

(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
2012 年 9 月 27 日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/128378 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01) C30B 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057668
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 16 日(16.03.2012)
- (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 2011-061332 2011 年 3 月 18 日(18.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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 5 6 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岩井 真(IWAI, Makoto) [JP/JP]; 〒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). 下平 孝直(SHIMODAIRA, Takanao)

[JP/JP]; 〒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). 東原周平(HIGASHIHARA, Shuhei) [JP/JP]; 〒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). 平尾 崇行(HIRAO, Takayuki) [JP/JP]; 〒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). 坂井 正宏(SAKAI, Masahiro) [JP/JP]; 〒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). 今井 克宏(IMAI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒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.); 〒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).

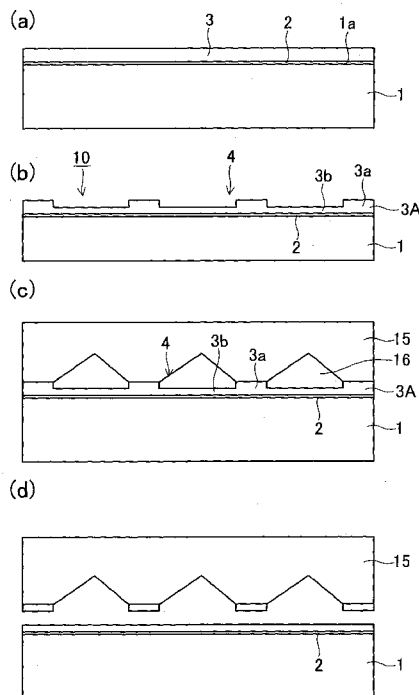
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING GROUP-III METAL NITRIDE, AND SEED CRYSTAL SUBSTRATE FOR USE IN SAME

(54) 発明の名称: III 族金属窒化物の製造方法およびこれに用いる種結晶基板

第 2 図



(57) Abstract: A seed crystal substrate (10) comprises a support substrate (1) and a seed crystal film (3A) which is arranged on the support substrate (1) and is composed of single crystals of a Group-III metal nitride. The seed crystal film (3A) has a main body part (3a) and a thin part (3b) which has a smaller thickness than that of the main body part (3a). The main body part (3a) and the thin part (3b) are exposed on the surface of the seed crystal substrate (10). The Group-III metal nitride (15) is grown on the seed crystal film (3A) by a flux technique.

(57) 要約: 種結晶基板 10 が、支持基板 1、および支持基板 1 上に設けられ、III 族金属窒化物単結晶からなる種結晶膜 3A を備える。種結晶膜 3A が、本体部 3a と、本体部 3a よりも小さい膜厚を有する肉薄部 3b とを有する。本体部 3a および肉薄部 3b が種結晶基板 10 の表面に露出している。種結晶膜 3A 上に III 族金属窒化物 15 をフラックス法によって育成する。



JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明細書

III族金属窒化物の製造方法およびこれに用いる種結晶基板

発明の属する技術分野

- 5 本発明は、III族金属窒化物の製造方法およびこれに用いる種結晶基板に関するものである。

背景技術

- 10 窒化ガリウム（GaN）薄層結晶は、優れた青色発光素子として注目を集めており、発光ダイオードにおいて実用化され、光ピックアップ用の青紫色半導体レーザー素子としても期待されている。近年においては、携帯電話などに用いられる高速ICチップなどの電子デバイスを構成する半導体層としても注目されている。

- 15 GaN や AlN の種結晶層をサファイアなどの単結晶基板上に堆積させてテンプレート基板を得、テンプレート基板上に窒化ガリウム単結晶を育成する方法が報告されている。しかし、基板上にMOCVD法で窒化ガリウム（GaN）種結晶層を気相成長させ、その上に窒化ガリウム単結晶をフラックス法で成長させた場合、熱膨張差が原因で、育成した単結晶厚層にクラックが発生する。このため、クラック防止策として、育成した単結晶を基板から自然剥離させること
- 20 によって、単結晶に加わる応力を低減し、クラックを防止する技術が注目されている。

- WO 2011/001830 A1、WO 2011/004904 A1
- 25 では、サファイアなどからなる支持基板の表面に窒化ガリウム単結晶からなる種結晶膜を形成した後、種結晶膜をエッチングして部分的に支持基板表面を露出させ、種結晶膜をパターンニングし、次いで種結晶膜上に窒化ガリウムをフラックス法で育成している。特開2009-120465でも、支持基板表面を

種結晶膜の間に露出させているが、窒化ガリウム単結晶はH V P E法で成膜する。

特許4016566では、支持基板上にバッファ層を形成し、次いでバッファ層上に種結晶膜を形成し、種結晶膜をパターニングし、隣接する種結晶膜の

5 間にバッファ層を露出させている。

特開2004-247711では、支持基板上に窒化ガリウム単結晶からなる種結晶膜を形成すると共に、種結晶膜の表面側に凹部を形成し、凹部内にマスクを形成し、次いで種結晶膜上に窒化ガリウム単結晶をフラックス法で育成している。

10 特開2010-163288では、支持基板表面をパターニングして突起パターンを形成し、突起上に窒化ガリウム単結晶からなる種結晶膜を形成し、突起の間にある凹部に多結晶膜を形成している。そして、種結晶膜上に窒化ガリウム単結晶をフラックス法で育成している。

15 発明の開示

種結晶基板において、支持基板の材質、例えばサファイアが種結晶膜の隙間から露出する構造では、隙間の上に空隙を形成しやすいので、この空隙によって、育成した単結晶が容易に支持基板から分離する。しかし、種結晶上に窒化ガリウム単結晶をフラックス法で安定して結晶成長させにくく、育成不良が多

20 発する傾向があった。

一方、種結晶膜の隙間からサファイアが露出せず、その代わりにバッファ層や多結晶膜が露出する構造では、育成した単結晶下に空隙が発生しにくい。このため、育成した単結晶を支持基板から分離することが難しい。

本発明の課題は、種結晶基板を用いてフラックス法によってIII族金属窒化物を製造するのに際して、III族金属窒化物の育成不良を防止し、かつ育成したIII族金属窒化物を支持基板から容易に分離可能とすることである。

本発明は、種結晶基板を用いてフラックス法によって III 族金属窒化物を製造する方法であって、

種結晶基板が、支持基板、およびこの支持基板上に設けられ、III 族金属窒化物単結晶からなる種結晶膜を備えており、種結晶膜が、本体部と、本体部よりも小さい膜厚を有する肉薄部とを有しており、本体部および肉薄部が前記種結晶基板の表面に露出しており、種結晶膜上に III 族金属窒化物をフラックス法によって育成する。

また、本発明は、フラックス法によって III 族金属窒化物を育成するための種結晶基板であって、支持基板、およびこの支持基板上に設けられ、III 族金属窒化物単結晶からなる種結晶膜を備えており、種結晶膜が、膜厚の相対的に大きい本体部と、本体部よりも小さい膜厚を有する肉薄部とを有しており、本体部および肉薄部が前記種結晶基板の表面に露出していることを特徴とする。

