(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3654307号
(P3654307)
(45)発行日　平成17年6月2日(2005.6.2)　(24)登録日　平成17年3月11日(2005.3.11)

(51)Int.Cl.[7]　F I
H01L 21/205　H01L 21/205

請求項の数 2　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平7-61015
(22)出願日　平成7年3月20日(1995.3.20)
(65)公開番号　特開平8-264455
(43)公開日　平成8年10月11日(1996.10.11)
審査請求日　平成14年3月20日(2002.3.20)

(73)特許権者　000005223
富士通株式会社
神奈川県川崎市中原区上小田中４丁目１番１号
(74)代理人　100091340
弁理士　高橋　敬四郎
(72)発明者　堀野　和彦
神奈川県川崎市中原区上小田中１０１５番地　富士通株式会社内

審査官　今井　拓也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体装置の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
上面を有するＳｉＣ基板を準備する工程と、
前記ＳｉＣ基板の温度を、多結晶の$Ga_{1-x-y}Al_xIn_yN$層（０≦ｘ≦０．２、０≦ｙ≦０．３）が成長する第１の温度から、該第１の温度よりも３００℃以上高く、かつ$Ga_{1-i-j}Al_iIn_jN$層（０≦ｉ≦０．２、０≦ｊ≦０．３）がエピタキシャル成長する第２の温度まで上昇させながら、前記ＳｉＣ基板の上面に$Ga_{1-x-y}Al_xIn_yN$層（０≦ｘ≦０．２、０≦ｙ≦０．３）を堆積する工程と、
前記ＳｉＣ基板の温度を前記第２の温度に維持したまま、前記$Ga_{1-x-y}Al_xIn_yN$層の上に他の$Ga_{1-i-j}Al_iIn_jN$層（０≦ｉ≦０．２、０≦ｊ≦０．３）を堆積する工程と
を含む半導体装置の製造方法。
【請求項２】
前記ＳｉＣ基板は、｛０００１｝、｛１０－１０｝、｛１１－２０｝面のうち少なくとも１つの面に垂直な面が表出した上面を有する請求項１に記載の半導体装置の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、ＧａＮ系の化合物半導体層を形成する方法、及びＧａＮ系の化合物半導体層を有する半導体装置に関する。ＧａＮ系の化合物半導体は、青色から紫外領域の発光をする

材料として注目されている。

【０００２】

【従来の技術】

従来、ＧａＮ層は有機金属気相成長法を用いて、サファイア（α－Al_2O_3）基板上に形成されていた。サファイア基板上へのＧａＮ層の形成は、例えば、基板温度を５００℃とし、トリメチルガリウム（ＴＭＧａ）とアンモニア（NH_3）を供給して厚さ約３０ｎｍの多結晶のＧａＮバッファ層を堆積する。次に基板温度を１０３０℃とし、上記と同じ原料ガスを用いてＧａＮ層を堆積する。このように、ＧａＮ層堆積開始時の基板温度を５００℃程度として多結晶のバッファ層を形成しておくことにより、その上に高品質な単結晶のＧａＮ層を形成することができる。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

従来の技術を用いてサファイア基板上に単結晶のＧａＮ層を形成することができる。しかし、サファイア基板には導電性がないため、基板裏面から電極を取り出すことができない。基板の表面のみから電極を引き出すと、正負両方の電極形成領域を確保する必要があるため、チップ面積の縮小が困難になる。

【０００４】

また、サファイア基板には劈開性がない。劈開により反射面を形成することができないため、レーザダイオードへの適用が困難になる。

本発明の目的は、導電性及び劈開性を有するＳｉＣ基板上にＧａＮ系の化合物半導体層を形成する技術を提供することである。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明の半導体装置の製造方法は、上面を有するＳｉＣ基板を準備する工程と、前記ＳｉＣ基板の温度を、多結晶の$Ga_{1-x-y}Al_xIn_yN$層（０≦ｘ≦０．２、０≦ｙ≦０．３）が成長する第１の温度から、該第１の温度よりも３００℃以上高く、かつ$Ga_{1-i-j}Al_iIn_jN$層（０≦ｉ≦０．２、０≦ｊ≦０．３）がエピタキシャル成長する第２の温度まで上昇させながら、前記ＳｉＣ基板の上面に$Ga_{1-x-y}Al_xIn_yN$層（０≦ｘ≦０．２、０≦ｙ≦０．３）を堆積する工程と、前記ＳｉＣ基板の温度を前記第２の温度に維持したまま、前記$Ga_{1-x-y}Al_xIn_yN$層の上に他の$Ga_{1-i-j}Al_iIn_jN$層（０≦ｉ≦０．２、０≦ｊ≦０．３）を堆積する工程とを含む。

