

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-514780

(P2006-514780A)

(43) 公表日 平成18年5月11日(2006.5.11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/205 (2006.01)	HO 1 L 21/205	4 G O 7 7
HO 1 L 29/201 (2006.01)	HO 1 L 29/201	4 K O 3 0
HO 1 L 21/20 (2006.01)	HO 1 L 21/20	5 F O 4 5
C 2 3 C 16/34 (2006.01)	C 2 3 C 16/34	5 F 1 5 2
C 3 O B 29/38 (2006.01)	C 3 O B 29/38	D

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2004-564675 (P2004-564675)  
 (86) (22) 出願日 平成15年7月15日 (2003. 7. 15)  
 (85) 翻訳文提出日 平成17年6月15日 (2005. 6. 15)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/021916  
 (87) 国際公開番号 W02004/061969  
 (87) 国際公開日 平成16年7月22日 (2004. 7. 22)  
 (31) 優先権主張番号 60/433, 844  
 (32) 優先日 平成14年12月16日 (2002. 12. 16)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 60/433, 843  
 (32) 優先日 平成14年12月16日 (2002. 12. 16)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

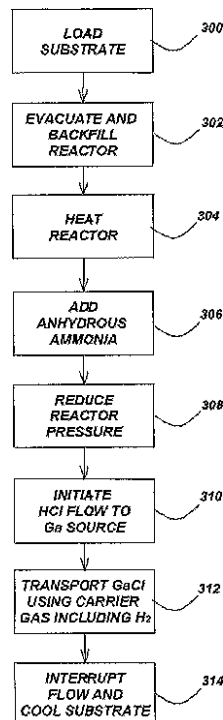
(71) 出願人 500027932  
 ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシ  
 ティ オブ カリフォルニア  
 アメリカ合衆国 94607-5200  
 カリフォルニア州 オークランド トウェ  
 ルフス フロア フランクリン ストリー  
 ト 1111  
 (71) 出願人 503360115  
 独立行政法人科学技術振興機構  
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号  
 (74) 代理人 100089635  
 弁理士 清水 守

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハイドライド気相成長法による平坦な無極性 a 面窒化ガリウムの成長

(57) 【要約】

極めて平坦な無極性 a 面 Ga N 膜をハイドライド気相成長法 (HVPE) によって成長させる。得られる膜は、種々の成長技術によって素子を順次再成長させるのに適している。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板上に平坦な無極性 a 面窒化ガリウム ( Ga N ) 膜を形成する方法であって、

( a ) リアクタに基板を載置する工程、

( b ) 前記リアクタを成長温度に加熱する工程、

( c ) 前記リアクタの圧力を大気圧未満の所望の堆積圧力に低下させる工程、

( d ) 直接前記基板上で前記 a 面 Ga N 膜の成長を開始するために、塩化水素 ( H C l ) ガスをガリウム ( Ga ) ソースへ流し始め、前記 H C l ガスを前記 Ga と反応させ一塩化ガリウム ( Ga C l ) を形成させる工程、

( e ) 少なくとも少量の水素 ( H<sub>2</sub> ) を含むキャリアガスを使用して前記 Ga C l を前記基板に移送し、該基板で前記 Ga C l をアンモニア ( N H<sub>3</sub> ) と反応させて前記 Ga N 膜を形成する工程、および

( f ) 所望の成長時間が経過した後、前記 H C l ガスを流すことを中断し、前記リアクタの圧力を大気圧に戻し、該リアクタの温度を室温に下げる工程を含む方法。

## 【請求項 2】

前記基板はサファイア基板であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記基板は、 Ga N、窒化アルミニウム ( A l N ) または窒化アルミニウムガリウム ( A l G a N ) の薄膜で覆われていることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記基板は、低温または成長温度で堆積された核形成層で覆われていることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記基板は、 Ga N、窒化アルミニウム ( A l N ) または窒化アルミニウムガリウム ( A l G a N ) の自立膜であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記リアクタを排気し該リアクタに精製窒素 ( N<sub>2</sub> ) ガスを注入して満たし、該リアクタの加熱前に内部の酸素および水蒸気の濃度を低下させる工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

さらに 900 を上回る温度で前記基板を窒化する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記窒化工程は、前記基板を窒化するために前記リアクタ内のガス流に無水アンモニア ( N H<sub>3</sub> ) を加える工程を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記加熱工程 ( b ) は、前記リアクタ内の全チャンネルに水素 ( H<sub>2</sub> ) および窒素 ( N<sub>2</sub> ) の混合物を流すと共に、約 1040 の成長温度まで該リアクタを加熱することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記 H C l ガスは前記 Ga と 600 を上回る温度で反応して前記 Ga C l を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記所望の堆積圧力は 5 から 100 T o r r の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記所望の堆積圧力はおよそ 76 T o r r であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 13】

10

20

30

40

50

前記 GaN 膜の成長速度は、毎時 1 ~ 50  $\mu\text{m}$  の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記中断工程 (f) はさらに、前記リアクタの温度の低下中に前記 GaN 膜が分解しないように前記ガス流に無水アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を含ませる工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記中断工程 (f) はさらに、5 ~ 760 Torr 間の減圧下で前記基板を冷却する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

請求項 1 に記載の方法を使用して製造されるデバイス。

10

【請求項 17】

前記デバイスは、レーザーダイオード、発光ダイオードまたはトランジスタであることを特徴とする請求項 16 に記載のデバイス。

【請求項 18】

基板上に堆積される平坦な無極性 a 面窒化ガリウム (GaN) 膜であって、該 GaN 膜は、

(a) リアクタに基板を載置する工程、

(b) 前記リアクタを成長温度に加熱する工程、

(c) 前記リアクタの圧力を大気圧未満の所望の堆積圧力に低下させる工程と、

20

(d) 直接前記基板上で前記 a 面 GaN 膜の成長を開始するために、塩化水素 (HCl) ガスをガリウム (Ga) ソースへ流し始め、該 HCl ガスを前記 Ga と反応させ一塩化ガリウム ( $\text{GaCl}$ ) を形成させる工程、

(e) 少なくとも少量の水素 ( $\text{H}_2$ ) を含むキャリアガスを使用して前記  $\text{GaCl}$  を前記基板に移送し、該基板で前記  $\text{GaCl}$  をアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) と反応させ、前記 GaN 膜を形成する工程、および

(f) 所望の成長時間が経過した後、前記 HCl ガスを流すことを中断し、前記リアクタの圧力を大気圧に戻し、該リアクタの温度を室温に下げる工程

を含むプロセスによって作られることを特徴とする膜。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、本発明の譲受人に譲渡された以下の同時係属の米国特許仮出願の優先権を主張する。

【0002】

ベンジャミン・A・ハスケル (Benjamin A. Haskell)、ポール・T・フィニ (Paul T. Fini)、松田成正 (Shigemasa Matsuda)、マイケル・D・クレイブン (Michael D. Craven)、スティーブン・P・デンバース (Steven P. DenBaars)、ジェームス・S・スペック (James S. Speck)、および中村修二 (Shuji Nakamura) による第 60/433,844 号、2002 年 12 月 16 日出願、発明の名称「ハイドライド気相成長法による平坦な無極性 a 面窒化ガリウムの成長技術 (TECHNIQUE FOR THE GROWTH OF PLANAR, NON-POLAR A-PLANE GALLIUM NITRIDE BY HYDRIDE VAPOR PHASE EPITAXY)」、代理人識別番号 30794.94-US-P1; および

40

【0003】

ベンジャミン・A・ハスケル、マイケル・D・クレイブン、ポール・T・フィニ、スティーブン・P・デンバース、ジェームス・S・スペック、および中村修二による第 60/433,843 号、2002 年 12 月 16 日出願、発明の名称「ハイドライド気相成長法

50

による転位密度の低い無極性窒化ガリウムの成長 (GROWTH OF REDUCED DISLOCATION DENSITY NON-POLAR GALLIUM NITRIDE BY HYDRIDE VAPOR PHASE EPITAXY)」、代理人識別番号 30794.93-US-P1。

【0004】

両出願とも参照として本明細書中に組込まれる。

【0005】

本出願は、本出願と同日出願され本発明の譲受人に譲渡された同時係属の、ベンジャミン・A・ハスケル、マイケル・D・クレイブン、ポール・T・フィニ、スティーブン・P・デンバース、ジェームス・S・スペック、および中村修二による国際出願第 PCT/US 03 / - - - - 号、発明の名称「ハイドライド気相成長法による転位密度の低い無極性窒化ガリウムの成長 (GROWTH OF REDUCED DISLOCATION DENSITY NON-POLAR GALLIUM NITRIDE BY HYDRIDE VAPOR PHASE EPITAXY)」、代理人識別番号 30794.93-WO-U1 に関し、この出願は本発明の譲受人に譲渡された同時係属の米国特許仮出願、ベンジャミン・A・ハスケル、マイケル・D・クレイブン、ポール・T・フィニ、スティーブン・P・デンバース、ジェームス・S・スペック、および中村修二による第 60 / 433, 843 号、2002年12月16日出願、発明の名称「ハイドライド気相成長法による転位密度の低い無極性窒化ガリウムの成長 (GROWTH OF REDUCED DISLOCATION DENSITY NON-POLAR GALLIUM NITRIDE BY HYDRIDE VAPOR PHASE EPITAXY)」、代理人識別番号 30794.93-US-P1；およびベンジャミン・A・ハスケル、ポール・T・フィニ、松田成正、マイケル・D・クレイブン、スティーブン・P・デンバース、ジェームス・S・スペック、および中村修二による第 60 / 433, 844 号、2002年12月16日出願、発明の名称「ハイドライド気相成長法による平坦な無極性 a 面窒化ガリウムの成長技術 (TECHNIQUE FOR THE GROWTH OF PLANAR, NON-POLAR A-PLANE GALLIUM NITRIDE BY HYDRIDE VAPOR PHASE EPITAXY)」、代理人識別番号 30794.94-US-P1；の優先権を主張し、上記出願は参照として本明細書中に組込まれる。