本発明によれば、種結晶基板を用いてフラックス法によって III 族金属窒化物を製造するのに際して、III 族金属窒化物の育成不良を防止し、かつ育成した III 族金属窒化物を支持基板から容易に分離できる。

図面の簡単な説明

図 1 (a)、(b)、(c)、(d) は、比較例における製造方法の各工程を模式的に示す図である。

図 2 (a)、(b)、(c)、(d) は、本発明例における製造方法の各工程を模式的に示す図である。

図 3 は、本発明の実施形態に係る種結晶基板 10 の模式図である。

図 4 は、実施例 1 において、窒化ガリウム単結晶の剥離面を示す光学顕微鏡写真である。

図 5 は、実施例 1 において、窒化ガリウム単結晶の剥離面を示す蛍光顕微鏡写真である。

図 6 は、実施例 1 における測定領域を図示する概念図である。

図 7 は、実施例におけるクラック発生状態を図示する模式図である。

図 8 は、比較例における育成不良の状態を示す模式図である。

図 9 は、比較例におけるクラック発生状態を図示する模式図である。

- 5 図 10 は、窒化ガリウム単結晶からなる肉薄部の厚さと X 線回折チャートの半値幅との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

- 図 1 の比較例では、図 1 (a) に示すように、支持基板 1 の表面 1 a に、例えば III 族金属窒化物からなる低温バッファ層 2 を形成する。次いで、低温バッファ層 2 上に、III 族金属窒化物単結晶からなる種結晶膜 13 を形成する。

- 次いで、種結晶膜 13 上にレジストを形成し、パターニングし、レジストを除去することで、図 1 (b) に示すように、互いに分離された複数の種結晶層 13 A を形成する。隣接する種結晶層 13 A 間には隙間 14 が生じ、隙間 14 から支持基板の表面 1 a が露出する。1 b が露出面である。

- このようにして得られた種結晶基板 20 に対して、図 1 (c) に示すように、フラックス法によって III 族金属窒化物 15 をエピタキシャル成長させる。この際、III 族金属窒化物 15 は、種結晶膜 13 A の隙間 14 を横断して互いにつながるように成長し、一体の層を形成する。その後、冷却時に、図 1 (d) に示すように、III 族金属窒化物 15 が低温バッファ層 2 に沿って支持基板 1 から剥離する。

- 本例では、支持基板 1 の材質、例えばサファイアが種結晶膜 13 A の隙間 14 から露出するので、隙間 14 の上に空隙 16 を形成しやすく、この空隙によって、育成した単結晶が容易に支持基板から分離する。しかし、III 族金属窒化物の育成不良が多発する傾向があった。

一方、種結晶膜 1 3 A の隙間 1 4 から支持基板 1 を露出させず、その代わりにバッファ層や多結晶膜を隙間 1 4 に露出させる構造では、この隙間 1 4 上からも窒化ガリウム単結晶が成長しやすく、このために単結晶下に空隙が発生しにくい。このため、育成した単結晶を支持基板から分離することが難しい。

5 図 2 (a) ~ (d) は、本発明例の製法における各工程を模式的に示す。

図 2 (a) に示すように、支持基板 1 の表面に、例えば III 族金属窒化物からなる低温バッファ層 2 を形成する。次いで、低温バッファ層 2 上に、III 族金属窒化物単結晶からなる種結晶膜 3 を形成する。

次いで、種結晶膜 3 上にレジストを形成し、パターニングし、レジストを除去する。ここで、パターニングの際に、図 2 (b) に示すように、種結晶膜 3 A に、本体部 3 a と肉薄部 3 b とを形成する。すなわち、エッチング等の際にレジストで被覆された部分は本体部として残留させるが、同時に、レジストで被覆していない部分も種結晶膜を残し、肉薄部として残留させる。これによって、隣接する本体部 3 a の間に肉薄部 3 b を残し、支持基板 2 の表面 2 a が露出しないようにする。本例では、肉薄部 3 b 上には凹部 4 が形成される。

このようにして得られた種結晶基板 1 0 に対して、図 2 (c) に示すように、フラックス法によって III 族金属窒化物 1 5 をエピタキシャル成長させる。この際、III 族金属窒化物 1 5 は、本体部 3 a の間の凹部 4 を横断して互いにつながるように成長し、一体の層を形成することがわかった。この後、冷却時に、図 2 (d) に示すように、III 族金属窒化物 1 5 が支持基板 1 から剥離することも判明した。

本例では、III 族金属窒化物 1 5 の育成不良が抑制され、広い面積にわたって III 族金属窒化物単結晶が生成した。III 族金属窒化物単結晶は、主として本体部 3 a 上にエピタキシャル成長しており、肉薄部よりも結晶がエピタキシャル成長し易いことがわかった。

これと共に、種結晶膜 3 A から支持基板 1 が露出せず、育成された III 族金

属窒化物単結晶下に空隙 16 が発生し易いこともわかった。これによって、育成した III 族金属窒化物単結晶が支持基板から容易に分離する。

支持基板 1 は、III 族窒化物の成長が可能であるかぎり、特に限定されない。サファイア、シリコン単結晶、SiC 単結晶、MgO 単結晶、ZnO 単結晶、スピネル (MgAl_2O_4)、 LiAlO_2 、 LiGaO_2 、 LaAlO_3 、 LaGaO_3 、 NdGaO_3 等のペロブスカイト型複合酸化物を例示できる。

また、組成式 $[\text{A}_{1-y}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_y][(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_{1-u} \cdot \text{D}_u]\text{O}_3$ (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； $y = 0.3 \sim 0.98$ ； $x = 0 \sim 1$ ； $z = 0 \sim 1$ ； $u = 0.15 \sim 0.49$ ； $x + z = 0.1 \sim 2$) 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。また、SCAM (ScAlMgO_4) も使用できる。

低温バッファ層、種結晶膜を構成する III 族金属窒化物、およびその上に育成される III 族金属窒化物は、Ga、Al、In から選ばれた一種以上の金属の窒化物であることが好ましく、GaN、AlN、AlGaN などが特に好ましい。さらに、これらの窒化物には意図しない不純物元素を含んでいても良い。また導電性を制御するために、意図的に添加した Si、Ge、Be、Mg、Zn、Cd などのドーパントを含んでいても良い。

III 族金属窒化物のウルツ鉱構造は、c 面、a 面、および m 面を有する。これらの各結晶面は結晶学的に定義されるものである。低温バッファ層、中間層、種結晶層、およびフラックス法によって育成される窒化ガリウム単結晶の育成方向は、c 面の法線方向であってよく、また a 面、m 面などの無極性面や R 面などの半極性面のそれぞれの法線方向であってよい。

低温バッファ層、種結晶膜の形成方法は気相成長法が好ましいが、有機金属化学気相成長 (MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法、ハイドライド気相成長 (HVPE) 法、パルス励起堆積 (PXD) 法、M

B E 法、昇華法を例示できる。有機金属化学気相成長法が特に好ましい。

低温バッファ層の厚さは特に限定されないが、10 nm以上が好ましく、また、500 nm以下が好ましく、250 nm以下が更に好ましい。

- 単結晶の基板からの剥離を促進するという観点からは、低温バッファ層の
- 5 育成温度よりも、種結晶膜の育成温度の方が高い方が好ましい。この温度差は、100℃以上であることが好ましく、200℃以上であることが更に好ましい。

