

明 細 書

発明の名称：Ⅲ族窒化物基板の製造装置及び製造方法

技術分野

[0001] 本発明は低コスト、高品質のAⅢNやGaⅢN等のⅢ族窒化物基板の製造装置及び製造方法に関するものであり、特にGaⅢN結晶基板の製造装置及び製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 結晶性AⅢN基板や結晶性GaⅢN基板は広いバンドギャップを有し、極短波長の発光性や高耐圧で優れた高周波特性を持ち、レーザーやパワーデバイス或いは高周波デバイスなどの用途に期待されている。しかしながら、現状はAⅢNやGaⅢNの結晶成長は難しく、高特性で安価な結晶性AⅢN基板や結晶性GaⅢN基板を得る事は困難であり、その為、結晶性AⅢN基板や結晶性GaⅢN基板は広汎には普及していない。

例えばGaⅢN基板について見ると、一般的に液体アンモニア（液アン法）若しくはNaフラックス等の液中でGaⅢN結晶を成長させたバルクGaⅢN基板は高特性だが、未だ2～4インチと小口径しか作製出来ず、しかも極めて高価格であり、用途が限られている。これに対し、気中で結晶成長する有機金属気相成長法（MOCVD法）やハイドライド気相成長法（HVPE法、THVPE法等）はサファイア基板やAⅢN基板にヘテロエピタキシャルのGaⅢN成長をする事に依り、比較的安価で大口径のGaⅢN薄膜が得られる。しかし、高品質な物は得られておらず、その改善が要望されている。なかんずく、ハイドライド気相成長法（HVPE法、THVPE法）はその原料ガスの特長から有機金属を使うMOCVD法よりもカーボンの混入が少なく、且つ成膜速度が一桁以上早く、高特性で高生産性が期待されている。しかし現状は生成物のGaⅢNや副生成物のNH₄Cl等でガス噴出ポートや反応容器内が閉塞する為、反応を安定して継続出来ず、大型化も困難で、せいぜい小さな石英ガラス管の域を出ない実験室レベルの小スケールでのみ実用化され

ているに過ぎない。しかも、得られるGaN結晶基板の膜質、膜厚などはバラツキが大きく再現性に乏しい、極めて量産性に劣るものである。それ故、均一な反応が可能で、品質のバラツキがない大型で量産性の有る新たな製法の確立が望まれている。

[0003] 現行のハイドライド気相成長法としては、例えば、特許文献1に記載されている方法が知られている。特許文献1に記載の方法では、Ga源にGaClを使うHVPE法の反応に於いて、ハロゲンガス(GaCl)とシールガス(不活性ガス)の供給管に2重管を用い、その2重管の中心管からハロゲンガスを流し、外管からはシールガスを供給し、且つ、上記2重管と成長チャンバー(反応管)との間隙からアンモニアガスを供給し、GaN結晶等を得ている。特許文献1に記載の方法では、2重管を用いハロゲンガスをシールガスで被包し、尚早な反応と反応物の堆積を防ぎ、結晶成長速度の低下や反応系の閉塞を防止している。しかし、この方法は実験室レベルの極めて小型な装置でなければ有効でなく、2重管と成長チャンバー(反応管)との間隙が極めて小さい場合に限られる。即ち、特許文献1に記載の方法は2重管と成長チャンバー(反応管)との間隙からアンモニアガスを結晶成長基板上に直接供給するシステムの為、量産化を考え、装置を大型化すると、アンモニアの流れる空間、即ち、2重管と成長チャンバー(反応管)との間隙の流路断面積が極めて大きなものに成ってしまう。その結果、アンモニアのガス流速が極めて小さくなり、2重管から供給される他のガス流速に負け、反応に十分な量のアンモニアガスが、結晶成長基板上に到達せず、正常な反応が出来なかったり、不均一混合に依る不均一反応が起こり易かったりする。

[0004] 又、特許文献2にも特許文献1と同様なHVPE法に関する発明が記載されている。この発明は、特にGaNよりも反応速度の早いAlN系の製法に対して考案された発明である。この発明の目的は特に反応ガス噴出ポートのノズル先端の閉塞防止である。即ち、AlCl₃等のハロゲン化アルミニウムガスとNH₃等の窒素源ガスとを反応域で保持された基板上で反応させ、AlN等のアルミニウム窒化物を製造する方法に於いて、ハロゲン化ガスと窒素

