

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4422473号
(P4422473)

(45) 発行日 平成22年2月24日(2010.2.24)

(24) 登録日 平成21年12月11日(2009.12.11)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 L 21/208 (2006.01)		HO 1 L 21/208	D
HO 1 L 33/32 (2010.01)		HO 1 L 33/00	1 8 6
HO 1 S 5/323 (2006.01)		HO 1 S 5/323	6 1 0

請求項の数 25 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2003-425632 (P2003-425632)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成15年12月22日(2003.12.22)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2004-247711 (P2004-247711A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成16年9月2日(2004.9.2)	(74) 代理人	110000040
審査請求日	平成18年11月27日(2006.11.27)		特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(31) 優先権主張番号	特願2003-11569 (P2003-11569)	(72) 発明者	北岡 康夫
(32) 優先日	平成15年1月20日(2003.1.20)		大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	峯本 尚
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	木戸口 勲
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 III族窒化物基板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) 基板上に、空隙を備えるIII族窒化物層を形成する工程と、
(ii) 窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属とを含む融液に前記III族窒化物層の表面を接触させることによって、前記少なくとも1つのIII族元素と窒素とを反応させて前記III族窒化物層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程と、
(iii) 前記基板を含む部分と前記III族窒化物結晶を含む部分とを、前記空隙の近傍において分離する工程とを含むIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項2】

前記少なくとも1つの元素がガリウムであり、前記III族窒化物結晶がGaN結晶である請求項1に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項3】

前記窒素を含む雰囲気が加圧雰囲気である請求項1または2に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項4】

前記(iii)の工程において、前記基板の線膨張係数と前記III族窒化物結晶の線膨張係数との差によって発生する応力を利用して分離を行う請求項1または2に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項5】

前記 (i) の工程が、

(i - 1) 前記基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 < u < 1$ 、 $0 < v < 1$ である) で表される第 1 の半導体層を形成する工程と、

(i - 2) 前記第 1 の半導体層の一部を除去して凸部を形成する工程と、

(i - 3) 組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ (ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ である) で表される第 2 の半導体層を前記第 1 の半導体層の凸部の上面から成長させることによって、前記凸部以外の部分が空隙となった前記 III 族窒化物層を形成する工程を含み、

前記 (iii) の工程において前記凸部の上面において前記第 1 の半導体層と前記第 2 の半導体層とを分離する請求項 1 または 2 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 6】

10

前記上面が、C 面である請求項 5 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 7】

前記 (i - 2) の工程において、前記凸部がストライプ状に形成される請求項 5 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 8】

前記 (i - 2) の工程において、前記凸部の上面以外の凹部の部分をマスク膜によって覆う請求項 5 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 9】

前記マスク膜は、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウムおよび酸化ニオブからなる群から選択される少なくとも一つを含む請求項 8 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

20

【請求項 10】

前記マスク膜は、高融点金属または高融点金属化物からなる請求項 8 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 11】

前記マスク膜は、タングステン、モリブデン、ニオブ、タングステンシリサイド、モリブデンシリサイドおよびニオブシリサイドからなる群から選択される少なくとも一つを含む請求項 8 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 12】

(I) 基板の表面を加工して凸部を形成する工程と、
 (II) 前記凸部の上面から III 族窒化物層を成長させることによって、前記基板と前記 III 族窒化物層との間に空隙が形成された種結晶基板を形成する工程と、
 (III) 窒素を含む加圧雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも一つの III 族元素とアルカリ金属とを含む融液に前記 III 族窒化物層の表面を接触させることによって、前記少なくとも一つの III 族元素と窒素とを反応させて前記 III 族窒化物層上に III 族窒化物結晶を成長させる工程と、
 (IV) 前記基板を含む部分と前記 III 族窒化物結晶を含む部分とを前記空隙の近傍において分離する工程とを含む III 族窒化物基板の製造方法。

30

【請求項 13】

前記基板が、サファイア基板である請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載の III 族窒化物基板の製造方法。

40

【請求項 14】

前記アルカリ金属が、ナトリウム、リチウムおよびカリウムから選ばれる少なくとも一つである請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 15】

前記融液が、アルカリ土類金属をさらに含む請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 16】

前記 (i) の工程が、

(i - a) 基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 < u < 1$ 、 $0 < v < 1$

50

1である)で表される第1の半導体層を形成する工程と、

(i-b)前記第1の半導体層の一部を前記基板が露出するまで除去して空隙となる凹部を形成し、かつ残りの部分を凸部に形成する工程とを含み、

前記(i-i)の工程において、前記(i-b)の凸部表面においてIII族窒化物結晶を成長させる、請求項1から4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項17】

前記(i)の工程が、

(i-c)基板上に、パターンニングされたマスク膜を形成する工程と、

(i-d)前記マスク膜から露出する前記基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 < u < 1$ 、 $0 < v < 1$ である)で表される凸状の第1の半導体層を形成し、かつ前記凸状の第1の半導体層が形成されていない凹部を空隙とする工程とを含み、

前記(i-i)の工程において、前記(i-d)の第1の半導体層表面においてIII族窒化物結晶を成長させる、請求項1から4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項18】

前記(i)の工程において、前記空隙を備えるIII族窒化物層が、組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ (ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ である)で表される半導体層を含み、該半導体層を形成後、アンモニアと窒素の混合雰囲気中で昇温熱処理することにより、該半導体層中または該半導体層表面に空隙を形成する請求項1ないし4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項19】

前記空隙を備えるIII族窒化物層が、組成式 $Ga_xIn_{1-x}N$ (ただし、 $0 < x < 1$ である)で表される半導体層である請求項18に記載の製造方法。

【請求項20】

前記昇温熱処理の昇温レートが、 $50 \sim 100$ /分である請求項18または19記載の製造方法。

【請求項21】

前記空隙の周期が、 $30 \mu m$ 以上である請求項1ないし20のいずれかに記載の製造方法。

【請求項22】

前記空隙の周期が、 $50 \mu m$ 以上である請求項1ないし20のいずれかに記載の製造方法。

【請求項23】

前記空隙の周期が、 $100 \mu m$ 以上である請求項1ないし20のいずれかに記載の製造方法。

【請求項24】

(i)基板上に、空隙を備えるIII族窒化物層を形成する工程と、

(i-i)III族窒化物結晶の原料を加熱して昇華させ、窒素またはアンモニアを含む雰囲気中で、前記III族窒化物層上で冷却し、III族窒化物結晶を再び再結晶化させる工程と、

(i-i-i)前記基板を含む部分と前記III族窒化物結晶を含む部分とを、前記空隙の近傍において分離する工程とを含むIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項25】

前記(ii)の工程が、1気圧以上で行われることを特徴とする請求項24記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、III族窒化物基板(III族窒化物結晶を含む基板)の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

窒化ガリウム(GaN)などのIII族窒化物化合物半導体(以下、III族窒化物半導体ま

10

20

30

40

50

たはGaN系半導体という場合がある)は、青色や紫外光を発光する半導体素子の材料として注目されている。青色レーザーダイオード(LED)は、高密度光ディスクやディスプレイに応用され、また青色発光ダイオード(LED)はディスプレイや照明などに応用される。また、紫外線LDはバイオテクノロジーなどへの応用が期待され、紫外線LEDは蛍光灯の紫外線源として期待されている。

【0003】

LDやLED用のIII族窒化物半導体(例えば、GaN)の基板は、通常、気相エピタキシャル成長によって形成されている。例えば、サファイア基板上にIII族窒化物結晶をヘテロエピタキシャル成長させた基板などが用いられている。しかしながら、サファイア基板とGaN結晶とは、格子定数に13.8%の差があり、線膨張係数にも25.8%の差がある。このため、気相エピタキシャル成長によって得られるGaN薄膜では結晶性が十分ではない。この方法で得られる結晶の転位密度は、通常、 $10^8 \text{ cm}^{-2} \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であり、転位密度の減少が重要な課題となっている。この課題を解決するために、転位密度を低減する取り組みが行われており、例えば、ELOG(Epitaxial Lateral overgrowth)法が開発されている。この方法によれば、転位密度を $10^5 \text{ cm}^{-2} \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 程度まで下げることができるが、作製工程が複雑である。

10

【0004】

一方、気相エピタキシャル成長ではなく、液相で結晶成長を行う方法も検討されてきた。しかしながら、GaNやAlNなどのIII族窒化物単結晶の融点における窒素の平衡蒸気圧は1万気圧以上であるため、従来、GaNを液相で成長させるためには1200で8000気圧の条件が必要とされてきた。これに対し、近年、Naフラックスを用いることで、750、50気圧という比較的低温低圧でGaNを合成できることが明らかにされた。

20

【0005】

最近では、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気下においてGaとNaとの混合物を800、50気圧で溶融させ、この融液を用いて96時間の育成時間で、最大結晶サイズが1.2mm程度の単結晶が得られている(例えば、特許文献1)。

【0006】

また、サファイア基板上に有機金属気相成長(MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法によりGaN結晶層を成膜したのち、液相成長(LPE: Liquid phase epitaxy)法によって単結晶を成長させる方法も報告されている。

