

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6144630号
(P6144630)

(45) 発行日 平成29年6月7日(2017.6.7)

(24) 登録日 平成29年5月19日(2017.5.19)

(51) Int. Cl.	F I
C 3 O B 29/38 (2006.01)	C 3 O B 29/38 D
C 3 O B 19/12 (2006.01)	C 3 O B 19/12
H O 1 L 21/205 (2006.01)	H O 1 L 21/205
C 2 3 C 16/34 (2006.01)	C 2 3 C 16/34
H O 1 L 33/22 (2010.01)	H O 1 L 33/00 1 7 2
請求項の数 12 (全 20 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2013-546473 (P2013-546473)	(73) 特許権者	000004064
(86) (22) 出願日	平成25年7月19日(2013.7.19)		日本碍子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/070264		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(87) 国際公開番号	W02014/034338	(74) 代理人	100097490
(87) 国際公開日	平成26年3月6日(2014.3.6)		弁理士 細田 益稔
審査請求日	平成28年4月20日(2016.4.20)	(74) 代理人	100097504
(31) 優先権主張番号	特願2012-190532 (P2012-190532)		弁理士 青木 純雄
(32) 優先日	平成24年8月30日(2012.8.30)	(72) 発明者	倉岡 義孝
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
		(72) 発明者	岩井 真
			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
			日本碍子株式会社 内
		審査官	神▲崎▼ 賢一
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合基板の製造方法、13族元素窒化物からなる機能層の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

サファイア基板、前記サファイア基板の表面に設けられた窒化ガリウム結晶からなる種結晶膜、およびこの種結晶膜上に結晶成長した厚さ200μm以下の窒化ガリウム結晶層を備える複合基板であって、

前記サファイア基板と前記種結晶膜との界面にポイドが設けられており、このポイド比率が4.5~12.5%であることを特徴とする、複合基板。

【請求項2】

請求項1記載の複合基板、および前記窒化ガリウム結晶層上に気相法によって形成された13族元素窒化物からなる機能層を備えていることを特徴とする、機能素子。

【請求項3】

前記機能層が発光機能を有することを特徴とする、請求項2記載の機能素子。

【請求項4】

サファイア基板、および前記サファイア基板上に結晶成長した厚さ200μm以下の窒化ガリウム結晶層を備える複合基板を製造する方法であって、

前記サファイア基板上に窒化ガリウムからなる下地膜を気相成長法により形成する下地膜形成工程；

前記サファイア基板および前記下地膜を水素存在下に加熱処理することによって、前記下地膜を除去して前記サファイア基板の表面を粗面化するエッチング工程；

次いで前記サファイア基板の表面に窒化ガリウム結晶からなる種結晶膜を気相成長法に

よって形成し、この際前記サファイア基板と前記種結晶膜との界面にボイドを設け、このボイド比率が4.5～12.5%である種結晶膜形成工程；および

前記窒化ガリウム結晶層を前記種結晶膜上にフラックス法によって育成する結晶育成工程

を備えていることを特徴とする、複合基板の製造方法。

【請求項5】

前記エッチング工程を、前記下地膜の形成温度以上、1260以下の温度で実施することを特徴とする、請求項4記載の方法。

【請求項6】

請求項4または5記載の方法によって得られた複合基板の前記窒化ガリウム結晶層上に気相法によって13族元素窒化物からなる機能層を形成することを特徴とする、13族元素窒化物からなる機能層の製造方法。

【請求項7】

前記機能層が発光機能を有することを特徴とする、請求項6記載の方法。

【請求項8】

サファイア基板、および前記サファイア基板上に結晶成長した厚さ200μm以下の窒化ガリウム結晶層を備える複合基板を製造する方法であって、

前記サファイア基板の上に13族元素窒化物からなる光吸収層を設ける工程；

次いで前記光吸収層上に窒化ガリウム結晶からなる種結晶膜を形成する種結晶膜形成工程；

次いで前記光吸収層にレーザー光を照射することによってボイドを形成し、この際ボイド比率が4.5～12.5%であるボイド生成工程；および

前記窒化ガリウム結晶層を前記種結晶膜上にフラックス法によって育成する結晶育成工程

を備えていることを特徴とする、複合基板の製造方法。

【請求項9】

前記レーザー光としてパルスレーザーを用いることを特徴とする、請求項8記載の方法。

【請求項10】

前記光吸収層が窒化ガリウム結晶からなることを特徴とする、請求項8または9記載の方法。

【請求項11】

請求項8～10のいずれか一つの請求項に記載の方法によって得られた複合基板の前記窒化ガリウム結晶層上に気相法によって13族元素窒化物からなる機能層を形成することを特徴とする、13族元素窒化物からなる機能層の製造方法。

【請求項12】

前記機能層が発光機能を有することを特徴とする、請求項11記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒化ガリウム結晶層を有する複合基板の製法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

非特許文献1 (Hao, M., Ishikawa, H. & Egawa, T. 2004 5 1 : : Appl. Phys. Lett.. 84, p. 4041-4043) では、サファイア基板上に窒化ガリウム薄層を成長した後、H₂アニールにより窒化ガリウム層およびサファイア基板表面をエッチングしている。このエッチングによりサファイア表面がエッチングされ、微細な凹凸が形成される。この凹凸上に窒化ガリウム薄層を再成長すると、ボイドを有する種結晶基板を作製できる。しかし、非特許文献1は、窒化ガリウム種結晶基板を用いるNaフラックス法を開示していない。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

また、特許文献 1 (特開2000 - 327495) は、窒化ガリウム種結晶基板を用いる Na フラックス法を開示する。Na フラックス法による窒化ガリウム単結晶成長において、窒化ガリウム薄層 (または AlN 薄層) を堆積させた基板を用いることにより、核発生位置制御を可能とし、成長を容易なものとした。しかし、特許文献 1 では、成長した窒化ガリウム層から GaN テンプレートを剥離することは記載されていない。

【 0 0 0 4 】

特許文献 2 (特開2004 - 247711) では、ポイド層を形成した窒化ガリウム層を形成し、その上にフラックス法により窒化ガリウム層を成長させ、ポイド近傍にて基板と窒化物結晶を分離している。

10

【 0 0 0 5 】

また、特許文献 3 (WO 2 0 0 9 / 0 1 1 4 0 7) では、サファイア基板表面のエッチングによりポイド層のある窒化ガリウム種結晶基板を作製する。ついで、フラックス法にて窒化ガリウム結晶層を厚膜成長させる。降温時に、サファイアと窒化ガリウムの熱膨張係数差によりポイドにてサファイア基板と窒化ガリウムが自然に剥離し、窒化ガリウム自立基板が得られる。

【 先行技術文献 】

【 非特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 非特許文献 1 】 Hao, M., Ishikawa, H. & Egawa, T. 2004 5 1 : : Appl. Phys. Lett .. 84, p. 4041-4043

