

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4824920号
(P4824920)

(45) 発行日 平成23年11月30日(2011.11.30)

(24) 登録日 平成23年9月16日(2011.9.16)

(51) Int.Cl. F I
 H O 1 L 21/338 (2006.01) H O 1 L 29/80 H
 H O 1 L 29/778 (2006.01) C 3 O B 29/38 C
 H O 1 L 29/812 (2006.01) H O 1 L 21/208 Z
 C 3 O B 29/38 (2006.01) H O 1 S 5/323 6 1 O
 H O 1 L 21/208 (2006.01)

請求項の数 19 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-299311 (P2004-299311)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成16年10月13日(2004.10.13)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2006-41458 (P2006-41458A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成18年2月9日(2006.2.9)	(74) 代理人	110000040
審査請求日	平成19年10月1日(2007.10.1)		特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(31) 優先権主張番号	特願2003-359709 (P2003-359709)	(72) 発明者	北岡 康夫
(32) 優先日	平成15年10月20日(2003.10.20)		大阪府門真市大字門真1006番地 松下
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		電器産業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2004-188478 (P2004-188478)	(72) 発明者	峯本 尚
(32) 優先日	平成16年6月25日(2004.6.25)		大阪府門真市大字門真1006番地 松下
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		電器産業株式会社内
		(72) 発明者	木戸口 勲
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 III族元素窒化物結晶半導体デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

III族元素窒化物結晶基板上に、デバイス構造を形成するIII族元素窒化物結晶層が積層されたIII族元素窒化物半導体デバイスであって、

前記基板が、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方を含む融解液（フラックス）中において、窒素含有ガスの窒素とIII族元素とを反応させて結晶化させることにより製造されたものであり、

前記基板上であって、前記デバイス構造と前記基板との間に薄膜層が形成されており、
 前記薄膜層における前記基板中の不純物の拡散係数が、前記基板における前記基板中の不純物の拡散係数よりも小さいことを特徴とする半導体デバイス。

10

【請求項2】

前記基板に、貫通転位が存在し、前記貫通転位の領域に不純物としてアルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方が存在する請求項1に記載の半導体デバイス。

【請求項3】

前記不純物が、NaおよびLiの少なくとも一方である請求項1又は2に記載の半導体デバイス。

【請求項4】

前記貫通転位に対応する部分に前記薄膜層が形成されている請求項2又は3に記載の半導体デバイス。

【請求項5】

20

前記薄膜層が、前記基板の表面全体に形成されている請求項 1 から 4 のいずれかに記載の半導体デバイス。

【請求項 6】

前記薄膜層が、窒化シリコン (SiN) である請求項 1 から 5 のいずれかに記載の半導体デバイス。

【請求項 7】

前記薄膜層の厚みが、5 nm 以下である請求項 6 に記載の半導体デバイス。

【請求項 8】

前記薄膜層の厚みが、3 nm 以下である請求項 6 に記載の半導体デバイス。

【請求項 9】

前記薄膜層が、窒化アルミニウム (AlN)、窒化アルミニウムガリウム ($Al_xGa_{1-x}N$ (ただし、 $0 < x < 1$)) および炭化シリコン (SiC) からなる群から選択される少なくとも一つである請求項 1 から 5 のいずれかに記載の半導体デバイス。

【請求項 10】

前記基板と前記薄膜層との間に、さらに、III 族元素窒化物結晶層が形成されている請求項 1 から 9 のいずれかに記載の半導体デバイス。

【請求項 11】

前記結晶層が、気相成長により形成されたものである請求項 1 から 10 のいずれかに記載の半導体デバイス。

【請求項 12】

前記融解液中のアルカリ金属が、Na、Li、K、Rb、Cs および Fr からなる群から選択される少なくとも一つである請求項 1 から 11 のいずれかに記載の半導体デバイス。

【請求項 13】

前記融解液中のアルカリ金属が、Na および Li の少なくとも一方である請求項 1 から 11 のいずれかに記載の半導体デバイス。

【請求項 14】

前記融解液中のアルカリ土類金属が、Ca および Mg の少なくとも一方である請求項 1 から 13 のいずれかに記載の半導体デバイス。

【請求項 15】

前記 III 族元素が、Ga、Al および In からなる群から選択される少なくとも一つである請求項 1 から 14 のいずれかに記載の半導体デバイス。

【請求項 16】

前記融解液が Na および Li の少なくとも一方を含み、前記基板が GaN 基板であって、前記薄膜層が窒化アルミニウム (AlN)、窒化アルミニウムガリウム ($Al_xGa_{1-x}N$ (ただし、 $0 < x < 1$)) および炭化シリコン (SiC) からなる群から選択される少なくとも一つである請求項 1 から 15 のいずれかに記載の半導体デバイス。

【請求項 17】

前記基板が、Na および Li の少なくとも一方の不純物を含む請求項 16 に記載の半導体デバイス。

【請求項 18】

前記融解液が Li、Na および Sn からなる群から選択される 1 つと、Ca とを含み、前記基板が AlN 基板であって、前記薄膜層がダイヤモンドである請求項 1 から 17 のいずれかに記載の半導体デバイス。

【請求項 19】

前記基板が、Na および Li の少なくとも一方の不純物を含む請求項 18 に記載の半導体デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、III族元素窒化物結晶半導体デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

窒化ガリウム (GaN) などのIII族元素窒化物化合物半導体 (以下、III族元素窒化物半導体またはGaN系半導体という場合がある) は、緑色や青色、紫外光を発光する半導体素子の材料として注目されている。青色レーザダイオード (LD) は、高密度光ディスクやディスプレイに応用され、また青色発光ダイオード (LED) はディスプレイや照明などに応用される。また、紫外線LDはバイオテクノロジーなどへの応用が期待され、紫外線LEDは蛍光灯の紫外線源として期待されている。