30

【特許文献1】特開2002-293696号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

III族窒化物基板の製造には、通常、サファイア基板などが用いられている。しかしながら、これらの基板とIII族窒化物結晶とは、格子定数や熱膨張係数が異なるため、これらの基板を用いてIII族窒化物結晶を成長させると、基板に歪みや反りが生じる場合があった。そのため、結晶育成中に基板が破損したり、形成された半導体基板を用いてデバイスを製造する場合に製造が難しくなったりする場合があった。例えば、デバイス製造工程で用いられるステッパーなどでは、マスクの位置あわせが困難となる場合がある。

40

【0008】

このような状況に鑑み、本発明は、良質なIII族窒化物結晶のみからなり反りが小さい基板を製造することが可能な製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するため、本発明の第1の製造方法は、(i)基板上に、空隙を備えるIII族窒化物層を形成する工程と、(ii)窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属とを

50

含む融液に前記III族窒化物層の表面を接触させることによって、前記少なくとも1つのII族元素と窒素とを反応させて前記III族窒化物層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程と、(iii)前記基板を含む部分と前記III族窒化物結晶を含む部分とを、前記空隙の近傍において分離する工程とを含む。

【0010】

また、本発明の第2の製造方法は、(I)基板の表面を加工して凸部を形成する工程と、

(II)前記凸部の上面からIII族窒化物層を成長させることによって、前記基板と前記II族窒化物層との間に空隙が形成された種結晶基板を形成する工程と、

(III)窒素を含む加圧雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属とを含む融液に前記III族窒化物層の表面を接触させることによって、前記少なくとも1つのIII族元素と窒素とを反応させて前記III族窒化物層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程と、

(IV)前記基板を含む部分と前記III族窒化物結晶を含む部分とを前記空隙の近傍において分離する工程とを含むIII族窒化物基板の製造方法である。

【0011】

なお、この明細書において、III族窒化物とは、特に限定がない限り、組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ (ただし $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)で表される半導体を意味する。なお、組成比が負の値になることはないため、 $0 < 1 - x - y < 1$ を満たすことはない(他の組成式においても同様である)。

【発明の効果】

【0012】

本発明の製造方法によれば、良質なIII族窒化物結晶のみからなり反りが小さい基板を容易に製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明について詳しく説明する。

【0014】

本発明の製造方法において、前記少なくとも1つの元素がガリウムであり、前記III族窒化物結晶がGaN結晶であることが好ましい。

【0015】

本発明の製造方法において、前記窒素を含む雰囲気が加圧雰囲気であることが好ましい。前記加圧の範囲は、例えば、 $0.1\text{MPa} \sim 10\text{MPa}$ の範囲であり、好ましくは $0.5\text{MPa} \sim 5\text{MPa}$ の範囲である。

【0016】

本発明の第1の製造方法の前記(iii)の工程において、前記基板の線膨張係数と前記II族窒化物結晶の線膨張係数との差によって発生する応力を利用して分離を行うことが好ましい。

【0017】

前記本発明の第1の製造方法において、前記(i)の工程が、

(i-1)前記基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 < u < 1$ 、 $0 < v < 1$ である)で表される第1の半導体層を形成する工程と、

(i-2)前記第1の半導体層の一部を除去して凸部を形成する工程と、

(i-3)組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ (ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ である)で表される第2の半導体層を前記第1の半導体層の凸部の上面から成長させることによって、前記凸部以外の部分が空隙となった前記III族窒化物層を形成する工程を含み、

前記(iii)の工程において前記凸部の上面において前記第1の半導体層と前記第2の半導体層とを分離することが好ましい。

【0018】

前記上面は、C面であることが好ましい。

【0019】

前記(i-2)の工程において、前記凸部がストライプ状に形成されることが好ましい。

【0020】

前記(i-2)の工程において、前記凸部の上面以外の凹部の部分をマスク膜によって覆うことが好ましい。前記マスク膜は、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウムおよび酸化ニオブ、タングステン、モリブデン、ニオブ、タングステンシリサイド、モリブデンシリサイドおよびニオブシリサイドが好ましく、これらは単独で使用してもよいし、2種類以上で併用してもよい。前記マスク膜は、高融点金属または高融点金属化合物から形成されていることが好ましい。

10

【0021】

本発明の製造方法において、前記基板がサファイア基板であることが好ましい。

【0022】

本発明の製造方法において、前記アルカリ金属が、ナトリウム、リチウムおよびカリウムから選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

【0023】

本発明の製造方法において、前記融液が、アルカリ土類金属をさらに含むことが好ましい。

【0024】

本発明の第1の製造方法において、前記(i)の工程が、
 (i-a) 基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 < u < 1$ 、 $0 < v < 1$ である) で表される第1の半導体層を形成する工程と、
 (i-b) 前記第1の半導体層の一部分を前記基板が露出するまで除去して空隙となる凹部を形成し、かつ残りの部分を凸部に形成する工程とを含み、
 前記(ii)の工程において、前記(i-b)の凸部表面においてIII族窒化物結晶を成長させることが好ましい。

20

【0025】

本発明の第1の製造方法において、前記(i)の工程が、
 (i-c) 基板上に、パターンニングされたマスク膜を形成する工程と、
 (i-d) 前記マスク膜から露出する前記基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 < u < 1$ 、 $0 < v < 1$ である) で表される凸状の第1の半導体層を形成し、かつ前記凸状の第1の半導体層が形成されていない凹部を空隙とする工程とを含み、
 前記(ii)の工程において、前記(i-c)の第1の半導体層表面においてIII族窒化物結晶を成長させることが好ましい。

30

【0026】

本発明の第1の製造方法の前記(i)の工程において、前記空隙を備えるIII族窒化物層が、組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ (ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ である) で表される半導体層を含み、該半導体層を形成後、アンモニアと窒素の混合雰囲気中で昇温熱処理することにより、該半導体層中または該半導体層表面に空隙を形成することが好ましい。この場合、前記空隙を備えるIII族窒化物層が、組成式 $Ga_xIn_{1-x}N$ (ただし、 $0 < x < 1$ である) からなることが好ましい。前記昇温熱処理の昇温レートは、 $50 \sim 100$ /分の範囲が好ましい。

40

【0027】

本発明の製造方法において、前記空隙の周期が $30 \mu m$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $50 \mu m$ 以上であり、さらに好ましくは $100 \mu m$ 以上である。なお、空隙とは、結晶断面に観測される空間を示し、SEM (Scanning Electron Microscope) で観察可能な空間 (例えば、サブ μm オーダー) 若しくはそれ以上の空間を意味する。また、前記空隙の周期は、複数の空隙が並んだ場合の、相互間の距離であり、ピッチを意味する。これは、例えば、電子顕微鏡で測定できる。なお、前記空隙の周期は、例えば、前記凸

50

部表面等のIII族窒化物結晶の成長点の相互の距離（ピッチ）で表すこともできる。また、この成長点の形成の仕方（例えば、大きさ、位置、相互距離）により、空隙の周期を調整することができる。

【0028】

つぎに、本発明のIII族窒化物基板は、本発明の製造方法により製造されたIII族窒化物基板である。

【0029】

本発明の基板において、転位密集領域の周期は、 $30\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは、 $50\ \mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましく、 $100\ \mu\text{m}$ 以上である。転位密集領域とは、刃状転位やらせん転位の数が、 $10^7 \sim 10^8 / \text{cm}^2$ 以上ある領域である。その測定方法としては、例えば、電子線照射によるカソードルミネッセンスを観察することで暗点の数より求める方法や、ピロリン酸などの酸（200）でエッチングした後、AFMなどで凹凸を観測する方法等があげられる。

10

【0030】

つぎに、本発明の半導体装置は、基板と、前記基板上に形成された半導体素子とを備える半導体装置であって、前記基板は、本発明の製造方法によって製造されたIII族窒化物基板である。前記半導体素子は、レーザダイオードまたは発光ダイオードであることが好ましい。

【0031】

以下、本発明の実施の形態について例をあげて説明する。

20

【0032】

本発明の方法は、III族窒化物基板を製造するための方法である。この方法によれば、III族窒化物半導体単結晶のみからなる基板を製造できる。

【0033】

この方法では、まず、基板上に、空隙を備えるIII族窒化物層を形成する（工程（i））。基板には、例えばサファイア基板を用いることができる。空隙を備えるIII族窒化物層を形成する方法の一例を以下に説明する。

【0034】

まず、基板上に、組成式 $\text{Al}_u\text{Ga}_v\text{In}_{1-u-v}\text{N}$ （ただし、 $0 < u < 1$ 、 $0 < v < 1$ である）で表される第1の半導体層を形成する（工程（i-1））。第1の半導体層は、例えば、MOCVD法やMBE法で形成できる。