源ガスとの間にアルゴンなどのバリアガスを介在させて両反応ガスを反応域に流出せしめ、次いで基板上で両反応ガスを接触させて反応させるものである。より具体的には、石英反応管のチャンバー中に2重管を備え、その中心管から例えば AlCl_3 等のハロゲン化アルミニウムガスを、2重管とチャンバー（石英反応管）との間隙から、又は別管で NH_3 等の窒素源ガスを流しつつ、上記の2重管の外管から例えば N_2 を流して、ハロゲン化アルミニウムガスと窒素源ガス間のバリアガスとして介在させる事に依り、反応原料ガスを供給する2重管先端の閉塞を防止するものである。特許文献2に記載の発明は、特許文献1に記載の方法と多少の違いは有れ、ハロゲン化ガスを供給する反応ガス噴出ポートの外側を2重管とチャンバー（石英反応管）との間隙から窒素源ガスを流す場合は、上記と同様の理由により、小型の小スケールでは実行可能だが量産レベルの大型装置には適さない。又、別管で NH_3 等の窒素源ガスを流す場合はハロゲン化ガスと窒素源ガスとが平行流となり易く、反応ガスの混合が不均一となり易く、均一な生成物が得られ難い。

[0005] 特許文献3に記載の方法は、特許文献1及び2に記載の方法と同じHVPE法である。しかし、特許文献3に記載の方法は、窒素源ガスを別途の供給管から供給している事、更にはバリアガスを2つに分けてベース基板の上下で流し方と線速を変え、閉塞防止と反応収率を高める様に工夫した方法である。しかし、この方法だとハロゲン化ガスと窒素源ガスの供給をベース基板上で均一にする事は難しく、その結果、ベース基板上での両反応ガスの混合が不均一に成り、得られる GaN 結晶は不均一な膜質、膜厚に成り易いと言う欠点がある。いずれにしても、この特許を含め特許文献1～3は、目的に多少の違いは有るものの、基本的には反応系が小規模スケールで、量産に不向きである。

[0006] 一方、特許文献4には、 Ga 源に GaCl_3 を使用するTHVPE法について記されており、具体的な図は無いがその文中説明には、特許文献4の図10及び図11中でガス出口を2重管構造とし、内管から塩化ガリウムガス、外管（反応管）からバリアガスを放出されるよう構成する事が出来るとし、

此れはガス出口から出る塩化ガリウムガス流をバリアガス流で包囲して、成長ゾーンに到達する前に塩化ガリウムが NH_3 と反応する事を防ぐ為との記載がある。しかし、この方法も上記特許文献1～3と同様に小規模ならば良いが、より大型な反応を必要とする量産には不向きである。即ち、特許文献4に記載の方法でも反応室を成す反応管が2重管の一部を兼ねている為、上述の特許文献1～3と同じ理由で、バリアガスで塩化ガリウムが NH_3 と成長ゾーンに到達する前に反応する事を防ぐには充分なるガス流速を取る必要があり、それには膨大なバリアガス量が必要である。その結果、膨大なバリアガスにより反応ガスが大きく希釈されて極端な低濃度状態になり、反応速度の大幅な低下をもたらす。逆にバリアガスを少なくすると、塩化ガリウムと NH_3 との相互拡散が起こり、バリア機能が不十分となり、塩化ガリウムや NH_3 のガス管出口に反応生成物が成長し閉塞や不均一或いは異常な反応が起こり、長時間の反応の継続は難しい。

[0007] いずれにしても、これ迄の特許文献に記載の方法では、ハロゲンガス（GaCl、GaCl₃）及び窒素源ガス（ NH_3 ）等の反応原料ガスとの不具合や不均衡な反応で原料ガス管、反応管（反応室）出口や壁面などの反応系の閉塞、収率低下などを防ぐ為に、反応ガスのどちらか一方をシールガスで被包する事が示され、其れを具現化する方法として2重管とバリアガスを用いる方法が提案されている。しかし、これ等の特許文献に記載の方法に於いても未だ上述の欠点が有り、高特性なIII族窒化物基板の製法が確立されてなく、その基板の量産化、低コスト化が阻まれているのが目下の現状である。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特表2002-542142号公報
特許文献2：特開2006-114845号公報
特許文献3：特開2014-69987号公報
特許文献4：国際公開第2017/159311号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、均一で良好なⅢ族窒化物結晶基板を得ることができる製造装置及び製造方法を提供する事を目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は上記目的を達成する為、下記のⅢ族窒化物基板の製造装置及び製造方法を提供する。

[1] 反応容器内で種結晶を保持して回転する自転サセプターと、前記種結晶を加熱する加熱手段と、前記自転サセプターを配置収納して回転する公転サセプターと、前記公転サセプターの回転軸の軸方向に対して、所定の斜度でⅢ族元素の塩化物ガスを噴出する第一のガス噴出ポート、窒素含有ガスを噴出する第二のガス噴出ポート、及び前記第一のガス噴出ポートと前記第二のガス噴出ポートとの間から不活性ガスを噴出する第三のガス噴出ポートと、ガスを排出する排気手段とを備えることを特徴とするⅢ族窒化物基板の製造装置。

[2] 前記第一のガス噴出ポートを前記第三のガス噴出ポートが囲み、前記第三のガス噴出ポートを前記第二のガス噴出ポートが囲む同心多重管で構成されていることを特徴とする上記[1]に記載のⅢ族窒化物基板の製造装置。