【0006】

1. 本発明の技術分野

本発明は半導体材料、方法およびデバイスに関し、より具体的にはハイドライド気相成長法 (HVPE) による平坦な無極性 a 面窒化ガリウム (GaN) の成長に関する。

【背景技術】

【0007】

2. 関連技術の説明

(注：本出願は多くの異なる特許、出願明細書および/または刊行物を参照しており、これらは、1 から順に付けた参考文献番号を用いて本明細書に記載する。これらの参考文献番号順に並べた種々の刊行物のリストを「参考文献」とタイトルをつけたセクションに示す。これらの刊行物は、それぞれ参照として本明細書中に組込まれる。)

【0008】

窒化ガリウム (GaN)、ならびにアルミニウムおよびインジウムが組込まれている窒化ガリウムの三元および四元化合物 (AlGaN, InGaN, AlInGaN) の有用性は、可視および紫外オプトエレクトロニクスデバイスおよび高性能電子デバイスの製造の分野で定評がある (参考文献 1 ~ 3 参照)。このような素子は、典型的には、分子線エピタキシー (MBE)、有機金属化学気相成長法 (MOCVD) またはハイドライド気相成長法 (HVPE) などの成長技術によってエピタキシャル成長させる。

【0009】

GaN およびその合金は六方晶系ウルツ鉱型結晶構造の時最も安定している。この構造

10

20

30

40

50

の結晶は、 $120^\circ$ 回転対称の二つ（または三つ）の等価な基底面軸（ $a$ 軸）によって示され、この軸はすべて、主軸の $c$ 軸に垂直である。図1は一般的な六方晶系ウルツ鉱型結晶構造100の概略図であり、重要な面102, 104, 106, 108のほか、軸110, 112, 114, 116を図中に示す。

#### 【0010】

ウルツ鉱型構造内のガリウム原子および窒素原子は、それぞれ $c$ 軸に沿う平面毎に配置されるので、その結果、各平面は一種類の原子、 $Ga$ または $N$ のみを含むことになる。電気的中性を維持するために、 $GaN$ 結晶は、窒素原子のみを含む一つの $c$ 面（ $N$ 面）、およびガリウム原子のみを含む一つの $c$ 面（ $Ga$ 面）で終端する。その結果、 $GaN$ 結晶は $c$ 軸に沿って分極されている。これらの結晶の自発分極はバルク性質であり、結晶の構造および組成に依存する。

10

#### 【0011】

平坦な $Ga$ 側 $c$ 面の成長は比較的容易であるため、ほぼすべての $GaN$ 系デバイスは、極軸である $c$ 軸と平行に成長する。さらに、隣接する異なる層の界面における歪みによって圧電分極が生じる。分極の総量は自発分極および圧電分極の寄与の総和であり、その正味の影響によって量子ヘテロ構造内に電荷分離が発生する。量子井戸内の電荷分離は、電子-正孔再結合の効率を低下させ、放射波長をレッドシフトさせる（参考文献4~8）が、いずれも発光オプトエレクトロニクスデバイスの動作においては望ましくない。 $c$ 軸配向のデバイスに特徴的な分極効果を除くことができれば、 $GaN$ 発光デバイスの効率が向上すると考えられる。

20

#### 【0012】

$GaN$ のオプトエレクトロニクスデバイス中の圧電分極効果を除くことのできる方策の一つとして、結晶の無極性平面上にデバイスを成長させることが考えられる（参考文献9~11参照）。このような平面は、 $Ga$ および $N$ の原子を同数含み、電気的に中性である。さらに、順次形成される無極性層は相互に等価であるので、バルク結晶が成長方向に沿って分極することはない。 $GaN$ の対称性が等価である無極性平面の一例を挙げると、 $\{11-20\}$ 平面群があり、 $a$ 面と総称されている。高電子移動度トランジスタのような電子素子上、または可視および紫外レーザーダイオードおよび発光ダイオードのようなオプトエレクトロニクス素子上の $a$ 面基板上で成長させることにより、 $c$ 面 $GaN$ 上に同様に成長させた素子と比較して、素子性能を著しく向上させることができた。

30

#### 【0013】

$GaN$ のバルク結晶は、単に結晶を切断するだけでは、素子を上記に再成長させるための面を出すことができないので、利用不可能である。一般には、 $GaN$ 膜は最初にヘテロエピタキシャル成長、つまり $GaN$ と適切に格子整合できるような異質基板上に成長させる。近年、多くの研究グループによって、HVPEを利用して十分に厚い（ $>200\mu m$ ） $GaN$ 膜をヘテロエピタキシャル成長により堆積させ、異質基板を不要にすることができるようになり、これによってホモエピタキシャル素子の再成長に使用することのできる自立 $GaN$ 基板を得ることができるようになった（参考文献12~13参照）。HVPEには、MOCVDより1から2オーダー、およびMBEより3オーダー程度、成長速度が大きいという長所があり、これは基板作製にとって大変好ましい利点である。

40

#### 【0014】

しかしながら、現在まで、HVPEによって成長させることができるのは平坦な $c$ 面 $GaN$ 膜のみであった。 $a$ 面 $GaN$ の場合、ほとんどすべての技術において、その成長膜は、図2に示すように、「鋸歯状」面または切子面の多い形態を示す（参考文献13~15参照）。図2は従来の $a$ 面 $GaN$ 成長膜の断面の走査型電子顕微鏡（SEM）像である。このような表面構造が、基板または素子の層材料として使用するうえで許容可能な範囲にないことは明らかである。

#### 【0015】

したがって、ホモエピタキシャル素子層の再成長基板として使用するのに好適な高品質の $a$ 面 $GaN$ 厚膜を成長させる方法が、当該技術分野において必要とされている。より具

50

体的には、極めて平坦な鏡面 a 面の GaN 膜を成長させる方法が当該技術分野において必要とされている。本発明はこの要求に応えるものである。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、基板上に平坦な無極性 a 面窒化ガリウム (GaN) 膜を形成する方法を開示する。この方法は、(a)リアクタに基板を載置する工程と、(b)リアクタを排気するとともにリアクタに精製窒素 ( $N_2$ ) ガスを注入して満たし、内部の酸素濃度を低下させる工程と、(c)リアクタ内の全チャンネルに水素 ( $H_2$ ) および窒素 ( $N_2$ ) の混合物を流すと共に、約 1040 の成長温度までリアクタを加熱する工程と、(d)リアクタ内のガス流に無水アンモニア ( $NH_3$ ) を加えることによって基板を窒化する工程と、(e)リアクタの圧力をおよそ 76 Torr の所望の堆積圧力に低下させる工程と、(f)直接基板上で a 面 GaN 膜の成長を開始するために、塩化水素 (HCl) ガスをガリウム (Ga) ソースに流し始め、600 を上回る温度で HCl ガスを Ga と反応させ一塩化ガリウム ( $GaCl$ ) を形成させる工程と、(g)少なくとも少量の水素 ( $H_2$ ) を含むキャリアガスを使用し  $GaCl$  を基板に移送し、基板で  $GaCl$  をアンモニア ( $NH_3$ ) と反応させ、GaN 膜を形成する工程と、(h)所望の成長時間が経過した後、HCl ガスを流すことを中断し、リアクタの圧力を大気圧に戻し、リアクタの温度を室温に下げ、リアクタの温度が低下しているあいだに GaN 膜が分解しないようにガス流に無水アンモニア ( $NH_3$ ) を含ませる工程を含む。

10

20

【0017】

以下、図面を参照する。類似部分には一貫して同じ参照番号を付与する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

好ましい実施の形態について添付の図面を参照して以下記載するが、図面は本記載の一部をなし、本発明を実施することのできる特定の実施形態を例示するために示されている。なお、本発明の範囲を逸脱することなく、例示以外の実施の形態を使用することができ、構造を変化させることができることは明らかである。

【0019】

概要

本発明は、ハイドライド気相成長法 (HVPE) を使用し、平坦な無極性 a 面窒化ガリウム (GaN) 膜を成長させる。具体的には、本発明は、以下に示すいくつかの成長パラメータを組合せ使用することによって、この平坦な無極性 a 面窒化ガリウム (GaN) 膜を得る。

