

(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2009-91245

(P2009-91245A)

(43) 公開日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C30B 29/38 (2006.01)</b>	C30B 29/38 D	4G077
<b>C30B 25/02 (2006.01)</b>	C30B 25/02 Z	4K030
<b>C23C 16/30 (2006.01)</b>	C23C 16/30	5F045
<b>H01L 21/205 (2006.01)</b>	H01L 21/205	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2009-6955 (P2009-6955)  
 (22) 出願日 平成21年1月15日 (2009.1.15)  
 (62) 分割の表示 特願2005-75734 (P2005-75734) の分割  
 原出願日 平成17年3月16日 (2005.3.16)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-85372 (P2004-85372)  
 (32) 優先日 平成16年3月23日 (2004.3.23)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002130  
 住友電気工業株式会社  
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100092657  
 弁理士 寺崎 史朗  
 (74) 代理人 100113435  
 弁理士 黒木 義樹  
 (74) 代理人 100108257  
 弁理士 近藤 伊知良  
 (72) 発明者 纈纈 明伯  
 東京都府中市幸町2-41-13府中第3  
 住宅2-103

最終頁に続く

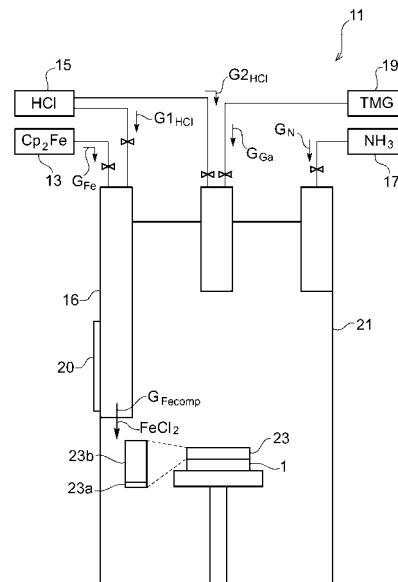
(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム基板及びエピタキシャル基板

(57) 【要約】

【課題】鉄が添加されており半絶縁性のGaN基板のための窒化ガリウムを形成する方法を提供する。

【解決手段】有機金属塩化水素気相装置11のサセプタ上に、(0001)面を有するサファイア基板といった基板1を配置する。次いで、フェロセンといった鉄化合物のソース13からの鉄化合物ガスG<sub>Fe</sub>と塩化水素ソース15からの塩化水素ガスG<sub>1HCl</sub>を混合器16において反応させて、塩化鉄(FeCl<sub>2</sub>)といった鉄含有反応物のガスG<sub>Fecomp</sub>を生成する。この生成と共に、鉄含有反応物G<sub>Fecomp</sub>、窒素ソース17からの窒素元素を含む第1の物質のガスG<sub>N</sub>およびガリウム元素を含む第2の物質のガスG<sub>Ga</sub>を反応管21に供給して、鉄が添加された窒化ガリウム23を基板1上に形成する。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

鉄が添加された窒化ガリウム基板であって、

鉄が添加されており窒化ガリウム基板のための窒化ガリウムを形成する方法であって、鉄化合物ガスおよび塩化水素ガスを反応させて、鉄を含む反応物を生成する工程と、前記反応物のガス、窒素元素を含む第 1 のガスおよびガリウム元素を含む第 2 のガスを反応管に供給して、鉄が添加された窒化ガリウム領域を基板上に形成する工程を備える前記方法により作製され、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以上の鉄濃度と 100 マイクロメートル以上の厚さとを有することを特徴とする窒化ガリウム基板。

## 【請求項 2】

該窒化ガリウム基板の比抵抗が  $1 \times 10^5 \cdot \text{cm}$  以上である、ことを特徴とする請求項 1 に記載された窒化ガリウム基板。

## 【請求項 3】

該窒化ガリウム基板の比抵抗が  $1 \times 10^7 \cdot \text{cm}$  以上である、ことを特徴とする請求項 2 に記載された窒化ガリウム基板。