【0003】

LDやLED用のIII族元素窒化物半導体 (例えば、GaN) の基板は、通常、サファイア基板上に、気相エピタキシャル成長法を用いてIII族元素窒化物結晶をヘテロエピタキシャル成長させることによって形成されている。この方法で得られる結晶の転位密度は、通常、 $10^8 \text{ cm}^{-2} \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であり、転位密度の減少が重要な課題となっている。また、この課題を解決するために、転位密度を低減する取り組みが行われており、例えばELOG (Epitaxial lateral overgrowth) 法が開発されている。この方法によれば、転位密度を $10^5 \text{ cm}^{-2} \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 程度まで下げることができるが、作製工程が複雑である。

【0004】

一方、気相エピタキシャル成長ではなく、液相で結晶成長を行う方法も検討されてきた。しかしながら、GaNやAlNなどのIII族元素窒化物単結晶の融点における窒素の平衡蒸気圧は $10000 \text{ atm} (10000 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa})$ 以上であるため、従来、GaNを液相で成長させるためには $1200 \sim 8000 \text{ atm} (8000 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa})$ の条件が必要とされてきた。これに対し、近年、Naフラックスを用いることで、 $750 \sim 50 \text{ atm} (50 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa})$ という比較的低温低圧でGaNを合成できることが明らかにされた。

【0005】

最近では、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気下においてGaとNaとの混合物を $800 \sim 50 \text{ atm} (50 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa})$ で溶解させ、この融液を用いて96時間の育成時間で、最大結晶サイズが 1.2 mm 程度の単結晶が得られている (例えば、特許文献1参照)。

【0006】

また、サファイア基板上に有機金属気相成長 (MOCVD: Metalorganic Chemical Vapor Deposition) 法によってGaN結晶層を成膜したのち、液相成長 (LPE: Liquid Phase Epitaxy) 法によって単結晶を成長させる方法も報告されている。

【特許文献1】特開2002-293696号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方をフラックスとして用いた窒化物結晶の液相成長方法においても、不純物の混入が問題となる。不純物が入ると、キャリア密度などが変化する場合があるからである。また、フラックスであるアルカリ金属やアルカリ土類金属は、半導体プロセスにおいて、特に混入が嫌われる元素類である。

【0008】

そこで、本発明の目的は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方をフラックスとし、この中でIII族元素窒化物結晶を成長させた基板を用いて作製した半導体デバイスにおいて、不純物の拡散を防止する技術を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記目的を達成するために、本発明のIII族元素窒化物結晶半導体デバイスは、III族元

10

20

30

40

50

素窒化物結晶基板上にIII族元素窒化物結晶層が積層された半導体デバイスであって、前記基板が、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方を含む融解液（フラックス）中において、窒素含有ガスの窒素とIII族元素とを反応させて結晶化させることにより製造されたものであり、前記基板上に、薄膜層が形成されており、前記薄膜層における前記基板中の不純物の拡散係数が、前記基板における前記基板中の不純物の拡散係数よりも小さいことを特徴とする半導体デバイスである。

【発明の効果】

【0010】

本発明の半導体デバイスでは、III族元素窒化物結晶基板上に、薄膜層が形成され、前記薄膜層における前記基板中の不純物の拡散係数が、前記基板における前記拡散係数よりも小さいため、前記基板中の不純物がIII族元素窒化物結晶層に拡散することを防止できる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方を含むフラックス中でIII族元素窒化物結晶を成長させて得られた結晶の一部に、例えば、貫通転位（例えば、らせん転位や刃状転位等）や格子欠陥等が存在する場合は、そこにアルカリ金属やアルカリ土類金属等が混入するおそれがある。この混入したアルカリ金属やアルカリ土類金属等の拡散を防止できるのが、本発明の特徴である。なお、結晶中の貫通転位や格子欠陥領域に、アルカリ金属やアルカリ土類金属、中でも、NaおよびLiが混入するおそれがあり、これが拡散することは、本発明者等が初めて見出したものである。この混入は、例えば、SIMS（Secondary ion mass spectroscopy）により確認できる。また、基板に電子線を照射することによるカソードルミネッセンスを観察し、それにより得られた暗点の部分を、転位部分とした。

20

【0012】

本発明において、III族元素窒化物結晶基板は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方を含む融解液（フラックス）中において、窒素含有ガスの窒素とIII族元素とを反応させて結晶化させたものであればよい。例えば、前記融解液中で大型のバルク状に成長させたIII族元素窒化物結晶をスライス加工したものを前記基板として使用してもよい。

30

【0013】

前記アルカリ金属としては、Na、Li、K、Rb、CsおよびFrがあげられ、前記アルカリ土類金属としては、Ca、Mg、Sr、BeおよびBaがあげられる。これらは、単独で使用しても2種類以上で併用してもよい。これらの中でもNa、Li、Ca、Mgを使用することが好ましく、特にNaとLiとを併用することや、NaやLiを単体で使用するが好ましい。前記基板が、例えば、GaN基板である場合、NaとLiとを併用することが好ましく、AlN基板である場合、Li、NaおよびSnから選択される1つと、Caとを併用することが好ましい。また、前記融解液は、フラックス成分として、アルカリ金属やアルカリ土類金属に加えて、その他の金属を含んでいてもよい。前記金属としては、例えば、Sn等があげられる。

40

【0014】

前記III族元素としては、Ga、Al、Inがあげられ、好ましくはGaおよびAlであり、前記基板の組成式が、 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u+v \leq 1$ ）で表されることが好ましい。また、前記III族元素がGaであり、前記基板がGaNであることや、前記III族元素がAlであり、前記基板がAlNであることが好ましい。

【0015】

また、前記基板は、予め準備した支持基板の上にIII族元素窒化物結晶を成長させたものであってもよい。この場合において、前記支持基板の上にシード層が形成されており、前記シード層が、前記III族元素窒化物結晶基板と同じ組成の結晶から形成されたものが