30

【0020】

1. 適切な基板、たとえば、これに限定されるものではないが、r 面サファイア ( $Al_2O_3$ ) 基板を使用する。

【0021】

2. 最終成長段階のキャリアガスとして少量の水素 ( $H_2$ ) をリアクタ中のガス流の一つ以上に使用する。

40

【0022】

3. 膜堆積工程時にリアクタ圧を大気圧 (760 Torr) 未満に低下させる。

【0023】

プロセス工程

図 3 は本発明の好ましい実施の形態によるプロセスの工程を示すフローチャートである。これらの工程は、従来の 3 ゾーン水平フロー式 HVPE システムを使用し、高品質の平坦な無極性 a 面 GaN 膜を得る典型的な成長手順を含む。

【0024】

ブロック 300 は、装置外洗浄を全くせずに基板をリアクタに載置する工程を表す。好ましい実施の形態では、基板は r 面の {1-102} サファイア ( $Al_2O_3$ ) 基板であ

50

る。なお、炭化ケイ素 (SiC) のような別の材料も同じように使用することができる。

【0025】

ブロック302は、リアクタの加熱前に、リアクタを排気するとともに精製窒素 (N<sub>2</sub>) ガスをリアクタに注入し、内部の酸素および水蒸気の濃度を低下させる工程を表す。通常この工程をさらに繰り返し、システム内の酸素および水蒸気の含有量を低下させる。

【0026】

ブロック304は、システム内の全チャンネルにH<sub>2</sub> およびN<sub>2</sub> の混合物を流すとともに、約1040 の成長温度にリアクタを加熱する工程を表す。

【0027】

ブロック306は、リアクタが成長温度に達した後にサファイア基板を窒化する工程を表す。窒化工程は、リアクタ中のガス流に無水アンモニア (NH<sub>3</sub>) を加え、サファイア基板の表面を窒化することを含む。基板を窒化する工程は、900 を上回る温度にて実施される。

10

【0028】

ブロック308は、リアクタの圧力を所望の堆積圧力にまで減圧する工程を表す。好ましい実施の形態では、所望の堆積圧力は大気圧 (760 Torr) 未満である。より具体的には、所望の堆積圧力は5 ~ 100 Torrの範囲にある。実施の形態では、所望の堆積圧力をおよそ76 Torrとしている。

【0029】

ブロック310は、低温バッファまたは核形成層を全く使用せずに、サファイア基板上で直接a面GaN膜の成長を開始させるために、ガリウム (Ga) ソースへ塩化水素 (HCl) ガスを流し始める工程を表す。従来の金属ソースHVPEには、600 を超える温度でHClガスを金属Gaと反応させるなど (しかしこれに限定されるものではない) ハロゲン化合物の装置内反応によって、一塩化ガリウム (GaCl) のような金属ハロゲン化合物種を形成することが含まれている。

20

【0030】

ブロック312は、リアクタ中のガス流の一つ以上に少なくとも少量の水素 (H<sub>2</sub>) を含むキャリアガスによって基板にGaClを移送する工程を表す。キャリアガスはさらに窒素、ヘリウムまたはアルゴンを含んでもよい。基板への移送中、基板上、または排気流中のいずれかで、GaClがNH<sub>3</sub> と反応しGaN膜を形成する。基板において反応が生じることで基板上でGaN膜が生成され、これによって結晶成長が起きる可能性がある。このプロセスの典型的なV / I I I比 (GaClに対するNH<sub>3</sub> のモル比) は、1 ~ 50 である。なお、Gaソースの下流に補足のHClを注入するため、またはHClとGaソースとの反応が不完全であるため、NH<sub>3</sub> / HCl比をV / I I I比に等しくする必要はない。

30

【0031】

ブロック314は、所望の成長時間が経過した後、HClガス流を中断し、リアクタ圧力を戻し、リアクタの温度を室温にまで低下させる工程を表す。この中断工程はさらに、リアクタの温度の低下中にGaN膜の分解を防ぐようにガス流にNH<sub>3</sub> を含ませることを含む。リアクタ圧力を大気圧以下に低下させてもよく、たとえば5 ~ 760 Torrの間で冷却を実施してもよい。

40

【0032】

このプロセスによるGaN膜の典型的な成長速度は毎時1から50 μmの範囲にある。この成長速度は、ソースおよび基板の温度、システムへ流入する種々のガスの流量、リアクタの形状などを含むがこれらに限定されない、多くの成長パラメータに依存し、平坦なa面GaN膜が得られる合理的な幅の範囲内であれば成長速度は変化してもよい。上記のパラメータに対する好ましい値のほとんどは成長リアクタの形状に固有の値となる。

【0033】

上記のプロセス工程の「最終成長段階」の記載は、上記記載の条件を用い適切な期間処理をしてから成長段階を終えることによって以前なら粗い膜または鋸歯状膜であったもの

50

を平面化することができるとの観察に基づいている。成長の初期段階では、膜形態にかかわらず、名目上 a 面配向の材料を得られる成長パラメータであればいずれをも組み込むことができる。

#### 【0034】

好ましくは、上記のプロセス工程によって平坦な無極性 a 面窒化ガリウム (GaN) 膜が作製される。さらに、この方法を使用して製造される素子には、レーザーダイオード、発光ダイオードおよびトランジスタが含まれる。

#### 【0035】

##### 実験結果

本発明者らによる実験によれば、上記のプロセスによって常に平坦な鏡面の a 面 GaN 膜が得られる。図 4 は本発明に記載の技術を用いて成長させた a 面 GaN 膜の断面の SEM 画像である。図 4 に示されているように、上部側には極めて平坦な自由表面がある。(なお断面表面には筋も付いているが、これは人為的な切断によるものである。)

#### 【0036】

図 5 (a) は、HVPE によって成長させた典型的な a 面 GaN 膜の Nomarski (商標) (ノマルスキ) 型光学顕微鏡によるコントラスト像を示す。(11-20) GaN 膜は、従来の透過型または反射型光学顕微鏡法によってその表面の詳細が多少明らかになっているが、鏡面であって光学上透明である。表面の特徴は、プロフィロメトリの測定によって示されるように、ピークから谷までの高さが 500 nm のオーダーで横の範囲が  $75 + \mu\text{m}$  を超える「フロー」パターンが広範囲にわたってみられることである。光散乱および屈折率比によって、GaN の c 軸にほぼ垂直に配向する表面下のひび割れを観察することができる。

#### 【0037】

図 5 (b) は、このようなひび割れ二つを詳細に示す断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。このような内部ひび割れは、c 面 GaN 膜 (参考文献 17 参照) に見られるものと似ており、ほとんど例外なく成長中に自由表面へ達することはなかった。しかしながら、 $50 + \mu\text{m}$  厚の膜にはひび割れが見られ、表面に伝搬していた。このようなひび割れは、粒子結合の結果であると思われる引張歪みによるプラスチック起伏に起因する (参考文献 18 参照)。ひび割れは、その後、局所的な横方向のオーバーグロースによって修復され、表面エネルギーが低下する。

#### 【0038】

Digital Instruments D3100 (デジタルインスツルメンツ D3100) (商標) 原子間力顕微鏡を使用し、原子間力顕微鏡法 (AFM) によってタッピングモードで a 面 GaN 表面上を観察した。図 6 は、a 面 GaN 膜の典型的な原子間力顕微鏡写真を示す。試料面積  $2 \times 2 \mu\text{m}$  の局所的な 2 乗平均平方根 (RMS) 粗さは、典型的には  $< 0.8 \text{ nm}$  であった。試料面積をさらに広くすると ( $10 \sim 20 \mu\text{m}$ )、RMS 粗さは  $2 \text{ nm}$  未満にとどまった。表面には、深さ  $3 \sim 7 \text{ nm}$  のナノメータースケールのピットが高密度に分布していた。貫通転位の終端が自由表面に出て表面を覆いつくすことによって、このようなピットが生じたと思われる。観察した表面のピット密度は、通常  $2 \times 10^9$  から  $9 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  の範囲にあった。さらに AFM 画像には、GaN の c 軸にほぼ垂直な向きの高さ約  $1 \text{ nm}$  以内の高い段が見られた。

#### 【0039】

X 線回折 (XRD) および透過型電子顕微鏡法 (TEM) による平面図によって、平坦な a 面 GaN 膜の構造の特性を検討した。XRD は、レシーピング・スリット・モードで作動する四軸型 X 線回折装置 Philips MRD Pro (フィリップス MRD プロ) (商標) で CuK 線を使用して実施した。a-GaN 膜の  $-2$  スキャンを行ったところ、r 面サファイア (1-102), (2-204), (3-306) の反射および (11-20) GaN 反射に対するピークを示した。GaN (0002) 反射は観察されず、この技術の検出範囲内では、膜が一様に a 面配向していたことがわかった。GaN [1100] および [0001] 方向が共平面にある形状のオンアクシス (11-20)