## 【請求項 4】

前記鉄濃度は  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載された窒化ガリウム基板。

## 【請求項 5】

$5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以上の鉄濃度と 100 マイクロメートル以上の厚さとを有する半絶縁性の窒化ガリウム基板と、

前記窒化ガリウム基板上に設けられた一または複数の III 族窒化物膜とを備えることを特徴とするエピタキシャル基板。

## 【請求項 6】

前記窒化ガリウム基板の比抵抗値が  $1 \times 10^5 \cdot \text{cm}$  以上である、ことを特徴とする請求項 5 に記載されたエピタキシャル基板。

## 【請求項 7】

前記窒化ガリウム基板の比抵抗値が  $1 \times 10^7 \cdot \text{cm}$  以上である、ことを特徴とする請求項 6 に記載されたエピタキシャル基板。

## 【請求項 8】

前記鉄濃度は  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  以下であることを特徴とする請求項 5 から請求項 7 のいずれか一項に記載されたエピタキシャル基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、半絶縁性の窒化ガリウム基板、及びこの基板を用いたエピタキシャル基板に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

文献 1 (phys. stat. sol. (a) 200, No.1, 18-21 (2003)/DOI10.1002/pssa.200303273) では、鉄ドーブ GaN 試料が、ハイドライド気相エピタキシ (HVPE) 装置を用いてサファイア基板上に成長されている。鉄ドーパントは、金属鉄上を HCl を通過させることによって生成された塩化鉄の形態で供給される。最も抵抗が大きい GaN サンプルの鉄濃度は、 $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  である。

## 【0003】

文献 2 (APPLIED PHYSICS LETTERS Vol.81, No. 3, 15 JULY 2002, 439-441) では、鉄ドーブ GaN 層が、有機金属気相成長 (MOCVD) 法を用いて成長されている。鉄ドーパントは、フェロセン (ビスクロペンタジエニル鉄:  $\text{Cp}^2\text{Fe}$ ) の形態でキャリアガス (水素) を用いて供給されている。 $7 \times 10^9 / \text{sq}$  を持つ GaN 層の厚さは、2.6 マイクロメートルである。

10

20

30

40

50

## 【0004】

文献3（特開平11-40897号公報）には、InP系半導体レーザ素子が記載されている。この半導体レーザ素子は、鉄ドーブ高抵抗InP半導体層を有している。

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0005】

【非特許文献1】phys. stat. sol. (a) 200, No. 1, 18-21 (2003)/DOI 10.1002/pssa.200303273

【非特許文献2】APPLIED PHYSICS LETTERS、Vol. 81, No. 3, 15 JULY 2002, 439-441

## 【特許文献】

10

## 【0006】

【特許文献1】特開平11-40897号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

近年、GaN系電子デバイスは、高速高耐圧デバイスを達成できる材料として注目されている。一般に、GaN系電子デバイスを作製するためには、基板としてサファイア基板およびシリコンカーバイド(SiC)基板が用いられている。またGaN系電子デバイスを高速動作させるためには、半絶縁性基板を用いて基板に係る浮遊容量を低減することが必須である。

20

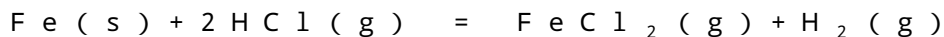
## 【0008】

上記の基板の格子定数は、AlGaN層およびGaN層の格子定数と大きく異なる。これ故に、これらの半導体層には、多数の転位が発生する。このため、さらなる高耐圧デバイスを作製するためには、上記の半導体層の格子定数に近いあるいは一致する基板（例えば、GaN基板およびAlN基板）を用いることが好ましい。GaN基板に関しては、導電性基板がようやく商業的に利用可能になったところであり、半絶縁性GaN基板は利用可能ではない。半絶縁性GaN基板およびAlN基板は両者とも開発段階である。

## 【0009】

文献1では、鉄ドーパントは、金属鉄上をHClを通過させることによって塩化鉄の形態で供給される。この方法では、金属鉄の表面上に鉄酸化物が存在するので、塩酸と鉄との反応が不安定である。この方法は、安定した製造を行うためには更なる工夫が必要である。また、キャリアガス中にH<sub>2</sub>が存在すると、