50

好ましい。前記支持基板は、表面が(111)面であるGaAs基板、表面が(111)面であるSi基板、表面が(0001)面であるサファイア基板および表面が(0001)面であるSiC基板のいずれかの基板であることが好ましい。

【0016】

本発明において、前記基板中の不純物としては、例えば、フラックス成分であるアルカリ金属やアルカリ土類金属、結晶の製造に使用する坩堝、反応容器、その他の部材等の構成材料成分に由来するもの等があげられる。前記アルカリ金属としては、Na、Li、K、Rb、CsおよびFrがあげられ、前記アルカリ土類金属としては、Ca、Mg、Sr、BeおよびBaがあげられる。この中でも、特に、Na、Li、Ca、Mg等が前記基板中に混入することにより、例えば、III族元素窒化物結晶層のキャリア密度等に大きな影響を与えるおそれがある。

10

【0017】

本発明において、前記薄膜層における前記基板中の不純物の拡散係数が、前記基板における前記基板中の不純物の拡散係数よりも小さければよく、例えば、前記基板における前記基板中の不純物の拡散係数よりも1桁以上小さいことが好ましい。また、前記薄膜層における前記基板中の不純物の拡散係数は、例えば、 1000 で、 $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ 以下であることが好ましく、 $1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ 以下であることがより好ましい。前記不純物の拡散係数は、SIMSにより評価できる。SIMSによる評価方法としては、例えば、まず、SIMSにより基板内の不純物を分析し、次に、基板表面にイオン注入によりイオンを注入し、さらに所定の温度で熱処理を施した後、さらにSIMSにより基板内の不純物を分析し、処理前後のSIMSの分析結果をもとに不純物のプロファイルを作成することにより、前記不純物の拡散係数を求めることができる。

20

【0018】

前記薄膜層としては、例えば、窒化シリコン(SiN)、窒化アルミニウム(AlN)、窒化アルミニウムガリウム($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (ただし、 $0 < x < 1$))、炭化シリコン(SiC)、窒化ゲルマニウム(GeN_2)、ダイヤモンドドライカーボン、ダイヤモンド等があげられ、好ましくは窒化シリコン、窒化アルミニウムガリウム、窒化アルミニウムであり、より好ましくは窒化アルミニウムガリウムである。また、前記基板として、バルク結晶から形成されたIII族元素窒化物結晶基板を使用する場合、薄膜層が窒化アルミニウムであることが好ましい。

30

【0019】

前記基板が、例えば、GaN基板である場合、薄膜層が窒化シリコン(SiN)、窒化アルミニウム(AlN)、窒化アルミニウムガリウム($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (ただし、 $0 < x < 1$))および炭化シリコン(SiC)の少なくとも一つであることが好ましく、より好ましくは窒化アルミニウムガリウム、窒化アルミニウムであり、特に好ましくは窒化アルミニウムガリウムである。前記基板が、例えば、AlN基板である場合、薄膜層がダイヤモンドであることが好ましい。

【0020】

前記薄膜層の厚みは、特に限定されず、例えば、 $1 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ であり、好ましくは $5 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ であり、より好ましくは $10 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ である。前記薄膜層が窒化シリコンである場合、その厚みが 5 nm 以下であることが好ましく、 3 nm 以下であることが好ましい。厚みが 5 nm 以下であれば、前記薄膜層上にIII族元素窒化物結晶の成長が妨害されない。

40

【0021】

前記薄膜層の形成方法は、特に制限されず、形成材料に応じて適宜決定すればよく、例えば、電子サイクロトロン共鳴(ECR)スパッタ法、MOCVD法等があげられる。例えば、窒化シリコン層を形成する場合、電子サイクロトロン共鳴(ECR)スパッタ法が好ましく、窒化アルミニウム層を形成する場合、減圧MOCVD法が好ましい。

【0022】

前記結晶層は、その組成式が、 $\text{Al}_u\text{Ga}_v\text{In}_{1-u-v}\text{N}$ (ただし $0 < u < 1$ 、 $0 < v < 1$)

50

1、 $u + v = 1$ ）で表されることが好ましく、例えば、MOCVD法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0023】

次に、本発明の半導体デバイスの構成について、図1(a)～(c)を例にとり説明する。

【0024】

図1(a)に示すように、本発明の半導体デバイスは、III族元素窒化物結晶基板13上に、薄膜層15と、III族元素窒化物結晶層18とが形成されており、基板13の表面全体に、薄膜層15が形成されていることが好ましい。

【0025】

また、図1(b)に示すように、III族元素窒化物結晶基板13に、貫通転位14が存在する場合、薄膜層15が、貫通転位14に対応する部分に形成されていればよい。前述のように、貫通転位14の領域には、不純物が存在するおそれがあるので、これに対応する部分に薄膜層15を形成することにより、基板13中の不純物がIII族元素窒化物結晶層18に拡散することを十分防止できる。

【0026】

また、図1(c)に示すように、本発明の半導体デバイスは、III族元素窒化物結晶基板13と薄膜層15との間に、さらに、III族元素窒化物結晶層18が形成されていてもよい。

【0027】

また、本発明の半導体デバイスは、前記基板上に形成された前記薄膜層とともに、若しくは前記薄膜層に代えてその側面に薄膜層が形成されていてもよい。また、前記半導体デバイスが複数に分割されたチップであってもよく、この場合、前記基板表面の薄膜層と共に、若しくは前記薄膜層に代えて、前記チップ側面に薄膜層が形成されていることが好ましい。このように側面に薄膜層を形成することにより、分割すること等により露出したチップの側面から、例えば、アルカリ金属等の不純物が拡散することも防止できる。

