

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4479706号
(P4479706)

(45) 発行日 平成22年6月9日(2010.6.9)

(24) 登録日 平成22年3月26日(2010.3.26)

(51) Int.Cl.		F I		
C 3 O B	29/38	(2006.01)	C 3 O B	29/38 D
C 2 3 C	16/01	(2006.01)	C 2 3 C	16/01
H O 1 L	21/205	(2006.01)	H O 1 L	21/205
H O 1 L	33/30	(2010.01)	H O 1 L	33/00 1 8 4

請求項の数 4 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2006-248820 (P2006-248820)	(73) 特許権者	000002130
(22) 出願日	平成18年9月14日(2006.9.14)		住友電気工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2006-137114 (P2006-137114) の分割		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
原出願日	平成16年9月24日(2004.9.24)	(74) 代理人	100079887
(65) 公開番号	特開2007-63121 (P2007-63121A)		弁理士 川瀬 茂樹
(43) 公開日	平成19年3月15日(2007.3.15)	(72) 発明者	笠井 仁
審査請求日	平成18年9月14日(2006.9.14)		兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電 気工業株式会社伊丹製作所内
(31) 優先権主張番号	特願2004-75674 (P2004-75674)	(72) 発明者	元木 健作
(32) 優先日	平成16年3月17日(2004.3.17)		兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電 気工業株式会社伊丹製作所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

審査官 鮎沢 輝万

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 GaN自立基板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

0.1° ~ 25° のオフ角度を有する(111) A面GaAs基板を下地基板として用い、その上にGaN単結晶層を成長した後、下地基板を除去して、0.1° ~ 25° のオフ角度を有するGaN自立基板を作製することを特徴とするGaN自立基板の製造方法。

【請求項2】

0.1° ~ 25° のオフ角度を有する(111) A面GaAs基板を下地基板として用い、その上に複数の窓を有するSiN或いはSiO₂からなるマスクを形成し、その上にGaN単結晶層を成長した後、下地基板を除去して、0.1° ~ 25° のオフ角度を有するGaN自立基板を作製することを特徴とするGaN自立基板の製造方法。

【請求項3】

0.1° ~ 25° のオフ角度を有する(111) A面GaAs基板を下地基板として用い、その上にGaNエピタキシャル層を0.5μm ~ 10μmの厚みで形成し、その上に複数の窓を有するSiN或いはSiO₂からなるマスクを形成し、その上にGaN単結晶層を成長した後、下地基板を除去して、0.1° ~ 25° のオフ角度を有するGaN自立基板を作製することを特徴とするGaN自立基板の製造方法。

【請求項4】

下地基板であるGaAs基板のオフの方向は、基板表面の法線ベクトルに対し、面方位[111]が<1-10>方向に傾斜していることを特徴とする請求項1~3のいずれか

10

20

に記載の GaN 自立基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、3 - 5 族化合物半導体からなる発光ダイオードや半導体レーザなどの発光デバイスなどの基板として用いられる窒化ガリウム (GaN) 単結晶基板の製造方法に関する。

【0002】

窒化物半導体を用いた発光デバイスは、青色 LED を初め、既に実用化がなされている。従来から、窒化物半導体を用いた発光デバイスは、殆ど例外なく基板としてサファイアが用いられてきた。サファイア基板の上に窒化ガリウム結晶薄膜が良好に成長する。サファイア基板は堅牢で機械的強度も充分である。サファイア基板上に成長した窒化ガリウム薄膜は欠陥が多いが、それにも拘らず発光する。欠陥が増殖して劣化するという事もない。サファイアは窒化物半導体薄膜成長のための優れた基板材料である。

10

【0003】

しかしサファイア基板にはなお問題がある。サファイアには劈開性がない。サファイアは絶縁体である。窒化ガリウムと格子不整合でミスマッチが大きい。サファイア基板を用いた窒化物系半導体発光素子にはそのような問題がある。

発光ダイオードの場合は、ダイシング工程では劈開性がないために歩留まりが上がらずコスト高を招いていた。半導体レーザの場合は劈開によって良好な共振器反射面を作製することができずレーザ特性など品質面で問題があった。

20

【0004】

サファイアは絶縁体であるから、通常の LED のようにデバイスチップの上下面に電極を設けることができない。サファイア基板の上に n 電極用の n 型 GaN 層を付けておき、その上に GaN 層、InGaIn 層などをエピ成長させた後、端部を n 型 GaN 層までエッチングし n 型 GaN 層を露呈させ、その上に n 電極を形成していた。それは工程数、工程時間を増大させコスト高を招いていた。

【0005】

さらに同一面 (表面側) に二つの電極を並んで設ける必要があるから、広いチップ面積が必要になる。それもコストを押し上げる。

30

サファイアと窒化ガリウムは格子定数がかなり違うので基板とエピ層の間の格子定数のミスマッチによって、エピ層中に多くの転位など欠陥が導入されるという問題もあった。

【0006】

現に、現在市販されているサファイア基板を用いた発光デバイスの窒化ガリウムエピ層の中には $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 程度の高密度転位が存在する。サファイアより格子のミスマッチの少ない SiC 基板を用い、その上に窒化ガリウムを成長させた場合もその程度の転位密度があり、あまり改善にならない。

【0007】

そのような高密度転位の存在は、LED としては、実用上大きな障害になっていない。転位から欠陥が増大、増殖をするというようなことはない。しかし半導体レーザは電流密度が高いので、これらの欠陥が半導体レーザの長寿命化を阻む原因であると考えられている。つまり半導体レーザの場合は、よりミスマッチの小さい基板が望まれる。LED 用の基板としても LED が高出力化するに従い、より低転位のエピ層が要求されるであろうと考えられる。

40

【背景技術】

【0008】

【特許文献 1】特願平 9 - 298300

【特許文献 2】特願平 10 - 9008

【特許文献 3】特願平 10 - 102546

【特許文献 4】特開平 2 - 239188

50

【特許文献5】特開昭64-32686

【特許文献6】特開昭64-22072

【特許文献7】特開昭64-15914

【特許文献8】特開平1-270599

【特許文献9】特許第3129112

【特許文献10】特開平7-201745

【特許文献11】特開平11-74562

【特許文献12】再公表特許WO99/23693

【0009】

【非特許文献1】Takayuki Yuasa, Yoshihiro Ueta, Yuhzoh Tsuda, Atushi Ogawa, Mototaka Taneya and Katsutoshi Takao, "Effect of Slight Misorientation of Sapphire Substrate on Metalorganic Chemical Vapor Deposition Growth of GaN", Jpn. J. Appl. Phys. vol. 38 (1999), pp. L703-L705, Part 2, No. 7A, 1 July 1999

10

【非特許文献2】M. H. Xie, L. X. Zheng, S. H. Cheung, Y. F. Ng, Huasheng Wu, S. Y. Tong, and N. Ohtani, "Reduction of threading defects in GaN grown on vicinal SiC(0001) by molecular-beam epitaxy", Applied Physics Letters Vol. 77, No. 8, p1105-1107, 21 August 2000

20

【0010】

窒化物系半導体薄膜を成長させるべき最も理想的な基板は、窒化ガリウム(GaN)結晶基板であると考えられる。もしも高品質の窒化ガリウム結晶基板が得られれば、基板と薄膜の格子定数のミスマッチの問題は解決できる。窒化ガリウム結晶は明確な劈開性を持っており、レーザ共振器の反射鏡として自然劈開面を使うことができる。さらにサファイヤのように絶縁体でなくて窒化ガリウムは半導体であるから基板底面に電極を付けることができチップ面積を減縮することができる。そのように窒化ガリウム結晶基板が、窒化物系半導体薄膜成長の下地基板として最適であると思われる。

30

【0011】

しかしそれにもかかわらず、なお現在でも下地基板としてはサファイヤ基板がほぼ独占的に利用されている。それは一つには高品質で実用的な大きさをもった窒化ガリウム自立結晶基板がなかなか製造できないからである。

超高压超高温でGaNを熔融でき融液から結晶成長できるが、それは小粒の結晶粒しか製造できず大口径のものを作ることは現在もできていない。

【0012】

GaNを熔融状態にすることが難しいので気体原料を気相で反応させる気相成長法によって窒化ガリウム結晶を作るといことがなされている。異種結晶基板の上に、気相合成によって窒化ガリウム薄膜を成長させるという本来薄膜成長に使われた方法を基板の成長法に転用するものである。

