以及 III 族氮化物生长用基板

(57) 摘要

本发明提供使氮化铬层面内的三棱锥形状的氮化铬微晶所占的面积比率提高的 III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法。该 III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法的特征在于,其具备:成膜工序,在生长用基底基板上形成铬层;氮化工序,通过在规定的条件下氮化该铬层,从而形成氮化铬层;晶体层生长工序,在该氮化铬层上外延生长至少一层 III 族氮化物半导体层,其中,前述铬层通过溅射法以溅射粒子射程区域的成膜速度为 $7\sim 65\text{\AA}/\text{秒}$ 的范围、厚度为

$50\sim 300\text{\AA}$ 的范围的方式成膜,前述氮化铬层在炉内压力 6.666kPa 以上且 66.66kPa 以下、温度 1000°C 以上的 MOCVD 生长炉内、含氨气的气体氛围中形成,前述气体氛围中除了氨气以外的气体成分为由氮气和氢气组成的载气,氮气在该载气

中所占的含有比率为 $60\sim 100$ 体积 % 的范围。



1. 一种 III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法, 其特征在于, 该方法具备:

成膜工序, 在生长用基底基板上形成铬层;

氮化工序, 通过规定的条件下氮化该铬层, 从而形成氮化铬层;

晶体层生长工序, 在该氮化铬层上外延生长至少一层 III 族氮化物半导体层,

所述铬层通过溅射法以溅射粒子射程区域的成膜速度为 $7\sim 65\text{\AA}/\text{秒}$ 的范围、厚度为 $50\sim 300\text{\AA}$ 的范围的方式成膜,

所述氮化铬层在炉内压力 6.666kPa 以上且 66.66kPa 以下的、温度 1000°C 以上的 MOCVD 生长炉内、含氨气的气体氛围中形成, 所述气体氛围中除了氨气以外的气体成分为由氮气和氢气组成的载气, 氮气在该载气中所占的含有比率为 $60\sim 100$ 体积%的范围,

其中, 所述氮化铬层表面的氮化铬微晶中具有三棱锥形状的氮化铬微晶所占的面积比率为 70% 以上。

2. 根据权利要求 1 所述的 III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法, 其中, 所述铬层在多块生长用基底基板上以平均成膜速度各自为 $1\sim 10\text{\AA}/\text{秒}$ 的范围的方式间歇性地成膜。

3. 根据权利要求 1 所述的 III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法, 其中, 所述三棱锥形状的氮化铬微晶的底边的方位平行于所述 III 族氮化物半导体层的 $\langle 11-20 \rangle$ 方向 (a 轴方向) 群。

4. 根据权利要求 1 所述的 III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法, 其中, 所述生长用基底基板具有六方晶系或准六方晶系的晶体结构, 表面为 (0001) 面。

5. 一种 III 族氮化物半导体自支撑基板或 III 族氮化物半导体元件的制造方法, 其特征在于, 该方法具备:

成膜工序, 在生长用基底基板上形成铬层;

氮化工序, 通过规定的条件下氮化该铬层, 从而形成氮化铬层;

晶体层生长工序, 在该氮化铬层上外延生长至少一层 III 族氮化物半导体层;

分离工序, 通过化学蚀刻去除所述氮化铬层, 从而使所述生长用基底基板与所述 III 族氮化物半导体分离,

其中, 所述铬层通过溅射法以溅射粒子射程区域的成膜速度为 $7\sim 65\text{\AA}/\text{秒}$ 的范围、厚度为 $50\sim 300\text{\AA}$ 的范围的方式成膜,

所述氮化铬层在炉内压力 6.666kPa 以上且 66.66kPa 以下的、温度 1000°C 以上的 MOCVD 生长炉内、含氨气的气体氛围中形成, 所述气体氛围中除了氨气以外的气体成分为由氮气和氢气组成的载气, 氮气在该载气中所占的含有比率为 $60\sim 100$ 体积%的范围,

其中, 所述氮化铬层表面的氮化铬微晶中具有三棱锥形状的氮化铬微晶所占的面积比率为 70% 以上。

6. 根据权利要求 5 所述的 III 族氮化物半导体自支撑基板或 III 族氮化物半导体元件的制造方法, 其中, 所述铬层在多块生长用基底基板上以平均成膜速度各自为 $1\sim 10\text{\AA}/\text{秒}$ 的范围的方式间歇性地成膜。

7. 根据权利要求 5 所述的 III 族氮化物半导体自支撑基板或 III 族氮化物半导体元件

的制造方法,其中,所述三棱锥形状的氮化铬微晶的底边的方位平行于所述 III 族氮化物半导体层的 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向 (a 轴方向) 群。

8. 根据权利要求 5 所述的 III 族氮化物半导体自支撑基板或 III 族氮化物半导体元件的制造方法,其中,所述生长用基底基板具有六方晶系或准六方晶系的晶体结构,表面为 (0001) 面。

9. 一种 III 族氮化物生长用基板,其特征在于,其具有基板及该基板上的氮化铬层,

所述氮化铬层是在炉内压力 6.666kPa 以上且 66.66kPa 以下的、温度 1000℃ 以上的 MOCVD 生长炉内、含氨气的气体氛围中对铬层进行氮化处理而成的,所述铬层通过溅射法以溅射粒子射程区域的成膜速度为 $7\sim 65\text{\AA}/\text{秒}$ 的范围、厚度为 $50\sim 300\text{\AA}$ 的范围的方式成膜在所述基板上,

所述气体氛围中除了氨气以外的气体成分为由氮气和氢气组成的载气,氮气在该载气中所占的含有比率为 60 ~ 100 体积%的范围,

所述氮化铬层表面的氮化铬微晶中具有三棱锥形状的氮化铬微晶所占的面积比率为 70% 以上。

III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法、III 族氮化物半导体自支撑基板或 III 族氮化物半导体元件的制造方法、以及 III 族氮化物生长用基板

技术领域

[0001] 本发明涉及 III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法、III 族氮化物半导体自支撑基板或 III 族氮化物半导体元件的制造方法、以及 III 族氮化物生长用基板。

背景技术

[0002] 一般由 III 族氮化物半导体构成的例如 III 族氮化物半导体元件被广泛用作发光元件或电子器件用元件,该 III 族氮化物半导体由 Al、Ga 等与 N 的化合物形成。这样的 III 族氮化物半导体现在通常是在例如由蓝宝石形成的晶体生长基板上采用 MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition:有机金属化学气相沉积)法形成的。

[0003] 然而,由于 III 族氮化物半导体与晶体生长基板(一般为蓝宝石)的晶格常数差异大,因而存在下述问题:产生因该晶格常数的差引发的位错,晶体生长基板上生长的 III 族氮化物半导体层的晶体品质会降低。

[0004] 为了解决该问题,现有技术广泛采用了使 GaN 层在例如蓝宝石基板上隔着低温多晶或无定形状态的缓冲层生长的方法。然而,由于蓝宝石基板的导热率小,所以散热性差,另外,由于绝缘性而无法流通电流,因此采用在氮化物半导体器件层的一面形成 n 电极及 p 电极来流通电流的构成,采用该构成难以流通大电流,不适合于制作高输出功率的发光二极管(LED)。

[0005] 为此,非专利文献 1 和专利文献 1 提出了如下激光剥离法等方法,在导电性且导热率大的另外的支撑基板上贴附生长层,从蓝宝石基板的背面对 GaN 层照射具有大于 GaN 的能隙的量子能量的激光,使 GaN 热分解成 Ga 和 N,从而将蓝宝石基板与 III 族氮化物半导体层剥离。然而仍存在下述课题:这些方式的激光剥离装置的成本高;还容易给形成在将被剥离的 GaN 层上的器件层引入热损伤;等。

[0006] 另外,作为其它的现有技术,专利文献 2~5 公开了使 GaN 层在蓝宝石基板上隔着金属氮化物层生长的技术。与上述缓冲层技术相比较,采用该方法可以减少 GaN 层的位错密度,能够生长高品质的 GaN 层。这是由于金属氮化物层的 CrN 膜与 GaN 层的晶格常数及热膨胀系数的差较小。另外,该 CrN 膜可以用化学蚀刻液选择性地蚀刻,对于采用化学剥离法使生长用基板与 III 族氮化物半导体器件层分离的工艺有用。

[0007] 这些专利文献中公开了如下技术,作为氮化铬层的优选条件,在 HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy:氢化物气相外延法)装置内,在含氨气的气氛下、1000℃以上的温度下对已成膜在生长用(0001)蓝宝石基板上的金属铬层实施氮化处理,从而在基板面上部分地形成如图 1(a)所示的三棱锥形状的氮化铬微晶。氮化铬的晶体结构为岩盐型(立方晶系),三棱锥的底面为(111)面,底边平行于蓝宝石基板(0001)面内的 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{01\bar{1}0\}$ 、 $\{\bar{1}100\}$ 方向,如图 1(b)的 X 射线衍射 $2\theta-\omega$ 扫描结果所显示地,自底面的重心朝向三棱锥的顶点的方位为 $\{111\}$ 。

- [0008] 现有技术文献
[0009] 非专利文献
[0010] 非专利文献 1:W. S. Wong 等、Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 599.
[0011] 专利文献
[0012] 专利文献 1: 日本特表 2001-501778 号公报
[0013] 专利文献 2: 国际公开第 2006/126330 号公报
[0014] 专利文献 3: 日本特开 2008-91728 号公报
[0015] 专利文献 4: 日本特开 2008-91729 号公报
[0016] 专利文献 5:W02007/023911 公报

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 如此,铬层的氮化处理通常在 HVPE 装置内进行。其理由可列举如下:HVPE 装置内的氮化处理为热壁型,由于氨气在与作为 III 族原料的 GaCl 等 III 族氯化物气体混合前被加热,因此使得氨气的分解效率好等。然而存在如下问题:对于形成氮化物半导体元件,薄膜生长是不可或缺的,采用 HVPE 生长炉难以形成氮化物半导体层的薄膜;另外,在 HVPE 炉中形成 CrN 层后,需要转移到 MOCVD 炉中,而由于此时 CrN 层表面的氧化等,使得难以在 CrN 层上外延生长具有良好结晶性的 III 族氮化物半导体层。

[0019] 本发明人等为了解决这些问题,在 MOCVD 生长炉内对铬层实施了氮化处理,继而发现专利文献 2~5 所记载的制造条件的一部分是必要条件而非充分条件。即,存在如下情况:如图 2(a) 所示,不仅含有大致三棱锥形状的氮化铬微晶,而且还含有方位各不相同且近似四边形的鳞片状或无定形的微晶;此外,如图 2(b)、图 2(c) 所示,观测到基底基板上的基板面内的形状偏差。另外,由图 2(d) 显示的 X 射线衍射的结果暗示了近似四边形的鳞片状的暴露面为岩盐型结构的 {100} 面群。

[0020] 为了在氮化铬层上生长结晶性好的 III 族氮化物半导体结晶层,优选使得氮化铬层的 (111) 方位与垂直于生长用 (0001) 蓝宝石基板面的方向一致、并且氮化铬层的面内旋转的方位集中为蓝宝石 (0001) 面内的规定方位,因而形成上述鳞片状或无定形且方位各不相同的微晶有可能降低结晶层的结晶性、均一性。

[0021] 本发明的目的在于提供:III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法以及 III 族氮化物半导体自支撑基板或 III 族氮化物半导体元件的制造方法,该方法在 MOCVD 生长炉内氮化铬层时,通过提高已形成的氮化铬层面内的大致三棱锥形状的氮化铬微晶所占的面积比率,从而可以提高之后生长在氮化铬层上的晶体层的结晶性、均一性。

[0022] 用于解决问题的方案

[0023] 为了实现上述目的,本发明的要点构成如下所述。

[0024] (1) 一种 III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法,其特征在于,该方法具备:成膜工序,在生长用基底基板上形成铬层;氮化工序,通过在规定条件氮化该铬层,从而形成氮化铬层;晶体层生长工序,在该氮化铬层上外延生长至少一层 III 族氮化物半导体层,其中,前述铬层通过溅射法以溅射粒子射程区域的成膜速度为 $7\sim 65\text{\AA}/\text{秒}$ 的范围、厚度为 $50\sim 300\text{\AA}$ 的范围的方式成膜,前述氮化铬层在炉内压力 6.666kPa 以上且

66.66kPa 以下、温度 1000℃ 以上的 MOCVD 生长炉内、含氨气的气体氛围中形成,前述气体氛围中除了氨气以外的气体成分为由氮气和氢气组成的载气,氮气在该载气中所占的含有比率为 60 ~ 100 体积 % 的范围。

[0025] (2) 根据上述(1)记载的 III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法,其中,前述氮化铬层表面的氮化铬微晶中具有大致三棱锥形状的氮化铬微晶所占的面积比率为 70% 以上。

[0026] (3) 根据上述(1)或(2)记载的 III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法,其中,前述铬层在多块生长用基底基板上以平均成膜速度各自为 $1 \sim 10 \text{Å} / \text{秒}$ 的范围的方式间歇性地成膜。

[0027] (4) 根据上述(2)或(3)记载的 III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法,其中,前述大致三棱锥形状的氮化铬微晶的底边的方位平行于前述 III 族氮化物半导体层的 $\langle 11-20 \rangle$ 方向(a 轴方向)群。

[0028] (5) 根据上述(1)~(4)的任一项记载的 III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法,其中,前述生长用基底基板具有六方晶系或准六方晶系的晶体结构,表面为(0001)面。

[0029] (6) 一种 III 族氮化物半导体自支撑基板或 III 族氮化物半导体元件的制造方法,其特征在于,该方法具备:成膜工序,在生长用基底基板上形成铬层;氮化工序,通过在规定的条件下氮化该铬层,从而形成氮化铬层;晶体层生长工序,在该氮化铬层上外延生长至少一层 III 族氮化物半导体层;分离工序,通过化学蚀刻去除前述氮化铬层,从而使前述生长用基底基板与前述 III 族氮化物半导体分离,其中,前述铬层通过溅射法以溅射粒子射程区域的成膜速度为 $7 \sim 65 \text{Å} / \text{秒}$ 的范围、厚度为 $50 \sim 300 \text{Å}$ 的范围的方式成膜,前述氮化铬层在炉内压力 6.666kPa 以上且 66.66kPa 以下、温度 1000℃ 以上的 MOCVD 生长炉内、含氨气的气体氛围中形成,前述气体氛围中除了氨气以外的气体成分为由氮气和氢气组成的载气,氮气在该载气中所占的含有比率为 60 ~ 100 体积 % 的范围。

[0030] (7) 根据上述(6)记载的 III 族氮化物半导体自支撑基板或 III 族氮化物半导体元件的制造方法,其中,前述氮化铬层表面的氮化铬微晶中具有大致三棱锥形状的氮化铬微晶所占的面积比率为 70% 以上。

[0031] (8) 根据上述(6)或(7)记载的 III 族氮化物半导体自支撑基板或 III 族氮化物半导体元件的制造方法,其中,前述铬层在多块生长用基底基板上以平均成膜速度各自为 $1 \sim 10 \text{Å} / \text{秒}$ 的范围的方式间歇性地成膜。

[0032] (9) 根据上述(7)或(8)记载的 III 族氮化物半导体自支撑基板或 III 族氮化物半导体元件的制造方法,其中,前述大致三棱锥形状的氮化铬微晶的底边的方位平行于前述 III 族氮化物半导体层的 $\langle 11-20 \rangle$ 方向(a 轴方向)群。

[0033] (10) 根据上述(6)~(9)的任一项记载的 III 族氮化物半导体自支撑基板或 III 族氮化物半导体元件的制造方法,其中,前述生长用基底基板具有六方晶系或准六方晶系的晶体结构,表面为(0001)面。

