

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-146525

(P2004-146525A)

(43) 公開日 平成16年5月20日(2004.5.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/324	HO 1 L 21/324	5 FO 4 1
HO 1 L 21/205	HO 1 L 21/205	5 FO 4 5
HO 1 L 33/00	HO 1 L 33/00	C

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2002-308673 (P2002-308673)	(71) 出願人	000003263 三菱電線工業株式会社 兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地
(22) 出願日	平成14年10月23日 (2002.10.23)	(74) 代理人	100080791 弁理士 高島 一
		(72) 発明者	岡川 広明 兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線 工業株式会社伊丹製作所内
		(72) 発明者	常川 高志 兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線 工業株式会社伊丹製作所内
		(72) 発明者	只友 一行 兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線 工業株式会社伊丹製作所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 p型GaN系化合物半導体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】水素パッシベーションを防ぎつつ接触抵抗を低減するために、p型不純物の活性化処理を安定的に行うことができるp型GaN系半導体の製造方法を提供すること。

【解決手段】気相成長法によってp型不純物を含むGaN系半導体を成長させた後、アンモニアを0.1~5vol%の割合で含む不活性ガス雰囲気下で熱処理を行うことを特徴とするp型GaN系半導体の製造方法。ここで、熱処理温度は700以上が好ましく、さらには、熱処理温度900~1100かつ熱処理時間5~180秒であることがより好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

気相成長法によってp型不純物を含むGaN系半導体を成長させた後、アンモニアを0.1～5vol%の割合で含む不活性ガス雰囲気下で熱処理を行うことを特徴とするp型GaN系半導体の製造方法。

【請求項2】

上記熱処理を700以上で行うことを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

上記熱処理を900～1100で、5～180秒間行うことを特徴とする、請求項1または2に記載の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、p型GaN系半導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

青色または紫色発光素子等に用いられる窒化ガリウム系化合物半導体（以下、「GaN系半導体」ともいう）の製造方法としては有機金属気相成長法（MOVPE法）や分子線エピタキシー法（MBE法）等が一般的に用いられている。

【0003】

例えば、MOVPE法を用いた成長方法について説明すると、サファイア等からなる基板を設置した反応炉に有機金属であるトリメチルガリウム（TMG）、トリメチルアルミニウム（TMA）、アンモニア等を水素ガス等を含む結晶成長用雰囲気中で供給し、600程度の低温でGaNやAlN等のバッファ層を積層した後、1000程度の高温でGaNやAlGaN等のGaN系半導体結晶を成長させる。このとき、必要に応じ、不純物をドーピングしてp型、i型、n型層を製造してダブルヘテロ構造等のデバイス構造を製造する。p型不純物としてはMg、Zn等が知られている。

20

【0004】

p型GaN系半導体を製造する場合、該GaN系半導体結晶の成長中および室温に冷却するまでの雰囲気から水素（主にアンモニアの分解により発生する）が当該結晶へ混入し、水素パッシベーションが生じてp型GaN系半導体が高抵抗なものになってしまう。水素パッシベーションとは、p型不純物であるMgやZnの周辺で窒素と原子状水素との結合、すなわちN-H結合が安定化される結果、上記p型不純物がアクセプターとして働かなくなる現象である。

30

【0005】

水素パッシベーションによるp型GaN系半導体の高抵抗化を低減するために、従来の製造方法では、例えば、p型GaN系半導体の成長後、「実質的に水素を含まない雰囲気下で高温での熱アニールを施し、水素をGaN膜から追い出すことで低抵抗なp型を得る」方法がある。（特許文献1参照）。

【0006】

【特許文献1】

特許第2540791号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

特許文献1記載の方法により製造されたGaN系半導体結晶のホール濃度は高く、該GaN系半導体自体はねらいどおり低抵抗化されていた。しかし、本発明者らが更に検討を行った結果、特許文献1記載の方法には以下の問題があることが分かった。