20

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開2000 - 327495

【 特許文献 2 】 特開2004 - 247711

【 特許文献 3 】 WO 2 0 0 9 / 0 1 1 4 0 7

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明者は、特許文献 1 (特開2000 - 327495) 記載のように、Na フラックス法により作製した低転位 GaN テンプレートをを用い、MOCVD法にて、LEDやパワーデバイスの機能を実現する構造を成膜することを研究していた。GaN テンプレート基板とは、支持基板上に種結晶膜および窒化ガリウム結晶層 (フラックス法によって形成した厚膜) を設けてなる基板であり、この上に機能層をさらに形成するためのテンプレートとなるものである。

30

【 0 0 0 9 】

この際には、特許文献 2 (特開2004 - 247711)、特許文献 3 (WO 2 0 0 9 / 0 1 1 4 0 7) 記載の製法では、Na フラックス法により形成した窒化ガリウム結晶層が基板から自然剥離するので、GaN テンプレート基板は提供できず、したがって製法としては考慮していなかった。

【 0 0 1 0 】

具体的には、表面が平坦なサファイア基板の上にMOCVD法などにより窒化ガリウム結晶層を成膜して作製した種基板を用いて、さらにその上にフラックス法により成長温度800 ~ 900 で窒化ガリウム結晶層を10 ~ 200 μmの厚さに成長させると、最表面が低転位密度の窒化ガリウム結晶層を持つ GaN テンプレートを作製できる。

40

【 0 0 1 1 】

本発明者は、この GaN テンプレートをを用いて、MOCVD法によりLED構造を作製しようと試みた。しかし、この際、高温雰囲気(1000 以上)にて GaN テンプレートの窒化ガリウム結晶層がひび割れたり、クラックが発生するという問題があった。

【 0 0 1 2 】

本発明の課題は、サファイア基板、およびサファイア基板上に結晶成長した窒化ガリウ

50

ム結晶層を備える複合基板において、その上に13族元素窒化物層をさらに形成するとき、窒化ガリウム結晶層のクラックやひび割れを抑制することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、サファイア基板、前記サファイア基板の表面に設けられた窒化ガリウム結晶からなる種結晶膜、およびこの種結晶膜上に結晶成長した厚さ200 μ m以下の窒化ガリウム結晶層を備える複合基板であって、

サファイア基板と種結晶膜との界面にボイドが設けられており、このボイド比率が4.5~12.5%であることを特徴とする。

【0014】

また、本発明は、サファイア基板、およびサファイア基板上に結晶成長した厚さ200 μ m以下の窒化ガリウム結晶層を備える複合基板を製造する方法であって、

サファイア基板上に窒化ガリウムからなる下地膜を気相成長法により形成する下地膜形成工程；

サファイア基板および下地膜を水素存在下に加熱処理することによって、下地膜を除去してサファイア基板の表面を粗面化するエッチング工程；

次いでサファイア基板の表面に窒化ガリウム結晶からなる種結晶膜を気相成長法によって形成し、この際サファイア基板と種結晶膜との界面にボイドを設け、このボイド比率が4.5~12.5%である種結晶膜形成工程；および

窒化ガリウム結晶層を前記種結晶膜上にフラックス法によって育成する結晶育成工程を備えていることを特徴とする。

【0015】

また、本発明は、サファイア基板、およびサファイア基板上に結晶成長した厚さ200 μ m以下の窒化ガリウム結晶層を備える複合基板を製造する方法であって、

サファイア基板の上に13族元素窒化物からなる光吸収層を設ける工程；

次いで光吸収層上に窒化ガリウム結晶からなる種結晶膜を形成する種結晶膜形成工程；

次いで光吸収層にレーザ光を照射することによってボイドを形成し、この際ボイド比率が4.5~12.5%であるボイド生成工程；および

窒化ガリウム結晶層を種結晶膜上にフラックス法によって育成する結晶育成工程を備えていることを特徴とする。

【0016】

また、本発明は、前記複合基板の窒化ガリウム結晶層上に気相法によって13族元素窒化物からなる機能層を形成することを特徴とする、13族元素窒化物からなる機能層の製造方法に係るものである。

【発明の効果】

【0017】

本発明者は、複合基板上に気相法で機能層をさらに形成しようとするとき、窒化ガリウム層にクラックやひび割れが発生する原因について検討した。この結果、以下の仮説を考えた。

【0018】

すなわち、フラックス法では成長温度800~900にて窒化ガリウム結晶層を厚膜成長するが、MOCVD法等の気相法によって複合基板の上に機能層を形成するときには、1000以上にまで温度を上げるため、厚膜の窒化ガリウム結晶層とサファイア基板との応力に耐えられなかったものと考えられた。

【0019】

そこで、本発明者は、サファイア基板の粗面化エッチングやレーザ加工を適用し、ボイド層のあるGa₂Nテンプレートを種結晶基板として作製した。ついで、フラックス法にて窒化ガリウム結晶層を成長させた。そして、種結晶膜とサファイア基板との界面におけるボイド比率を制御することによって、降温時に、サファイア基板から窒化ガリウム結晶が自然剥離しないようにした複合基板を得た。そして、この複合基板上に機能層を気相法に

10

20

30

40

50

よって形成してみた結果、前記した窒化ガリウム結晶層のクラックやひび割れを抑制できることを見だし、本発明に到達した。

【0020】

ここで、窒化ガリウム結晶層の厚さを200 μm以下とし、基板と種結晶膜との界面におけるポイド比率が12.5%以下とすることによって、窒化ガリウム結晶層の基板からの剥離を抑制できる。また、ポイド比率を4.5%以上とすることによって、機能層を形成するときにサファイア基板と窒化ガリウム結晶層との熱応力によるクラックやひび割れを抑制できる。

【0021】

なお、特許文献3では、サファイア基板表面を微細な凹凸形状にエッチングし、ポイド層のある窒化ガリウム種結晶基板を作製し、その上にNaフラックス法によって厚膜の窒化ガリウム結晶層を成長させているが、窒化ガリウム結晶層が厚膜のためにサファイア基板から自然剥離し、自立基板となっていた。このため、サファイア基板を含む複合基板をテンプレートとして用いるという思想がなく、本発明に到達できるものではない。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】図1(a)は、サファイア基板1上に下地膜2を形成した状態を模式的に示す断面図であり、図1(b)は、サファイア基板1Aの表面をエッチングした状態を模式的に示す断面図である。

【図2】図2(a)は、サファイア基板1の粗面3上に種結晶膜4を形成した状態を模式的に示す断面図であり、図2(b)は、種結晶膜4上にフラックス法によって窒化ガリウム結晶層7を形成した状態を模式的に示す断面図である。

【図3】図3は、窒化ガリウム結晶層7上に機能層8を形成した状態を模式的に示す断面図である。

【図4】図4は、窒化ガリウム結晶層7上に発光素子構造13を形成した状態を模式的に示す断面図である。

【図5】図5は、条件Aで得られたサファイア基板と種結晶膜との界面付近の微構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図6】図6は、条件Bで得られたサファイア基板と種結晶膜との界面付近の微構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図7】図7は、条件Cで得られたサファイア基板と種結晶膜との界面付近の微構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図8】図8は、条件Dで得られたサファイア基板と種結晶膜との界面付近の微構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図9】図9は、条件Eで得られたサファイア基板と種結晶膜との界面付近の微構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図10】図10は、条件Fで得られたサファイア基板と種結晶膜との界面付近の微構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、適宜図面を参照しつつ、本発明を詳細に説明する。

