

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6711975号
(P6711975)

(45) 発行日 令和2年6月17日(2020.6.17)

(24) 登録日 令和2年6月2日(2020.6.2)

(51) Int. Cl.	F I	
C30B 29/38 (2006.01)	C30B 29/38	A
C30B 25/18 (2006.01)	C30B 25/18	
C23C 16/34 (2006.01)	C23C 16/34	
C23C 16/02 (2006.01)	C23C 16/02	
H01L 21/205 (2006.01)	H01L 21/205	

請求項の数 3 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-105969 (P2016-105969)	(73) 特許権者	504157024 国立大学法人東北大学 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
(22) 出願日	平成28年5月27日(2016.5.27)	(73) 特許権者	502209796 株式会社福田結晶技術研究所 宮城県仙台市青葉区南吉成6-6-3
(65) 公開番号	特開2017-210391 (P2017-210391A)	(74) 代理人	100098394 弁理士 山川 茂樹
(43) 公開日	平成29年11月30日(2017.11.30)	(74) 代理人	100064621 弁理士 山川 政樹
審査請求日	令和1年5月27日(2019.5.27)	(72) 発明者	松岡 隆志 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】窒化物半導体自立基板作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

成長基板の上に六方晶系の窒化ホウ素からなる分離層を形成する第1工程と、
前記分離層の上にAlNからなるAlN層を+c軸方向に結晶成長する第2工程と、
前記AlN層の主表面を酸化して変質させて変質層とする第3工程と、
前記変質層の主表面を窒化して主表面をN極性とした成長準備層とする第4工程と、
主表面をN極性とした前記成長準備層の上に、GaN、AlN、InGaN、およびInNのいずれかの窒化物半導体を窒素極性で結晶成長して前記窒化物半導体の結晶からなるプールを作製する第5工程と、

前記成長基板を前記分離層で分離することで前記プールより前記成長基板を取り除く第6工程と、

前記プールを分割して複数の窒化物半導体自立基板を作製する第7工程とを備えることを特徴とする窒化物半導体自立基板作製方法。

【請求項2】

請求項1記載の窒化物半導体自立基板作製方法において、前記成長基板は、単結晶ニッケルから構成されて主表面が(111)面とされていることを特徴とする窒化物半導体自立基板作製方法。

【請求項3】

請求項1記載の窒化物半導体自立基板作製方法において、前記成長基板は、単結晶鉄、鉄とシリコンの合金の単結晶、および鉄とガリウムの合金

の単結晶の何れかから構成されて主表面が(111)面とされている

ことを特徴とする窒化物半導体自立基板作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、GaN, AlN, InGaN, InNなどの窒化物半導体の結晶からなる窒化物半導体自立基板作製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、発光ダイオードやレーザなどの発光素子に用いる半導体材料として、III族窒化物半導体が着目されている。例えば、III族窒化物半導体としてGaNやInGaNなどがある。この窒化物半導体は、赤外光から紫外光の広い波長範囲に対応するバンドギャップエネルギーを有し、青色や緑色などの発光ダイオード(LED)や、発振波長が紫外域から赤外域の半導体レーザの材料として有望視されている。省エネの照明用に実用化され、広く市販されている白色LEDは、窒化物半導体からなる青色LEDと、黄色の蛍光材料との組み合わせから、構成されている。例えば、市販の高密度のDVD(Digital Versatile Disk)の記録・読み出しには、窒化物半導体からなる波長400~410nmの半導体レーザが用いられている。

【0003】

このような素子においては、結晶性の良い半導体薄膜が必須である。一般に、半導体素子は、単結晶基板上に基板と同種の材料からなる単結晶薄膜を複数積層した構造からなっている。このことによって、欠陥の少ない高品質な単結晶薄膜の成長が可能となっている。欠陥のうち、特に注目すべきは、転位である。光素子においては、この転位密度は、発光効率や素子寿命などの素子特性に大きな影響を与える。例えば、InP系の光ファイバ通信に用いられる半導体レーザにおいては、この転位密度を $10^3 / \text{cm}^2$ 以下にすることによって初めてシステムからの要求である素子寿命10万時間を確保できている。