【0008】

すなわち、上記製造方法により得られたGaN系半導体を用いてLEDを製造したところ、動作電圧が非常に高くなったのである。これは、接触抵抗が高くなったためであると考

50

え、TLM法による接触抵抗の測定を試みた。その結果、接触抵抗が高くなっていることを確認し、前記考えが正しいことが判明した。さらに、上記LEDでは、漏れ電流が増加して、逆耐圧が低下するといった問題も生じることが分かった。

【0009】

本発明は、上記問題を解消する、すなわち、p型不純物の活性化処理を安定的に行うことができるp型GaN系半導体の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、熱処理を行う際のガス雰囲気の不活性ガスのみとしたことに起因して、GaN系半導体から窒素原子が解離した結果、該半導体表面にn型の欠陥が導入され、p型電極とのオーミック特性が得られにくくなったことが、動作電圧が上昇した原因であると考へた。また、上記窒素原子の解離は、p型GaN系半導体の表面近傍のみならず、pn接合界面付近にまで及んでいるために漏れ電流が増加したのだと考へた。このような着想に基いて、本発明者らは、通常は水素パッシベーションの原因と考へられるアンモニアを熱処理の際のガス雰囲気に微量加えることで、水素追い出しによる低抵抗化と、窒素脱離の抑制による低い接触抵抗が得られることを両立させる本発明を完成した。

【0011】

すなわち、本発明は下記の特徴を有する。

(1) 気相成長法によってp型不純物を含むGaN系半導体を成長させた後、アンモニアを0.1~5vol%の割合で含む不活性ガス雰囲気下で熱処理を行うことを特徴とするp型GaN系半導体の製造方法。

(2) 上記熱処理を700以上で行うことを特徴とする、上記(1)に記載の製造方法。

(3) 上記熱処理を900~1100で、5~180秒間行うことを特徴とする、上記(1)または(2)に記載の製造方法。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の製造方法は、気相成長法によってp型不純物を含むGaN系半導体を成長させた後、アンモニアを0.1~5vol%の割合で含む不活性ガス雰囲気下で熱処理を行うことを特徴とする。

【0013】

上述した割合でアンモニアを含む不活性ガス雰囲気下で熱処理を行うことで、GaN系半導体からの窒素の解離を防ぐことができ、オーミック特性が低下し難くなる。しかし、熱処理時における不活性ガス雰囲気に含まれるアンモニアの割合が多すぎると、GaN系半導体から水素が抜け難くなり、低抵抗化が困難になる。本発明者らは上記不活性ガス雰囲気に含まれるアンモニアの割合について鋭意検討を行った結果、当該割合を0.1~5vol%の範囲にすると、オーミック特性が低下し難く、かつ、低抵抗なp型半導体も得られることを見出した。さらに、アンモニアの分解で発生する水素が多すぎるとGaN系半導体からの水素の追い出しが不所望に阻害される傾向があることと、アンモニアの分解で発生する窒素が少なすぎるとGaN系半導体からの窒素の脱離を効果的に抑制し難くなる傾向があることから、熱処理時における不活性ガス雰囲気に含まれるアンモニアの割合は0.1~3vol%が好ましく、0.1~2vol%がより好ましい。前記不活性ガス雰囲気におけるアンモニア以外の成分は、特に限定はないが、水素を含まないことが好ましく、取り扱いの容易さから不活性ガスであることがより好ましい。ここで、不活性ガスとは、N₂、Ar、Heまたはそれらの混合物をさす。

【0014】

さらに、本発明者らは熱処理時間・温度についても最適値が存在するのではないかと仮定して鋭意研究した結果、以下のことを見出した。

低抵抗なp型GaN系半導体を得るには、熱処理温度をp型不純物に結合した水素を脱離させ得る温度(例えば、350)以上とすることが必要であり、好ましくは700以

10

20

30

40

50

上、より好ましくは800～1000である。ここで、熱処理温度とは、熱処理における処理系内の最高温度をさす。熱処理時間は水素を脱離させるのに必要な時間であり、低い温度の場合は長時間が必要で、高い温度の場合は短時間でよい。このように、熱処理時間は熱処理温度により変化し、例えば、600～800といった比較的熱処理温度が低い場合は、熱処理時間が短すぎると低抵抗化を達成し難く、熱処理時間が長すぎると接触抵抗が高くなる傾向にあるため、好ましい熱処理時間は5～30分であり、より好ましい熱処理時間は10～20分である。一方、例えば、900～1100といった比較的熱処理温度が高い場合は、接触抵抗を低くするためには、さらに熱処理時間を短くすることが望まれるため、好ましい熱処理時間は5～180秒であり、より好ましい熱処理時間は5秒～1分である。ここで、熱処理時間とは、p型不純物を含むGaN系半導体を成長させた後(後述)、再び350以上にて処理する時間のことである。

