

(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
2019年2月28日(28.02.2019)



(10) 国際公開番号

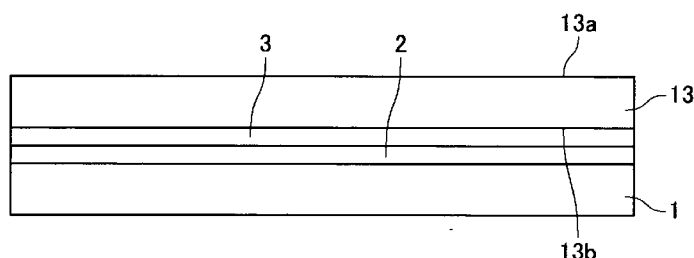
WO 2019/039342 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01) *H01L 33/32* (2010.01)
C30B 19/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/030222
- (22) 国際出願日: 2018年8月13日(13.08.2018)
- (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:
PCT/JP2017/030373 2017年8月24日(24.08.2017) JP
PCT/JP2017/034035 2017年9月21日(21.09.2017) JP
特願 2018-061011 2018年3月28日(28.03.2018) 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: 磯田 佳範(ISODA Yoshinori); 〒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). 中西 宏和(NAKANISHI Hirokazu); 〒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). 市村 幹也(ICHIMURA Mikiya); 〒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). 下平 孝直(SHIMODAIRA Takanao); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須

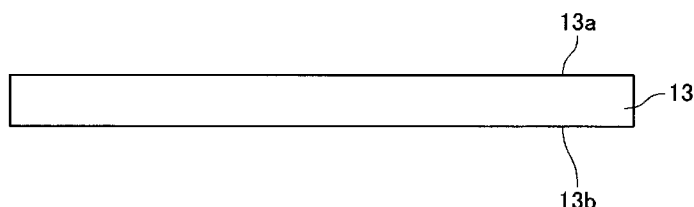
(54) Title: GALLIUM NITRIDE SUBSTRATE, SELF-SUPPORTING SUBSTRATE, AND FUNCTIONAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 窒化ガリウム基板、自立基板および機能素子

(a)



(b)



(57) Abstract: This gallium nitride substrate is provided with an upper surface and a bottom surface. When observed using cathode luminescence, the upper surface has: a linear high luminance light emission portion; and a low luminance light emission region disposed next to the high luminance light emission portion. The elastic constant C11 is in the range of 200-290 GPa inclusive.

(57) 要約: 窒化ガリウム基板は、上面及び底面を有する。上面をカソードルミネッセンスによって観測したときに、線状の高輝度発光部と、前記高輝度発光部に隣接する低輝度発光領域とを有しており、弾性定数C11が200GPa以上、290GPa以下である。

[続葉有]



WO 2019/039342 A1

田町 2 番 5 6 号日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
坂井 正宏(SAKAI Masahiro); 〒4678530 愛知県
名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号日本碍子
株式会社内 Aichi (JP). 吉野 隆史(YOSHINO
Takashi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須
田町 2 番 5 6 号日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 細田 益稔, 外(HOSODA Masutoshi et
al.); 〒1020093 東京都千代田区平河町 2 - 1 0
- 1 0 ハイックス平河町 4 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, JO, 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), ヨーロッパ (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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：窒化ガリウム基板、自立基板および機能素子

技術分野

[0001] 本発明は、窒化ガリウム基板、自立基板および機能素子に関するものである。

背景技術

[0002] 単結晶基板を用いた発光ダイオード（LED）等の発光素子として、サファイア（ α -アルミナ単結晶）上に各種窒化ガリウム（GaN）層を形成したものが知られている。例えば、サファイア基板上に、 n 型GaN層、 In GaN層からなる量子井戸層とGaN層からなる障壁層とが交互積層された多重量子井戸層（MQW）、及び p 型GaN層が順に積層形成された構造を有するものが量産化されている。

[0003] 特許文献1には、HVPE法で作製された窒化ガリウム単結晶において、弾性定数 C_{11} が340～380GPaであることが示されている。具体的には、「弾性定数 C_{11} が348GPa以上、365GPa以下かつ弾性定数 C_{13} が90GPa以上、98GPa以下、または、弾性定数 C_{11} が352GPa以上、362GPa以下かつ弾性定数 C_{13} が86GPa以上、93GPa以下」であれば、窒化ガリウム単結晶体を成長させる際および成長させた窒化ガリウム単結晶体を基板状などに加工する際、ならびに基板状の窒化ガリウム単結晶体上に半導体層を形成して半導体デバイスを製造する際に、クラックの発生が抑制できるとしている。

[0004] また、特許文献2では、計算や実験から窒化ガリウムの弾性定数 C_{11} が296～396GPaであることが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第4957751

特許文献2：Appl. Phys. Lett., Vol.70, No.9, 3 March 1997

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 最近の技術動向では、半導体系の発光素子を自動車用ヘッドランプやプロジェクター用光源などの高輝度光源に用いることが求められている。このため、窒化ガリウム基板上にレーザーダイオード（LD）素子やLED素子を作製した場合、発光効率のさらなる向上が求められている。しかし、従来の窒化ガリウム基板上に発光素子を成膜した場合、発光効率の改善にはまだ限界があり、ブレークスルーが求められていた。また、発光素子以外の半導体系機能素子、例えば整流素子などにおいても、機能のさらなる向上が求められる。
- [0007] 本発明の課題は、窒化ガリウム基板上に設けられた半導体系機能素子において、発光効率等の機能を更に向上させることである。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、上面及び底面を有する窒化ガリウム基板であって、
前記上面をカソードルミネッセンスによって観測したときに、線状の高輝度発光部と、前記高輝度発光部に隣接する低輝度発光領域とを有しており、弾性定数 C_{11} が200GPa以上、290GPa以下であることを特徴とする。
- [0009] また、本発明は、前記窒化ガリウム基板からなることを特徴とする、自立基板に係るものである。
- [0010] また、本発明は、前記自立基板および
前記窒化ガリウム基板の上面上に設けられた機能層を有することを特徴とする、機能素子に係るものである。
- [0011] また、本発明は、支持基板、および
前記支持基板上に設けられた前記窒化ガリウム基板
を備えていることを特徴とする、複合基板に係るものである。
- [0012] また、本発明は、前記複合基板、および
前記窒化ガリウム基板の上面上に設けられた機能層を有することを特徴とする、機能素子に係るものである。

発明の効果

- [0013] 本発明の窒化ガリウム基板は、上面をカソードルミネッセンスによって観

測したときに、線状の高輝度発光部と、前記高輝度発光部に隣接する低輝度発光領域とを有しており、弾性定数 C_{11} が200～290GPaと従来のものよりも低い。こうした窒化ガリウム基板の上面上に、発光層などの機能層を形成することで、機能層の応力が低下し、ピエゾ分極が低減することで機能向上することが判明した。特に、これによって正孔と電子の再結合確率が増加し、発光効率を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] (a) は、支持基板 1 上にアルミナ層 2、種結晶層 3 および窒化ガリウム基板 1 3 を設けた状態を示し、(b) は、支持基板から分離された窒化ガリウム基板 1 3 を示す。

[図2] 窒化ガリウム基板 1 3 の上面 1 3 a のカソードルミネセンス像を説明するための模式図である。

[図3] 窒化ガリウム基板 1 3 の上面 1 3 a のカソードルミネセンス像を示す写真である。

[図4] 図 3 の部分拡大写真である。

[図5] 図 4 のカソードルミネセンス像に対応する模式図である。

[図6] 窒化ガリウム基板 1 3 の断面のカソードルミネセンス像を示す写真である。

[図7] 窒化ガリウム基板 1 3 の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

[図8] 本発明に係る機能素子 2 1 を示す模式図である。

[図9] 窒化ガリウム基板の上面の走査型電子顕微鏡による撮像写真である。

[図10] CL 画像から生成したグレースケールのヒストグラムを示す。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を更に詳細に説明する。

(窒化ガリウム基板)

本発明の窒化ガリウム基板は、窒化ガリウムからなり、上面及び底面を有する。例えば、図 1 (b) に示すように、窒化ガリウム基板 1 3 では、上面 1 3 a と底面 1 3 b とが対向している。

- [0016] 窒化ガリウム基板を構成する窒化ガリウムには、亜鉛、カルシウムや、その他の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く、この場合、窒化ガリウム基板を、p型電極、n型電極、p型層、n型層等の基材以外の部材又は層として使用することができる。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）、ストロンチウム（Sr）、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。
- [0017] ここで、窒化ガリウム基板13の上面13aをカソードルミネッセンス（CL）によって観測したときに、図2に模式的に示すように、線状の高輝度発光部5と、高輝度発光部5に隣接する低輝度発光領域6とを有している。
- [0018] 更に、本発明においては、窒化ガリウム基板の弾性定数C11を200GPa以上、290GPa以下とする。弾性定数C11を290GPa以下とすることによって、窒化ガリウム基板上に設けられる機能層に対する応力が低減され、機能層の機能が全体にわたって著しく向上する。この観点からは、窒化ガリウム基板の弾性定数C11を270GPa以下とすることが更に好ましい。また、窒化ガリウム基板の弾性定数C11を200GPa未満とすることは現実的には困難であるので、200GPa以上とするが、210GPa以上とすることが更に好ましい。
- [0019] 窒化ガリウム基板の弾性定数C11は、以下のようにして測定する。すなわち、長さ35mm×幅5mm×厚み0.3mmの試験片（厚み方向がc軸）を作製し、試験片について室温、大気中でひずみゲージ法により3点曲げ試験を行い、荷重－ひずみ線図を取得し、曲げ弾性率を求める。試験速度を0.5mm/minとし、支点間距離を30mmとする。
- [0020] 好適な実施形態においては、窒化ガリウム基板を構成する窒化ガリウムの密度が 6.0 g/cm^3 以上、 6.2 g/cm^3 以下である。窒化ガリウムの密度を 6.0 g/cm^3 以上とすることで、機能層の結晶性を更に向上させることができる。また、窒化ガリウムの密度が 6.2 g/cm^3 超になると不純物濃度が高く結晶