【0028】

本発明の半導体デバイスは、レーザダイオード、発光ダイオードまたは電界効果トランジスタであることが好ましい。

【0029】

本発明の半導体デバイスの製造方法の一例を、図2を用いて説明する。なお、図1と同一箇所には同一の符号を付している。

【0030】

まず、図2(a)に示すように、サファイア基板等の支持基板11上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし $0 < u < 1$ 、 $0 < v < 1$ 、 $u + v = 1$ ）で表されるシード層12を形成する。シード層12は、種結晶となり、例えば、 GaN や、 $Al_uGa_{1-u}N$ （ただし、 $0 < u < 1$ ）等で表される結晶であることが好ましい。シード層12は、例えば、MOCVD法、MBE法、HVPE法などにより形成できる。支持基板11には、例えば、表面が(111)面である $GaAs$ 基板、表面が(111)面である Si 基板、表面が(0001)面であるサファイア基板、または表面が(0001)面である SiC 基板を用いることができる。なお、支持基板11とシード層12との間に他の半導体層を含んでもよい。

【0031】

次に、図2(b)に示すように、窒素を含む雰囲気中（好ましくは 100 atm （ $100 \times 10^5\text{ Pa}$ ）以下の加圧雰囲気）において、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方とIII族元素と窒素とを含む融解液にシード層12を接触させ、シード層12上にLPE- GaN 13aを成長させる。この場合、支持基板11、シード層12およびLPE- GaN 13aを含めてIII族元素窒化物結晶基板13とする。なお、LPE- GaN 13aを形成後、前記支持基板11を除去してもよく、除去することにより、LPE- GaN 13a内の歪みを緩和できる。除去方法としては、例えば、レ

10

20

30

40

50

ーザリフトオフ法、研削加工、研磨加工等があげられる。

【0032】

前記III族元素としては、Ga、Al、Inがあげられ、好ましくはGaおよびAlである。アルカリ金属およびアルカリ土類金属は、通常、フラックスとして機能し、前記アルカリ金属としては、Na、Li、K、Rb、CsおよびFrがあげられ、前記アルカリ土類金属としては、Ca、Mg、Sr、BeおよびBaがあげられ、これらのうちの少なくとも1つ、すなわち、これらの1つまたはこれらの混合物が用いられる。窒素を含む雰囲気下としては、例えば、窒素ガスや、アンモニアガスの少なくとも一方を含む窒素含有ガス雰囲気を適用できる。

【0033】

融解液は、例えば、材料を坩堝に投入して加熱することによって調製される。融解液を調製したのち、融解液を過飽和の状態とすることによってIII族元素窒化物結晶を成長させる。材料の熔融および結晶成長は、例えば、温度が700 ~ 1100 程度で、圧力が1 atm ($1 \times 1.013 \times 10^5$ Pa) ~ 50 atm ($50 \times 1.013 \times 10^5$ Pa) 程度で行うことができる。この方法によれば、組成式 $Al_x Ga_y In_{1-x-y} N$ (ただし $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $x + y \leq 1$) で表されるIII族元素窒化物結晶、例えば、Ga_{0.5}Nや、組成式 $Al_x Ga_{1-x} N$ (ただし $0 \leq x \leq 1$) で表される結晶が得られる。

【0034】

図2(c)に示すように、液相成長させたLPE-GaN 13a中には、いくつかの貫通転位14が存在するおそれがある。特に、選択的に成長させる場合には、選択的に形成されたシード層から基板の厚み方向に向かって貫通転位14(例えば、らせん転位や刃状転位など)が存在するおそれがあり、この貫通転位14の領域には、フラックス成分やその他不純物が多数存在する可能性がある。したがって、貫通転位14が存在する部分には、液相成長させたLPE-GaN 13aの上部に、例えば、窒化シリコン等の薄膜層15を形成する。これにより、例えば、LPE-GaN 13aからのナトリウム金属等の拡散を防止できる。この薄膜層15は、例えば、電子サイクロトロン共鳴(ECR)スパッタ法を用いて形成できる。

【0035】

そして、図2(d)のように、例えば、MOCVD法によりGaN層16やAlGaN層17を形成することにより、半導体レーザ、発光ダイオードや高周波デバイスなどのデバイス構造を形成することで、信頼性の高い半導体デバイスを実現できる。

【0036】

また、III族元素窒化物結晶基板13としてGaN基板を使用し、その上に薄膜層15として、電子サイクロトロン共鳴(ECR)スパッタ法により窒化シリコン層や(例えば、厚み3nm)や、MOCVD法によりAlN層を形成してもよい(例えば、厚み100nm)。なお、前記MOCVD法によるAlN層の形成は、減圧MOCVD法を適用することが好ましい。そして、薄膜層15上に、例えば、基板温度が約1020 ~ 1100

になるように基板を加熱したのち、トリメチルガリウム(TMG)とNH₃とを基板上に供給することによってn型GaN結晶を形成できる。n型GaN結晶上に、半導体レーザ、発光ダイオードや高周波デバイスなどのデバイス構造を形成することで、信頼性の高い半導体デバイスを実現できる。このように薄膜層として窒化シリコン層や窒化アルミニウム層を形成することにより、III族元素窒化物結晶基板13中に存在するナトリウム等の不純物が結晶層16に拡散することを防止できる。

【0037】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例ではGaN結晶を用いたIII族元素窒化物半導体デバイスの作製について説明するが、例えば、 $Al_x Ga_{1-x} N$ やAlN等の組成式 $Al_x Ga_y In_{1-x-y} N$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $x + y \leq 1$) で表されるIII族元素窒化物結晶も同様の方法によって形成できる。

【実施例1】

【0038】

10

20

30

40

50

実施例 1 は、選択的に形成したシード層上に液相成長法で成長させ III 族元素窒化物結晶を用いて、半導体デバイスを作製する例である。

【 0 0 3 9 】

まず、図 3 (a) のように、サファイアからなる支持基板 2 1 の温度を約 1 0 2 0 ~ 1 1 0 0 になるように加熱したのち、トリメチルガリウム (T M G) と NH_3 とを基板上に供給することによって、G a N からなる半導体シード層 2 2 を形成した。