【０００７】

前記ＳｉＣ基板として、｛０００１｝、｛１０－１０｝、｛１１－２０｝面のうち少なくとも１つの面に垂直な面が表出した上面を有する基板を用いてもよい。

【０００９】

【作用】

ＳｉＣ基板の表面に比較的低温で$Ga_{1-x-y}Al_xIn_yN$層（０≦ｘ≦０．２、０≦ｙ≦０．３）を形成すると、多結晶のＧａＡｌＩｎＮ層が得られる。さらに、基板温度をエピタキシャル成長する温度まで徐々に上昇させながらＧａＡｌＩｎＮ層を形成し、エピタキシャル成長する温度で一定時間ＧａＡｌＩｎＮ層を形成すると、高品質のＧａＡｌＩｎＮ層を得ることができる。

【００１０】

これは、基板温度を徐々に上昇させるため、多結晶のＧａＡｌＩｎＮ層の特定の一部の結晶粒のみが大きく成長することなく、各結晶粒が平均的に成長するためと考えられる。

【００１１】

ＳｉＣ基板の表面にバッファ層としてＩＩＩ族元素としてＡｌを含み、Ｖ族元素がＮであり、ＩＩＩ族元素中のＡｌの組成比が０．５以上であるＩＩＩ－Ｖ族化合物半導体層を形成し、このバッファ層の上にＧａＡｌＩｎＮ層を形成すると、高品質のＧａＡｌＩｎＮ層を得ることができる。

【００１２】
ＳｉＣ基板として、｛０００１｝、｛１０－１０｝、｛１１－２０｝面のうち少なくとも１つの面に垂直な面が表出した上面を有する基板を用いると、上面に垂直な面で劈開することができる。従って、レーザ共振器の作製が容易になる。
【００１３】
【実施例】
まず、サファイア基板上にＧａＮ層を成長させる方法と同様の方法で、ＳｉＣ基板上にＧａＮ層を形成する予備実験を行った結果について説明する。
【００１４】
図１は、ＧａＮ層の形成に用いた有機金属気相成長（ＭＯＣＶＤ）装置の概略断面図を示す。内部空間を有する処理容器１の一端から、原料ガス導入管４及びパージ用ガス導入管５が挿入されており、処理容器１の内部に原料ガス及びパージ用ガスが導入される。処理容器１の他端にはガス排気管６が接続されており、ガス排気管６から処理容器１内のガスが排気される。
【００１５】
処理容器１の内部空間にはカーボン製の基板保持台２が配置されており、ＧａＮ層形成時には、基板保持台２の下面に基板７が保持される。処理容器１の外部には、基板保持台２を取り囲むように高周波コイル３が巻かれている。高周波コイル３に高周波電流を流すことにより、基板保持台２を加熱し、基板保持台２からの熱伝導により基板７を加熱することができる。
【００１６】
図６は、ＧａＮ層成長中の基板温度の時間変化及び原料ガスの供給時期を示す。横軸は成長開始時からの時間、縦軸は基板温度を表す。ＳｉＣ基板を基板保持台に保持し、基板を５００℃に加熱する。処理容器内にH_2 ガスをキャリアガスとしてトリメチルガリウム（ＴＭＧａ）とアンモニア（NH_3 ）を導入し約３０ｎｍのＧａＮバッファ層を形成する。ＴＭＧａの供給を停止し基板温度が１０３０℃になるまで加熱する。
【００１７】
基板温度が１０３０℃になると再びＴＭＧａを供給し、ＧａＮ層を成長させる。所望の厚さのＧａＮ層が形成されるとＴＭＧａの供給及び基板の加熱を停止する。基板温度が約５００℃まで低下するとNH_3 の供給を停止する。
【００１８】
サファイア基板を用いた場合には、図６に示す条件で良好なＧａＮ層を形成することができる。しかし、ＳｉＣ基板上に形成されたＧａＮ層を顕微鏡で観察したところ、層内に隙間が多く見られた。また、ＳｉＣ基板表面には、小さな結晶粒が観察された。
【００１９】
顕微鏡による観察結果から、図６に示す方法によるＧａＮ層の成長過程は以下のように推察できる。
図７は、ＧａＮ層の成長過程を説明するための基板断面図を示す。基板温度５００℃でＴＭＧａとNH_3 を供給すると、図７（Ａ）に示すようにＳｉＣ基板７の表面に小さな結晶粒８が堆積する。基板温度を１０３０℃に上昇してＴＭＧａとNH_3 を供給すると、図７（Ｂ）に示すように結晶粒が成長する。さらに成長を続けると、図７（Ｃ）に示すように、特定の結晶粒９ａのみが大きく成長すると考えられる。
【００２０】
図７（Ｄ）に示すように、特定の結晶粒９ａが横方向に成長して形成されたＧａＮの塊９ｂによって基板表面が覆われるものと考えられる。このとき、基板表面の小さな結晶粒８の隙間が完全には埋まらず、ＧａＮ層内に隙間が形成されるものと考えられる。
【００２１】
次に、図２、図３を参照して、本発明の実施例について説明する。使用したＭＯＣＶＤ装置は図１に示すものと同様のものである。
（０００１）面が表出したＳｉＣ基板を洗浄し乾燥させた後、基板表面の酸化と酸化膜除