[0034] (11) 一种 III 族氮化物生长用基板,其特征在于,其具有基板及该基板上的氮化铬层,前述氮化铬层表面的氮化铬微晶中具有大致三棱锥形状的氮化铬微晶所占的面积比

率为 70% 以上。

[0035] 发明的效果

[0036] 根据本发明,可以提供:III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法以及 III 族氮化物半导体自支撑基板或 III 族氮化物半导体元件的制造方法,该方法通过适当设定用来在生长用基底基板上成膜的铬层的成膜条件、以及用于在 MOCVD 生长炉内将该铬层氮化的氮化条件,从而可以提高形成的氮化铬层面内的大致三棱锥形状的氮化铬微晶所占的比例,由此可以提高在氮化铬层上延续生长的 III 族氮化物半导体层、III 族氮化物半导体元件结构层的晶体层的结晶性、均一性。

附图说明

[0037] 图 1 (a)和图 1 (b)分别显示对于溅射成膜在蓝宝石(0001)基板上的铬层在 HVPE 炉内实施氮化处理后的试样的表面 SEM 照片和 X 射线衍射 $2\theta-\omega$ 扫描的结果。

[0038] 图 2 (a)~(c) 分别显示对于溅射成膜在蓝宝石(0001)基板上的铬层在规定条件下 MOCVD 炉内进行氮化处理后的情况下的试样的表面 SEM 照片,图 2 (d) 显示 X 射线衍射 $2\theta-\omega$ 扫描的结果。

[0039] 图 3 (a)~(d)是用于说明遵照本发明的 III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法的示意性截面图。

[0040] 图 4 (a)和图 4 (b)是各种溅射装置的示意性立体图,图 4 (c)是图 4 (b)所示溅射装置的示意性截面图。

[0041] 图 5 (a)和图 5 (b)是用来说明成膜速度与平均成膜速度的关系的图。

[0042] 图 6 (a)和图 6 (b)分别是显示铬层的成膜速度与氮化处理后的大致三棱锥形状的氮化铬微晶的形成比例的关系的图、以及显示铬层的平均成膜速度与氮化处理后的大致三棱锥形状的氮化铬微晶的形成比例的关系的图。

[0043] 图 7 (a)和图 7 (b)显示氮化处理后的试样的表面 SEM 照片,图 7 (c)显示 X 射线衍射 $2\theta-\omega$ 扫描的结果。

[0044] 图 8 (a)和图 8 (b)分别显示将蓝宝石基板上的铬层在氢气/氮气混合气体氛围、氮气气氛中热处理后的情况下的表现铬层的表面形态的 SEM 照片。

[0045] 图 9 (a)是显示载气中氮气的比率与大致三棱锥形状的微晶所占的面积比率的关系的图,图 9 (b)~(f)显示各个氮化处理后的试样的表面 SEM 照片。

[0046] 图 10 显示氮化处理时的炉内压力及表现氮化处理后的氮化铬层的表面状态的 SEM 照片。

[0047] 图 11 显示在载气全为氮气的情况下改变氮化处理温度和处理时间时的氮化铬层的表面状态的 SEM 照片。

[0048] 图 12 (a)~(e)是用于说明遵照本发明的 III 族氮化物半导体元件制造用基板、III 族氮化物半导体自支撑基板以及 III 族氮化物半导体元件的制造方法的示意性截面图。

[0049] 图 13 (a)和图 13 (b)是分别显示铬层的成膜速度及平均成膜速度与采用 MOCVD 法生长的 GaN 层的 X 射线摇摆曲线的半高宽的关系的图。

[0050] 图 14 (a)和图 14 (b)是显示基底基板种类不同引起的氮化铬层、III 族氮化物

半导体层的结晶方位(外延)关系的图。

[0051] 图 15 是显示铬层的厚度与采用 MOCVD 法生长的 GaN 层的 X 射线摇摆曲线的半高宽的关系的图。

[0052] 图 16 (a) 和图 16 (b) 分别是 X 射线衍射 $2\theta - \omega$ 扫描的结果及氮化处理后的试样的表面 SEM 照片。

具体实施方式

[0053] 参照附图的同时对遵照本发明的 III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法、以及 III 族氮化物半导体自支撑基板或 III 族氮化物半导体元件的制造方法的实施方式进行说明。其中,本发明中的 III 族氮化物半导体元件制造用基板是指在成膜于生长用基底基板上的氮化铬层上生长有至少一层 III 族氮化物半导体层的基板,III 族氮化物半导体自支撑基板是指在成膜于生长用基底基板上的氮化铬层上生长数百 μm 以上厚的 III 族氮化物半导体层、然后将生长用基底基板分离而得到的基板。另外,III 族氮化物半导体元件是指对上述 III 族氮化物半导体元件制造用基板实施电极蒸镀等器件加工而元件分离后的半导体元件、或者是指在 III 族氮化物半导体自支撑基板上形成 III 族氮化物半导体元件结构层并实施电极蒸镀等器件加工而元件分离后的半导体元件。另外,作为 III 族氮化物半导体,例如可列举出 GaN 系、InGaN 系、AlInGaN 系、AlGaIn 系等,但并不限于这些。此外,本说明书中,“层”可以为连续的层,也可以为不连续的层。“层”表示形成有一定厚度的状态。

[0054] 图 3 (a)~(d) 是用于说明遵照本发明的 III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法的示意性截面图。图 3 (a) 所示工序中准备生长用基底基板 10。作为一个例子,生长用基底基板 10 为蓝宝石单晶、且生长用基底基板的上面侧的表面 10a 为(0001)面。蓝宝石的单晶为菱面体晶的晶体结构,是准六方晶系。

[0055] 作为生长用基底基板 10,只要是具有准六方晶系、六方晶系和立方晶系中任一晶体结构的材料即可,也可以是蓝宝石以外的材料。例如,也可以是 AlN 单晶基板、在各种生长用基板上形成有 AlN 外延层的模板基板。

[0056] 图 3 (b)所示工序中,以规定的速度在生长用基底基板 10 的表面 10a 上形成铬层 20。该铬层 20 采用溅射法成膜,溅射粒子射程区域的成膜速度为 $7\sim 65\text{\AA}/\text{秒}$ 的范围。另外,溅射时的气氛为压力 $0.05\sim 0.5\text{Pa}$ 的范围的氩气,压力范围根据装置构成进行适当调整即可。另外,作为铬层 20 的成膜方法,可列举出 RF (高频)或 DC (直流)溅射法等,以铬层 20 的厚度为 $50\sim 300\text{\AA}$ 的范围的方式进行成膜。

[0057] 关于溅射装置,虽然也有在与靶面积同等或面积小于靶面积的对向位置安放单~多块基板的情况,但为了提高生产率而在多块生长用基底基板上进行成膜时,采用如图 4 (a)所示的转盘式(carousel type)或如图 4 (b)所示的平行平板式,旋转基板支架或托 130 进行成膜。此情况下,如图 4 (c)所示,由于基板 110 周期性地通过靶 120 附近的溅射粒子射程区域 140,因此能以图 5 (a)所示的成膜速度间歇性地成膜。为了抑制批次内的成膜厚度的偏差,需要的是,各基板均进行相同次数的成膜,或者控制每一次的成膜速度,即使不为相同次数的情况下,也可以减小成膜量的差异。

[0058] 其中,将基板架或托 130 的转速记作 A rpm 时(图 5 (a)),由此假设转速为 2 倍的

2×A rpm 的情况如图 5 (b)所示,虽然每单位时间的成膜次数增加一倍,但由于在区域 140 停留的时间减半,因此即使改变转速,每单位时间的成膜厚度也基本没有变化。其中,成膜厚度除以成膜加工时间后的值称为平均成膜速度。

[0059] 本发明的目的在于形成用来提高 III 族氮化物半导体层的结晶性的合适的氮化铬层,遍及基底基板整面地均匀形成三棱锥形状的微晶而非无定形或近似四边形的鳞片状的微晶。以下对于铬层 20 的形成条件以及 MOCVD 生长炉内的氮化条件进行描述。

[0060] 准备试样,在图 4 (b)所示的平行平板式 RF 溅射装置中安放蓝宝石(0001)基板,调整高频电源在平均成膜速度为 $0.25\sim 10\text{\AA}/\text{秒}$ (成膜速度为 $1.65\sim 65.9\text{\AA}/\text{秒}$)的范围下成膜 $120\text{\AA}$ 的铬层 20。其中,托的转速设为 20rpm。

[0061] 接着,在 MOCVD 装置内安放试样,在氨气的含有比率为 25 体积 %、流量 6SLM (标准升每分钟(Standard Litter PerMinute):换算成 0°C 、1 气压下的流量后的流量)、除了氨气以外的气体设为氢气含有比率为 20 体积 % 以及氮气含有比率为 55 体积 % (氮气在载气中所占的比例约为 73.3 体积 %)、压力 26.664kPa 下、基板温度 1080°C 下进行 10 分钟的氮化处理,使铬层 20 形成图 3 (c)的氮化铬层 30。其中,氨气的含有比率为 5 体积 % 以上且 95 体积 % 以下的范围。含有比率小于 5 体积 % 时,氮化的效率会降低、氮化处理时间会延长。另外,超过 95 体积 % 时,在装置保护方面,用于防止氨气流入的吹扫气体将无法充分流通。另外,在氢气和氮气混合气体氛围中以升温速度为 $30^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 进行升温,自达到 600°C 的时刻开始供给氨气。冷却过程中,在达到 600°C 的时刻停止供给氨气和氢气,在氮气气氛中进行冷却。另外,图 3 (c)和图 3 (d)以截面为大致三角形的连续体的形式夸大地显示了氮化铬层。

[0062] 用 SEM (扫描电子显微镜)观察氮化处理后的试样的表面,进行氮化铬微晶的形状观察,调查试样面内的大致三棱锥形状的微晶所占的比例与成膜速度及平均成膜速度的关系。试样面内形成的氮化铬微晶之中大致三棱锥形状的微晶所占的比例为:对于大致三棱锥所占的比例少的情况,在 SEM 照片中对判断为大致三棱锥的微晶叠画三角形的标记,通过图像处理算出其面积比率。另外,对于大致三棱锥形状的微晶占多半的情况,对被判断为非大致三棱锥形状的微晶叠画标记并通过图像处理算出其面积比率,从 100% 中减除从而求出大致三棱锥形状的微晶所占的比例。其中,大致三棱锥的判断基准为:凭借 SEM 照片的高度造成的反差,能够观察到顶点和 3 个方向的棱线。另外,即使微晶并非单个而是多个相连时,除了结合部以外仍能够观察到棱线的情况也包含在内。因此,此处表达为“大致”三棱锥形状。

[0063] 另外,关于各个铬成膜速度条件,使用 2 块 2 英寸口径的蓝宝石基板,在各自的中心以及距中心 20mm 四周的 4 点位置计 5 点位置处进行面内分布的评价,算出 2 块总计 10 点的评价点数。图 6 (a)和图 6 (b)显示了相对于各个成膜速度条件的上述 10 点位置处的大致三棱锥形状的微晶所占的面积比率的~~最大及最小的范围~~。溅射时的成膜速度及平均成膜速度慢、例如图 6 (a)和图 6 (b)中(I)所示的成膜速度 $1.65\text{\AA}/\text{秒}$ 及平均成膜速度 $0.25\text{\AA}/\text{秒}$ 的情况下,如图 7 (a)的 SEM 照片所示地可知,氮化处理后未形成大致三棱锥形状的微晶,近似四边形的鳞片状、无定形的氮化铬微晶占多数。图 7 (a)的 SEM 照片的大致三棱锥形状的微晶所占的比例约为 4%。反过来,溅射时的成膜速度及平均成膜速度快、例

如图 6 (a) 和图 6 (b) 中(II) 所示的成膜速度 $30\text{\AA}/\text{秒}$ 及平均成膜速度 $4.5\text{\AA}/\text{秒}$ 的情况下, 如图 7 (b) 的 SEM 照片所示地可知, 氮化处理后大致三棱锥形状占大部分。图 7 (b) 的 SEM 照片的氮化铬微晶之中大致三棱锥形状的微晶所占的比例约为 97%。另外, 图 7 (b) 中由于较大的大致三棱锥形状的高度的影响而使 SEM 照片带有黑白反差, 黑色的部分并不一定不平坦, 多数情况下进一步在高倍率下观察到更小的大致三棱锥形状的微晶。其中, 本发明中在图 7 的 SEM 照片的倍率下评价面积比。

[0064] 即可知, 图 3 (b) 所示的铬层 20 的成膜工序中, 通过使溅射粒子射程区域 140 的成膜速度为 $7\text{\AA}/\text{秒}$ 以上、并且使平均成膜速度为 $1\text{\AA}/\text{秒}$ 以上, 近似四边形的鳞片状、无定形的氮化铬微晶急剧减少, 还如图 7 (b) 的 SEM 照片所示, 大致三棱锥形状的微晶所占的面积比率可为 70% 以上、90% 以上、进而为 95% 以上。另外, SEM 照片的图 7 (b) 的试样的 X 射线衍射 $2\theta-\omega$ 扫描的结果如图 7 (c) 所示, 氮化铬在垂直于基底基板面的 (111) 方向上取向, 消除了前述图 2 (d) 那样的 $\text{CrN}\{100\}$ 方位存在的状态。想得到致密的膜质时, 通常认为成膜速度越慢越好, 但从进行符合本发明目的的良好氮化处理的方面考虑, 发现成膜速度越快越好。

[0065] 对于这样的氮化处理后的氮化铬层的微晶的形态变化, 学术性的原因并不确定, 但考虑如下: 通过高速成膜而在金属铬层内产生空穴/空穴簇等原子级别的不完整, 使氮在铬层中的扩散速度加快, 底部蓝宝石基板表面的 AlN 中间层的形成有效地进行, 进而氮化铬在固相外延生长时继承 AlN 中间层的信息形成取向性好的三棱锥形状的氮化铬微晶。其中, 关于中间层的形成如日本特开 2008-110912 号公报的图 7 所示。

[0066] 其中, 如后述地, 铬层的厚度为 $50\sim 300\text{\AA}$ ($5\sim 30\text{nm}$) 的范围是合适值, 优选为 $50\sim 180\text{\AA}$ 的范围, 如果假设以超过 $10\text{\AA}/\text{秒}$ 的平均成膜速度进行成膜, 成膜加工时间为 $5\sim$ 小于 18 秒, 对于基板支架或托 130 的转速也有制约, 采用 $10\text{\AA}/\text{秒}$ 以上的速度难以确保成膜批次内的膜厚的均一性, 因此优选平均成膜速度为 $8\text{\AA}/\text{秒}$ 以下、并且溅射粒子射程区域 140 的成膜速度为 $65\text{\AA}/\text{秒}$ 以下。

[0067] 即, 在 MOCVD 装置内氮化处理铬层、接着在 MOCVD 装置内使 III 族氮化物半导体层生长的情况下, 铬层的成膜工序中, 优选平均成膜速度为 $1\text{\AA}/\text{秒}$ 以上且 $10\text{\AA}/\text{秒}$ 以下的范围, 更优选平均成膜速度为 $1.8\text{\AA}/\text{秒}$ 以上且 $8\text{\AA}/\text{秒}$ 以下的范围, 进一步优选平均成膜速度为 $4\text{\AA}/\text{秒}$ 以上且 $8\text{\AA}/\text{秒}$ 以下的范围。溅射粒子射程区域 140 的成膜速度设为 $7\text{\AA}/\text{秒}$ 以上且 $65\text{\AA}/\text{秒}$ 以下的范围。