30



の反応の平衡が左に傾きFeCl<sub>2</sub>の生成が妨げられるので、キャリアガスにはN<sub>2</sub>等の不活性ガスを用いる必要がある。一方、金属鉄の純度は5N程度である。この金属鉄を鉄ソースとして用いる場合、鉄以外の不純物が、鉄と共にドーブされる。

## 【0010】

文献3では、有機金属気相成長(MOCVD)法を用いて、鉄がドーブされた高抵抗InP半導体膜をフェロセンを用いて成長している。また、文献2では、MOCVD法を用いて、フェロセンが、水素キャリアガスを用いて反応炉へ供給されている。MOCVD法では、基板付近のみが加熱されている。

40

## 【0011】

しかしながら、外部ヒータ加熱を用いるVPE法で基板上にGaN厚膜を堆積する場合、フェロセンは、



という反応により水素と反応する。分解して生じた鉄は、ドロップレット(droplet)になり、鉄ドーパントが適切に基板上に到達しない。故に、鉄添加により高比抵抗を示す半絶縁性のGaN基板のための窒化ガリウム厚膜を作製することができない。

## 【0012】

本発明は、このような事情を鑑みてなされたものであり、鉄が添加された半絶縁性のG

50

a N基板を提供することを目的とするものであり、またこの基板を用いたエピタキシャル基板を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の一側面は、鉄が添加された窒化ガリウム基板である。この窒化ガリウム基板は、以下の方法で作製されており、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上の鉄濃度と100マイクロメートル以上の厚さとを有する。上記の方法は、鉄が添加されており窒化ガリウム基板のための窒化ガリウムを形成する方法であり、鉄化合物ガスおよび塩化水素ガスを反応させて、鉄を含む反応物を生成する工程と、前記反応物のガス、窒素元素を含む第1のガスおよびガリウム元素を含む第2のガスを反応管に供給して、鉄が添加された窒化ガリウム領域を基板上に形成する工程を備える。

10

【0014】

本発明によれば、窒化ガリウム基板は、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上の鉄濃度と100マイクロメートル以上の厚さとを有する。この窒化ガリウム基板によれば、半導体デバイスの作製に用いることができる半絶縁性を示す窒化ガリウム基板が提供される。

【0015】

本発明に係る窒化ガリウム基板では、該窒化ガリウム基板の比抵抗が $1 \times 10^5 \text{ cm}$ 以上である。

【0016】

この窒化ガリウム基板によれば、半導体デバイスの作製に用いることができ $1 \times 10^5 \text{ cm}$ 以上の比抵抗を有する窒化ガリウム基板が提供される。

20

【0017】

本発明に係る窒化ガリウム基板では、該窒化ガリウム基板の比抵抗が $1 \times 10^7 \text{ cm}$ 以上であることが好ましい。

【0018】

この窒化ガリウム基板によれば、半導体デバイスの作製に用いることができ $1 \times 10^7 \text{ cm}$ 以上の比抵抗を有する窒化ガリウム基板が提供される。

【0019】

本発明に係る窒化ガリウム基板では、前記鉄濃度は $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。

30

【0020】

この窒化ガリウム基板によれば、鉄濃度が $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下であれば、多量の鉄添加による比抵抗の低下、結晶性の劣化が無い。

【0021】

本発明の別の側面によれば、エピタキシャル基板は、(a)  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上の鉄濃度と100マイクロメートル以上の厚さとを有する半絶縁性の窒化ガリウム基板と、(b) 前記窒化ガリウム基板上に設けられた一または複数のIII族窒化物膜とを備える。

【0022】

このエピタキシャル基板によれば、半導体デバイスの作製に用いることができ半絶縁性を示す窒化ガリウム基板が提供される。

40

【0023】

本発明に係るエピタキシャル基板では、前記窒化ガリウム基板の比抵抗値が $1 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ 以上である。

【0024】

このエピタキシャル基板によれば、比抵抗が $1 \times 10^5 \text{ cm}$ 以上の窒化ガリウム基板を用いており半導体デバイスの作製に用いることができるエピタキシャル基板が提供される。