40

【0013】

GaN薄膜の気相成長法としては、HVPE法、昇華法、MOC法、MOCVD法などが知られている。

(1)HVPE法(Hydride Vapor Phase Epitaxy)はホットウォール型の反応炉の上方にGa金属を入れた容器を設け下方にはサセプタを設けてサセプタの上に下地基板を置き、反応炉の全体を加熱し、上方から水素によって希釈されたHClガスをGa容器に吹き込んで $2Ga + 2HCl \rightarrow 2GaCl + H_2$ の反応によってGaClの気体を合成し、それがサセプタの近くまで下降したあたりに水素で希釈したNH₃ガスを吹き込み $2GaCl + 2NH_3 \rightarrow 2GaN + 3H_2$ の反応を起こさせて加熱さ

50

れた下地基板の上に GaN 結晶を積層するものである。

【0014】

(2) 昇華法は、下地基板を反応炉の上に下向きに固定し、GaN 多結晶を反応炉の下において、下方がより高温に上方がより低温になるような温度勾配を反応炉に形成して多結晶が気化し上昇して下地基板の上に少しずつ堆積して単結晶薄膜ができる。

【0015】

(3) MOCVD (Metal-organic Chemical Vapor Deposition) 法は、コールドウォール型の反応炉の下方にサセプタを設け、その上に下地基板を置いて、サセプタを加熱しておき、上方から、水素ガスをキャリアガスとして、トリメチルガリウム (TMG)、トリエチルガリウム (TEG) と NH_3 ガスを吹き込んで $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{GaN} + 3\text{CH}_4$ という気相反応を起こさせて、下地基板の上に GaN 結晶を堆積する。現在、サファイヤ基板の上に窒化物系半導体薄膜を成長させる方法として最も普通に使われている方法である。有機金属を原料とするので、この名前がある。しかし、これは炭素を含む材料を NH_3 と直接反応させるから GaN に炭素が混入し炭素のために黄色く色付いたり深いドナー準位ができたりして、あまり良くない方法だと本出願人は思う。

10

【0016】

(4) MOC (Metalorganic Chloride) 法は、Ga の原料として有機金属を使うのであるが、直接 NH_3 と反応させず一旦 HCl と反応させ GaCl を中間生成物として合成し、その後 NH_3 と反応させて GaN とするのである。MOC 法は本出願人の独特の手法であって他に類例を見ない。MOCVD 法より優れた点は中間生成物として GaCl を作るから最終生成物の GaN に炭素が混入しにくいという利点がある。

20

【0017】

下地基板として用いられるのはサファイヤ (Al_2O_3) が殆どである。サファイヤは GaN との格子定数の違いもかなり大きいし薄膜の転位密度は多いが、それでも LED とすることができるしそれは長寿命である。しかし、GaAs、SiC などを下地基板に使ったという報告もある。GaAs を下地基板にして GaN を成長させるというのは 1960 年代にしきりに試みられたが、うまく成長せず失敗に終わっている。今は低温成長させた薄いバッファ層 (20 nm ~ 80 nm) を下地基板の上に積んでからエピタキシャル成長させるようにしている。

30

【0018】

以上の手法は GaN 薄膜成長の方法である。そのままでは厚膜を作ることはできない。薄膜の場合は薄いので基板と薄膜の間のミスフィットがあっても剥離したりしないが厚く GaN を堆積してゆくと内部応力が大きくなり剥離したり波打ったりして厚くできない。たとえうまく厚膜になったとしても転位密度が高くて低品質であって使い物にはならない。そこで内部応力を減退させ転位密度を減らす手法として ELO 法 (Epitaxial Lateral Overgrowth) が用いられる。

【0019】

SiN、 SiO_2 膜を下地基板の上に形成し一面に一辺が $2\ \mu\text{m} \sim 4\ \mu\text{m}$ 程度の正三角形タイルを敷き詰めたと仮定して正三角形の頂点に当たる部分に直径が $1\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ の窓を開けたマスクを作り、その上から GaN を気相成長させる。初めは窓の下地基板から GaN 結晶が成長し、それがマスクの上に這い上がり横向き成長する。隣接窓から成長してきた GaN 結晶と衝突して、それ以後は一樣な上向き平坦面成長となる (C 面成長)。マスク上で転位が横に伸び、それが左右から衝突するのでマスク上で転位が減る。窓の上の高い転位密度はそのままであるがマスク (被覆部) の上はより低転位となる。ELO の文献は多数あるが特許文献 1、2 は、GaAs 下地基板の上の ELO について述べている。

40

【0020】

ELO で GaN 結晶を厚く成長させて GaAs 基板を除去して自立 GaN 結晶基板を得ることができる。ELO でより厚い GaN 結晶を作り GaAs 基板を除去して厚い GaN

50

インゴットを得、それを薄いウエハにスライスして複数のGaN自立結晶基板を得ることができる。特許文献3はそのような手法を示している。

【0021】

以上に述べたものはGaN結晶の成長についての従来技術である。ここで話はガラリと変わってオフアングルの結晶について述べる。Siの場合でもGaAsの場合でもオフ角の基板が要求される場合があった。GaAsでいうと(100)面ジャストの基板が普通であるが、ジャストの基板へ薄膜を成長させると薄膜の表面が波打って必ずしも平滑平面にならないことがある。それで基板を(100)ジャストから少し傾けたものにして、その上に薄膜を成長させデバイスを作るといことがある。そのように低面指数から少し面を傾けることをオフアングル(オフ角)といい、そのような基板をオフアングル基板とい

10

【0022】

常にそうだということではなく目的によってオフアングルの基板が適するといことがある。あまり傾けると劈開面がずれてくるので僅かな角度傾けたものが作られる。オフアングルはSi、GaAs、InPなど既存の半導体基板ではよく行われたことである。オフアングルの最適範囲にしても諸説あって定説というものはない。特許文献4～9に挙げたものはGaAs、InPなどのオフアングル基板に関するものである。それら以外にもSi、GaAs、InPに関する多数のオフアングルの文献が存在する。

【0023】

GaAsや、InPの場合は、HB法やLEC法で長くて大型の(100)結晶インゴットが得られるので、それを軸と斜交する方向に内周刃スライサー、外周刃スライサー、ワイヤソーなどで斜め切りしてオフアングルのウエハを得るようにしている。インゴットが長いので斜め方向に切っても無駄が出るというようなことはない。

20

【0024】

GaNの基板はいまだ大型で高品質のものが市販されたという実績に乏しいのでオフアングルGaN基板というものの要望はない。オフアングルGaN基板が存在しないし、その上にGaNを成長させたという文献は存在しない。だからオフアングルGaNの方が、ジャストGaN基板よりもその上に薄膜を成長させたときの表面モフォロジーが良いかどうかということもはっきりしない。ただオフアングルのサファイヤ基板の上にGaN薄膜を成長させたという文献はある。

30

【0025】

特許文献10はp型のGaN薄膜を成長させることは難しいが、(0001)面からオフ角をもつサファイヤ基板($-Al_2O_3$)の上にGaNをMOCVD法で成長させるとp型のGaN結晶薄膜を作ることができる」と述べている。最終的にサファイヤの上にGaN薄膜が載っているだけである。p型薄膜が目的であり厚い結晶は目的でないしGaN薄膜はオフ角なのかどうかについては述べていない。

【0026】

特許文献11はステップ状オフアングルのサファイヤ基板($-Al_2O_3$)の上にGaN薄膜をMOCVD法で成長させることによって活性層が量子ドット、量子ワイヤのようになりキャリア、光が有効に閉じ込められるので出力は増強され寿命が長くなると述べている。GaNは薄いもので基板を作ることを目指していない。GaNがオフアングルなのかどうか述べていない。

40

【0027】

非特許文献1は、 $0.03^\circ \sim 0.25^\circ$ のオフ角をもつ(0001)サファイヤ基板($-Al_2O_3$)の上にGaNを薄く($4\mu m$)成長させたものは、表面モフォロジーが改善され(凹凸が減る)EL(エレクトロルミネセンス)も向上すると述べている。GaNの厚膜を作るものではなくGaN薄膜はサファイヤ基板に付いたままである。GaN薄膜の方位については述べていない。