[3] 前記斜度が 5° 以上 85° 以下の範囲から選ばれることを特徴とする上記[1]または[2]に記載のⅢ族窒化物基板の製造装置。

[4] 反応容器の内壁が、前記第一のガス噴出ポート、前記第二のガス噴出ポート及び前記第三のガス噴出ポートから噴出されるガス、またはこれらのガスの反応生成物と反応しない材料で被覆されていることを特徴とする上記[1]～[3]のいずれか1つに記載のⅢ族窒化物基板の製造装置。

[5] 前記反応容器内を大気圧よりも負圧に調整する圧力調整手段をさらに備えることを特徴とする上記[1]～[4]のいずれか1つに記載のⅢ族窒化物基板の製造装置。

族窒化物基板の製造装置。

〔6〕反応容器内で回転する自転サセプターに種結晶を保持し、前記種結晶を加熱手段によって加熱し、前記自転サセプターを公転サセプターに配置収納して前記公転サセプターを回転し、ガス供給手段の第一のガス噴出ポートからⅢ族元素の塩化物ガスを、第二のガス噴出ポートから窒素含有ガスを、第三のガス噴出ポートから不活性ガスを、それぞれ前記公転サセプターの回転軸の軸方向に対して所定の斜度で噴出させ、排気手段によってガスを排出することを特徴とするⅢ族窒化物基板の製造方法。

〔7〕前記第一のガス噴出ポートを前記第三のポートが囲み、前記第三のガス噴出ポートを前記第二のガス噴出ポートが囲む同心多重管で構成されていることを特徴とする上記〔6〕に記載のⅢ族窒化物基板の製造方法。

〔8〕前記斜度が 5° 以上 85° 以下の範囲から選ばれることを特徴とする上記〔6〕または〔7〕に記載のⅢ族窒化物基板の製造方法。

〔9〕圧力調整手段によって前記反応容器内を大気圧よりも負圧に調整することを特徴とする上記〔6〕～〔8〕のいずれか1つに記載のⅢ族窒化物基板の製造方法。

〔10〕前記Ⅲ族窒化物が窒化ガリウムであり、前記種結晶はSCAM基板若しくはMOCVD法、Naフラックス法、液アン法、及びハイドライド気相成長法から選ばれた製法で作製された窒化ガリウム基板であり、前記Ⅲ族元素の塩化物ガスは三塩化ガリウムまたは塩化ガリウムであり、前記窒素含有ガスはアンモニアであり、前記不活性ガスはアルゴンまたは窒素であることを特徴とする上記〔6〕～〔9〕のいずれか1つに記載のⅢ族窒化物基板の製造方法。

発明の効果

〔0011〕 本発明によれば、均一で良好なⅢ族窒化物結晶基板を得ることができる。

図面の簡単な説明

〔0012〕〔図1〕図1は本発明の一実施形態に係るⅢ族窒化物基板の製造装置の模式

図である。

[図2]図2は、図1に示すⅢ族窒化物基板の製造装置を公転サセプターの回転軸の方向から見たときの模式図である。

[図3]図3は、第一のガス噴出ポート、第二のガス噴出ポート及び第三のガス噴出ポートの断面を示す図である。

[図4]図4は、実施例1における自転サセプターの配置を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] [Ⅲ族窒化物基板の製造装置]

以下、本発明の一実施形態におけるⅢ族窒化物基板の製造装置を説明するが、本発明のⅢ族窒化物基板の製造装置はこれらに限定されるものではない。

図1及び図2に本発明の一実施形態のⅢ族窒化物基板の製造装置を示す。図1は本発明の一実施形態に係るⅢ族窒化物基板の製造装置の模式図であり、図2は、図1に示すⅢ族窒化物基板の製造装置を公転サセプターの回転軸の方向から見たときの模式図である。

[0014] 本発明の一実施形態のⅢ族窒化物基板の製造装置は、反応容器1内で種結晶2を保持して回転する自転サセプター3と、種結晶2を加熱する加熱手段9と、自転サセプター3を配置収納して回転する公転サセプター4と、公転サセプター4の回転軸の軸方向に対して所定の斜度 θ で、Ⅲ族元素の塩化物ガスを噴出する第一のガス噴出ポート6、窒素含有ガスを噴出する第二のガス噴出ポート7、及び第一のガス噴出ポート6と第二のガス噴出ポート7との間から不活性ガスを噴出する第三のガス噴出ポート8と、ガスを排出する排気手段5とを備える。本発明の一実施形態のⅢ族窒化物基板の製造装置は、上記構成を有することで、高品質な大型Ⅲ族窒化物基板を低コストで製造することができる。

[0015] (種結晶)

