

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4756418号
(P4756418)

(45) 発行日 平成23年8月24日(2011.8.24)

(24) 登録日 平成23年6月10日(2011.6.10)

(51) Int.Cl. F I
C 3 0 B 29/38 (2006.01) C 3 0 B 29/38 D
C 2 3 C 16/01 (2006.01) C 2 3 C 16/01

請求項の数 9 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-53055 (P2006-53055)	(73) 特許権者	505127721 公立大学法人大阪府立大学 大阪府堺市中区学園町1番1号
(22) 出願日	平成18年2月28日(2006.2.28)	(73) 特許権者	501022918 株式会社ヒューズ・テクノネット 東京都八王子市大和田町五丁目2番14号
(65) 公開番号	特開2007-230810 (P2007-230810A)	(74) 代理人	100065248 弁理士 野河 信太郎
(43) 公開日	平成19年9月13日(2007.9.13)	(72) 発明者	泉 勝俊 大阪府堺市大野芝町2番地府大宅舎1-2号
審査請求日	平成21年2月23日(2009.2.23)	(72) 発明者	高田 不二雄 大阪府茨木市畑田町15番26号 株式会社レスカ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単結晶窒化ガリウム基板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多結晶炭化珪素層に支持された単結晶窒化ガリウム基板の製造方法であり、

(A) 面方位(111)を有する単結晶シリコン層、埋め込み酸化膜層およびシリコン基板が順次積層された構造を有するSOI基板を炭化水素系ガス雰囲気中で加熱処理して、前記単結晶シリコン層を面方位(111)を有する単結晶炭化珪素層に変成させる工程およびエピタキシャル成長法により、該単結晶炭化珪素層を増厚する工程、

(B) 前記単結晶炭化珪素層上に、前記単結晶窒化ガリウム基板を構成するに足る膜厚の単結晶窒化ガリウム層を形成する工程、

(C) 高周波プラズマ法により、前記単結晶窒化ガリウム層上に、前記単結晶窒化ガリウム基板を支持するに足る膜厚の多結晶炭化珪素層を形成する工程、ならびに

(D) 得られた積層体から前記シリコン基板、前記埋め込み酸化膜層および前記単結晶炭化珪素層を順次異なる条件下で除去する工程

を含むことを特徴とする単結晶窒化ガリウム基板の製造方法。

【請求項2】

工程(A)の加熱処理における炭化水素系ガスが水素/プロパン混合ガスであり、加熱温度が1100~1405であり、加熱時間が5分間~1時間である請求項1に記載の単結晶窒化ガリウム基板の製造方法。

【請求項3】

工程(B)が単結晶窒化ガリウム層のエピタキシャル成長であり、エピタキシャル成長

10

20

における反応ガスがトリメチルガリウム / アンモニア混合ガスであり、基板としての単結晶炭化珪素層の温度が 7 0 0 ~ 1 2 0 0 である請求項 1 または 2 に記載の単結晶窒化ガリウム基板の製造方法。

【請求項 4】

工程 (C) の高周波プラズマ法における反応ガスが、モノメチルシランである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の単結晶窒化ガリウム基板の製造方法。

【請求項 5】

工程 (C) の高周波プラズマ法における基板としての単結晶窒化ガリウム層の温度が、8 5 0 ~ 1 1 5 0 である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の単結晶窒化ガリウム基板の製造方法。

10

【請求項 6】

工程 (C) の高周波プラズマ法における印加する高周波の周波数が、1 3 . 5 6 M H z である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の単結晶窒化ガリウム基板の製造方法。

【請求項 7】

単結晶窒化ガリウム層の膜厚が 0 . 5 ~ 1 0 μ m であり、多結晶炭化珪素層の膜厚が 1 0 0 ~ 1 0 0 0 μ m である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の単結晶窒化ガリウム基板の製造方法。

【請求項 8】

工程 (D) が、硝酸 / フッ酸の混合液によるシリコン基板の除去、フッ酸液による埋め込み酸化膜層の除去、および機械的研磨による単結晶炭化珪素層の除去である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の単結晶窒化ガリウム基板の製造方法。