- 低温バッファ層の育成温度は、400℃以上とすることが好ましく、450℃以上とすることが更に好ましく、また、750℃以下とすることが好ましく、700℃以下とすることが更に好ましい。単結晶膜の育成温度は、950℃
- 10 以上とすることが好ましく、1050℃以上とすることが更に好ましく、また、1200℃以下とすることが好ましく、1150℃以下とすることが更に好ましい。

窒化ガリウム種結晶膜を有機金属気相成長法によって製造する場合、原料は、トリメチルガリウム (TMG) 及びアンモニアとすることが好ましい。

- 15 低温バッファ層は前述したように相対的に低温で形成されるので、次の種結晶膜を育成するときに低温バッファ層の成分が蒸発し、低温バッファ層に空隙を生成することがある。この場合には、種結晶膜の結晶品質が劣化し、その結果、種結晶膜上の III 族金属窒化物単結晶の結晶品質も劣化するおそれがある。このため、好適な実施形態においては、低温バッファ層を形成した
- 20 後に、低温バッファ層 2 の構成成分の蒸発を防止するための蒸発防止層を形成する。これによって、種結晶層を育成する段階で低温バッファ層内に空隙が形成されることを防止し、種結晶層の結晶品質の劣化を抑えることができる。こうした蒸発防止層の材質としては、Ga N、Al N、Al Ga Nなどを例示できる。

- 25 蒸発防止層は、前述したような気相成長法で育成できる。蒸発防止層の育成温度は、400～900℃であることが好ましい。蒸発防止層の育成温度と中

間層の育成温度との差は、0～100℃であることが更に好ましい。

- 本実施形態において特に好ましくは、低温バッファ層の材質がInGa_nN、InAlNまたはInAlGa_nNであり、蒸発しやすい成分がInである。そして、蒸発防止層の材質がGa_nN、AlNまたはAlGa_nNである。このような蒸発防止層は、InGa_nN、InAlNまたはInAlGa_nNの形成時にIn原料ガスの供給だけを停止することによって容易に育成できる。

また、低温バッファ層が超格子構造からなる場合には、超格子構造内の薄層に蒸発防止層としての機能をもたせることができるので、やはり中間層内の空隙の形成を防止できる。この場合には、蒸発防止層は特に必要としない。

- 10 本発明では、低温バッファ層は必須ではなく、低温バッファ層がない場合でも、III族金属窒化物の剥離を促進することができる。

本発明では、種結晶膜が、膜厚の相対的に大きい本体部と、本体部よりも小さい膜厚を有する肉薄部とを有しており、本体部および肉薄部が種結晶基板の表面に露出している。

- 15 すなわち、例えば図3に示すように、種結晶膜3Aは、膜厚Aの相対的に大きい本体部3aと、本体部3aよりも小さい膜厚Bを有する肉薄部3bとを有しており、本体部3aおよび肉薄部3bが種結晶基板10の表面に露出している。支持基板の上面1aは、III族金属窒化物の育成面側には露出していない。また、単結晶膜上には、種結晶として機能しないマスク、バッファ層、多結晶膜は成膜されていない。
- 20

本体部3aの厚さAは、フラックス法によるIII族金属窒化物のエピタキシャル成長を促進するという観点からは、3μm以上が好ましく、5μm以上が更に好ましい。また、本体部3aの厚さAは、成膜時の生産性という観点からは、10μm以下が好ましく、8μm以下が更に好ましい。

- 25 肉薄部3bの厚さBは、III族金属窒化物の剥離の促進という観点からは、1.5μm以下が好ましく、1.0μm以下が更に好ましい。これは、肉薄部

を薄くすることによって、肉薄部の結晶性が低下し、肉薄部上に、空隙がいつそう発生し易くなるからである。肉薄部 3 b の厚さ B は、フラックス法による III 族金属窒化物の育成不良を抑制するという観点からは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.7\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。

- 5 本体部の厚さ A と肉薄部の厚さ B との差は、III 族金属窒化物の剥離の促進という観点からは、 $2\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。

各本体部 3 a の最小幅 W a は、単結晶の品質向上という観点からは、 $600\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $400\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。また、フラックス法によって III 族金属窒化物を安定して育成するという観点からは、 $10\ \mu\text{m}$ 以上

- 10 が好ましく、 $25\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。

肉薄部 3 b の最小幅 W b は、単結晶の品質向上という観点からは、 $250\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $500\ \mu\text{m}$ 以上が好ましい。この間隔は、隣り合う本体部から成長した各単結晶が互いに接続して一体化するのを促進するという観点からは、 $4000\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく $3000\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

- 15 ここで、本体部、肉薄部の最小幅とは、その輪郭の任意の二点を結ぶ直線の中で、最短の直線の長さを言う。したがって、本体部、肉薄部が帯状ないしストライプ状の場合にはその短辺の長さであり、本体部、肉薄部が円形の場合には直径であり、本体部、肉薄部が正多角形の場合には一対の対向片の間隔である。

- 20 種結晶膜に肉薄部を形成するには、例えば以下の方法がある。まず肉厚一定の種結晶膜 3 を成膜した後、レジストを形成し、エッチングでパターンニングする。このエッチング方法は以下がある。

塩素ガス系のドライエッチング (R I E)

アルゴンイオンミリングの後、フッ素系ガスによるドライエッチング (R I

- 25 E)

この実施形態では、肉薄部上に塩素およびフッ素が吸着して残留し易い。こ

れらはエッチャント中に含まれる元素である。この場合、塩素の量は、 $0.1 \sim 0.5 \text{ atom}/\%$ 、フッ素の量は、 $0.1 \sim 0.5 \text{ atom}/\%$ であった。これらの量はXPS (X-ray photoelectron spectroscopy; X線光電子分光法) によって測定できる。

- 5 次いで、好ましくは、種結晶基板を熱処理（アニール）する。このときの雰囲気は不活性雰囲気、特に低残留酸素分圧の窒素雰囲気が好ましく、温度は $300 \sim 750^\circ\text{C}$ が好ましい。

本発明では、種結晶膜上にIII族金属窒化物をフラックス法によって育成する。

- 10 フラックスを構成する原料は、目的とするIII族金属窒化物単結晶に合わせて選択する。

ガリウム原料物質としては、ガリウム単体金属、ガリウム合金、ガリウム化合物を適用できるが、ガリウム単体金属が取扱いの上からも好適である。

- 15 アルミニウム原料物質としては、アルミニウム単体金属、アルミニウム合金、アルミニウム化合物を適用できるが、アルミニウム単体金属が取扱いの上からも好適である。

インジウム原料物質としては、インジウム単体金属、インジウム合金、インジウム化合物を適用できるが、インジウム単体金属が取扱いの上からも好適である。

- 20 フラックス法におけるIII族窒化物単結晶の育成温度や育成時の保持時間は特に限定されず、目的とする単結晶の種類やフラックスの組成に応じて適宜変更する。一例では、ナトリウムまたはリチウム含有フラックスを用いて窒化ガリウム単結晶を育成する場合には、育成温度を $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ とすることができる。

