

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年8月7日 (07.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/065429 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/205  
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/11772  
(22) 国際出願日: 2002年11月12日 (12.11.2002)  
(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2002-17929 2002年1月28日 (28.01.2002) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8407 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々木 伸一 (SASAKI, Shinichi) [JP/JP]; 〒335-8502 埼玉県戸田市新曾南3丁目17番35号 株式会社日鉱マテリアルズ 戸田工場内 Saitama (JP). 中村 正志 (NAKA-MURA, Masashi) [JP/JP]; 〒335-8502 埼玉県戸田市新曾南3丁目17番35号 株式会社日鉱マテリアルズ 戸田工場内 Saitama (JP). 佐藤 賢次 (SATO, Kenji) [JP/JP]; 〒335-8502 埼玉県戸田市新曾南3丁目17番35号 株式会社日鉱マテリアルズ 戸田工場内 Saitama (JP).  
(74) 代理人: 荒船 博司 (ARAFUNE, Hiroshi); 〒162-0832 東京都新宿区岩戸町18番地 日交神楽坂ビル5階 Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.  
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GaN COMPOUND SEMICONDUCTOR CRYSTAL MAKING METHOD

(54) 発明の名称: GaN系化合物半導体結晶の製造方法

(57) Abstract: A method for growing a GaN compound semiconductor crystal on the surface of a substrate which is a rare-earth group XIII (IIIB) perovskite crystal containing one or more rare earth elements, wherein the thickness of the substrate is 250 μm or less and the stress exerted by the substrate on the GaN thick-film crystal is decreased by the difference in the coefficient of thermal expansion.

(57) 要約:

1または2種類以上の希土類元素を含む希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶を基板としてその表面にGaN系化合物半導体結晶を成長させる方法において、前記基板の厚さを250 μm以下として、熱膨張率の差によりGaN厚膜結晶が基板から受ける応力が小さくなるようにした。



WO 03/065429 A1

## 明細書

## G a N系化合物半導体結晶の製造方法

## 5 技術分野

本発明は、半導体素子の製造に用いられるG a N系化合物半導体結晶の製造方法に関し、G a N系化合物半導体結晶の成長工程において割れが発生するのを有効に防止する技術に関する。

## 10 背景技術

G a N、I n G a N、A l G a N、I n G a A l N等のG a N系化合物半導体 ( $I n_x G a_y A l_{1-x-y} N$  但し  $0 \leq x, y; x + y \leq 1$ ) は、発光デバイスやパワーデバイスなどの半導体デバイスの材料として期待され、またその他種々の分野で応用可能な材料として注目されている。

15 従来、G a N系化合物半導体のバルク結晶を成長させるのは困難であったため、上記電子デバイスには、例えばサファイア等の異種結晶上へのヘテロエピタキシーによってG a N等の薄膜単結晶を形成した基板が用いられていた。

ところが、サファイア結晶とG a N系化合物半導体結晶とは格子不整合性が大きいので、サファイア結晶上に成長させたG a N系化合物半導体結晶の転位密度  
20 が大きくなり結晶欠陥が発生してしまうという問題があった。さらに、サファイアは熱伝導率が小さく放熱しにくいので、サファイア結晶上にG a N系化合物半導体結晶を成長させた基板を消費電力の大きい電子デバイス等に用いると高温になりやすいという問題があった。

そこで、熱伝導率が大きくG a N系化合物半導体結晶と格子整合する基板の必  
25 要性が一層高まり、ハイドライド気相成長法（以下、H V P Eと略する）を利用したE L O (Epitaxial lateral overgrowth) 法等の研究が急速に進められた。ここでE L O法とは、例えばサファイア基板上にマスクとなる絶縁膜を形成し、該絶縁膜の一部に開口部を設けて絶縁膜をマスクとし、露出しているサファイア基板面をエピタキシャル成長の種として結晶性の高いG a N系化合物半導体結晶