反射の ロッキングカーブを測定した。このような形状の (11 - 20) 反射の半値全幅 (FWHM) は、ほとんどが  $1040 \sim 1045$  arcsec であった。散乱面に対して試料を傾け (斜め形状)、 $30^\circ$  オフアクシス (10 - 10) 反射を測定すると、約  $3000$  arcsec の FWHM が得られた。オンアクシスピーク幅は、MOCVD による平坦な a 面 GaN 成長膜 (参考文献 19 参照) で観察されたものと同程度である一方、オフアクシスピーク幅はおよそ 2 倍であり、このことから、HVPE 成長膜がよりはっきりとしたセル構造を有し、モザイク度が高いことが示唆される (参考文献 20 参照)。

#### 【0040】

図 7 は、a 面 GaN 膜の透過型電子顕微鏡写真の平面図を示す。図 7 (a) は  $g = 0002$  の回折条件下での画像である。図から、GaN [0001] 方向と平行なバーガースベクトル成分を有する貫通転位があることがわかるので、この転位はエッジ部の転位である。上記の試料の c 成分転位密度は  $9 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  から  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  の範囲であり、MOCVD による a 面 GaN 成長膜の AFM ピット密度測定および TEM の結果ともよく合っていた (参考文献 19 参照)。 $g = 1-100$  の回折条件下で得られた図 7 (b) の TEM 画像をみると、約  $\sim 4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  の積層欠陥密度を示し、こちらも、MOCVD による平坦な a 面 GaN 成長膜で観察された  $3.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  という数値と同程度である (参考文献 19 参照)。このような基底面積層欠陥は、成長の初期段階中に窒素側露出 (000 - 1) 面が存在することに関係していると考えられる。 $g = 1-100$  回折条件下で試料の傾斜を変更して得た別の画像をみると、バーガースベクトル  $b = 1/3 < 1-100 >$  を有する約  $\sim 7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  のショックレー部分転位のあることがわかる。

#### 【0041】

##### 参考文献

以下の参考文献を参照として本明細書中に組み込む。

【非特許文献 1】T. Nishida and N. Kobayashi, Phys. Stat. Sol. (a), 188 (1), 113 (2001).

【非特許文献 2】S. Nakamura, G. Fasol, and S. J. Pearton, The Blue Laser Diode. New York: Springer, 2000.

【非特許文献 3】L. F. Eastman and U. K. Mishra, IEEE Spectrum, 39 (5), 28 (2002).

【非特許文献 4】T. Takeuchi, C. Wetzel, S. Yamaguchi, H. Sakai, H. Amano, I. Akasaki, Y. Kaneko, S. Nakagawa, Y. Yamaoka, and N. Yamada, Appl. Phys. Lett. 73 (12) 1691 (1998).

【非特許文献 5】I. Jin Seo, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz, and A. Hangleiter, Phys. Rev. B, 57 (16) R9435 (1998).

【非特許文献 6】R. Langer, J. Simon, V. Ortiz, N. T. Pelekanos, A. Barski, R. Andre, and M. Godlewski, Appl. Phys. Lett., 74 (25) 3827 (1999).

【非特許文献 7】P. Lefebvre, J. Allegre, B. Gil, H. Mathieu, N. Grandjean, M. Leroux, J. Massies, and P. Bigenwald, Phys. Rev. B, 59 (23) 15363 (1999).

【非特許文献 8】P. Lefebvre, A. Morel, M. Gallart, T. Taliancio, J. Allegre, B. Gil, H. Mathieu, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies, Appl. Phys. Lett., 78 (9) 1252 (2001).

【非特許文献 9】P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, 50

- H. T. Grahn, J. Menninger, M. Ramssteiner, M. Reiche, and K. H. Ploog, *Nature (London)*, 406, 865 (2000).
- 【非特許文献10】M. D. Craven, P. Waltereit, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, *Accepted for Publication*.
- 【非特許文献11】H. M. Ng, *Appl. Phys. Lett.*, 80(23)4369(2002).
- 【非特許文献12】K. Motoki, T. Okahisa, N. Matsumoto, M. Matsushima, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, T. Hirano, M. Nakayama, S. Nakahata, M. Ueno, D. Hara, Y. Kumagai, A. Koukitu, and H. Seki, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 40(2B), L140(2001).
- 【非特許文献13】T. Paskova, P. P. Paskov, V. Darakchieva, S. Tungasmita, J. Birch, and B. Monemar, *Phys. Stat. Sol. (a)* 183(1)197(2001).
- 【非特許文献14】A. Shintani and S. Minagawa, *J. Electrochem. Soc.* 123(10)1575(1976).
- 【非特許文献15】B. Monemar, O. Lagerstedt, and H. P. Gislason, *J. Appl. Phys.* 51(1)625(1980).
- 【非特許文献16】M. Sano and M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 15(10)1943(1976).
- 【非特許文献17】E. V. Etzkorn and D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.*, 82(2)1025(2001).
- 【非特許文献18】T. Bo (ウムラウト付き) t t c h e r, S. Einfeldt, S. Figge, R. Chierchia, H. Heinke, D. Hommel, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.*, 78(14)1976(2001).
- 【非特許文献19】M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.*, 81(3)469(2002).
- 【非特許文献20】B. Heying, X. H. Wu, A. S. Keller, Y. Li, D. Kapolnek, B. P. Keller, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.*, 68, 643(1996).

#### 【0042】

##### 結論

本発明の好ましい実施の形態の説明をまとめる。以下、本発明を実施するためのいくつかの代替の実施の形態について記載する。

#### 【0043】

好ましい実施の形態では、a面GaNをサファイア基板から直接成長させる直接成長プロセスについて記載している。本発明を実施するとき、a面炭化ケイ素、もしくは特定の没食子酸塩またはアルミン酸塩のセラミック結晶が挙げられるが、これらに限定されない、他の好適な基板材料を使用してもよい。

#### 【0044】

MOCVD、MBEまたはHVPEのような別の成長技術によって適切な基板にあらかじめ薄いGaN「テンプレート」層を堆積し、この層を用いることによってc面GaNのHVPE成長を実施することが多い。本発明を実施するうえで実行可能な技術として、HVPE再成長を順次実施するためにテンプレートを用いることを確立させた。

#### 【0045】

本発明は、自立 a 面 GaN 膜または基板を製造するために使用することができる。本発明では、このような自立 GaN 膜または基板を「テンプレート」層として使用することが望ましい場合もある。

【0046】

好ましい実施の形態では、ガリウム (Ga) 金属と塩化水素 (HCl) ガスとの間の反応を III 族ソースとして利用する HVPE に基づく成長プロセスについて記載している。III 族の別のソースとして、これに限定されるものではないが三塩化ガリウム (GaCl<sub>3</sub>) を用い、または、別の反応ガスとして、これに限定されるものではないが臭化水素 (HBr) を用い、方法は基本的に変更せず本発明を実施することができる。

【0047】

種々の成長技術によって低温で、または成長温度もしくはそれ以上の温度で堆積した核形成層を利用し、本発明を使用して HVPE による再成長を順次行ってもよい。

【0048】

当業者は、加熱時のキャリアガス組成物を変更したり、上記記載の窒化工程を変更/省略したりするほうが良いと考える場合もある。このような変更は、本明細書中に記載の本発明の実施にあたって基本的に影響を及ぼすものではない。

【0049】

リアクタの形状および設計は、本発明の実施に影響を及ぼす場合もある。一般に、最適な流量はリアクタの設計に非常に左右されるので、本明細書では種々の成分ガスの正確な流量を省略する。

【0050】

好ましい実施の形態に使用される典型的な成長速度は 1 ~ 50 μm / 時間である。しかしながら、本発明者らは、200 μm / 時間を上回る a 面 GaN 成長速度が利用できることを実証した。好ましい範囲から外れる成長速度を使用しても、基本的に本発明の実施の変更にはあたらない。

【0051】

本発明を実施するための重要なパラメータは、成長圧力、キャリアガス流中の水素の存在、800 ~ 1300 の範囲の成長温度、基板上のガス速度 (これもまたリアクタに左右される) および適切な基板の使用である。このほかの要因として、以下に限定されるものではないが、V / III 比、正確なキャリアガス組成、および前駆物質の分圧が挙げられ、このような要因を大幅に変更しても、所望の平坦な a 面 GaN 膜を得ることができる。

【0052】

最後に、本明細書に記載のプロセスを拡張し、複数のウェハを成長させることもできる。特に、多数のウェハ上に膜を同時に成長させるときに本発明を実施することができる。

【0053】

要約すれば、本発明は、キャリアガス流中の水素を利用する低圧成長を適用すれば、HVPE によって完全に平坦な a 面 GaN 膜を成長させることができることを記載するものである。これによって得られる膜は、種々の成長技術によって素子を順次再成長させるのに適している。

【0054】

以上、本発明の一つ以上の実施の形態を例示および説明のために示した。開示の形態そのものによって本発明を包括または限定することを意図するものではない。上記の教示に鑑みて、多くの変更および変形が可能である。本発明の範囲は、この詳細な記載によってではなく、添付の請求項によって限定されるものである。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】一般的な六方晶系構造の概略図であり、図中、重要な平面およびその軸を特定して示す。

【図2】鋸歯形状を示す従来の a 面 GaN 成長膜の断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像である。