[0068] 以往, 铬层的氮化处理在 HVPE 装置内进行。认为这是由于: HVPE 装置内的氮化处理为热壁型, 在与 III 族原料的 GaCl 等 III 族氯化物气体混合前, 氨气被加热, 与此相对, 为了抑制气相反应, MOCVD 装置采用仅加热基板部分的构造, 因此氨气的分解效率差, 主要利于氮化的原子态氮的供给相比 HVPE 法减少。顺便一提, 热平衡状态下的氨气的分解率在 800°C 下约为 1%、在 900°C 下约为 3% 左右。然而, 对于形成氮化物半导体元件, 薄膜生长是不可或缺的, 采用 HVPE 炉难以形成氮化物半导体层的薄膜, 在 HVPE 炉中形成 CrN 层后, 需要转移到 MOCVD 炉中, 而由于此时 CrN 层表面的氧化等, 使得难以在 CrN 层上进行具有良好结晶性的外延生长。

[0069] 一般认为氨的分解反应由下式表示,



[0071] 氨解离时,先形成原子态氮和原子态氢,原子态氮对金属铬层的氮化起主导影响。

[0072] 作为其证据,在蓝宝石基板上成膜金属铬层后,不进行氨气的供给,而是在作为载气的氢气和氮气的混合气体下或仅在氮气下,进行 1080℃、10 分钟的加热处理,此情况下如图 8 (a)和图 8 (b)所示地金属膜聚集,形成数 μm 尺寸的岛状的不连续膜,且还可推断氮化基本未进行而形不成氮化铬微晶。其中,图 8 (a)是氢气和氮气的混合气体的情况,图 8 (b)是氮气的情况。其中可知,有无氢气下形态稍有不同。

[0073] 因此,调查了改变作为除了氨气以外的载气的氮气与氢气的混合比率时的铬层的氮化状态的差异。蓝宝石基板 10 上的金属铬层的厚度为 $120\text{\AA}$ 、溅射成膜时的平均成膜速度设为 $1.8\text{\AA}/\text{秒}$ 、溅射粒子射程区域 140 的成膜速度设为 $18.1\text{\AA}/\text{秒}$ 。氨气的含有比率设为 25 体积、流量设为 6SLM,将氮气和氢气的混合载气中的氮气的比率设为 0、20、44、73、100 体积%,在压力 26.664KPa、基板温度 1080℃下进行 10 分钟的氮化处理,形成了图 3 (c)的氮化铬层 30。其中,氢气和氮气混合气体氛围中的升温速度设为 $30^\circ\text{C}/\text{分钟}$,自达到 600°C 的时刻开始供给氨气。冷却过程中,在达到 600°C 的时刻停止供给氨气和氢气,在氮气气氛中进行冷却。

[0074] 用 SEM (扫描电子显微镜) 观察氮化处理后的试样(在各个条件下制作 2 ~ 3 片 2 英寸口径的蓝宝石基板)的各基板的中心及距中心 20mm 四周的 4 点位置计 5 点的表面,进行氮化铬微晶的形状观察。其中,大致三棱锥形状的微晶所占的面积比率的算出方法如之前所述。图 9 (a)显示载气中氮气的含有比率与大致三棱锥形状的微晶所占的面积比率的关系。其中显示了各条件的试样观察点的最大值及最小值的范围。尤其是氮气的比率越低时试样面内的氮化铬的形态的偏差越大,虽然无法全部例示,但图 9 (b) ~ (f) 中显示了代表性的例子。另外,图中记载了各个前述混合载气中氮气的比率。

[0075] 可知载气中氮气的含有比率为 50 体积% 以下时,试样面内位置的大致三棱锥形状的氮化铬微晶的形成面积比率的偏差较大,而载气中氮气的比率为 60 体积% 以上时,大幅减少试样面内的偏差,大致三棱锥形状的氮化铬微晶在面内较均匀地形成,面积比率至少为 70% 以上。此外可知,为 70 体积% 以上时,大致三棱锥形状的氮化铬微晶遍及整个面内、以面积比率为 90% 以上地形成。

[0076] 因此,作为 MOCVD 生长炉内金属铬层的氮化工序中的、含氨气的气体氛围中除了氨气以外的气体成分,使用氮气和氢气作为载气,通过使氮气的含有比率为 60 ~ 100 体积% 的范围、并且使之前所示的成膜金属铬层 10 时的成膜速度为规定值以上,从而可以使氮化后的氮化铬层面内的氮化铬微晶之中大致三棱锥形状的氮化铬微晶所占的面积比率为 70% 以上。

[0077] 虽然学术性的原因并不确定,但考虑如下:压力恒定的情况下,降低氨气与氮气和氢气的混合气体中的氢气的比率时,式 1 的反应向右、即促进氨的分解。关于 HVPE 炉内的氮化处理,尽管载气是氢气,仍能够均匀地形成大致三棱锥形状的氮化铬微晶,此是由于氨气在到达金属铬层为止的期间被加热,可通过氨的分解反应提高产生的原子态氮的浓度,与此相对,由于 MOCVD 炉中采用局部地加热基板部分的构造,氨的分解效率低,因此本发明

这样的氮气添加是有效的。

[0078] 下面,调查了氮化状态对炉内压力的依赖性。采用溅射法在 2 英寸口径的蓝宝石基板 10 上成膜 120Å 厚的金属铬层。溅射成膜时的平均成膜速度设为 1.8Å / 秒、溅射粒子射程区域 140 的成膜速度设为 11.9Å / 秒。在氮气的含有比率设为 25 体积 %、流量设为 6SLM、载气全部设为氮气、基板温度 1080℃ 下进行 10 分钟的氮化处理,形成了图 3 (c) 的氮化铬层 30。炉内的压力为调整排气侧的导度 (conductance), 在 6.666KPa、26.664KPa、66.66KPa、73.326KPa、99.99KPa 的条件下,升温 / 氮化 / 降温中均设为相同压力。另外,氮气气氛中的升温速度设为 30℃ / 分钟,自达到 600℃ 的时刻开始供给氮气。冷却过程中,在达到 600℃ 的时刻停止供给氮气,在氮气气氛中进行冷却。

[0079] 用 SEM 观察所得到的试样表面的氮化铬层的形态,结果示于图 10。炉内压力 99.99kPa 时,大致三棱锥形状的微晶仅部分地形成且呈相连的状态,将压力降至 73.326kPa 时,大致三棱锥形状的微晶开始出现,但形状仍很零乱。炉内压力为 66.66kPa 以下时,转变为大致三棱锥形状的微晶均匀地形成的状况。因此,炉内的压力的合适的范围为 66.66kPa 以下。虽然认为在实验的压力范围以下均能够形成均匀的大致三棱锥形状的微晶,但从使其后续继续生长的 III 族氮化物半导体层的生长压力条件的变更幅度增加等问题考虑,将已确认的 6.666kPa 设为下限值。

[0080] 下面,调查了氮化状态对氮化处理温度及处理时间的依赖性。采用溅射法在 2 英寸口径的蓝宝石基板 10 上成膜 120Å 厚的金属铬层。溅射成膜时的平均成膜速度设为 1.8Å / 秒、溅射粒子射程区域 140 的成膜速度设为 11.9Å / 秒。氮气的含有比率设为 25 体积 %、流量设为 6SLM,载气全部设为氮气,基板温度设为 900℃ ~ 1080℃ 的范围,处理时间设为 10 分钟 ~ 40 分钟的范围,炉内压力设为 26.66kPa。另外,在氮气混合气体氛围中以升温速度为 30℃ / 分钟地进行升温,自达到 600℃ 的时刻开始供给氮气,在所述处理温度下实施规定处理时间的氮化处理,以 30℃ / 分钟的冷却速度进行降温。冷却过程中,在达到 600℃ 的时刻停止供给氮气,在氮气气氛中进行冷却。

[0081] 图 11 显示通过 SEM 观察的改变氮化处理温度及处理时间时的氮化铬层的形态的结果。可知氮化处理温度为 900℃ 时,采用 10 分钟、40 分钟的处理时间均形不成大致三棱锥状微晶,而是呈蔓藤花纹的形态。可知氮化处理温度为 1000℃ 时,采用 10 分钟的氮化处理开始由蔓藤花纹的形态转变为形成部分大致三棱锥形状的微晶,采用 40 分钟的处理时间形成了有相连的大致三棱锥的微晶。可知为 1080℃ 的氮化处理温度时,遍及整面地形成大致三棱锥形状的微晶。可知此情况下,延长处理时间时,出现如下情况:表面发生氮化铬的重排、微晶的肥大化以及各个微晶间离散。然而,如果在 SEM 观察时进一步为高倍率,多数情况下看似离散的位置也存在尺寸小的大致三棱锥形状的微晶。参照这些结果,通过改变氮化处理时间,能够控制氮化铬层的形态,对于形成大致三棱锥形状的微晶,优选 1000℃ 以上的氮化处理温度。

[0082] 以上显示了有关金属铬层 20 的形成条件以及 MOCVD 炉内的氮化铬层 30 的形成条件的优选条件,关于接着实施的 III 族氮化物半导体层的生长,在 1080℃ 下对金属铬层实施氮化处理后,例如成膜 GaN 的情况下,将基板温度降温至 900℃,达成氨气流量、氢气流量、氮气流量、压力条件后,在炉内导入 TMG (三甲基镓),形成图 3 (d) 的附图标记 40 所示

的 GaN 的缓冲层。停止供给 TMG, 立即变更前述各气体流量以及压力条件, 升温至 1050℃, 在炉内再次导入 TMG 而使 GaN 层 50 生长。在生长到规定厚度的时刻调整 TMG 的供给以及气氛气体条件等并进行冷却, 从而得到 III 族氮化物半导体基板。其中, 氨气的供给持续至降温中途的 600℃ 为止。

[0083] 另外, 本例中显示了 GaN 的情况, 但图 3 (d) 的附图标记 40 及 50 的各层也可以为 AlN、AlGaIn 等。另外, 附图标记 50 的层也可以为具有半导体元件结构的多层结构。

[0084] 如图 12 所示, 图 12 (a) 的 III 族氮化物半导体元件制造用基板 90 (相当于图 3 (d)) 可以在图 12 (c) 所示的工序中使用选择蚀刻液例如硝酸铈铵与高氯酸或硝酸的混合溶液选择性地溶解氮化铬层 30, 将生长用基底基板 10 与 III 族氮化物半导体层 (40 及 50) 分离, 从而得到 III 族氮化物半导体自支撑基板 150a。

[0085] 另外, 进一步使 III 族氮化物半导体层 60 生长在 III 族氮化物半导体元件制造用基板上, 可以得到如图 12 (b) 所示那样的 III 族氮化物半导体元件制造用基板 90a。此情况下, III 族氮化物半导体层 60 可在已生长 III 族氮化物半导体层 50 的 MOCVD 装置内继续生长, 或者也可以取出到 MOCVD 装置外在另外的生长装置中进行生长。可以使用该外延基板, 在图 12 (d) 所示的工序中使用选择蚀刻液例如硝酸铈铵与高氯酸或硝酸的混合溶液选择性地溶解氮化铬层 30, 将生长用基底基板 10 与 III 族氮化物半导体层 40、50 及 60 分离, 从而得到 III 族氮化物半导体自支撑基板 150b。

[0086] 此外, 图 12 (a) 的 III 族氮化物半导体元件制造用基板的 III 族氮化物半导体层 50 或图 12 (b) 的 III 族氮化物半导体层 60 可以为具有半导体器件结构的多层结构, 通过选择性地溶解前述所示那样的氮化铬层 30, 去除生长用基底基板 10, 从而得到如图 12 (e) 所示的被个别分离的 III 族氮化物半导体元件 160。

[0087] 其中, 作为形成半导体元件的顺序, 可以如下地进行: 先从 III 族氮化物半导体元件制造用基板中去除生长用基底基板, 然后再制作器件; 在进行 III 族氮化物半导体元件制造用基板的生长表面侧的加工、例如电极 70 等的形成、元件分离加工等后, 通过溶解氮化铬层 30, 将生长用基底基板 10 分离, 在分离面形成电极 80 等。

[0088] 以上对氮化铬层上生长有 III 族氮化物半导体层的 III 族氮化物半导体元件制造用基板及 III 族氮化物半导体自支撑基板的制造方法以及 III 族氮化物半导体元件的实施方式进行了描述, 下面显示金属铬的成膜条件与其上生长的 III 族氮化物半导体层的结晶性的关系。

[0089] 如上所述, 采用 RF 溅射法在蓝宝石基板 (0001) 基板 10 上成膜 120Å 厚的金属铬层 20。此时的平均成膜速度以及溅射粒子射程区域 140 的成膜速度分别设为 0.25~10Å / 秒以及 1.65~65.9Å / 秒的范围, 由此准备了试样。

[0090] 接着, 在 MOCVD 装置中安放该试样, 按照前述顺序在基板温度 1080℃ 下将金属铬层 20 氮化处理 10 分钟。此时的氨气的含有比率为 25 体积 %、流量为 6SLM, 作为除了氨气以外的气体设为氢气含有比率为 20 体积 % 及氮气含有比率为 55 体积 % (氮气在载气中所占的比率为 73.3 体积 %), 总压力设为 26.664KPa。

[0091] 氮化处理后, 将基板温度降温至 900℃, 等数分钟待体系的温度稳定后, 开始供给 TMG, 生长约 2.5 μm 的 GaN 缓冲层。此时的总压力设为 86.658kPa, V 族 (氨) 与 III 族 (Ga)

的原料气体组成比(通称 V/III 比)设为约 1000。一旦停止供给 TMG,马上用数分钟将基板温度升温至 1050℃。

[0092] 等数分钟待体系的温度稳定,再次开始供给 TMG 并使 GaN 层进一步生长约 3 μm (GaN 加起来的总膜厚约为 5.5 μm),然后停止供给 TMG,开始冷却。在基板温度降至 600℃ 的时刻停止供给氨气,冷却至室温附近后得到半导体基板。

[0093] 对于所得到的各试样,测定(0002)衍射面、(10-12)衍射面的 X 射线衍射摇摆曲线的半高宽(FWHM),进行结晶性的评价。其结果如图 13 (a)所示,可知溅射粒子射程区域的金属铬层的成膜速度越慢则(0002)衍射和(10-12)衍射的半高宽均越大,GaN 生长层的结晶性将会降低。

[0094] 图 13 (b)显示了金属铬层的平均成膜速度与各自的半高宽的关系,同样可知平均成膜速度变慢时,X 射线衍射的半高宽变大,结晶性将会降低。

[0095] 所要求的结晶性根据制品的种类、要求特性的不同而不同,半高宽优选为 600 角秒(arcsec)以下、更优选为 400 角秒以下,其越窄越好。因此,适当的是,金属铬层成膜时的溅射粒子射程区域的金属铬层的成膜速度为 7 Å / 秒以上、更优选为 11 Å / 秒以上、进一步优选为 25 Å / 秒以上。更适当的是,平均成膜速度为 1 Å / 秒以上、更优选为 1.8 Å / 秒以上、进一步优选为 4 Å / 秒以上。这符合前述图 6 (a)和图 6 (b)所示的、使氮化铬的大致三棱锥形状的微晶所占的面积比率为 70% 以上、更优选为 90% 以上、进一步优选为 95% 以上的条件。

[0096] (0002)衍射的半高宽是涉及与成膜的 GaN (0001)面垂直的 c 轴的摇摆的指标,该值越小表示面内的方位偏差越少。由于氮化铬层并非以近似四边形的鳞片状或无定形的微晶为主体、而是以大致三棱锥形状的微晶为主体且连结三棱锥底面重心与顶点的方位集中,因此认为其上生长的 GaN 的 c 轴的摇摆被减少。