図1(a)に示すように、サファイア基板1の表面1aに、窒化ガリウムからなる下地膜2を形成する。次いで、水素の存在下に基板および下地膜を加熱することで、図1(b)に示すように、下地膜2がほぼエッチングされて消失し、基板1Aの表面に多数の微細なクレーターが生成し、粗化面3が形成される。

【0024】

次いで、図2(a)に示すように、基板1Aの粗化面3上に、窒化ガリウムからなる種結晶膜4を形成する。この種結晶膜4内では、粗化面3の影響で転位が抑制され、結晶性の良い種結晶が得られる。これによって、種結晶基板6を提供できる。

【0025】

10

20

30

40

50

次いで、図2(b)に示すように、種結晶膜4上に、フラックス法によって窒化ガリウム結晶層7をエピタキシャル成長させる。この際、窒化ガリウム結晶層7が基板1Aから自然剥離しないようにする。これによって、複合基板10を得ることができる。この複合基板10は、窒化ガリウム結晶層の転位が少ないことから、その上に気相法によって機能層を形成するためのテンプレートとして用いることができる。

【0026】

この複合基板を気相法、特に有機金属気相成長(MOCVD)法に適用した際、高温雰囲気(例えば1000を越える温度)でも、窒化ガリウム層にクラックやひび割れが発生しないことを見いだした。

【0027】

次いで、図3に示すように、複合基板6上に機能層8を形成する。ここで、機能層は複数層形成することができる。例えば、図4の例では、発光素子構造13を形成している。これによって、転位密度の少ない発光層が得られることから、発光素子14の内部量子効率が向上する。

【0028】

発光素子構造13は、例えば、n型半導体層、このn型半導体層上に設けられた発光領域およびこの発光領域上に設けられたp型半導体層を備えている。図4の発光素子14では、窒化ガリウム結晶層7上に、n型コンタクト層8、n型クラッド層9、活性層10、p型クラッド層11、p型コンタクト層12が形成されており、発光素子構造13を構成する。

【0029】

また、他の好適な実施形態においては、サファイア基板の上に13族元素窒化物からなる光吸収層を設け、次いで光吸収層上に窒化ガリウム結晶からなる種結晶膜を形成し、次いで光吸収層にレーザー光を照射することによってボイドを形成する。次いで、窒化ガリウム結晶層を種結晶膜上にフラックス法によって育成する。

【0030】

この方法によって、サファイア基板と種結晶膜との界面に沿ってボイドを形成し、レーザー加工の強度と位置制御によってボイド比率を制御した複合基板を製造できることを見いだした。

【0031】

(サファイア基板)

サファイアのウルツ鉱構造は、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。下地膜、種結晶膜、およびフラックス法によって育成される窒化ガリウム結晶層の育成方向は、c面の法線方向であってよく、またa面、m面それぞれの法線方向であってよい。

【0032】

窒化ガリウム結晶層の亀裂やクラック、ひび割れの発生、反り、およびサファイア基板からの剥離を抑制するため、窒化ガリウム結晶層の厚さはサファイア基板の厚さ以下であることが好ましい。基板の取扱いの観点から、具体的にはサファイア基板の厚さを200~2000 μm とすることが好ましく、また、300 μm 以上とすることが好ましい。また、サファイア基板の厚さは、1000 μm 以下とすることもできる。

【0033】

(下地膜)

下地膜の形成方法は気相成長法であるが、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、MBE法、昇華法を例示できる。

【0034】

下地膜の厚さは特に限定されないが、サファイア基板表面の粗面化のエッチング効果が得られはじめる0.01 μm 以上が好ましく、0.1 μm 以上がさらに好ましく、0.5 μm 以上がもっとも好ましい。また厚過ぎるとエッチングに長時間かかり効率が悪いばか

10

20

30

40

50

りでなく、エッチングによる表面の凹凸が大きくなり過ぎ、種結晶膜形成時に横方向成長によるポイドを発生させることができないため、 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下が望ましく、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

【0035】

下地膜の形成温度は、 1000 以上が好ましく、 1050 以上が更に好ましい。また、下地膜の形成温度は、 1160 以下が好ましく、 1120 以下が更に好ましい。

【0036】

(サファイア基板表面の粗面化)

サファイア基板表面の粗面化は、下地膜および基板表面のエッチングが可能な条件で行う。具体的には、雰囲気中に水素を存在させ、加熱処理を行う。雰囲気中には、水素以外の気体を含んでいるとよく、含有していなくともよい。水素以外の気体を含める場合には、この気体は、窒素、アルゴン、ヘリウム等が好ましい。

【0037】

本発明の観点からは、サファイア基板表面の粗面化エッチングのときの温度は、下地膜の形成温度以上であることが好ましく、また、 1260 以下であることが好ましい。これによって、サファイア基板と種結晶膜との界面におけるポイド量を適切に制御し、転位の少ない窒化ガリウム結晶層を生成させると共に、窒化ガリウム結晶層のサファイア基板からの剥離を抑制できる。こうした観点からは、サファイア基板表面の粗面化エッチングのときの温度と下地膜の形成温度との差は、 0 であって良いが、 80 以上であることが好ましい。また、サファイア基板表面の粗面化エッチングのときの温度は、 1100 以上であることが好ましい。

【0038】

(種結晶膜)

種結晶膜は、一層であってよく、あるいはサファイア基板側にバッファ層を含んでいて良い。種結晶膜の形成方法は気相成長法を好ましい一例として挙げることができ、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、MBE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。

【0039】

また、基板1Aと種結晶膜4との界面には、ポイド5が形成されている。しかし、ポイド比率が大きいと、フラックス法による窒化ガリウム結晶層の育成時に自然剥離が生じやすいので、ポイド比率はある程度小さく抑えることで自然剥離を抑制する。一方、ポイドが少なすぎると、機能層を形成するときサファイア基板と窒化ガリウム結晶層との熱応力によるクラックやひび割れが生じやすくなる。このため、ポイド比率は、 $4.5 \sim 12.5\%$ とする。

【0040】

(フラックス法による窒化ガリウム結晶層の育成)

本発明によれば、微細なポイド層がある種結晶基板6を採用した。ただし、窒化ガリウム結晶層7とサファイア基板1Aとの界面での自然剥離が生ずると、複合基板として利用できない。ここで、窒化ガリウム結晶層7の厚さを $200\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、窒化ガリウム結晶層の基板Aからの自然剥離が生じにくいようにしている。この観点からは、窒化ガリウム結晶層7の厚さは、 $100\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