【 0 0 4 0 】

次に、フォトリソグラフィーによって、半導体シード層 2 2 の表面上にレジストパターンを形成する。次に、図 3 (b) に示すように、 Cl_2 ガスを用いたドライエッチングによって、半導体シード層 2 2 をパターン処理する。前記ドライエッチングは、誘導結合型の反応性ドライエッチング (R I E) 装置を用いて行うことができる。

10

【 0 0 4 1 】

次に、レジストパターンを除去して、半導体シード層 2 2 を形成する。なお、半導体シード層 2 2 の側面および支持基板 2 1 面に、マスクを形成しておいてもよい。そして、窒素雰囲気下 (好ましくは 1 0 0 a t m (1 0 0 × 1 . 0 1 3 × 1 0 ⁵ P a) 以下の加圧雰囲気下) において、G a と N a と窒素とを含む融解液に、半導体シード層 2 2 の表面を接触させ、融解液を過飽和状態で維持することによって、図 3 (c) に示すように、半導体シード層 2 2 上に選択的に L P E - G a N 2 3 a を成長させる。この場合、支持基板 2 1 、半導体シード層 2 2 および L P E - G a N 2 3 a を含めて III 族元素窒化物結晶基板 2 3 とする。

20

【 0 0 4 2 】

図 4 に III 族元素窒化物結晶の作製に使用する揺動型 L P E 装置の一例を示す。この揺動型 L P E 装置 3 0 0 は、ステンレス製の育成炉 3 0 1 を備え、5 0 a t m (5 0 × 1 . 0 1 3 × 1 0 ⁵ P a) の気圧に耐えられるようになっている。育成炉 3 0 1 には、加熱用のヒータ 3 0 2 および熱電対 3 0 3 が配置されている。坩堝固定台 3 0 4 は育成炉 3 0 1 内に配置されており、これには、回転軸 3 0 5 を中心に回転する機構が取り付けられている。坩堝固定台 3 0 4 内には、窒化ホウ素 (B N) またはアルミナ (Al_2O_3) からなる坩堝 3 0 6 が固定されている。坩堝 3 0 6 内には、融解液 3 0 7 および種結晶 3 0 8 が配置される。坩堝固定台 3 0 4 が回転することにより、坩堝 3 0 6 内の融解液が左右に移動し、これにより、融解液を攪拌することができる。雰囲気圧力は、流量調整器 3 0 9 によ

30

【 0 0 4 3 】

以下、この装置を用いた結晶成長の一例について説明する。

【 0 0 4 4 】

(1) まず、G a とフラックスである N a とを、所定の量だけ秤量し、坩堝内にセットする。G a には、純度が 9 9 . 9 9 9 9 % (シックスナイン) 以上のものを用い、N a は、精製した N a を用いることが好ましい。H e (N_2 、A r、N e、X e などでもよい) 置換したグローブボックス内で N a を加熱して融解し、表面層に現れる酸化物などを除去することによって N a を精製できる。ゾーンリファイニング法によって N a を精製してもよい。ゾーンリファイニング法では、チューブ内で N a の融解と固化とを繰り返すことによって、不純物を析出させ、それを除去することによって N a の純度を上げることができる。

40

【 0 0 4 5 】

(2) 次に、坩堝内の原材料を融解するため、電気炉内の温度を 8 0 0 まで上昇させる。この段階では、図示するように、種結晶基板は融解液中には存在しない。G a および N a をかき混ぜるため、種結晶基板上に融解液が付着しない程度に、坩堝を揺動させる。G a N の酸化を防止するため、雰囲気ガスとしては、例えば、窒素ガスを用いることが好ましい。

50

【0046】

(3) 次に、回転軸を中心に坩堝を回転させ種結晶基板を融解液中に入れ、結晶育成を開始させる。

【0047】

(4) 結晶育成中は、融解液を攪拌させるため、1分間に1周期のスピードで坩堝を揺動させる。ただし、育成中は種結晶基板は融解液中に存在させ、坩堝を800 に保持し、圧力を40 atm ($40 \times 1.013 \times 10^5$ Pa) に保持し、例えば、10時間 LPE 成長を行う。

【0048】

(5) 育成終了後は、図示するように坩堝を回転させ、融解液中から基板を取り出し、融解液温度を降下させる。

10

【0049】

上記方法で GaN 結晶を成長させたところ、半導体シード層 22 から結晶成長が開始され、半導体シード層から基板表面に向かって貫通転位が観測されたが、半導体シード層からラテラル（横方向）成長した部分は、良好な GaN 単結晶が育成できた。また、ラテラル成長した GaN 結晶同士がぶつかる部分にも転位が観測された。

【0050】

この方法によれば、Na のみならず、Li、K、Ca、Sr、Ba フラックス、またはアルカリ金属とアルカリ土類金属との混合フラックスを用いても、同様の効果が得られる。例えば、Na と Ca との混合フラックスでは、Ca を 10 % 程度混入することで、より

20

低圧での結晶育成が可能となる。

【0051】

LPE - GaN 23 a 中には、前述のように、半導体シード層 22 から基板表面に向かって貫通転位 24 が観測された。また、ラテラル成長した GaN 結晶同士がぶつかる部分にも転位が観測された。SIMS により、不純物分析を行ったところ、貫通転位 24 領域には、例えば、ナトリウムなどの不純物が多く存在した。そのため、図 3 (d) に示すように、例えば、貫通転位 24 が存在する領域の基板 23 の表面に窒化シリコンからなる薄膜層 25 を電子サイクロトロン共鳴 (ECR) スパッタ法により形成した。前記薄膜層は、窒化シリコンに代えて、窒化アルミニウム、窒化アルミニウムガリウム、炭化シリコン、窒化ゲルマニウム、炭化シリコン、ダイヤモンドライクカーボンであってもよい。なお