[0097] 另一方面,(10-12)衍射的半高宽是涉及 c 面内的晶体方位的旋转摆动的指标,由于氮化铬层并非近似四边形的鳞片状或无定形的微晶为主体、而是以三棱锥形状的微晶为主体且三棱锥的底边集中在与蓝宝石基板的 c 面内的 m 轴(< 10-10 >方向群)平行的方向,因此认为其上生长的 GaN 的 c 面内的方位的旋转摇摆被减少。

[0098] 其中,作为基底基板的蓝宝石(0001)面上的三棱锥状的氮化铬微晶、生长的 GaN (0001)等 III 族氮化物半导体层的外延关系如图 14 (a)所示地为:

[0099] (0001)_{蓝宝石} // (111)_{CrN} // (0001)_{III 族氮化物半导体层}

[0100] 以及,

[0101] {1-100}_{蓝宝石} // {10-1}_{CrN} // {11-20}_{III 族氮化物半导体层}。

[0102] 另外,基底基板为 AlN、SiC、GaN 单晶的(0001)面、或者各种生长用基板上形成有 AlN、GaN、SiC 等六方晶的(0001)层的模板基板的情况下,外延关系如图 14 (b)所示地为:

[0103] (0001)_{六方晶} // (111)_{CrN} // (0001)_{III 族氮化物半导体层}

[0104] 以及,

[0105] {11-20}_{六方晶} // {10-1}_{CrN} // {11-20}_{III 族氮化物半导体层}。

[0106] 因此,形成了如下特征,沿三棱锥状的氮化铬微晶的底边的方向为< 10-1 >方向群,其上生长的 III 族氮化物半导体晶体层的< 11-20 >方向群的方位不取决于基底基板

的种类而总是平行的。

[0107] 下面,对金属铬层 10 的厚度与所得到的 III 族氮化物半导体层的结晶性的关系进行说明。

[0108] 首先,采用溅射法在蓝宝石(0001)基板 10 上以 0Å (没有铬层)~500Å 的范围成膜金属铬层 20,准备试样。此时的平均成膜速度为 4.5Å/秒、溅射粒子射程区域的成膜速度为 29.7Å/秒,图 4(b)所示的基板托 130 的转速设为 20rpm。

[0109] 将这些试样安放在 MOCVD 装置中,并与前述顺序同样地对金属铬层 20 实施 1080℃、10 分钟的氮化处理。此时的氮气的含有比率设为 25 体积%、流量设为 6SLM。除了氮气以外的载气全部使用氮气,总压力设为 26.664kPa。

[0110] 接着,变更炉内压力,然后将基板温度降温至 900℃,等数分钟待体系的温度稳定后,开始供给 TMG,生长约 2.5 μm 的 GaN 缓冲层。此时的总压力设为 86.658kPa,V 族(氮中的 N)与 III 族(Ga)的原料气体组成比(通称 V/III 比)设为约 1000。其中,一旦停止供给 TMG,马上用数分钟将基板温度升温至 1050℃。

[0111] 等数分钟待体系的温度稳定,再次开始供给 TMG 并使 GaN 层进一步生长约 3 μm (GaN 加起来各的总膜厚约为 5.5 μm),然后停止供给 TMG,开始冷却。在基板温度降至 600℃ 的时刻停止供给氮气,冷却至室温附近后得到 III 族氮化物半导体基板。

[0112] 对于所得到的试样,测定(0002)衍射面、(10-12)衍射面的 X 射线衍射摇摆曲线(XRD)的半高宽(FWHM),进行结晶性的评价。其结果示于图 15,出于 GaN 层的结晶性方面考虑,铬层的厚度在 50Å 以上且 300Å 以下的范围内,两个衍射面的 XRD 半高宽均为 600 角秒以下是优选的,此外,60Å 以上且 180Å 以下是更优选的范围。另外,金属铬层的膜厚为 0Å 的情况下,在 900℃ 的 GaN 缓冲层生长时,在蓝宝石基板上没有生长 GaN 缓冲层。推断这是由于没有生长初始核造成的。

[0113] 在 MOCVD 炉内氮化金属铬层及继续生长 III 族氮化物半导体的 GaN 层的情况下,金属铬层的厚度的合适范围相比 HVPE 法的情况(专利文献 3)向更薄的方向移动,认为其反映了两种制法间的氮化状态的差异、GaN 的成膜速度的差异、生长面上 III 族原子的表面迁移引发的横方向生长的差异等,具体细节并不清楚。

[0114] 另外,对于所得到的各试样,使用已加热至 80℃ 的硝酸铈铵与高氯酸的混合溶液进行氮化铬层的选择蚀刻评价,而金属铬层的厚度为 40Å 以下的情况下,蚀刻不能进行,采用化学剥离(CLO)无法将 GaN 层与蓝宝石基板分离。另一方面,金属铬层的厚度为 50Å 以上的情况下,通过选择蚀刻氮化铬层能够分离 GaN 层。

[0115] 前者厚度的情况下,认为底部的蓝宝石基板表面的露出率变大,GaN 层以氮化铬层为生长初始核进行横方向生长时,GaN 层将会与蓝宝石基板表面直接接触。出于化学剥离的方面考虑,MOCVD 法中的金属铬层的厚度的下限值也为 50Å 以上。

[0116] 如上所述,对于为了能够在 MOCVD 法中进行化学剥离且使 III 族氮化物半导体层的结晶性良好的、金属铬层的成膜速度条件/氮化处理时的气体种类条件/三棱锥形状的氮化铬微晶的方位与 III 族氮化物半导体晶体的方位关系的特征/金属铬层的厚度条件进行了说明,显示了代表性的实施方式的例子,但本发明并不受该实施方式的限定。

[0117] 实施例

[0118] (实施例 1)

[0119] 按照前述记载的顺序,采用 RF 溅射法以平均成膜速度 $4.5\text{\AA}/\text{秒}$ (溅射粒子射程区域的成膜速度为 $29.7\text{\AA}/\text{秒}$) 在 2 英寸口径的蓝宝石(0001)基板上成膜 $120\text{\AA}$ 厚的金属铬层,然后在 MOCVD 炉内进行基板温度 1080°C 、10 分钟的氮化处理。此时的氨气的含有比率设为 25 体积 % 且流量设为 6SLM,除了氨气以外的载气设为氢气含有比率为 20 体积 % 及氮气含有比率为 55 体积 % (氮气在载气中的比率为 73.3 体积 %),总压力设为 26.664kPa。之后将基板温度降温至 900°C ,生长了约 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的 GaN 缓冲层后,升温至 1050°C 而生长了约 $3\text{ }\mu\text{m}$ 的 GaN 层。其中,生长中的炉内的总压力设为 86.658kPa,V 族(氨中的 N)与 III 族(Ga)的原料气体组成比(通称 V/III 比)设为约 1000。生长结束后冷却至室温附近,得到具有 GaN 外延层的 III 族氮化物半导体基板。通过 GaN 层的(0002)衍射及(10-12)衍射的 X 射线摇摆曲线(XRD)的半高宽来评价结晶性,结果分别为 290 角秒、330 角秒,结晶性良好。(相当于截止到图 12(a)的工序)

[0120] 接着,将该基板试样安放在 HVPE 炉中,在氢气气氛中以约 $30^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度进行升温,在达到 600°C 的时刻开始供给氨气。 1040°C 下等约 5 分钟待体系的温度稳定,开始在已加热至 850°C 的 Ga 源中供给盐酸(HCl)气体而生成 GaCl,使其在该基板的附近与氨气混合而向基板面供给原料气体,开始 GaN 的厚膜生长。其中,氨气的流量为 1SLM,盐酸(HCl)气体的流量为 40SCCM(标准 cm^3/min ;换算为大气压 1.013Pa、 0°C 后的流量),氢气载气的流量为 3.3SLM 且 V/III 比为 25,总压为 101.3kPa 的常压。通过 5 小时的生长而得到约 $350\text{ }\mu\text{m}$ 厚的 GaN 厚膜外延基板。(相当于截止到图 12(b)的工序)

[0121] 通过将该试样在已加热至 80°C 的硝酸铈铵与高氯酸的混合溶液中进行氮化铬层的选择蚀刻,可与蓝宝石基板分离而得到 $40\text{mm}\phi$ 的自支撑基板。所得到的自支撑基板的 XRD 的半高宽在(0002)衍射、(10-12)衍射中分别为 85 角秒、103 角秒,非常良好。(相当于截止到图 12(d)的工序)

[0122] 此外,通过在自支撑基板上生长器件构造的外延层,能够制作激光二极管等光器件、肖特基势垒二极管等电子器件。如上所述,采用本发明容易得到具有良好特性的 III 族氮化物半导体的自支撑基板。

[0123] (实施例 2)

[0124] 采用 RF 溅射法以平均成膜速度 $4.5\text{\AA}/\text{秒}$ 在 2 英寸口径的蓝宝石(0001)基板上成膜 $120\text{\AA}$ 厚的金属铬层。将该试样在 MOCVD 炉内进行基板温度 1080°C 、10 分钟的氮化处理。之后将基板温度降温至 900°C ,生长了约 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的 GaN 缓冲层后,升温至 1050°C 而生长了约 $4\text{ }\mu\text{m}$ 的 GaN 层。在 GaN 缓冲层上的 GaN 层添加 Si(硅)作为 n 型掺杂剂,载流子浓度为 $2\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。

[0125] 接着边使基板温度在 $750^{\circ}\text{C}\sim 850^{\circ}\text{C}$ 的范围内升降温边形成作为发光层的 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ 的 MQW(多量子阱)。接着,生长 20nm 的 Mg 掺杂 p 型 AlGaN 电子阻挡层、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的 Mg 掺杂 p 型 GaN 包层,接着成膜约 $100\text{\AA}$ 的载流子浓度为 $5\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 的 p⁺型 GaN 接触层,从而得到 LED 结构的 III 族氮化物半导体外延基板。

[0126] 通过干法蚀刻进行所得到的外延基板的从外延层侧到蓝宝石基板的边长 1mm 的元件分离槽加工。本槽随着元件间的分离形成用于供给化学蚀刻液的通道。接着, p^+ GaN 层上形成 Ag 系的反射层兼欧姆电极, 在 300℃ 下采用 Au-Au 加压热压接法使其与在背面已形成欧姆电极的 p^+ 型 Si 基板接合。

[0127] 接着, 在已加热至 80℃ 的硝酸铈铵与硝酸的混合溶液中进行氮化铬层的选择蚀刻, 分离蓝宝石基板, 将 LED 结构层转印至 Si 支撑基板侧。通过干法蚀刻去除 GaN 缓冲层, 在 n-GaN 面上形成 Ti/Al/Ni/Au 的欧姆电极·焊盘电极后, 用切片机(dicer) 切断 Si 支撑基板, 制作了立式结构的 LED 元件。(本实施例相当于经过图 12 (a)、图 12 (b)至图 12 (e) 的工序。)

[0128] 关于所得到的蓝色 LED 元件的裸片状态的特性, 正向电流(I_f)为 350mA 时, 正向电压(V_f) 为 3.3V、峰发光波长(λ_p) 为 455nm、输出功率(P_o) 为 320mW, 是非常良好的结果。

[0129] 如上所述, 可以采用本发明在 MOCVD 炉内连续地进行从氮化处理到 LED 结构的外延, 从而容易得到具有良好特性的 III 族氮化物半导体外延基板、以及将其加工后的 III 族氮化物半导体元件。

[0130] (实施例 3)

[0131] 准备了 2 英寸口径的蓝宝石(0001) 基板上直接形成有 AlN 外延层的 AlN (0001) 模板基板。AlN 层的厚度约为 1 μm , (0002)衍射、(10-12)衍射处的 XRD 的半高宽分别为 85 角秒、1283 角秒。采用 RF 溅射法以平均成膜速度 4.5 Å / 秒的条件在该试样上成膜 90 Å 的金属铬层。

[0132] 将该试样安放在 MOCVD 炉中, 以 30℃ / 分钟的速度进行升温, 在 1050℃ 下进行 5 分钟的氮化处理。氮化处理温度、时间与蓝宝石基板上的情况不同, 此是由于蓝宝石基板的情况下在其与铬层之间形成 AlN 中间层的缘故, 如果基板表面自开始就为 AlN 单晶, 则不需要形成 AlN 中间层且即使在低温度和短时间下也能形成三棱锥形状的氮化铬层。其中, 氨气供给从 600℃ 开始, 含有比率设为 25 体积 % 且流量设为 6SLM。除了氨气以外的载气使用氮气, 总压力设为 26.664kPa。

[0133] 接着, 将基板温度降温至 900℃, 体系的温度稳定, 进行气体系统的切换准备等, 约 3 分钟后开始供给 TMG 而成膜约 2.5 μm 的 GaN 缓冲层。此时的总压力设为 650Torr (86.658KPa), V 族(氨中的 N)与 III 族(Ga)的原料气体组成比(通称 V/III 比)设为约 1000。其中, 一旦停止供给 TMG, 马上用数分钟将基板温度升温至 1050℃。

[0134] 等数分钟待体系的温度稳定, 再次开始供给 TMG 而进一步生长约 3 μm 的 GaN 层(GaN 加起来的总膜厚约为 5.5 μm), 然后停止供给 TMG, 开始冷却。在基板温度降至 600℃ 的时刻停止供给氨气, 冷却至室温附近后得到 III 族氮化物半导体基板。

[0135] 通过(0002) 衍射、(10-12) 衍射处的 XRD 的半高宽来评价所得到的 GaN 层的结晶性, 分别为 120 角秒、218 角秒, 非常良好。尤其可知, 使用的 AlN (0001)模板的面内旋转方位摇摆被大幅改善而未被延续。另外, 从试样中裁剪出断片, 在已加热至 80℃ 的硝酸铈铵与硝酸的混合溶液中进行氮化铬层的选择蚀刻, 确认了 AlN 模板基板与 GaN 层的分离。(相当于经过图 12 (a) 至图 12 (c) 的工序。)

[0136] 另外准备了具有与前述基本同等的 XRD 半高宽的 AlN (0001) 模板基板, 采用 RF 溅射法以平均成膜速度 4.5 Å / 秒的条件成膜 50 Å 的金属铬层。接着, 在 MOCVD 装置内实

施与前述同样的氮化处理后,不进行 GaN 的生长而进行冷却,室温附近时取出试样。其中,冷却中在 600℃ 以下的阶段停止供给氨气。

[0137] 通过 X 射线衍射 $\theta-2\omega$ 扫描评价该试样,结果如图 16 (a)所示,可知氮化铬为垂直于 AlN (0001) 面的 (111) 取向。此外,SEM 观察该试样的表面时,如图 16 (b) 可知形成了三棱锥形状的微晶,其底边的方向偏离也非常少且呈沿平行于 AlN 的 $\langle 11-20 \rangle$ 方向群的方向的状态。由于实现了这样的状态,所以 AlN (0001) 模板的面内旋转方位摇摆被氮化铬层缓和,GaN 层的面内旋转方位摇摆被大幅地改善,得到结晶性良好的 III 族氮化物半导体元件制造用基板。

[0138] (比较例 1)

[0139] 采用 RF 溅射法以平均成膜速度 $0.5\text{\AA}/\text{秒}$ 、溅射粒子射程区域的成膜速度 $3.3\text{\AA}/\text{秒}$ 的条件在蓝宝石 (0001) 基板上成膜 $120\text{\AA}$ 的金属铬层。与实施例 1 同样在 MOCVD 炉内进行基板温度 1080℃、10 分钟的氮化处理。之后将基板温度降温至 900℃,生长约 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的 GaN 缓冲层后,升温至 1050℃ 而生长约 $3\text{ }\mu\text{m}$ 的 GaN 层。生长结束后冷却至室温附近,从而得到具有 GaN 外延层的半导体基板。