- 25 フラックス法では、窒素原子を含む分子を含むガス雰囲気下で単結晶を育成する。このガスは窒素ガスが好ましいが、アンモニアでもよい。雰囲気の全圧

は特に限定されないが、フラックスの蒸発を防止する観点からは、1 MP a 以上が好ましく、3 MP a 以上が更に好ましい。ただし、圧力が高いと装置が大がかりとなるので、雰囲気的全圧は、200 MP a 以下が好ましく、50 MP a 以下が更に好ましい。雰囲気中の窒素以外のガスは限定されないが、不活性
5 ガスが好ましく、アルゴン、ヘリウム、ネオンが特に好ましい。

実施例

(実施例 1)

図 2、図 3 を参照しつつ説明した方法に従い、窒化ガリウム単結晶を育成し
10 た。

具体的には、直径 3 インチの c 面サファイア基板 1 の表面に、厚さ 5 ミクロンの窒化ガリウム単結晶からなる種結晶膜 3 を MOCVD 法によりエピタキシャル成長させた、いわゆる GaN テンプレートを準備した。このテンプレート表面に、幅 0.05 mm のストライプ上の Ni 薄膜 (レジスト) を電子ビーム
15 蒸着法により周期 0.55 mm で中央部の $\phi 54$ の領域に形成した。N 薄膜の厚さは、4000 オングストロームとした。このとき、ストライプの方向は、支持基板 1 を構成するサファイアの a 軸 (11-20) 方向に平行とした。ICP-RIE 装置により、塩素ガスを用いて、種結晶膜 3 を 4 ミクロンの深さまでドライエッチングした。その後、Ni 薄膜を市販のエッチャント液を用いて
20 除去した。ついで、バッファードフッ酸を用いて、基板を洗浄したのち、窒素雰囲気炉で 700 °C・20 分間のアニールを行い、図 2 (b) の種結晶基板 10 を得た。

次いで、フラックス法によって、種結晶基板 10 上に窒化ガリウム単結晶 15 を育成した。具体的には、内径 80 mm、高さ 45 mm の円筒平底坩堝を用い、育成原料 (金属 Ga60 g、金属 Na60 g、炭素 0.15 g) をグローブボックス内でそれぞれ融解して坩堝内に充填した。まず Na を充填し、その後

Ga を充填することにより、Na を雰囲気から遮蔽し、酸化を防止した。坩堝内の原料の融液高さは約 15 mm となった。この坩堝を耐熱金属製の容器に入れて密閉した後、結晶育成炉の揺動および回転が可能な台上に設置した。

870 °C・4.5MPa まで昇温加圧後、100 時間保持し溶液を揺動および回転する

- 5 ことで攪拌しながら結晶成長させた。その後 10 時間かけて室温まで徐冷し、結晶を回収した。育成した結晶は略 2 インチの種基板全面に約 1.5 mm の GaN 結晶 15 が成長していた。面内の厚さバラツキは小さく、10% 未満であった。

- 10 エタノールを用いて、フラックスを除去した後、軽く手で触れただけで、成長した GaN はサファイアから剥離することが出来た。目視にて GaN、サファイアともに、クラックは確認されなかった。

- 15 剥離した裏面の観察を行ったところ、図 4 の様に空隙が形成されていたことがわかった。空隙の高さは約 100 ～ 200 ミクロンであった。また、蛍光顕微鏡を用いて観察したところ、ストライプ部は黄色の発光が観察され、MOCVD 法により成膜した GaN が LPE-GaN にくっついていることが確認された（図 5）。また、サファイアは全面に黄色発光が観察され、サファイアの側にも、MOCVD 法により成膜した GaN が残っていることが確認された。したがって、図 2（d）に示すように、種結晶膜内で剥離が生じたことが推測される。

- 20 別ロットの種基板の XPS 分析をしたところ、ストライプを含む ϕ 800 ミクロンの領域で、微量のフッ素と塩素が検出された。図 6 に観測領域を模式的に示す。また結果を表 1 に示す。

表 1 XPSによる半定量測定

	C1s	N1s	O1s	F1s	Na1s	Al2p	Cl2p	Ga2p3	atom%
Mg K α 線	23.3	0.8	41.8	0.1		33.0	0.1	1.1	100.1
単色化 Al K α 線	18.7	0.8	49.5	0.1		29.1	0.1	1.7	100.1

5 (実施例 2)

実施例 1 と同様に窒化ガリウム単結晶の育成実験を行った。

ただし、本例では、本体部の膜厚 A、肉薄部の膜厚 B、段差の大きさ (A - B) をそれぞれ変更した。結果を表 2 に示す。

10

表 2

A (μ m)	B (μ m)	A - B (μ m)	結晶成長厚さ (μ m)	サファイア 全面剥離の 有無	クラック の有無
5	0.5	4.5	1.2 ~ 1.5	有り	3 本
8	1	7	1.3 ~ 1.9	有り	2 本
8	0.5	7.5	1.6 ~ 2.3	有り	5 本
5	1.5	3.5	1.0 ~ 1.5	有り	なし
3	1	2	1.1 ~ 1.9	有り	2 本

すべての場合において、1.5 ミリ前後の厚さに GaN 結晶が成長した。クラックは、無かったのが 1 例、残りは数本の小さなクラックが発生していたが、
 15 どれも、下地のサファイア基板は全面剥離していた。クラック C の発生の様子を図 7 に模式的に示す。どれも、外周部に 1 cm 程度のクラックが発生していた。5 枚とも、円筒研削を行い、 ϕ 1 インチの自立基板を得ることができた。
 (比較例 1)

実施例 1 と同様にして窒化ガリウム単結晶の育成実験を行った。ただし、肉

薄部の厚さ B を 0 とし、支持基板の表面を露出させた。この結果、III 族金属窒化物の育成時に、成長不具合が頻発した。図 8 に模式図を示す。また、結果を表 3 に示す。

5

表 3

A (μ m)	B (μ m)	A - B (μ m)	結晶成長厚さ	サファイア 全面剥離の 有無	クラック の有無
3	0	3	全く成長せず	有り	—
5	0	5	約半分の領域 で成長	有り	2 本
5	0	5	約半分の領域 で成長	有り	3 本
8	0	8	全く成長せず	有り	—
8	0	8	一部分のみ 成長	有り	1 本

このように、面内分布が大きく、また、サファイア露出部分の XPS 分析を行ったところ、フッ素と塩素が検出されたことから、RIE 加工時の残渣や、洗
10 浄薬液成分がサファイア基板に残留していたことが原因の一つではないかと考えている。A の厚さ依存性や、A-B の厚さ依存性はないと考えている。

得られた結晶からは、10×15mm の矩形基板が作製できたが、 ϕ 1 インチの自立ウェハは作製できなかった。

(比較例 2)

15 特開 2 0 1 0 - 1 6 3 2 8 8 記載の方法で窒化ガリウム単結晶を育成した。すなわち、支持基板表面をパターニングして突起パターンを形成し、突起上に窒化ガリウム単結晶からなる種結晶膜を形成し、突起の間にある凹部に多結晶膜を形成し、種結晶膜上に窒化ガリウム単結晶をフラックス法で育成した。