種結晶2は、ハイドライド気相成長法（例えば、HVPE法、THVPE法等）によりⅢ族窒化物膜を成長させることができる結晶であれば特に

限定されない。Ⅲ族窒化物には、例えば、AlN、GaN等が挙げられる。例えば、Ⅲ族窒化物がGaNである場合、ScAlMgO₄（SCAM）基板若しくはMOCVD法、Naフラックス法、液アン法、及びハイドライド気相成長法から選ばれた製法により製造されたGaN基板を種基板として用いる事が好ましい。種結晶は通常、アルミナ等の耐熱接着剤を介するか、嵌め込み式にして自転サセプター3上に載置される。そして、その種結晶上に少なくともGaCl₃及び／又はGaClとN₂等の不活性ガスとNH₃とを供給して、その種結晶上で、GaN結晶の厚膜化反応を行う。

なお、種結晶を用いなくてハイドライド気相成長を行うと、GaN結晶が得られない。又、Si、SiC、AlN、GaAs、サファイア等を種結晶に用いた場合は、それ等の格子定数や熱膨張係数がGaN結晶のものと大幅に異なる為、得られるGaN結晶は欠陥が多く特性の悪い物か、反りの大きい物しか得られない場合がある。このため、Ⅲ族窒化物がGaNである場合、種結晶2は、ScAlMgO₄（SCAM）基板や上記GaN基板のように、格子定数や熱膨張係数がGaN基板と略近いものか、或いは同等のものが好ましい。このような種結晶2を用いることで、得られるGaN結晶は大口径でも反りが無く、欠陥も少なく、高特性のGaN結晶が得られる。

[0016] （自転サセプター）

自転サセプター3は種結晶2を保持するとともに自転する。自転サセプター3には、PBN、コランダムなどの耐熱性セラミックが用いられる。アルミナ等の耐熱接着剤を用いて種結晶2は自転サセプター3上に保持される。自転サセプター3の回転速度は、特に制限はないが、好ましくは10～40rpmである。自転サセプター3の回転速度が10～40rpmであると、得られるⅢ族窒化物結晶基板の均一性がさらに良好になるとともに、自転サセプター3の回転をさらに安定させることができる。

[0017] （加熱手段）

加熱手段9は、種結晶2を加熱する。これにより、種結晶2上のⅢ族窒化物の成長を促進することができる。種結晶2の加熱温度は900～14

00℃であることが好ましい。種結晶2の加熱温度が900～1400℃であると、III族窒化物の結晶成長速度を速くできるとともに、成長したIII族窒化物結晶の分解を抑制できる。

[0018] (公転サセプター)

公転サセプター4は自転サセプター3を配置収納するとともに自転する。公転サセプター4にも、PBN、コランダムなどの耐熱性セラミックが用いられる。公転サセプター4は、1つの自転サセプター3を配置収納してもよいし、2つ以上の自転サセプター3を配置収納してもよい。公転サセプター4が自転すると、自転サセプター3は公転することになる。自転サセプター3の自転と、公転サセプター4の自転による自転サセプター3の公転とを組み合わせることにより、種結晶2上に均一なIII族窒化物膜を成長させることができる。公転サセプター4の回転速度は、特に限定されないが、好ましくは、自転サセプター3の回転速度の半分程度の回転速度であり、5～20rpmであることが好ましい。公転サセプター4の回転速度が自転サセプター3の半分程度であると、公転サセプター4の回転をさらに安定させることができる。また、公転サセプター4の回転方向は、自転サセプター3の回転方向と同じでもよいし、異なってもよい。しかし、公転サセプター4の回転方向は、自転サセプター3の回転方向と同じであることが好ましい。

[0019] (ガス噴出ポート)

上述したように、本発明の一実施形態のIII族窒化物基板の製造装置は、第一のガス噴出ポート6、第二のガス噴出ポート7及び第三のガス噴出ポート8を備える。第一のガス噴出ポート6は、公転サセプター4の回転軸の軸方向に対して所定の斜度 θ でIII族元素の塩化物ガスを噴出する。III族元素の塩化物ガスには、例えば、 $AlCl_3$ ガス、 $GaCl$ ガス、 $GaCl_3$ ガス等が挙げられる。第二のガス噴出ポート7は、公転サセプター4の回転軸の軸方向に対して所定の斜度 θ で窒素含有ガスを噴出する。窒素含有ガスには、例えば、 NH_3 ガス等が挙げられる。なお、 N_2 ガスは窒素を含有するが、本明細書では、不活性ガスのカテゴリーに含まれ、窒素含有ガスでは