を成長させる方法である。この方法によれば、マスクに設けられた開口部内側のサファイア基板表面からGaN系化合物半導体結晶の成長が始まりマスク上に成長層が広がっていくので、結晶中の転位密度を小さく抑えることができ、結晶欠陥の少ないGaN系化合物半導体結晶を得ることができる。

5       しかし、ELO法により得られたGaN系化合物半導体結晶は熱歪みが大きい  
ため、ウェハ製造工程のポリッシングによりサファイア基板を除去して単体のGaN系化合物半導体結晶ウェハを得ようとする、GaN系化合物半導体結晶ウェハが歪んでしまうという問題があった。

10       そこで本発明者等は、異種結晶基板材料の一つとして希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶を用い、且つその{011}面または{101}面を成長面としてGaN系化合物半導体をヘテロエピタキシーによって成長させる方法を提案した(WO95/27815号)。なお、ここでいう{011}面または{101}面とは、それぞれ(011)面、(101)面と等価な面の組を表す。

15       前記先願の成長技術によれば、例えば希土類13(3B)族ペロブスカイトの一つであるNdGaO<sub>3</sub>を基板として、その{011}面または{101}面にGaNを成長させた場合、格子不整合を1.2%程度とすることができる。この格子不整合の値はサファイアやその代替品として用いられるSiCを基板とした場合の格子不整合の値に比較して極めて小さい。したがって、結晶中の転位密度が低くなるので結晶欠陥の少ないGaN系化合物半導体結晶を成長させることが  
20       できる。

しかしながら、前記先願の成長方法を利用してNdGaO<sub>3</sub>基板上にGaN結晶厚膜を成長させた場合、GaN結晶を成長させた後の降温過程において、NdGaO<sub>3</sub>基板とGaN結晶厚膜との熱膨張率の差によりGaN結晶中に割れが生じるおそれがあるという問題が明らかになった。

25       本発明は、GaN系化合物半導体結晶の成長工程においてGaN結晶厚膜に割れが生じるのを有効に防止することができるGaN系化合物半導体結晶の成長方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、上記目的を達成するために、1または2種類以上の希土類元素を含む希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶を基板としてその表面にGaN系化合物半導体結晶を成長させる方法において、前記基板の厚さを250 $\mu$ m以下としたものである。すなわち、基板の厚さを薄くすることにより、GaN系化合物半導体結晶の厚膜を成長させた後の降温過程における基板側の膨張量を小さくして、熱膨張率の差によりGaN系化合物半導体結晶が基板から受ける応力が小さくなるようにした。これにより、割れない高品質なGaN系化合物半導体結晶を効率的に製造することができる。

例えば、NdGaO<sub>3</sub>を基板として、その表面にGaN結晶を成長させる場合、厚さが250 $\mu$ m以下のNGO基板を用いたときは、GaN結晶厚膜に割れが生じる確率は50%以下にすることができる。

また、基板の厚さを薄くするほど膨張量を小さくできるので、基板の厚さを薄くした方がGaN結晶厚膜に応力による割れが生じるのを防止するのに有効である。例えば、厚さが120 $\mu$ mの基板を用いることにより、GaN厚膜に割れが生じる確率をほぼ0%にすることができる。ただし、基板の扱い安さの面から基板の厚さは100 $\mu$ m以上とするのが望ましく、さらに望ましくは120 $\mu$ m以上とするのがよい。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施の形態を、NdGaO<sub>3</sub>結晶を基板としてGaN化合物半導体結晶を成長させる場合について説明する。

まず、NdGaO<sub>3</sub>のインゴットをスライスして結晶成長用の基板とした。このとき、NdGaO<sub>3</sub>基板の大きさは2インチ径で、厚さを120 $\mu$ mとした。

次に、鏡面研磨したNdGaO<sub>3</sub>基板をアセトン中で5分間超音波洗浄を行い、続けてメタノールで5分間超音波洗浄を行った。その後、N<sub>2</sub>ガスでブローして液滴を吹き飛ばしてから自然乾燥させた。次に、洗浄したNdGaO<sub>3</sub>基板を硫酸系エッチャント(リン酸：硫酸=1：3、80℃)で5分間エッチングした。