具体的には、直径 2 インチの c 面サファイア基板 1 の表面 1 a に、深さ 2 5
20 ミクロン、幅 0. 5 mm の溝を周期 0. 7 mm で多数形成した。このとき、溝

方向はサファイアの a 軸 (1 1 -2 0) 方向に平行とした。この凹部は、ダイサー (ダイヤモンドブレードの番手 #400) により形成した。次いで、基板本体上に、窒化ガリウム単結晶からなる種結晶膜をエピタキシャル成長させ、テンプレート基板を得た。つまり、成膜面は、G a N 種結晶の a 面、つまり (1 1 -2 0) 面となるように配向させた。ただし、凹部壁面では G a N は多結晶となっていた。

次いで、フラックス法によって、テンプレート基板上に窒化ガリウム単結晶 6 を育成した。育成方法は実施例 1 と同じとした。

育成した結晶はサファイアから剥離することが出来たが、サファイア基板にクラックが発生することが頻発した。サファイア基板にクラックが発生すると、そのクラックが成長した GaN 結晶にまで伝搬していた。このクラックは、図 9 に模式的に示すように、育成した結晶の中央部分に発生することが多かった。このため、例えば図 9 に図示するように矩形のブロックとして示すように切り出すしかなく、1 0 × 1 5 mm 程度の矩形基板しか作製することが出来なかった。

次に、肉薄部の結晶性の厚さ依存性を示す (図 1 0)。肉薄部の厚さが薄いほど、結晶性が悪くなる蛍光がある。特に、肉薄部が 0. 5 ミクロンより薄くなると、急激に結晶性が悪くなることがわかった。窒素が未飽和な時間中に GaN がフラックス中にメルトバックする厚さがおおよそ 0. 5 ミクロンなので、肉薄部の厚さ B を 1. 5 μ m 以下、更に好ましくは 1. 0 μ m 以下とすれば、成長開始までに薄くなることで、B 部の結晶性が悪くなり、肉薄部上に空隙が生成し易くなる。

本発明の特定の実施形態を説明してきたけれども、本発明はこれら特定の実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲の範囲から離れることなく、種々の変更や改変を行いながら実施できる。

請求の範囲

1. 種結晶基板を用いてフラックス法によって III 族金属窒化物を製造する方法であって、
- 5 前記種結晶基板が、支持基板、およびこの支持基板上に設けられ、III 族金属窒化物単結晶からなる種結晶膜を備えており、前記種結晶膜が、本体部と、前記本体部よりも小さい膜厚を有する肉薄部とを有しており、前記本体部および前記肉薄部が前記種結晶基板の表面に露出しており、前記種結晶膜上に前記 III 族金属窒化物をフラックス法によって育成することを特徴とする、III 族金属窒化物の製造方法。
- 10 2. 前記種結晶膜の表面において、前記肉薄部上に凹部が形成されており、前記本体部と前記肉薄部との間に段差が形成されていることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。
3. 前記肉薄部の厚さが $1.5 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項 15 1 または 2 記載の方法。
4. 前記種結晶基板が、前記種結晶膜と前記支持基板との間に設けられた、III 族金属窒化物からなる低温バッファ層を備えてい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。
5. 前記肉薄部上に塩素およびフッ素が吸着していることを特徴とする、20 請求項 1 ～ 4 のいずれか一つの請求項に記載の方法。
6. 前記フラックス法によって育成される前記 III 族金属窒化物が窒化ガリウムであることを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれか一つの請求項に記載の方法。
7. フラックス法によって III 族金属窒化物を育成するための種結晶基板25 であって、
- 支持基板、およびこの支持基板上に設けられ、III 族金属窒化物単結晶から

なる種結晶膜を備えており、前記種結晶膜が、本体部と、前記本体部よりも小さい膜厚を有する肉薄部とを有しており、前記本体部および前記肉薄部が前記種結晶基板の表面に露出していることを特徴とする、種結晶基板。

8. 前記種結晶膜の表面において、前記肉薄部上に凹部が形成されており、
- 5 前記本体部と前記肉薄部との間に段差が形成されていることを特徴とする、請求項7記載の種結晶基板。

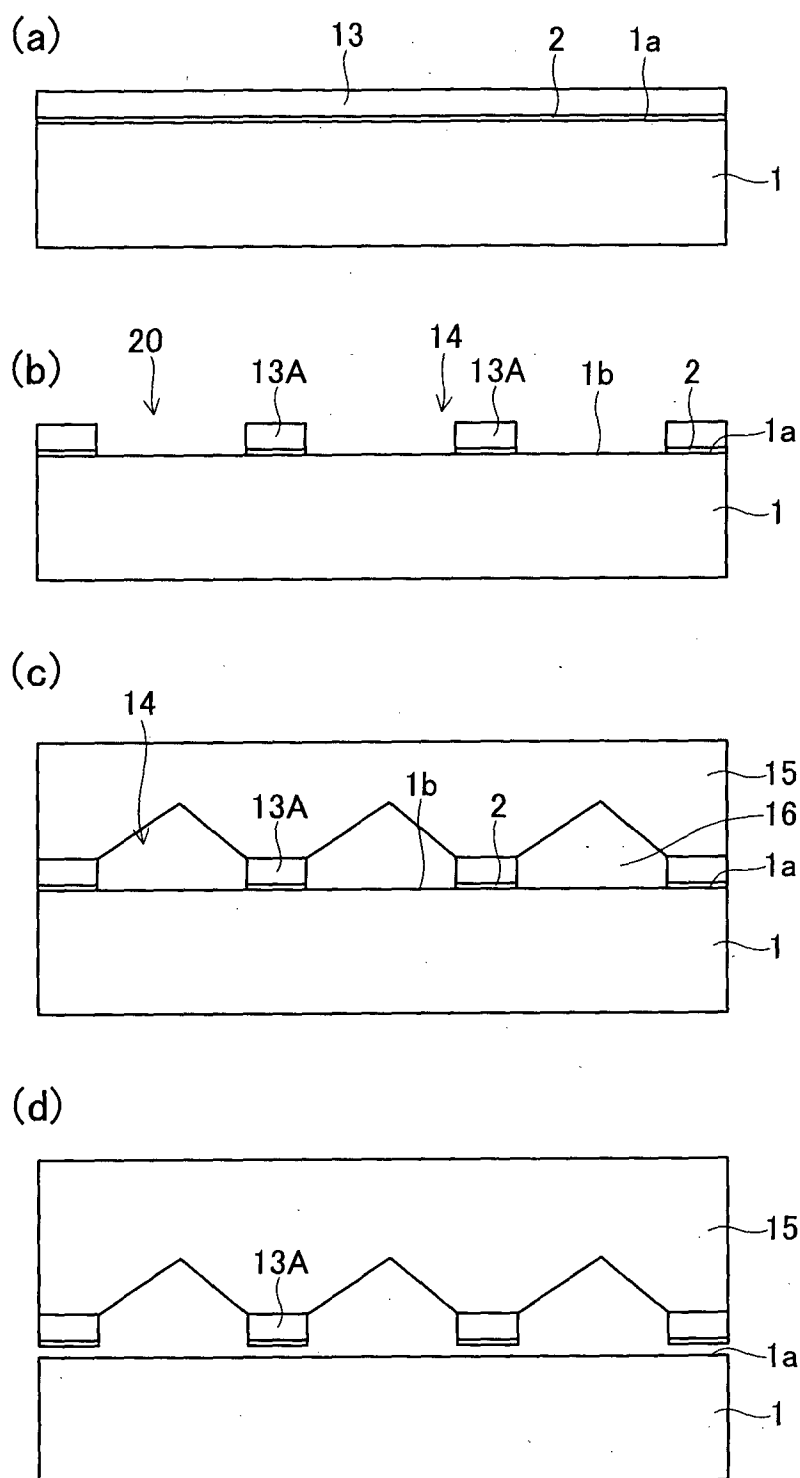
9. 前記肉薄部の厚さが1.5 μm 以下であることを特徴とする、請求項7または8記載の種結晶基板。