性が低下してしまう。

窒化ガリウムの密度は、JIS Z 8807に従い、幾何学的測定により算出するものとする。

[0021] 好適な実施形態においては、窒化ガリウム基板の上面における転位密度が $1 \times 10^6 / \text{cm}^2$ 以下であり、これによって窒化ガリウム基板上に設けられる機能層の欠陥を低減できる。こうした観点からは、窒化ガリウム基板の上面における転移密度を $1 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 以下とすることが機能素子の特性向上の観点から特に好ましい。また、この転位密度は $1 \times 10^2 / \text{cm}^2$ 以上となることが多い。

[0022] 転位密度の測定には、CL検出器付きの走査型電子顕微鏡（SEM）を用いることができる。例えばGatan製MiniCLシステム付きの日立ハイテクノロジーズ製S-3400N走査電子顕微鏡を用いてCL観察した場合、転位箇所が発光せずに黒点（ダークスポット）として観察される。そのダークスポット密度を計測する事により、転位密度が算出される。測定条件は、CL検出器を試料と対物レンズの間に挿入した状態で、加速電圧10kV、プローブ電流「90」、ワーキングディスタンス（W.D.）22.5mm、倍率1200倍で観察するのが好ましい。

[0023] 好適な実施形態においては、窒化ガリウム基板を構成する窒化ガリウムの波長400～1500nmの光に対する吸収係数が 4cm^{-1} 以下である。

このような窒化ガリウム基板であれば、例えば発光素子に用いた際に、発光波長の光に対する吸収が小さいため、高効率な発光素子を得ることができる。こうした観点からは、窒化ガリウムの波長400～1500nmの光に対する吸収係数を 3cm^{-1} 以下とすることが更に好ましい。また、窒化ガリウムの波長400～1500nmの光に対する吸収係数は 3cm^{-1} 以上であることが多い。

[0024] 窒化ガリウムの吸収係数は、分光光度計を用いて対象とする波長の光の全透過率および全反射率を測定することにより、算出する。測定条件は以下の通りである。

測定装置： SolidSpec-3700DUV 紫外可視近赤外分光光度計（島津社製）

スリット幅： 8nm （250～720nm） 20nm （720～1600nm）

光源： ハロゲンランプ

検出器： PMT（870nm以下）

InGaAs （870nm～1650nm）

付属装置： 大型試料室 積分球（60 mmφ） スペクトラロン

入射角： 透過測定：0° 全反射測定：8°

リファレンス： 全反射測定： Alミラー

[0025] 好適な実施形態においては、窒化ガリウム基板を構成する窒化ガリウムの比抵抗率が $1 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ 以下であり、これによって導電性が高い基板を得ることができる。こうした観点からは、窒化ガリウムの比抵抗率を $5 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$ 以下とすることが更に好ましい。

窒化ガリウムの比抵抗率は、ホール測定（東陽テクニカ社製ホール測定器）から求める。

[0026] 本発明によれば、窒化ガリウム基板の上面をカソードルミネッセンスによって観測したときに、線状の高輝度発光部と、高輝度発光部に隣接する低輝度発光領域とを有している。これは、上面に線状の高輝度発光部が現れていることから、窒化ガリウム結晶に含有されるドーパント成分や微量成分等が濃い線状の高輝度発光部を生成していることを意味している。

[0027] 好適な実施形態においては、高輝度発光部が、窒化ガリウム結晶のm面に沿って延びている部分を含む。線状の高輝度発光部がm面に沿って延びているということは、結晶成長時にそのm面に沿ってドーパントが集まり、この結果、濃い線状の高輝度発光部がm面に沿って現れることを意味する。

[0028] これらのような新規な微構造を有する窒化ガリウム基板によって、寸法を大きくしても（例えば径6インチ以上としても）、転位密度を低くでき、全体にわたって特性のばらつきを少なくできるような窒化ガリウム基板を提供することができる。

[0029] ただし、CLによる観測は以下のようにして行うものとする。

CL観察には、CL検出器付きの走査型電子顕微鏡（SEM）を用いる。
例えばGatan製MiniCLシステム付きの日立ハイテクノロジーズ製S-3400N走査電子顕微鏡を用いた場合、測定条件は、CL検出器を試料と対物レンズの間に挿入した状態で、加速電圧10kV、プローブ電流「90」、ワーキングディスタンス（W.D.）22.5mm、倍率50倍で観察するのが好ましい。

[0030] また、高輝度発光部と低輝度発光領域とは、カソードルミネッセンスによる観測から以下のようにして区別する。

加速電圧10kV、プローブ電流「90」、ワーキングディスタンス（W.D.）22.5mm、倍率50倍でCL観察した画像の輝度に対して、画像解析ソフト（例えば、三谷商事（株）製WinROOF Ver6.1.3）を用いて、縦軸を度数、横軸を輝度（GRAY）として、256段階のグレースケールのヒストグラムを作成する。ヒストグラムには、図10のように、2つのピークが確認され、2つのピーク間で度数が最小値となる輝度を境界として、高い側を高輝度発光部、低い側を低輝度発光領域と定義する。

[0031] また、窒化ガリウム基板の上面では、線状の高輝度発光部に低輝度発光領域が隣接する。これによって、隣り合う低輝度発光領域は、それらの間にある線状の高輝度発光部によって区分される。ここで、高輝度発光部が線状であるとは、隣り合う低輝度発光領域の間で高輝度発光部が細長く伸びていて境界線をなしている状態を示す。

[0032] ここで、高輝度発光部がなしている線は、直線であってよく、また曲線であってよく、更には直線と曲線との組み合わせであってもよい。曲線は円弧、楕円、放物線、双曲線などの種々の形態を含んでいても良い。また、互いに方向の異なる高輝度発光部が連続していて良いが、高輝度発光部の末端が切れていても良い。

[0033] 窒化ガリウム基板の上面においては、低輝度発光領域は、その下に成長してきた窒化ガリウム結晶の露出面であってよく、面状に、二次元的に広がっ

ている。一方、高輝度発光部は線状をなしているが、隣り合う低輝度発光領域を区分する境界線のように一次元的に伸びている。これは、例えば、下から成長してきた窒化ガリウム結晶からドーパント成分や微量成分等が排出され、成長過程で隣り合う窒化ガリウム結晶の間に集まり、上面において隣り合う低輝度発光領域の間に、線状に強く発光する部分を生成したものと考えられる。

[0034] 例えば図3に、実施例で得られた窒化ガリウム基板の上面のCL観察による写真を示す。図4は、図3の部分拡大図であり、図5は図4に対応する模式図である。低輝度発光領域が面状に、二次元的に広がっており、高輝度発光部は線状をなしており、隣り合う低輝度発光領域を区分する境界線のように一次元的に伸びていることがわかる。

[0035] このことから、低輝度発光領域の形状には特に制限はなく、通常は面状に、二次元的に伸びているものである。一方、高輝度発光部が形成する線は、細長いものである必要がある。こうした観点からは、高輝度発光部の幅は、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。また、高輝度発光部の幅は通常 $0.01\mu\text{m}$ 以上である。

[0036] また、本発明の観点からは、高輝度発光部の長さとの比率（長さ／幅）は、1以上が好ましく、10以上が更に好ましい。

[0037] また、本発明の観点からは、上面において、高輝度発光部の面積の低輝度発光領域の面積に対する比率（高輝度発光部の面積／低輝度発光領域の面積）は、0.001以上であることが好ましく、0.01以上であることが更に好ましい。

また、本発明の観点からは、上面において、高輝度発光部の面積の低輝度発光領域の面積に対する比率（高輝度発光部の面積／低輝度発光領域の面積）は、0.3以下であることが好ましく、0.1以下であることが更に好ましい。

[0038] 好適な実施形態においては、高輝度発光部が、窒化ガリウム結晶のm面に

沿って延びる部分を含む。例えば、図2、図5の例においては、高輝度発光部5は細長い線状に延びており、m面に沿って伸びる部分5a、5b、5cを多く含んでいる。六方晶である窒化ガリウム結晶のm面に沿った方向とは、具体的には、 $[-2110]$ 、 $[-12-10]$ 、 $[11-20]$ 、 $[2-1-10]$ 、 $[1-210]$ 、 $[-1-120]$ 方向であり、高輝度発光部5は、六方晶を反映した略六角形の辺の一部を含む。また、線状の高輝度発光部がm面に沿って伸びているとは、高輝度発光部の長手方向が $[-2110]$ 、 $[-12-10]$ 、 $[11-20]$ 、 $[2-1-10]$ 、 $[1-210]$ 、 $[-1-120]$ 方向のいずれかに沿って伸びていることを意味している。具体的には、線状高輝度発光部の長手方向がm面に対して、好ましくは $\pm 1^\circ$ 以内、さらに好ましくは $\pm 0.3^\circ$ 以内である場合を含む。

[0039] 好適な実施形態においては、上面において、線状の高輝度発光部が、概ね窒化ガリウム結晶のm面に沿って延びている。これは高輝度発光部の主要部分がm面に沿って延びていることを意味しており、好ましくは高輝度発光部の連続相がほぼm面に沿って延びている。この際、m面に沿った方向に伸びる部分は、高輝度発光部の全長のうち60%以上を占めていることが好ましく、80%以上を占めていることが更に好ましく、実質的に高輝度発光部の全体を占めていてもよい。

[0040] 好適な実施形態においては、窒化ガリウム基板の上面において、高輝度発光部が連続相を形成しており、低輝度発光領域が高輝度発光部によって区画された不連続相を形成している。例えば、図2、図5の模式図では、線状の高輝度発光部5は連続相を形成しており、低輝度発光領域6が高輝度発光部5によって区画された不連続相を形成している。