【0041】

また、窒化ガリウム結晶層7の厚さは、種結晶膜4の転位をフラックス法による窒化ガリウム育成時に消滅させ、その最表面の結晶性を良好なものとする、という観点からは、 $15\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。

【0042】

本願でいう単結晶の定義について述べておく。結晶の全体にわたって規則正しく原子が配列した教科書的な単結晶を含むが、それのみに限定する意味ではなく、一般工業的に流

10

20

30

40

50

通している単結晶という意味である。すなわち、結晶がある程度の欠陥を含んでいたり、歪みを内在していたり、不純物がとりこまれていたりしていてもよく、多結晶（セラミックス）と区別して、これらを単結晶と呼んで用いているのと同義である。

【0043】

本工程においては、窒化ガリウム結晶層をフラックス法によって育成する。この際、フラックスの種類は、窒化ガリウム結晶を生成可能である限り、特に限定されない。好適な実施形態においては、アルカリ金属とアルカリ土類金属の少なくとも一方を含むフラックスを使用し、ナトリウム金属を含むフラックスが特に好ましい。

【0044】

フラックスには、ガリウム原料物質を混合し、使用する。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。

【0045】

フラックス法における窒化ガリウム結晶の育成温度や育成時の保持時間は特に限定されず、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結晶を育成する場合には、育成温度を800～950とすることが好ましく、850～900とすることが更に好ましい。

【0046】

フラックス法では、窒素原子を含む気体を含む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。雰囲気圧力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、10気圧以上が好ましく、30気圧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、雰囲気圧力は、2000気圧以下が好ましく、500気圧以下が更に好ましい。雰囲気中の窒素原子を含む気体以外のガスは限定されないが、不活性ガスが好ましく、アルゴン、ヘリウム、ネオンが特に好ましい。

【0047】

（光吸収層）

光吸収層の形成方法は気相成長法であるが、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、MBE法、昇華法を例示できる。

【0048】

光吸収層の厚さは特に限定されないが、レーザー光によるボイド生成を促進するという観点からは、15nm以上が好ましく、30nm以上がさらに好ましい。また光吸収層が厚過ぎると、窒化ガリウム結晶が剥離し易くなるので、300nm以下が望ましく、100nm以下がさらに好ましい。また、光吸収層の材質は、後述する「機能層」の材質として列挙したような13族元素窒化物である。

【0049】

レーザー光によるボイド生成を行う場合、種結晶膜の厚さは特に限定されないが、ボイド生成時に種結晶膜が破壊されないよう、種結晶膜の厚さは0.3μm以上であることが好ましい。また、レーザー光の焦点合わせが容易となるよう、光吸収層と種結晶膜とが形成されたサファイア基板の反りが小さいことが望ましい。反りを小さくするという観点から、レーザー光を照射する時点での種結晶膜の厚さは2μm以下が好ましく、1μm以下がさらに好ましい。フラックス法によるメルトバック量を考慮し、ボイド生成後に再度MOCVD法などによって種結晶膜を追加して堆積することで、種結晶膜の堆積膜厚を増加させることが望ましい。

【0050】

（レーザー加工）

レーザー加工に用いるレーザーの種類は特に限定されないが、光吸収層の光吸収率が高い波長であることが望ましい。そのようなレーザーの一例として、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザーや、Nd：YAGレーザーの第4高調波などの紫外レーザーが好ましい。光

10

20

30

40

50

吸収層では窒化ガリウム結晶の分解によって N_2 ガスが発生することから、クラックや割れの発生を防止するためパルスレーザによるスポット照射が好ましい。レーザの照射径は $10\ \mu m$ 以下が望ましく、 $3\ \mu m$ 以下がさらに好ましい。

【0051】

(機能層)

こうして得られた複合基板上に機能層を気相法で形成する。

こうした機能層は、単一層であってよく、複数層であってよい。また、機能としては、高輝度・高演色性の白色LEDや高速高密度光メモリ用青紫レーザディスク、ハイブリッド自動車用のインバータ用のパワーデバイスなどに用いることができる。

【0052】

複合基板上に気相法、好ましくは有機金属気相成長(MOCVD)法により半導体発光ダイオード(LED)を作製すると、LED内部の転位密度がGaNテンプレートと同等となる。

【0053】

機能層の成膜温度は、結晶品質の観点から、 950 以上が好ましく、 1000 以上が更に好ましい。また、窒化ガリウム結晶層のクラックやひび割れを抑制するという観点からは、機能層の成膜温度は、 1200 以下が好ましく、 1150 以下が更に好ましい。

【0054】

機能層の材質は、13族元素窒化物が好ましい。13族元素とは、IUPACが策定した周期律表による第13族元素のことである。13族元素は、具体的にはガリウム、アルミニウム、インジウム、タリウム等である。また、添加剤としては、炭素や、低融点金属(錫、ビスマス、銀、金)、高融点金属(鉄、マンガン、チタン、クロムなどの遷移金属)が挙げられる。低融点金属は、ナトリウムの酸化防止を目的として添加する場合があります、高融点金属は、坩堝を入れる容器や育成炉のヒーターなどから混入する場合があります。

【実施例】

【0055】

(実験1)

(種結晶基板作製)

直径4インチ $630\ \mu m$ 厚の単結晶サファイアc面基板1をMOCVD炉(有機金属気相成長炉)内に入れ、水素雰囲気中で 1150 にて10分間加熱し、表面のクリーニングを行った。次いで、基板温度を 500 まで下げ、TMG(トリメチルガリウム)、アンモニアを原料として窒化ガリウム層を $30\ nm$ の厚さに成長させた。次いで、基板温度を 1100 まで上げ、TMGとアンモニアとを原料として窒化ガリウム層を $1\ \mu m$ の厚さに成長させ、下地膜2を形成した。

【0056】

次いで、TMGとアンモニアの供給を停止し、水素ガスだけの雰囲気にて表面の窒化ガリウム層をほぼ蒸発させ、サファイア基板1Aを露出させた。基板温度は窒化ガリウム層の成膜温度よりも高温とした。窒化ガリウムからなる下地膜をサファイア基板表面から蒸発させるときの条件としては、温度を5種類変え、MOCVD炉に取付けた光学膜厚測定装置を用いて窒化ガリウム層がほぼ消失する時間をあらかじめ調べた(表1の条件A~Eを参照)。

【0057】

表1に示した条件A~Eで窒化ガリウムと共にサファイア基板表面はエッチングされ蒸発し、微小な凹凸が生成されていることが確認された。表1の条件Fでは、この工程を行わず、サファイア基板表面のエッチングをせずに次の工程を行ったものである。

【0058】

この基板をTMGとアンモニアとを原料とし、水素ガスおよび窒素ガスをキャリアガスとして、再び 1100 の温度で基板上に窒化ガリウムからなる種結晶膜を成長させ、 $5\ \mu m$ の厚さに堆積した。