【0025】

本発明に係るピタキシャル基板によれば、前記窒化ガリウム基板の比抵抗値が $1 \times 10$

50

$7 \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましい。

【0026】

このエピタキシャル基板によれば、比抵抗が $1 \times 10^7 \text{ cm}$ 以上の窒化ガリウム基板を用いており半導体デバイスの作製に用いることができるエピタキシャル基板が提供される。

【0027】

本発明に係るエピタキシャル基板では、前記鉄濃度は $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。

【0028】

このエピタキシャル基板によれば、鉄濃度が $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下であれば、多量の鉄添加による比抵抗の低下、結晶性の劣化が無い。

【0029】

本発明の更なる別の側面は、鉄が添加されており窒化ガリウム基板のための窒化ガリウムを形成する方法である。この方法は、鉄化合物を供給して、ハイドライドVPE法または有機金属塩化水素VPE法で、鉄が添加された窒化ガリウム領域を形成する工程を備える。

【0030】

この方法によれば、金属鉄を用いること無く鉄化合物を用いるので、鉄ドーピングに伴って鉄以外の不純物が窒化ガリウム領域に添加されることを防ぐことができる。ハイドライドVPE法または有機金属塩化水素VPE法を用いて鉄化合物を供給するので、鉄のドロップレットの発生が小さく鉄を成長領域に供給することができる。故に、良好な半絶縁性を示す窒化ガリウム領域が形成される。

【0031】

本発明に係る方法では、窒化ガリウム領域を形成する前記工程では、前記鉄化合物として有機金属鉄が用いられることが好ましい。

【0032】

この方法では、有機金属鉄が有用である。

【0033】

本発明に係る方法では、窒化ガリウム領域を形成する前記工程では、前記有機金属鉄として、 $\text{Cp}_2\text{Fe}$ （ピスシクロペンタジエニル鉄、化学式： $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ ）および $\text{MeCp}_2\text{Fe}$ （ピスメチルシクロペンタジエニル鉄、化学式： $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$ ）の少なくともいずれかが用いられることが好ましい。

【0034】

好適な実施例では、 $\text{Cp}_2\text{Fe}$ （ピスシクロペンタジエニル鉄）および $\text{MeCp}_2\text{Fe}$ （ピスメチルシクロペンタジエニル鉄）が有用である。

【0035】

本発明のまた更なる別の側面は、鉄が添加されており窒化ガリウム基板のための窒化ガリウムを形成する方法である。この方法は、(a)鉄化合物および塩化水素を反応させて、鉄を含む反応物を生成する工程と、(b)前記反応物のガス、窒素元素を含む第1のガスおよびガリウム元素を含む第2のガスを反応管に供給して、鉄が添加された窒化ガリウム領域を基板上に形成する工程とを備える。

【0036】

この方法によれば、原料ガスを反応装置に供給するに先立って、鉄を含む反応物を鉄化合物および塩化水素から生成するので、鉄のドロップレットの発生が小さい。また、鉄を成長領域に供給することができる。金属鉄を用いること無く鉄化合物を用いるので、鉄ドーピングに付随して鉄以外の不純物が窒化ガリウム領域に添加されることを防ぐことができる。

【0037】

本発明に係る方法では、反応物を生成する前記工程では、前記鉄化合物として、 $\text{Cp}_2\text{Fe}$ （ピスシクロペンタジエニル鉄、化学式： $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ ）および $\text{MeCp}_2\text{F}$

10

20

30

40

50

e (ビスメチルシクロペンタジエニル鉄、化学式： $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$ )の少なくともいずれかが用いられることが好ましい。

【0038】

この方法では、反応物を生成する前記工程では、摂氏300度以上の温度で鉄化合物および塩化水素を反応させることが好ましい。

【0039】

この方法によれば、第1および第2のガスと共に用いる鉄化合物ガスを生成するためには、摂氏300度以上の温度で鉄化合物ガスおよび塩化水素ガスを反応させることが好ましい。

【0040】

また、この方法では、反応物を生成する前記工程では、1100度以下の温度で鉄化合物および塩化水素を反応させることが好ましい。これは、石英管を安定して使用できる上限温度であるからである。