【0028】

非特許文献2は、 3.5° オフアングルの(0001)4H-SiC基板の上にMOC

50

V D法でG a N薄膜を成長させると、(0 0 0 1) ジャストのS i C基板上に成長させたものよりも、表面モフォロジーが良くなり、P L (フォトルミネセンス) が増えると述べている。しかしG a Nは薄く基板結晶にならない。S i C基板に付いたままである。G a Nの結晶方位は述べていない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 2 9 】

オフアングルのG a N基板が要求されているということではないが、G a A sやI n P基板の場合と同じようにオフアングルの基板が求められるようになることが予想される。オフアングルのG a N基板の上に成長させたG a N薄膜の方が、ジャストのG a N基板の上に成長させたG a N薄膜より高品質であるかもしれない。それはいまだ分からないのであるが、オフアングルのG a N基板がなんらかの契機で要望されることもあろう。

10

【 0 0 3 0 】

その場合に、G a A sやI n Pのように液相からの単結晶成長 (H B法とかL E C法) が可能で長く大きい直径の単結晶インゴットができるのであれば、それを傾斜角を付けて切れれば良いのである。簡単にオフアングルのウエハができる。しかしG a N結晶の場合は液相から長い単結晶インゴットを成長させることができない。異種材料の単結晶の下地基板の上にG a Nを成長させて、いくらかの厚みを持ったG a N結晶を得て下地基板を除去してG a Nインゴットとし、それを斜めに切ってオフアングルのG a Nウエハとするということになる。

20

【 0 0 3 1 】

しかし、それは無駄に失われる部分が多くなるから望ましくない。たとえば5°のオフ角をもつ2インチ径 (5 1 m m) で5 0 0 μ m厚みのG a Nウエハを作りたいとする。5 1 s i n 5° = 4 . 4であるから、切り代を入れて4 . 9 m mの高さをもつG a Nインゴットを作り5°の傾斜角で切って1枚のオフアングルウエハを得るというようになる。4 . 9 m m高さのインゴットからジャストの5 0 0 μ m厚み基板であれば9枚取れるのであるから、8枚分が無駄になってしまう。そのような欠点はオフ角が大きいほど顕著になる。現在、気相成長法で作れるG a Nは薄いものなのでそのような欠点は重大である。

【 0 0 3 2 】

もっと厚い3 0 m m高さもあるG a N単結晶インゴットができれば1° ~ 3°程度のオフアングルウエハを取るとしても損失は少ないが、現在のところ、それほど厚いG a N結晶を作ることはできない。厚み1 m m程度のものがやっと作れるという程度でよほど時間を掛けて、やっと1 0 m m厚みのものができるという程度である。

30

【 0 0 3 3 】

現在のところG a N単結晶は、面積は広いが薄い結晶しか作る事ができないので (0 0 0 1) ジャストのG a Nを斜めに切ると損失が大きい。それともう一つ問題がある。G a Nは気相成長でゆっくりと成長させるが、成長とともに転位密度などが変わってくる。成長の初めで転位密度が高いが成長とともに転位密度が低下するというG a N結晶の場合、それを斜めに切ると転位密度が面内で著しく不均一になる。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 3 4 】

本発明は、オフアングルの (1 1 1) G a A s結晶基板を用いて、その上にG a Nを厚く気相成長させG a A s基板を除去する。そうするとオフアングルのG a N結晶基板を得ることができる。本発明は、さらにオフアングルの (1 1 1) G a A s結晶基板を用いて、その上にG a Nを複数枚分に当たる膜厚程度に厚く気相成長させG a A s基板を除去しG a Nインゴットを得、それを成長軸線に直交するオフアングル面でスライスして複数枚のオフアングルG a N基板結晶を一挙に製造することができる。

【 0 0 3 5 】

あるいはE L O法を用い、オフアングル (1 1 1) G a A s基板に多数の周期的 (1 μ

50

m ~ 4 μm周期)に配列した窓をもつマスクを付けその上からGaNを気相成長させる。

あるいは、もっと大きい周期(30 μm ~ 400 μm)のストライプマスクやドット状のマスクを付けファセットを生成維持しながら成長させるファセット成長法も本発明に適用することができる。

【0036】

さらに具体的に本発明を述べる。

窒化ガリウムの結晶成長には既に述べたようにHVPE法、MOC法、MOCVD法、昇華法など気相成長法がある。どの方法でも本発明を実施することができる。ここではHVPE法を用いる(図2に概略を示す)。ここで用いたHVPE法というのは次のような手法である。

【0037】

石英ボートにGa金属を入れたものをホットウォール型の炉の上部に設け、炉の下方にはサセプタによって下地基板を保持し加熱しておき、炉の上方から、水素で希釈されたHClを流し、800以上の高温でGa + HCl → GaClの反応を起こさせ、GaClガスを下方へ流し、下方で水素ガスで運ばれたNH₃ガスとGaClによって、GaCl + NH₃ → GaNの反応を起こし、GaNを生成し加熱された基板の上にGaNを堆積させる。HVPE法は成長速度が早くて炭素汚染が少なく設備も比較的簡易で良いという利点がある。GaNのバルク結晶を作るには最適の手法である。

【0038】

しかし本発明は、MOCVD法やMOC法、昇華法などの気相成長法を使うこともできる。

本発明の基本は、オフ角度を有したGaAs基板を下地基板として用い、GaAs下地基板の上に、GaN単結晶を気相成長させ、GaAs下地基板を除去して、オフ角度を有したGaN自立結晶基板を作製するということである。

【0039】

本発明者は、オフアングルのGaAs単結晶を下地基板としてGaNを気相成長させるとオフアングルのGaN単結晶ができるということを見出した。これは全く新しい知見である。この原理を利用して、本発明は、オフアングルのGaAs基板を下地基板とし、その上にGaNを気相成長させることによって、オフアングルのGaN基板を作製する。しかも重要なことはGaNのオフアングルの方向、傾斜角を、下地基板のGaAs基板の方位、傾斜角によって完全に指定できるということである。だから本発明は、任意の方位、任意の傾斜角のGaN結晶基板を製造することができる。

【0040】

オフアングルのGaN結晶を、直接にオフアングルのGaAs(111)基板の上に成長させて製造することはもちろんできる。その他にも様々な手法を使ってオフアングルのGaNをオフアングルのGaAs基板から製造することができる。

【0041】

オフ角を持つ(111)GaAs基板の上に多数の周期的に分布した小さい窓を有するマスク(SiO₂、SiN)を付けてその上からGaNを気相成長させ転位が横方向へ伸びるようにしてマスクの上の部分は転位密度が低くなるような工夫をすることもできる。それは既に説明したELO法をオフアングルの基板に適用できるということである。マスクを使ったELO法でもオフアングルの(111)GaAs基板の上にはオフアングルのGaNが成長する。しかもオフ角やオフアングルの方位も決まる。

【0042】

ELO法を行うにはオフ角(111)GaAs基板の上にGaNバッファ層(20nm ~ 80nm)を薄く成長させてからマスクを付けてもよい。その場合でもオフアングルのGaN結晶を成長させることができる。適当な厚さのGaN結晶が成長したら基板とマスクを除去する。するとオフ角をもったGaN自立結晶ができる。ELOを使うからより転位の少ないものが得られる。

【0043】

10

20

30

40

50

さらにまた、下地基板により大きい SiO_2 、 SiN のパターン(ストライプ、ドット状)を付けてファセットを維持しながら結晶成長し、被覆部から成長する部分に転位を掃き集めて転位の集合場所とし残りのマスク開口部の上方の部分に低転位にするファセット成長法を利用してもよい。

【発明の効果】

【0044】

本発明は、図4に示すようにオフアングルの(111)GaAs下地基板の上にGaN単結晶を成長させ成長軸線に直角に単結晶を切断して所望のオフアングルをもつGaNウエハを得る。軸線に対して斜めでなく成長軸線に直角にスライスすればよいのだから無駄が少ない。薄い結晶しかできない事が多いので、その効果は大きい。たとえば400 μm 厚みのウエハを取るために、2インチ径の(0001)ジャストの1000 μm 厚みのGaN結晶を作ったとする。