20

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の製造方法により得られる単結晶窒化ガリウム基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、単結晶窒化ガリウム基板の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、青色系発光素子を実現し得る、多結晶炭化珪素層に支持された単結晶窒化ガリウム基板の製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

窒化ガリウムは、LED やレーザダイオードに代表される青色系発光素子の材料として広く使用されている。この窒化ガリウムは、MOCVD 法 (有機化学気相成長法) などによりサファイア基板上にその単結晶を成長させることにより得ている (例えば、特開平 8 - 7 8 7 2 8 号公報 (特許文献 1) 参照)。サファイアは、窒化ガリウムの格子定数に比較的近く (不整合割合 1 5 % 程度)、窒化ガリウムの成長基板として用いられている。

【0003】

しかしながら、サファイアは、電気伝導度が低い、シリコン基板のように大型化 (大口径化) ができない、製造コストが高いという欠点を有している。

40

そこで、サファイアよりも窒化ガリウムの格子定数に近く (不整合割合 5 % 程度)、かつ良好な耐熱性を有する炭化珪素が提案されている (例えば、特開平 1 0 - 1 0 6 9 4 9 号公報 (特許文献 2) 参照)。

【0004】

【特許文献 1】特開平 8 - 7 8 7 2 8 号公報

【特許文献 2】特開平 1 0 - 1 0 6 9 4 9 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、窒化ガリウムとの結晶の整合性がより高く、電気伝導度が高く、大型化

50

(大口径化)でき、かつ低コストの青色系発光素子用の基板が求められている。

本発明は、青色系発光素子を実現し得る、多結晶炭化珪素層に支持された単結晶窒化ガリウム基板の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

かくして、本発明によれば、

多結晶炭化珪素層に支持された単結晶窒化ガリウム基板の製造方法であり、

(A)面方位(111)を有する単結晶シリコン層、埋め込み酸化膜層およびシリコン基板が順次積層された構造を有するSOI基板を炭化水素系ガス雰囲気中で加熱処理して、前記単結晶シリコン層を面方位(111)を有する単結晶炭化珪素層に変成させる工程
およびエピタキシャル成長法により、該単結晶炭化珪素層を増厚する工程、

(B)前記単結晶炭化珪素層上に、前記単結晶窒化ガリウム基板を構成するに足る膜厚の単結晶窒化ガリウム層を形成する工程、

(C)高周波プラズマ法により、前記単結晶窒化ガリウム層上に、前記単結晶窒化ガリウム基板を支持するに足る膜厚の多結晶炭化珪素層を形成する工程、ならびに

(D)得られた積層体から前記シリコン基板、前記埋め込み酸化膜層および前記単結晶炭化珪素層を順次異なる条件下で除去する工程

を含むことを特徴とする単結晶窒化ガリウム基板の製造方法が提供される。

また、本発明によれば、上記の製造方法により得られる単結晶窒化ガリウム基板が提供される。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、青色系発光素子を実現し得る、多結晶炭化珪素層に支持された単結晶窒化ガリウム基板の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の単結晶窒化ガリウム基板は、多結晶炭化珪素層に支持されている。

図1は、その構成を示す概略断面図であり、1は単結晶窒化ガリウム層、2は多結晶炭化珪素層を示す。

【0009】

本発明の単結晶窒化ガリウム基板の製造方法は、上記の工程(A)~(D)を含むことを特徴とする。

図2は、その製造方法を示す概略断面図であり、これに基づいて詳しく説明する。

しかしながら、以下の説明は本発明の一実施形態であって、これにより本発明が限定されるものではない。

【0010】

工程(A)

まず、面方位(111)を有する単結晶シリコン層3、埋め込み酸化膜層4およびシリコン基板5が順次積層された構造を有するSOI基板6を炭化水素系ガス雰囲気中で加熱処理して、前記単結晶シリコン層3を面方位(111)を有する単結晶炭化珪素層7に変成させ、次いでエピタキシャル成長法により、単結晶炭化珪素層7を増厚する。

【0011】

SOI(Silicon-on-Insulator)基板6は、単結晶シリコン層3/埋め込み酸化膜層4/シリコン基板5の積層構造を有する基板であり(図2(a)参照)、公知のものを用いることができる。その各層および基板の膜厚および厚さは、上記の順に3~15nm程度/90~400nm程度/600~900μm程度である。