10

20

30

40

50

【図3】本発明の好ましい実施の形態によるプロセスの工程を示すフローチャートである。

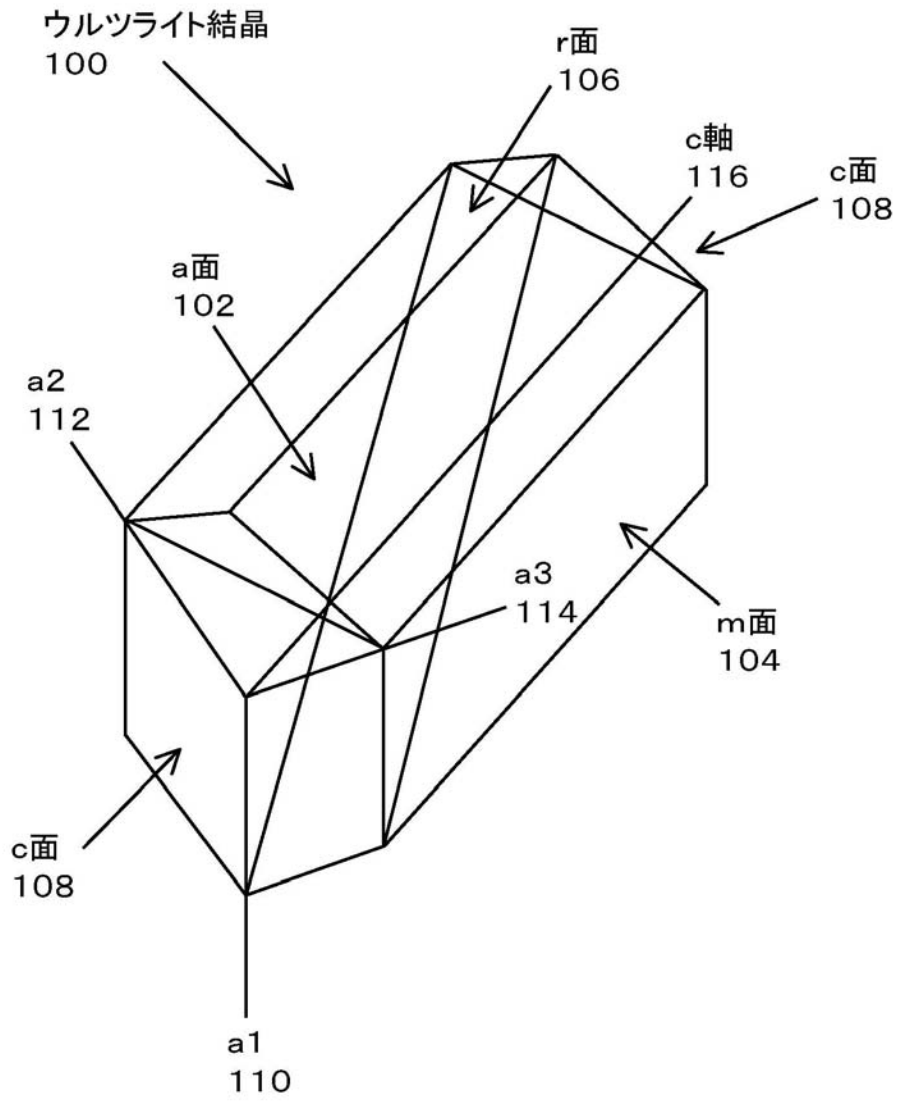
【図4】本発明に記載の技術を使用して成長させたa面窒化ガリウム膜の断面の走査型電子顕微鏡（SEM）像である。

【図5】ハイドライド気相成長法（HVPE）によって成長させた典型的なa面GaN膜の顕微鏡写真であり、図5（a）は光学顕微鏡によるコントラスト像、図5（b）は表面下の内部ひび割れ断面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示す。