[0041] ただし、連続相とは、上面において、高輝度発光部5が連続していることを意味するが、高輝度発光部5すべてが完全に連続していることを必須としているわけではなく、全体のパターンに影響しない範囲で少量の高輝度発光部5が他の高輝度発光部5に対して分離されていることは許容するものとする。

[0042] また、分散相とは、低輝度発光領域6が概ね高輝度発光部5によって区画

されていて、互いにつながらない多数の領域に分かれていることを意味する。また、上面において、低輝度発光領域6が高輝度発光部5によって分離されているとしても、窒化ガリウム基板の内部において低輝度発光領域6が連続していることは許容される。

[0043] 好適な実施形態においては、窒化ガリウム基板の上面におけるX線ロックングカーブの(0002)面反射の半値幅が3000秒以下、20秒以上である。これは、上面において、表面チルト角が小さく、結晶方位が全体として単結晶のように高度に配向していることを示している。前述したようなカソードルミネッセンス分布を有している上で、このような全体として表面での結晶方位が高度に配向している微構造であると、窒化ガリウム基板の上面における特性分布が小さくでき、その上に設けられる各種機能素子の特性を均一に揃えることが可能であり、また機能素子の歩留りも改善する。

[0044] こうした観点からは、窒化ガリウム基板の上面におけるX線ロックングカーブの(0002)面反射の半値幅が1000秒以下、20秒以上であることが好ましく、500秒以下、20秒以上であることがより一層好ましい。なお、窒化ガリウム基板の上面におけるX線ロックングカーブの(0002)面反射の半値幅を20秒未満まで小さくすることは現実的には困難である。

[0045] ただし、X線ロックングカーブ(0002)面反射は以下のように測定する。XRD装置(例えばB r u k e r - A X S 製D8-D I S C O V E R)を用いて、測定条件は管電圧40kV、管電流40mA、コリメータ径0.1mm、アンチスキャタリングスリット3mmで、 ω =ピーク位置角度 $\pm 0.3^\circ$ の範囲、 ω ステップ幅 0.003° 、及び計数時間1秒に設定して行えばよい。この測定ではGe(022)非対称反射モノクロメーターでCuK α 線を平行単色光化(半値幅28秒)し、あおり角CHI=0 $^\circ$ 付近で軸立てた上で測定するのが好ましい。そして、X線ロックングカーブ(0002)面反射の半値幅は、XRD解析ソフトウェア(B r u k e r - A X S 製、L E P T O S 4.03)を用いてピークサーチを行い算出する事ができる。ピークサーチ条件は、N o i s e F i l t e r「10」、T h r e s

hold「0.30」、Points「10」とすることが好ましい。

[0046] 窒化ガリウム基板の上面に略垂直な断面は、CLによって観察すると、図6に示すように、白く発光する線状の高輝度発光部が観察されることがある。なお、図6において、低輝度発光領域が面状に、二次元的に広がっており、高輝度発光部は線状をなしており、隣り合う低輝度発光領域を区分する境界線のように伸びていることがわかる。こうした高輝度発光部および低輝度発光領域の観測方法は、上面における高輝度発光部および低輝度発光領域の観測方法と同じである。

[0047] 窒化ガリウム基板の断面における低輝度発光領域の形状には特に制限はなく、通常は面状に、二次元的に伸びているものである。一方、高輝度発光部が形成する線は、細長いものである必要がある。こうした観点からは、高輝度発光部の幅は、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。また、高輝度発光部の幅は通常 $0.01\mu\text{m}$ 以上である。

[0048] また、本発明の観点からは、窒化ガリウム基板の断面における発光部の長さ／幅との比率（長さ／幅）は、1以上が好ましく、10以上が更に好ましい。

[0049] 好適な実施形態においては、窒化ガリウム基板の上面と略垂直な前記断面において、線状の高輝度発光部が連続相を形成しており、低輝度発光領域が高輝度発光部によって区画された不連続相を形成している。例えば、図6のCL写真では、線状の高輝度発光部は連続相を形成しており、低輝度発光領域が高輝度発光部によって区画された不連続相を形成している。

[0050] ただし、連続相とは、前記断面において、高輝度発光部が連続していることを意味するが、高輝度発光部すべてが完全に連続していることを必須としているわけではなく、全体のパターンに影響しない範囲で少量の高輝度発光部が他の高輝度発光部に対して分離されていることは許容するものとする。

[0051] また、分散相とは、低輝度発光領域が概ね高輝度発光部によって区画されていて、互いにつながらない多数の領域に分かれていることを意味する。

[0052] 好適な実施形態においては、窒化ガリウム基板の上面に略垂直な断面においてボイドが観測されない。すなわち、図6のCL写真と同一視野である、図7に示すSEM写真において、ボイド（空隙）や窒化ガリウム結晶相以外の異なる結晶相は観測されない。ただし、ボイドの観測は以下のようにして行う。

[0053] ボイドは、窒化ガリウム基板の上面に略垂直な断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した際に観察され、最大幅が $1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ の大きさの空隙を「ボイド」とする。このSEM観察には、例えば日立ハイテクノロジーズ製S-3400N走査電子顕微鏡を用いる。測定条件は、加速電圧15kV、プローブ電流「60」、ワーキングディスタンス（W.D.）6.5mm、倍率100倍で観察するのが好ましい。

また、走査型電子顕微鏡（上記した観察条件）では、窒化ガリウム基板の上面に略垂直な断面を観察した際に、ボイドなどの構造的マクロ欠陥を伴うような明らかな粒界は観察されない。こうした微構造であると、発光素子などの機能素子を窒化ガリウム基板上に作製した場合、明らかな粒界に起因するような抵抗上昇や特性のばらつきを抑制する事ができると考えられる。

[0054] また、好適な実施形態においては、窒化ガリウム基板の上面におけるX線ロックンブカーブの(0002)面反射の半値幅が3000秒以下、20秒以上、かつ、(1000)面反射の半値幅が10000秒以下、20秒以上である。これは上面における表面チルト角および表面ツイスト角が共に小さく、結晶方位が全体として単結晶のようにより高度に配向していることを示している。このような全体として表面での結晶方位がより高度に配向している微構造であると、窒化ガリウム基板の上面における特性分布が小さくでき、その上に設けられる各種機能素子の特性を均一に揃えることが可能であり、また機能素子の歩留りも改善する。

[0055] また、好適な実施形態においては、窒化ガリウム基板の上面におけるX線ロックンブカーブの(1000)面反射の半値幅が10000秒以下、20秒以上である。これは、上面における表面ツイスト角度が非常に低く、結晶方

位が全体として単結晶のように高度に配向していることを示している。前述したようなカソードルミネッセンス分布を有している上で、このような全体として表面での結晶方位が高度に配向している微構造であると、窒化ガリウム基板の上面における特性分布が小さくでき、その上に設けられる各種機能素子の特性を均一に揃えることが可能であり、また機能素子の歩留りも改善する。

[0056] こうした観点からは、窒化ガリウム基板の上面におけるX線ロックングカーブの(1000)面反射の半値幅は、5000秒以下であることが好ましく、更には1000秒以下、更には20秒以上であることが一層好ましい。この半値幅を20秒未満まで低下させることは現実的には困難である。

[0057] ただし、X線ロックングカーブ(1000)面反射は以下のように測定する。XRD装置(例えばBruker-AXS製D8-DISCOVER)を用いて、測定条件は管電圧40kV、管電流40mA、コリメータなし、アンチスカッタリングスリット3mmで、 ω =ピーク位置角度 $\pm 0.3^\circ$ の範囲、 ω ステップ幅 0.003° 、及び計数時間4秒に設定して行えばよい。この測定ではGe(022)非対称反射モノクロメーターでCuK α 線を平行単色光化(半値幅28秒)し、あおり角CHI=88°付近で軸立てた上で測定するのが好ましい。そして、X線ロックングカーブ(1000)面反射の半値幅は、XRD解析ソフトウェア(Bruker-AXS製、LEPTOS 4.03)を用いてピークサーチを行い算出する事ができる。ピークサーチ条件は、Noise Filter「10」、Threshold「0.30」、Points「10」とすることが好ましい。

[0058] (好適な製法例)

以下、窒化ガリウム基板の好適な製法を例示する。

本発明の窒化ガリウム基板は、下地基板上に種結晶層を形成し、その上に窒化ガリウム結晶から構成される基板を形成することにより製造することができる。

[0059] 例えば図1に例示するように、下地基板は、単結晶基板1上にアルミナ層

2を形成したものをを用いることができる。単結晶基板1はサファイア、AlNテンプレート、GaNテンプレート、GaN自立基板、SiC単結晶、MgO単結晶、スピネル(MgAl₂O₄)、LiAlO₂、LiGaO₂、LaAlO₃、LaGaO₃、NdGaO₃等のペロブスカイト型複合酸化物、SCAM(ScAlMgO₄)を例示できる。また組成式[A_{1-y}(Sr_{1-x}Ba_x)_y][(Al_{1-z}Ga_z)_{1-u}·D_u]O₃(Aは、希土類元素である；Dは、ニオブおよびタンタルからなる群より選ばれた一種以上の元素である；y=0.3~0.98；x=0~1；z=0~1；u=0.15~0.49；x+z=0.1~2)の立方晶系のペロブスカイト構造複合酸化物も使用できる。

[0060] アルミナ層2の形成方法は公知の技術を用いることができ、スパッタリング、MBE(分子線エピタキシー)法、蒸着、ミストCVD法、ゾルゲル法、エアロゾルデポジション(AD)法、或いはテープ成形等で作製したアルミナシートを上記単結晶基板に貼り合わせる手法が例示され、特にスパッタリング法が好ましい。必要に応じてアルミナ層を形成後に熱処理やプラズマ処理、イオンビーム照射を加えたものをを用いることができる。熱処理の方法は特に限定がないが、大気雰囲気、真空、或いは水素等の還元雰囲気、窒素・Ar等の不活性雰囲気で熱処理すればよく、ホットプレス(HP)炉、熱間静水圧プレス(HIP)炉等を用いて加圧下で熱処理を行っても良い。