【0059】

10

20

30

40

50

条件A~Fで作製した種結晶基板をMOCVD炉から取り出した後、それぞれの基板を劈開し、走査型電子顕微鏡(SEM)にてサファイア基板およびその上の種結晶膜の横断面を観察した(図5~10)。SEM装置には日本電子製JSM-5410を用いた。倍率3500倍にて横断面を実測し、視野内での界面の長さ38 μm に対するボイドの長さを測長し、その割合を算出した結果を表1に示した。表1によると、ボイドが生成される割合は蒸発させるときの加熱温度と時間により変化することが分かる。さらに、カソードルミネッセンス(CL)法にて発光が微弱のため周囲より暗く見える点(ダークスポット)を基板表面に現れた転位として計数することにより、それぞれの条件における種結晶膜の転位密度を算出した。CL法による測定にはカソードルミネッセンス観察検出器を取付けた日立ハイテクノロジーズ製S-3400N

10

TypeIIを使用した。結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

	加熱温度 ($^{\circ}\text{C}$)	加熱時間 [秒]	SEM像	ボイドの 割合 (%)	種結晶膜の 転位密度 [個/ cm^2] (CL法による)
条件A	1180	500	図5	12.9	2×10^9
条件B	1200	400	図6	12.5	2×10^9
条件C	1240	200	図7	8.2	2×10^9
条件D	1260	100	図8	4.5	2×10^9
条件E	1280	80	図9	4.3	4×10^9
条件F	加熱なし	加熱なし	図10	0.0	7×10^9

20

30

【0061】

(フラックス法)

6種の条件にて作製した基板を種結晶基板としてNaフラックス法にて窒化ガリウム結晶を育成した。成長に用いた原料は、金属ガリウム、金属ナトリウムおよび金属リチウムである。アルミナるつぼに金属ガリウム30g、金属ナトリウム44g、金属リチウム30mgをそれぞれ充填して、炉内温度900 $^{\circ}\text{C}$ ・圧力5MPaにて窒化ガリウム単結晶を約30時間育成した。るつぼから取り出したところ、条件B~Fの基板表面に透明な窒化ガリウム単結晶が約300 μm の厚さで堆積していた。条件Aでは、窒化ガリウム層が消失しサファイア基板表面が現れていた。この理由は、フラックス法による窒化ガリウム層形成過程で窒化ガリウム層がサファイア基板から自然剥離したものと考えられる。

40

【0062】

(評価)

条件Aを除いた条件B~Fの5種類についてダイヤモンド砥粒による研磨にて平坦化し、窒化ガリウム層の厚さが70 μm 、直径4インチのc面GaNテンプレート(複合基板)を得た。このGaNテンプレート表面の窒化ガリウム層の転位密度をCL法により計測したところ、おおむね $10^6 \sim 10^7$ 個/ cm^2 程度と、種結晶基板よりも転位を一層低減する効果が確認された。(この基板を「低転位GaNテンプレート」と呼ぶ)

50

【0063】

(低転位 GaN テンプレート上へのMOCVD法による成膜)

条件 B ~ F の 5 種類の低転位 GaN テンプレートをMOCVD炉内に入れ、水素とアンモニアガスの混合雰囲気中で 1100 にまで昇温し、その温度にて TMG、アンモニア原料として絶縁性の ud-GaN 層を 2 μm の厚さに成長させた後、モノシランを原料ガスに混入させ、n-GaN 層を 2 μm の厚さに成長させた。その後、原料を止め、基板温度を室温まで下げた後、基板を取り出した。

【0064】

条件 B ~ F では、窒化ガリウム結晶層はサファイア基板から剥離することはなかった。条件 B, C, D については、平坦な表面が得られた。一方、条件 E, F については、窒化ガリウム層表面に亀裂が生じていた。

10

【0065】

各々の低転位 GaN テンプレート上に成膜した n-GaN 層の電気特性試験としてホール効果測定を行った。条件 B ~ F の 5 種類の条件で作製した各サンプルを 6mm 角に切り出し、その四隅に 1mm 角の Ti/Al 電極を蒸着したものを窒素ガス中にて 600 にて 1 分間アニールし、その後室温にまで下げて取り出すという工程により、測定用サンプルを作製した。Ti/Al 電極と n-GaN 層にオーミック性が得られていることを確認した後、ホール測定の方法として van der Pauw 法を用いて測定を行った。その結果、条件 E, F については、亀裂の発生により電極間に異方性が生じ、測定結果は不良であった。

20

【0066】

条件 B, C, D については電極間の異方性はなく測定結果は良好であり、各条件ともキャリア濃度 $N = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $\mu = 700 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られた。以上より、ボイドの割合は 4.5% ~ 12.5% であれば窒化ガリウム層の亀裂やサファイア基板の割れを防ぐことが可能となる。

【0067】

この低転位 GaN テンプレート上に成膜した n-GaN 層表面の転位密度を CL 法により計測したところ、おおむね $10^6 \sim 10^7$ 個 / cm^2 程度と、低転位 GaN テンプレートと同等の転位密度であった。

【0068】

(実験 2)

30

(種結晶基板作製)

直径 4 インチ 630 μm 厚の単結晶サファイア c 面基板 1 を MOCVD 炉 (有機金属気相成長炉) 内に入れ、水素雰囲気中で 1200 にて 10 分間加熱し、表面のクリーニングを行った。次いで、基板温度を 500 まで下げ、TMG (トリメチルガリウム)、アンモニアを原料として窒化ガリウム層を 30 nm の厚さに成長させた。次いで、基板温度を 1100 まで上げ、TMG とアンモニアとを原料として窒化ガリウム層を 2 μm の厚さに成長させ、下地膜 2 を形成した。

【0069】

次いで、TMG とアンモニアの供給を停止し、水素ガスのみの雰囲気にて表面の窒化ガリウム層をほぼ蒸発させ、サファイア基板 1 A を露出させた。窒化ガリウムからなる下地膜 2 をサファイア基板表面から蒸発させるときの条件として、温度を 5 種類変え、MOCVD 炉に取付けた光学膜厚測定装置を用いて窒化ガリウム層がほぼ消失するまでの時間をあらかじめ調べた (表 2 の条件 G ~ K を参照)。

40

【0070】

表 2 に示した条件 G ~ K で窒化ガリウムと共にサファイア基板表面はエッチングされ蒸発し、微小な凹凸が生成されていることが確認された。

【0071】

この基板を TMG とアンモニアとを原料とし、水素ガスおよび窒素ガスをキャリアガスとして、再び 1100 の温度で基板上に窒化ガリウムからなる種結晶膜を成長させ、5 μm の厚さに堆積した。

50

【 0 0 7 2 】

条件 G ~ K で作製した種結晶基板を MOCVD 炉から取り出した後、それぞれの基板を劈開し、実験 1 と同様に走査電子顕微鏡 (SEM) にてサファイア基板およびその上の種結晶膜の横断面を観察し、ポイドの長さを測長し、その割合を算出した結果を表 2 に示した。表 2 によると、ポイドが生成される割合は蒸発させるときの加熱温度と時間により変化することが分かる。さらに、CL 法により種結晶膜の転位密度を算出した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 3 】