10

【0045】

ジャストのウエハなら切り代を入れても2枚取ることができる。1°のオフ角の400 μm 厚みのウエハは1枚しか取れない。2°オフ角の400 μm 厚みのGaNウエハであれば1枚も取ることができない。ところが本発明では2°オフ角のウエハが欲しいという場合は初めから2°オフアングルのGaAs下地基板の上に2°オフアングルのGaNを成長させるのだから、1000 μm の厚みの結晶から、400 μm の厚みの2°オフアングルのウエハを2枚得る事ができる。GaNウエハは極めて高価なものであるから、その効果は大きい。

20

【0046】

さらにGaN結晶は成長の初めと中間期と終期で転位密度などが大きく相違することがあるので斜め切断するとウエハの部位によって転位密度が大きく変化することもあるが本発明は成長軸線に直角に切断するからウエハ面内で成長の時期が同一であるから転位密度などの揺らぎは少なく品質は一定している。

【0047】

そのような効果があるが、本発明の価値はそれよりも、下地基板のオフ角と方向によってGaN結晶のオフ角とオフ角の方向を予め指定することができるという予見可能性の発見というところにある。

【0048】

本発明が下地基板として用いるGaAs基板は、量産が可能になってから、すでに20年に近い実績があり安価容易に入手可能であるから、本発明は実施しやすい状況にある。販売されているものは(100)ジャストのGaAs基板が多いのであるが、長い(100)GaAs単結晶インゴットがLEC法やVB法、HB法で製造可能なので、それを斜めに切ってオフ角ウエハを製造するのは可能である。

30

【0049】

本発明の骨子は、(111)オフアングルGaAs基板のオフ角とその上に成長したGaNのオフ角が等しいこと(=)、GaAsの傾斜の方位によって一義的にGaNの傾斜角の方向が決まることにある。実施例においてハッキリするが、(111)GaAs基板の法線([111]方向と θ の角をなす： θ がオフ角)が[111]に直交する[11-2]、[1-10]の2方向に対し、どのように傾斜しているかで傾斜角の方向を表現できる。

40

【0050】

GaN結晶は(0001)面が、GaAsの(111)面の上に重なるように成長する。GaNの法線方向([0001]と θ の角度をなす)が、[0001]に直交する[1-100]、[11-20]に対し、どのように傾斜しているかで傾斜角の方向を表現することができる。そして本発明者は、GaAs基板法線が[11-2]方向に傾いているとき、GaN結晶の法線は[1-100]に傾き、GaAs基板法線が[1-10]方向に傾いているとき、GaN結晶の法線は[11-20]方向に傾くということを見出した。つまりGaAsの[11-2]方向に、GaNの[1-100]方向が一致するし、G

50

a A s の $[1 - 1 0]$ 方向に、G a N の $[1 1 - 2 0]$ 方向が一致するということである。そして G a A s $[1 1 1]$ 軸が、G a N の $[0 0 0 1]$ に一致する。

【0051】

そのような対応関係がどうして成り立つのか？その理由を推測してみた。

図5はG a Nの結晶構造を表現する斜視図である。これはいくつかのセルを含むが六方晶系の対称性がわかりやすいので複数セルを図示している。大きい白丸が窒素原子、小さい丸がG a原子である。底面で中心にG aがあり、それを中心とする正六角形の頂点にもG a原子が存在する。底面の中心G aから周辺の6個のG aを結ぶ方向が反時計廻りに、 $[2 - 1 - 1 0]$ 、 $[1 1 - 2 0]$ 、 $[- 1 2 - 1 0]$ 、 $[- 2 1 1 0]$ 、 $[- 1 - 1 2 0]$ 、 $[1 - 2 1 0]$ である。これがG a NにおけるG a - G a結合の方向である。ガリウム原子の存在しない方向が $[1 - 1 0 0]$ などである。

10

【0052】

図6はG a A sの結晶構造を示す斜視図である。立方晶系で閃亜鉛鉱型である。黒丸がG a、白丸がA sである。G a原子は上下左右にある廻りの最近接(N e a r e s t N e i g h b o r)の4つのA sと結合している。4つの結合方向は $[1 1 1]$ 、 $[1 - 1 - 1]$ 、 $[- 1 1 - 1]$ 、 $[1 - 1 - 1]$ である。この図で3つのG aを含む斜めの面が $(1 1 1)$ 面である。G a原子は次近接(S e c o n d N e a r e s t N e i g h b o r)で6つのG a原子に対応している(結合ではない)が、その方向は、 $[- 1 1 0]$ 、 $[0 1 - 1]$ 、 $[1 0 - 1]$ 、 $[1 - 1 0]$ 、 $[0 - 1 1]$ 、 $[- 1 0 1]$ である。これが $(1 1 1)$ G a A sの表面におけるG a - G a結合の方向である。

20

【0053】

G a A sの $(1 1 1)$ 面のG a原子を囲む正六角形の頂点にある6つのG aと中心のG aを結ぶ方向が上記の $[- 1 1 0]$ 、 $[0 1 - 1]$ 、 $[1 0 - 1]$ 、 $[1 - 1 0]$ 、 $[0 - 1 1]$ 、 $[- 1 0 1]$ であり、G a Nの $(0 0 0 1)$ 面のG a原子を囲む正六角形の頂点にある6つのG aと中心のG aを結ぶ方向が上記の $[2 - 1 - 1 0]$ 、 $[1 1 - 2 0]$ 、 $[- 1 2 - 1 0]$ 、 $[- 2 1 1 0]$ 、 $[- 1 - 1 2 0]$ 、 $[1 - 2 1 0]$ である。G a A sとG a NではG aを共通にする。

【0054】

$(1 1 1)$ オフアングルG a A sでもG aが表面にほぼ規則正しく並んでいるから、G a A sのG a - G a方向と、G a NのG a - G a方向は共通であるべきである。ということはG a A s / G a Nの境界において、G a A sの $[- 1 1 0]$ 、 $[0 1 - 1]$ 、 $[1 0 - 1]$ 、 $[1 - 1 0]$ 、 $[0 - 1 1]$ 、 $[- 1 0 1]$ が、G a Nの $[2 - 1 - 1 0]$ 、 $[1 1 - 2 0]$ 、 $[- 1 2 - 1 0]$ 、 $[- 2 1 1 0]$ 、 $[- 1 - 1 2 0]$ 、 $[1 - 2 1 0]$ に等しいということである。そのような訳で、G a A sの法線の $[- 1 1 0]$ に対する傾きと、G a Nの $[2 - 1 - 1 0]$ に対する傾きが完全に対応するのであろうと推測されるのである。

30

【実施例1】

【0055】

[オフ角を有するG a A s基板上にE L Oマスクを付け或いは付けずG a N結晶を成長させてオフ角G a N基板を製造する方法]

40

次のような手順でオフアングルG a A s下地基板の上にG a N結晶を作り自立膜にして研削、研磨しオフアングルと結晶性を調べた。

【0056】

下地基板としてオフアングルのG a A s $(1 1 1)$ A面を用いた。G a A sは閃亜鉛鉱(Z i n c b l e n d e : Z n S)型で立方晶系の結晶である。G a A s $(1 1 1)$ 面は三重回転対称性のある面である。G a A s $(1 1 1)$ 面はG a原子だけが表面に出ている面と、A s原子だけが表面に出ている面がある。前者を $(1 1 1)$ G a面あるいは $(1 1 1)$ A面という。後者を $(1 1 1)$ A s面あるいは $(1 1 1)$ B面という。ここではG a A s $(1 1 1)$ 結晶でG a面を上にして使うということである。

【0057】

50

(111) Ga面は三回対称性があるから、その上に六方晶系の結晶を成長させることができる。しかし厳密に(111) Ga面ではなくてオフアングルにしてある。(111)面上に存在できる結晶方向 $\langle h k m \rangle$ は $h + k + m = 0$ を満足するものである。それらのうち低指数の結晶方向で互いに直交する方向は $\langle 11 - 2 \rangle$ と $\langle 1 - 10 \rangle$ である。ここで $\langle \dots \rangle$ は方向の集合表現、 $[\dots]$ は方向の個別表現である。それに対して (\dots) は面の個別表現であり、 $\{ \dots \}$ は面の集合表現である。集合表現というのはその結晶がもつ対称操作によって互いに変換される全ての面あるいは方向の集合をいう。GaAsの $(h k m)$ という面は、その最小面がa軸、b軸、c軸の切片の長さが a/h 、 b/k 、 c/m だということである。指数 h 、 k 、 m は接片の逆数であり整数である。 $[h k m]$ という方向は $(h k m)$ 面の法線方向を意味する。

