

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4150527号
(P4150527)

(45) 発行日 平成20年9月17日(2008.9.17)

(24) 登録日 平成20年7月4日(2008.7.4)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/20 (2006.01)
C 3 O B 29/38 (2006.01)H O 1 L 21/20
C 3 O B 29/38 D

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-50605 (P2002-50605)
 (22) 出願日 平成14年2月27日(2002.2.27)
 (65) 公開番号 特開2003-257854 (P2003-257854A)
 (43) 公開日 平成15年9月12日(2003.9.12)
 審査請求日 平成16年4月20日(2004.4.20)

(73) 特許権者 591007860
 日鉱金属株式会社
 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
 (74) 代理人 100090033
 弁理士 荒船 博司
 (72) 発明者 佐々木 伸一
 埼玉県戸田市新曽南3-17-35 株式
 会社日鉱マテリアルズ 戸田工場内
 (72) 発明者 中村 正志
 埼玉県戸田市新曽南3-17-35 株式
 会社日鉱マテリアルズ 戸田工場内
 (72) 発明者 佐藤 賢次
 埼玉県戸田市新曽南3-17-35 株式
 会社日鉱マテリアルズ 戸田工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ハイドライド気相成長法により、1または2種類以上の希土類元素を含む希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶基板上にGaN系化合物半導体結晶を成長させる方法において、

前記基板上に570 から670 の成長温度で第1のGaN系化合物半導体結晶層を形成する工程と、

前記第1のGaN系化合物半導体結晶層上に、750 から850 の成長温度で第2のGaN系化合物半導体結晶層を形成する工程と、

前記第2のGaN系化合物半導体結晶層上に950 から1050 の成長温度で第3のGaN系化合物半導体結晶層を形成する工程と、

を少なくとも有し、

前記基板は、前記第3のGaN系化合物半導体結晶層を形成する工程において、前記GaN系化合物半導体結晶層の成長に用いられる原料と反応して還元する性質を有することを特徴とする結晶の製造方法。

【請求項2】

前記第2、第3のGaN系化合物半導体結晶層は、単結晶層であることを特徴とする請求項1に記載の結晶の製造方法。

【請求項3】

前記第1のGaN系化合物半導体結晶層を5nmから300nmの膜厚で形成すること

10

20

を特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の結晶の製造方法。

【請求項 4】

前記第 2 の G a N 系化合物半導体結晶層を $0.5 \mu\text{m}$ から $50 \mu\text{m}$ の膜厚で形成することを特徴とする請求項 1 から請求項 3 の何れかに記載の結晶の製造方法。

【請求項 5】

前記第 3 の G a N 系化合物半導体結晶層を形成する工程は、前記第 2 の G a N 系化合物半導体結晶層の育成工程が終了した後に、第 2 の G a N 系化合物半導体結晶層の成長温度以上で 20 分から 4 時間保持してから前記第 3 の G a N 系化合物半導体結晶層の成長を開始することを特徴とする請求項 1 から請求項 4 の何れかに記載の結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光デバイス、電子デバイスなどの半導体デバイスの製造に用いられる結晶、特に G a N 系化合物半導体結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

G a N、I n G a N、A l G a N、I n G a A l N 等の G a N 系化合物半導体 ($\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ 但し $0 < x, y; x + y < 1$) は、発光デバイスやパワーデバイスなどの半導体電子デバイスの材料として期待され、またその他種々の分野で応用可能な材料として注目されている。

20

従来、G a N 系化合物半導体のバルク結晶を成長させるのは困難であったため、上記電子デバイスには、例えばサファイア等の異種結晶上へのヘテロエピタキシーによって G a N 等の薄膜単結晶を形成した基板が用いられていた。

【0003】

ところが、サファイア結晶と G a N 系化合物半導体結晶とは格子不整合性が大きいので、サファイア結晶上に成長させた G a N 系化合物半導体結晶の転位密度が大きくなり結晶欠陥が発生してしまうという問題があった。さらに、サファイアは熱伝導率が小さく放熱しにくいので、サファイア結晶上に G a N 系化合物半導体結晶を成長させた基板を消費電力の大きい電子デバイス等に用いると高温になりやすいという問題があった。