次に、このNdGaO<sub>3</sub>基板をハイドライドVPE装置内の所定の部位に配置した後、N<sub>2</sub>ガスを導入しながら基板温度を620℃まで昇温し、Gaメタルと

HCl ガスから生成された GaCl と、NH<sub>3</sub> ガスとを N<sub>2</sub> キャリアガスを用いて NdGaO<sub>3</sub> 基板上に供給し、約 100 nm の GaN 保護層を形成した。NdGaO<sub>3</sub> は 800°C 以上の高温で NH<sub>3</sub> や H<sub>2</sub> と反応してネオジウム化合物を生成してしまうので、本実施形態ではキャリアガスとして N<sub>2</sub> を使い、620°C の低温で保護層を形成することによりネオジウム化合物が生成されないようにしている。

次に、基板温度を 1000°C に昇温し、Ga メタルと HCl ガスから生成された GaCl と、NH<sub>3</sub> ガスとを N<sub>2</sub> キャリアガスを用いて NdGaO<sub>3</sub> 基板上に供給した。このとき、GaCl 分圧が  $5.0 \times 10^{-3}$  atm、NH<sub>3</sub> 分圧が  $3.0 \times 10^{-1}$  atm となるようにそれぞれのガス導入量を制御しながら約 40 μm/h の成長速度で 300 分間 GaN 化合物半導体結晶を成長させた。

その後、キャリアガスを N<sub>2</sub> ガスから H<sub>2</sub> ガスに切り替え、ガス分圧が H<sub>2</sub> 90%、NH<sub>3</sub> 10% となるように調整して、11 時間熱処理を行った。この熱処理により厚さ 350 μm の NdGaO<sub>3</sub> 基板を還元分解してすべて除去することができた。

その後、冷却速度 5.3°C/min で 90 分間冷却して、2 インチ径で、膜厚約 600 μm の割れの無い GaN 厚膜結晶を得ることができた。

さらに、2 インチ径で、厚さ 120 μm の NdGaO<sub>3</sub> 基板を用いて、繰り返し GaN 厚膜結晶を成長させたところ、結晶成長後の冷却工程における割れの発生確率はほぼ 0% であった。

一方、従来の GaN 厚膜結晶の製造に用いられていた 2 インチ径で、厚さ 370 μm の NdGaO<sub>3</sub> 基板を用いて GaN 厚膜結晶を成長させた場合は、結晶成長後の冷却工程における割れの発生確率は約 90% であった。

また、本実施例で得られた GaN 厚膜結晶の面方位を制御し、さらに鏡面加工を施して、例えば厚さ 350 μm に加工して半導体素子用の基板とすることにより、素子特性に優れた半導体素子を製造することができた。

以上、本発明者によってなされた発明を実施形態に基づき具体的に説明したが、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。基板として用いられる希土類 13 (3B) 族ペロブスカイト結晶は NdGaO<sub>3</sub> 結晶に制限されず、例えば、

NdAlO<sub>3</sub>, NdInO<sub>3</sub>等を用いることができる。

また、GaN系化合物半導体結晶の成長条件としては、GaCl分圧が $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2}$  atm、NH<sub>3</sub>分圧が $1.0 \times 10^{-1} \sim 4.0 \times 10^{-1}$  atm、成長速度が30～100 μm/h、成長温度が930～1050℃、冷却速度が4～10℃/minであることが望ましい。

本発明によれば、1または2種類以上の希土類元素を含む希土類13（3B）族ペロブスカイト結晶（例えば、NdGaO<sub>3</sub>）を基板としてその表面にGaN系化合物半導体結晶を成長させる方法において、前記基板の厚さを250 μm以下として、熱膨張率の差によりGaN厚膜結晶がNGO基板から受ける応力を小さくするようにしたので、GaN厚膜結晶に割れが生じるのを防止でき、生産効率が向上するという効果を奏する。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、GaN化合物半導体結晶の成長に制限されず、例えば、InGaN、AlGaN等のその他のGaN系化合物半導体結晶を成長させる場合に利用できる。