ない。第三のガス噴出ポート8は、公転サセプター4の回転軸の軸方向に対して所定の斜度 θ で第一のガス噴出ポート6と第二のガス噴出ポート7との間から不活性ガスを噴出する。不活性ガスには、例えば、 N_2 ガス、アルゴンガス等が挙げられる。不活性ガスによって、第一のガス噴出ポート6から噴出したⅠⅠⅠ族元素の塩化物ガスと第二のガス噴出ポート7から噴出した窒素含有ガスとが、噴出後、直ちに反応することを防止することができる。これにより、第一のガス噴出ポート6及び第二のガス噴出ポート7が閉塞するのを防止することができる。第一のガス噴出ポート6から噴出したⅠⅠⅠ族元素の塩化物ガスと第二のガス噴出ポート7から噴出した窒素含有ガスとが、噴出後、直ちに反応することをより確実に防止できるという観点から、図3に示すように、第一のガス噴出ポート6を第三のガス噴出ポート8が囲み、第三のガス噴出ポート8を第二のガス噴出ポート7が囲む同心多重管で構成されていることが好ましい。特に、ガス噴出ポートを各ガスの専用管で構成した同心円状の多重管とすると、各ガスの噴出角度を揃える事が出来、また対称な反応場を形成出来、好ましく、これ等のガス噴出ポートの管径は、自転サセプター上で均一混合が最大に成る様、ガス線速が決められる。又、装置の大きさやガスの流れ調整に3重管以上の多重管（4重管～6重管等）も用いることが出来る。例えば、上記の3重管の NH_3 の流れが広がり過ぎる場合、反応容器の壁に反応生成物が堆積し易いので、その防止をすべく、更に外側に N_2 等の不活性ガスを流せる4重管を使う事も出来る。

[0020] 第一のガス噴出ポート6、第二のガス噴出ポート7及び第三のガス噴出ポート8が、公転サセプター4の回転軸の軸方向に対して所定の斜度 θ で、それぞれのガスを噴出することにより、種結晶2上に均一なⅠⅠⅠ族窒化物膜を成長させることができる。このような観点から、上記所定の斜度 θ は、 5° 以上 85° 以下の範囲から選ばれることが好ましい。斜度 θ が 5° 以上であると、反応ガスを自転サセプター面に均一に供給することができ、生成するⅠⅠⅠ族窒化物結晶の膜厚や特性を均一にすることができる。又、斜度 θ が 85° 以下であると、自転サセプター3の面上での反応よりも寧ろ面以外

のシャフトや公転サセプター4等にⅢ族窒化物結晶が堆積・固着し、自転、公転等の回転トラブルが発生することを防止することができる。斜度 θ の選択は公転サセプター4上の自転サセプター3の数・配置、供給するガス線速、自転、公転の回転数及び排気速度などを勘案して適宜、此の範囲から選ぶと良い。上述の観点から、上記所定の斜度 θ は、より好ましくは 10° 以上 60° 以下であり、さらに好ましくは 20° 以上 45° 以下である。

[0021] 所定の斜度 θ でのガスの噴出と、自転サセプター3の自転及び公転とが相俟って、其れ等の相乗効果に依り、各自転サセプター3上ではガスの極めて均一な分散・混合が可能となる。その結果、複数の自転サセプター3が配置された場合、どの自転サセプター3上に於いても高収率でしかも均一な結晶成長反応が可能である。加えて、ガス噴出ポートばかりか、従来、反応生成物の堆積や閉塞で困っていた他の装置部でのトラブルまでも解消され、長時間の反応継続が可能となり、優れた特性のⅢ族窒化物結晶が得られる。

[0022] ハイドライド気相成長を行うに於いて、目的のⅢ族窒化物基板は半導体基板として使用される為、各種の金属不純物は極力避けられなければならない。ハイドライド気相成長は一般的にはGaCl及び／又はGaCl₃とアンモニアが反応原料なので、反応副産物として大量に発生する吸湿性のNH₄Clが反応容器内壁等に付着しやすい。この付着したNH₄Clが反応容器の開閉の度に空気中の水分により塩素イオンが生成し、反応容器が金属製の場合には金属腐食を起こし、Ⅲ族窒化物結晶に金属のコンタミを発生し易い。その為、反応容器1の内壁は、第一のガス噴出ポート6、第二のガス噴出ポート7及び第三のガス噴出ポート8から噴出されるガス、またはこれらのガスの反応生成物と反応しない材料で被覆されていることが好ましい。具体的には、事前に反応に関わる装置内壁、部材等を反応ガスと本質的に反応しない材料、例えば石英ガラスやジルコニアのセラミックス及び／又はMo、Wなどの高融点金属などでコーティングした後に反応を行う事が好ましく、コーティングには溶射が好適である。こうして得られたⅢ族窒化物基板は金属汚染が無くデバイスを作成した時、高特性を発揮する。また、気相成長

の反応中は反応容器から排気手段に至る内壁を、例えば、上述の加熱手段9を用いて、500℃以上に保温することにより、反応副産物の付着を軽減することが出来、好ましい。また、反応容器1の内壁を保温するという観点から、加熱手段9の外側が断熱材10に覆われていることが好ましい。

[0023] (排気手段)

排気手段5は反応容器内のガスを排気する。これにより、反応容器内の不要なガスを排気できるとともに、反応容器内の圧力を一定に保つことができる。

[0024] (圧力調整手段)