[0061] また、下地基板としてサファイア基板に上記と同様の熱処理やプラズマ処理、イオンビーム照射を加えたものも用いることができる。

[0062] 次いで、例えば図1(a)に示すように、上記のように作製したアルミナ層2上または上記のように熱処理やプラズマ処理、イオンビーム照射を加えた単結晶基板1上に種結晶層3を設ける。種結晶層3を構成する材質は、IUPACで規定する13族元素の一種または二種以上の窒化物とする。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+y>0)等の窒化物結晶である。

$n N_{1-x-y}$ ($1 > x > 0$, $1 > y > 0$) が好ましい。

[0063] 種結晶層 3 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℃にて低温成長緩衝GaN層を20～50nm堆積させた後に、1000～1200℃にて厚さ2～4μmのGaN膜を積層させることにより行うのが好ましい。

[0064] 窒化ガリウム基板 13 は、種結晶層 3 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。窒化ガリウム基板の形成方法は、種結晶膜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。

[0065] Naフラックス法によって窒化ガリウム基板を形成する際には、融液を強く攪拌し、融液を十分に均一に混ぜることが好ましい。こうした攪拌方法として、揺動や回転、振動方式が挙げられるが、方法は限定されない。

[0066] Naフラックス法による窒化ガリウム基板の形成は、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、10～1

00時間程度としてもよい。

[0067] ここで、本発明の観点からは、窒素雰囲気中での圧力上昇速度を $0.01\text{MPa}/\text{min}$ 以上、 $0.1\text{MPa}/\text{min}$ 以下とすることが好ましく、 $0.02\text{MPa}/\text{min}$ 以上、 $0.05\text{MPa}/\text{min}$ 以下とすることが更に好ましい。また、窒素雰囲気中での温度上昇速度を $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上、 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下とすることが好ましく、 $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上、 $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下とすることが更に好ましい。

[0068] 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。

[0069] (窒化ガリウム基板の分離方法)

次いで、窒化ガリウム基板を単結晶基板から分離することによって、窒化ガリウム基板を含む自立基板を得ることができる。

[0070] ここで、窒化ガリウム基板を単結晶基板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、窒化ガリウム基板を育成した後の降温工程において窒化ガリウム基板を単結晶基板から自然剥離させる。

[0071] あるいは、窒化ガリウム基板を単結晶基板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。

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、塩酸等の強酸や硫酸とリン酸の混合液、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°C 以上が好ましい。

[0072] あるいは、窒化ガリウム基板を単結晶基板からレーザーリフトオフ法によって剥離することができる。

あるいは、窒化ガリウム基板を単結晶基板から研削によって剥離することができる。

あるいは、窒化ガリウム基板を単結晶基板からワイヤーソーで剥離することができる。

[0073] (自立基板)

窒化ガリウム基板を単結晶基板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。この自立基板には、一層以上の他の層が更に設けられていても良い。

[0074] 窒化ガリウム基板が自立基板を構成する場合には、自立基板の厚さは基板に自立性を付与できる必要があり、 $20\mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $300\mu\text{m}$ 以上である。自立基板の厚さに上限は規定されるべきではないが、製造コストの観点では $3000\mu\text{m}$ 以下が現実的である。

[0075] (複合基板)

単結晶基板上に窒化ガリウム基板を設けた状態で、窒化ガリウム基板を分離することなく、他の機能層を形成するためのテンプレート基板として用いることができる。この場合、窒化ガリウム基板の厚さは、 $20\mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $300\mu\text{m}$ 以上である。窒化ガリウム基板の厚さに上限は規定されるべきではないが、製造コストの観点では $3000\mu\text{m}$ 以下が現実的である。

[0076] (機能素子)

本発明の窒化ガリウム基板上に設けられた機能素子構造は特に限定されないが、発光機能、整流機能または電力制御機能を例示できる。

[0077] 本発明の窒化ガリウム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、窒化ガリウム基板上に発光機能層を設けることにより作製される。もっとも、窒化ガリウム基板を電極（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。

[0078] 図8に、本発明の一態様による発光素子の層構成を模式的に示す。図8に示される発光素子21は、自立基板13と、この基板上に形成される発光機能層18とを備えてなる。この発光機能層18は、電極等を適宜設けて電圧を印加することによりLED等の発光素子の原理に基づき発光をもたらすものである。

[0079] 発光機能層18が基板13上に形成される。発光機能層18は、基板13上の全面又は一部に設けられてもよいし、後述するバッファ層が基板13上に形成される場合にはバッファ層上の全面又は一部に設けられてもよい。発光機能層18は、電極及び／又は蛍光体を適宜設けて電圧を印加することによりLEDに代表される発光素子の原理に基づき発光をもたらす公知の様々な層構成を採りうる。したがって、発光機能層18は青色、赤色等の可視光を放出するものであってもよいし、可視光を伴わずに又は可視光と共に紫外光を発光するものであってもよい。発光機能層18は、p-n接合を利用した発光素子の少なくとも一部を構成するのが好ましく、このp-n接合は、図8に示されるように、p型層18aとn型層18cの間に活性層18bを含んでいてもよい。このとき、活性層としてp型層及び／又はn型層よりもバンドギャップが小さい層を用いたダブルヘテロ接合又はシングルヘテロ接合（以下、ヘテロ接合と総称する）としてもよい。また、p型層－活性層－n型層の一形態として、活性層の厚みを薄くした量子井戸構造を採りうる。量子井戸を得るためには活性層のバンドギャップがp型層及びn型層よりも小さくしたダブルヘテロ接合が採用されるべきことは言うまでもない。また、これらの量子井戸構造を多数積層した多重量子井戸構造（MQW）としてもよい。これらの構造をとることで、p-n接合と比べて発光効率を高めることができる。このように、発光機能層18は、発光機能を有するp-n接合及び／又はヘテロ接合及び／又は量子井戸接合を備えたものであるのが好ましい。なお、20、22は電極の例である。

[0080] したがって、発光機能層18を構成する一以上の層は、n型ドーパントがドーパされているn型層、p型ドーパントがドーパされているp型層、及び

活性層からなる群から選択される少なくとも一以上を含むものであることができる。n型層、p型層及び（存在する場合には）活性層は、主成分が同じ材料で構成されてもよいし、互いに主成分が異なる材料で構成されてもよい。

[0081] 発光機能層18を構成する各層の材質は、窒化ガリウム基板を構成する結晶の結晶方位に概ね倣って成長し且つ発光機能を有するものであれば特に限定されないが、窒化ガリウム（GaN）系材料、酸化亜鉛（ZnO）系材料及び窒化アルミニウム（AlN）系材料から選択される少なくとも1種以上を主成分とする材料で構成されるのが好ましく、p型ないしn型に制御するためのドーパントを適宜含むものであってよい。特に好ましい材料は、窒化ガリウム（GaN）系材料である。また、発光機能層18を構成する材料は、そのバンドギャップを制御するため、例えばGaNにAlN、InN等を固溶させた混晶としてもよい。また、直前の段落で述べたとおり、発光機能層18は複数種の方法系からなるヘテロ接合としてもよい。例えば、p型層に窒化ガリウム（GaN）系材料、n型層に酸化亜鉛（ZnO）系材料を用いてもよい。また、p型層に酸化亜鉛（ZnO）系材料、活性層とn型層に窒化ガリウム（GaN）系材料を用いてもよく、材料の組み合わせに特に限定はない。

[0082] 発光機能層18及びバッファ層の成膜方法は、13族元素窒化物結晶層の結晶方位に概ね倣って成長する方法であれば特に限定されないが、MOCVD、MBE、HVPE、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。

実施例

[0083] （実施例1）

（窒化ガリウム自立基板の作製）

径φ6インチのサファイア基板1上に、0.3μmのアルミナ膜2をスパッタリング法で成膜した後、MOCVD法で厚さ2μmの窒化ガリウムから

なる種結晶膜3を成膜し、種結晶基板を得た。

[0084] この種結晶基板を、窒素雰囲気グローブボックス内でアルミナ坩堝の中に配置した。次に、 $Ga / (Ga + Na) \text{ (mol\%)} = 15 \text{ mol\%}$ となるように金属ガリウムと金属ナトリウムを、ドーパントとして金属ゲルマニウムをGaに対して3 mol%を坩堝内に充填し、アルミナ板で蓋をした。その坩堝をステンレス製内容器に入れ、さらにそれを収納できるステンレス製外容器に入れて、蓋をした。この外容器を、予め真空ベークしてある結晶製造装置内の加熱部に設置されている回転台の上に配置し、耐圧容器に蓋をして密閉した。

[0085] 次に、耐圧容器内を真空ポンプにて0.1 Pa以下まで真空引きした。続いて、上段ヒータ、中段ヒータ及び下段ヒータを調節して加熱空間の温度を875℃になるように加熱しながら、4.0 MPaまで窒素ガスボンベから窒素ガスを導入した。この際、窒素雰囲気中での圧力上昇速度を0.02 MPa/minとし、窒素雰囲気中での温度上昇速度を8℃/minとした。外容器を中心軸周りに20 rpmの速度で一定周期の時計回りと反時計回りで回転させた。加速時間=12秒、保持時間=600秒、減速時間=12秒、停止時間=0.5秒とした。そして、この状態で40時間保持した。その後、室温まで自然冷却して大気圧にまで減圧した後、耐圧容器の蓋を開けて中から坩堝を取り出した。坩堝の中の固化した金属ナトリウムを除去し、種結晶基板から剥離したクラックのない窒化ガリウム自立基板を回収した。

[0086] (評価)

得られた窒化ガリウム基板について、弾性定数C11、密度、上面の転位密度、波長400~1500nmの光に対する吸収係数、および比抵抗率を測定した。測定結果を表1に示す。