30

【0035】

次に、前記第1の半導体層の一部を除去して凸部を形成する（工程（i-2））。凸部は、フォトリソグラフィとエッチングとを組み合わせた公知の方法で形成できる。凸部の上面は、通常、C面となる。凸部の形状は、以下の工程で基板の分離を行いやすい形状が選択され、例えばストライプ状やドット状に形成することができる。凸部の面積は、全体の面積の50%以下であることが好ましい。ストライプ状の凸部を形成する場合、凸部の幅は、例えば、 $1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ であり、隣接する凸部間の幅は、例えば、 $5\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ である。

【0036】

40

工程（i-2）では、凸部の上面以外の部分（凹部）をマスク膜によって覆うことが好ましい。マスク膜は、例えば、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウムまたは酸化ニオブで形成できる。また、マスク膜は、融点が高い（融点が 1000 以上）の高融点金属または高融点金属化合物で形成してもよい。具体的には、タングステン、モリブデン、ニオブ、タングステンシリサイド、モリブデンシリサイドまたはニオブシリサイドで形成してもよい。

空隙層のあるシード層を形成する方法

次に、組成式 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ （ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ である）で表される第2の半導体層を前記第1の半導体層の凸部の上面から成長させることによって、

50

前記凸部以外の部分が空隙となった前記III族窒化物層を形成する工程((i-3))。第2の半導体層は、第1の半導体層と同じ組成でもよいし、異なる組成でもよい。第2の半導体層は、例えばMOCVD法やMBE法で形成できる。凸部の上面(C面)から成長した第2の半導体層は、上方および横方向に成長するため、隣接する凸部から成長した第2の半導体層が空間中でドッキングしてブリッジ構造を形成する。このようにして、凸部以外の部分に空隙が形成されたIII族窒化物層が形成される。このようにして得られたIII族窒化物半導体の結晶層を種結晶として、以下の工程(ii)で結晶成長を行う。

【0037】

次に、窒素を含む雰囲気下(好ましくは100気圧以下の加圧雰囲気)において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属とを含む融液に前記III族窒化物層の表面を接触させることによって、前記少なくとも1つのIII族元素と窒素とを反応させて前記III族窒化物層上にIII族窒化物結晶を成長させる(工程(ii))。窒素を含む雰囲気下としては、例えば、窒素ガスや、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気を適用できる。アルカリ金属には、ナトリウム、リチウムおよびカリウムから選ばれる少なくとも1つ、すなわち、それらの1つまたはそれらの混合物が用いられ、これらは通常、フラックスの状態で行われる。

10

【0038】

融液は、例えば、材料を坩堝に投入して加熱することによって調製される。融液を作製したのち、融液を過飽和の状態とすることによって半導体結晶が成長する。材料の溶解および結晶成長は、例えば、温度が700 ~ 1100 程度で、圧力が1気圧 ~ 50気圧程度で行われる。なお、融液は、アルカリ土類金属をさらに含んでもよい。アルカリ土類金属としては、例えば、Ca、Mg、Sr、Ba、Beなどを用いることができる。

20

【0039】

この方法によれば、組成式 $Al_sGa_tIn_{1-s-t}N$ (ただし $0 \leq s \leq 1$ 、 $0 \leq t \leq 1$)で表されるIII族窒化物結晶が得られる。例えば、材料となるIII族元素としてガリウムのみを用いることによってGaN結晶が得られ、材料となるIII族元素としてガリウムおよびアルミニウムを用いることによって組成式 $Al_sGa_{1-s}N$ (ただし $0 \leq s \leq 1$)で表される結晶が得られる。

【0040】

次に、前記基板を含む部分と前記III族窒化物結晶を含む部分とを、前記空隙の近傍において分離する(工程(iii))。この分離工程は、機械的に行ってもよいし、前記基板の線膨張係数と前記III族窒化物結晶の線膨張係数との差によって発生する応力を利用して行ってもよい。線膨張係数の差を利用する場合には、例えば工程(ii)ののちの冷却工程(自然冷却を含む)で分離を行うことができる。なお、上述した(i-1) ~ (i-3)の工程を行う場合には、工程(iii)では、前記凸部の上面において前記第1の半導体層と前記第2の半導体層とを分離する。

30

【0041】

このようにして、III族窒化物結晶のみからなる基板が得られる。なお、上述した一例では、III族窒化物層に凸部を形成する場合について説明したが、凸部は基板に形成してもよい。この場合の製造方法を以下に説明する。

40

【0042】

この場合には、まず、基板の表面を加工して凸部を形成する(工程(I))。基板には、例えば、表面がC面であるサファイア基板を用いることができる。凹凸部の形成は、例えば、フォトリソグラフィ工程と、塩素ガスを用いたドライエッチングにより、作製することができる。

【0043】

次に、前記凸部の上面からIII族窒化物層を成長させることによって、前記基板と前記III族窒化物層との間に空隙が形成された種結晶基板を形成する(工程(II))。III族窒化物層は、MOCVD法やMBE法で形成できる。ここで形成されたIII族窒化物半導体の結晶層を種結晶として、以下の工程で結晶成長を行う。

50

【 0 0 4 4 】

次に、窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属とを含む融液に前記III族窒化物層の表面を接触させることによって、前記少なくとも1つのIII族元素と窒素とを反応させて前記III族窒化物層上にIII族窒化物結晶を成長させる（工程（III））。その後、前記基板を含む部分と前記III族窒化物結晶を含む部分とを前記空隙の近傍において分離する（工程（IV））。工程（III）および（IV）は、上述した工程（ii）および（iii）と同様であるため、重複する説明は省略する。工程（III）では、基板の凸部の上面において基板の分離が行われる。

【 0 0 4 5 】

空隙を有する基板を種結晶として用いることにより、サファイア基板をGaN単結晶と分離することができる。この分離工程は、機械的に行ってもよいし、前記基板の線膨張係数と前記III族窒化物結晶の線膨張係数との差によって発生する応力を利用して行ってもよい。線膨張係数の差を利用する場合には、例えば、工程（II）ののちの冷却工程（自然冷却を含む）で分離を行うことができる。

【 0 0 4 6 】

上記実施例では、空隙を備えるIII族窒化物層を形成した基板を用いて、液相成長させたIII族窒化物結晶を空隙の近傍で分離する方法について説明したが、以下の方法においても空隙を形成することができ、同様にIII族窒化物結晶を分離することができる。

【 0 0 4 7 】

まず、基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 < u < 1$ 、 $0 < v < 1$ である）で表される第1の半導体層を形成する（工程（i））。第1の半導体層は、例えば、MOCVD法やMBE法で形成できる。

【 0 0 4 8 】

次に、前記第1の半導体層の一部を基板上面まで除去して凸部を形成する（工程（ii））。凸部は、フォトリソグラフィとエッチングとを組み合わせた公知の方法で形成できる。凸部の上面は、通常、C面となる。凸部の形状は、以下の工程で基板の分離を行いやすい形状が選択され、例えば、ストライプ状やドット状に形成することができる。

【 0 0 4 9 】

本実施例では、前記第1の半導体層の凸部上面に、窒素を含む雰囲気下（好ましくは100気圧以下の加圧雰囲気）において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属とを含む融液に前記第1の半導体層の表面を接触させることによって、前記少なくとも1つのIII族元素と窒素とを反応させてIII族窒化物結晶を成長させる（工程（iii））。

【 0 0 5 0 】

これにより、前記基板と前記III族窒化物結晶との間に空隙が形成される。本実施例では、III族窒化物結晶を、窒素を溶解させたIII族元素とアルカリ金属とを含む融液中で、液相成長させるため、従来の有機金属気相成長（MOCVD：Metal Organic Chemical Vapor Deposition）法やハイドライド気相成長（HVPE）法などの気相成長と比較して、横方向の成長速度を早くすることができる。そのため、凸部の面積は、全体の面積の10%以下であることが好ましい。ストライプ状の凸部を形成する場合、凸部の幅は、例えば、 $1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ であり、隣接する凸部間の幅は、例えば、 $20\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ である。凸部の周期は、 $30\ \mu\text{m}$ 以上が望ましい。より望ましくは、 $50\ \mu\text{m}$ 以上であり、さらに望ましくは $100\ \mu\text{m}$ 以上である。

【 0 0 5 1 】

一般的なMOCVD法、MBE法、HVPE法などの気相成長法では、横方向の成長レートが遅く、凸部間の幅を $20\ \mu\text{m}$ 以下に設定しないと、それぞれの凸部から成長した結晶が図1のように合体することができない。また、凸部の幅は、結晶を成長させるためには数 μm 程度が必要である。そのため、凸部が形成されている領域と、形成されていない領域の比率は、ほぼ20%以上となる。しかしながら、液相成長では、横方向成長を促進

10

20

30

40

50

でき、凸部から大きな単結晶を成長させることができるため、その比率をさらに小さくできる。凸部の比率をさげることは、LPEした結晶部と基板とが接する面積を小さくできることを意味しており、空隙近傍で基板を安定に分離することができ、その実用的効果は大きい。また、転位密集部の周期は、30 μm以上が望ましい。より望ましくは50 μm以上であり、さらに望ましくは100 μm以上が望ましい。