工程(C)において単結晶窒化ガリウム層1を容易にエピタキシャル成長させるためには、その基板として面方位(111)を有する単結晶炭化珪素層7が必要であり、変成前の単結晶シリコン層3は面方位(111)を有するのが好ましい。

また、本発明の単結晶窒化ガリウム基板を用いて青色系発光素子を製造する場合の製造

効率の点から、SOI基板6はより大きなものが好ましく、例えば、口径200mmが挙げられる。

【0012】

炭化水素系ガスは、単結晶シリコン層3を単結晶炭化珪素層7に変成し得るガスであれば特に限定されず、その例としては、水素/プロパン混合ガス、水素/ブタン混合ガス、水素/エチレン混合ガス、水素/プロピレン混合ガス、水素/ベンゼン混合ガスが挙げられる。これらの中でも、安価で汎用性が高いという点で水素/プロパン混合ガスが特に好ましい。混合ガスの配合割合は、適宜設定すればよい。

【0013】

加熱処理条件は適宜設定すればよく、例えば、加熱温度は1100~1405程度、加熱時間は5分間~1時間程度である。

10

変成された単結晶炭化珪素層の膜厚は、約10nm~単結晶シリコン層の膜厚である。その膜厚が3nm未満であれば、次工程(B)において形成する単結晶窒化ガリウム層の結晶性が低下するおそれがあるので好ましくない。

【0014】

エピタキシャル成長法における反応ガスは、単結晶炭化珪素層7をエピタキシャル成長させ得るガスであれば特に限定されないが、安価で安全性が高いという点でモノメチルシランが特に好ましい。

基板温度、すなわちSOI基板6の温度としては、1000~1100が好ましい。

また、成長時間は、形成する単結晶炭化珪素層7の膜厚により適宜設定すればよく、例えば、30~45分間程度である。

20

増厚後の単結晶炭化珪素層7の膜厚は、50~100nm程度である。

【0015】

具体的には、SOI基板6を処理チャンバー内に設置し、処理チャンバー内に炭化水素系ガスを流通させながら、SOI基板6を加熱処理して、単結晶シリコン層3を変成させ、面方位(111)を有する単結晶炭化珪素層7を得、引き続いて、エピタキシャル成長法により、単結晶炭化珪素層7を増厚する。(図2(b)参照)。

【0016】

工程(B)

次に、単結晶炭化珪素層7上に、単結晶窒化ガリウム基板を構成するに足る膜厚の単結晶窒化ガリウム層1を形成する。

30

具体的には、単結晶炭化珪素層7上に単結晶窒化ガリウム層1をエピタキシャル成長させる。

反応ガスは、単結晶窒化ガリウム層1をエピタキシャル成長させ得るガスであれば特に限定されないが、汎用的で使用実績が高いという点でトリメチルガリウム/アンモニア混合ガスが好ましい。混合ガスの配合割合は、適宜設定すればよい。

【0017】

基板温度、すなわち単結晶炭化珪素層7の温度としては、700~1200が好ましく、1000~1150が特に好ましい。

また、成長時間は、形成する単結晶窒化ガリウム層1の膜厚により適宜設定すればよく、例えば、15~50分間程度である。

40

形成する単結晶窒化ガリウム層1の膜厚は、0.5~10μm程度である。その膜厚が20nm未満であれば、単結晶窒化ガリウム基板として機能しないおそれがあるので好ましくない。

【0018】

具体的には、処理チャンバー内に反応ガスを流通させながら、得られた積層体を加熱して、単結晶炭化珪素層7上に単結晶窒化ガリウム1をエピタキシャル成長させる(図2(c)参照)。

【0019】

工程(C)

50

次に、高周波プラズマ法（「高周波プラズマ堆積法」ともいう）により、単結晶窒化ガリウム層 1 上に、単結晶窒化ガリウム基板を支持するに足る膜厚の多結晶炭化珪素層 2 を形成する。