[0140] 通过 (0002) 衍射及 (10-12) 衍射的 X 射线摇摆曲线 (XRD) 的半高宽评价该试样的 GaN 层的结晶性,结果分别为 764 角秒、1005 角秒,与实施例 1 相比较,半高宽大幅增加。

[0141] (比较例 2)

[0142] 采用 RF 溅射法以平均成膜速度 $4.5\text{\AA}/\text{秒}$ 、溅射粒子射程区域的成膜速度 $29.7\text{\AA}/\text{秒}$ 的条件在蓝宝石 (0001) 基板上成膜 $25\text{\AA}$ 及 $500\text{\AA}$ 厚的金属铬层。此时,基板托的转速设为 30rpm。与实施例 1 同样在 MOCVD 炉内进行基板温度 1080℃、10 分钟的氮化处理。之后将基板温度降温至 900℃,生长约 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的 GaN 缓冲层后,升温至 1050℃ 而生长约 $3\text{ }\mu\text{m}$ 的 GaN 层。生长结束后冷却至室温附近,得到具有 GaN 外延层的半导体基板。

[0143] 通过 (0002) 衍射及 (10-12) 衍射的 X 射线摇摆曲线 (XRD) 的半高宽评价金属铬层的厚度为 $25\text{\AA}$ 的试样的 GaN 层的结晶性,结果分别为 538 角秒、633 角秒。另外,关于 $500\text{\AA}$ 厚的试样,分别为 838 角秒、1288 角秒,与实施例 1 比较,结晶性变差。另外,虽然前者试样与 $500\text{\AA}$ 厚的金属铬层的情况相比结晶性好,但在已加热至 80℃ 的硝酸铈铵与硝酸的混合溶液中无法选择蚀刻氮化铬层,蓝宝石基板与 GaN 层不能分离。

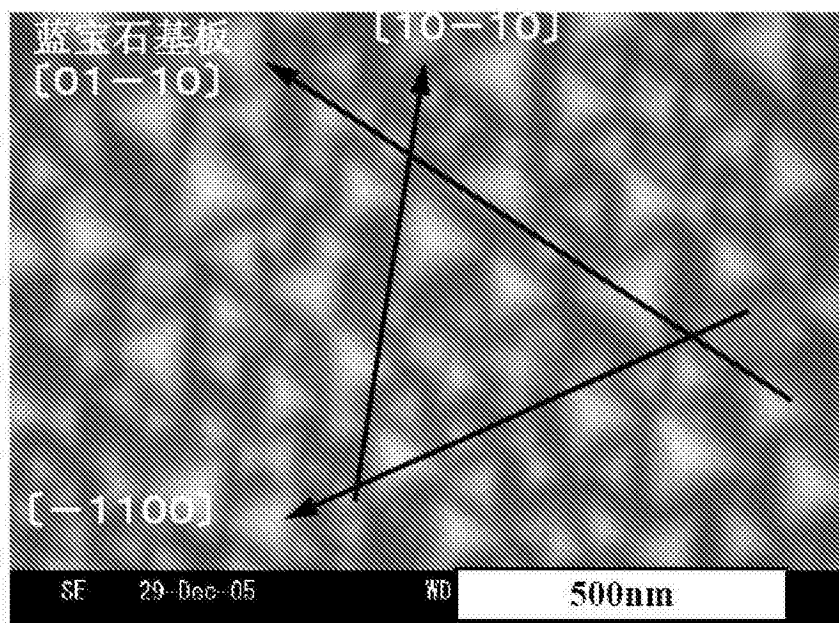
[0144] 以上,实施方式和实施例中示出了具体例子并详细地说明了本发明,但本发明并不受上述发明实施方式及实施例的限定,在不脱离本发明的范畴的范围内,能够进行各种的变更、变形。

[0145] 产业上的可利用性

[0146] 根据本发明能够提供:III 族氮化物半导体元件制造用基板的制造方法,该方法通过适当设定在生长用基底基板上成膜的铬层的成膜条件、以及用于在 MOCVD 生长炉内氮化该铬层的氮化条件,可使形成的氮化铬层面内的大致三棱锥形状的氮化铬微晶所占的比例提高,由此能够提高在氮化铬层上接着生长的 III 族氮化物半导体层、III 族氮化物半导体元件结构层的晶体层的结晶性、均一性;以及 III 族氮化物半导体自支撑基板或 III 族氮化物半导体元件的制造方法。

- [0147] 附图标记说明
- [0148] 10 生长用基底基板
- [0149] 10a 基底基板的上面侧的表面
- [0150] 20 金属铬层
- [0151] 30 氮化铬层
- [0152] 40 III 族氮化物半导体缓冲层
- [0153] 50 III 族氮化物半导体层
- [0154] 60 III 族氮化物半导体层
- [0155] 70 电极
- [0156] 80 电极
- [0157] 90 III 族氮化物半导体元件制造用基板
- [0158] 90a III 族氮化物半导体元件制造用基板
- [0159] 110 生长用基底基板
- [0160] 120 溅射靶
- [0161] 130 基板架或基板托
- [0162] 140 溅射粒子射程区域
- [0163] 150a III 族氮化物半导体自支撑基板
- [0164] 150b III 族氮化物半导体自支撑基板
- [0165] 160 III 族氮化物半导体元件

(a)



(b)