10

【0058】

六方晶系の場合はc軸方向が少し違い、前の3つの指数は、c面に定義される 120° をなす軸(a-, b-, d-)を切る切片の長さが a/h 、 b/k 、 d/m であるとき前3指数を $h k m$ とする。常に $h + k + m = 0$ という規則が成り立つ。4番目の指数 n はその面がc軸を切る切片が c/n だということである。それで $(h k m n)$ という4指数で六方晶系の面を指定できる。方向 $[h k m n]$ は面 $(h k m n)$ の法線として定義される。それは立方晶系の場合と同様である。

【0059】

下地基板のオフアングル(オフ角)としては次の14種類のものを採用した。

(甲群) 基板表面の法線ベクトルに対し、結晶方位 $[111]$ が $\langle 1 - 10 \rangle$ の方向に 0.1° 、 0.3° 、 1° 、 5° 、 10° 、 20° 、 25° 傾斜しているもの7種類

20

(乙群) 基板表面の法線ベクトルに対し、結晶方位 $[111]$ が $\langle 11 - 2 \rangle$ の方向に 0.1° 、 0.3° 、 1° 、 5° 、 10° 、 20° 、 25° 傾斜しているもの7種類全てオフアングルのGaAs基板である。

【0060】

そして、これらのオフアングルGaAs基板のあるものに以下のようなパターンA、パターンBのマスクを付けたエピタキシャルラテラルオーバーグロース法(ELO法: *epitaxial lateral overgrowth*)でGaNを成長させ、あるものはELO法を用いなかった。

【0061】

パターンA = 図1左に示すようなピッチが $8 \mu\text{m}$ で開口部幅 $2 \mu\text{m}$ 被覆部幅 $6 \mu\text{m}$ の平行ストライプ状のマスク

30

パターンB = 図1右に示すような一辺 $2 \mu\text{m}$ の正方形開口部を、一辺が $4 \mu\text{m}$ の正三角形を敷き詰めたパターンにおいて六回対称性のある正三角形の頂点に設けたもの

【0062】

(イ類) パターンAのELOマスクをGaAs基板面に形成したもの

イ類で甲群の $\langle 1 - 10 \rangle$ 方向に 0.1° 、 0.3° 、 1° 、 5° 、 10° 、 20° 、 25° 傾斜しているものを基板1~7とする。イ類で乙群の $\langle 11 - 2 \rangle$ 方向に 0.1° 、 0.3° 、 1° 、 5° 、 10° 、 20° 、 25° 傾斜しているものを基板8~14とする。

40

【0063】

(ロ類) パターンBのELOマスクをGaAs基板面に形成したもの

ロ類で甲群の $\langle 1 - 10 \rangle$ 方向に 0.1° 、 0.3° 、 1° 、 5° 、 10° 、 20° 、 25° 傾斜しているものを基板15~21とする。ロ類で乙群の $\langle 11 - 2 \rangle$ 方向に 0.1° 、 0.3° 、 1° 、 5° 、 10° 、 20° 、 25° 傾斜しているものを基板22~28とする。

【0064】

(ハ類) いずれのパターンをも持たないもの、非ELO法によるもの

ハ類で甲群の $\langle 1 - 10 \rangle$ 方向に 0.1° 、 0.3° 、 1° 、 5° 、 10° 、 20° 、 25° 傾斜しているものを基板29~35とする。ハ類で乙群の $\langle 11 - 2 \rangle$ 方向に 0.1

50

°、0.3°、1°、5°、10°、20°、25° 傾斜しているものを基板 36 ~ 42 とする。

【0065】

【表1】

実施例1の42種類の基板・試料の条件表

オフアングル (°)		0.1	0.3	1	5	10	20	25
イ類 パターン A	甲<1-10>	1	2	3	4	5	6	7
	乙<11-2>	8	9	10	11	12	13	14
ロ類 パターン B	甲<1-10>	15	16	17	18	19	20	21
	乙<11-2>	22	23	24	25	26	27	28
ハ類 非ELO	甲<1-10>	29	30	31	32	33	34	35
	乙<11-2>	36	37	38	39	40	41	42

【0066】

これらの基板 1 ~ 42 のオフアングル GaAs 基板の上に、HVPE 法によって GaN の結晶層を成長させた。図 2 に HVPE 装置を示す。反応管 (炉) 2 の上方に Ga 金属を有する Ga ボート 3 を設け、下方のサセプタ 4 によって GaAs 基板 5 を保持する。反応管 2 の周囲にはヒータ 6 があって反応管 2 の全体を加熱し Ga ボート 3、サセプタ 4 を所望の温度に保持する。上方の第 1 ガス供給口 7 から $H_2 + HCl$ ガスを Ga ボートに吹き込み GaCl ガスを生成し、上方の第 2 ガス供給口 8 から $H_2 + NH_3$ ガスを GaAs 基板 5 に吹き付け GaCl と NH_3 から GaN を合成し GaAs 基板の上に成長させる。

【0067】

GaAs 基板への GaN 結晶の成長は初め低温で薄いバッファ層を成長させバッファ層の上に高温で厚い GaN エピタキシャル膜を成長させる。バッファ層は 20 nm ~ 80 nm の厚みとする。マスクを付ける場合は、基板の上に付けても良いし、バッファ層の上に付けても良い。また、バッファ層の上にエピタキシャル層を 0.4 μm ~ 10 μm 程度積んでからマスク層を載せても良い。この場合、バッファ層とエピタキシャル層を合わせて 0.5 μm ~ 10 μm 積層してからマスクを形成することになる。バッファ層、エピ層の生成条件は次のようである。

【0068】

[バッファ層の生成条件]

成長方法 HVPE 法
 NH_3 分圧 0.1 atm (10000 Pa)
 HCl 分圧 1×10^{-3} atm (100 Pa)
 成長温度 500
 成長時間 60 分
 成長膜厚 60 nm

【0069】

[厚膜のエピ層の生成条件]

成長方法 HVPE 法
 NH_3 分圧 0.2 atm (20000 Pa)
 HCl 分圧 3×10^{-2} atm (3000 Pa)
 成長温度 1010

成長時間 10時間
成長膜厚 1.0mm

【0070】

図3の左に示すように、GaAs基板1~42を下地基板として上記の条件でGaN厚膜を成長させた。その後GaAs基板をエッチングによって除去した。それによって1mm厚みの自立GaN結晶基板が得られた。基板1~42によって作られたGaN結晶を試料1~42と呼ぶ。試料1~42のいずれにおいても、GaN結晶は単結晶であった。いずれの試料においても、GaN基板表面は(0001)面(C面)とファセットが混在する凹凸のある面であった。試料1~42の何れも、裏面は平坦面であった。

【0071】

重要なことは、試料1~42の全てにおいて下地のオフアングルGaAs基板の方位[111]と、成長したGaN厚膜の方位[0001]が平行になるようにGaNが成長したということである。GaN[0001]方位はGaN基板表面に立てた法線に対してGaAs基板のオフアングルに等しい角度傾いていた。GaN基板[0001]方位が表面に立てた法線に対してなす角度をGaNのオフアングルとする。この実験の結果では試料1~42の全てにおいて、 $\theta = \theta'$ となっている。

【0072】

しかもGaN[0001](c軸)が、下地基板のGaAs[111]に平行だということだけでなく軸廻りの方位にも厳密な対応関係が維持されていた。これは重要な知見である。

【0073】

GaAs下地基板の方向[111]が、GaAs<1-10>方向に傾斜していたもの、つまり甲群の基板1~7、15~21、29~35の上に、GaNを成長させた試料はGaN単結晶の[0001](c軸)が<-1-120>方向へ同じ角度だけ傾斜していた。それは前記の軸の傾きが同一であるとする $\theta = \theta'$ を前提条件(必要条件)とするが、 $\theta = \theta'$ の限定を越えるものである。だからGaAsの<1-10>方向 $=$ GaN<-1-120>方向だということの意味する。つまり軸廻りにおいても方向が決まってくるということである。ここで方向について等号(=)を使って表現しているものは、それが平行だということである。方向ベクトルには長さが定義されないから平行ということ等を等号で強調して示しているのである。