[0087] 更に、窒化ガリウム自立基板の上面を研磨加工して、CL検出器付きの操作型電子顕微鏡(SEM)でCL観察した。その結果、図3に示すように、CL写真では窒化ガリウム結晶意内部に、白く発光する高輝度発光部が確認された。しかし、同時に、図9に示すように、同一視野をSEM観察したと

ころ、ボイド等が確認されず、均質な窒化ガリウム結晶が成長していることが確認された。

- [0088] また、窒化ガリウム自立基板を、その上面に対して垂直な断面に切断し、切断面を研磨加工してCL検出器付きの走査電子顕微鏡（SEM）でCL観察した。その結果、図6に示すように、CL像では窒化ガリウム結晶内部に、白く発光する高輝度発光部が確認された。しかし、同時に、図7に示すように、同一視野をSEM観察したところ、ボイド等が確認されず、均質な窒化ガリウム結晶が成長していることが確認された。すなわち、13族元素窒化物結晶層の断面においても、上面と同様に、CL観察では高輝度発光部が存在しているが、SEMでは同じ視野にCL写真で見られる高輝度発光部と同一形状、もしくはそれに類する微構造が存在していなかった。

- [0089] （表面チルト角の測定）

窒化ガリウム結晶層の上面におけるX線ロッキングカーブの(0002)面反射の半値幅を測定した結果、73秒であった。

- [0090] （表面ツイスト角の測定）

窒化ガリウム結晶層の上面におけるX線ロッキングカーブの(1000)面反射の半値幅を測定したところ、85秒であった。

- [0091] （MOCVD法による発光機能層の成膜）

MOCVD法を用いて、窒化ガリウム自立基板の上面にn型層として1050℃でSi原子濃度が $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ になるようにドーピングしたn-GaN層を1 μm 堆積した。次に発光層として750℃で多重量子井戸層を堆積した。具体的にはInGaNによる2.5nmの井戸層を5層、GaNによる10nmの障壁層を6層にて交互に積層した。次にp型層として950℃でMg原子濃度が $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ になるようにドーピングしたp-GaNを200nm堆積した。その後、MOCVD装置から取り出し、p型層のMgイオンの活性化処理として、窒素雰囲気中で800℃の熱処理を10分間行った。

- [0092] （発光素子の作製）

フォトリソグラフィープロセスと真空蒸着法とを用いて、窒化ガリウム自立基板の $n\text{-Ga N}$ 層及び $p\text{-Ga N}$ 層とは反対側の面にカソード電極としての $\text{Ti}/\text{Al}/\text{Ni}/\text{Au}$ 膜をそれぞれ 15 nm 、 70 nm 、 12 nm 、 60 nm の厚みでパターニングした。その後、オーム性接触特性を良好なものとするために、窒素雰囲気中での 700°C の熱処理を 30 秒間行った。さらに、フォトリソグラフィープロセスと真空蒸着法とを用いて、 p 型層に透光性アノード電極として Ni/Au 膜をそれぞれ 6 nm 、 12 nm の厚みにパターニングした。その後、オーム性接触特性を良好なものとするために窒素雰囲気中で 500°C の熱処理を 30 秒間行った。さらに、フォトリソグラフィープロセスと真空蒸着法とを用いて、透光性アノード電極としての Ni/Au 膜の上面の一部領域に、アノード電極パッドとなる Ni/Au 膜をそれぞれ 5 nm 、 60 nm の厚みにパターニングした。こうして得られた基板を切断してチップ化し、さらにリードフレームに実装して、縦型構造の発光素子を得た。

[0093] (発光素子の評価)

作製した素子から任意に選んだ 100 個の個体について、カソード電極とアノード電極間に通電し、 $I\text{-}V$ 測定を行ったところ、 90 個について整流性が確認された。また、順方向の電流を流したところ、波長 460 nm の発光が確認された。

[0094] 次いで、作製した素子について、 350 mA 駆動時の内部量子効率を測定し、測定結果を表 1 に示した。

[0095]

[表1]

	製法	成長温度	弾性定数C11	密度	転位密度	400～1500nmにおける 吸収係数 α	比抵抗率	内部量子効率
		°C	GPa	g/cm ³	cm ⁻²	cm ⁻¹	$\Omega \cdot \text{cm}$	%
実施例1	Naフลักス	875	280	6.12	3E+04	0.1～1.4	0.01	78
実施例2	Naフลักス	870	250	6.16	2E+04	0.1～2.6	0.01	81
実施例3	Naフลักス	865	270	6.04	5E+04	0.1～0.3	0.21	75
実施例4	Naフลักス	860	210	6.18	8E+04	0.1～2.0	0.01	85
比較例1	HVPE	1150	350	6.10	5E+07	3.2～6.4	0.04	60
比較例2	HVPE	1130	300	6.05	8E+07	4.1～7.5	0.03	65

[0096] (実施例2)

実施例1と同様にして窒化ガリウム基板および発光素子を作製し、実施例1と同様にして各種特性を測定した。

ただし、実施例1とは異なり、成長温度を 870°C とし、窒素雰囲気中での圧力上昇速度を $0.04\text{MPa}/\text{min}$ とし、窒素雰囲気中での温度上昇速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。得られた結果を表1に示す。

[0097] (実施例3)

実施例1と同様にして窒化ガリウム基板および発光素子を作製し、実施例1と同様にして各種特性を測定した。

ただし、実施例1とは異なり、坩堝内に金属ゲルマニウムを充填せず、成長温度を 865°C とし、窒素雰囲気中での圧力上昇速度を $0.02\text{MPa}/\text{min}$ とし、窒素雰囲気中での温度上昇速度を $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。得られた結果を表1に示す。

[0098] (実施例4)

実施例1と同様にして窒化ガリウム基板および発光素子を作製し、実施例1と同様にして各種特性を測定した。

ただし、実施例1とは異なり、成長温度を 860°C とし、窒素雰囲気中での圧力上昇速度を $0.02\text{MPa}/\text{min}$ とし、窒素雰囲気中での温度上昇速度を $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。得られた結果を表1に示す。

[0099] (比較例1)

以下のようにしてハイドライドVPE法によって窒化ガリウム基板を作製した。

具体的には、III族原料として塩化ガリウム(GaCl)を用い、V族原料にアンモニア(NH_3)ガスを用い、ハイドライドVPE法によって窒化ガリウム結晶を育成した。種結晶基板をハイドライドVPEの成長装置にセットし、アンモニア雰囲気中で成長温度 1150°C に昇温した。成長温度が安定してから、 HCl 流量を $40\text{cc}/\text{分}$ で供給し、 NH_3 流量 1000cc

／毎分、およびシラン、 (SiH_4) 流量 0.01 cc ／毎分で n 型の GaN 結晶を成長させた。

[0100] この状態で4時間保持して、アンモニアガス雰囲気で常温まで冷却し、成長装置より取り出したところ、窒化ガリウム結晶は約300ミクロン成長していた。

[0101] 得られた窒化ガリウム結晶を、実施例1と同様にして種結晶基板から分離し、窒化ガリウム基板を得た。得られた窒化ガリウム基板について、弾性定数 C_{11} 、密度、上面の転位密度、波長400～1500nmの光に対する吸収係数、各原子の含有量、および比抵抗率を測定した。測定結果を表1に示す。また、実施例1と同様にして発光素子を作製し、発光効率の測定結果を表1に示す。

[0102] (比較例2)

比較例1と同様にして窒化ガリウム基板および発光素子を作製し、各種特性を測定した。

ただし、比較例1とは異なり、成長温度を 1130°C とした。得られた結果を表1に示す。

請求の範囲

- [請求項1] 上面及び底面を有する窒化ガリウム基板であって、
前記上面をカソードルミネッセンスによって観測したときに、線状の高輝度発光部と、前記高輝度発光部に隣接する低輝度発光領域とを有しており、弾性定数 C_{11} が200GPa以上、290GPa以下であることを特徴とする、窒化ガリウム基板。
- [請求項2] 密度が 6.0 g/cm^3 以上、 6.2 g/cm^3 以下であることを特徴とする、請求項1記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項3] 転位密度が $1 \times 10^6\text{ cm}^{-2}$ 以下であることを特徴とする、請求項1または2記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項4] 波長400～1500nmの光に対する吸収係数が 4 cm^{-1} 以下であ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窒化ガリウム基板。
- [請求項5] 比抵抗率が $10^2\text{ }\Omega\text{ cm}$ 以下であ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窒化ガリウム基板。
- [請求項6] 前記高輝度発光部が前記窒化ガリウム基板を構成する窒化ガリウム結晶のm面に沿って延びている部分を含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれか一つの請求項に記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項7] 前記高輝度発光部が概ね前記窒化ガリウム結晶の前記m面に沿って延びていることを特徴とする、請求項6記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項8] 前記上面におけるX線ロッキングカーブの(0002)面反射の半値幅が3000秒以下、20秒以上であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか一つの請求項に記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項9] 前記窒化ガリウム基板の前記上面に略垂直な断面においてボイドが観測されないことを特徴とする、請求項1～8のいずれか一つの請求項に記載の窒化ガリウム基板。
- [請求項10] 前記高輝度発光部が連続相を形成しており、前記低輝度発光領域が前記高輝度発光部によって区画された不連続相を形成していることを

特徴とする、請求項 1 ～ 9 のいずれか一つの請求項に記載の窒化ガリウム基板。

[請求項11] 前記上面における X 線ロックングカーブの (1 0 0 0) 面反射の半値幅が 1 0 0 0 0 秒以下、2 0 秒以上であることを特徴とする、請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一つの請求項に記載の窒化ガリウム基板。

[請求項12] 請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一つの請求項に記載の窒化ガリウム基板からなることを特徴とする、自立基板。