10

【0015】

本発明でいうGaN系とは、 $In_x Al_y Ga_{1-x-y} N$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$)で示される化合物半導体であって、例えば、AlN、GaN、AlGaN、InGaNなどが重要な化合物として挙げられる。これらの化合物半導体であれば、任意のものを用いることができる。

【0016】

本発明の半導体の形成に用いられる結晶基板は、GaN系半導体結晶が成長可能なものであればよい。好ましい結晶基板としては、例えば、サファイア(C面、A面、R面)、SiC(6H、4H、3C)、GaN、AlN、Si、スピネル、ZnO、GaAs、NGO($NdGaO_3$)などが挙げられる。また、これらの結晶を表層として有する基材であってもよい。なお、基板の面方位は特に限定されなく、更にジャスト基板でもよいしオフ角を付与した基板であってもよい。

20

【0017】

本発明の半導体の製造に際し、ドーブするp型不純物は、GaN系結晶にドーブすることで正孔を生ぜしめるものであればよく、当業界で公知のものを任意に用いることができる。そのようなp型不純物としては、Mg、Zn、Be、C等が例示され、制御が容易であり、毒性の問題がないなどの理由によりMg、Zn等が好ましい。

【0018】

本発明でいう気相成長法としては、GaN系半導体結晶の成長方法として公知の、HVPE法、MOVPE法、MBE法などが例示される。厚膜を作製する場合はHVPE法が好ましく、薄膜を作製する場合はMOVPE法やMBE法が好ましい。

30

【0019】

本発明において、「気相成長法によってp型不純物を含むGaN系半導体を成長させる」とは、上述した気相成長法によってp型不純物の原料となる化合物を供給しつつGaN系半導体結晶を成長させて、一旦室温にまで冷却することをさす。

【0020】

p型不純物を含むGaN系半導体の成長の諸条件(温度プロファイル、雰囲気等)は特に限定なく、公知技術を適宜参照してよい。

【0021】

例えば、p型不純物を含むGaN系半導体結晶の成長が行われる結晶成長用雰囲気は、上述した不活性ガスを50vol%以上(より好ましくは70～90vol%)の割合で有することが好ましい。このように、不活性ガスの割合の大きい結晶成長用雰囲気中、すなわち、水素供給源となる水素ガスやアンモニアの少ない結晶成長用雰囲気中でp型不純物を含むGaN系半導体を成長させることで、当該p型GaN系半導体に水素が入り難くなる。p型GaN系半導体に含まれる水素が少なければ、低抵抗なp型GaN系半導体を得易くなる。

40

【0022】

本発明の製造方法は、p型GaN系半導体の製造方法としてだけでなく、p型GaN系半導体を有する全てのGaN系半導体素子(GaN系発光素子、GaN系受光素子、その他

50

、GaN系半導体を用いた素子・電子デバイスなど)の製造方法として有用である。その場合、GaN系半導体レーザー、GaN系受光素子、GaN系半導体からなる電子デバイスなどの構造については、従来公知のものを参照してよい。また、GaN系半導体素子の製造のために適宜必要となる、GaN系低温成長バッファ層を用いる技術、GaN系結晶の転位密度低下のための技術(選択成長法、結晶基板面に凹凸加工して行うラテラル成長やファセット成長の技術など)、パターンニング技術、素子電極材料と構造、分断技術などについては、公知の技術を参照してよい。

【0023】

【実施例】

以下、各実施例に基づいて、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。 10

【0024】

[実施例1-11、比較例1、2]