【0074】

GaAs下地基板の方向[111]が、GaAs<11-2>方向に傾斜していたもの、つまり乙群の基板8~14、22~28、36~42の上に、GaNを成長させた試料はGaN単結晶の[0001](c軸)が<1-100>方向へ同じ角度だけ傾斜していた。それはGaAs<11-2> $=$ GaN<1-100>だというような整合した結晶成長がなされるということである。それは前記の軸の傾きが同一であるとする $\theta = \theta'$ を前提条件(必要条件)と上記のGaAs<1-10> $=$ GaN<-1-120>から、当然に帰結することである。

【0075】

だからオフアングルGaAsの上にGaNを成長させた場合、軸方向も軸廻りの方位もGaAsの方位によって一義的に決定されるということである。簡単に書くと

$$\begin{aligned} \text{GaAs} [111] &= \text{GaN} [0001] \\ \text{GaAs} <1-10> &= \text{GaN} <-1-120> \\ \text{GaAs} <11-2> &= \text{GaN} <1-100> \end{aligned}$$

というようなオフアングルの関係があったということが本発明者の実験によって分かった。

【0076】

これらの面、方向の対応関係は、X線回折法によってGaN結晶(0001)面のオフ角度、オフ角度の方向を測定して見出したことである。基板・試料1~42の全てについて、そのような対応があるのだから、それはもう確実な再現性をもってそのようになると

10

20

30

40

50

いうことができる。

【0077】

これら試料1～42のGa₂N結晶基板の反りの曲率半径が5m以上であった。キャリア濃度は $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。電子移動度は $100 \sim 200 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ であった。そのような電気的特性は、従来のGaAs(111)ジヤストの基板の上に気相成長させて作ったGa₂N自立基板と殆ど同じであり、それに比較して遜色のないものである。

【0078】

試料1～42の自立Ga₂N結晶を裏面の平坦部を基準面として表面を研削加工し、凹凸を除去し平滑化した。さらに研磨加工して、オフ角付きの研磨済みGa₂N基板を作製することができた。

10

これら42種類の研磨ウエハをX線面検装置によって[0001]方向の傾きを調べた。それによると基板傾きの大きさと方位は先ほどの自立膜Ga₂NとしたときにX線回折で調べたものとほぼ同一であった。

【0079】

つまり、甲群の平坦化Ga₂N試料1～7、15～21、29～35は、 $\langle -1-120 \rangle$ 方向へ 0.1° 、 0.3° 、 1° 、 5° 、 10° 、 20° 、 25° 傾いたオフアングルGa₂N結晶基板であった。

【0080】

乙群の平坦化Ga₂N試料8～14、22～28、36～42は、 $\langle 1-100 \rangle$ 方向へ 0.1° 、 0.3° 、 1° 、 5° 、 10° 、 20° 、 25° 傾いたオフアングルGa₂N結晶基板であった。

20

【0081】

また結晶性は面内で均一であった。

具体的な例によって説明する。

試料18： $\langle 1-10 \rangle$ 方向 5° 傾斜GaAs(111)A面の上にパターンB(正三角形繰り返し)を作り、その上にGa₂Nを成長させたGa₂N基板

このGa₂N試料18を測定したところ、Ga₂N[0001]方向が $\langle -1-120 \rangle$ 方向に $4^\circ 25 \text{ min}$ 、 $\langle 1-100 \rangle$ 方向に $0^\circ 07 \text{ min}$ 傾いていた。先ほどの説明だと、試料18は $\langle -1-120 \rangle$ 方向に 5° 、 $\langle 1-100 \rangle$ 方向に 0° の傾きの筈であるが、少し違う。それはGa₂N厚膜結晶に反りがあるのと測定上の問題とによって発生した食い違いである。しかしながら、その違いは微少であって、むしろ初めの下地基板のオフアングルGaAsによって、Ga₂Nのオフアングルを正確に決めることができるということが驚くべき事である。

30

【0082】

オフアングルの範囲については、GaAs基板の[111]方向が法線より $\langle 1-10 \rangle$ 方向(甲群)、 $\langle 11-2 \rangle$ 方向(乙群)にそれぞれ、 0.1° 、 0.3° 、 1° 、 5° 、 10° 、 20° 、 25° 傾斜したものを下地基板とし、上記の3種類(パターンA、パターンB、パターンなし)の製造方法でGa₂N試料を作った。傾き方向が甲群、乙群のどちらでもオフアングル 25° まで成長が可能であることを確かめた。だから $0 \sim 25^\circ$ までのオフアングルのGa₂N結晶の製造が可能だということが確認された。

40

【0083】

25° を越えるとオフアングルのGa₂N結晶が製造できないかということそうではない。(111)GaAsで 25° を越えるオフアングルの基板が入手できなかったので、 25° を越えるGaAs基板について本発明者はいまだGa₂N成長の実験をしていないのである。それで 25° を越えるオフアングルについても本発明が可能かどうかわからない。可能かもしれないし、そうでないかもしれない。

【実施例2】

【0084】

[オフ角を有するGaAs基板上にGa₂Nを薄く成長させELOパターンを設けあるいは

50

設けずその上にGaN結晶を成長させてオフ角GaN基板を製造する方法]

実施例1はオフ角GaAs下地基板の上に直接にELOマスクを設け(或いは設けず)その上にGaNをエピ成長させた。実施例2はオフ角GaAs基板の上に薄くGaNエピ層を付け、その上にELOマスクを設け(或いは設けず)その上にGaNをエピ成長させることにした。つまりGaNの成長が2段階になり中間でELO成長するようにする。そのようにして作ったオフアングルGaN結晶を研削研磨して平滑平坦ウエハを作りオフアングル、結晶性を調べた。

【0085】

実施例1と同様に、甲群として、GaAs[111]方向が<1-10>方向に0.1°、0.3°、1°、5°、10°、20°、25°傾いたオフアングルのGaAs基板を準備した。

10

【0086】

乙群としてGaAs[111]方向が<11-2>方向に0.1°、0.3°、1°、5°、10°、20°、25°傾いたオフアングルのGaAs基板を準備した。

そのようなオフアングルGaAs(111)下地基板に、同じ炉内で、GaNバッファ層・エピ層を次の条件で積んで約10μmの膜厚のGaN結晶層を製造した。10μmというように薄いのはエピ層表面の平坦性を確保するためである。

【0087】

[バッファ層の生成条件]

成長方法 HVPE法
 NH₃分圧 0.1 atm (10000 Pa)
 HCl分圧 1 × 10⁻³ atm (100 Pa)
 成長温度 500
 成長時間 60分
 成長膜厚 60 nm

20

【0088】

[エピ層の生成条件]

成長方法 HVPE法
 NH₃分圧 0.2 atm (20000 Pa)
 HCl分圧 2 × 10⁻³ atm (200 Pa)
 成長温度 1010
 成長時間 30分
 成長膜厚 10 μm

30

【0089】

オフアングルGaN/GaAs結晶に実施例1と同様なELOマスク(パターンA、B)を形成し、あるいはマスク形成しなかった。

パターンA = 図1左に示すようなピッチが8μmで開口部幅2μm被覆部幅6μmの平行ストライプ状のマスク

パターンB = 図1右に示すような4μmの正三角形を敷き詰めたパターンにおいて六回対称性のある正三角形の頂点に一辺2μmの正方形開口部を設けたもの

40

【0090】

前記の甲群、乙群に加えて

(イ類) パターンAのELOをGaN膜の上に形成したもの
 (ロ類) パターンBのELOをGaN膜の上に形成したもの
 (ハ類) ELOマスクなし

【0091】

これによって42種類のマスク/GaN/GaAsの組み合わせができる。実施例1と同様に表2の組み合わせで基板43~基板84を定義する。

【表 2】

実施例 2 の 4 2 種類の基板・試料の条件表

オフアングル (°)		0. 1	0. 3	1	5	10	20	25
イ類 パターン A	甲<1-10>	43	44	45	46	47	48	49
	乙<11-2>	50	51	52	53	54	55	56
ロ類 パターン B	甲<1-10>	57	58	59	60	61	62	63
	乙<11-2>	64	65	66	67	68	69	70
ハ類 マスク なし	甲<1-10>	71	72	73	74	75	76	77
	乙<11-2>	78	79	80	81	82	83	84