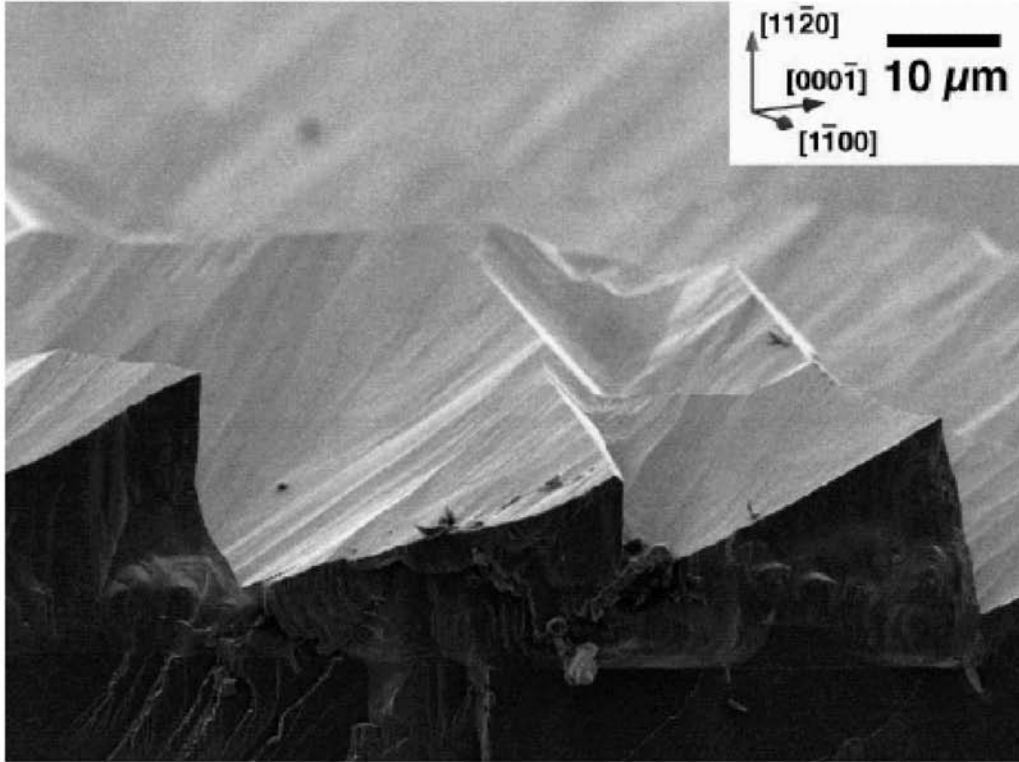
【図6】a面GaN膜の典型的な原子間力顕微鏡写真（AFM）である。

【図7】a面GaN膜の透過電子顕微鏡写真（TEM）の平面図であり、図7（a）はその第1例、図7（b）はその第2例を示す。

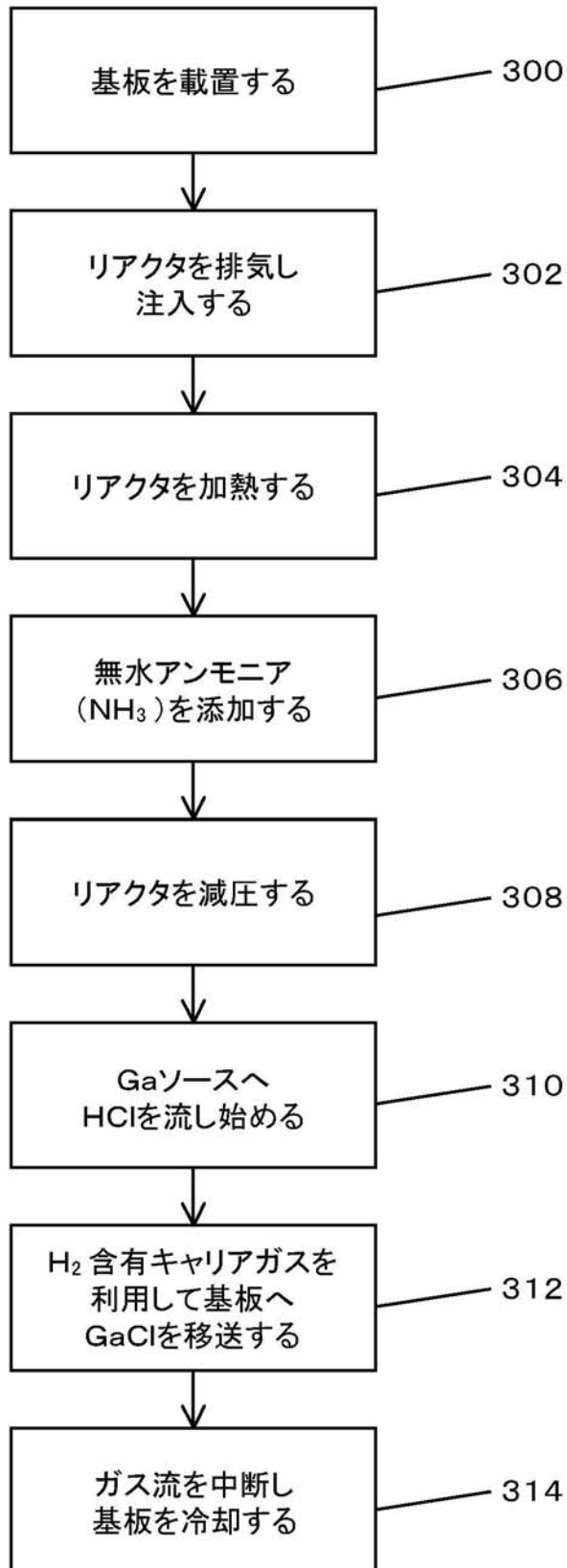
【 図 1 】



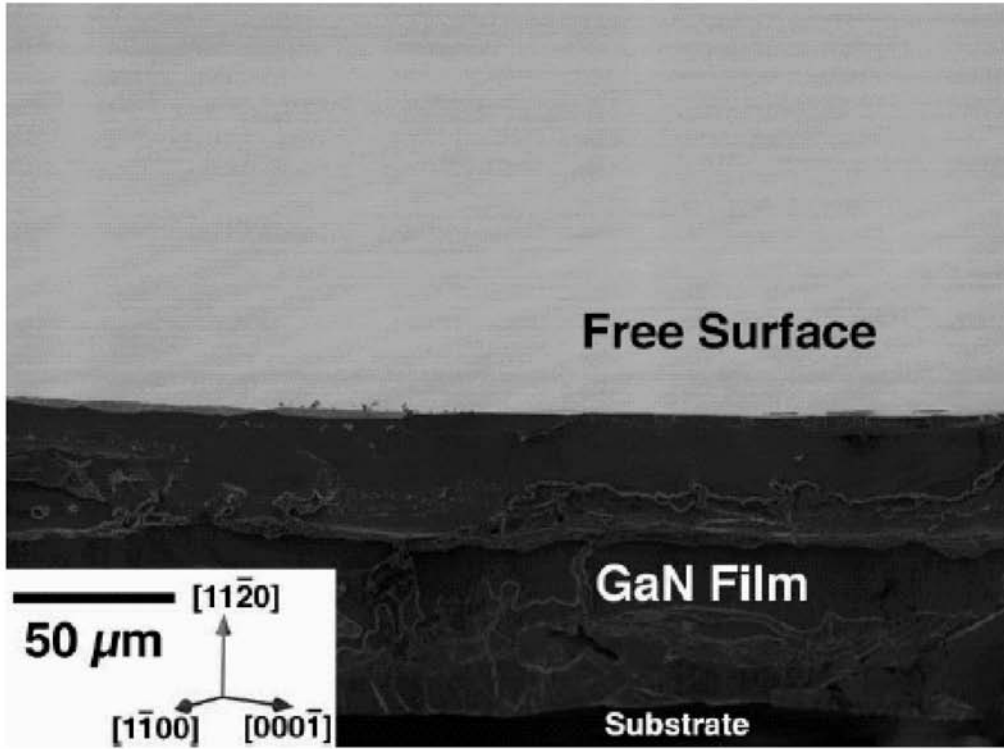
【 図 2 】



【 図 3 】

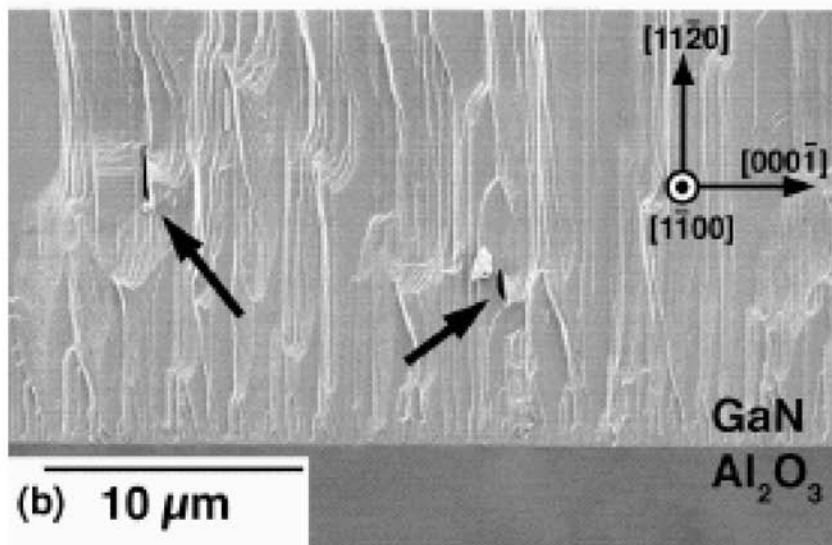
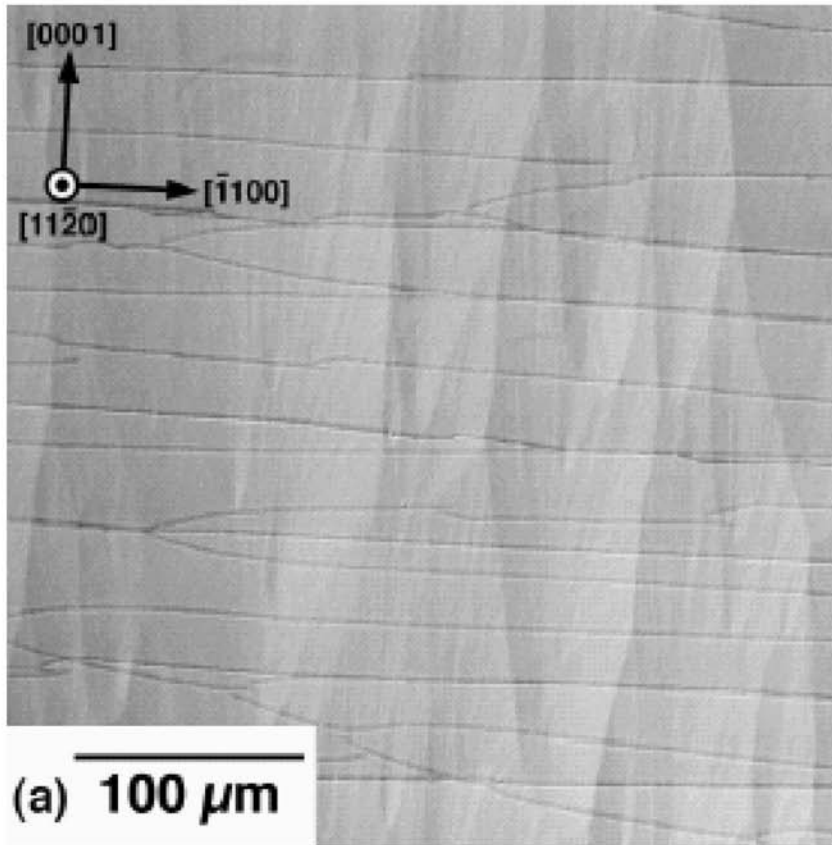