【0041】

本発明に係る方法では、前記第2のガスの分圧( $P_{Ga}$ )と前記鉄化合物ガスの分圧( $P_{Fe}$ )との比( $P_{Fe}/P_{Ga}$ )は0.01以上であることが好ましい。

【0042】

この方法によれば、GaN成長層内への鉄取り込みが減少すること無く高抵抗の成長層が得られる。

【0043】

本発明に係る方法では、前記鉄化合物、前記鉄化合物ガスのためのキャリアガスとして、 $\text{H}_2$ ガスが使用されることが好ましい。 $\text{H}_2$ ガスを用いると、窒素ガスに比べて反応炉内の対流が小さくなるので、表面モフォロジーといった成膜の均一性が向上される。

【0044】

本発明の上記の目的および他の目的、特徴、並びに利点は、添付図面を参照して進められる本発明の好適な実施の形態の以下の詳細な記述から、より容易に明らかになる。

【発明の効果】

【0045】

以上説明したように、本発明によれば、鉄が添加された窒化ガリウム基板が提供され、また、この基板を用いたエピタキシャル基板が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】図1(A)は、第1の実施の形態に係る、鉄が添加された窒化ガリウムを形成する方法を示す工程図である。図1(B)は、バルク窒化ガリウム厚膜から窒化ガリウム基板を作製する手順を示す図面である。図1(C)は、半絶縁性窒化ガリウム基板を用いるエピタキシャル基板を示す図面である。

【図2】図2は、有機金属塩化水素気相成長法を用いて、窒化ガリウム基板のための、鉄が添加された窒化ガリウムバルクを形成するための装置を概略的に示す図面である。

【図3】図3は、ハイドライドVPE法を用いて、窒化ガリウム基板のための、鉄が添加された窒化ガリウムバルクを形成するための装置を概略的に示す図面である。

【図4】図4は、第2の実施の形態に従って成長された窒化ガリウム厚膜のn型キャリアの濃度を示すグラフである。

【図5】図5は、第2の実施の形態に従って成長された窒化ガリウム厚膜の比抵抗を示すグラフである。

【図6】図6は、窒化ガリウム膜の鉄濃度を示す図面である。

【発明を実施するための形態】

【0047】

本発明の知見は、例示として示された添付図面を参照して以下の詳細な記述を考慮することによって容易に理解できる。引き続き、添付図面を参照しながら、本発明に係る実施の形態に係る電子デバイス用の半絶縁性基板及びその製造方法を説明する。可能な場合

10

20

30

40

50

には、同一の部分には同一の符号を付する。

【0048】

(第1の実施の形態)

図1(A)は、第1の実施の形態に係る、鉄が添加された窒化ガリウムを形成する方法を示す工程図である。まず、工程S100では、基板を反応装置の支持台上に配置する。基板としては、例えば、(0001)面を有するサファイア基板を用いることができる。この基板に替えて、(0001)面を有するSiC、GaAs基板(111)面、GaP基板(111)面、InP基板(111)面等を用いることができる。

【0049】

次いで、工程S101では、鉄化合物、ガリウム化合物およびアンモニアを反応炉に供給して、基板上に窒化ガリウム厚膜を形成する。この窒化ガリウム厚膜には、鉄が添加されており、半絶縁性を示す。この成膜は、ハイドライドVPE法または有機金属塩化水素VPE法で行われる。

10

【0050】

この方法によれば、金属鉄を用いることなく鉄化合物を用いるので、鉄ドーピングに伴って鉄以外の不純物が窒化ガリウム領域に添加されることを防ぐことができる。ハイドライドVPE法または有機金属塩化水素VPE法を用いる成膜においてドーパントとしての塩化鉄を供給するので、鉄のドロップレットの発生が小さい。鉄ドーパントを成長領域に供給できる。故に、良好な半絶縁性を示す窒化ガリウム厚膜がハイドライドVPE法または有機金属塩化水素VPE法を用いて形成される。