【0004】

ところが、窒化物半導体の場合、例えば、窒化物半導体の中心材料であるGaNにおいては、窒素(N)の気相・固相間の平衡蒸気圧が、従来からあるIII-V族半導体材料、例えば、InPの燐(P)の平衡蒸気圧に較べて数桁高い。このため、GaN単結晶基板を安価で作製することはできない。現在市販の白色LEDや青色交通信号機などには、サファイア基板が用いられている。GaNとサファイアとの間の格子不整は13.8%あり、GaN中には密度 $10^{13} / \text{cm}^2$ もの貫通転位が存在している。このため、白色LEDの効率も、現状では、蛍光灯の2倍を超える程度である180lm/wでしかない。

【0005】

殺菌灯として期待されている波長260nmの紫外LEDでは、転位密度の減少に伴い発光効率は改善されている(非特許文献1参照)。しかしながら、材料固有のバンドギャップエネルギーの制限から、発光層とキャリア注入層(クラッド層)との間のバンドギャップ差を大きくできないため、発光効率は限界に達している。

【0006】

また、窒化物半導体には、窒化物半導体の物性から、高いパフォーマンスを有するトランジスタも期待されている。キャリアを基板表面に平行に移動する、いわゆる、横型トランジスタ、例えば、高電子移動度トランジスタ(HEMT)では、貫通転位が電子の移動度を低下させてしまう。また、基板表面に垂直な方向にキャリアを移動させる縦型トランジスタは、高耐圧・大電力動作が期待されているが、キャリアが貫通転位と平行に走行するために、横型トランジスタ以上に大きく貫通転位の影響を受ける。

【0007】

以上のことを検討すると、基板としての1つの解は、GaN基板を用いることである。現在、「自立基板」と称されるGaN基板が市販されている。市販されているGaN自立基板の価格は、直径2インチで20~30万円程度である。この基板は、GaAsやサフ

アイアなどの単結晶基板上へのGaN成長、基板剥離、GaNの切断、GaN基板の研磨の工程を通して作製されている。紫外LEDの場合、このGaN自立基板を用いることによって、LED構造内の転位密度を低減でき、発光効率を1桁以上向上させることが実現されている（非特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】H. Hirayama, S. Fujikawa, N. Noguchi, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki, and N. Kamata, "222 282 nm AlGaIn and InAlGaIn based Deep UV LEDs Fabricated on High quality AlN on Sapphire", phys. stat. sol. (a), vol.206, pp.1176 1182, 2009. 10

【非特許文献2】K. Akita, T. Nakamura, and H. Hirayama, "Effects of GaN Substrates on InAlGaIn Quaternary UV LEDs", phys. stat. sol. (a), vol.201, pp.2624 2627, 2004.

【非特許文献3】E. S. Hellman, "The Polarity of GaN: a Critical Review", MRS Internet J. Nitride Semiconds. Res. vol.3, pp.11.1 11.11, 1998.

【非特許文献4】Y. Kobayashi et al., "Hexagonal Boron Nitride on Ni (1 1 1) S Grown by Flow rate Modulation Epitaxy", J. Cryst. Growth, vol.298, pp.325 327, 2007. 20

【非特許文献5】Y. Shi et al., "Synthesis of Few Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition", Nano letters, vol.10, pp.4134 4139, 2010.

【非特許文献6】T. Matsuoka et al., "N Polarity GaN on Sapphire Substrate Grown by MOVPE", phys. stat. sol. (b), vol.243, No.7, pp.1446 1450, 2006.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ところで、現在、一般には、サファイア基板を成長基板として用い、この上に有機金属気相成長(MOVPE)法を用いて膜厚1~2μm程度のGaN単結晶薄膜を結晶成長し、その後、成長速度がMOVPE法に較べて2桁早いハイドライド気相成長(HVPE)法を用いて、厚膜GaNを成長し、この後、成長基板を除去してインゴット状のGaN膜を形成し、これを所望の厚さの基板に切り出すことで、GaN自立基板を作製している。現状では、インゴット状のGaN膜は、Ga極性(III族極性)で成長されている。この極性は、従来から実用化されてきたGaAsやInPの立方晶状の結晶構造であるジंकブレンド型にはないGaNの結晶構造である六方晶状の結晶構造であるウルツ鉱型特有の特性である。 30