【表 2】

	加熱温度 ($^{\circ}\text{C}$)	加熱時間 [秒]	ポイドの 割合 (%)	種結晶膜の 転位密度 [個/ cm^2] (CL 法による)
条件 G	1080	3600	12.7	3×10^8
条件 H	1100	2400	11.8	4×10^8
条件 I	1180	1100	10.2	7×10^8
条件 J	1260	210	4.7	2×10^9
条件 K	1275	180	4.4	3×10^9

10

20

30

【 0 0 7 4 】

(フラックス法)

5 種の条件にて作製した基板を種結晶基板として Na フラックス法にて窒化ガリウム結晶を育成した。成長に用いた原料は、金属ガリウム、金属ナトリウムおよび金属リチウムである。アルミナるつぼに金属ガリウム 30 g、金属ナトリウム 44 g、金属リチウム 30 mg をそれぞれ充填して、炉内温度 900 $^{\circ}\text{C}$ ・圧力 5 MPa にて窒化ガリウム単結晶を約 30 時間育成した。るつぼから取り出したところ、条件 G ~ K の基板表面に透明な窒化ガリウム単結晶が約 300 μm の厚さで堆積していた。条件 G では、窒化ガリウム層が消失しサファイア基板表面が現れていた。この理由は、フラックス法による窒化ガリウム層形成過程で窒化ガリウム層がサファイア基板から自然剥離したものと考えられる。

40

【 0 0 7 5 】

(評価)

条件 G を除いた条件 H ~ K の 4 種類についてダイヤモンド砥粒による研磨にて平坦化し、窒化ガリウム層の厚さが 70 μm 、直径 4 インチの c 面 GaN テンプレート (複合基板) を得た。この GaN テンプレート表面の窒化ガリウム層の転位密度を CL 法により計測したところ、おおむね $10^6 \sim 10^7$ 個/ cm^2 程度と、種結晶基板よりも転位を一層低減する効果が確認された。(この基板を「低転位 GaN テンプレート」と呼ぶ)

【 0 0 7 6 】

(低転位 GaN テンプレート上への MOCVD 法による成膜)

条件 H ~ K の 4 種類の低転位 GaN テンプレートを MOCVD 炉内に入れ、水素とアンモニ

50

アガスの混合雰囲気中で1100 にまで昇温し、その温度にてTMG、アンモニア原料として絶縁性のud-GaN層を2 μ mの厚さに成長させた後、モノシランを原料ガスに混入させ、n-GaN層を2 μ mの厚さに成長させた。その後、原料を止め、基板温度を室温まで下げた後、基板を取り出した。

【0077】

条件H~Kでは、窒化ガリウム結晶層はサファイア基板から剥離することはなかった。条件H, I, Jについては、平坦な表面が得られた。一方、条件Kについては、窒化ガリウム層表面に亀裂が生じていた。

【0078】

各々の低転位GaNテンプレート上に成膜したn-GaN層の電気特性試験としてホール効果測定を行った。条件H~Kの4種類の条件で作製した各サンプルを6mm角に切り出し、その四隅に1mm角のTi/Al電極を蒸着したものを窒素ガス中にて600 にて1分間アニールし、その後室温にまで下げて取り出すという工程により、測定用サンプルを作製した。Ti/Al電極とn-GaN層にオーミック性が得られていることを確認した後、ホール測定の方法としてvan der Pauw法を用いて測定を行った。その結果、条件Kについては、亀裂の発生により電極間に異方性が生じ、測定結果は不良であった。

【0079】

条件H, I, Jについては電極間の異方性はなく測定結果は良好であり、各条件ともキャリア濃度 $N=1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、移動度 $\mu=700 \text{cm}^2/\text{Vs}$ が得られた。以上より、ポイドの割合は実施例1と同様、4.5%~12.5%であれば窒化ガリウム層の亀裂やサファイア基板の割れを防ぐことが可能となる。

【0080】

この低転位GaNテンプレート上に成膜したn-GaN層表面の転位密度をCL法により計測したところ、おおむね $10^6 \sim 10^7$ 個/ cm^2 程度と、低転位GaNテンプレートと同等の転位密度であった。

【0081】

(実験3)

(種結晶基板作製)

直径4インチ630 μ m厚の単結晶サファイアc面基板1をMOCVD炉(有機金属相成長炉)内に入れ、水素雰囲気中で1150 にて10分加熱し、表面のクリーニングを行った。次いで、基板温度を500 まで下げ、TMG(トリメチルガリウム)、アンモニアを原料として光吸収層として窒化ガリウム層を30nmの厚さに成長させた。次いで、基板温度を1100 まで上げ、TMG(トリメチルガリウム)とアンモニアとを原料として窒化ガリウム層を1 μ mの厚さに成長させ、種結晶膜を形成し、MOCVD炉から取り出した。同じ方法で種結晶基板を6枚作製した。この種結晶膜を形成したサファイア基板の反りを測定したところ、種結晶膜を上としたときに凸形状であり、反り量はすべて15 μ m以下であった。

【0082】

得られた種結晶膜を形成したサファイア基板に対し、KrFエキシマレーザー光をサファイア基板側からパルス状に照射したところ、光吸収層がレーザー光を吸収し窒化ガリウムが分解され、径1 μ mのポイドが生じていた。レーザー光を6回対称に一定間隔で照射し、光吸収層にポイドを形成した種結晶基板を作製することを試みた。ポイドの間隔として表3の条件A'~F'の6条件にてポイドを付けた種結晶基板を作製した。なお、種結晶膜の表面には凹凸や荒れなどの発生はなかった。

【0083】

条件A'~F'で作成した種結晶膜の付いたサファイア基板をそれぞれ再びMOCVD炉に入れ、窒素ガスを流しながら基板温度を1100 まで上げた後、窒素ガスを止め、水素ガスを流しながらTMG(トリメチルガリウム)とアンモニアとを原料として窒化ガリウム結晶層を5 μ mの厚さにまで成長させて種結晶基板を作製し、MOCVD炉から取り出した。この種結晶膜表面の転位密度をCL法により測定し計測したところ、いずれも7

10

20

30

40

50

$\times 10^9$ 個 / cm^2 程度であった。

【0084】

得られたそれぞれの基板の上に、実施例1と同じ方法によりフラックス法により窒化ガリウム単結晶を堆積させたところ、条件B'

～F'の基板表面に透明な窒化ガリウム単結晶が約300 μm の厚さで堆積していた。

条件A'では、窒化ガリウム層が消失し、サファイア基板表面が現れていた。この理由は、フラックス法による窒化ガリウム層形成過程で窒化ガリウム層がサファイア基板から自然剥離したものと考えられる。

【0085】

条件A'を除いた条件B'～F'の5種類についてダイヤモンド砥粒による研磨にて平坦化し、窒化ガリウム層の厚さが70 μm 、直径4インチのc面GaNテンプレート(複合基板)を得た。このGaNテンプレートの転位密度をCL法により計測したところ、おおむね $10^6 \sim 10^7$ 個 / cm^2 程度と、種結晶基板よりも転位を一層低減する効果が確認された。(この基板を「低転位GaNテンプレート」と呼ぶ)