20

【0051】

鉄化合物として有機金属鉄が用いられることが好ましい。例えば、有機金属鉄を塩化水素と混合器内で予め反応させた後に、この反応物のガスを反応炉に供給する。反応物には、塩化鉄が含まれる。有機金属鉄として、 $Cp_2Fe$  (ビスシクロペンタジエニル鉄、化学式： $(C_5H_5)_2Fe$ ) および  $MeCp_2Fe$  (ビスメチルシクロペンタジエニル鉄、化学式： $(CH_3C_5H_4)_2Fe$ ) の少なくともいずれかが用いられることが好ましい。

【0052】

窒化ガリウム厚膜は、100マイクロメートル以上の厚さを有しており、好ましくは400マイクロメートル以上の厚さを有する。また、窒化ガリウム厚膜は、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以上の鉄濃度を有することが好ましい。この鉄濃度によれば、半導体デバイスの作製に用いることができ半絶縁性の窒化ガリウム基板のために窒化ガリウム厚膜を用いることができる。窒化ガリウム厚膜の比抵抗が  $1 \times 10^5 \text{ cm}$  以上であることが好ましい。この厚膜によれば、半導体デバイスの作製に用いることができ  $1 \times 10^5 \text{ cm}$  以上の比抵抗を有する窒化ガリウム基板が提供される。また、さらに好ましくは、窒化ガリウム厚膜の比抵抗が  $1 \times 10^7 \text{ cm}$  以上である。この厚膜によれば、半導体デバイスの作製に用いることができ  $1 \times 10^7 \text{ cm}$  以上の比抵抗を有する窒化ガリウム基板を作製できる。窒化ガリウム厚膜の鉄濃度は  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  以下であることが好ましい。窒化ガリウム厚膜の鉄濃度が  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  以下であれば、多量の鉄添加による比抵抗の低下、結晶性の劣化が無い。窒化ガリウム基板の結晶内含有鉄濃度が  $1 \times 10^{17}$  以上  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  以下であれば、 $1 \times 10^7 \cdot \text{cm}$  以上である高品質かつ高比抵抗の窒化ガリウム基板が得られる。この窒化ガリウム基板上に一または複数のIII族窒化物膜を設ければ、窒化ガリウム系電子デバイスのために好適なエピタキシャル基板が提供される。

30

40

【0053】

次いで、工程S102では、図1(B)に示されるように、基板1から窒化ガリウム厚膜3を分離する。自立可能な窒化ガリウム厚膜が得られる。

【0054】

この後に、工程S103では、図1(B)に示されるように、窒化ガリウム厚膜3をスライスおよび研磨の少なくともいずれか一方の処理を施すことにより、窒化ガリウム厚膜

50

3 から一又は複数の窒化ガリウム基板 5 を作製する。個々の窒化ガリウム基板の厚さは、少なくとも 100 マイクロメートルである。全体にわたって鉄が添加された半絶縁性の GaN 基板が提供される。この半絶縁性基板は、ガリウム窒化物系化合物半導体を用いた電界効果トランジスタといった電子デバイスを作製するために用いることができる。

【0055】

図 1 (C) は、半絶縁性窒化ガリウム基板を用いるエピタキシャル基板 7 を示す図面である。エピタキシャル基板 7 は、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以上の鉄濃度と 100 マイクロメートル以上の厚さとを有する窒化ガリウム基板 5 と、窒化ガリウム基板 5 上に設けられた一または複数の III 族窒化物膜 9 とを備える。基板 5 の厚さが 100 マイクロメートル以上であれば、電子デバイス作製の基板として利用でき、且つ下地としての機械的強度も十分ある。基板 5 の鉄濃度が  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以上であれば、電子デバイス作製の基板として利用でき、また浮遊容量も低減可能である。好適な実施例では、III 族窒化物膜 9 a、III 族窒化物膜 9 b、III 族窒化物膜 9 c は、それぞれ、 $\text{Al}_x \text{In}_y \text{Ga}_{1-x-y} \text{N}$  (X: 0 以上 1 以下、Y: 0 以上 1 以下) である。

10

【0056】

以上説明したように、本実施の形態によれば、鉄が添加されており半絶縁性の GaN 基板のための窒化ガリウムを形成する方法、窒化ガリウム基板およびエピタキシャル基板が提供される。