本発明の一実施形態のIII族窒化物基板の製造装置は反応容器1内を大気圧よりも負圧に調整する圧力調整手段を備えることが好ましい。反応容器1内の圧力は、好ましくは200～600 Torrである。反応容器1内の圧力が200～600 Torrであると、更に良好な膜厚分布や特性バラツキの無いIII族窒化物基板が得ることができる。従前のハイドライド気相成長は反応速度を少しでも大きくする為に、一般的には大気圧よりやや高いプラス圧で行われているが、この反面、膜厚の均一性が悪いと言う欠点がある。本発明の一実施形態のIII族窒化物基板の製造装置は、公転サセプターの回転軸の軸方向に対して一定斜度でガスを供給する事と共に、自転サセプター及び公転サセプターによる自転、公転の遊星運動と相俟って反応ガスの混合が自転サセプター上で極めて均一に起こり、その結果、反応効率が高くなり、反応速度も極めて早い特長がある。得られたIII族窒化物結晶の膜厚や特性のバラツキ等は略、満足出来る物であるが、更なる平坦性やバラツキの低減を目指し、反応容器内を大気圧より僅かな負圧に維持して行くと、更に良好な膜厚分布や特性バラツキの無いIII族窒化物基板が得られ、好ましい。

[0025] [III族窒化物基板の製造方法]

本発明のIII族窒化物基板の製造方法は、反応容器内で回転する自転サセプターに種結晶を保持し、種結晶を加熱手段によって加熱し、自転サセプ

ターを公転サセプターに配置収納して公転サセプターを回転し、ガス供給手段の第一のガス噴出ポートからⅠⅠⅠ族元素の塩化物ガスを、第二のガス噴出ポートから窒素含有ガスを、第三のガス噴出ポートから不活性ガスを、それぞれ公転サセプターの回転軸の軸方向に対して所定の斜度で噴出させ、排気手段によってガスを排出することを特徴とする。本発明のⅠⅠⅠ族窒化物基板の製造方法は、上記構成を有することで、高品質な大型ⅠⅠⅠ族窒化物基板を低コストで製造することができる。

[0026] 本発明のⅠⅠⅠ族窒化物基板の製造方法は、例えば、本発明の一実施形態のⅠⅠⅠ族窒化物基板の製造装置を用いて実施することができる。具体的には、反応容器1内で回転する自転サセプター3に種結晶2を保持し、種結晶2を加熱手段9によって加熱し、自転サセプター3を公転サセプター4に配置収納して公転サセプター4を回転し、ガス供給手段の第一のガス噴出ポート6からⅠⅠⅠ族元素の塩化物ガスを、第二のガス噴出ポート7から窒素含有ガスを、第三のガス噴出ポート8から不活性ガスを、それぞれ公転サセプター4の回転軸の軸方向に対して所定の斜度 θ で噴出させ、排気手段5によってガスを排出する。

[0027] 本発明の一実施形態のⅠⅠⅠ族窒化物基板の製造装置と同様に、本発明のⅠⅠⅠ族窒化物基板の製造方法でも、第一のガス噴出ポートを第三のガス噴出ポートが囲み、第三のガス噴出ポートを第二のガス噴出ポートが囲む同心多重管で構成されていることが好ましい。

[0028] また、本発明の一実施形態のⅠⅠⅠ族窒化物基板の製造装置と同様に、本発明のⅠⅠⅠ族窒化物基板の製造方法でも、上記斜度が 5° 以上 85° 以下の範囲から選ばれることが好ましい。

[0029] さらに、本発明の一実施形態のⅠⅠⅠ族窒化物基板の製造装置と同様に、本発明のⅠⅠⅠ族窒化物基板の製造方法でも、圧力調整手段によって反応容器内を大気圧よりも負圧に調整することが好ましい。

[0030] また、本発明の一実施形態のⅠⅠⅠ族窒化物基板の製造装置と同様に、本発明のⅠⅠⅠ族窒化物基板の製造方法でも、ⅠⅠⅠ族窒化物が窒化ガリウム

であることが好ましく、種結晶はSCAM基板若しくはMOCVD法、Naフラックス法、液アン、及びハイドライド気相成長法から選ばれた製法で作製された窒化ガリウム基板であることが好ましく、III族元素の塩化物ガスは三塩化ガリウムまたは塩化ガリウムであることが好ましく、窒素含有ガスはアンモニアであることが好ましく、不活性ガスはアルゴンまたは窒素であることが好ましい。

実施例

[0031] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0032] [実施例1]