30

基板 23 の表面は、機械加工（研磨加工）とメカノケミカル研磨により、平坦化加工してもよい。

【0052】

そして、図 3 (e) に示すように、例えば、MOCVD 法により GaN 層 26 および AlGaIn 層 27 を形成することにより本発明の半導体デバイスを作製することができる。アルカリ金属フラックス法により作製された GaN 基板を用いて半導体デバイスを作製する際、このように薄膜層 25 を形成することにより、半導体レーザや発光ダイオードの発光部や、FET トランジスタの各電極部へのアルカリ金属などの拡散を防止できるため、デバイスの特性を向上することができる。

【0053】

40

半導体シード層が形成された基板を用いて GaN 結晶を LPE 成長させた GaN 基板について説明したが、GaN 結晶をシードとして大型バルク成長させた結晶をスライス加工して得られた GaN 基板を使用してもよい。このように成長させた結晶は、選択的に成長していないため、ランダムに発生する転位部分などにアルカリ金属やアルカリ土類金属等の不純物を含むおそれがある。そのため、基板表面全体に薄膜層を形成することで、不純物の拡散を防止できる。

【0054】

次に、電界効果トランジスタを作製する方法について図 5 に基づき説明する。III 族窒化物結晶基板 43 は、支持基板 41、シード層 42 および LPE - GaN 43 a を含み、前述のような液相成長によって得られる LPE - GaN 43 a は、電気抵抗が例えば 10

50

¹⁰ 以上で絶縁体に近い特性を示す。このLPE-GaN 43aの貫通転位44の領域には、薄膜層45として、窒化シリコン層を形成した。次に、MOCVD法によってGaN層46とAlGaN層47とを形成した。さらに、この上にソース電極48、ショットキーゲート電極49およびドレイン電極50を形成した。ゲート電極49へ電圧を印加することによって、GaN層46とAlGaN層47との界面に形成される2次元電子ガス濃度を制御し、トランジスタとしての動作を行わせる。

【0055】

本発明の方法によって形成される電界効果トランジスタは、薄膜層が形成されているため、絶縁性も高く、トランジスタ動作時のリーク電流を低減することができ、高周波特性の優れた電界効果トランジスタを実現できる。

【実施例2】

【0056】

半導体レーザの構成の一例を、図6に示す。同図に示すように、まず、薄膜層（図示せず）が形成されたGaN基板51上に、キャリア密度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下になるようにSiをドーブしたn形GaNからなるコンタクト層52を形成する。GaN系の結晶（GaとNを含む結晶）では、不純物としてSiを添加するとGaの空孔が増加する。このGaの空孔は容易に拡散するため、この上にデバイスを作製すると寿命などの点で悪影響を与える。そのため、キャリア密度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下、望ましくは $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下になるようにドーピング量を制御する。

【0057】

次に、コンタクト層52上に、n形 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ からなるクラッド層53とn形GaNからなる光ガイド層54とを形成した。次に、 $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{N}$ からなる井戸層（厚さ約3nm）とGaNからなるバリア層（厚さ6nm）とによって構成された多重量子井戸（MQW）を活性層55として形成する。そして、p形GaNからなる光ガイド層56とp形 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ からなるクラッド層57と、p形GaNからなるコンタクト層58とを形成する。これらの層は公知の方法で形成できる。半導体レーザ500はダブルヘテロ接合型の半導体レーザであり、MQW活性層55におけるインジウムを含む井戸層のエネルギーギャップが、アルミニウムを含むn形およびp形クラッド層のエネルギーギャップよりも小さい。一方、光の屈折率は、活性層55の井戸層が最も大きく、以下、光ガイド層54、クラッド層53の順に小さくなる。

【0058】

コンタクト層58部には、幅が2μm程度の電流注入領域を構成する絶縁膜59を形成した。p形のクラッド層57部およびp形のコンタクト層58には、電流狭窄部となるリッジ部を形成する。

【0059】

p形のコンタクト層58側には、コンタクト層58とオーミック接触するp側電極60を形成する。n形のコンタクト層52の側には、コンタクト層52とオーミック接触するn側電極61を形成する。

【実施例3】

【0060】

半導体レーザのその他の構成を図7に示す。同図において、601は支持基板を示し、602はシード層を示し、603はLPE-GaN層を示し、604は貫通転位を示し、605は薄膜層を示し、606はGaN層を示し、607はn-GaN層を示し、608はnクラッド層を示し、609は活性層を示し、610はリッジ部を示し、611はp側電極を示し、612は絶縁膜を示し、614はn側電極を示し、615は選択成長膜を示し、616は対称軸を示す。図示のように、この装置では、レーザ発振部となるリッジ領域610が、薄膜層605の上にあり、さらに、薄膜層605の対称軸616よりずれた位置に形成されている。薄膜層605上に気相成長させたエピ膜（GaN層606）は、薄膜層605のない部分から成長しほぼ対称軸616上で合わされるため、対称軸616上に刃状転位が残るおそれがある。そのため、リッジ領域610は、対称軸からずれてい

10

20

30

40

50

ることが望ましい。

【0061】

上記構造の半導体レーザのデバイス評価を行った。得られた半導体レーザに対して、p側電極とn側電極との間に順方向の所定の電圧を印加すると、MQW活性層にp側電極から正孔、n側電極から電子が注入され、MQW活性層において再結合し光学利得を生じて、発振波長404nmでレーザ発振を起こした。

【0062】

なお、本発明の半導体デバイスに使用できるIII族元素窒化物結晶基板は、前記GaN単結晶基板に限られず、基板上に作製する光デバイスの使用波長に対して吸収の少ない基板を供給することが望ましい。そのため、紫外線領域の半導体レーザや発光ダイオード用基板としては、Alが多く含まれ短波長域の光吸収が少ない $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$)単結晶を使用することが好ましい。