【0057】

(第 2 の実施の形態)

20

図 2 は、有機金属塩化水素気相成長法を用いて、窒化ガリウム基板のための、鉄が添加された窒化ガリウムバルクを形成するための装置を概略的に示す図面である。

【0058】

まず、(0001) 面を有するサファイア基板といった基板 1 を有機金属塩化水素気相装置 11 のセセプタ上に配置する。次いで、フェロセンといった鉄化合物のソース 13 からの鉄化合物ガス  $G_{\text{Fe}}$  と塩化水素ソース 15 からの塩化水素ガス  $G_{\text{HCl}}$  を混合器 16 において反応させて、塩化鉄 ( $\text{FeCl}_2$ ) といった鉄含有反応物のガス  $G_{\text{FeCl}_2}$  を生成する。混合器 16 には、ヒータ 20 (温度コントローラを含む) が取り付けられている。この生成と共に、反応物  $G_{\text{FeCl}_2}$ 、窒素ソース 17 からの窒素元素を含む第 1 の物質のガス  $G_{\text{N}}$  およびガリウム元素を含む第 2 の物質のガス  $G_{\text{Ga}}$  を反応管 21 に供給して、鉄が添加された窒化ガリウム 23 を基板 1 上に形成する。

30

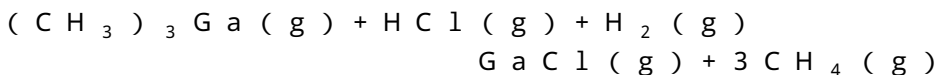
【0059】

この方法によれば、原料ガス  $G_{\text{Fe}}$ 、 $G_{\text{Ga}}$ 、 $G_{\text{N}}$  を反応管 21 に供給するに先立って、鉄化合物ガス  $G_{\text{Fe}}$  および塩化水素ガス  $G_{\text{HCl}}$  から、鉄を含む反応物  $G_{\text{FeCl}_2}$  を生成するので、反応管 21 内において鉄のドロップレットの発生が小さく、これにより鉄ドーパントが成長領域 23 に供給されることができる。金属鉄を用いること無く鉄化合物を用いるので、鉄ドーピングと共に鉄以外の不純物が窒化ガリウム領域に添加されることを防ぐことができる。好適な実施例では、成長装置 11 は、III 族原料として有機金属を用いると共に、V 族原料として水素化物であるアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を用いた有機金属塩化水素 VPE 装置である。

40

【0060】

ガリウム原料としては、温度を一定に保つ恒温装置付き容器内に収納されたトリメチルガリウムといった有機金属ガリウムをキャリアガス (例えば、水素ガス) を用いて反応管 21 へ輸送する。ガリウム原料と並列に塩化水素ガス  $G_{\text{HCl}}$  を反応管 21 へ導入する。トリメチルガリウムおよび塩化水素から、以下の化学反応



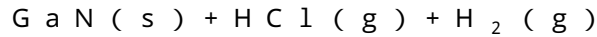
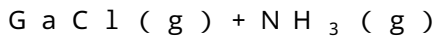
により塩化ガリウムが生成される。塩化ガリウムのガスは、反応管 21 に供給される。

【0061】

アンモニアガスが反応管 21 に導入される。アンモニアは、下記の化学反応

50

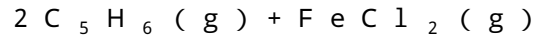
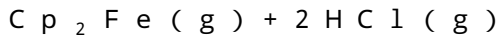




により塩化ガリウムと反応して窒化ガリウムを生成する。窒化ガリウムは基板 1 上に堆積される。

#### 【0062】

鉄原料としては、温度を一定に保つ恒温装置付き容器内に収納されたフェロセンといった有機金属鉄をキャリアガス（例えば、水素ガス、或いは水素ガスと不活性ガスとの混合ガス）を用いて反応管 2 1 へ輸送する。輸送の途中に設けられた混合器 1 6 において、フェロセンは下記の化学反応