【0004】

30

また、ハイドライド気相成長法（以下、H V P E と略する）を利用した E L O (Epitaxial lateral overgrowth) 法等による G a N 系化合物半導体結晶の成長が試みられてきた。ここで E L O 法とは、例えばサファイア基板上にマスクとなる絶縁膜を形成し、該絶縁膜の一部に開口部を設けて絶縁膜をマスクとし、露出しているサファイア基板面をエピタキシャル成長の種として結晶性の高い G a N 系化合物半導体結晶を成長させる方法である。

【0005】

この方法によれば、マスクに設けられた開口部内側のサファイア基板表面から G a N 系化合物半導体結晶の成長が始まりマスク上に成長層が広がっていくので、結晶中の転位密度を小さく抑えることができ、結晶欠陥の少ない G a N 系化合物半導体結晶を得ることができる。

40

【0006】

しかし、E L O 法により得られた G a N 系化合物半導体結晶は熱歪みが大きいため、E L O 法による G a N 結晶の成長後にポリッシングを行ってサファイア基板を離間させて G a N 系化合物半導体結晶ウェハを単体で得ようとするとき残留歪みでウェハがたわんでしまうという問題があった。

【0007】

そこで本発明者等は、異種結晶基板の材料の一つとして希土類 13 (3 B) 族ペロブスカイト結晶を用い、且つその { 0 1 1 } 面または { 1 0 1 } 面を成長面として G a N 系化合物半導体をヘテロエピタキシーによって成長させる方法を提案した (W O 9 5 / 2 7 8 1 5 号)。なお、ここでいう { 0 1 1 } 面または { 1 0 1 } 面とは、それぞれ (0 1 1) 面

50

、(101)面と等価な面の組を表す。

【0008】

前記先願の成長技術によれば、例えば希土類13(3B)族ペロブスカイトの一つであるNdGaO₃(以下、NGOと略記する)を基板として、その{011}面または{101}面にGaNを成長させる場合、格子不整合は1.2%程度であり格子不整合性をサファイアやその代替品として用いられるSiCを基板とした場合よりも極めて小さくできる。よって、結晶中の転位密度が低くなるので結晶欠陥の少ないGaN系化合物半導体結晶を成長させることができた。

【0009】

また、前記先願技術をさらに改良して、NGO基板上に低温(400~750)でGaN薄膜層を形成し、その後不活性ガス(N₂ガス)雰囲気中で所定の温度まで昇温させて熱処理を施し、前記GaN薄膜層上に高温(800~1200)でGaN厚膜層を成長させるようにした発明が提案されている(特開2000-4045号公報)。この技術によれば、GaN厚膜層の形成前にGaN薄膜層を形成してバッファ層としたので、NGO基板がGaN系化合物半導体の成長温度(800~1200)でNH₃等と反応して還元するのを防止できる。したがって、NGO基板が還元することに起因して、成長したGaN化合物半導体結晶が劣化するのを回避できる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記先願技術(特開2000-4045号公報)では、GaN薄膜層は、NGO基板が還元しないようにGaN厚膜層の成長温度(800~1200)よりもかなり低温(400~750)で形成されるために、結晶品質が悪くなるという不具合があることが分かった。さらに、GaN厚膜層の成長温度まで昇温するあいだにNGO基板が還元しないように、結晶品質が悪いGaN薄膜層(低温バッファ層)を厚く形成する必要があるため、さらに結晶性が悪くなるという不具合もあることが分かった。このため、前述した方法によればNGO基板がGaN厚膜層の成長温度で還元してしまうのを防止することはできるが、GaN薄膜層がその上に成長させるGaN系化合物半導体結晶に悪影響を与え、その結晶品質を低下させている可能性があると考えられる。