10. 前記種結晶膜と前記支持基板との間に設けられた、III族金属窒化物からなる低温バッファ層を備えていることを特徴とする、請求項7～9のいずれか一つの請求項に記載の種結晶基板。

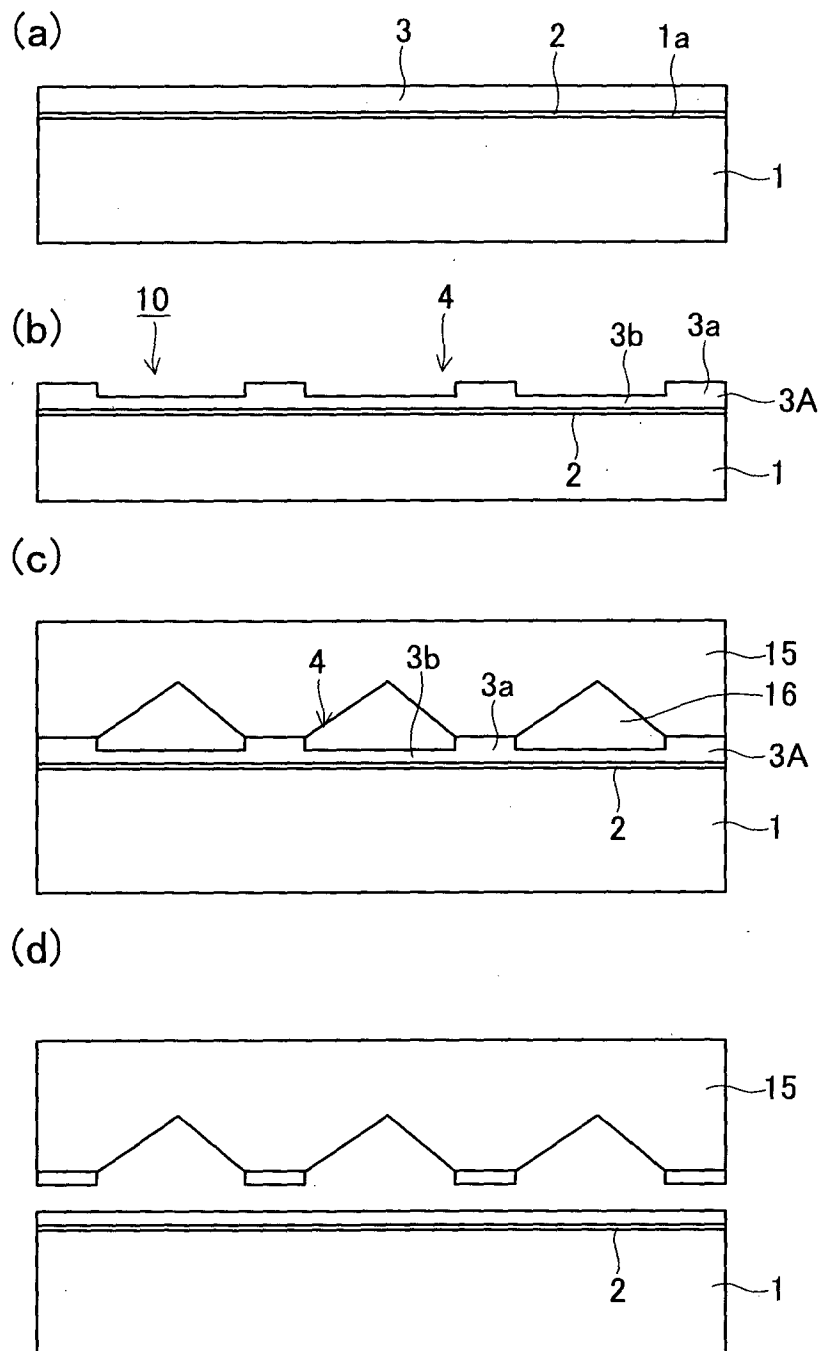
11. 前記肉薄部上に塩素およびフッ素が吸着していることを特徴とする、請求項7～10のいずれか一つの請求項に記載の種結晶基板。