[請求項13] 請求項 1 2 記載の自立基板および
前記窒化ガリウム基板の前記上面上に設けられた機能層を有することを特徴とする、機能素子。

[請求項14] 前記機能層の機能が、発光機能、整流機能または電力制御機能であることを特徴とする、請求項 1 3 記載の機能素子。

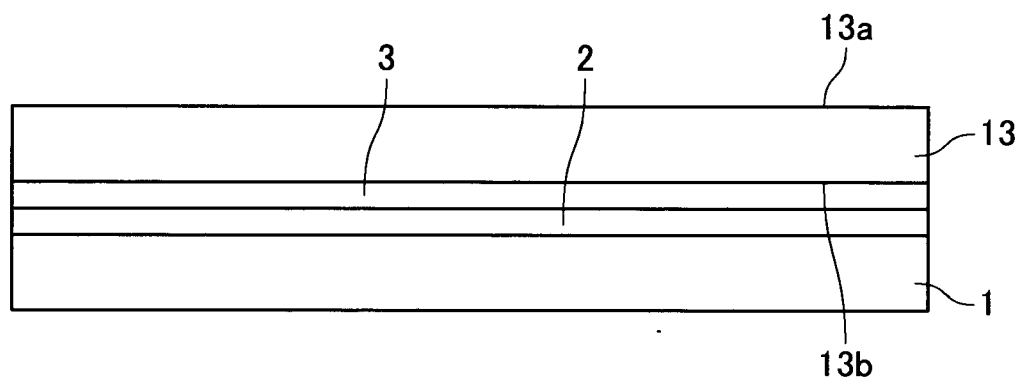
[請求項15] 支持基板、および
前記支持基板上に設けられた請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一つの請求項に記載の窒化ガリウム基板
を備えていることを特徴とする、複合基板。

[請求項16] 請求項 1 5 記載の複合基板、および
前記窒化ガリウム基板の前記上面上に設けられた機能層を有することを特徴とする、機能素子。

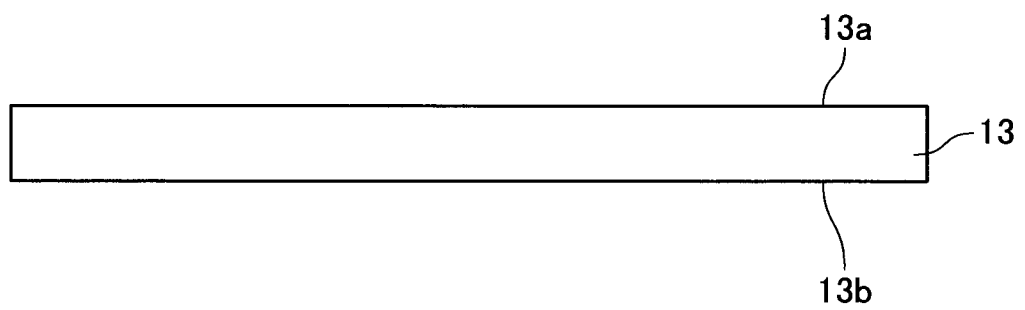
[請求項17] 前記機能層の機能が、発光機能、整流機能または電力制御機能であることを特徴とする、請求項 1 6 記載の機能素子。

[図1]

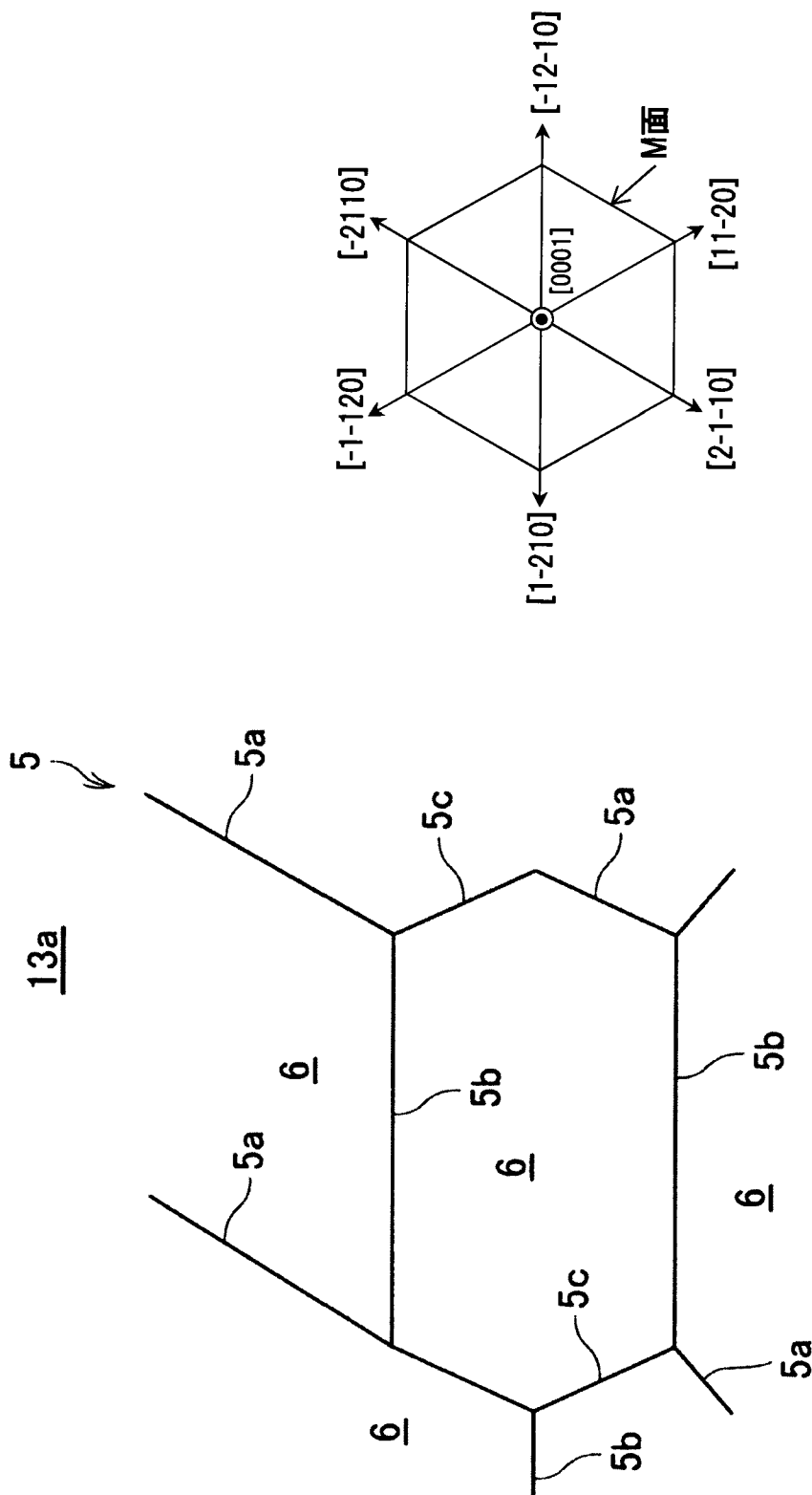
(a)



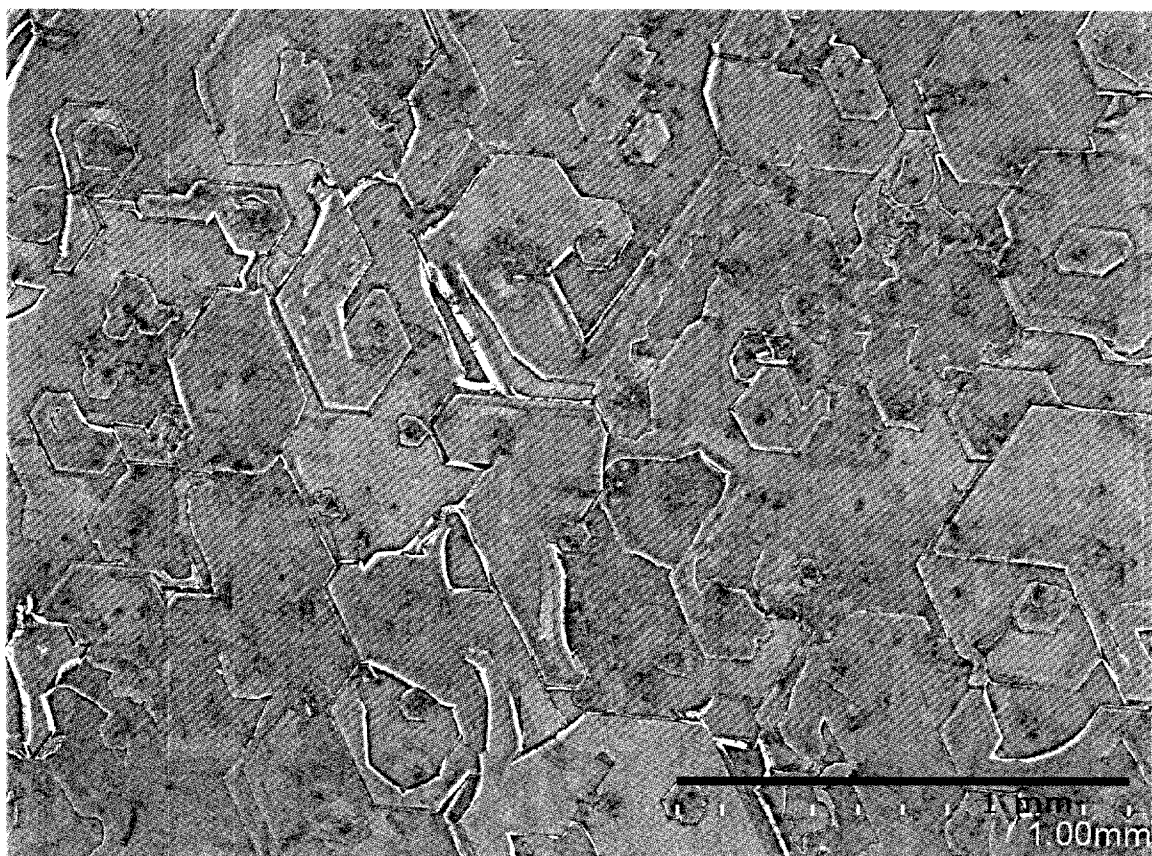
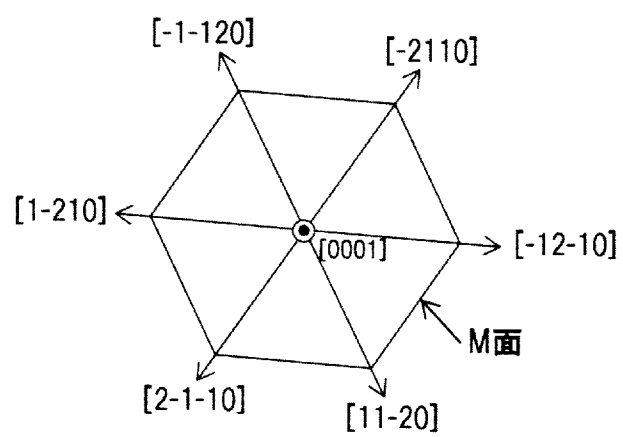
(b)