## 請求の範囲

1. 1または2種類以上の希土類元素を含む希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶を基板としてその表面にGaN系化合物半導体結晶を成長させる方法において、  
5 前記基板の厚さを250 $\mu$ m以下とすることを特徴とするGaN系化合物半導体結晶の製造方法。
  
2. 前記希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶基板は、NdGaO<sub>3</sub>結晶である  
10 ことを特徴とする請求項1に記載のGaN系化合物半導体結晶の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/11772

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																						
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>																						
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2000-269143 A (Japan Energy Corp.), 29 September, 2000 (29.09.00), Full text (Family: none)</td> <td>1, 2</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 5716450 A (Japan Energy Corp.), 19 October, 1995 (19.10.95), Full text; all drawings &amp; WO 95/27815 A &amp; EP 711853 A</td> <td>1, 2</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2000-12901 A (Japan Energy Corp.), 14 January, 2000 (14.01.00), Full text (Family: none)</td> <td>1, 2</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.    <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p> <table border="1"> <tr> <td> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table> <table border="1"> <tr> <td>Date of the actual completion of the international search 28 January, 2003 (28.01.03)</td> <td>Date of mailing of the international search report 12 February, 2003 (12.02.03)</td> </tr> <tr> <td>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</td> <td>Authorized officer</td> </tr> <tr> <td>Facsimile No.</td> <td>Telephone No.</td> </tr> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2000-269143 A (Japan Energy Corp.), 29 September, 2000 (29.09.00), Full text (Family: none)	1, 2	Y	US 5716450 A (Japan Energy Corp.), 19 October, 1995 (19.10.95), Full text; all drawings & WO 95/27815 A & EP 711853 A	1, 2	Y	JP 2000-12901 A (Japan Energy Corp.), 14 January, 2000 (14.01.00), Full text (Family: none)	1, 2	<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>	Date of the actual completion of the international search 28 January, 2003 (28.01.03)	Date of mailing of the international search report 12 February, 2003 (12.02.03)	Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	Facsimile No.	Telephone No.
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																				
X	JP 2000-269143 A (Japan Energy Corp.), 29 September, 2000 (29.09.00), Full text (Family: none)	1, 2																				
Y	US 5716450 A (Japan Energy Corp.), 19 October, 1995 (19.10.95), Full text; all drawings & WO 95/27815 A & EP 711853 A	1, 2																				
Y	JP 2000-12901 A (Japan Energy Corp.), 14 January, 2000 (14.01.00), Full text (Family: none)	1, 2																				
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>																					
Date of the actual completion of the international search 28 January, 2003 (28.01.03)	Date of mailing of the international search report 12 February, 2003 (12.02.03)																					
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer																					
Facsimile No.	Telephone No.																					



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11772

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-4045 A (Japan Energy Corp.), 07 January, 2000 (07.01.00), Full text (Family: none)	1,2
Y	JP 8-208385 A (Japan Energy Corp.), 13 August, 1996 (13.08.96), Full text (Family: none)	1,2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))	
Int. Cl' H01L21/205	
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' H01L21/205	
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 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年	
国際調査で使用了電子データベース (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
X	JP 2000-269143 A (株式会社ジャパンエナジー) 2000.09.29, 全文 (ファミリーなし)
Y	US 5716450 A (株式会社ジャパンエナジー) 1995.10.19, 全文, 全図 & WO 95/27815 A & EP 711853 A
Y	JP 2000-12901 A (株式会社ジャパンエナジー) 2000.01.14, 全文 (ファミリーなし)
	関連する 請求の範囲の番号
	1, 2
	1, 2
	1, 2
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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	国際調査報告の発送日
28.01.03	12.02.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 土屋 知久 電話番号 03-3581-1101 内線 3469
	4R 8826

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-4045 A (株式会社ジャパンエナジー) 2000. 01. 07, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
Y	JP 8-208385 A (株式会社ジャパンエナジー) 1996. 08. 13, 全文 (ファミリーなし)	1, 2