1/10

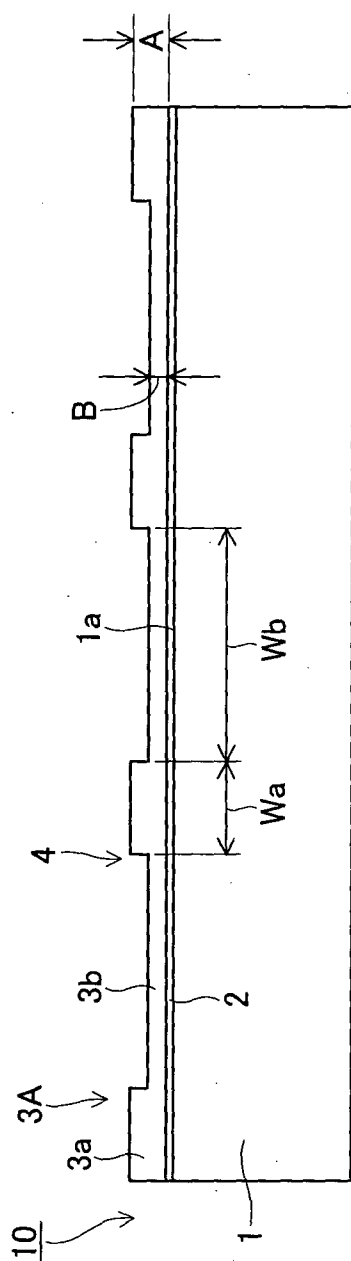
第 1 図



第 2 図

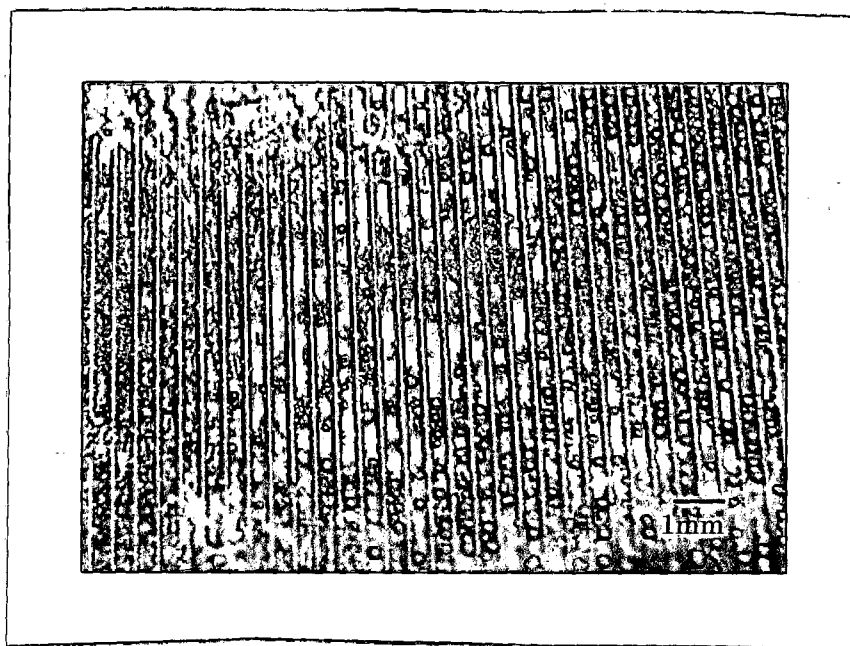


第 3 図



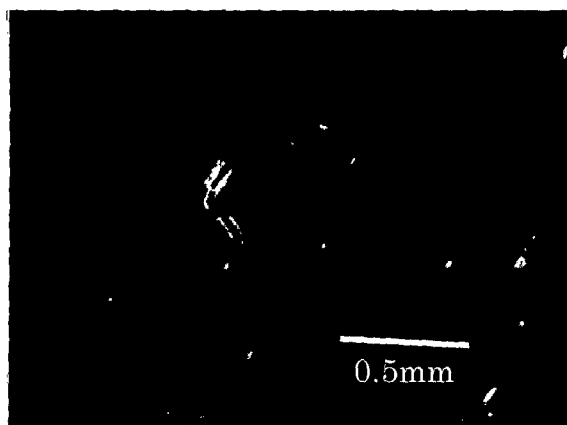
4/10

第 4 図

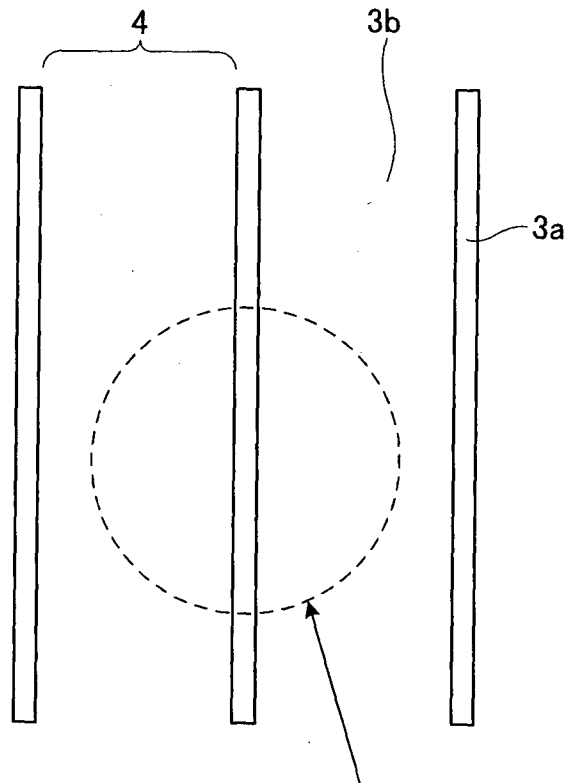


5/10

第 5 図

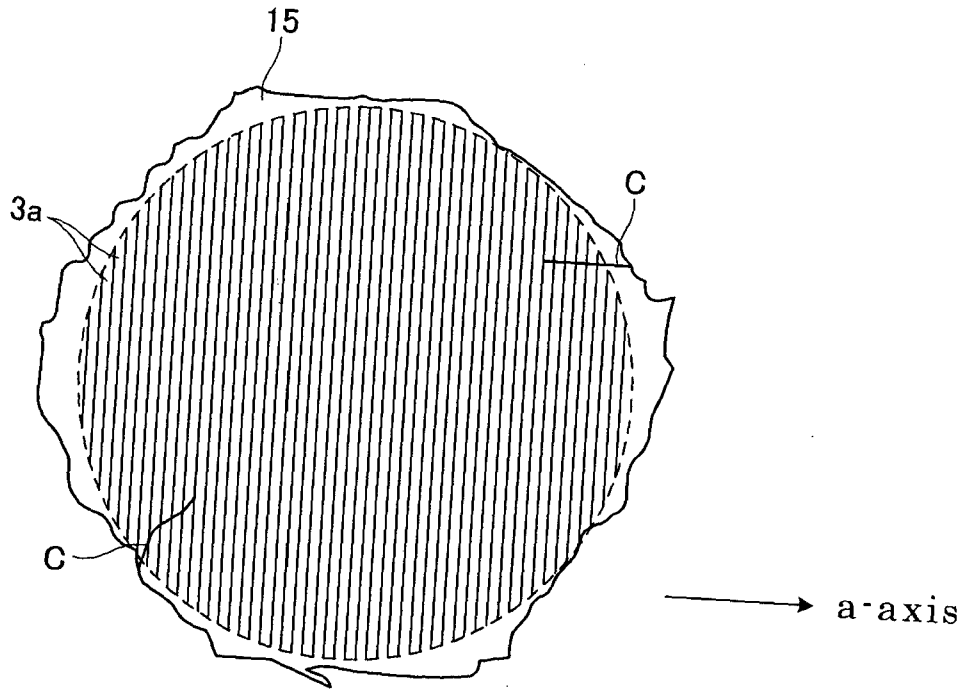


第 6 図



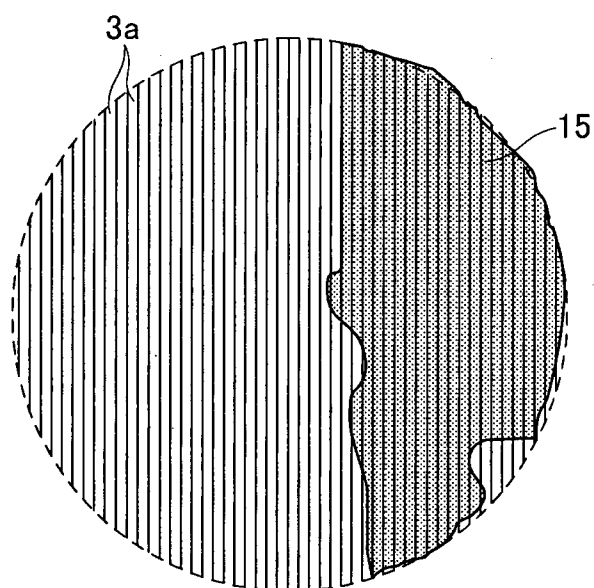
Measured region ϕ 800 micron

第 7 図



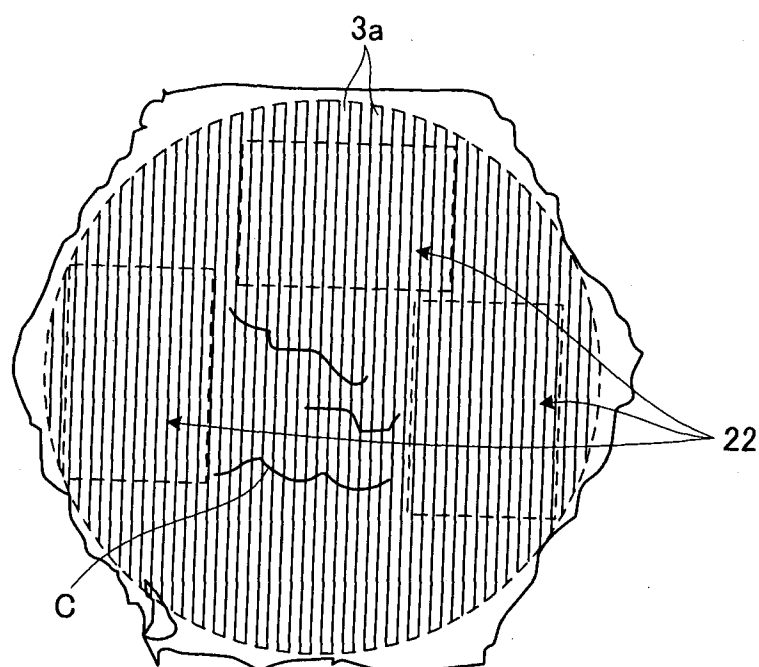
State of crack generation
(Schematic view)

第 8 図



Example of growth defects
(Schematic view)

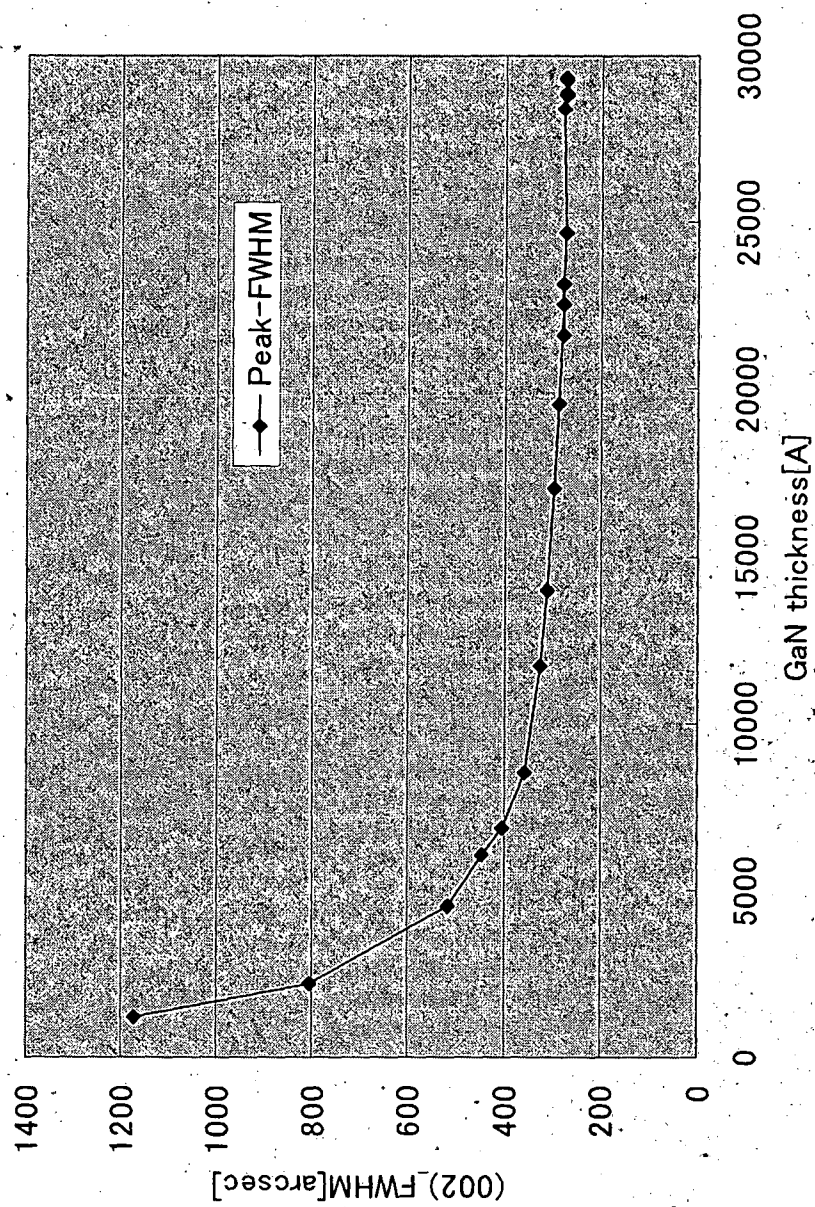
第 9 図



Drawing schematically showing crack generation
and cutting of a sample

10/10

第10図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/38 (2006.01) i, C30B9/00 (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)

C30B1/00-35/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2009/146382 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA), 03 December 2009 (03.12.2009), claims; page 11, line 7 to page 13, line 11; fig. 1A to 1D & JP 2011-523931 A & US 2009/0294775 A1	1, 2, 4, 6-8, 10 3, 5, 9, 11
Y	JP 2010-163288 A (NGK Insulators, Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), paragraph [0031] (Family: none)	3, 9
Y	JP 2002-151418 A (Sony Corp.), 24 May 2002 (24.05.2002), paragraphs [0025], [0042] (Family: none)	5, 11

☒ 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
23 May, 2012 (23.05.12)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2012 (05.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057668