去とを繰り返し実行し、清浄な表面を露出させる。このＳｉＣ基板を図１に示すＭＯＣＶＤ装置の基板保持台２に取り付け、圧力４０Ｔｏｒｒの水素雰囲気中で１１００℃、１０分間の熱処理を行う。その後、基板温度を５００℃まで低下させ、ＧａＮがエピタキシャル成長しない温度とする。

【００２２】

図２は、ＧａＮ層成長中の基板温度の時間変化及び原料ガスの供給時期を示す。処理容器１内の圧力が２００Ｔｏｒｒになるようにキャリアガスとして水素を流し、原料ガスとして流量０．５ｓｃｃｍのＴＭＧａと流量４ｓｌｍのNH_3とを供給する。キャリアガス及び原料ガスを流しながら基板温度を１０３０℃まで徐々に上昇させ、ＧａＮがエピタキシャル成長する温度とする。基板温度の上昇速度は、約３５℃／分である。この条件におけるＧａＮ層の成長速度は約２μｍ／ｈである。

【００２３】

基板温度が１０３０℃に達すると、この温度を維持しＧａＮ層の成長を行う。所望の厚さのＧａＮ層が形成された後、ＴＭＧａの供給を停止し、基板温度を徐々に低下させる。基板温度が５００℃になったところでNH_3の供給を停止する。

【００２４】

図２に示す条件で形成した厚さ約２μｍのＧａＮ層を干渉顕微鏡で観察したところ、１０×１０mm^2以上の領域にわたって隙間の発生はなく表面は鏡面であった。また、Ｘ線回折によりＧａＮ層はｃ軸配向していることがわかった。このときのＧａＮ層の成長過程は、以下のように推察される。

【００２５】

図３は、ＧａＮ層の成長過程を説明するための基板断面図を示す。基板温度５００℃でＴＭＧａとNH_3を供給すると、ＧａＮはエピタキシャル成長しないため、図３（Ａ）に示すようにＳｉＣ基板７の表面に小さな結晶粒８が堆積する。基板温度を徐々に上昇させると、図３（Ｂ）に示すように各結晶粒８が徐々に成長する。このとき、温度上昇が緩やかであるため、特定の結晶粒のみが大きく成長することなく、各結晶粒が平均的に成長するものと考えられる。

【００２６】

さらに成長が進むと、図３（Ｃ）に示すように、結晶粒８が表面全体を覆いＧａＮ層１０が形成される。基板温度がＧａＮのエピタキシャル成長温度まで上昇すると、図３（Ｄ）に示すようにＧａＮ層１０の上にさらにＧａＮ層が層状にエピタキシャル成長すると考えられる。このように、ＧａＮ層が層状に堆積するため、隙間がなく表面が鏡面のＧａＮ層を得ることができるものと考えられる。

【００２７】

上記考察から、ＧａＮ層成長開始時の基板温度は、ＳｉＣ表面上にエピタキシャル成長せず多結晶が形成される温度であることが好ましく、ＧａＮ層が層状に成長するときにはエピタキシャル成長する程度の温度とすることが好ましいと考えられる。従って、成長開始時の基板温度は、ＧａＮ層がエピタキシャル成長する温度よりも約３００℃以上低くすることが好ましいであろう。