【0010】

以下、図3を用いて上記極性について説明する。図3は、ウルツ鉱型のc軸方向に結晶成長したときの極性を示す説明図である。図3の(a)に示すように、Ga(+C)極性成長の場合には、気相-固相間の平衡蒸気圧の高いN原子1個がGa原子1個で捕獲されている。一方、図3の(b)に示すように、N(-C)極性では、N原子1個がGa原子3個で捕獲されている。このように、N極性成長では、Ga極性成長の場合より、N原子が捕獲されやすいことになる。従って、極性によって、結晶成長の状況が左右されることが容易に類推される。 40

【0011】

市販のLEDなどは、全てGa極性成長で作製されている。この理由は、N極性成長に較べて、成長が容易なためである（非特許文献3参照）。Ga極性で作製されるGaN自立基板用の厚膜GaN成長後の状態を、図4を用いて説明する。直径2インチのGaN自立基板を得るために、直径2.5インチのサファイア基板401が用いられている。成長させているGaN膜402の側壁の面方位は、{1-101}または{1-102}とな 50

り、GaN膜402の膜厚が厚くなるのにもない直径が小さくなる。成長したGaN膜402の膜厚が7～8mm程度に到達すると、最上面の直径が2インチにまで小さくなり、これ以上成長させることができない状態となる。この厚さでは、6枚程度しかGaN自立基板を作製できない。このため、現状の作製技術では、一枚の自立基板の作製のために、高いコストを要し、GaN自立基板が高価になってしまうという問題がある。

【0012】

本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、より安価に貫通転位密度の少ない窒化物半導体自立基板が作製できるようにすることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明に係る窒化物半導体自立基板作製方法は、成長基板の上に六方晶系の窒化ホウ素からなる分離層を形成する第1工程と、分離層の上にAlNからなるAlN層を+c軸方向に結晶成長する第2工程と、AlN層の主表面を酸化して変質させて変質層とする第3工程と、変質層の主表面を窒化して主表面をN極性とする成長準備層とする第4工程と、主表面をN極性とした成長準備層の上に、GaN、AlN、InGaNおよびInNのいずれかの窒化物半導体を窒素極性で結晶成長して窒化物半導体の結晶からなるプールを作製する第5工程と、成長基板を分離層で分離することでプールより成長基板を取り除く第6工程と、プールを分割して複数の窒化物半導体自立基板を作製する第7工程とを備える。

【0014】

上記窒化物半導体自立基板作製方法において、成長基板は、単結晶ニッケル、単結晶鉄、鉄とシリコンの合金の単結晶および鉄とガリウムの合金の単結晶の何れかから構成されて主表面が(111)面とされている。

【発明の効果】

【0015】

以上説明したことにより、本発明によれば、より安価に窒化物半導体自立基板が作製できるという優れた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、本発明の実施の形態における窒化物半導体自立基板作製方法を説明するための説明図である。

【図2】図2は、主表面をGa極性とした状態でGaNを結晶成長した場合の問題を説明するための説明図である。

【図3】図3は、GaN基板表面の極性について説明する説明図である。

【図4】図4は、Ga極性で作製される窒化物半導体自立基板用の厚膜GaN成長後の状態を説明するための説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。図1は、本発明の実施の形態における窒化物半導体自立基板作製方法を説明するための説明図である。

【0018】

まず、第1工程S101で、図1の(a)に示すように、成長基板101の上に、六方晶系の窒化ホウ素(h-BN)からなる分離層102を形成する。成長基板101は、単結晶ニッケルから構成されて主表面が(111)面とされていればよい。また、成長基板101は、単結晶鉄、鉄とシリコンの合金の単結晶、および鉄とガリウムの合金の単結晶の何れかから構成されて主表面が(111)面とされていてもよい。以下では、成長基板101が単結晶ニッケルの場合について説明する。分離層102は、よく知られた有機金属気相成長法により、トリエチル硼素およびアンモニアをソースガスとして窒化ホウ素を堆積させることで形成すればよい(非特許文献4参照)。