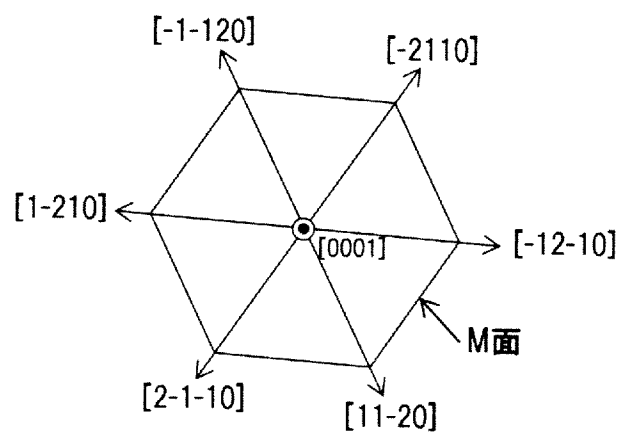
[図2]



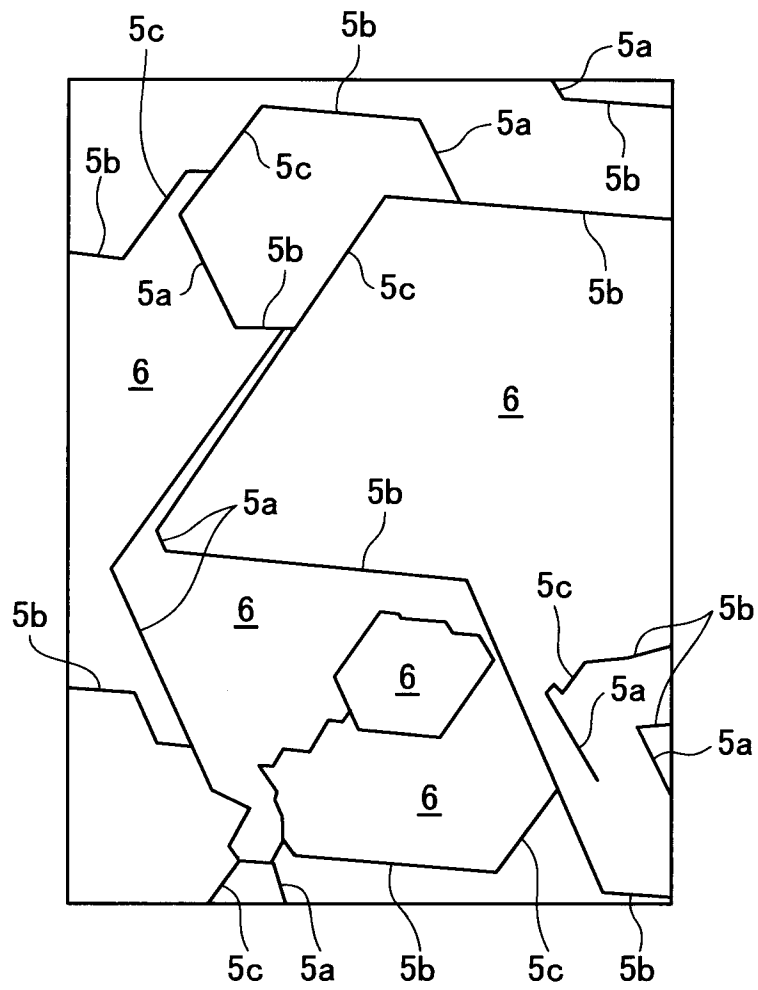
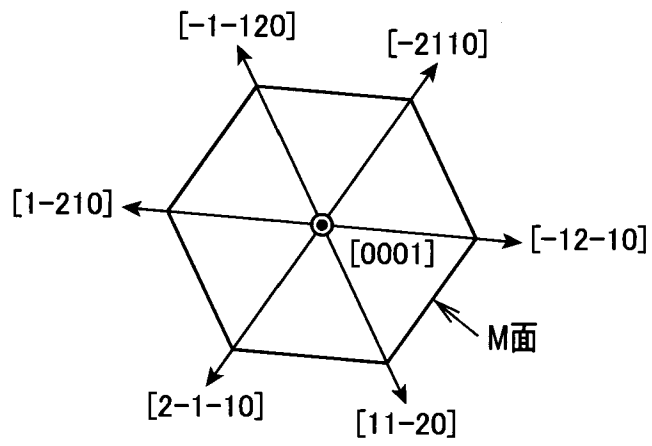
[図3]



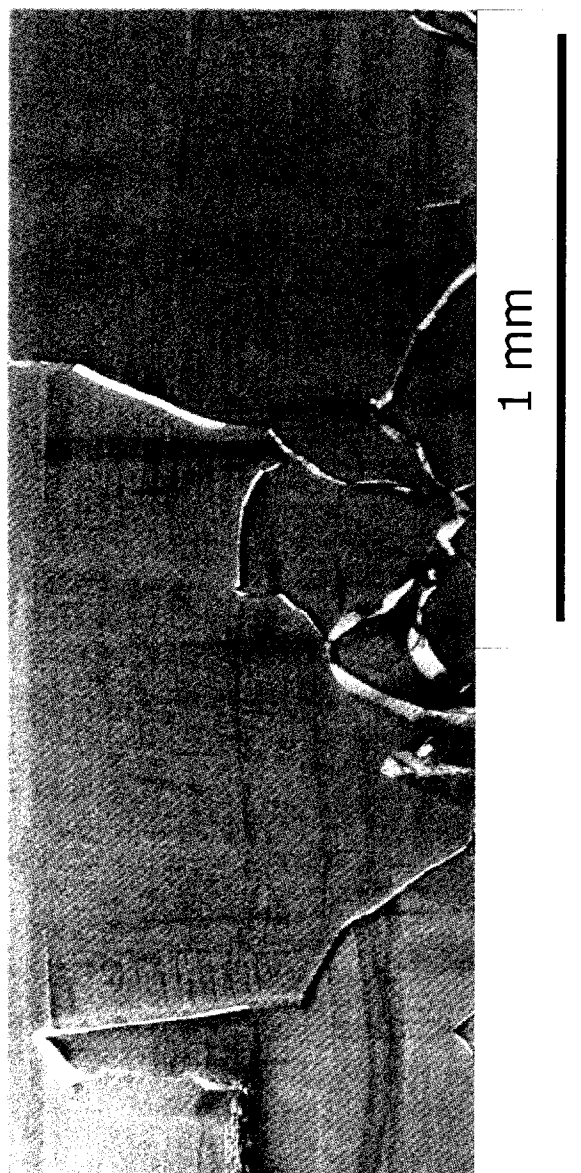
[図4]



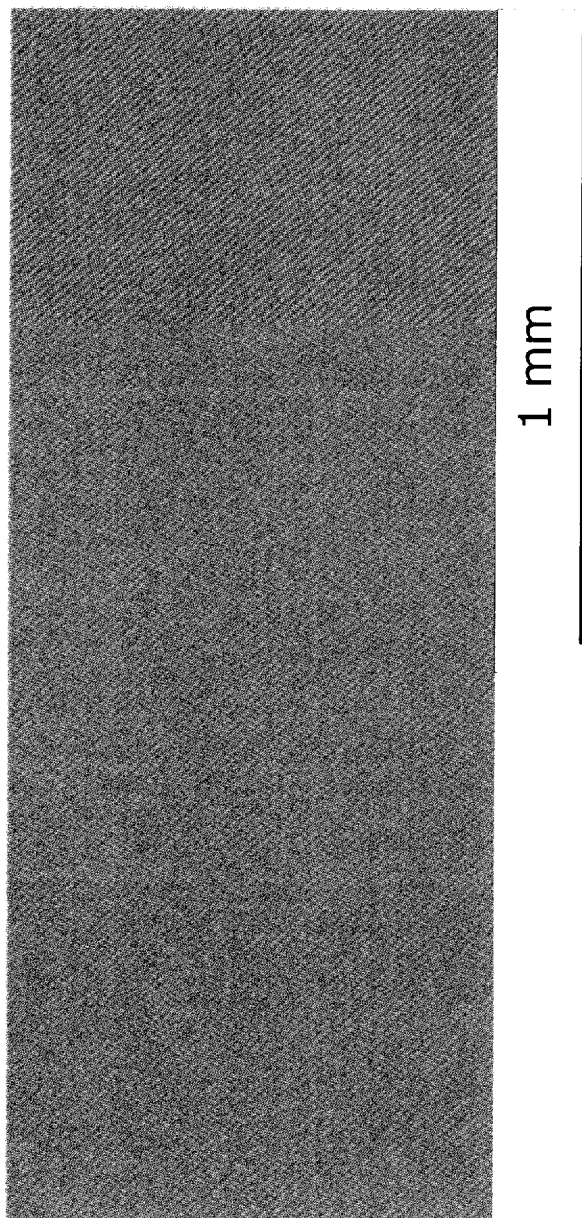
[図5]