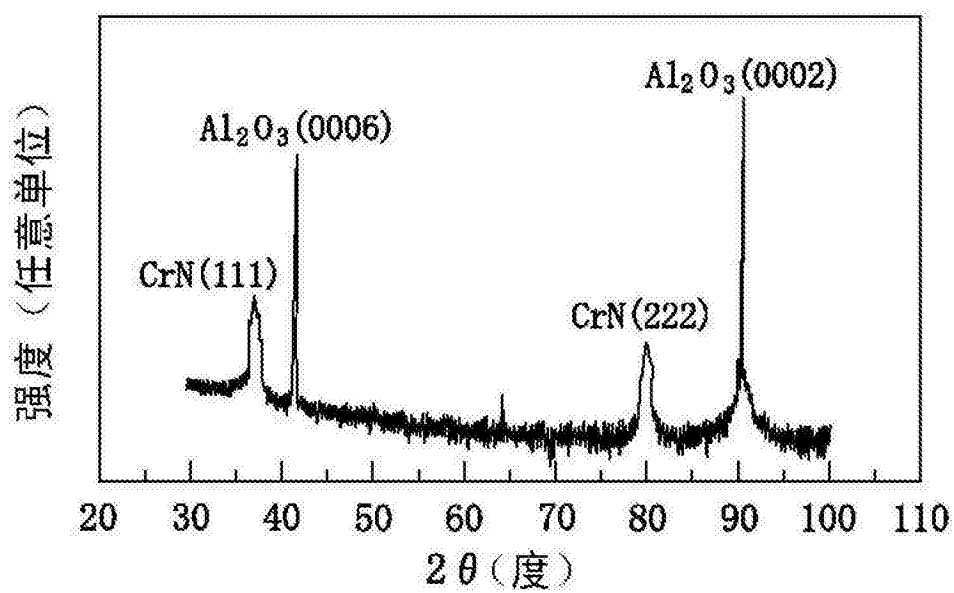


图 1

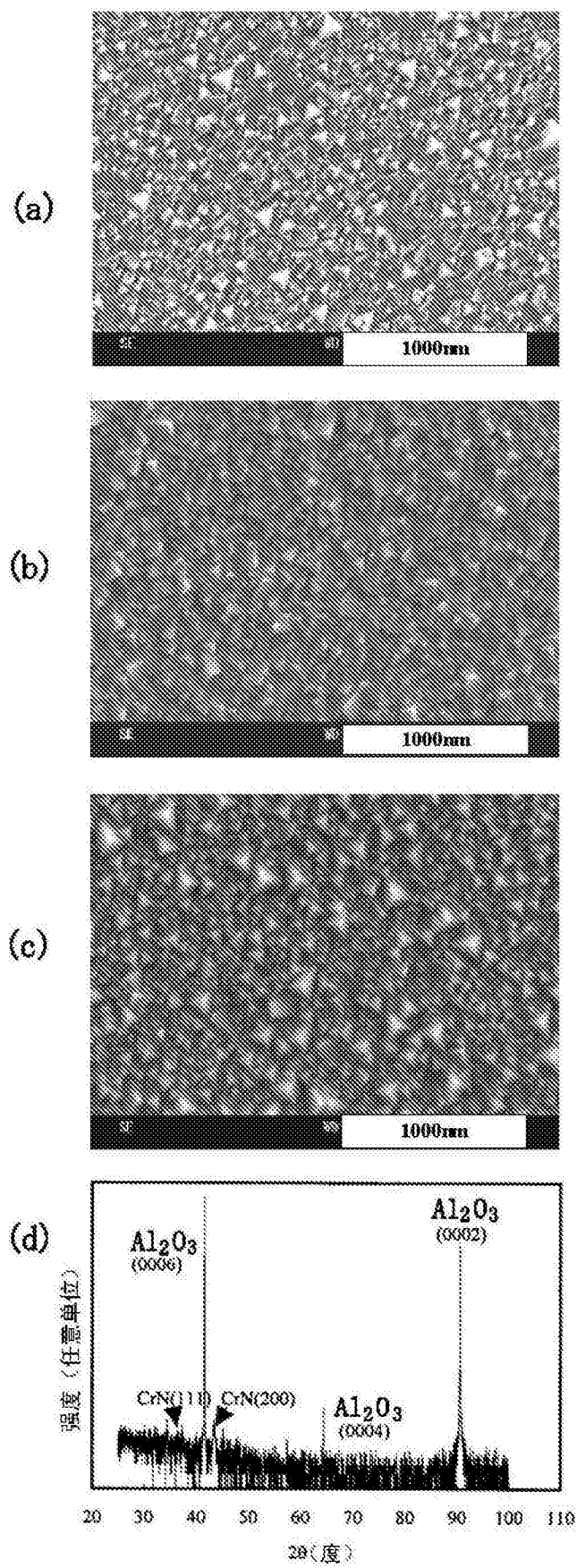


图 2

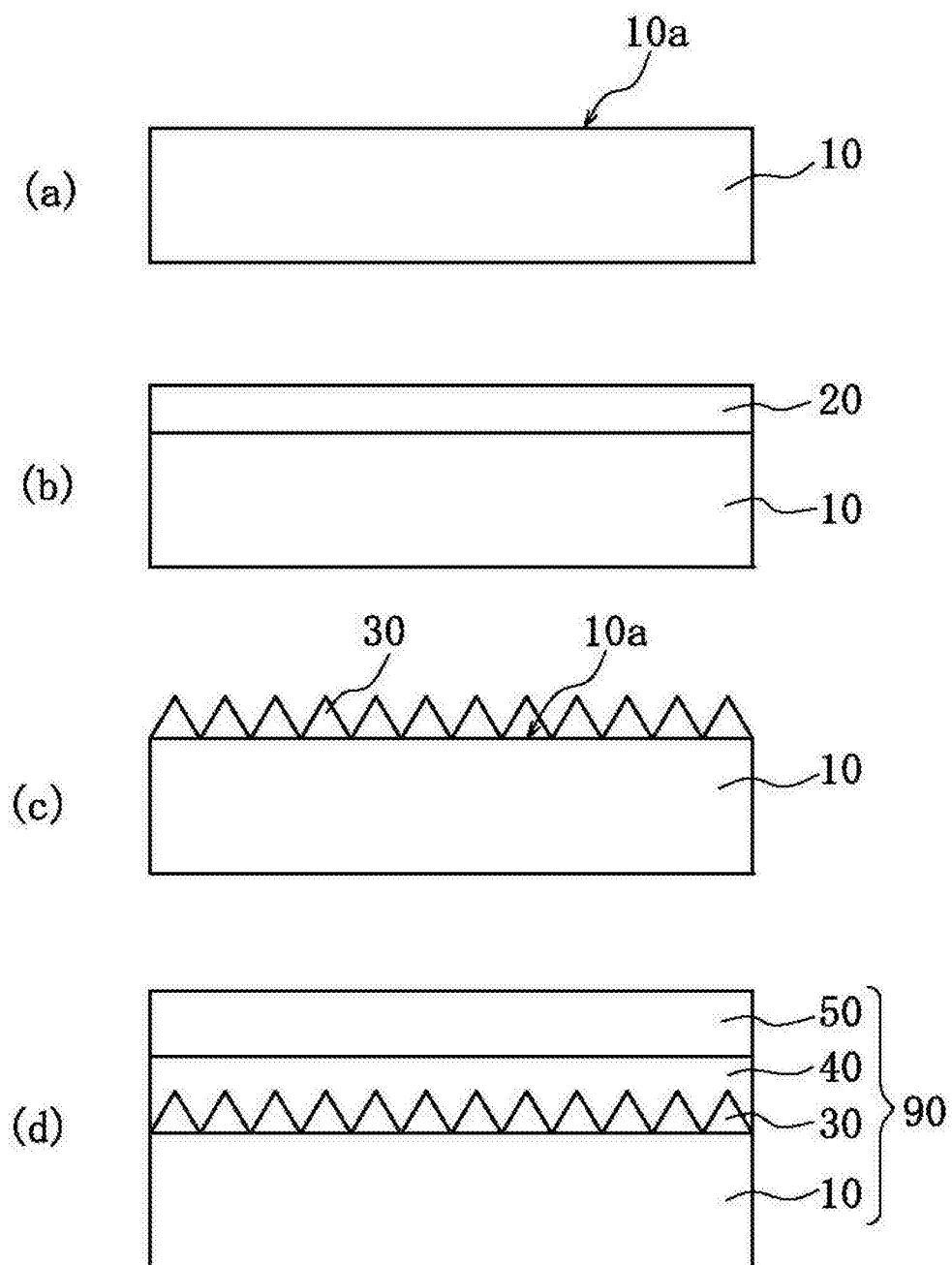


图 3

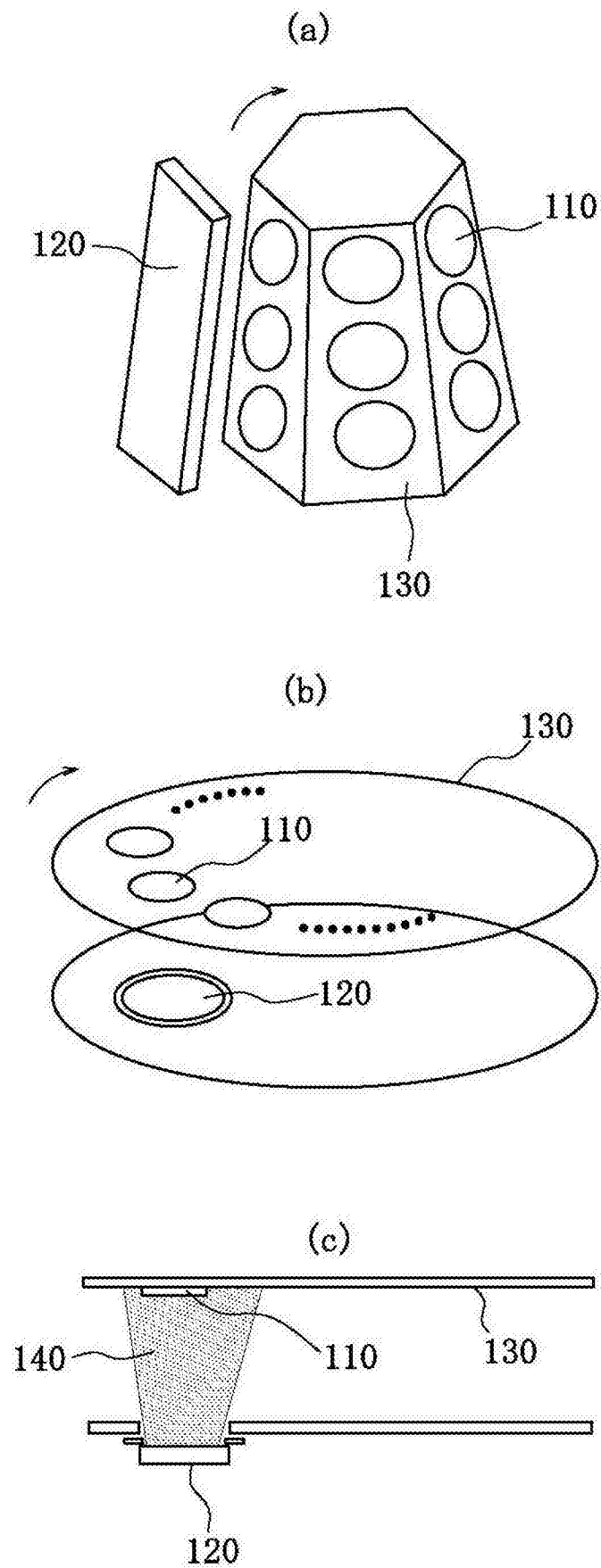


图 4

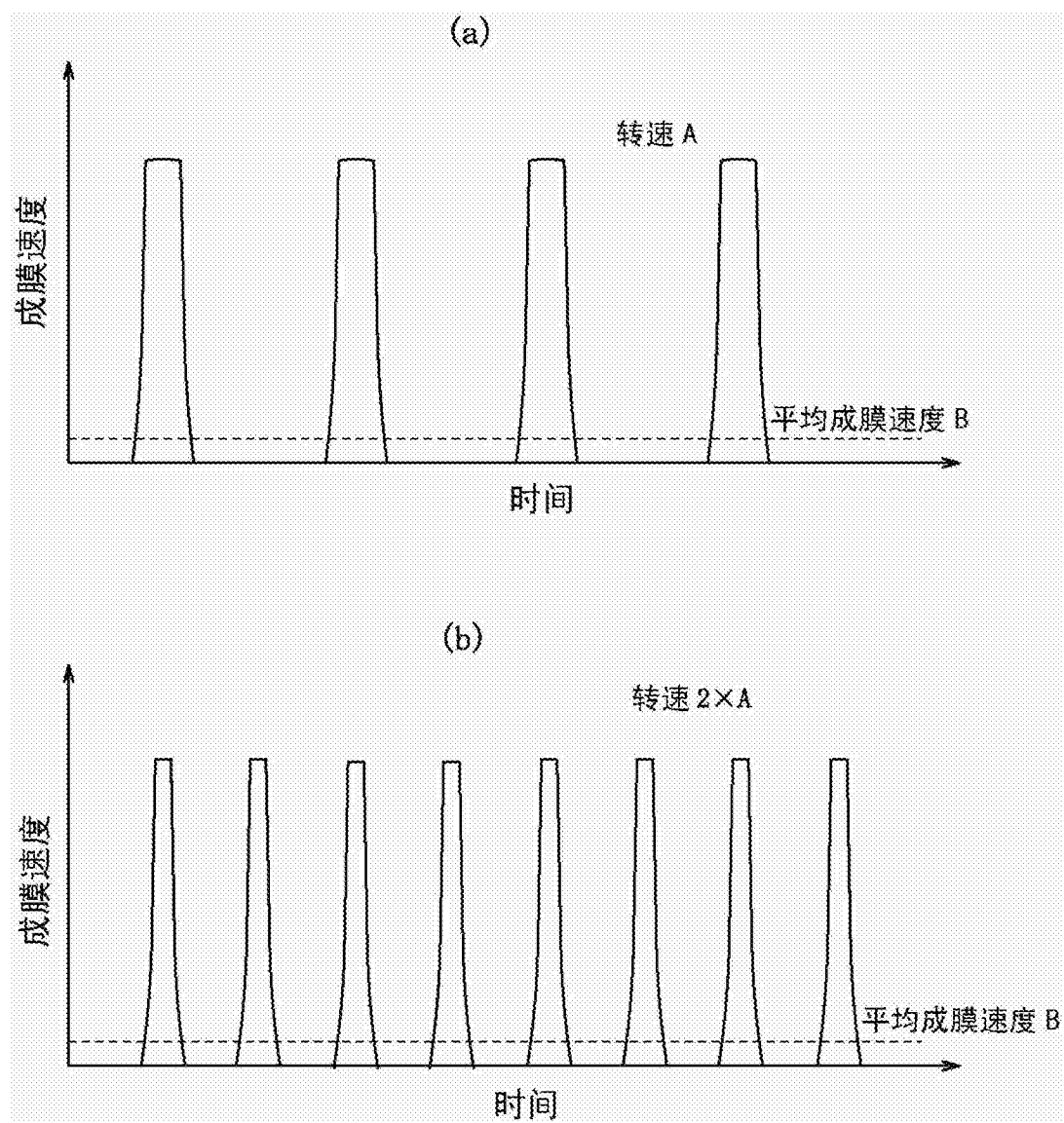


图 5

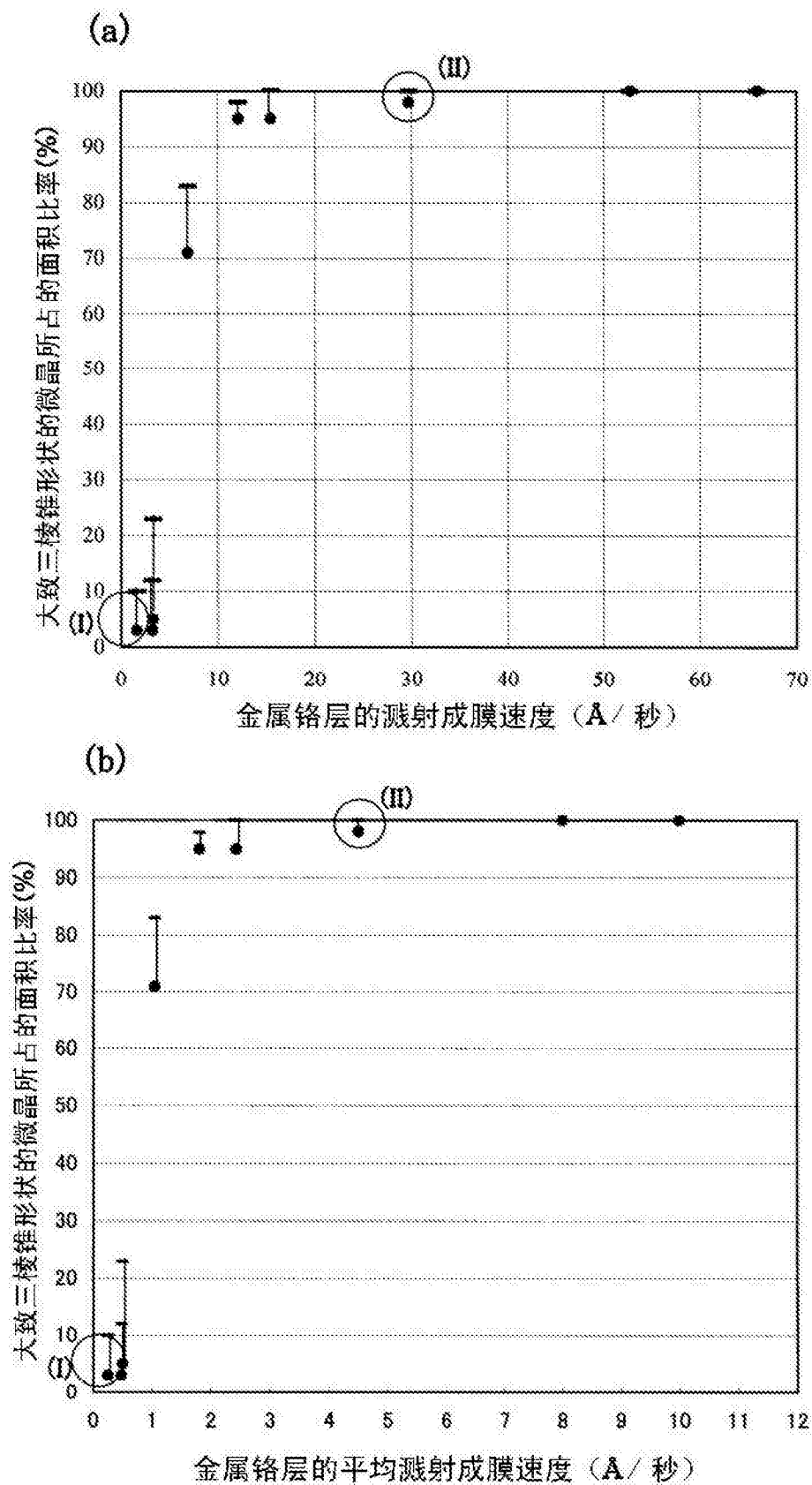
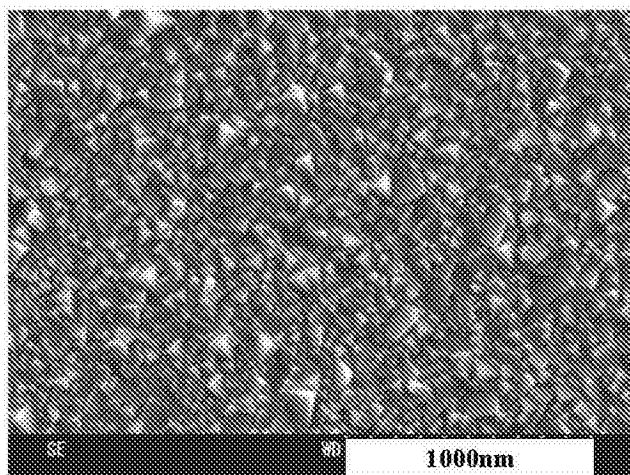
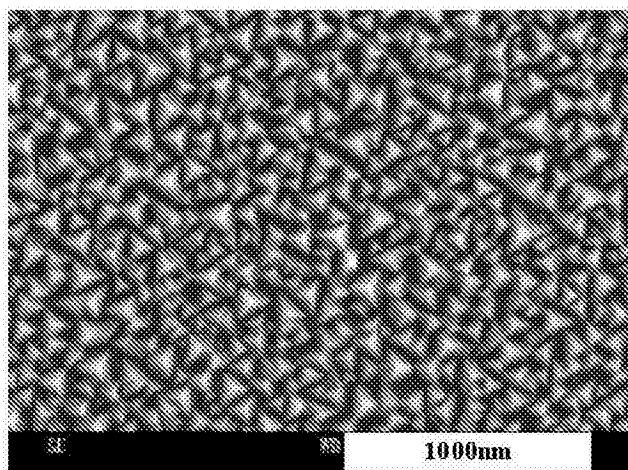


图 6

(a)



(b)



(c)