【0011】

本発明は、GaN系化合物半導体層の育成中に原料ガスと反応したり、または、熱によって劣化したりする基板(例えば、NGO等の希土類13(3B)族ペロブスカイト)を用いたGaN系化合物半導体結晶の製造方法において、基板とGaN系厚膜層との間に形成するGaN薄膜層の質を改良することにより、GaN系化合物半導体結晶の結晶品質を向上できる技術を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するために、基板上に結晶を成長させる方法において、第1の結晶層を形成する工程と、第2の結晶層を形成する工程と、第3の結晶層を形成する工程を少なくとも含み、前記3つの工程はそれぞれ異なる条件で結晶層を育成するようにしたものである。特に、前記結晶層がGaN系化合物半導体層である場合に適用して有効である。

【0013】

すなわち、基板上に第3の結晶層(GaN系厚膜層)を形成する前に、薄膜層として第1の結晶層(GaN系低温バッファ層)および第2の結晶層(GaN系中間層)を形成することにより、薄膜層の品質を向上できるので、その上に形成される厚膜層の品質に悪影響を与えることは少なくなり結晶全体としての結晶品質は向上する。また、第1の結晶層(GaN系バッファ層)と第2の結晶層(GaN系中間層)とからなる薄膜層の形成により、第3の結晶層(GaN系厚膜層)の成長温度で基板が原料と反応して還元してしまうのを防止できる。

【0014】

また、前記第1、第2、第3の結晶層は、単結晶層であることが望ましい。すなわち、GaN系化合物半導体結晶を製造する場合、従来は薄膜層として多結晶低温バッファ層を形成するようにしていたのでその上に成長される厚膜層の結晶性が劣化する可能性があったが、本発明では第1の結晶層（GaN系低温バッファ層）および第2の結晶層（GaN系中間層）を単結晶としたので第3の結晶層（GaN系厚膜層）の結晶性が劣化するのを防止できる。

また、前記第1の結晶層（GaN系低温バッファ層）は、5 nmから300 nmの範囲とするのが望ましい。さらに望ましくは、前記膜厚を10 nmから100 nmの範囲とする。

【0015】

これにより、第2の結晶層（GaN系中間層）を形成する前に基板が劣化するのを防止できる。なお、この範囲以上の厚さでは第3の結晶層（GaN系厚膜層）の結晶性に悪影響を及ぼしてしまうために、第1の結晶層（GaN系低温バッファ層）の膜厚を上述した範囲とした。

さらに、前記第1の結晶層（GaN系低温バッファ層）を570 から670 の成長温度で形成することにより、その育成過程において基板が劣化するのを防止できる。

【0016】

また、前記第2の結晶層（GaN系中間層）の膜厚は、0.5 μmから50 μmの範囲とするのが望ましい。これにより、第3の結晶層（GaN系厚膜層）を形成する前に基板が劣化してしまうのを防止できる。なお、この範囲以上の厚さでは第3の結晶層（GaN系厚膜層）の結晶性に悪影響を及ぼしてしまうために、第2の結晶層（GaN系中間層）の膜厚を上述した範囲とした。

さらに、前記第2の結晶層（GaN系中間層）を750 から850 の成長温度で形成することにより、その育成過程において基板が劣化するのを防止できる。

【0017】

また、前記第3の結晶層（GaN系厚膜層）の成長温度は、950 から1050 の範囲とするのが望ましい。

また、前記第3の結晶層（GaN系厚膜層）を形成する工程は、前記第2の結晶層（GaN系中間層）の育成工程が終了した後に、前記第2の結晶層（GaN系中間層）の成長温度以上（例えば、第3の結晶層の成長温度）で20分から4時間保持してから前記第3の結晶層（GaN系厚膜層）の成長を開始するのがよい。