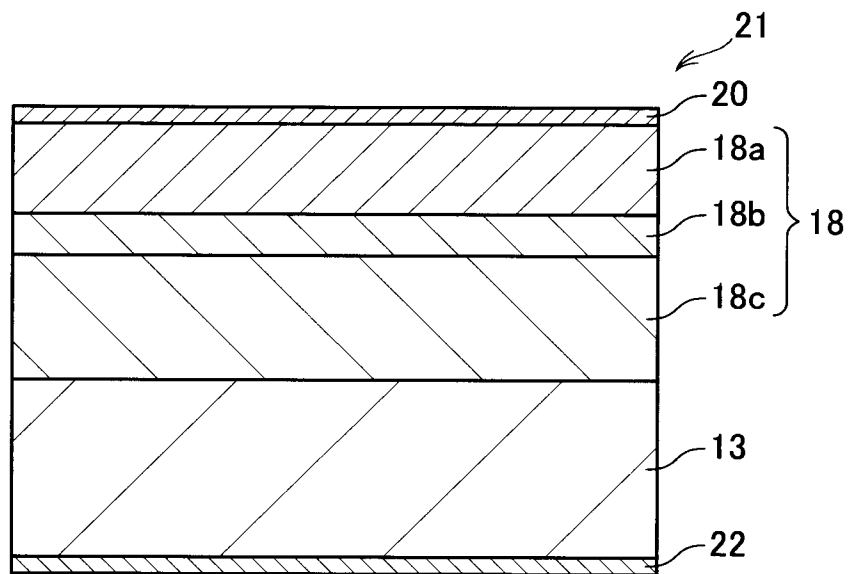
[図6]



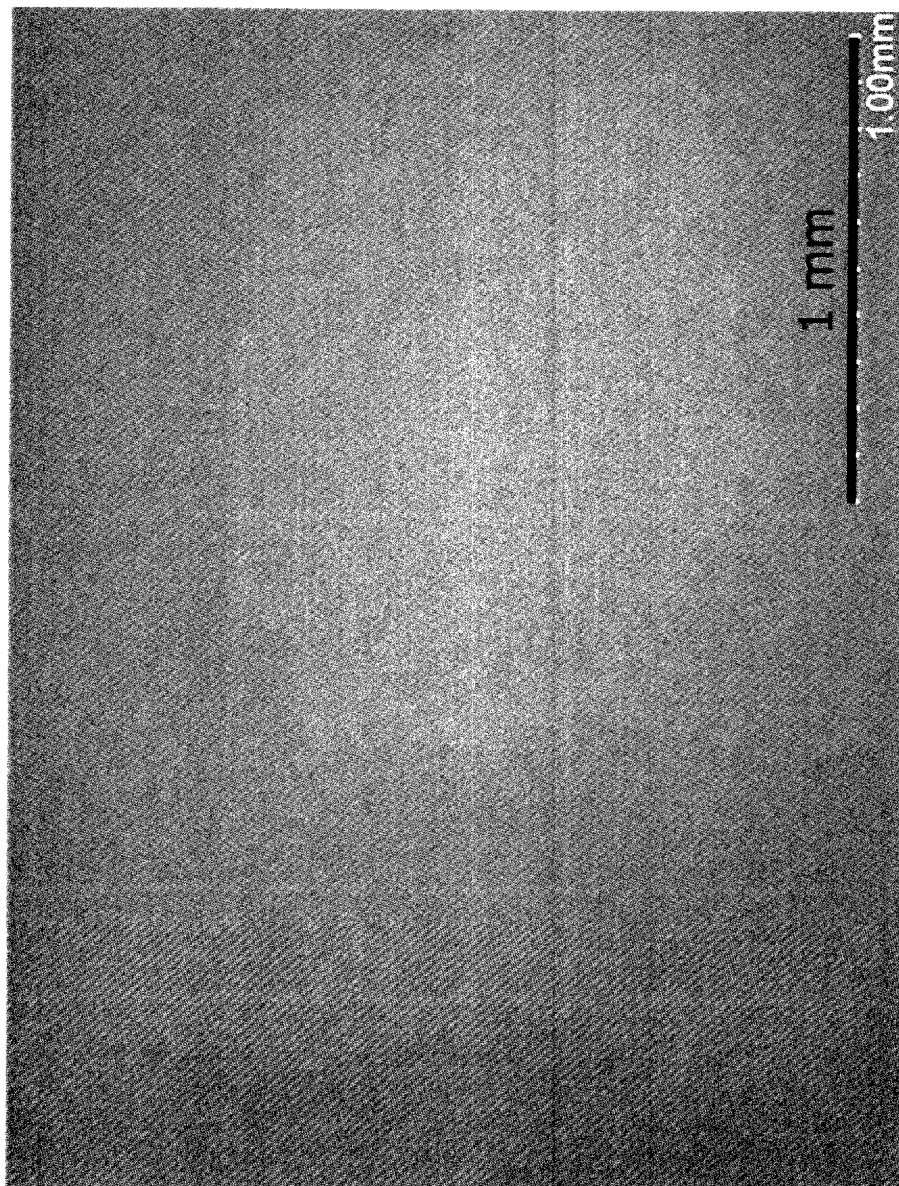
[図7]



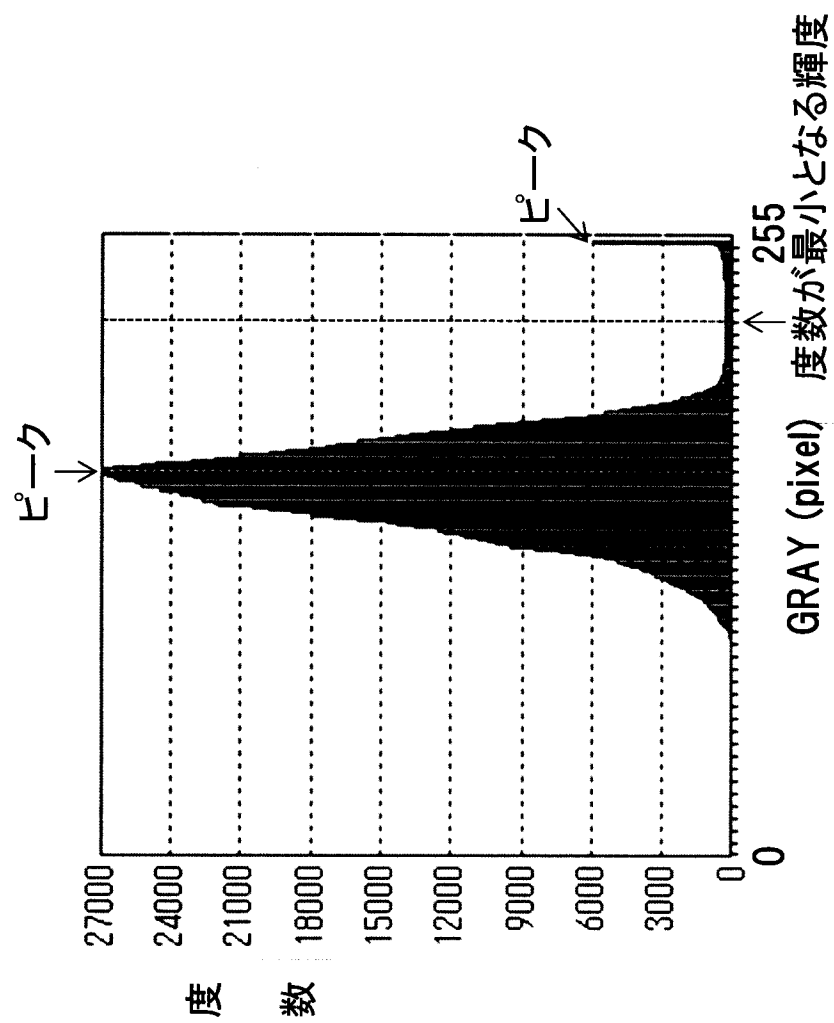
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/030222

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C30B29/38 (2006.01) i, C30B19/02 (2006.01) i, H01L33/32 (2010.01) 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)

Int. Cl. C30B1/00-35/00, H01L33/32

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

Scopus, JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-001650 A (NGK INSULATORS, LTD.) 07 January 2016, paragraphs [0072]-[0082], fig. 4, 6 (Family: none)	1-17
X	WO 2016/093033 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 16 June 2016, paragraphs [0082]-[0091], fig. 6 & US 2017/0268125 A1, paragraphs [0118]-[0129], fig. 4, 6 & CN 107002286 A	1-17
X	WO 2015/137266 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 17 September 2015, paragraphs [0053]-[0059] & US 2016/0355945 A1, paragraphs [0065]-[0072] & CN 106068340 A	1-17

☒ 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
16.10.2018

Date of mailing of the international search report
23.10.2018

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/JP2018/030222

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 2012-126641 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 05 July 2012, entire text (Family: none)	1-17

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, C30B19/02(2006.01)i, H01L33/32(2010.01)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. C30B1/00-35/00, H01L33/32

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

Scopus, JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (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
X	JP 2016-001650 A（日本碍子株式会社）2016.01.07, 段落[0072]-[0082], 図4, 6 (ファミリーなし)	1-17
X	WO 2016/093033 A1（日本碍子株式会社）2016.06.16, 段落[0082]-[0091], 図6 & US 2017/0268125 A1, paragraphs [0118]-[0129], Fig. 4, 6 & CN 107002286 A	1-17

☒ 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

16.10.2018

国際調査報告の発送日

23.10.2018

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）

若土 雅之

4G

3774

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
X	WO 2015/137266 A1 (日本碍子株式会社) 2015. 09. 17, 段落[0053]-[0059] & US 2016/0355945 A1, paragraphs [0065]-[0072] & CN 106068340 A	1-17
A	JP 2012-126641 A (住友電気工業株式会社) 2012. 07. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-17