【0052】

次に、前記基板と前記III族窒化物結晶とを、前記空隙の近傍において分離する(工程(iv))。この分離工程は、機械的に行ってもよいし、前記基板の線膨張係数と前記III族窒化物結晶の線膨張係数との差によって発生する応力を利用して行ってもよい。線膨張係数の差を利用する場合には、例えば、工程(ii)ののちの冷却工程(自然冷却を含む)で分離を行うことができる。

10

【0053】

また、凸部の半導体層を基板上に形成する方法として、以下の別の方法でもよい。

【0054】

まず、基板上に、マスク膜をパターニングする。マスク膜は、例えば、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化酸化アルミニウム、で形成できる。また、マスク膜は、融点が高い(融点が1000以上)高融点金属または高融点金属化合物で形成してもよい。具体的には、チタン、タングステン、モリブデン、ニオブ、タングステンシリサイド、モリブデンシリサイドまたはニオブシリサイドで形成してもよい。

20

【0055】

次に、マスク膜から露出する基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 < u < 1$ 、 $0 < v < 1$ である)で表される半導体層を形成する。半導体層は、例えば、MOCVD法やHVPE法で形成できる。

【0056】

上記シード基板を用いて、窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属とを含む融液中でIII族窒化物結晶を成長させる。

【0057】

最後に、前記基板と前記III族窒化物結晶とを、前記空隙の近傍において分離する。

30

【0058】

以下、実施可能な例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例1】

【0059】

実施例1では、サファイア基板上に、有機金属気相成長(MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法や分子線エピタキシー(MBE: Molecular Beam Epitaxy)法、HVPE法によってGaN結晶を成膜し、液相エピタキシャル成長(LPE: Liquid Phase Epitaxy)法、によってGaN系単結晶基板を得る方法について説明する。ここでいうGaN系結晶とは、組成式 $Al_sGa_tIn_{1-s-t}N$ (ただし、 $0 < s < 1$ 、 $0 < t < 1$)で表される半導体を意味する。本実施例では、GaN単結晶基板を製造する場合を例に挙げて説明するが、AlGaNやAlNといった単結晶基板を製造する場合も同様の方法で行うことができる。

40

【0060】

まず、図1(a)に示すように、サファイア(結晶性 Al_2O_3)からなるサファイア基板11上に、MOCVD法によってGaNからなるシード層12を形成する。具体的には、基板温度が約1020 ~ 1100になるようにサファイア基板を加熱したのち、トリメチルガリウム(TMG)と NH_3 とを基板上に供給することによって、GaNからなるシード層12を成膜する。なお、シード層12のIII族元素は、ガリウムに限らず、アルミニウムまたはインジウムを含んでもよい。すなわち、シード層12は、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 < u < 1$ 、 $0 < v < 1$ である)で表される半導体結晶であ

50

ればよい。

【 0 0 6 1 】

次に、図 1 (b) に示すように、シード層 1 2 の上面側の一部をエッチングすることによって、ストライプ状の凸部を形成する。具体的には、まず、シード層 1 2 の上面にレジスト膜を塗布したのち、塗布したレジスト膜をフォトリソグラフィー法によってストライプ状にパターニングすることによってレジストパターン 1 3 を形成する。続いて、レジストパターン 1 3 をマスクとして、シード層 1 2 に対してドライエッチングを行うことによって、シード層 1 2 の上部に、断面幅が約 3 μm の凸部と断面幅が約 1 2 μm の凹部とを 1 周期とする周期構造を形成する。以下の工程において基板の分離を容易にするために、凸部の幅は狭い方が好ましい。なお、本実施例では凸部をストライプ構造としたが、それ以外の構造であっても問題はない。例えば、ドット状の構造を面内に配置してもよい。

10

【 0 0 6 2 】

次に、図 1 (c) に示すように、凹部の部分にのみマスク膜 1 4 を形成する。なお、マスク膜 1 4 は、凹部の側壁面の全面を覆っていてもよく、壁面の一部のみを覆っていてもよい。マスク膜 1 4 は、例えば以下のように形成する。まず、電子サイクロトロン共鳴 (E C R) スパッタ法を用いて、シード層 1 2 およびレジストパターン 1 3 を覆うように、窒化シリコン (S i N x) からなる薄膜を堆積させる。ここで、シリコンの原料には、固体シリコンを用い、反応性ガスには窒素を用い、プラズマガスにはアルゴンを用いることができる。このように、E C R スパッタ法を用いてマスク膜を形成することによって、良質のマスク膜を低温で形成することができる。次に、レジスタパターン 1 3 をリフトオフ

20

【 0 0 6 3 】

次に、図 1 (d) に示すように、露出した凸部の上面を種結晶として G a N 結晶からなる選択成長層 1 5 を再成長させる。例えば、低圧の M O C V D 法 (2 6 6 0 0 P a (2 0 0 T o r r) 、 1 0 5 0) によって、G a N を形成する。選択成長層 1 5 は、マスク膜 1 4 で覆われていない凸部の上面から選択的に成長する。選択成長層 1 5 は、各凸部の上面から上方に成長すると共に、基板面に平行な方向にも成長 (ラテラル成長) する。凸部の上面から横方向に成長した G a N は、隣の凸部から成長した G a N と空間上 (凹部のほぼ中央部) でドッキングし、エアブリッジ構造を形成する。これにより、横方向に成長した部分の転位密度を低減できる。

30

【 0 0 6 4 】

このように選択成長層 1 5 を成長させることによって、複数の凸部の上面から成長する各結晶は一体化され、且つ、その上面は C 面となる。結果として、シード層 1 2 と選択成長層 1 5 とは、空隙を備える半導体層を構成する。このようにして、空隙を備える半導体層が形成された種結晶基板 (エアブリッジ構造基板) 1 7 が得られる。なお、選択成長層 1 5 の III 族元素は、ガリウムに限らず、アルミニウムまたはインジウムを含んでもよい。すなわち、選択成長層 1 5 は、組成式 $A l_x G a_y I n_{1-x-y} N$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ である) で表される半導体結晶であればよい。

40

【 0 0 6 5 】

次に、得られた種結晶基板 1 7 を用いて、選択成長層 1 5 上に L P E 法によって G a N 結晶 1 6 を育成する (図 1 (e)) 。その後、サファイア基板 1 1 を含む部分と、G a N 結晶 1 6 を含む部分とを、凸部の上面で分離する (図 1 (f)) 。このようにして、G a N 結晶のみからなる基板が得られる。

【 0 0 6 6 】

以下、G a N 結晶 1 6 の成長方法について説明する。図 2 (a) に、用いられる L P E 装置の一例を示す。

【 0 0 6 7 】

図 2 (a) の L P E 装置は、原料ガスである窒素ガス、またはアンモニアガス (N H ₃ ガス) と窒素ガスとの混合ガスを供給するための原料ガスタンク 2 1 と、育成雰囲気

50

力を調整するための圧力調整器 22 と、リーク用バルブ 23 と、結晶育成を行うためのステンレス容器 24 と、電気炉 25 とを備える。図 2 (b) は、ステンレス容器 24 を拡大したものであって、ステンレス容器 24 の内部には、坩堝 26 がセットされている。坩堝 26 は、ポロニナイトライド (BN) やアルミナ (Al_2O_3) などからなる。坩堝 26 は、温度を 600 ~ 1000 に制御できる。原料ガスタンク 21 から供給された雰囲気圧力 (100 気圧 ~ 150 気圧) は、圧力調整器 22 によって 100 気圧以下の範囲に制御できる。

【 0068 】

以下、GaN 結晶の成長方法について説明する。まず、Ga とフラックスである Na とを規定量秤量して、種結晶基板 (図 1 (d) の基板) とともに坩堝 26 内にセットした。本実施例では、Ga と Na とのモル比を 2 . 7 : 7 . 3 とした。なお、比較のため、エブリッジ構造ではない一般的な種結晶基板 (サファイア基板上に GaN 層を成膜した基板) も同時にセットして結晶成長を行った。次に、坩堝 26 を 800 に保持し、5 atm の圧力でアンモニア (40%) が混合された窒素ガスを供給した。アンモニアを混合することによって、育成時の雰囲気圧力を低減できるが、必ずしもアンモニアを混入する必要はない。アンモニアを混入しない窒素ガス雰囲気でも、50 atm の圧力下で結晶を育成することができる。この状態で温度と圧力を一定に保持し、96 時間 LPE 成長を行った。このようにして得られた GaN 結晶 16 の厚さは、100 μ m であった。

【 0069 】

基板であるサファイアの線膨張係数は $7.5 \times 10^{-6} / K$ であり、一方、成長した GaN の線膨張係数は、 $5.5 \times 10^{-6} / K$ である。そのため、一般的な種結晶基板を用いて結晶成長を行ったサンプルでは、育成温度が高温 (例えば、800) であるため、室温状態では大きな反りが発生した。このような反りの発生は、デバイス作製プロセスにおけるマスク合わせなどの工程において大きな問題となる。一方、本発明の種結晶基板 (エブリッジ構造基板) 上に GaN 結晶を成長させたサンプルでは、結晶育成後の冷却時にシード層 12 と選択成長層 15 との界面で、基板が分離した。これは、結晶育成後の冷却時において線膨張係数の差によって応力が生じたこと、および凸部の面積が小さいために応力が凸部に集中することによるものと考えられる。このようにして、GaN 結晶のみが剥離した GaN 単結晶基板が得られた。