【0019】

10

20

30

40

50

また、ボラジン ($B_3N_3H_3$) をソースガスとし (キャリアガスは窒素)、単結晶基板に吸収および拡散させ、原料供給を止めた後、単結晶基板中に含まれるホウ素と窒素を基板結晶表面に析出させて、成長基板 101 の上に h - BN を結晶成長してもよい (非特許文献 5 参照)。この場合、基板温度条件を 400 として成長基板 101 の主表面にボラジンを晒すことで、polyborazylene を基板表面に形成し、この後、1000 まで 5 / 分の昇温速度で温度を上昇させ、1000 で 1 時間保持すればよい。

【0020】

次に、第 2 工程 S102 で、図 1 の (b) に示すように、分離層 102 の上に AlN からなる AlN 層 103 を +c 軸方向に結晶成長する。例えば、アンモニアおよびトリメチルアルミニウム (TMA) を原料とした有機金属気相成長 (MOVPE) 法により、例えば 1000 程度の温度条件で、AlN 層 103 を結晶成長すればよい。AlN 層 103 は、例えば、厚さ 0.5 μm 程度に形成すればよい。

【0021】

次に、第 3 工程 S103 で、AlN 層 103 の主表面を酸化して酸化アルミニウムに変質させ、図 1 の (c) に示すように、変質層 104 とする。例えば、大気中に 1000 で 30 分保持することで、酸化することができる。これによって、AlN 層 103 の表面が酸化され、 AlO_x ($x = 1.5$) あるいは AlN_xO_y ($x = 1, y = 1.5$) などの酸化アルミニウムとなり、変質層 104 が得られる。

【0022】

次に、第 4 工程 S104 で、変質層 104 の主表面を窒化する。これにより、図 1 の (d) に示すように、主表面を N 極性とした (主表面が N 極性に変質した AlN となっている) 成長準備層 105 が得られる (非特許文献 6 参照)。例えば、AlN 層 103 の形成に用いた MOVPE 装置の成長炉内で窒化すればよい。まず、成長炉内に成長基板 101 を搬入し、成長炉内にアンモニアガスを供給し、成長基板 101 の温度を 1050 に加熱する。供給するアンモニアガスの流量は、5 standard liter/min. (slm) とし、成長炉内の圧力は 86659.3 Pa (650 Torr) とする。この環境下で 5 分窒化する。

【0023】

次に、第 5 工程 S105 で、図 1 の (e) に示すように、主表面を N 極性とした成長準備層 105 の上に、GaN を c 軸に沿って結晶成長して GaN の結晶からなるブール 106 を、主表面を N 極性とした状態で作製する。

【0024】

このブール 106 の成長手順の一例は、以下のとおりである。まず、窒化した成長準備層 105 の上に、GaN からなるバッファ層を形成する。例えば、アンモニアおよびトリメチルガリウム (TEG) を原料とした有機金属気相成長 (MOVPE) 法により、例えば 550 程度の低温条件として結晶とはなっていないバッファ層を形成すればよい。バッファ層は、厚さ 20 nm 程度に形成すればよい。例えば、成長炉内への原料輸送のキャリアガスを水素とし、V 族原料であるアンモニアの流量を 5 slm とし、アンモニア供給量と III 族原料である TEG 供給量との比 (V/III 比) を 2000 とし、成長炉圧力を 650 Torr とする。また、成長時間を 3 分間とする。

【0025】

次に、バッファ層を加熱することで単結晶化して上面が N 極性とされた六角柱状の複数の成長島からなる結晶化層を形成する。例えば、バッファ層形成に用いた MOVPE 装置内で、1050 程度に加熱すればよい。成長炉圧力を 650 Torr とし、成長炉内には、窒素ガスおよびアンモニアガスを供給し、処理時間を 5 分間とする。この加熱処理により、バッファ層の一部は蒸発 (気化) し、一部が結晶化し、薄い六角柱状の複数の成長島が形成されるようになる。また、成長準備層 105 の表面が窒化されているので、各成長島の上面は、N 極性となっている。