模式図の図1で示す、水冷ジャケット（図示無し）と排気口5及び排気口の下流に真空ポンプ（図示無し）を具備した内径1500mm×高さ1800mmのステンレス製反応容器1（内面は予め極薄くジルコニアを溶射し、コーティングした）をアルミナのマット状の断熱材10で囲み、その内側に円筒状にロッド状のSiCヒーターの加熱装置9（内径1000mm×高さ1300mm）と同心円状3重管のPBN（熱分解窒化ホウ素）製ガス噴出ポート（中心管；内径 ϕ 30mm、2番目の管；内径 ϕ 40mm、最外管；内径 ϕ 50mmであり、ガス噴出ポートの斜度 θ を可変出来る構造）を備えた。一方、図4の様に ϕ 170mmのPBN製の3枚の自転サセプター3を120°間隔に配置収納する ϕ 520mmのPBNコート・グラファイトの公転サセプター4を準備した。この自転サセプター面に液アン法で作成した2インチのGaN種結晶基板2をタイル状に加工した種基板をアルミナ系接着材で6インチの円盤状に接着した後、前記SiC加熱ヒーター9で1050℃に加熱した。同時に公転サセプター4は10rpmで公転し、その公転歯車の力を用いて3枚の自転サセプター3は30rpmで自転させ温度、回転の安定を確認した後に排気口5に接続されている真空ポンプを運転し、反応容器内部を500Torrに維持する様に3重管の中心管6（第一のガス噴出ポート）からGaCl₃ガスを、最外管7（第二のガス噴出ポート）からN

H₃ガスを、中心管と最外管との間の管8（第三のガス噴出ポート）から閉塞防止にN₂ガスを供給しTHVPE反応を95時間行ない、Ga₂N結晶の面内の厚みが略均一で約30mmの結晶が得られた。この間、各ガス噴出ポートやサセプター回り等でGa₂Nや副生成物のNH₄Cl等でガス噴出ポートの閉塞、サセプター周りでの沈積等に依るトラブルは皆無であった。尚、THVPE反応中のガス噴出ポートは公転サセプターの回転軸（公転軸）の軸方向に対し、30°の一定斜度になる様に可変装置を調整して行った。得られたGa₂N結晶は円筒研削でφ6インチに加工後、適宜スライス、研磨して厚み625μmの基板とした。この基板の（100）面のX線ロックアップカーブのFWHM(Full Width at Half Maximum)は面内の任意の3点が平均31arcsec、バラツキが4arcsecであった。又、積層欠陥を単色Cathode Luminescence像で観察した結果、Ga₂Nの表面層には殆ど見られなかった。上記の測定と観察から、得られたGa₂N結晶は極めてバラツキの無い均一で良好な結晶基板である事が示された。

[0033] [比較例1]

実施例1の反応容器で公転サセプターの回転（公転）を止め、直接3枚の各サセプターが30rpmで自転出来る様に回転構造を変えた外は全く同じ条件で反応した。その結果、THVPE反応後の得られたφ6インチGa₂N結晶は面内で5~18mmと大きく厚みが暴れており、Ga₂N収率も極めて悪かった。此の物をスライス、研磨して厚み625μmの基板とし、FWHMを測定したが平均430arcsec、バラツキが120arcsecと大きく、面内で不均一な結晶である事を示した。又、単色Cathode Luminescence像の観察でもGa₂N基板表面に多くの積層欠陥が見られた。実施例1、比較例1から、サセプター収納治具の公転と各サセプターの自転の両者を合せた効果は顕著であり、これ等の相乗効果に依り、サセプター上で反応ガスが均一に混合された結果、得られたGa₂N結晶基板は収率良く得られ、バラツキが無く均一で且つ良好な結晶となった事を示してい

る。

[0034] [実施例 2]

実施例 1 の反応容器を使い GaCl_3 ガスを GaCl に変え、3 重管の中心管から供給する GaCl のガス線速を実施例 1 の GaCl_3 のガス線速と同じに成る様に中心管の肉厚を厚くして調整し所謂、HVPE 法による反応を行った。他の条件は基本的には実施例 1 と同一とした。反応は実施例 1 と同様にガス噴出ポートの閉塞やサセプター周りに生成物の GaN や NH_4Cl の沈積などに依るトラブルは発生しなかった。得られた GaN 結晶は面内の厚みが略均一で約 12 mm であった。又、得られた GaN 結晶を実施例 1 と同様に 5 μm の基板とした。この基板の (100) 面の X 線ロッキングカーブの FWHM は面内の任意の 3 点が平均 52 arcsec、バラツキが 5 arcsec であった。又、積層欠陥を単色 Cathode Luminescence 像で観察した結果、 GaN の表面層には殆ど見られなかった。上記の測定と観察から、得られた GaN 結晶は極めてバラツキの無い均一で良好な結晶基板である事を示している。

[0035] [実施例 3]

実施例 1 の装置を 90° 回転してサセプターが鉛直上向きになるように配置した。ガス噴出ポート、自転サセプター、公転サセプター、排気口、等の相対位置関係は変わらない様にした装置で、ガス噴出ポートは公転サセプターの回転軸の軸方向に対し、下向き 15° の一定斜度になる様に可変装置を調整した以外は全て実施例 1 と同様に反応を行った。その結果、得られた GaN は面内の厚みが略均一で約 35 mm の結晶が得られた。この間の反応では、ガス噴出ポートやサセプター回り等で GaN や副生成物の NH_4Cl 等でガス噴出ポートの閉塞、サセプター周りでの沈積等に依るトラブルは発生しなかった。得られた GaN 結晶は実施例 1 と同じ評価をしたが、この基板の (100) 面の X 線ロッキングカーブの FWHM は面内の任意の 3 点が平均 48 arcsec、バラツキが 7 arcsec であった。又、積層欠陥を単色 Cathode Luminescence 像で観察した結果、 GaN の