直径2インチのサファイア基板(ウエハ)をMOVPE装置に設置し、1100に昇温して水素雰囲気下でサーマルエッチングを行った。次に、成長温度を375に下げ、キャリアガスとして水素および窒素を用い、トリメチルアルミニウム(以下TMA)およびアンモニア(以下NH₃)を原料として、AlN低温バッファ層を形成した。その後、1000に昇温し、キャリアガスとして水素および窒素を用いトリメチルガリウム(以下TMG)、NH₃を原料として、アンドープのGaN層を3μm成長させた。さらに、キャリアガスとして水素および窒素を用いて、p型不純物原料としてビスシクロペンタジエニルマグネシウム(以下CP2Mg)を加えたGaN層を0.5μm成長させた。p型不純物原料を加えた成長における雰囲気ガスの比率は窒素70vol%、水素5vol%、NH₃25vol%であった。 20

【0025】

成長終了後、TMG、CP2Mg、水素の供給を止め加熱を停止して、室温まで冷却を行った。以上の工程により、p型不純物を含むGaN系半導体を成長させることができた。

【0026】

その後、サンプルをMOVPE装置から取り出して、熱処理装置に移し替え、下記表1記載の割合でNH₃を含む不活性ガス雰囲気中、900での熱処理を行ってp型GaN系化合物半導体を得た。熱処理時間も下記表1に記載のとおりとした。前記不活性ガス雰囲気におけるNH₃以外の成分は全て窒素とした。 30

【0027】

[評価]

MOVPE装置から取り出した試料のGaN層表面に、5mm角サイズに電極を形成しホール測定によりホール濃度を測定した。また、TLM法により接触抵抗を測定した。結果を表1にまとめる。

【0028】

【表1】

	NH ₃ 比率 (vol%)	熱処理時間 (秒)	ホール濃度 (cm ⁻³)	接触抵抗 (Ωcm ²)
比較例1	0	60	1×10 ¹⁸	*1
実施例1	0.1	60	2×10 ¹⁸	1×10 ⁻²
実施例2	0.5	60	1×10 ¹⁸	1×10 ⁻³
実施例3	1	60	6×10 ¹⁷	2×10 ⁻³
実施例4	3	60	1×10 ¹⁷	8×10 ⁻³
実施例5	5	60	5×10 ¹⁶	4×10 ⁻²
比較例2	7	60	*2	*1
実施例6	0.5	1	8×10 ¹⁶	3×10 ⁻²
実施例7	0.5	5	7×10 ¹⁷	2×10 ⁻³
実施例8	0.5	10	2×10 ¹⁸	9×10 ⁻⁴
実施例9	0.5	30	1.5×10 ¹⁸	6×10 ⁻⁴
実施例10	0.5	120	5×10 ¹⁷	3×10 ⁻³
実施例11	0.5	180	3×10 ¹⁶	5×10 ⁻²

10

20

【0029】

表中、「*1」は、抵抗が高すぎるためTLM法による接触抵抗の測定が困難であったことを示し、「*2」は、ホール測定において抵抗が高すぎて正孔濃度の測定ができなかったことを示す。

【0030】

比較例1のようにNH₃が全くないと、熱処理中に半導体中に水素が混入し難くなり、Mgの水素パッシベーションは抑制できるが、表面から窒素が解離するため、測定できないほどに接触抵抗が高くなる。また比較例2のようにNH₃が多すぎると、表面からの窒素解離は抑制できるが、半導体中への水素の混入が多すぎ、Mgの水素パッシベーションの影響で抵抗が高くなることわかる。また、実施例6～11からは以下のことが推察される。すなわち、熱処理時間が短いと半導体から水素を十分に追い出せずにホール濃度が低くなる傾向にあり、逆に熱処理時間が長いと、半導体から水素を追い出すことはできるが、表面から窒素が解離するため接触抵抗が高くなる傾向にある。

30

【0031】

[実施例12-17]

サンプルをMOVPE装置から取り出した後の熱処理温度を700としたこと以外は実施例1と同様にして、p型GaN系化合物半導体を得て、評価を行った。熱処理条件および結果を表2にまとめる。