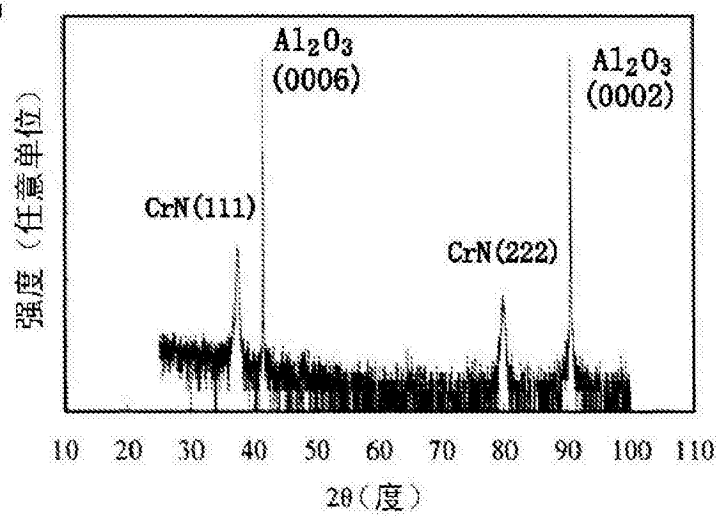


图 7

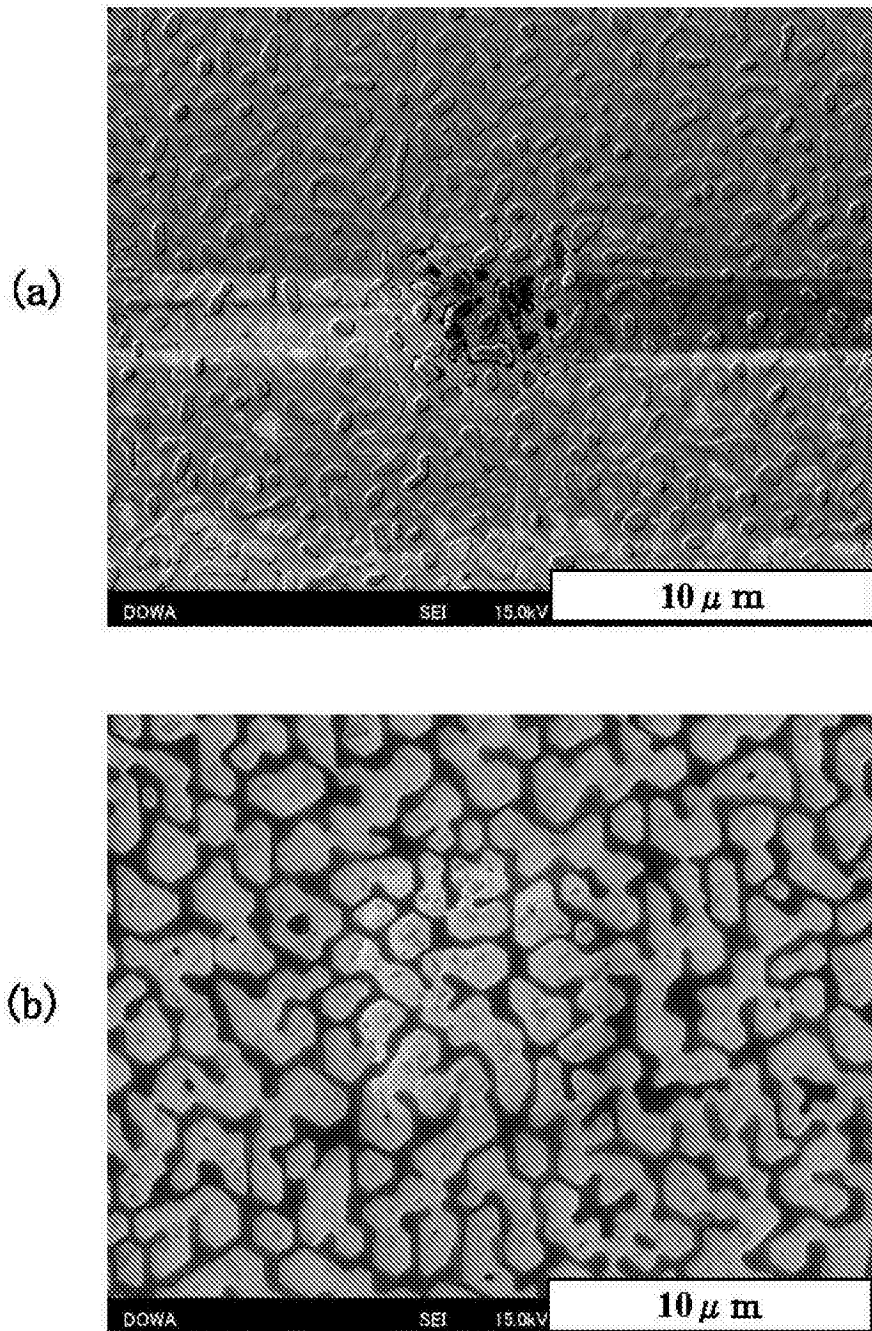


图 8

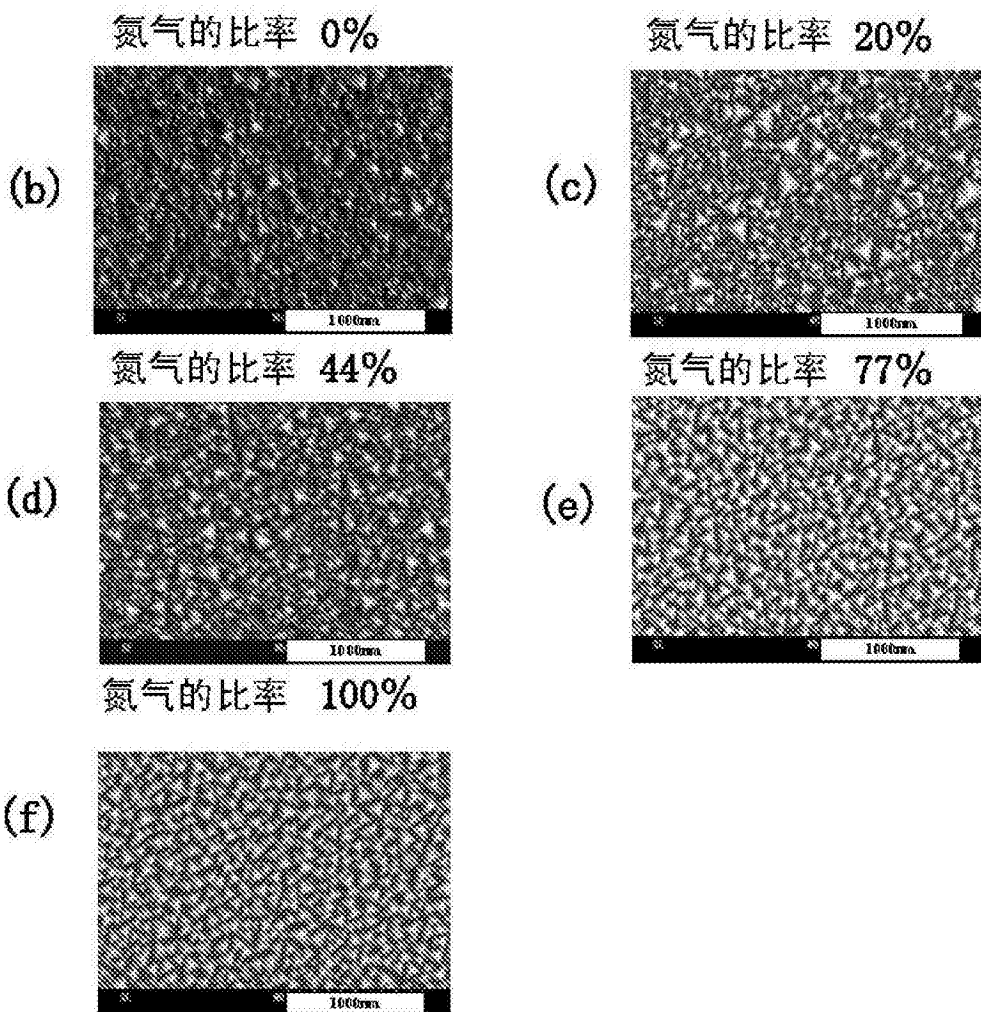
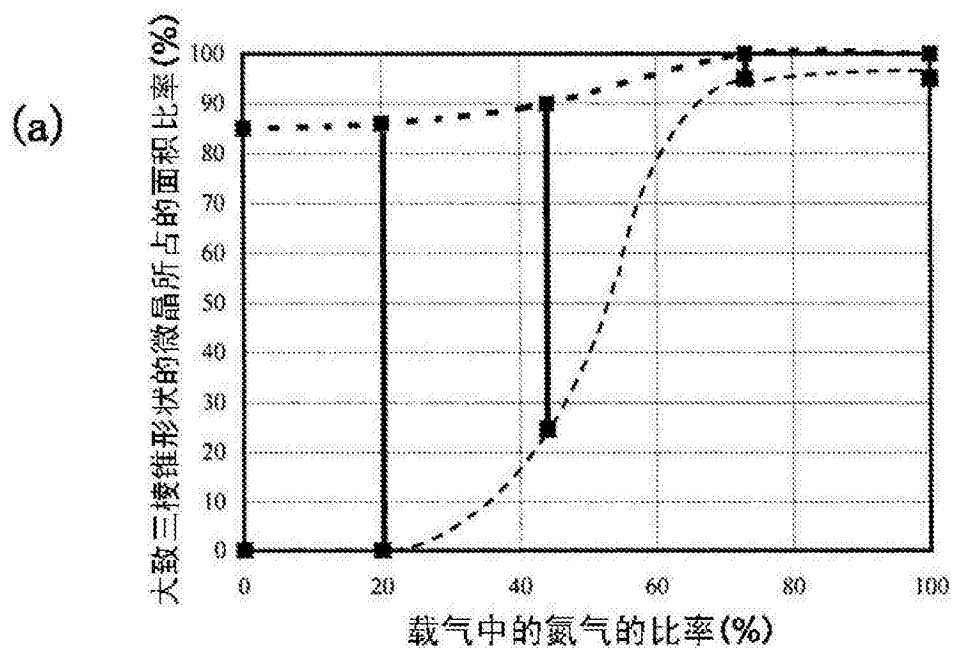