【実施例4】

【0063】

図8(a)に示すように、ナトリウムをフラックスとして液相成長により作製したGaN基板上にエピ成長させ、レーザ構造を加工し、電極を形成した半導体レーザのウェハ81を作製する。これを、図8(b)に示すように、バーに加工する。バーの発光面は、レーザ共振器の反射率を制御、および端面保護、さらにはナトリウムの拡散を防止するため、コーティングを形成する。このコーティング膜には、少なくとも窒化シリコン層が含まれていて、ナトリウムの拡散を防止する。なお、同図において、LPE-GaN基板82上に、デバイス構造83を形成し、さらに電極84を形成してもよい。次に、図8(c)に示すように、発光部の端面をコーティングしたバーをチップ化する。分割したチップ側面(分割面)85には、部分的に転位や欠陥によるナトリウム不純物領域(図示せず)が現れるおそれがあるため、ナトリウムの拡散を防止するためには、分割面にも窒化シリコンなどの薄膜層を形成することが必要となる。これにより、ナトリウムの拡散によるリーク電流が大幅に低減でき、安定なデバイス動作を実現できる。なお、同図において86は発光面を示す。

【0064】

ここでは、薄膜層として窒化シリコンを使用した。窒化アルミニウム、炭化シリコン、ダイヤモンドライクカーボンなども、ナトリウムに対するバリア性が高く、効果的に利用できる。

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明は、例えば、レーザダイオード、発光ダイオード、電界効果トランジスタ等の様々な半導体装置に適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】図1(a)~(c)は、本発明の半導体デバイスの構成の一例を示す断面図である。

【図2】図2(a)~(d)は、本発明の半導体デバイスの製造方法の一例を示す工程図である。

【図3】図3(a)~(e)は、本発明の半導体デバイスの製造方法のその他の例を示す工程図である。

【図4】図4は、本発明の半導体デバイスの製造方法に用いられる製造装置の一例の構成図である。

【図5】図5は、本発明の半導体デバイスのその他の例の構成を示す断面図である。

【図6】図6は、本発明の半導体デバイスのさらにその他の例の構成を示す断面図である。

【図7】図7は、本発明の半導体デバイスのさらにその他の例の構成を示す断面図である。

10

20

30

40

50

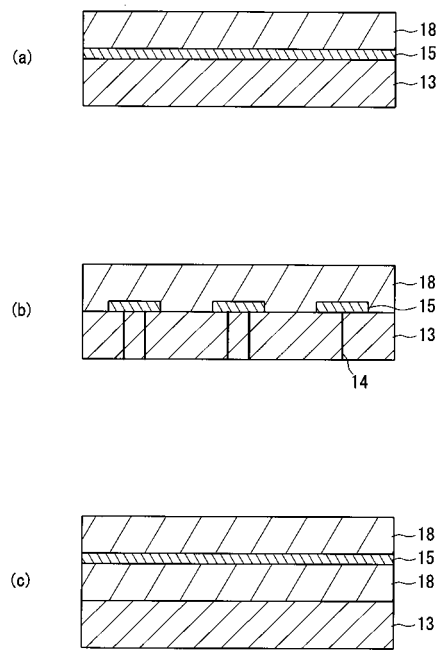
【図 8】図 8 (a) ~ (c) は、本発明の半導体デバイス製造方法のさらにその他の例を示す工程図である。

【符号の説明】

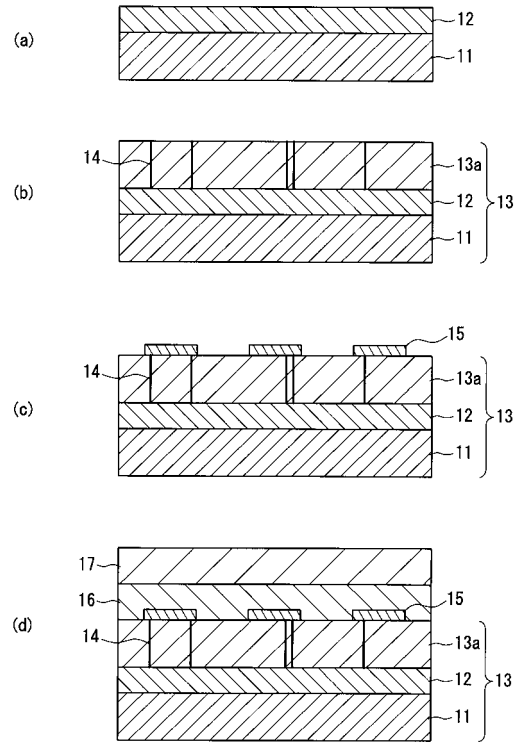
【 0 0 6 7 】

1 1	2 1	4 1	5 1	7 1	6 0 1	支持基板	
1 2	2 2	4 2	7 2	6 0 2	シード層		
1 3 a	2 3 a	4 3 a			L P E - G a N		
1 3	2 3	4 3	7 3	6 0 3	III族元素窒化物結晶基板		
1 4	2 4	4 4	7 4	6 0 4	貫通転位		
1 5	2 5	4 5	6 0 5	薄膜層			10
1 6	2 6	4 6	6 0 6	G a N 層			
1 7	2 7	4 7	A l G a N 層				
1 8					III族元素窒化物結晶層		
4 8					ソース電極		
4 9					ショットキーゲート電極		
5 0					ドレイン電極		
5 0 0					半導体レーザ		
5 2	5 8				コンタクト層		
5 3	5 7				クラッド層		
5 4	5 6				光ガイド層		20
5 5	6 0 9				活性層		
5 9	6 1 2				絶縁膜		
6 0	6 1 1				p 型電極		
6 1	6 1 4				n 型電極		
8 1					ウェハー		
8 2					L P E - G a N 基板		
8 3					デバイス構造		
8 4					電極		
8 5					分割面		
8 6					発光面		30
3 0 0					揺動型 L P E 装置		
3 0 1					育成炉		
3 0 2					ヒータ		
3 0 3					熱電対		
3 0 4					坩堝固定台		
3 0 5					回転軸		
3 0 6					坩堝		
3 0 7					融解液		
3 0 8					種結晶		
3 0 9					流量調節器		40
3 1 0					原料ガス		
6 0 7					n - G a N 層		
6 0 8					n クラッド層		
6 1 0					リッジ部		
6 1 3					p クラッド層		
6 1 5					選択成長膜		
6 1 6					対称軸		