【0026】

次に、成長準備層 105 の平面に平行な方向への成長を促進させることにより成長島を

10

20

30

40

50

凝集させ、連続した結晶膜を形成する。例えば、成長炉内への原料輸送のキャリアガスを水素とし、アンモニア流量を5 s l mとし、Ga原料であるトリメチルガリウム(TMG)の供給量をV/III比2000となるようにし、成長炉圧力を650 Torrとする。また、成長時間を1時間とする。結晶の膜厚を1.7 μm程度になるように成長する。結晶化層を構成している成長島は上面側をN極性としているので、エピタキシャル成長するGaNも、成長表面側がN極性となり、結晶膜の主表面はN極性となる。

【0027】

次に、結晶膜の上に、主表面をN極性とした状態でGaNを結晶成長してGaNの結晶からなるプール106を形成する。バッファ層の形成に用いたMOVPE装置を用いた連続処理により、アンモニアおよびトリメチルガリウムをソースとしたMOVPE法で、結晶膜を構成する各成長島を核とし、GaNをエピタキシャル成長させればよい。

【0028】

例えば、成長炉内への原料輸送のキャリアガスを水素(10 s l m)とし、アンモニア流量を15 s l mとし、Ga原料であるトリメチルガリウム(TMG)の供給量をV/III比1500となるようにし、成長炉圧力を650 Torrとする。この条件によれば、成長速度は、毎時3 μm程度となる。このとき、前工程で成長島が凝集された結晶層の上面側をN極性としているので、エピタキシャル成長するGaNも、成長表面側がN極性となる。また、既に平坦な結晶膜が形成された上における成長であり、成長速度を高めても、平坦な状態でGaNが成長できる。

【0029】

なお、上述したMOVPE法によりGaNをある程度エピタキシャル成長させた後、続いて、HClとGaソースとを反応させることで生成したGaCl₃ガスおよびNH₃ガスを用いたハイドライド気相成長(Hydride Vapor Phase Epitaxy; HVPE)法により、GaNをエピタキシャル成長させることでプール106を形成してもよい。ハイドライド気相成長法によれば、成長速度が速いので、より短時間で所望の大きさ(厚さ)のプール106が形成できるようになる。

【0030】

次に、第6工程S106で、成長基板101を分離層102で分離することでプール106より成長基板101を取り除く。六方晶系の窒化ホウ素は、グラファイトや雲母と同様に、六角形の頂点にホウ素と窒素とが交互に配置されて構成された六角網面の層が積層された構造を有し、各層間は、弱いファンデルワールス力で結合されている。このため、六方晶系の窒化ホウ素における剥離は容易であり、分離層102でプール106を基板から剥離できる。

【0031】

次に、第7工程S107で、図1の(g)に示すように、プール106を分割して複数の窒化物半導体自立基板107を作製する。例えば、プール106を所望の厚さの円盤状に切断して複数の円板状結晶を作製し、作製した円盤状の結晶を鏡面研磨して窒化物半導体自立基板107を完成させる。この実施の形態では、GaN自立基板が作製される。

【0032】

以上に示したように、主表面をN極性としてプールを形成することで、膜厚が増大するほど結晶方面は拡大するため、Ga極性成長に比べてより厚いプールを形成できるようになる。このため、1つのプールからより多くの窒化物半導体自立基板が作製できるようになり、より安価に窒化物半導体自立基板が作製できるようになる。

【0033】

一般には、GaNの結晶成長では、主表面はGa極性(III族極性)とされている。しかし、この条件では、結晶成長するとともに主表面の面積が小さくなる。このため、従来では、7~8 mm程度の厚さにまでしか形成できていない。一方で、主表面をN極性として結晶成長させれば、成長させている結晶層表面の面積が、成長基板の主表面の面積と同等あるいはそれ以上となるため、主表面の面積を縮小させることなく、より厚く形成できる。この性質は、結晶のハビットによっている。