【００２８】

また、図３（Ｂ）から図３（Ｃ）の成長過程で、特定の結晶粒のみが大きく成長しないようにするためには、基板温度を徐々に上昇させる必要がある。図２では、温度上昇速度が約３５℃／分である場合を示したが、２０℃／分～１００℃／分程度の温度上昇速度が好適であろう。

【００２９】

図２では、基板温度をほぼ一定の速度で上昇させる場合を示したが、温度上昇速度は必ずしも一定である必要はない。例えば、温度の変化率が一定になるように時間に対して双曲線にそって温度を上昇させてもよいであろう。また、階段状に温度を上昇させてもよいであろう。

【００３０】

図４は、基板温度を階段状に上昇させる場合の基板温度の時間変化及び原料ガスの供給時期を示す。図４に示すように、基板温度を５００℃から１０３０℃まで、階段状に温度を上昇させている。なお、図４では温度を急激に上昇させる期間、ＴＭＧａの供給を一時停止している場合を示しているが、ＴＭＧａを連続的に供給してもよい。

【００３１】

このように、ＧａＮ層の成長開始温度とエピタキシャル成長温度との間に少なくとも１つの階段状部分を設けることにより、特定の結晶粒のみが大きく成長することを抑制でき、良好なＧａＮ層を得ることができると考えられる。

【００３２】

上記実施例では、ＧａＮ層を成長させる場合を説明したが、上記成長方法は$Ga_{1-x-y}Al_xIn_yN$層（０≦ｘ≦０．２、０≦ｙ≦０．３）を成長させる場合にも適用できるであろう。ＩＩＩ族元素としてＡｌもしくはＩｎを添加することにより、バンドギャップが変化する。従って、発光素子として使用する場合には、発光波長を変化させることができる。

【００３３】

次に、本発明の他の実施例について説明する。

上記実施例ではバッファ層としてＧａＮの多結晶層を用いたが、本実施例ではＡｌＮ層を用いる。まず、ＳｉＣ基板上に、原料ガスとしてトリメチルアルミニウム（ＴＭＡｌ）とアンモニア（NH_3）を使用し、ＭＯＣＶＤにより厚さ約３０ｎｍのＡｌＮ層を形成する。成長時の基板温度は約１１５０℃である。次に、基板温度を１０３０℃とし、原料ガスとしてＴＭＧａとNH_3を使用したＭＯＣＶＤにより厚さ約２μｍのＧａＮ層を形成する。

【００３４】

このように、バッファ層としてＡｌＮ層を用いることにより、隙間のない良好なＧａＮ層を形成することができた。Ｘ線回折により、このＧａＮ層はｃ軸配向していることが確認された。この場合のＧａＮ層の成長の過程は以下のように推察される。

【００３５】

図５は、ＳｉＣ基板上にＡｌＮ層、つづいてＧａＮ層が成長する過程を説明するための基板断面図を示す。図５（Ａ）に示すように、ＳｉＣ基板７の上にＡｌＮ層１１が形成される。ＡｌＮ層１１は、ＳｉＣ基板７の表面上に比較的均一に成長すると考えられる。ＡｌＮ層１１の上に１０３０℃でＧａＮ層を堆積すると、まず、図５（Ｂ）に示すように小さい結晶粒１２が形成される。成長を続けると、図５（Ｃ）に示すように結晶粒１２が横方向に成長し結晶粒同士がつながると考えられる。

【００３６】

さらに成長を続けると、図５（Ｄ）に示すようにほとんどの結晶粒がつながりＧａＮ層１２ａになる。その後、ＧａＮ層１２ａの上に層状に成長が進み、図５（Ｅ）に示すように隙間がなく表面が鏡面のＧａＮ層１２ｂが形成されると考えられる。

【００３７】

上記他の実施例では、バッファ層としてＡｌＮ層を用いる場合を説明したが、ＩＩＩ族元素としてＡｌを含み、Ｖ族元素がＮであり、ＩＩＩ族元素中のＡｌの組成比が０．５以上であるＩＩＩ－Ｖ族化合物半導体層をバッファ層として使用しても同様の効果が得られると考えられる。また、ＡｌＮ層の上に、ＧａＮ層の代わりに$Ga_{1-x-y}Al_xIn_yN$層（０≦ｘ≦０．２、０≦ｙ≦０．３）を形成する場合にも同様の効果が期待できるであろう。