表面層には殆ど見られなかった。上記の測定と観察から、得られたGaN結晶は極めてバラツキの無い均一で良好なGaN結晶基板である事が示された。

[0036] [実施例4]

実施例1で真空ポンプを運転せず、大気圧下で行う外は全て同じ条件で反応を行った。その結果、得られたGaN結晶は面内で20～35mmと厚みのバラツキが大きかった。更に実施例1と同様な測定と評価をしたところ、FWHMを測定したが平均185arcsec、バラツキが20arcsecとやや大きかったものの、面内で均一な結晶である事を示した。又、単色Cathode Luminescence像の観察でもGaN基板表面に積層欠陥は殆ど見られなかった。

符号の説明

- [0037]
- 1 反応容器
 - 2 種結晶
 - 3 自転サセプター
 - 4 公転サセプター
 - 5 排気口
 - 6 第一のガス噴出ポート
 - 7 第二のガス噴出ポート
 - 8 第三のガス噴出ポート
 - 9 加熱手段
 - 10 断熱材

請求の範囲

- [請求項1] 反応容器内で種結晶を保持して回転する自転サセプターと、
前記種結晶を加熱する加熱手段と、
前記自転サセプターを配置収納して回転する公転サセプターと、
前記公転サセプターの回転軸の軸方向に対して所定の斜度で、ⅠⅠ
Ⅰ族元素の塩化物ガスを噴出する第一のガス噴出ポート、窒素含有ガ
スを噴出する第二のガス噴出ポート、及び前記第一のガス噴出ポート
と前記第二のガス噴出ポートとの間から不活性ガスを噴出する第三の
ガス噴出ポートと、
ガスを排出する排気手段とを備えることを特徴とするⅠⅠⅠ族窒化
物基板の製造装置。
- [請求項2] 前記第一のガス噴出ポートを前記第三のガス噴出ポートが囲み、前
記第三のガス噴出ポートを前記第二のガス噴出ポートが囲む同心多重
管で構成されていることを特徴とする請求項1に記載のⅠⅠⅠ族窒化
物基板の製造装置。
- [請求項3] 前記斜度が5°以上85°以下の範囲から選ばれることを特徴とす
る請求項1または2に記載のⅠⅠⅠ族窒化物基板の製造装置。
- [請求項4] 反応容器の内壁が、前記第一のガス噴出ポート、前記第二のガス噴
出ポート及び前記第三のガス噴出ポートから噴出されるガス、または
これらのガスの反応生成物と反応しない材料で被覆されていることを
特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のⅠⅠⅠ族窒化物基板
の製造装置。
- [請求項5] 前記反応容器内を大気圧よりも負圧に調整する圧力調整手段をさら
に備えることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のⅠⅠ
Ⅰ族窒化物基板の製造装置。
- [請求項6] 反応容器内で回転する自転サセプターに種結晶を保持し、
前記種結晶を加熱手段によって加熱し、
前記自転サセプターを公転サセプターに配置収納して前記公転サセ

プターを回転し、

ガス供給手段の第一のガス噴出ポートからⅠⅠⅠ族元素の塩化物ガスを、第二のガス噴出ポートから窒素含有ガスを、第三のガス噴出ポートから不活性ガスを、それぞれ前記公転サセプターの回転軸の軸方向に対して所定の斜度で噴出させ、

排気手段によってガスを排出することを特徴とするⅠⅠⅠ族窒化物基板の製造方法。

[請求項7] 前記第一のガス噴出ポートを前記第三のガス噴出ポートが囲み、前記第三のガス噴出ポートを前記第二のガス噴出ポートが囲む同心多重管で構成されていることを特徴とする請求項6に記載のⅠⅠⅠ族窒化物基板の製造方法。

[請求項8] 前記斜度が 5° 以上 85° 以下の範囲から選ばれることを特徴とする請求項6または7に記載のⅠⅠⅠ族窒化物基板の製造方法。

[請求項9] 圧力調整手段によって前記反応容器内を大気圧よりも負圧に調整することを特徴とする請求項6～8のいずれか1項に記載のⅠⅠⅠ族窒化物基板の製造方法。

[請求項10] 前記ⅠⅠⅠ族窒化物が窒化ガリウムであり、
前記種結晶はSCAM基板若しくはMOCVD法、Naフラックス法、液アン法、及びハイドライド気相成長法から選ばれた製法で作製された窒化ガリウム基板であり、

前記ⅠⅠⅠ族元素の塩化物ガスは三塩化ガリウムまたは塩化ガリウムであり、

前記窒素含有ガスはアンモニアであり、

前記不活性ガスはアルゴンまたは窒素であることを特徴とする請求項6～9のいずれか1項に記載のⅠⅠⅠ族窒化物基板の製造方法。