高周波プラズマ法であれば、比較的低温、具体的には 850 ~ 1150 の基板温度範囲で、単結晶窒化ガリウム層 1 を分解させることなしに、その上に多結晶炭化珪素層 2 を形成することができる。

他方、MOCVD（有機化学気相成長法）では、基板温度を 1400 以上、最低でも 1200 以上に加熱する必要があることから、本発明の多結晶炭化珪素層 2 の形成には適さない。

【0020】

高周波プラズマ装置（「高周波プラズマ堆積装置」ともいう）は、基板温度を室温 ~ 1150 程度まで制御可能なものであれば特に限定されない。

印加する高周波の周波数は、法制上および汎用性の点で、13.56 MHz が好ましい。

反応ガスは、多結晶炭化珪素層 2 を形成し得るガスであれば特に限定されないが、安価で安全性が高いという点でモノメチルシランが特に好ましい。

【0021】

基板温度、すなわち単結晶窒化ガリウム層 1 の温度としては、850 ~ 1150 が好ましく、850 ~ 1000 が特に好ましい。

また、プラズマ状態を保持する時間は、堆積させる多結晶炭化珪素層 2 の膜厚により適宜設定すればよい。

形成する多結晶炭化珪素層 2 の膜厚は、100 ~ 1000 μm 程度である。その膜厚が 500 nm 未満であれば、単結晶窒化ガリウム基板の支持基板として機能しないおそれがあるので好ましくない。

【0022】

具体的には、得られた積層体を高周波プラズマ装置内に設置し、反応ガスを流通させながら、得られた積層体を 1000 に加熱し、高周波を印加して高周波プラズマを発生させる。この状態を保持して、モノメチルシランの分解物を単結晶窒化ガリウム 1 上に堆積させて、多結晶炭化珪素層 2 を得る（図 2（d）参照）。

【0023】

工程（D）

次に、得られた積層体から前記シリコン基板 5、埋め込み酸化膜層 4 および単結晶炭化珪素層 7 を順次異なる条件下で除去する。

公知の方法、例えば、得られた積層体を硝酸 / フッ酸の混合液に浸漬して、シリコン基板 5 を選択的に除去する（図 2（e）参照）。

【0024】

次いで、公知の方法、例えば、得られた積層体を希フッ酸液に浸漬して、埋め込み酸化膜層 4 を選択的に除去する（図 2（f）参照）。

次いで、公知の方法、例えば、アルミナのトナーを用いた機械的研磨により、得られた積層体から単結晶炭化珪素層 7 を除去して、本発明の単結晶窒化ガリウム基板、すなわち多結晶炭化珪素層に支持された単結晶窒化ガリウム基板を得る（図 2（g）参照）。

【0025】

このようにして得られた本発明の単結晶窒化ガリウム基板は、青色系発光素子を実現することができる。すなわち、本発明は、素子（トランジスタ）に言及するものではなく、あくまでも素子を実現するための基板を提供することができる。

上記のように、単結晶窒化ガリウムの膜厚は 0.5 ~ 10 μm 程度、多結晶炭化珪素の膜厚は、100 ~ 1000 μm 程度である。

【0026】

（実施例）

本発明を実施例により具体的に説明するが、この実施例により本発明が限定されるもの

10

20

30

40

50

ではない。

【0027】

(実施例1)

図2(a)～(g)の製造方法に基づいて、図1の単結晶窒化ガリウム基板を作製した。

面方位(111)を有する単結晶シリコン層3(7nm)/埋め込み酸化膜層4(110nm)/シリコン基板5(750 μ m)の積層構造を有する、口径200mmのSOI基板6を準備した(図2(a)参照)。

このSOI基板6を処理チャンパー内に設置し、処理チャンパー内に1slmの水素(H_2)ガスと10sccmのプロパン(C_3H_8)の混合ガスを流通させながら、SOI基板6を1250で15分間加熱処理して、単結晶シリコン層3を変成させ、膜厚5nmの面方位(111)を有する単結晶炭化珪素層7を得た。

10

引き続き、処理チャンパー内に1sccmのモノメチルシランのガスを流通させながら、SOI基板6を1100で45分間加熱して、単結晶炭化珪素層7上に単結晶炭化珪素をエピタキシャル成長させ、単結晶炭化珪素層7の膜厚を100nmに増厚させた(図2(b)参照)。