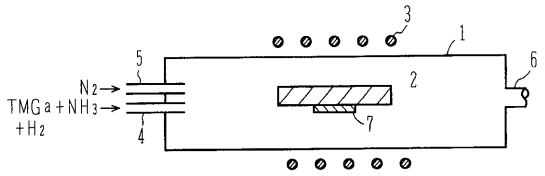
【００３８】

バッファ層としてＡｌＮ層を用いた積層構造において、ＳｉＣ基板の裏面とＧａＮ層の表面にＩｎを接触させて電極とし、厚さ方向の導電性を確認できた。また、バッファ層として多結晶ＧａＮ層を用いる場合にも導電性を有することは当業者に自明であろう。上記実施例のように、基板としてＳｉＣを用いれば基板自体が導電性を有するため、基板裏面から電極を取り出すことができる。

【００３９】
また、ＳｉＣ基板として、｛０００１｝、｛１０－１０｝、｛１１－２０｝面のうち少なくとも１つの面に垂直な面が表出した上面を有する基板を用いることにより、上面に垂直な面で劈開することができる。ＧａＮ層をレーザダイオードに適用する場合には、基板の劈開を利用することにより、容易にレーザ共振器を作製することができる。
【００４０】
以上実施例に沿って本発明を説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。例えば、種々の変更、改良、組み合わせ等が可能なことは当業者に自明であろう。
【００４１】
【発明の効果】
以上説明したように、本発明によれば、ＳｉＣ基板の上に高品質なＧａＡｌＩｎＮ層を得ることができる。ＳｉＣ基板は導電性を有するため、基板の裏面から電極を取り出すことができる。このため、チップ面積を縮小することが可能になる。また、ＳｉＣは劈開性を有するため、劈開により、レーザ共振器を容易に作製することができる。ＧａＡｌＩｎＮ層のレーザダイオードへの応用が可能になり、青色から紫外領域の発光素子の実現が期待される。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の実施例で使用したＭＯＣＶＤ装置の概略断面図である。
【図２】本発明の実施例によるＧａＮ層成長方法における基板温度の時間変化及び原料の供給時期を示すグラフである。
【図３】本発明の実施例によるＧａＮ層の成長過程を説明するための基板の断面図である。
【図４】本発明の実施例によるＧａＮ層成長方法において、基板温度の上昇を階段状にした場合の基板温度の時間変化及び原料の供給時期を示すグラフである。
【図５】本発明の他の実施例によるＧａＮ層の成長過程を説明するための基板の断面図である。
【図６】ＳｉＣ基板状にＧａＮ層を成長させる予備実験における基板温度の時間変化及び原料の供給時期を示すグラフである。
【図７】図６に示す予備実験におけるＧａＮ層の成長過程を説明するための基板の断面図である。
【符号の説明】
１　処理容器
２　基板保持台
３　高周波コイル
４　原料ガス導入管
５　パージ用ガス導入管
６　ガス排気管
７　ＳｉＣ基板
８、１２　結晶粒
９ａ、９ｂ　ＧａＮの塊
１０、１２ａ、１２ｂ　ＧａＮ層
１１　ＡｌＮ層