【0018】

すなわち、第3の結晶層（GaN系厚膜層）を成長させる前に、その成長温度若しくはそれに近い温度でアニールすることにより、既に形成された第1、第2の結晶層（GaN系薄膜層（低温バッファ層、中間層））の結晶性が良くなるので、その上に形成される第3の結晶層（GaN系厚膜層）の結晶性を向上することができる。

【0019】

また、上述した方法は、基板が、前記第1、第2、第3の結晶層の成長に用いられる原料と反応しやすい場合や、または熱によって劣化しやすい場合に特に有効である。例えば、前記基板としては、NGOに代表される1または2種類以上の希土類元素を含む希土類13（3B）族ペロブスカイト結晶等がある。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の好適な実施の形態を、NGO結晶を基板としてGaN化合物半導体結晶を成長させる場合について説明する。本実施形態では、NGOのインゴットをスライスして結晶成長用の基板とした。このとき、NGO基板の大きさは50 mm径で、厚さは0.5 mmとした。

【0021】

（実施例）

本発明を適用してNGO基板上にGaN薄膜を形成して、その上にGaN化合物半導体結

10

20

30

40

50

晶を成長させる方法について説明する。

まず、鏡面研磨したNGO基板をアセトン中で5分間超音波洗浄を行い、続けてメタノールで5分間超音波洗浄を行った。その後、N₂ガスでブローして液滴を吹き飛ばしてから自然乾燥させた。次に、洗浄したNGO基板を硫酸系エッチャント（燐酸：硫酸＝1：3、80℃）で5分間エッチングした。

【0022】

次に、このNGO基板をハイドライドVPE装置内の所定の部位に配置した後、N₂ガスを導入しながら基板温度を620℃まで昇温し、GaメタルとHClガスから生成されたGaClと、NH₃とをN₂キャリアガスを用いてNGO基板上に供給し、第1の結晶層として約40nmのGaNバッファ層を形成した。このとき、GaCl分圧が 8×10^{-3} atm、NH₃分圧が0.15 atmとなるようにそれぞれのガス導入量を制御した。なお、以下の工程における原料ガスの導入も同様に制御した。

10

【0023】

次に、原料ガスの供給を一旦停止して、N₂を導入しながら基板温度を800℃まで昇温した後、原料ガスとしてのGaClとNH₃とをN₂キャリアガスを用いてNGO基板上に供給し、第2の結晶層として約10μmのGaN中間層を形成した。

その後、原料ガスの供給を再度停止して、N₂を導入しながら基板温度を1000℃に昇温した。そして、この状態で60分間保持して前記GaN中間層をアニールした。これにより、GaN中間層の結晶性を向上できるので、その上に良質のGaN厚膜層を形成することができる。

20

【0024】

次に、原料ガスとしてのGaClとNH₃とをN₂キャリアガスを用いてNGO基板上に供給して第3の結晶層としてGaN厚膜層を形成した。なお、このときの結晶成長速度は約50μm/hで、結晶成長速度は480分間とした。

その後、冷却速度5℃/minで冷却して膜厚が約400μmのGaN化合物半導体結晶を得た。

【0025】

この基板を用いてGaN化合物半導体結晶を成長させたところ、得られたGaN化合物半導体結晶は、X線ロックアップカーブの半値幅（FWHM）が180～300秒であり、優れた結晶品質を有していることが確認された。

30

【0026】

（比較例）

次に、比較例として、NGO基板上に従来の方法でGaN薄膜を形成して、その上にGaN化合物半導体結晶を成長させる方法について説明する。

比較例は、上記実施例とGaN中間層を形成しない点が異なるだけで、NGO基板の前処理およびGaN化合物半導体結晶の成長条件等は実施例と同様に行った。

【0027】

まず、鏡面研磨したNGO基板をアセトン中で5分間超音波洗浄を行い、続けてメタノールで5分間超音波洗浄を行った。その後、N₂ガスでブローして液滴を吹き飛ばしてから自然乾燥させた。次に、洗浄したNGO基板を硫酸系エッチャント（燐酸：硫酸＝1：3、80℃）で5分間エッチングした。