10

【0092】

これらの42種類のマスク/GaN/GaAsの複合基板の上に、高温で厚いGaNエピ成長膜を形成した。

20

[エピ層の生成条件]

成長方法 HVPE法

NH₃分圧 0.2 atm (20000 Pa)

HCl分圧 3×10^{-2} atm (3000 Pa)

成長温度 1010

成長時間 10時間

成長膜厚 1.0 mm

【0093】

こうして作製した42種類(試料43~84)のGaN/マスク/GaN/GaAs複合基板からGaAs基板とマスクをエッチングによって除去した。そうして1.0 mm厚みの自立したGaN結晶基板を得た。

30

【0094】

GaN基板の裏面は平坦であった。GaN基板の表面は(0001)面とファセットが混在した凹凸のある面であった。

【0095】

試料43~84のGaNもオフアングルが、GaAs基板のオフアングルに等しかった(=)。しかもGaAsの<1-10>方向とGaNの<-1-120>方向が合致し、GaAs<11-2>方向とGaN<1-100>方向が一致していた。

【0096】

GaN厚膜結晶の裏面の平坦部を基準面として、表面を研削加工し凹凸を除去し平滑化した。さらにGaN厚膜結晶を研磨加工して平坦平滑な表面をもつオフアングルのGaN研磨基板を作製した(図3参照)。

40

【0097】

この平坦平滑GaN基板をX線面検装置によって[0001]方向の傾きを調べた。実施例1と同様にGaNの表面は、GaAsのオフアングルと同一オフ角(=)で意図した方向に傾いていることがわかった。

試料43~84の結晶性は面内で均一であった。

【実施例3】

【0098】

50

[オフ角を有する GaAs 基板上に GaN を厚く成長させ GaN 結晶を切断して複数枚の GaN ウエハを作製する方法]

実施例 1 と同様に、二つの方向に傾斜し 7 種類の異なったオフアングルの GaAs 基板の上にパターン A、B の ELO マスクを形成しあるいは形成しないものを下地基板として初め薄いバッファ層、のちに厚い (10 nm) エピ層を成長させて成長面に平行に切断してオフアングルの複数枚の GaN ウエハを作製し、その特性を調べた。

【 0099 】

GaAs (111) A 面

傾斜角： 0.1°、0.3°、1°、5°、10°、20°、25°

甲群： GaAs [111] 方向が <1-10> 方向に傾斜している

乙群： GaAs [111] 方向が <11-2> 方向に傾斜している

【 0100 】

(イ類) パターン A の ELO を GaN 膜の上に形成したもの

(ロ類) パターン B の ELO を GaN 膜の上に形成したもの

(ハ類) ELO マスクなし

【 0101 】

パターン A = 図 1 左に示すようなピッチが 8 μm で開口部幅 2 μm 被覆部幅 6 μm の平行ストライプ状のマスク

パターン B = 図 1 右に示すような一辺 2 μm の正方形開口部を、一辺が 4 μm の正三角形を敷き詰めたパターンにおいて六回対称性のある正三角形の頂点に設けたもの

【 0102 】

【 表 3 】

実施例 3 の 42 種類の基板・試料の条件表

オフアングル (°)		0.1	0.3	1	5	10	20	25
イ類 パターン A	甲<1-10>	85	86	87	88	89	90	91
	乙<11-2>	92	93	94	95	96	97	98
ロ類 パターン B	甲<1-10>	99	100	101	102	103	104	105
	乙<11-2>	106	107	108	109	110	111	112
ハ類 マスク なし	甲<1-10>	113	114	115	116	117	118	119
	乙<11-2>	120	121	122	123	124	125	126

【 0103 】

上の表のように、基板の種類は 42 種類ある。これを基板 85 ~ 126 とする。その基板によって作られた GaN 結晶を試料 85 ~ 126 とする。初め低温で薄いバッファ層を形成し次いで高温で厚いエピ層を形成する。

【 0104 】

[バッファ層の生成条件]

成長方法 HVPE 法

NH₃ 分圧 0.1 atm (10000 Pa)

HCl 分圧 1×10^{-3} atm (100 Pa)

成長温度 500

成長時間 60 分

成長膜厚 60 nm

【 0 1 0 5 】

[エピ層の生成条件]

成長方法 HVPE法
 NH₃分圧 0.2 atm (20000 Pa)
 HCl分圧 3×10^{-3} atm (300 Pa)
 成長温度 1010
 成長時間 100時間
 成長膜厚 10mm

【 0 1 0 6 】

こうして GaN / GaAs の 10mm 以上の高さを有する複合基板を得た。全ての試料において、GaN のオフアングル と GaAs のオフアングル は等しい (=)。傾きの方向も同一であり、GaAs < 1 - 10 > 方向が GaN < - 1 - 120 > 方向に等しく、GaAs < 11 - 2 > 方向が GaN < 1 - 100 > 方向に等しかった。

10

【 0 1 0 7 】

GaAs とマスクをエッチングによって除去した。10mm 厚みの GaN の自立結晶を得た。GaN 結晶の裏面は平坦であった。GaN 結晶の表面は (0001) 面とファセットが混在する凹凸のある面であった。

これら GaN インゴットの裏面の平坦部を基準面として、表面を研削加工し凹凸を除去し平滑化した。円柱形の GaN インゴットになった。裏面の平坦面を基準面にして、ワイヤソーによって裏面法線に垂直の方向にインゴットを切断した。400 μm 厚みの GaN ウエハを 10 枚切り出すことができた。

20

【 0 1 0 8 】

これらのスライスしたウエハを研磨して、オフ角度付きの GaN ウエハを作製することができた。ウエハを X 線面検装置によって、[0001] 方向の傾きを調べた。全ての試料において、意図した方位に意図した角度だけ傾いたオフアングルウエハであることを確かめた。

【 0 1 0 9 】

また結晶性は面内で均一であった。

このようにオフアングル GaAs 基板上に GaN を厚膜成長し面平行に切り出す手法によると、より数多くのオフアングルの GaN ウエハを得ることができる。

30

たとえば、10mm 厚みのインゴット (実質使用可能領域 7mm) から 5° オフ角、400 μm 厚みの 2 インチ径 GaN ウエハを本発明では 10 枚切り取ることができた。

【 0 1 1 0 】

しかし、それがオフ角のない 10mm 厚みの 2 インチ径 GaN 自立結晶から 5° オフアングルの 400 μm 厚みのウエハを切り出そうとすると切断面と結晶裏面が平行でなく 5° 傾くことになる。そのため 5° オフ角ウエハは 5 枚しか取れない。初めからオフアングルのインゴットを作る本発明は、その点でも極めて有用である。オフアングル GaN ウエハのコスト削減に効果的である。

【 実施例 4 】

【 0 1 1 1 】

[オフ角 GaN 基板上に GaN を成長させてオフ角 GaN 基板を製造する方法]

以上に述べたものはオフアングルの GaAs 下地基板の上に GaN を成長させるものであった。実施例 4 ではオフ角をもつ GaN 基板を下地基板として用いる。実施例 1 で製造したオフ角のある GaN 基板があるので、これを種結晶として用いる。つまり下地基板はこれまでオフアングル GaAs であったが、ここではオフアングル GaN を下地基板とする。だから、これはヘテロエピタキシャル成長ではなくて、ホモエピタキシャル成長である。

40

【 0 1 1 2 】

甲群 : GaN [0001] (c 軸) が < - 1 - 120 > 方向に傾いているもの

乙群 : GaN [0001] (c 軸) が < 1 - 100 > 方向に傾いているもの

50

傾斜角： 0.1°、0.3°、1°、5°、10°、20°、25°

だから基板は14種類ある。甲群の7つのオフ角のものを基板127～133、乙群の7つのオフ角のものを基板134～140とする。

【0113】

【表4】

実施例4の14種類の基板・試料の条件表

オフアングル (°)		0.1	0.3	1	5	10	20	25
マスク なし	甲<-1-120>	127	128	129	130	131	132	133
	乙<-1-100>	134	135	136	137	138	139	140

10

【0114】

GaNが種結晶になるのでELOは使わない。GaN基板をクリーニングした。

【0115】

(クリーニング条件)

クリーニング温度 1000

NH₃分圧 0.4 atm (40000 Pa)