【 図 4 】

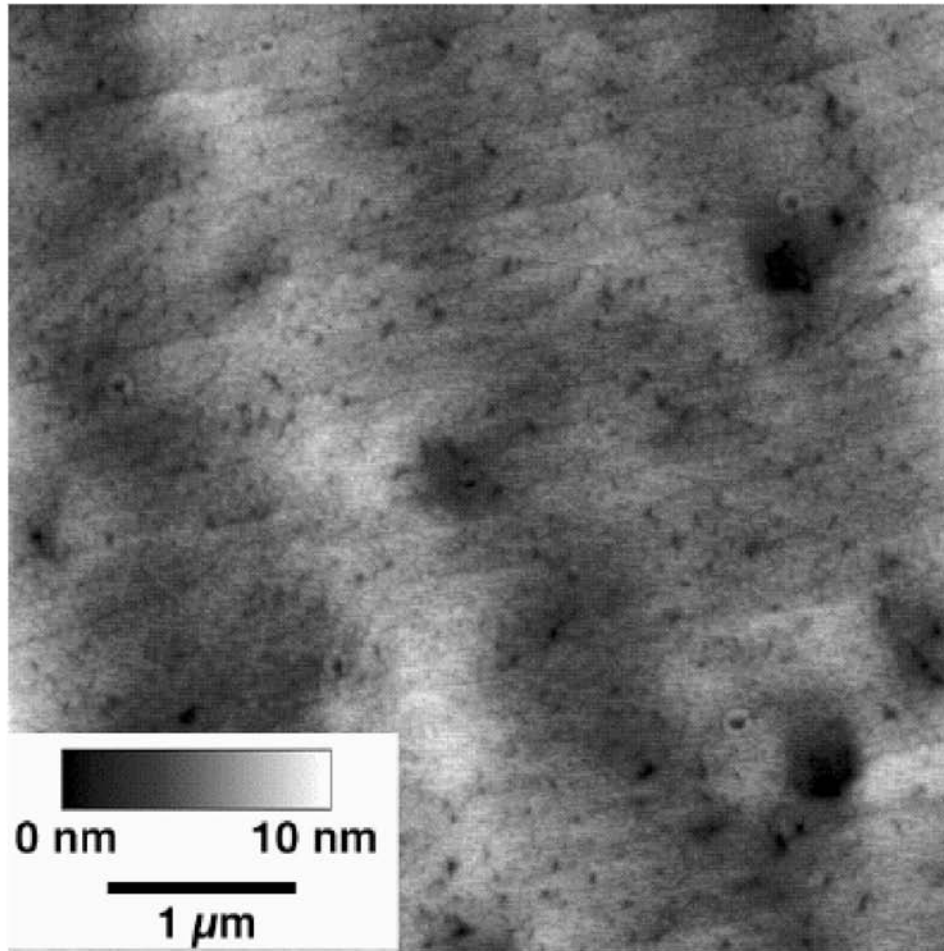




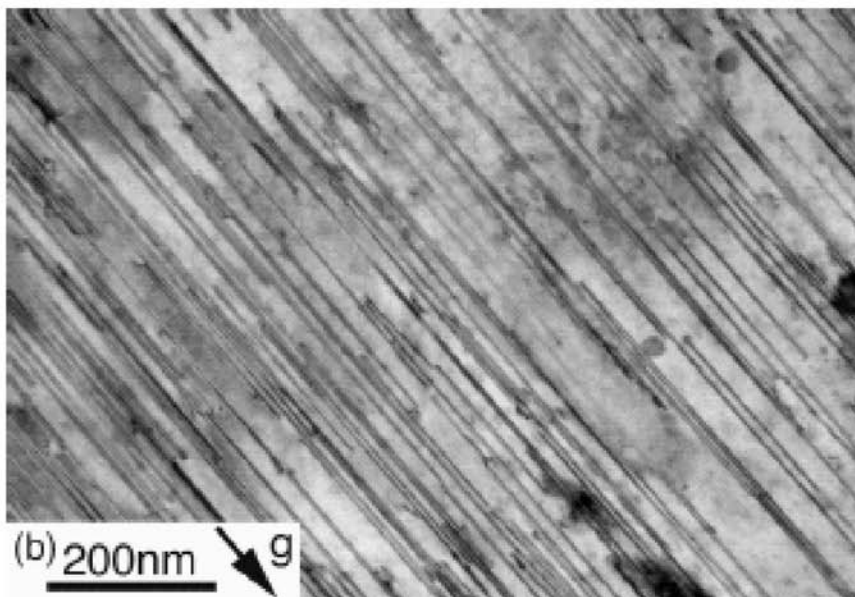
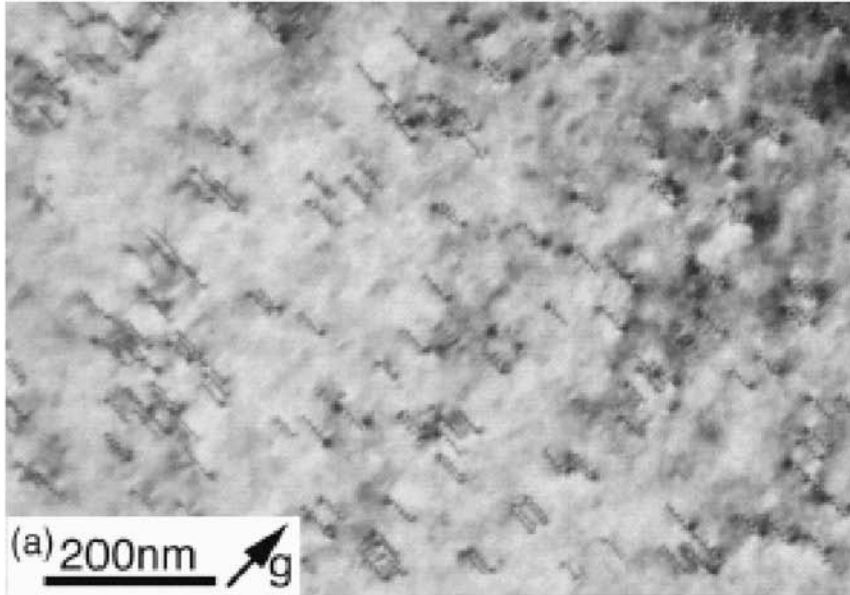
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



## 【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成 16 年 11 月 10 日 (2004.11.10)

## 【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

## 【 請求項 1 】

基板上に平坦な無極性窒化ガリウム ( Ga N ) 膜を形成する方法であって、  
( a ) リアクタに基板を載置する工程、  
( b ) 前記リアクタを成長温度に加熱する工程、

(c) 前記リアクタの圧力を大気圧未満の所望の堆積圧力に低下させる工程、

(d) 直接前記基板上で前記 GaN 膜の成長を開始するために、塩化水素 (HCl) ガスをガリウム (Ga) ソースへ流し始め、前記 HCl ガスを前記 Ga と反応させ一塩化ガリウム (GaCl) を形成させる工程、

(e) 少なくとも少量の水素 ( $H_2$ ) を含むキャリアガスを使用して前記 GaCl を前記基板に移送し、該基板で前記 GaCl をアンモニア ( $NH_3$ ) と反応させて前記 GaN 膜を形成する工程、および

(f) 所望の成長時間が経過した後、前記 HCl ガスを流すことを中断し、前記リアクタの圧力を大気圧に戻し、該リアクタの温度を室温に下げる工程を含む方法。

【請求項 2】

前記基板はサファイア基板であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記基板は、GaN、窒化アルミニウム (AlN) または窒化アルミニウムガリウム (AlGaIn) の薄膜で覆われていることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記基板は、低温または成長温度で堆積された核形成層で覆われていることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記基板は、GaN、窒化アルミニウム (AlN) または窒化アルミニウムガリウム (AlGaIn) の自立膜であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記リアクタを排気し該リアクタに精製窒素 ( $N_2$ ) ガスを注入して満たし、該リアクタの加熱前に内部の酸素および水蒸気の濃度を低下させる工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

さらに 900 を上回る温度で前記基板を窒化する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記窒化工程は、前記基板を窒化するために前記リアクタ内のガス流に無水アンモニア ( $NH_3$ ) を加える工程を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記加熱工程 (b) は、前記リアクタ内の全チャンネルに水素 ( $H_2$ ) および窒素 ( $N_2$ ) の混合物を流すと共に、約 1040 の成長温度まで該リアクタを加熱することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記 HCl ガスは前記 Ga と 600 を上回る温度で反応して前記 GaCl を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記所望の堆積圧力は 5 から 100 Torr の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記所望の堆積圧力はおよそ 76 Torr であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記 GaN 膜の成長速度は、毎時 1 ~ 50  $\mu m$  の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記中断工程 (f) はさらに、前記リアクタの温度の低下中に前記 GaN 膜が分解しないように前記ガス流に無水アンモニア ( $NH_3$ ) を含ませる工程を含むことを特徴とする

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記中断工程 ( f ) はさらに、5 ~ 7 6 0 T o r r 間の減圧下で前記基板を冷却する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 に記載の方法を使用して製造されるデバイス。

【請求項 1 7】

前記デバイスは、レーザーダイオード、発光ダイオードまたはトランジスタであることを特徴とする請求項 1 6 に記載のデバイス。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 5】

本出願は、本出願と同日出願され本発明の譲受人に譲渡された同時係属の、ベンジャミン・A・ハスケル、マイケル・D・クレイブン、ポール・T・フィニ、スティーブン・P・デンバース、ジェームス・S・スペック、および中村修二による国際出願第 P C T / U S 0 3 / 2 1 9 1 8 号、発明の名称「ハイドライド気相成長法による転位密度の低い無極性窒化ガリウムの成長 ( G R O W T H O F R E D U C E D D I S L O C A T I O N D E N S I T Y N O N - P O L A R G A L L I U M N I T R I D E B Y H Y D R I D E V A P O R P H A S E E P I T A X Y )」、代理人識別番号 3 0 7 9 4 . 9 3 - W O - U 1 に関し、この出願は本発明の譲受人に譲渡された同時係属の米国特許仮出願、ベンジャミン・A・ハスケル、マイケル・D・クレイブン、ポール・T・フィニ、スティーブン・P・デンバース、ジェームス・S・スペック、および中村修二による第 6 0 / 4 3 3 , 8 4 3 号、2 0 0 2 年 1 2 月 1 6 日出願、発明の名称「ハイドライド気相成長法による転位密度の低い無極性窒化ガリウムの成長 ( G R O W T H O F R E D U C E D D I S L O C A T I O N D E N S I T Y N O N - P O L A R G A L L I U M N I T R I D E B Y H Y D R I D E V A P O R P H A S E E P I T A X Y )」、代理人識別番号 3 0 7 9 4 . 9 3 - U S - P 1 ; およびベンジャミン・A・ハスケル、ポール・T・フィニ、松田成正、マイケル・D・クレイブン、スティーブン・P・デンバース、ジェームス・S・スペック、および中村修二による第 6 0 / 4 3 3 , 8 4 4 号、2 0 0 2 年 1 2 月 1 6 日出願、発明の名称「ハイドライド気相成長法による平坦な無極性 a 面窒化ガリウムの成長技術 ( T E C H N I Q U E F O R T H E G R O W T H O F P L A N A R , N O N - P O L A R A - P L A N E G A L L I U M N I T R I D E B Y H Y D R I D E V A P O R P H A S E E P I T A X Y )」、代理人識別番号 3 0 7 9 4 . 9 4 - U S - P 1 ; の優先権を主張し、上記出願は参照として本明細書中に組込まれる。