40

【0032】

【表2】

	NH ₃ 比率 (vol%)	熱処理時間 (分)	ホール濃度 (cm ⁻³)	接触抵抗 (Ω cm ²)
実施例 12	0.5	1	8×10 ¹⁶	3×10 ⁻²
実施例 13	0.5	5	3×10 ¹⁷	2×10 ⁻³
実施例 14	0.5	10	9×10 ¹⁷	7×10 ⁻⁴
実施例 15	0.5	20	6×10 ¹⁷	9×10 ⁻⁴
実施例 16	0.5	30	3×10 ¹⁷	2×10 ⁻³
実施例 17	0.5	40	1×10 ¹⁷	2×10 ⁻²

10

20

30

40

50

【0033】

表2において熱処理時間が短い場合にホール濃度が低くなるのは、半導体からの水素の追い出しの程度が小さいためと考えられる。逆に熱処理時間が長い場合に、ホール濃度は高くなるものの接触抵抗も高くなってしまふのは、半導体から水素は十分に追い出されるが、表面からの窒素の脱離も多くなってしまったためであると考えられる。

【0034】

[実施例18]

サファイア基板(ウエハ)をMOVPE装置に設置し、1100に昇温して水素雰囲気下でサーマルエッチングを行った。次に、成長温度を375に下げ、キャリアガスとして水素および窒素を用い、TMAおよびNH₃を原料として、AlN低温バッファ層を形成した。次に、1000に昇温し、キャリアガスとして水素および窒素を用いTMG、NH₃を原料として、アンドープのGaN層を1μm成長させた。続いてSiH₄を流し、Siドープのn型GaN結晶層(コンタクト層兼クラッド層)を3μm成長させた。

【0035】

次いで、温度を800に低下させた後、Siを5×10¹⁷cm⁻³添加したGaN障壁層(厚さ10nm)と、InGaN井戸層(発光波長380nm、In組成は0.03、厚さ3nm)を4周期成長した後、p層に接する最後のGaN障壁層(Siを5×10¹⁷cm⁻³添加、厚さ20nm)を成長し、多重量子井戸構造を形成した。その後、成長温度を1000に昇温して、厚さ50nmのp型AlGaNクラッド層、厚さ100nmのp型GaNコンタクト層を順に形成した後、TMG、CP2Mg、水素の供給を止め、加熱を停止し、NH₃、窒素雰囲気室温まで冷却を行った。

【0036】

その後、サンプルをMOVPE装置から取り出して、熱処理装置に移し替え、0.5vol%のNH₃ガスを含む不活性ガス雰囲気下(NH₃以外は全て窒素)で900で60秒間の熱処理を行った。その後、電極形成、素子分離を行い、紫外線LEDチップを得た。

【0037】

[比較例3]

NH₃を全く含まない不活性ガス雰囲気下で熱処理を行ったことの他は実施例18と同様にして紫外線LEDチップを得た。

【0038】

[評価]

実施例18および比較例3で得られた紫外線LEDチップのサンプルの20mAでの動作電流を測定したところ、実施例18では3.6Vであり、比較例3では3.76Vであった。また、両サンプルについて、逆バイアスでの漏れ電流が10μAになる電圧(逆耐圧

)を測定したところ、実施例18では25Vであり、比較例3では10Vであった。比較例3において逆耐圧が低下したのは、窒素の解離によるリーク電流の増大が原因と考えられる。

【0039】

【発明の効果】

本発明の製造方法により、水素パッシベーションを防ぐとともに窒素原子の解離も防ぐことができ、半導体全体として低抵抗であり(すなわち、ホール濃度が高い)、かつ、接触抵抗も低いp型GaN系半導体を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 工藤 広光

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 大内 洋一郎

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線工業株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 5F041 CA04 CA05 CA34 CA36 CA40 CA46 CA49 CA57 CA65 CA73
CA74
5F045 AA04 AB09 AB14 AC08 AC12 AC15 AC19 AD07 AF09 BB16
CA11 DA53 EB15 HA16