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 2004-247711 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 September 2004 (02.09.2004), paragraphs [0059] to [0065]; fig. 1 & US 2004/0147096 A1 & EP 1439572 A2 & CN 1518138 A	1-11
A	WO 2011/001830 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims; fig. 1, 2 (Family: none)	1-11
A	JP 2004-244307 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 September 2004 (02.09.2004), paragraphs [0036] to [0040] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C30B29/38 (2006.01)i, C30B9/00 (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 (I P C))

Int.Cl. C30B1/00-35/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

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 Y	WO 2009/146382 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 2009. 12. 03, 請求の範囲、第 11 頁第 7 行~第 13 頁第 11 行、FIG. 1A ~FIG. 1D & JP 2011-523931 A & US 2009/0294775 A1	1, 2, 4, 6-8, 10 3, 5, 9, 11
Y	JP 2010-163288 A (日本碍子株式会社) 2010. 07. 29, [0031] (ファミリーなし)	3, 9
Y	JP 2002-151418 A (ソニー株式会社) 2002. 05. 24, [0025], [0042] (ファミリーなし)	5, 11

☒ 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

2 3 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

吉田 直裕

4 G

3 0 2 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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 2004-247711 A (松下電器産業株式会社) 2004. 09. 02, [0059]-[0065], [図 1] & US 2004/0147096 A1 & EP 1439572 A2 & CN 1518138 A	1-11
A	WO 2011/001830 A1 (日本碍子株式会社) 2011. 01. 06, 請求の範囲、第 1 図、第 2 図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2004-244307 A (松下電器産業株式会社) 2004. 09. 02, [0036]-[0040] (ファミリーなし)	1-11