10

【0086】

条件B'～F'の5種類の低転位GaNテンプレートをMOCVD炉内に入れ、水素とアンモニアガスの混合雰囲気中で1100 にまで昇温し、その温度にてTMG、アンモニア原料として絶縁性のud-GaN層を2 μm の厚さに成長させた後、モノシランを原料ガスに混入させ、n-GaN層を2 μm の厚さに成長させた。その後、原料を止め、基板温度を室温まで下げた後、基板を取り出した。

20

【0087】

条件B'～F'では、窒化ガリウム結晶層はサファイア基板から剥離することはなかった。条件B'、C'、D'、E'については、平坦な表面が得られた。一方、条件F'については、窒化ガリウム層表面に亀裂が生じていた。

【0088】

条件B'、C'、D'、E'については均一な層が形成され、各条件ともキャリア濃度 $N=1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、移動度 $\mu=650 \text{cm}^2/\text{Vs}$ が得られた。以上より、ボイドの割合は4.5%～12.5%であれば窒化ガリウム層の亀裂やサファイア基板の割れを防ぐことが可能となる。

【0089】

この窒化ガリウム単結晶基板表面の転位密度をCL法により計測したところ、おおむね $10^6 \sim 10^7$ 個 / cm^2 程度と、低転位GaNテンプレートと同等の転位密度であった。

30

【0090】

【表 3】

	ボイド径 [μm]	間隔 [μm]	ボイドの 割合 (%)	種結晶膜の 転位密度 [個/ cm^2] (CL法による)
条件A'	1	7	14.3	7×10^9
条件B'	1	8	12.5	7×10^9
条件C'	1	10	8.2	7×10^9
条件D'	1	20	5.0	7×10^9
条件E'	1	22	4.5	7×10^9
条件F'	1	25	4.0	7×10^9

10

20

【0091】

(実験4)

まず、実験1の条件Cと同様にして、種結晶基板を作製した。この種結晶基板上に、実験1と同様にして、Naフラックス法にて窒化ガリウム結晶を育成した。透明な窒化ガリウム単結晶が約300 μm の厚さで堆積していた。

【0092】

次いで、ダイヤモンド砥粒による研磨にて、透明な窒化ガリウム単結晶の表面を平坦化した。ただし、窒化ガリウム層の厚さは、表4に示すように種々変更し、各複合基板を得た。

30

【0093】

各複合基板上に、実験1と同様にして、n-GaN層を2 μm の厚さに成長させた。その後、原料を止め、基板温度を室温まで下げた後、基板を取り出した。

【0094】

得られた各基板について、亀裂の有無、キャリア濃度、移動度、n-GaN層表面の転位密度を計測した。結果を表4に示す。

【0095】

【表 4】

条件	窒化ガリウム層の厚さ (μm)	表面の亀裂	キャリア濃度N (cm^{-3})	移動度 μ (cm^2/Vs)	n-GaN層表面の転位密度 (個/ cm^2)
C	70	なし	1×10^{17}	700	2×10^6
P	200	なし	1×10^{17}	750	1×10^6
Q	50	なし	1×10^{17}	680	4×10^6
R	20	なし	1×10^{17}	630	8×10^6
S	250	あり	測定不可	測定不可	測定不可

10

20

【0096】

(用途)

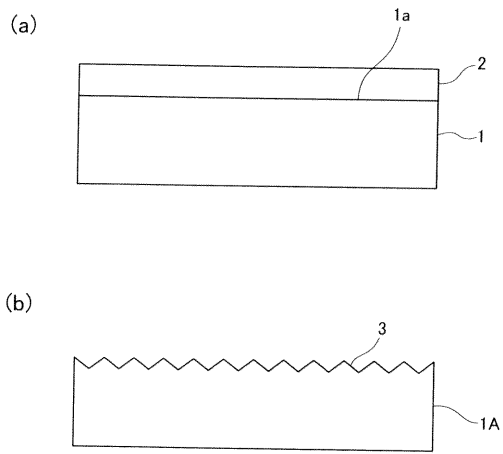
本発明は、高品質であることが要求される技術分野、例えばポスト蛍光灯といわれている高演色性の白色LEDや高速高密度光メモリ用青紫レーザーディスク、ハイブリッド自動車のインバータに用いるパワーデバイスなどに用いることができる。