【 0070 】

得られた GaN 単結晶に電子線を照射してカソードルミネッセンス (cathodoluminescence : CL) の面内分布を観測することによって、転位密度を評価した。転位部分は、発光強度が弱いため黒点として観測される。本実施例で得られた GaN 単結晶では、転位密度が $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 以下と低かった。これに対して、サファイア基板 11 上のシード層 12 について測定したところ、転位密度が $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ と高かった。このように、本実施例の方法で GaN 単結晶を成長させることによって、結晶の転位密度を低減できた。

【 0071 】

転位密度が $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 以下という値は、CD や DVD の読み書き用の半導体レーザの作製に用いられている GaAs 基板と同程度の低転位密度である。したがって、上記実施例によれば、10000 時間以上の寿命を有する半導体レーザを作製するのに十分な特性の GaN 単結晶基板が得られたと考えられる。

【 0072 】

上記の方法によって GaN 結晶を製造し、その転位密度および PL 強度を測定した。転位密度は $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 以下であった。PL 強度のスペクトルを図 3 (b) に示す。図 3 (b) のスペクトルの 360 nm 付近のピークの強度は、22 (V) であった。比較のため、通常の方法で作製した GaN 薄膜の PL 強度を図 3 (a) に示す。なお、図 3 (a) と図 3 (b) とは、スリット幅が異なる条件で測定されたスペクトルである。図 3 (a) のスペクトルの 360 nm 付近のピーク強度は、0.48 (V) であった。本発明の方法によって得られる結晶は、従来の方法で作製した結晶に比べて 50 倍程度の P

10

20

30

40

50

L強度が得られた。

【0073】

なお、本実施例では、ガリウムを用いたGaN単結晶基板の製造について説明したが、基板上に作製する光デバイスの使用波長に対して吸収の少ない基板を製造することが望ましい。そのため、紫外線領域の半導体レーザや発光ダイオード用基板としては、Alが多く含まれ短波長域の光吸収が少ない $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$)単結晶を形成することが好ましい。本発明では、Gaの一部を他のIII族元素に置き換えることによって、このようなIII族窒化物半導体単結晶を形成することも可能である。

【0074】

上記実施例では、簡単な育成装置を用いてGaN単結晶基板を作製したが、より高品質な基板を作製するため、大型の育成装置による基板の製造も可能である。その場合のLPE装置の一例を図4に示す。

【0075】

図4のLPE装置は、ステンレス製のチャンバー31と炉蓋32とからなる電気炉30を備え、10atmの気圧に耐えられるようになっている。チャンバー31内には、加熱用のヒータ33が配置されている。チャンバー31は、ゾーン300a、300b、300cからなる3つのゾーンから構成されており、それぞれには熱電対34a~34cが取り付けられている。3つのゾーンは、温度範囲が ± 0.1 に収まるように制御されており、炉内の温度は均一に制御される。炉心管35は、炉内の温度の均一性を向上させるとともに、ヒータ33から不純物が混入することを防止するために配置される。

【0076】

炉心管35の内部には、窒化ホウ素(BN)からなる坩堝36が配置されている。坩堝36に材料を投入し、坩堝の温度を上昇させることによって融液37が調製される。種結晶となる基板10は基板固定部38に取り付けられる。図4の装置では、複数枚の基板10を基板固定部38に固定できる。この基板10は、回転モータ39aによって回転される。融液37には、攪拌用のプロペラ40が浸漬できるようになっている。プロペラ40は、回転モータ39bによって回転される。本実施例では、雰囲気気圧力が10atm以下であるため通常のリフトモータを使用できるが、10atm以上の雰囲気気圧力下では、電磁誘導型の回転機構が使用される。雰囲気ガス(原料ガス)は、ガス源41から供給される。雰囲気ガスの圧力は、圧力調整器42によって調整される。雰囲気ガスはガス精製部43によって不純物が除去されたのちに、炉内に送られる。

【0077】

以下、結晶成長の方法について説明する。

【0078】

(1)まず、GaとフラックスであるNaとを、所定の量だけ秤量し、坩堝内にセットする。Gaには、純度が99.9999%(シックスナイン)のものが用いられる。Naには、精製したNaが用いられる。He置換したグローブボックス内でNaを加熱して融解し、表面層に現れる酸化物などを除去することによってNaの精製を行うことができる。また、ゾーンリファイニング法によってNaを精製してもよい。チューブ内でNaの融解と固化を繰り返すことによって、不純物を析出させ、それを除去することによってNaの純度を上げることができる。

【0079】

(2)坩堝内の原材料を融解するため、電気炉内の温度を900℃まで上昇させ、原材料の融液を調製する。この段階では、種結晶基板は坩堝に投入しない。GaとNaとを攪拌するため、プロペラを融液中に入れて数時間、融液を攪拌する。雰囲気ガスは、例えば、窒素ガス、またはアンモニアを含む窒素ガスである。この段階で、GaやNaと窒素ガスとが反応することを避けるため、窒素ガスの圧力は1atm程度にする。なお、アンモニアを混入すると、より低圧で反応が起こるため、この段階では窒素ガスのみを雰囲気ガスとするが好ましい。

【0080】

10

20

30

40

50

(3) 次に、坩堝の温度を800 に設定し、融液を過飽和状態とする。また、雰囲気圧力を上昇させる。本実施例では、雰囲気は、例えば窒素ガスのみで50atmとする。次に、種結晶基板を融液の真上まで降下させ、基板の温度を融液の温度に近づける。数分後、種結晶基板を融液中に入れ、GaN結晶の育成を開始する。

【0081】

(4) 結晶育成中は10rpm~200rpmの範囲の回転速度で基板を回転させる。望ましくは、100rpm前後で回転させる。24時間結晶を育成したのち、基板を上昇させて融液から取り出す。基板を上昇させたのち、基板表面に残っている融液を除去するため、300rpm~1500rpmの間で基板を回転させる。望ましくは、1000rpm前後で回転させる。その後、基板をチャンバーから取り出す。なお、結晶育成中は、

10

【0082】

本実施例では、エアブリッジ構造の種結晶基板を用いているため、基板の冷却時に、種結晶基板の凸部からGaN基板が剥離しており、反りのないフラットなGaN単結晶基板が得られた。

【0083】

得られた基板を評価したところ、転位密度は $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 以下であった。また、得られた基板のPL強度は、通常のMOCVD法で作製したGaN薄膜のPL強度の50倍程度であった。

20

【0084】

本実施例では、Naのみのフラックスを用いたが、Li、Na、KフラックスやCaなどのアルカリ土類金属との混合フラックスを用いても、同様の効果が得られる。例えば、NaとCaの混合フラックスでは、Caを10%程度混入することで、より低圧での結晶育成が可能となる。

【0085】

本発明によれば、サファイア基板を含まず、反りがなく、転位密度が低いGaN単結晶基板を、量産性よく製造できる。そのため、高い信頼性を有するデバイスを製造可能な基板を低コストで供給できる。特に、反りがなく、基板全域において転位密度が低いことによって、半導体レーザなどのデバイス製造プロセスを簡素化でき、また高い歩留まりで

30

【実施例2】

【0086】

実施例2では、実施例1で得られた基板を用いて半導体レーザを作製する一例について説明する。半導体レーザ50の構造を図5に示す。

【0087】

まず、上記実施例で得られる基板51上に、キャリア密度が 5×10^{18} 以下になるようにSiをドーブしたn形GaNからなるコンタクト層52を形成する。基板51は、サファイア上にIII族窒化物結晶が形成された基板またはIII族窒化物結晶からなる基板である。GaN系の結晶(GaとNとを含む結晶)では、不純物としてSiを添加するとGaの空孔が増加する。このGaの空孔は容易に拡散するため、この上にデバイスを作製すると寿命などの点で悪影響を与える。そのため、キャリア密度が 3×10^{18} 以下になるようにドーピング量を制御する。

40

【0088】

次に、コンタクト層52上に、n形 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ からなるクラッド層53とn形GaNからなる光ガイド層54とを形成する。次に、 $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{N}$ からなる井戸層(厚さ約3nm)とGaNからなるバリア層(厚さ約6nm)とによって構成された多重量子井戸(MQW)を活性層55として形成する。次に、p形GaNからなる光ガイド層56とp形 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ からなるクラッド層57と、p形GaNからなるコンタクト層58とを形成する。これらの層は公知の方法で形成できる。半導体レーザ50はダブル

50

ヘテロ接合型の半導体レーザであり、MQW活性層におけるインジウムを含む井戸層のエネルギーギャップが、アルミニウムを含むn形およびp形クラッド層のエネルギーギャップよりも小さい。一方、光の屈折率は、活性層55の井戸層が最も大きく、以下、光ガイド層、クラッド層の順に小さくなる。