40

【0028】

次に、このNGO基板をハイドライドVPE装置内の所定の部位に配置した後、N₂ガスを導入しながら基板温度を620℃まで昇温し、GaメタルとHClガスから生成されたGaClと、NH₃とをN₂キャリアガスを用いてNGO基板上に供給し、約100nmのGaNバッファ層を形成した。このとき、GaCl分圧が 5×10^{-3} atm、NH₃分圧が 3×10^{-1} atmとなるようにそれぞれのガス導入量を制御した。なお、以下の工程における原料ガスの導入も同様に制御した。

【0029】

次に、原料ガスの供給を一旦停止して、N₂を導入しながら基板温度を1000℃まで昇

50

温した後、原料ガスとしてのGaClとNH₃とをN₂キャリアガスを用いてNGO基板上に供給してGaN厚膜層を形成した。なお、このときの結晶成長速度は約40 μm/hで、結晶成長速度は300分間とした。

その後、冷却速度5.3/minで90分間冷却して膜厚が約200 μmのGaN化合物半導体結晶を得た。

【0030】

この基板を用いてGaN化合物半導体結晶を成長させたところ、得られたGaN化合物半導体結晶は、X線ロックアップカーブの半値幅(FWHM)が1000秒であり、上記実施例のGaN化合物半導体結晶に比較すると結晶品質が劣っていた。

【0031】

以上、本発明者によってなされた発明を実施形態に基づき具体的に説明したが、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。

例えば、GaN系化合物半導体の成長温度は、GaN系バッファ層形成工程では570～670、GaN系中間層形成工程では750～850、GaN系厚膜層形成工程では950～1050の範囲で制御すればよい。

【0032】

また、GaN系バッファ層は5 nm～300 nmの膜厚で形成するのが望ましく、GaN系中間層は0.5 μmから50 μmの膜厚で形成するのがよい。GaN系薄膜層(バッファ層、中間層)の膜厚を上記した範囲とすることにより、薄すぎるためにNGO基板がNH₃等と反応して劣化するのを防止できるとともに、厚すぎてGaN系厚膜層の結晶性に悪影響を及ぼすのを防止できる。

また、GaN系中間層を形成した後のアニール時間は、20分～4時間の範囲で調整すればよい。

【0033】

また、GaN系化合物半導体結晶の成長条件としては、GaCl分圧が $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ atm、NH₃分圧が $1.0 \times 10^{-1} \sim 4.0 \times 10^{-1}$ atm、成長速度が30～100 μm/h、成長温度が930～1050、冷却速度が4～10/minであることが望ましい。

また、上記実施例で説明した多段型成長は、GaN系化合物半導体結晶に限らず、その他の結晶を成長させる場合に適用することができる。

【0034】

【発明の効果】

本発明によれば、原料ガスと反応したり、または、熱によって劣化してしまう基板を用いて、その表面に結晶(例えばGaN系化合物半導体結晶)を成長させる方法において、第1の結晶層(GaN系バッファ層)を形成する工程と、第2の結晶層(GaN系中間層)を形成する工程と、第3の結晶層(GaN系厚膜層)を形成する工程を少なくとも含み、前記3つの工程はそれぞれ異なる条件で結晶層を育成するようにしたので、第1の結晶層(GaN系バッファ層)と第2の結晶層(GaN系中間層)とでなる薄膜層の品質が向上し、その上に形成される第3の結晶層(GaN系厚膜層)の品質に悪影響を与えることはなくなり、結晶全体としての結晶品質を向上できるという効果を奏する。また、第1、第2の結晶層(GaN系薄膜層)を形成することにより、第3の結晶層(GaN系厚膜層)の成長温度でNGO基板が原料の一つであるNH₃と反応して還元してしまうのを防止できる。

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 空 哲次

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 0 0 4 0 4 5 (J P , A)
特開平 1 1 - 3 5 4 8 4 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H01L 21/20
C30B 29/38