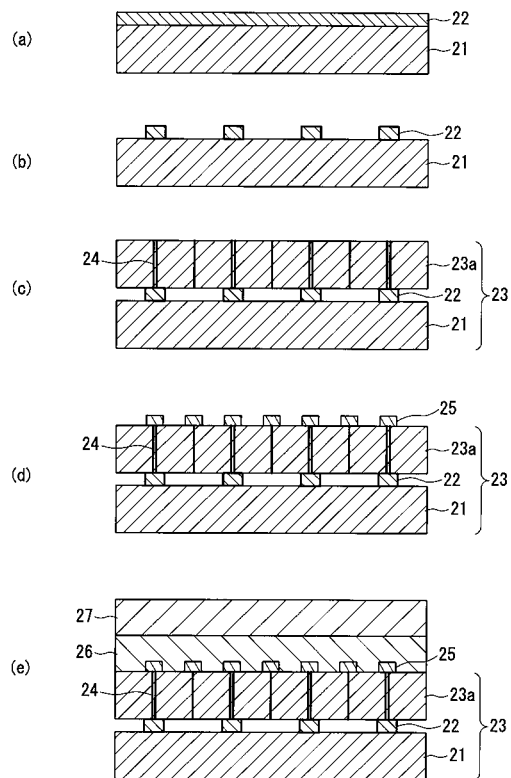
【図 1】



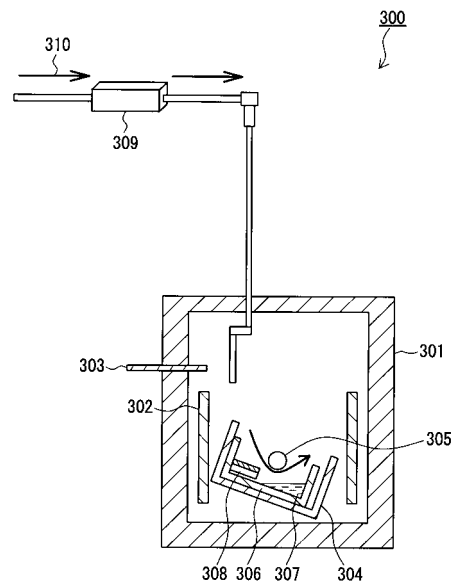
【図 2】



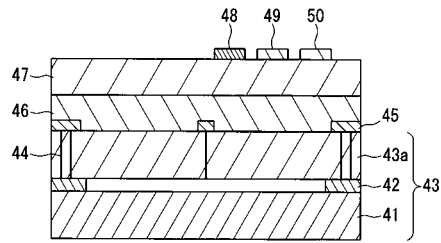
【図 3】



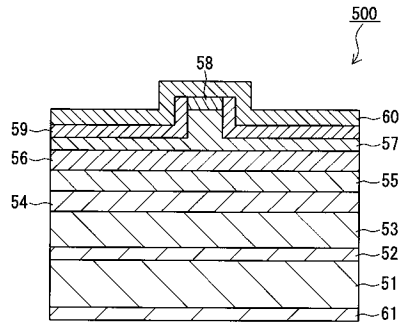
【図 4】



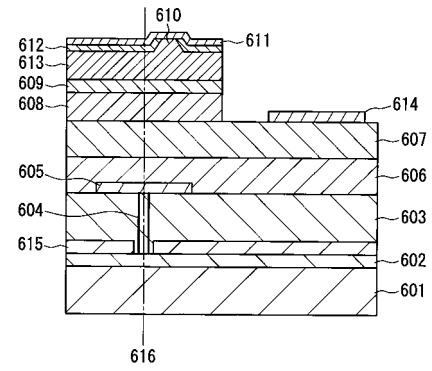
【図 5】



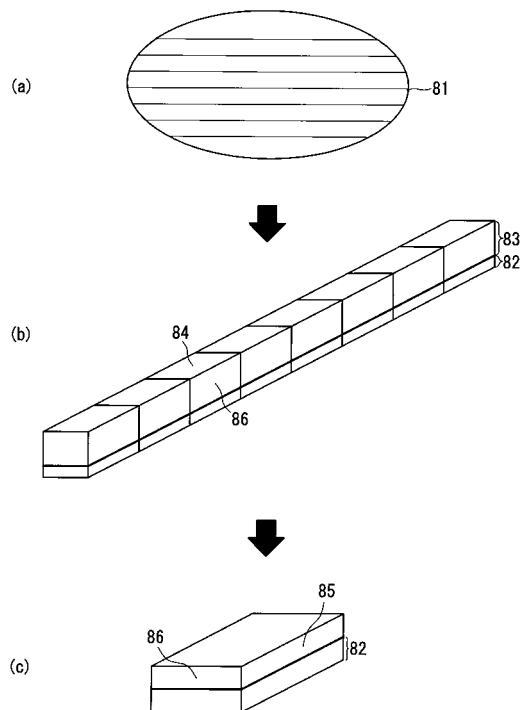
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 0 1 S 5/323 (2006.01)

(72)発明者 塚本 和芳

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

審査官 行武 哲太郎

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 8 1 6 9 6 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 3 5 5 6 1 (J P , A)
特開昭 5 9 - 3 9 2 0 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 9 9 2 5 3 (J P , A)
特開平 1 0 - 3 1 2 9 7 1 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 4 8 5 4 3 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 3 2 3 4 1 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 2 9 / 8 0 - 2 9 / 8 1 2

H 0 1 L 2 1 / 2 0 8 ; 2 1 / 3 6 8