【0089】

コンタクト層58の上部には、幅が2 μ m程度の電流注入領域を構成する絶縁膜59が形成されている。p形のクラッド層57の上部およびp形のコンタクト層58には、電流狭窄部となるリッジ部が形成されている。

【0090】

p形のコンタクト層58の上側には、コンタクト層58とオーミック接触するp側電極500が形成されている。p側電極500は、ニッケル(Ni)と金(Au)との積層体からなる。

10

【0091】

n形のコンタクト層52の上側には、コンタクト層52とオーミック接触するn側電極501が形成されている。n側電極501は、チタン(Ti)とアルミニウム(Al)との積層体からなる。

【0092】

上記方法で製造された半導体レーザのデバイス評価を行った。得られた半導体レーザに対して、p側電極とn側電極との間に順方向の所定の電圧を印加すると、MQW活性層にp側電極から正孔、n側電極から電子が注入され、MQW活性層において再結合し光学利得を生じて、発振波長404nmでレーザ発振を起こした。

20

【0093】

本実施例の半導体レーザは、基板として、転位密度が $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 以下と低い基板を用いているため、高転位密度のGaN基板上に作製した半導体レーザと比較して、しきい値の低下、発光効率の向上、信頼性の向上が見られた。

【0094】

本発明によって得られる基板を用いてLDやLEDを作製する効果として、以下のことが挙げられる。サファイア基板が除去でき、反りがなく転位密度が低いGaN単結晶基板を用いることによって、LD作製プロセス中のマスク合わせなどが容易かつ正確に行えるため、高い信頼性を有するLDを高い歩留まりで作製することができる。また、反りがなく転位密度が低いGaN単結晶基板を用いることで、デバイスへの歪み影響を低減できるため、デバイスの信頼性を向上できる。基板全域で転位密度が低いため、ワイドストライプ型LDにおいて、高い信頼性を実現できる。さらに、GaN基板を用いることで劈開が可能となり、ドライエッチング工程が不必要となり、製造プロセスを簡素化でき、デバイスを低コストに製造できる。

30

【実施例3】

【0095】

実施例3では、基板に凹凸を形成する方法の一例について説明する。まず、図6(a)に示すように、(0001)面のサファイア(結晶性 Al_2O_3)からなるサファイア基板61上に、空隙となる凹凸部を形成する。凹凸部は、フォトリソグラフィによりストライプのレジストパターンを形成し、塩素ガスを用いたドライエッチングによって形成する。

40

【0096】

次に、図6(b)に示すように、空隙部となる凹部の部分にのみSiNx膜62を形成する。具体的には、まず、凸部にレジストパターンを形成し、その後、電子サイクロトロン共鳴(ECR)スパッタ法を用いて、窒化シリコン(SiNx)からなる薄膜を堆積させる。レジストパターンをリフトオフすることによって、凹部にSiNx膜を形成できる。

【0097】

次に、MOCVD法によってGaNからなるシード層63をサファイア面である凸部に

50

形成する。具体的には、基板温度が約1020 ~ 1100 になるようにサファイア基板を加熱したのち、トリメチルガリウム (TMG) とNH₃とを基板上に供給することによって、GaNからなるシード層を成膜する。なお、シード層のIII族元素は、ガリウムに限らず、アルミニウムまたはインジウムを含んでもよい。すなわち、シード層は、組成式Al_uGa_vIn_{1-u-v}N (ただし、0 ≤ u ≤ 1、0 ≤ v ≤ 1である) で表される半導体結晶であればよい。このようにして得られたIII族窒化物半導体の結晶層を種結晶として、結晶成長を行う。

【実施例4】

【0098】

実施例1においては、フラックスを用いたLPE法によって、エアブリッジ構造の種結晶基板上にGaN単結晶を形成した。しかしながら、このエアブリッジ構造の基板は昇華法による結晶育成の種結晶としても利用することができる。この場合の結晶成長装置の一例として、結晶成長装置を図7に示す。

【0099】

図7の結晶成長装置は、流量調整器80と、電気炉81と、熱電対87とを備える。電気炉81の内部には石英管82が設置され、その中にGaNパウダー83が入ったポロナイトライド (BN) 製の坩堝84が置かれている。図中の矢印88方向からNH₃ガスを含む窒素ガスを供給し、電気炉81内を、10体積%程度のNH₃ガスを含む窒素ガス雰囲気となるように流量調整器80で調整する。坩堝84の温度を上昇させるとGaNパウダー83が窒素ガス (NH₃ガス) と反応して分解し、上方に飛び出し、基板ヒータ85によって加熱された基板86上に付着する。基板ヒータ85上に取り付けられる基板86には、実施例1で説明したエアブリッジ構造の種結晶基板を用いることができる。GaN種結晶基板上に、GaN単結晶を育成した後、電気炉内の温度を降下させ、基板ヒータの温度も降下させると、サファイア基板の線膨張係数と育成したGaN結晶の線膨張係数との差によって、育成したGaN単結晶がサファイア基板から剥離した。

【0100】

なお、電気炉内の圧力は、1atm以上が好ましい。圧力を増加することでGaNの分解温度を上昇させ、坩堝ではGaNを分解し、かつ、基板上ではGaNを生成させることが容易となるため、安定してGaN結晶を基盤上に成長させることができる。

【0101】

なお、上記実施例の方法では、c面Al_xGa_{1-x}N (ただし0 ≤ x ≤ 1) 基板を種結晶として用いることができるが、他の面方位のAl_xGa_{1-x}N (ただし0 ≤ x ≤ 1) 基板を種結晶基板として用いても、組成式Al_xGa_{1-x}N (ただし0 ≤ x ≤ 1) で表される単結晶基板が得られる。例えば、a面GaN基板を種結晶として用いた場合、得られた単結晶基板を用いて発光ダイオードを形成すると、ピエゾ効果がないので、正孔と電子とを効率よく再結合させることができ、発光効率の向上が可能である。

本発明の製造方法によって得られる基板を用い、この基板上にIII族窒化物結晶をエピタキシャル成長させることによって、LDやLEDなどの半導体素子を備える半導体装置が得られる。

【実施例5】

【0102】

まず、図8(a)に示すように、サファイア (結晶性Al₂O₃) からなるサファイア基板91上に、MOCVD法によってGaNからなるシード層92を形成する。具体的には、基板温度が約1020 ~ 1100 になるようにサファイア基板91を加熱したのち、トリメチルガリウム (TMG) とNH₃とを基板上に供給することによって、GaNからなるシード層92を成膜する。なお、シード層92のIII族元素は、ガリウムに限らず、アルミニウムまたはインジウムを含んでもよい。すなわち、シード層92は、組成式Al_uGa_vIn_{1-u-v}N (ただし、0 ≤ u ≤ 1、0 ≤ v ≤ 1である) で表される半導体結晶であればよい。

【0103】

10

20

30

40

50

次に、図8(b)に示すように、シード層92をサファイア基板91までエッチングすることによって、ストライプ状の凸部を形成する。具体的には、まず、シード層92の上面にレジスト膜を塗布したのち、塗布したレジスト膜93をフォトリソグラフィ法によってストライプ状にパターンングすることによってレジストパターンを形成する。続いて、レジストパターンをマスクとして、シード層92に対してドライエッチングを行うことによって、図8(c)に示すように、幅が約5 μm の凸部を周期約300 μm で形成する。なお、本実施例では凸部をストライプ構造としたが、それ以外の構造であっても問題はない。例えば、ドット状の構造を面内に配置してもよい。

【0104】

次に、図8(d)に示すように、凸部の上面をシード結晶として、液相成長によりGaN結晶からなるLPE-GaN結晶94を成長させる。液相成長は、図2に示すLPE装置を用いて成長した。坩堝内にナトリウムとガリウムを秤量し、その中に図8(c)のテンプレートを挿入して、50気圧の窒素加圧雰囲気、800 $^{\circ}\text{C}$ で、100時間成長させ、図8(d)のLPE-GaN結晶を成長した。液相成長では、横方向の成長速度が速いので、図8(d)に示すように、凸部同士から成長したLPE-GaN結晶を合体することができた。

【0105】

本実施例では、凸部とLPE-GaN結晶の接触面積が小さいので、融液冷却時に、空隙近傍で簡単にLPE-GaN結晶を分離することができた。また、得られたLPE-GaN結晶は、凸部上と合体部には転位が多く観測されたが、それ以外の部分では低転位であった。本発明では、凸部の周期が300 μm であったので、100 μm 以上の広い領域において低転位の領域が実現できる。そのため、半導体レーザなどを作製する際、導波路を形成するためのマスク合わせの精度を緩和でき、また高出力半導体レーザに必要なワイドストライプの導波路を形成できるので、実用的な効果は大きい。