【手続補正書】

【提出日】平成 17 年 9 月 26 日 ( 2 0 0 5 . 9 . 2 6 )

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に平坦な無極性窒化ガリウム ( G a N ) 膜を形成する方法であって、  
( a ) リアクタに基板を載置する工程、

( b ) 前記リアクタを成長温度に加熱する工程、

( c ) 前記リアクタの圧力を大気圧未満の所望の堆積圧力に低下させる工程、

( d ) 直接前記基板上で前記 GaN 膜の成長を開始するために、塩化水素 ( HCl ) ガスをガリウム ( Ga ) ソースへ流し始め、前記 HCl ガスを前記 Ga と反応させ一塩化ガリウム ( GaCl ) を形成させる工程、

( e ) 少なくとも少量の水素 ( H<sub>2</sub> ) を含むキャリアガスを使用して前記 GaCl を前記基板に移送し、該基板で前記 GaCl をアンモニア ( NH<sub>3</sub> ) と反応させて前記 GaN 膜を形成する工程、および

( f ) 所望の成長時間が経過した後、前記 HCl ガスを流すことを中断し、前記リアクタの圧力を大気圧に戻し、該リアクタの温度を室温に下げる工程

を含む方法。

【請求項 2】

前記基板はサファイア基板であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記基板は、GaN、窒化アルミニウム ( AlN ) または窒化アルミニウムガリウム ( AlGaIn ) の薄膜で覆われていることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記基板は、低温または成長温度で堆積された核形成層で覆われていることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記基板は、GaN、窒化アルミニウム ( AlN ) または窒化アルミニウムガリウム ( AlGaIn ) の自立膜であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記リアクタを排気し該リアクタに精製窒素 ( N<sub>2</sub> ) ガスを注入して満たし、該リアクタの加熱前に内部の酸素および水蒸気の濃度を低下させる工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

さらに 900 を上回る温度で前記基板を窒化する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記窒化工程は、前記基板を窒化するために前記リアクタ内のガス流に無水アンモニア ( NH<sub>3</sub> ) を加える工程を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記加熱工程 ( b ) は、前記リアクタ内の全チャンネルに水素 ( H<sub>2</sub> ) および窒素 ( N<sub>2</sub> ) の混合物を流すと共に、約 1040 の成長温度まで該リアクタを加熱することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記 HCl ガスは前記 Ga と 600 を上回る温度で反応して前記 GaCl を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記所望の堆積圧力は 5 から 100 Torr の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記所望の堆積圧力はおよそ 76 Torr であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記 GaN 膜の成長速度は、毎時 1 ~ 50 μm の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記中断工程 ( f ) はさらに、前記リアクタの温度の低下中に前記 GaN 膜が分解しな

いように前記ガス流に無水アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を含ませる工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記中断工程 (f) はさらに、5 ~ 760 Torr 間の減圧下で前記基板を冷却する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

請求項 1 に記載の方法を使用して製造されるデバイス。

【請求項 17】

前記デバイスは、レーザーダイオード、発光ダイオードまたはトランジスタであることを特徴とする請求項 16 に記載のデバイス。

【請求項 18】

前記基板が、その表面の選択された領域に GaN 膜の成長を促すパターンングを施された表面を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

基板上に平坦な無極性窒化ガリウム膜を形成する方法であって、

(a) 直接基板上で前記 GaN 膜の成長を開始するために、ガリウム前駆物質を流し始める工程と、

(b) 前記ガリウム前駆物質を前記基板に移送し、該基板表面で前記ガリウム前駆物質を窒素前駆物質と反応させて前記 GaN 膜を形成する工程とを含む方法。

【請求項 20】

前記移送工程 (b) が、少なくとも少量の水素 ( $\text{H}_2$ ) を含むキャリアガスを使用してガリウム化合物を前記基板に移送する工程を含むことを特徴とする請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記開始工程 (a) と移送工程 (b) がリアクタ中で行われ、更に前記リアクタの圧力を大気圧未満の所望の堆積圧力に低下させることを特徴とする請求項 19 に記載の方法。

【請求項 22】

所望の成長時間が経過した後、前記ガリウム前駆物質を流すことを中断し、前記リアクタの圧力を任意で大気圧に戻すことを特徴とする請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記基板が r 面サファイア基板であることを特徴とする請求項 19 に記載の方法。

【請求項 24】

前記ガリウム前駆物質がハロゲン化ガリウムを含み、窒素前駆物質と反応して GaN 膜の成長中に自由水素を生成することを特徴とする請求項 19 に記載の方法。

【請求項 25】

前記ガリウム前駆物質がガリウム含有化合物であることを特徴とする請求項 19 に記載の方法。

【請求項 26】

前記ガリウム前駆物質がその場反応するガスであり、ガリウム含有化合物を形成することを特徴とする請求項 19 に記載の方法。

【請求項 27】

請求項 19 乃至 26 のいずれか 1 項記載の方法を使用して製造されるデバイス。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

平坦な Ga 側 c 面の成長は比較的容易であるため、ほぼすべての GaN 系デバイスは、

極軸である c 軸と平行に成長する。さらに、隣接する異なる層の界面における歪みによって圧電分極が生じる。分極の総量は自発分極および圧電分極の寄与の総和であり、その正味の影響によって量子ヘテロ構造内に電荷分離が発生する。量子井戸内の電荷分離は、電子 - 正孔再結合の効率を低下させ、放射波長をレッドシフトさせる（参考文献 4 ~ 8 参照）が、いずれも発光オプトエレクトロニクスデバイスの動作においては望ましくない。c 軸配向のデバイスに特徴的な分極効果を除くことができれば、GaN 発光デバイスの効率が向上すると考えられる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】


【0044】

MOCVD、MBEまたはHVPEのような別の成長技術によって適切な基板にあらかじめ薄いGaN「テンプレート」層を堆積し、この層を用いることによってc面GaNのHVPE成長を実施することが多い。本発明を実施するうえで実行可能な技術として、HVPE再成長を順次実施するためにテンプレートを用いることを確立させた。

本発明の実施においては、基板やテンプレートが均一な平坦性を有さなくても良いことに注意されたい。基板やテンプレートには、その表面の選択された領域にa面GaN膜の成長を促すパターンングを施された表面を含んでも良い。



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US03/21916
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC(7) :H01L 29/22, 51/40 US CL :438/99; 257/614 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 438/99, 478, 930, 933,584, 602, 604, 787; 257/614, 615, 94, 103, 615, 761		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) IEEE, DWPI, EPO, JPO, IBMTDB		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6,177,292 B1 (HONG et al) 23 January 2001 (23.01.2001), see column 4, lines 33-65.	1-15
Y	US 6,180,270 B1 (COLE et al) 30 January 2001 (30.01.2001), see column 4, lines 48-65.	1-15
Y,E	US 6,635,901 B2 (SAWAKI et al) 21 October 2003 (21.10.2003), see column 5, lines 13-35.	16-18
Y	US 6,350,666 B2 (KRYLIOUK) 26 February 2002 (26.02.2002), see column 13, line 66 - column 14, lines 54.	16-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:    "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance    "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "E" earlier document published on or after the international filing date    "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed    "G" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 JANUARY 2004		Date of mailing of the international search report 11 FEB 2004
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer YENNHU HUYNH Telephone No. (703) 308-4940 

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ベンジャミン・エー・ハスケル

米国、カリフォルニア州 93117、ゴレタ、207、クローバー ウォーク 724

(72) 発明者 ポール・ティール・フィニ

米国、カリフォルニア州 93101、サンタ バーバラ、ウェスト メイソン ストリート 218

(72) 発明者 松田 成正

東京都新宿区百人町3-19-1-212

(72) 発明者 マイケル・ディー・クレイブン

米国、カリフォルニア州 93117、ゴレタ、デルハースト ドライブ 681/2

(72) 発明者 スティーブン・ピー・デンバース

米国、カリフォルニア州 93117、ゴレタ、キング ダニエル レーン 287

(72) 発明者 ジェームス・エス・スペック

米国、カリフォルニア州 93117、ゴレタ、ウェスト キャンパス レーン 947

(72) 発明者 中村 修二

米国、カリフォルニア州 93110、サンタ バーバラ、ピエハ ドライブ 4517

F ターム(参考) 4G077 AA03 BE46 DB04 DB05 EA02 EA04 EA06 ED06 EE05 EE06  
EH01 HA02 TB02 TC06 TC08 TC10 TC19 TK01 TK08  
4K030 AA03 AA13 AA17 BA02 BA08 BA38 BB02 CA04 CA05 CA12  
DA02 FA10 JA09 JA10 JA12 KA26 LA14  
5F045 AB14 AC12 AC13 AC15 AD10 AD11 AD12 AD13 AD14 AE21  
AE23 AE25 AF02 AF04 AF09 CA10 CA12 DA53 DP04 HA06  
5F152 LL03 MM03 MM09 MM10 NN05 NN09 NN12 NN13 NN27 NP09  
NQ09