クリーニング時間 10分

この条件で基板表面のクリーニングを行った。低温バッファ層を挟まずに、直接高温でGaNの厚膜成長した。

20

【0116】

[エピ成長の条件]

成長方法 HVPE法

NH₃分圧 0.2 atm (20000 Pa)

HCl分圧 3×10^{-3} atm (300 Pa)

成長温度 1010

成長時間 100時間

成長膜厚 10mm

30

【0117】

このようなエピタキシャル成長によって、厚さ10mmのフリースタANDING(自立)のGaNインゴットを作ることができた。

このGaNインゴットはホモエピタキシャル成長であり、下地基板のGaN基板の結晶方位をそのまま引き継いで成長していた。だから成長部分のGaNのオフアングルは下地GaNのオフアングルと等しい。またc軸が<-1-120>方向に傾いている甲群のGaN下地基板(基板127～133)からは、やはりc軸が<-1-120>方向に傾いたオフ角のGaNができた。乙群(基板134～140)についても同様であった。

【0118】

裏面は平坦であるが、表面は凹凸があり(0001)面とファセットの混合面となっていた。表面を研削加工して凹凸を除去した。裏面の平坦面を基準面としてワイヤソーで裏面平行に切断した。400μm厚みのウエハを10枚切り出すことができた。これらのウエハを研磨加工しオフ角付きのGaN研磨基板を得ることができた。

40

そのようなウエハをX線面検装置によって[0001]方向の傾きを調べた。種結晶のGaNと同じ結晶方位、オフアングルをもつことがわかった。

【実施例5】

【0119】

[オフ角GaN基板上にGaN膜エピ成長、LEDの作製]

実施例1で製造した1°のオフ角のあるGaN基板の上にMOCVD法でGaNエピ層

50

を成長させた。オフ角をもたないC面ジャスト基板の上にエピ成長させたものは表面に凹凸が生じたが、本発明のオフ角GaN基板の上に成長させたGaNエピ層はモフォロジーが改善され平坦になっている。オフアングル基板の長所である。そのエピ層の上にInGaNを発光層とする青色LEDを作製した。ジャスト基板の上に作ったLEDよりもオフアングル基板の上に作ったLEDの方が輝度が高かった。それはエピ層のモフォロジーが良いからであり、それはオフアングルに起因する。オフアングルGaN基板はC面ジャストの基板より高輝度のLEDの製造を可能にする。

【図面の簡単な説明】

【0120】

【図1】本発明でGaAs基板上にELOマスクとして形成するELOマスクパターンの図。パターンAが、平行に伸びる開口部2 μ m幅、遮蔽部6 μ m幅でピッチが8 μ mであるストライプパターンである。パターンBは、一辺が4 μ mの正三角形を敷き詰めた繰り返し正三角形の頂点に一辺が2 μ mの正方形の窓を開けたものである。

10

【図2】ホットウォール型反応炉の上部分にGa溜めを、下部に下地基板(ウエハ)を置いたサセプタを設けて、周囲にあるヒータでGa溜めと下地基板を加熱し、上方から水素希釈HClを吹き込んでGaと反応させてGaClを生成しGaClとNH₃を反応させて下地基板の上にGaNを成長させるHVPE法を説明する図。

【図3】オフ角GaAs下地基板の上にマスクを形成しマスクを通してGaNを気相成長させてオフ角GaAs下地基板とマスクを除去することによってオフ角GaN結晶を得るようにした実施例1、2の製造工程の説明図と、そうして作ったオフ角GaN結晶を下地基板としてその上にGaNをエピタキシャル成長させ厚いオフ角GaN結晶を作りそれを薄くスライスして多数のオフ角GaNを作る実施例4の製造工程の説明図と、オフ角GaAs下地基板に低温成長GaNバッファ層を付けさらにマスクを付けてGaNを厚くエピタキシャル成長させオフ角GaAs下地基板とマスクを除去してオフ角GaN結晶基板を得るようにした実施例3の製造工程の説明図。

20

【図4】オフ角(111)GaAs下地基板の上に気相成長によってオフ角GaN結晶を厚く成長させたあと、GaAs下地基板を除去し、成長軸線に直角方向に切断してむだなくオフ角のGaN結晶ウエハを得るようにした本発明の利点を説明するための図。

【図5】GaNの結晶構造を示す原子模型図。

【図6】GaAsの結晶構造を示す原子模型図。

30

【符号の説明】

【0121】

2 反応管

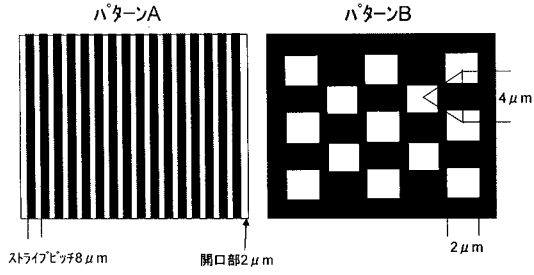
3 Gaポート

4 サセプタ

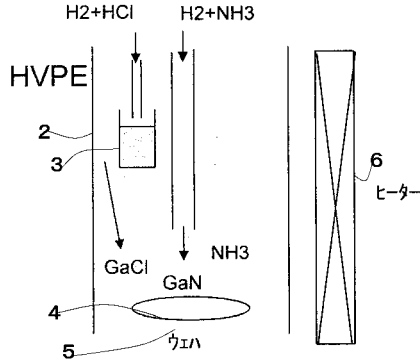
5 GaAs基板

6 ヒータ

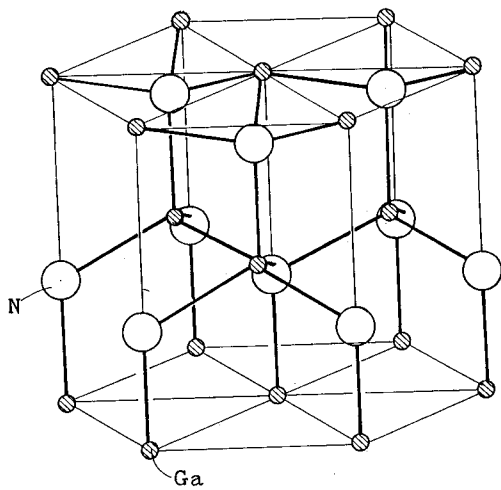
【図1】



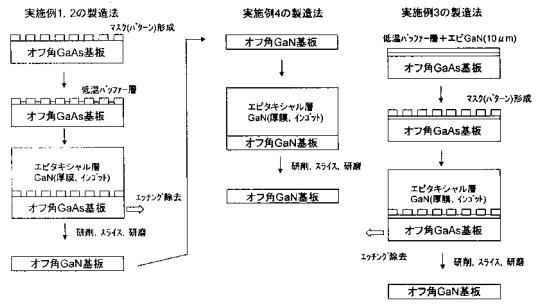
【図2】



【図5】

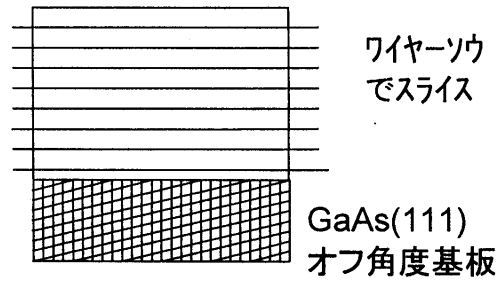


【図3】

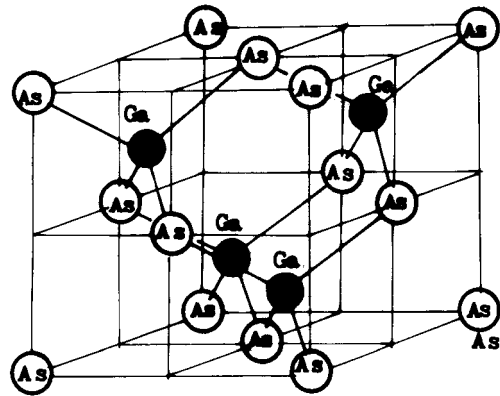


【図4】

本発明のオフ角度基板製造方法



【図6】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-022212(JP,A)
特開2005-150287(JP,A)
特開2005-132657(JP,A)
特表2003-527296(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00 - 35/00
C23C 16/00 - 16/56
H01L 21/205
H01L 33/30