10

20

30

40

50

【0034】

また、より厚く形成することで、基板の表面側においては、貫通転位などの欠陥を減少させることができるようになる。基板とGaNとの格子不整のために基板とGaNとの界面に発生する転位密度は、膜厚の増加と共に減少する。結晶中に存在している歪みのために、隣接する2本の貫通転位が転位ループを形成して消失してしまうためである。GaN極性成長の場合、GaNと基板との界面に存在していた貫通転位密度 $10^{10}/\text{cm}^2$ は、7~8mm厚さ成長すると $10^6/\text{cm}^2$ に減少する。このため、本発明における窒化物半導体自立基板の表面においては、より結晶性のよい状態とすることができる。

【0035】

主表面をGaN極性とした状態での結晶成長では、図2に示すように、基板201の上にエピタキシャル成長させているGaN膜202の側部に、付随成長203が生じる。付随成長203には、引っ張り応力が掛かっている。この結果、エピタキシャル成長中にGaN膜202に転位が入りやすい。さらに、原子空孔も生じやすい。転位や空孔は、結晶欠陥として働き、エピタキシャル成長層の特性を劣化させる。これに対し、主表面をN極性とした状態でGaNを結晶成長する場合には、上述した付随成長はほとんど生じない。この結果、高品質のブールを得ることができる。

【0036】

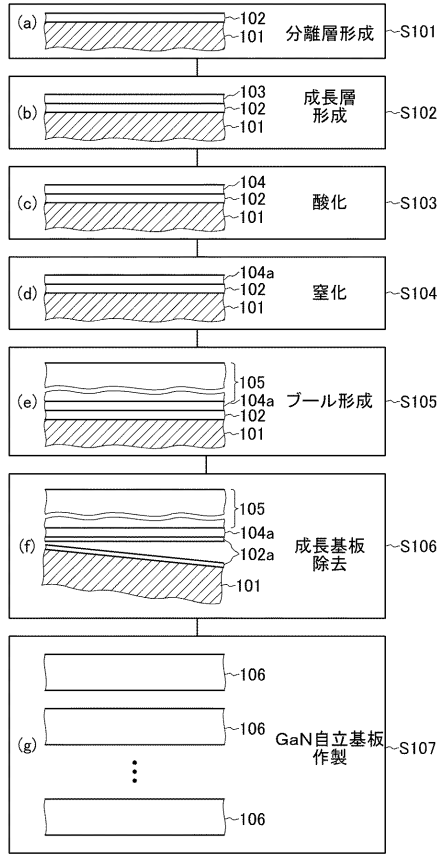
なお、本発明は以上に説明した実施の形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想内で、当分野において通常の知識を有する者により、多くの変形および組み合わせが実施可能であることは明白である。例えば、成長基板は、サファイア基板やScAlMgOの結晶基板であってもよい。また、上述した同様の方法で、AlN、InGaN、もしくはInNの自立基板を作製できる。

【符号の説明】

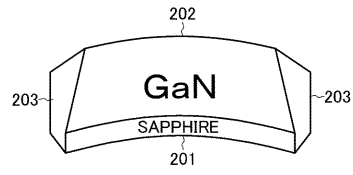
【0037】

101 成長基板、102 分離層、103 AlN層、104 変質層、105 成長準備層、106 ブール、107 窒化物半導体自立基板。

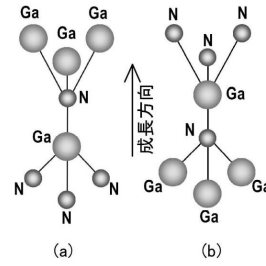
【図 1】



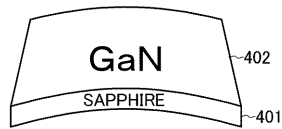
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

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

(72)発明者 窪谷 茂幸
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

(72)発明者 福田 承生
宮城県仙台市青葉区南吉成6丁目6-3 株式会社福田結晶技術研究所内

審査官 村岡 一磨

(56)参考文献 特表2015-534531(JP,A)
特開2013-084781(JP,A)
特開2012-188294(JP,A)
特開2009-147271(JP,A)
特開2007-066975(JP,A)
特開平11-310498(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 3 0 B 1 / 0 0 - 3 5 / 0 0
C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 6
H 0 1 L 2 1 / 2 0 5
J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)