图 9

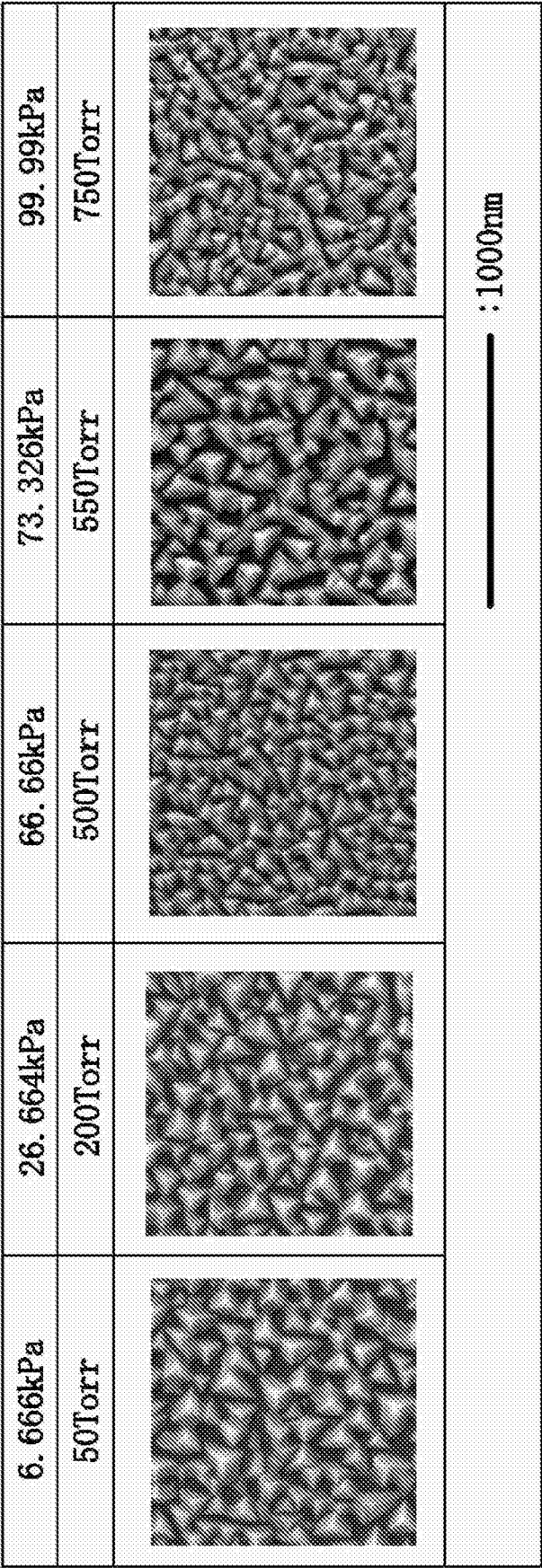


图 10

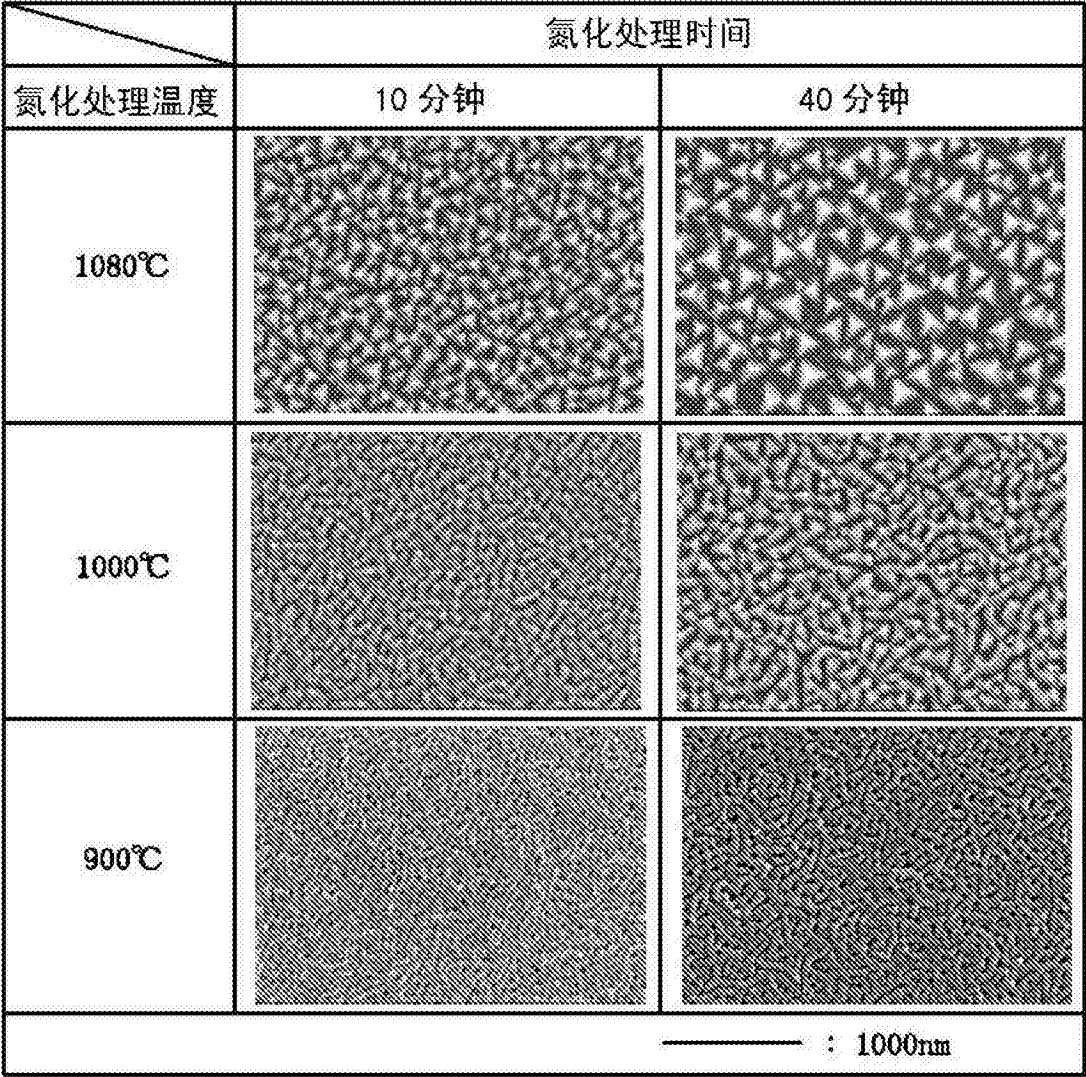


图 11

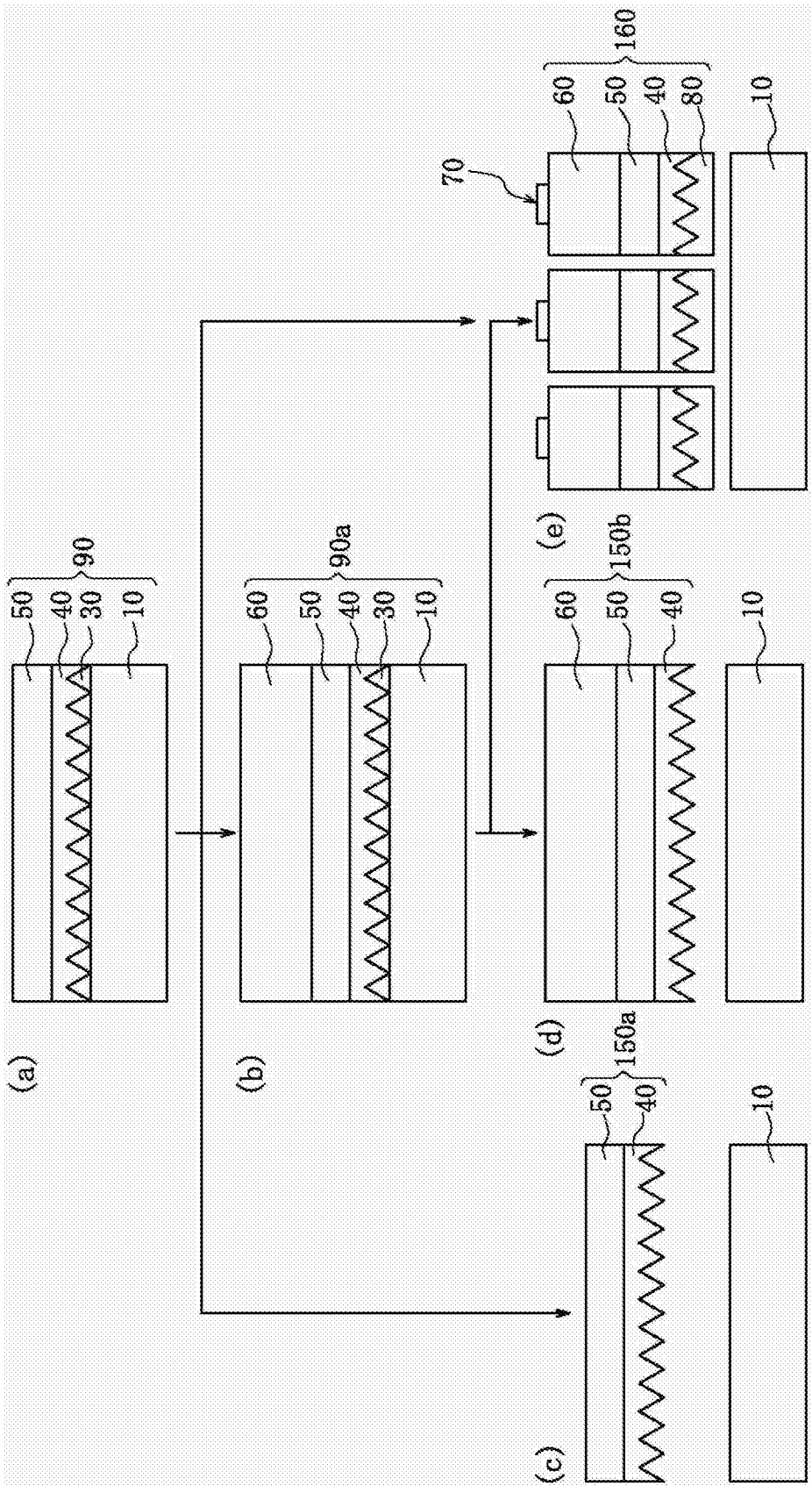


图 12

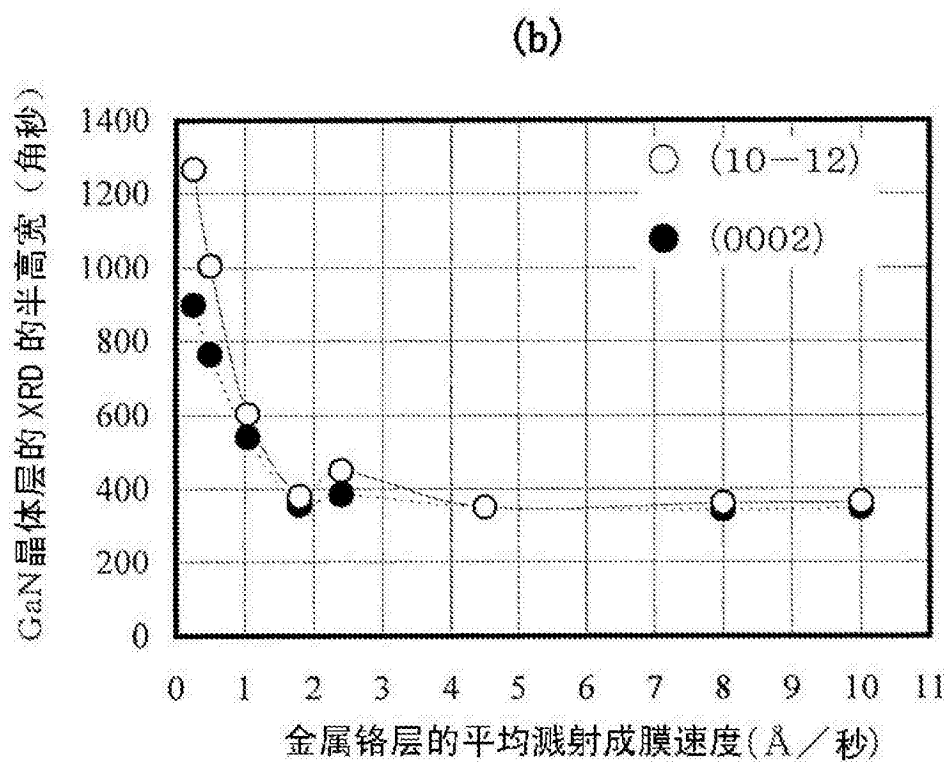
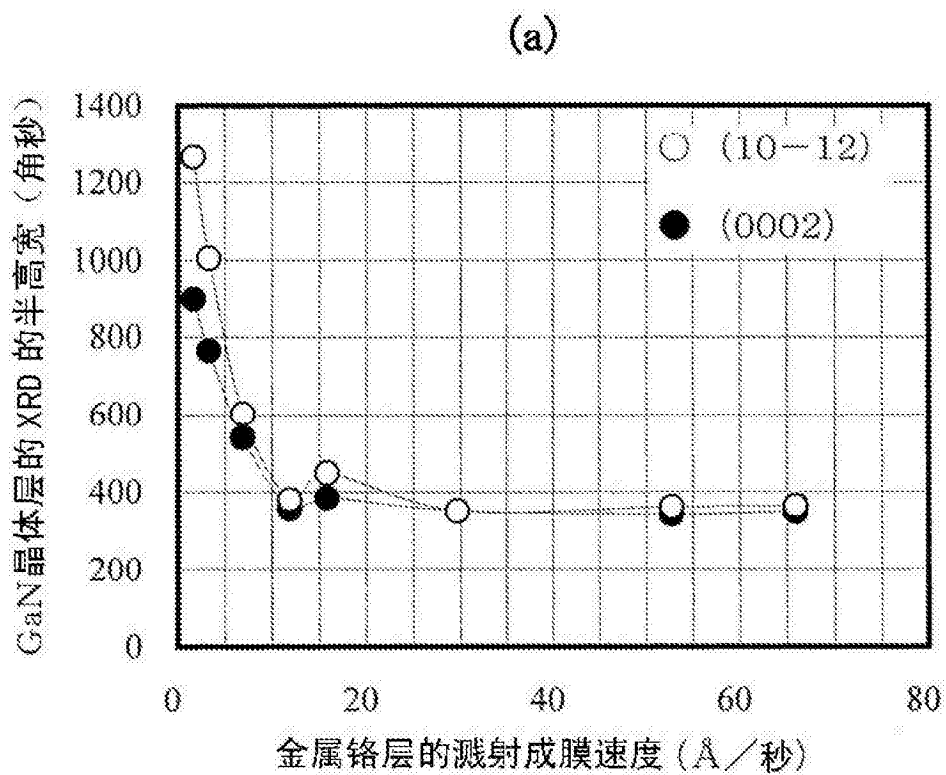


图 13

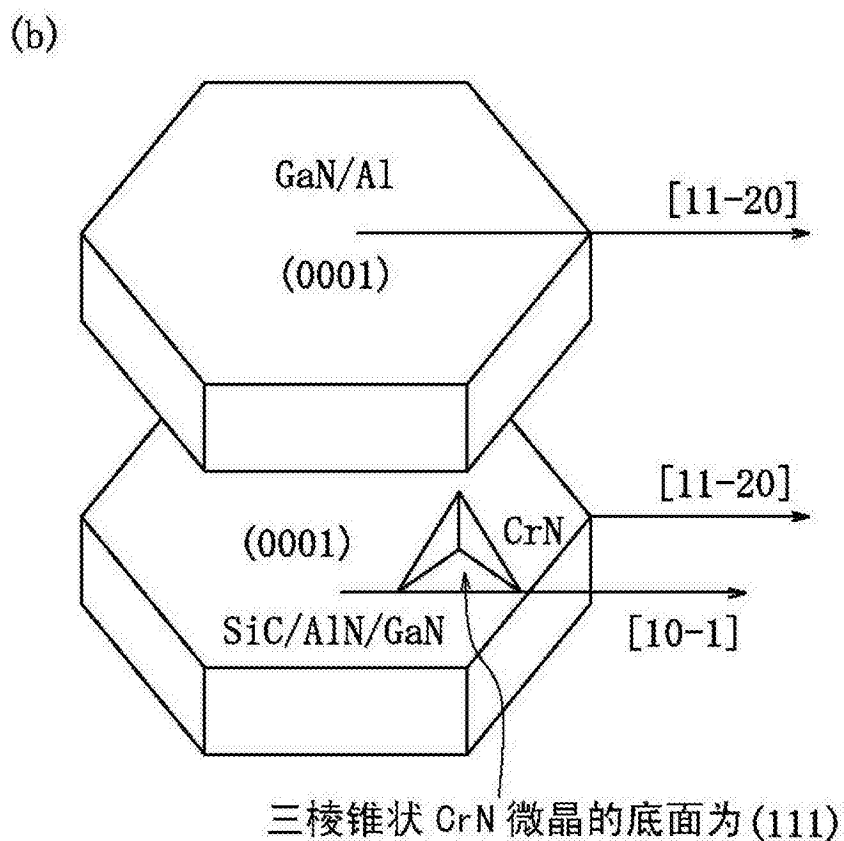
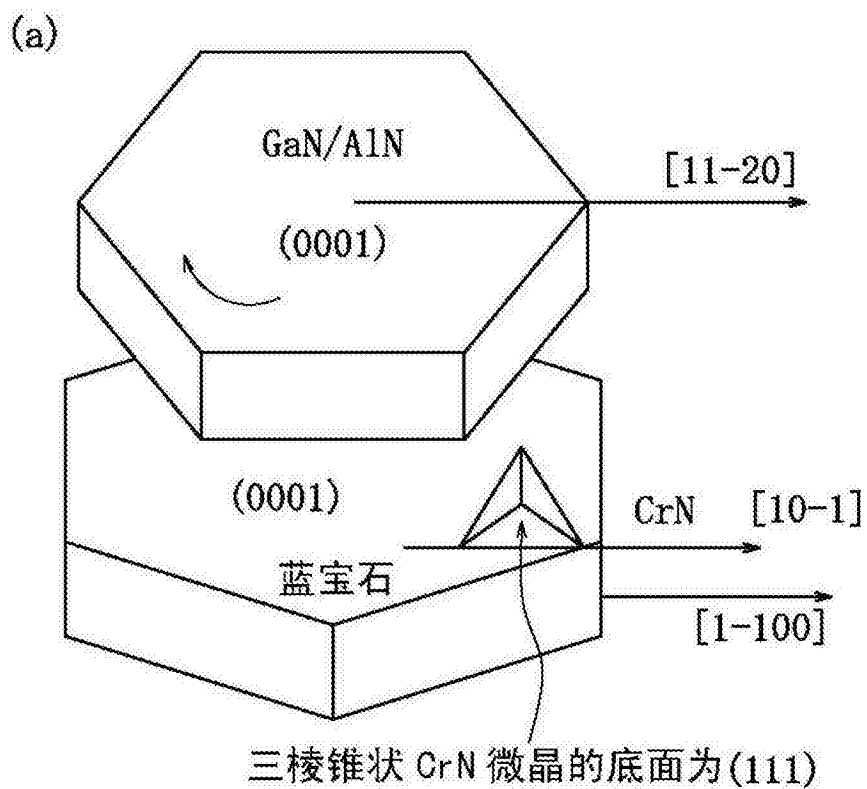


图 14

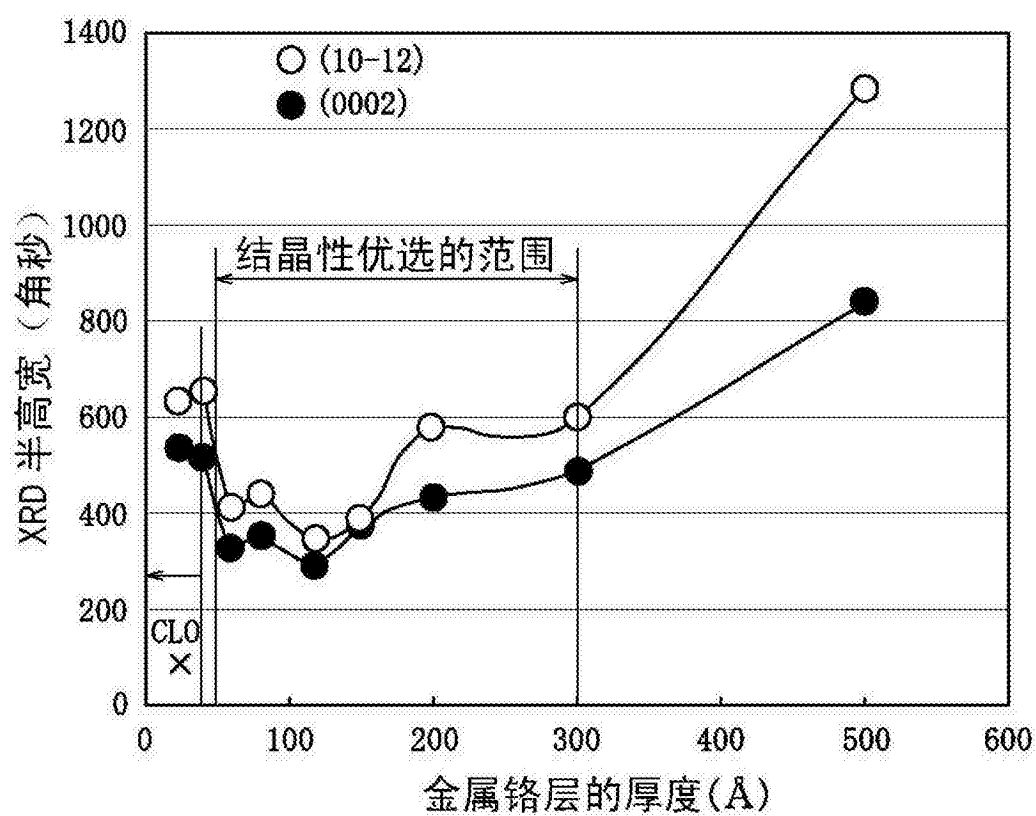


图 15

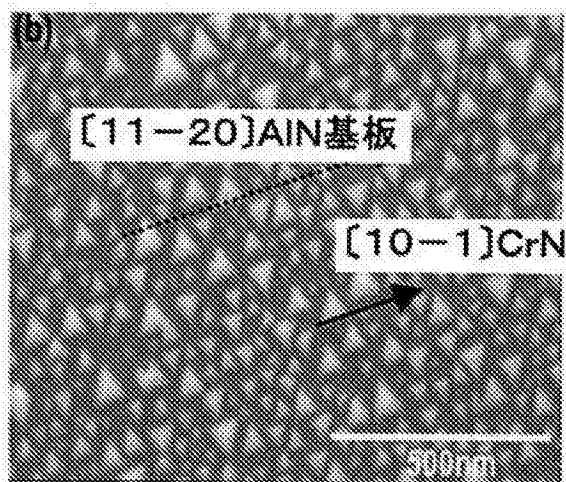
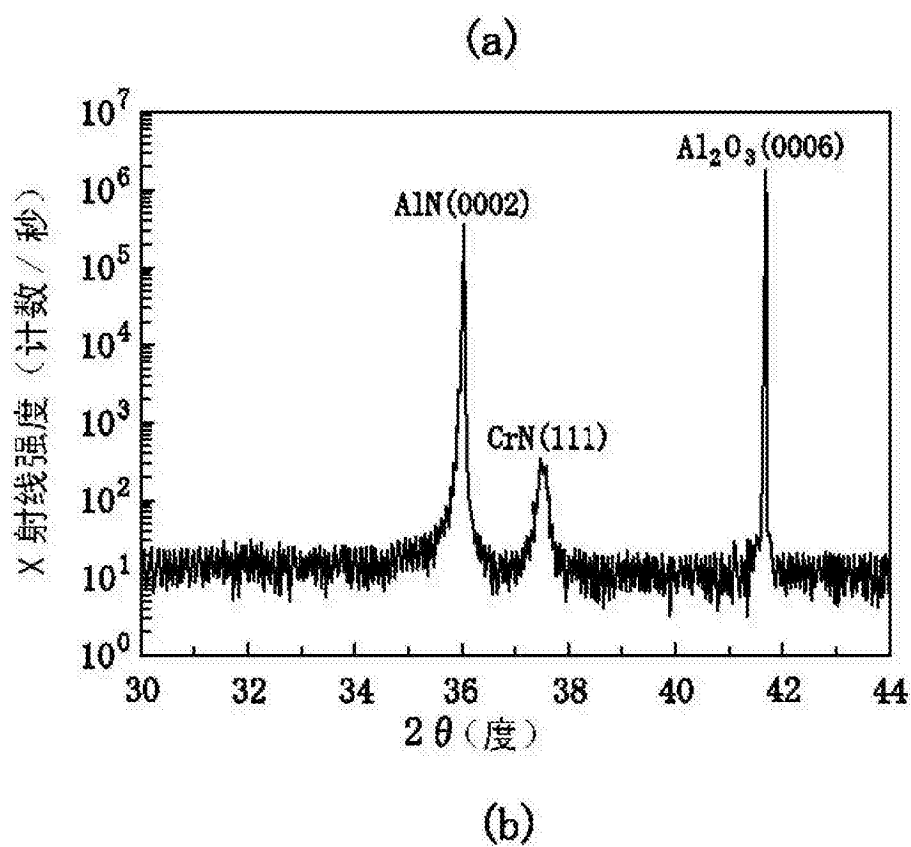


图 16