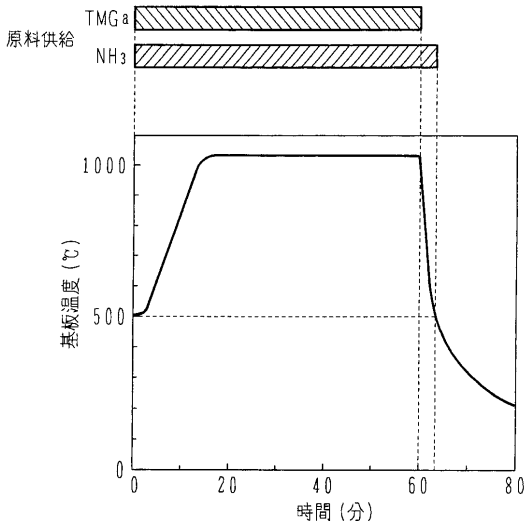
【図１】

MOCVD装置



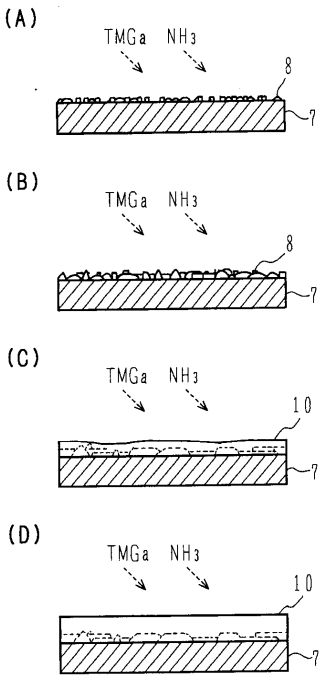
【図２】

GaN層成長条件



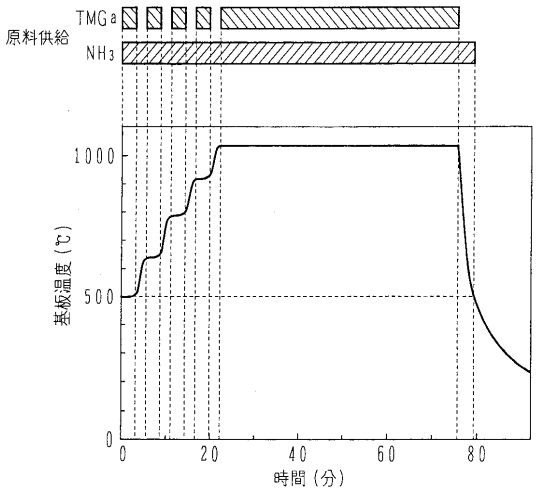
【図３】

GaN層の成長過程



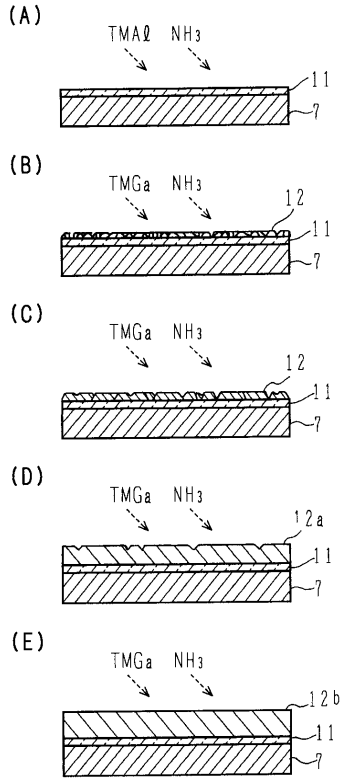
【図４】

GaN層の他の成長条件



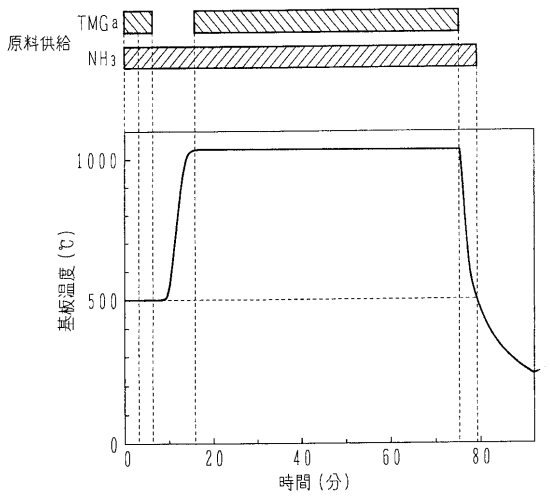
【図５】

他の実施例によるＧａＮ層の成長過程



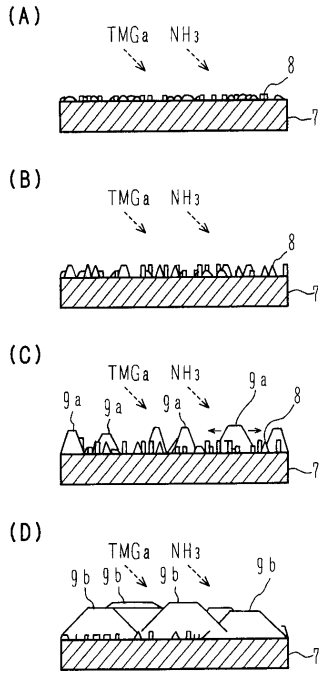
【図６】

ＧａＮ層の他の成長条件（予備実験）



【図７】

ＧａＮ層の成長過程（予備実験）



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０６－２４４１２２（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２４２９８５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１７７０４６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２９１６１８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３４３７３７（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２０６５１３（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０４１５４１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２０３８３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１１６０９２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01L 21/205
H01L 33/00