【0106】

また、別の例として、図9のテンプレートを用いても同様のLPE-GaN結晶を作成することができる。

【0107】

図9(a)に示すように、まず、サファイア基板101上に、大気圧でのCVD法によって、マスク膜102となるSiNx(窒化シリコン)を100nm成長させる。次に、フォトリソグラフィおよびエッチングによって、マスク膜にストライプ状の窓(サファイア基板露出部)を開ける。窓は、ドット状であってもよい。マスク膜の幅は、10 μm とし、その周期は500 μm とした。

【0108】

次に、図9(b)に示すように、マスク膜102から露出するサファイア基板上に、MOCVD法によって、組成式 $\text{Al}_u\text{Ga}_v\text{In}_{1-u-v}\text{N}$ (ただし、 $0 < u < 1$ 、 $0 < v < 1$ 、 $u + v < 1$ である)で表されるシード層103を成膜する。本実施例では、基板温度が約1020 $^{\circ}\text{C}$ ~1100 $^{\circ}\text{C}$ になるようにサファイア基板を加熱し、トリメチルガリウム(TMG)と NH_3 とを基板上に供給することによって、シード層を成長させる。

【0109】

次に、図9(c)に示すように、シード結晶上に、液相成長によりGaN結晶からなるLPE-GaN結晶104を成長させる。液相成長は、図2に示すLPE装置を用いて成長した。

【0110】

本実施例においても、凸部とLPE-GaN結晶の接触面積が小さいので、融液冷却時に、空隙近傍で簡単にLPE-GaN結晶を分離することができた。また、得られたLPE-GaN結晶は、凸部上と合体部には転位が多く観測されたが、それ以外の部分では低転位であった。そのため、半導体レーザなどを作製する際、導波路を形成するためのマスク合わせの精度を緩和でき、また高出力半導体レーザに必要なワイドストライプの導波路を形成できるので、実用的な効果は大きい。

10

20

30

40

50

【実施例 6】

【0111】

図10に示すように有機金属気相成長(MOVPE)法を用いて結晶成長を行う。すなわち、まず気相成長に先立ち、サファイアC面基板111を反応炉内のサセプター上に設置し、真空排気した後200 Torrの水素雰囲気において1050 で15分間加熱し基板表面クリーニングを行う。

【0112】

次に600 まで冷却した後、トリメチルガリウム(TMGe)を20 μ モル/分、アンモニアを2.5 L/分、キャリア水素、窒素をそれぞれ2 L/分ずつ流して図10(a)に示すように多結晶状態のGaNバッファ層112を20 nm堆積する。このときの堆積温度は、500 ~ 600 が最適である。

10

【0113】

次にTMGeの供給のみを停止し、基板温度を1090 まで昇温した後、TMGeを再び供給しGaN単結晶層113を約1 μ m形成する。膜厚はc軸配向性を上げるために0.5 μ m以上あることが望ましい。また成長温度範囲は、1000 より高く、1200 以下がよい。

【0114】

次に、TMI及び水素の供給を停止し、アンモニアと窒素との混合雰囲気中で800 に降温して一定温度になった後、トリメチルインジウム(TMI)を200 μ モル/分、TMGeを20 μ モル/分供給して、InGaN層114を100 nm堆積する。InGaN混晶のInのモル分率は約10%である。TMIとTMGeの供給モル分率を調整することによりInGaN混晶のInのモル分率を調整することが可能である。

20

【0115】

次に、TMIとTMGeの供給を停止し、アンモニアと窒素の混合雰囲気中で800 から1090 まで昇温する。昇温時間は約3分から5分であり比較的短めの時間で行う。この場合図10(b)に示すようにInGaN層114の表面に直径及び深さが数十nmオーダーの凹凸が全面に発生する。この理由は、InGaN活性層から蒸気圧の数桁高いInN結晶が昇温中に蒸発するためと考えられる。

【0116】

次に、TMGeを20 μ モル/分、キャリア水素を2 L/分加えて図10(c)に示すようなGaN単結晶層115を約1 μ mの膜厚成長した後、TMGeの供給のみを停止し、アンモニア、水素、窒素雰囲気中で室温まで冷却する。

30

【0117】

以上のような工程で成長した結果、図10(c)に示すような最表面のGaN単結晶層115とInGaN単結晶層114との界面に直径及び深さが数十nmオーダーの空隙が作製できる。

【0118】

本発明ではGaN単結晶層115の基板側の界面に空隙を作製するために、InGaN層114の熱処理を用いたが、Inを含んでいるAlGaInN層であれば同様の効果が得られることは言うまでもない。空隙を作るためにInGaN層114の表面に凹凸を形成する方法は熱処理が有効であり、特に急激な昇温が効果的である。InGaN層114のInモル分率は好ましくは10%以上であるが、Inを含んでいれば良い。また膜厚は好ましくは100 nm以上であるが、10 nm以上あれば空隙は得られる。

40

【0119】

本実施例では減圧成長の場合を示したが、大気圧あるいは加圧雰囲気における成長でも同様の効果が得られる。

【実施例 7】

【0120】

図11に示すように有機金属気相成長(MOCVD)法を用いて結晶成長を行う。すなわち、まず気相成長に先立ち、サファイアC面基板111を反応炉内のサセプター上に設

50

置し、真空排気した後200 Torrの水素雰囲気において1050 で15分間加熱し基板表面クリーニングを行う。

【0121】

次に600 まで冷却した後、トリメチルガリウム(TMG)を20 μ モル/分、トリメチルインジウム(TMI)を200 μ モル/分、アンモニアを2.5L/分、キャリア窒素を2L/分流して図11(a)に示すように多結晶状態のInGaNバッファ層116を20nm~100nm堆積する。このときの堆積温度は、500~600 が最適である。

【0122】

次にTMG及びTMIの供給を停止し、基板温度を1090 まで昇温する。昇温時間は約3分から5分であり比較的短めの時間で行う。この場合図11(b)に示すようにInGaNバッファ層116の表面に直径及び深さが数十nmオーダーの凹凸が全面に発生する。次に、キャリア水素を更に2L/分加えて流し、図11(c)に示すようにTMGを再び供給しGaN単結晶層117を約1 μ m形成する。膜厚はc軸配向性を上げるために0.5 μ m以上あることが望ましい。また成長温度範囲は、1000 より高く、1200 以下がよい。

【0123】

最後に、TMGの供給のみを停止し、アンモニア、水素、窒素雰囲気室温まで冷却する。

【0124】

以上のような工程で成長した結果、図11(c)に示すような最表面のGaN単結晶層117とInGaNバッファ層116との界面に直径及び深さが数十nmオーダーの空隙が作製できる。

【0125】

本発明ではGaN単結晶層117の基板側の界面に空隙を作製するために、InGaNバッファ層116の熱処理を用いたが、Inを含んでいるAlGaInNバッファ層であれば同様の効果が得られることは言うまでもない。空隙を作るためにInGaNバッファ層116の表面に凹凸を形成する方法は熱処理が有効であり、特に急激な昇温が効果的である。InGaNバッファ層116のInモル分率は好ましくは10%以上であるが、Inを含んでいれば良い。また膜厚は好ましくは100nm以上であるが、10nm以上あれば空隙は得られる。

【産業上の利用可能性】

【0126】

本発明の製造方法によれば、良質なIII族窒化物結晶のみからなり反りが小さい基板を容易に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0127】

【図1】(a)~(f)は、本発明の製造方法の一例を示す工程断面図である。

【図2】(a)~(b)は、本発明の製造方法に用いられる製造装置の一例を示す模式図である。

【図3】(a)は従来の方法によって得られるGaN結晶のPL強度を示すグラフであり、(b)は本発明の一実施例によって得られたGaN結晶のPL強度を示すグラフである。