【0097】

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。

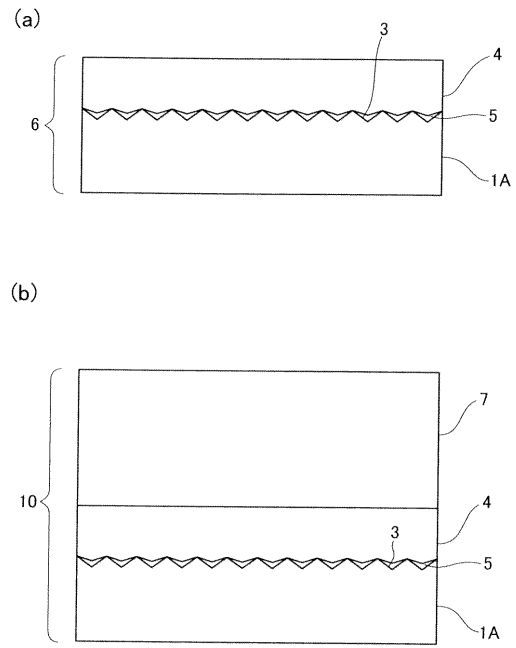
【 図 1 】

第 1 図



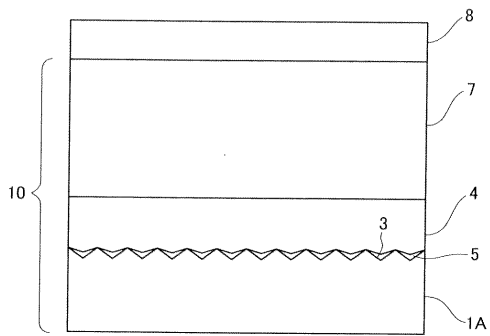
【 図 2 】

第 2 図



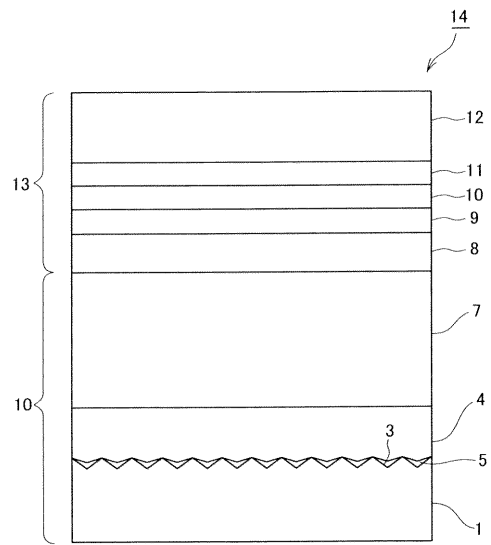
【 図 3 】

第 3 図



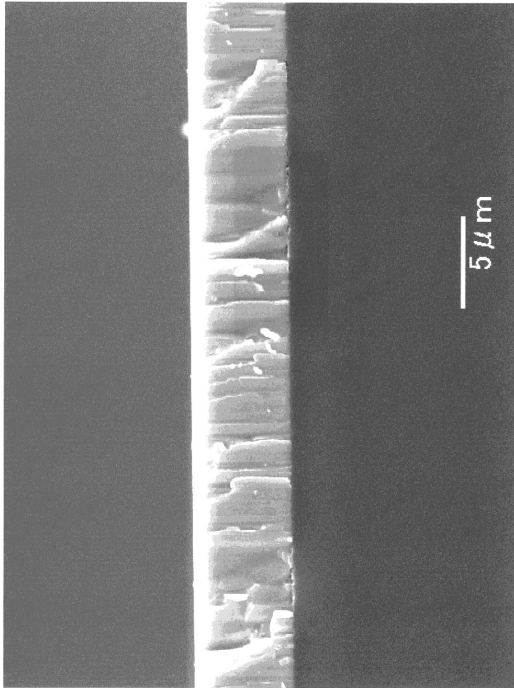
【 図 4 】

第 4 図



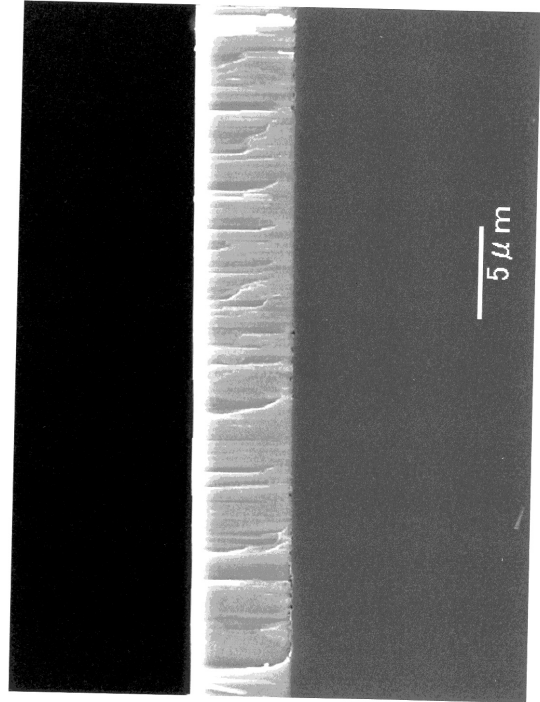
【図5】

第5図



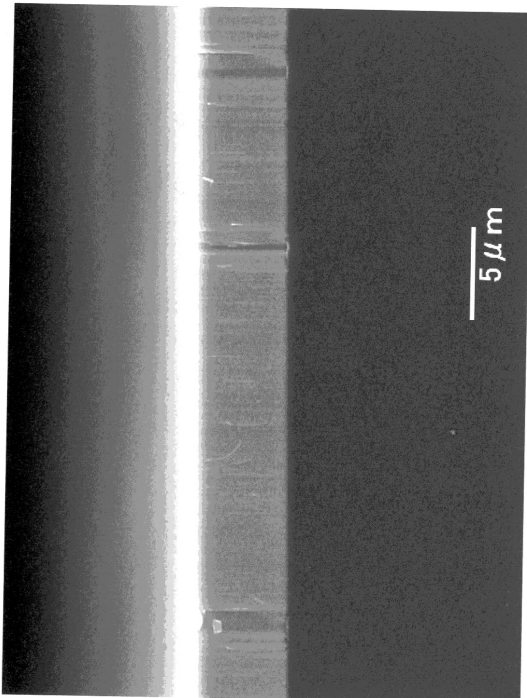
【図6】

第6図



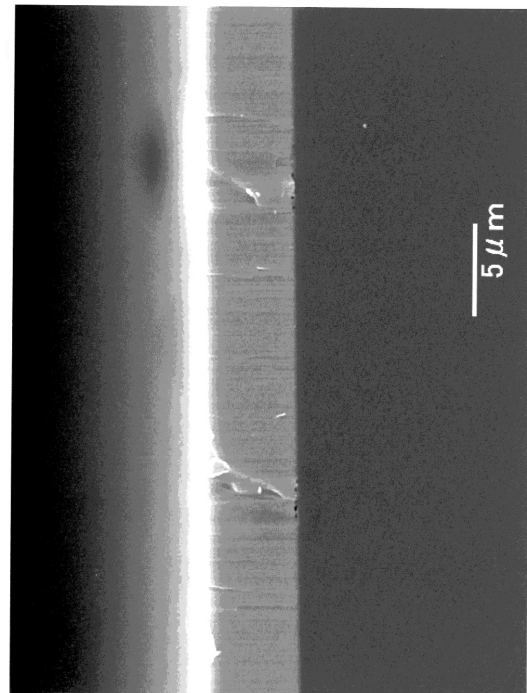
【図7】

第7図



【図8】

第8図



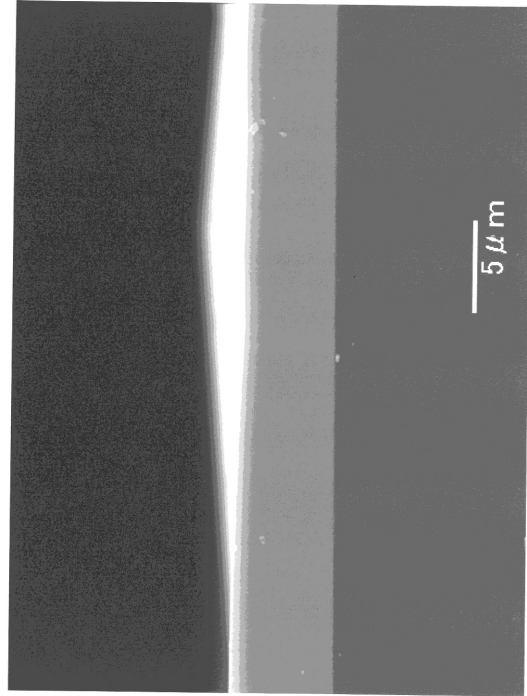
【図 9】

第 9 図



【図 10】

第 10 図



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 33/32 (2010.01) H 0 1 L 33/00 1 8 6

(56)参考文献 特開2004-247711(JP,A)
特開2012-020934(JP,A)
特表2007-525652(JP,A)
国際公開第2009/011407(WO,A1)
特開2005-281067(JP,A)
特開2000-327495(JP,A)
国際公開第2012/050888(WO,A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 3 0 B 2 9 / 3 8
C 2 3 C 1 6 / 3 4
C 3 0 B 1 9 / 1 2
H 0 1 L 2 1 / 2 0 5
H 0 1 L 3 3 / 2 2
H 0 1 L 3 3 / 3 2