【0028】

次に、処理チャンパー内に5sccmのトリメチルガリウムと2slmのアンモニアの混合ガスを流通させながら、得られた積層体を1100で15分間加熱して、単結晶炭化珪素層7上に500nmの単結晶窒化ガリウム1をエピタキシャル成長させた(図2(c)参照)。次いで、得られた積層体を一旦室温まで冷却させ、処理チャンパーから取り出した。

20

【0029】

次に、得られた積層体を高周波プラズマ装置内に設置し、50sccmのモノメチルシランのガスを流通させながら、得られた積層体を1000に加熱し、周波数13.56MHzの高周波を印加して高周波プラズマを発生させた。この状態を2時間保持して、モノメチルシランの分解物を単結晶窒化ガリウム1上に堆積させて、500 μ mの多結晶炭化珪素層2を得た(図2(d)参照)。次いで、得られた積層体を一旦室温まで冷却させ、高周波プラズマ装置から取り出した。

【0030】

次に、得られた積層体を硝酸/フッ酸の混合液に浸漬して、シリコン基板5を選択的に除去した(図2(e)参照)。

30

次いで、得られた積層体を希フッ酸液に浸漬して、埋め込み酸化膜層4を選択的に除去した(図2(f)参照)。

【0031】

次いで、アルミナのトナーを用いて、単結晶炭化珪素層7を機械的に研磨して、多結晶炭化珪素層に支持された単結晶窒化ガリウム基板を得た(図2(g)参照)。

【0032】

X線回折装置を用いて、得られた単結晶窒化ガリウム基板の回折パターンを測定したところ、所望の結晶方位(0001)を有する単結晶窒化ガリウム層が形成されていることが確認できた。

40

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】本発明の単結晶窒化ガリウム基板の構成を示す概略断面図である。

【図2】本発明の単結晶窒化ガリウム基板の製造方法を示す概略断面図である。

【符号の説明】

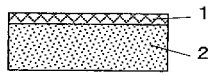
【0034】

- 1 単結晶窒化ガリウム層
- 2 多結晶炭化珪素層
- 3 単結晶シリコン層

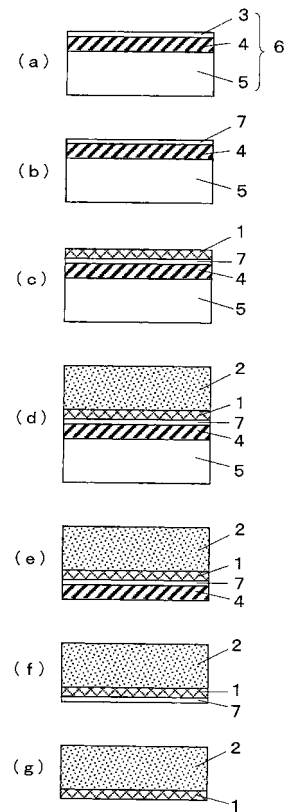
50

- 4 埋め込み酸化膜層
- 5 シリコン基板
- 6 S O I 基板
- 7 単結晶炭化珪素層

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 好久
大阪府茨木市畑田町15番26号 株式会社レスカ内

審査官 吉田 直裕

(56)参考文献 特開2007-243155(JP,A)
特開2007-204359(JP,A)
特表2005-527978(JP,A)
特開2006-327931(JP,A)
特表2004-517472(JP,A)
STECKL A. J., et al., SiC rapid thermal carbonization of the (111)Si semiconductor-on-insulator structure and subsequent metalorganic chemical vapor deposition of GaN, Appl Phys Lett, 1996年10月7日, Vol.69, No.15, Page.2264-2266
FERGUSON I., et al., The Growth of GaN on 3C SiC SOI Compliant substrates, Inst Phys Conf Ser, 1997年, No.155, Page.593-596
STECKL A. J., et al., Growth and Characterization of GaN Thin Films on SiC SOI Substrates, J Electron Mater, 1997年3月, Vol.26 No.3, Page.217-223

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C30B 1/00 - 35/00
Scopus
JSTPlus(JDreamII)