【図4】本発明の製造方法に用いられる製造装置のその他の一例を示す模式図である。

【図5】本発明の製造方法で製造された基板を用いた半導体装置の一例を示す断面図である。

【図6】(a)~(c)は、本発明の製造方法のさらにその他の例を示す工程断面図である。

【図7】本発明の製造方法に用いられる製造装置のさらにその他の一例を示す模式図である。

10

20

30

40

50

【図8】(a)～(d)は、本発明の製造方法のさらにその他の例を示す工程断面図である。

【図9】(a)～(c)は、本発明の製造方法のさらにその他の例を示す工程断面図である。

【図10】(a)～(d)は、本発明の製造方法のさらにその他の例を示す工程断面図である。

【図11】(a)～(c)は、本発明の製造方法のさらにその他の例を示す工程断面図である。

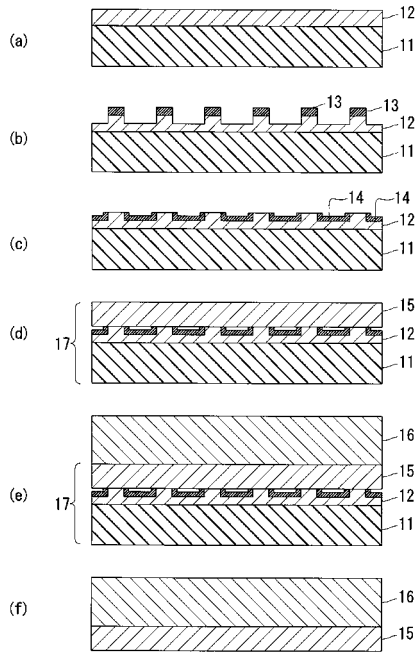
【符号の説明】

【0128】

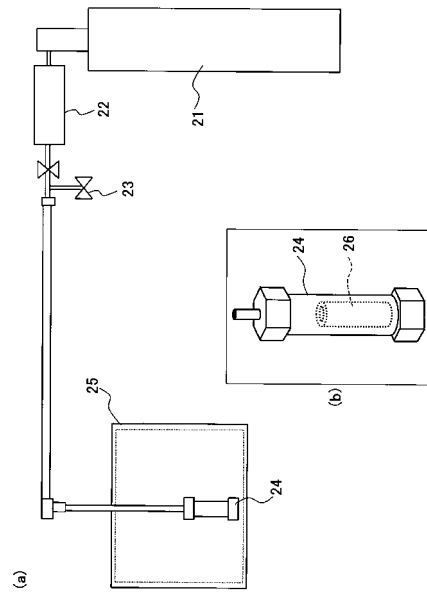
10	基板	
11	サファイア基板	
12	シード層	
13	レジストパターン	
14	マスク膜	
15	選択成長層	
16	GaN結晶	
17	種結晶基板	
21	ガスタンク	
22	圧力調整器	20
23	バルブ	
24	容器	
25	電気炉	
26	坩堝	
30	電気炉	
31	チャンバー	
32	炉蓋	
33	ヒータ	
34a	熱電対	
34b	熱電対	30
34c	熱電対	
35	炉心管	
36	坩堝	
37	融液	
38	基板固定部	
39a	モータ	
39b	モータ	
300a	ゾーン	
300b	ゾーン	
300c	ゾーン	40
40	プロペラ	
41	ガス源	
42	圧力調整器	
43	ガス精製部	
50	半導体レーザ	
51	基板	
52	コンタクト層	
53	クラッド層	
54	光ガイド層	
55	活性層	50

5 6	光ガイド層	
5 7	クラッド層	
5 8	コンタクト層	
5 9	絶縁膜	
5 0 0	電極	
5 0 1	電極	
6 1	サファイア基板	
6 2	S i N x 膜	
6 3	シード層	
8 0	流量調整器	10
8 1	電気炉	
8 2	石英管	
8 3	G a N パウダー	
8 4	坩堝	
8 5	ヒータ	
8 6	基板	
8 7	熱電対	
8 8	供給方向	
9 1	サファイア基板	
9 2	シード層	20
9 3	レジスト膜	
9 4	L P E - G a N 結晶	
1 0 1	サファイア基板	
1 0 2	マスク膜	
1 0 3	シード層	
1 0 4	L P E - G a N 結晶	
1 1 1	サファイア基板	
1 1 2	G a N バッファ層	
1 1 3	G a N 単結晶層	
1 1 4	I n G a N 単結晶層	30
1 1 5	G a N 単結晶層	
1 1 6	I n G a N バッファ層	
1 1 7	G a N 単結晶層	

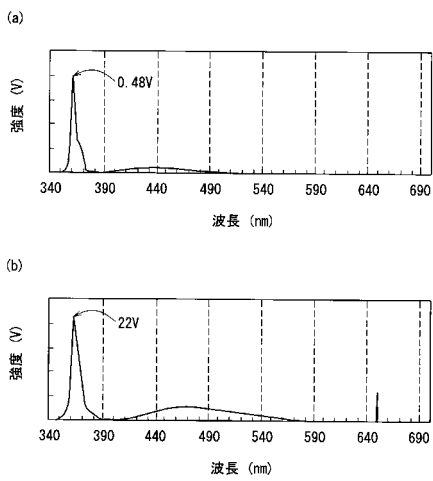
【図1】



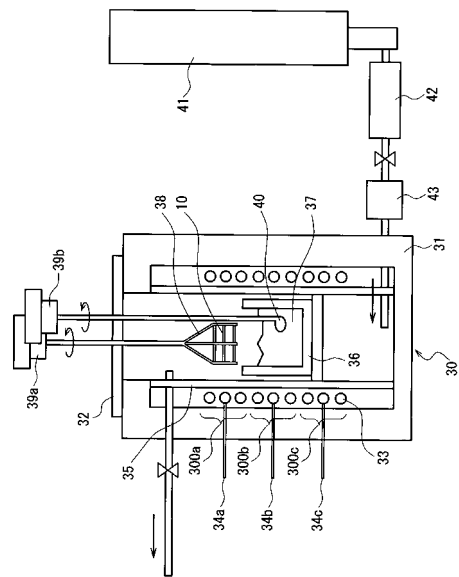
【図2】



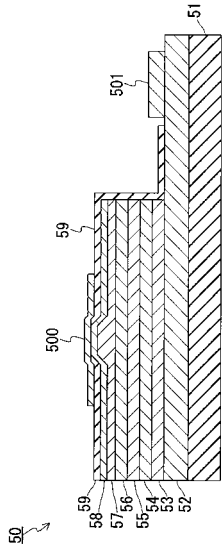
【図3】



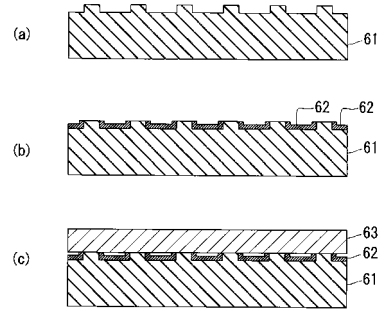
【図4】



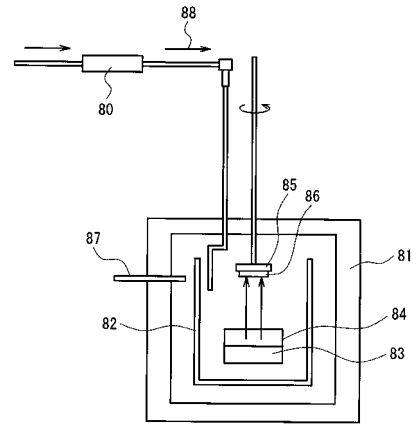
【図5】



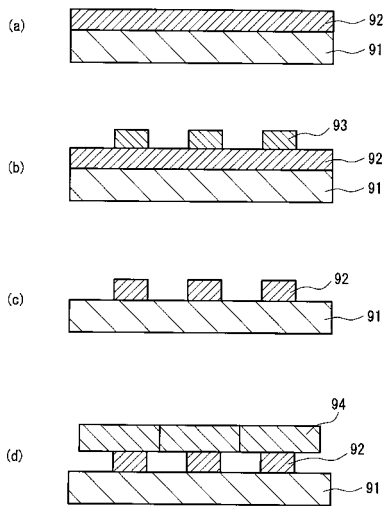
【図6】



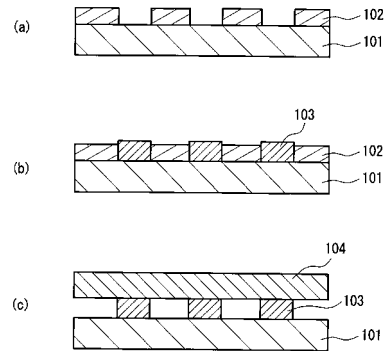
【図7】



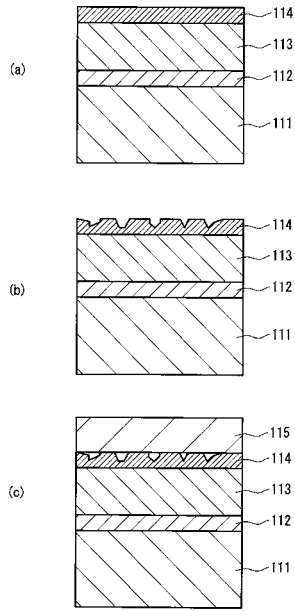
【図8】



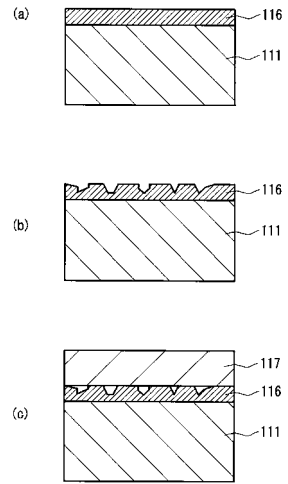
【図9】



【 10 】



【 11 】



フロントページの続き

(72)発明者 石橋 明彦
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

審査官 酒井 英夫

(56)参考文献 特表2005-527978(JP,A)
特表2005-515150(JP,A)
特開2001-089291(JP,A)
大島祐一ら, ボイド形成剥離法を用いたGaN自立基板の作製, 第63回応用物理学関係連合講演
会講演予稿集, 日本, 2002年 9月24日, No.1, p.311

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/208, 33/00,
C30B 19/02, 29/38