により塩化水素と反応して、塩化鉄を生成する。塩化鉄を用いると、ドーパントを基板 1 の直上に輸送できる。

#### 【0063】

一実施例では、(0001)面を有するサファイア基板上に、鉄が添加された窒化ガリウム厚膜 2 3 を成長する。まず、サファイア基板上に摂氏 500 度といった低温で、約 50 ナノメートルの GaN バッファ層 2 3 a を成長する。摂氏 1000 度に昇温した後に、約 1 時間、バルク GaN 厚膜 2 3 b を成長する。一実施例では

GaN バッファ層 2 3 a :

$$\text{TMG 分圧 } P_{\text{TMG}} = 81.06 \text{ Pa } (8 \times 10^{-4} \text{ atm})$$

$$\text{塩化水素分圧 } P_{\text{HCl}} = 81.1 \text{ Pa } (8 \times 10^{-4} \text{ atm})$$

$$\text{アンモニア分圧 } P_{\text{NH}_3} = 16200 \text{ Pa } (0.16 \text{ atm})$$

バルク GaN 厚膜 2 3 b :

$$\text{TMG 分圧 } P_{\text{TMG}} = 304 \text{ Pa } (3 \times 10^{-3} \text{ atm})$$

$$\text{塩化水素分圧 } P_{\text{HCl}} = 304 \text{ Pa } (3 \times 10^{-3} \text{ atm})$$

$$\text{アンモニア分圧 } P_{\text{NH}_3} = 15200 \text{ Pa } (0.15 \text{ atm})$$

である。フェロセンといった鉄原料は、パラメータ  $P_{\text{Cp}_2\text{Fe}} / P_{\text{TMG}}$  によって規定される。

#### 【0064】

サファイア基板に替えて、GaAs 基板、GaP 基板、InP 基板、SiC 基板等を用いても良く、これらの基板を使用するための成長条件は、GaN バッファ層、バルク GaN 層の成長温度として、それぞれ、摂氏 550 度および摂氏 920 度を用いる点を除いて、上記のサファイア基板上とほぼ同じである。

#### 【0065】

好適な実施例では、トリメチルガリウムといった有機金属ガリウムの分圧  $P_{\text{TMG}}$  の範囲は、50.7 Pa ( $5 \times 10^{-4}$  atm) 以上である。また、分圧  $P_{\text{TMG}}$  の範囲は、5070 Pa ( $5 \times 10^{-2}$  atm) 以下である。この範囲であると、バルク成長に適した高速成長が実現可能である。

#### 【0066】

塩化水素の分圧  $P_{\text{HCl}}$  の好適な範囲は、50.7 Pa ( $5 \times 10^{-4}$  atm) 以上である。また、分圧  $P_{\text{HCl}}$  の好適な範囲は、5070 Pa ( $5 \times 10^{-2}$  atm) 以下である。この範囲であると、分圧  $P_{\text{HCl}_2}$  と分圧  $P_{\text{TMG}}$  を同じ供給分圧、分圧  $P_{\text{HCl}_1}$  と分圧  $P_{\text{Cp}_2\text{Fe}}$  を同じ供給分圧にすることが反応を安定して行うために好適である。

#### 【0067】

アンモニアの分圧  $P_{\text{NH}_3}$  の好適な範囲は 1010 Pa ( $1 \times 10^{-2}$  atm) 以上であり、分圧  $P_{\text{NH}_3}$  の好適な範囲は 50700 Pa ( $5 \times 10^{-1}$  atm) 以下である。

#### 【0068】

また、バルク窒化ガリウム厚膜の成膜のために好適な成膜温度は、摂氏 920 度以上が好ましい。また、好適な成膜温度は、摂氏 1100 度以下が好ましい。この範囲であると

10

20

30

40

50

、結晶欠陥の少ない良質の GaN 成長層が得られる。

【0069】

フェロセンといった有機金属鉄と塩化水素との反応は、摂氏300度以上であることが好ましい。この範囲の温度を越えて温度が低すぎると、反応速度が小さくなり塩化鉄の生成が不十分となる。この結果、反応管21内に鉄のドロップレットが生じる。

【0070】

本実施の形態においても、有機金属鉄として、 $Cp_2Fe$ （ビスシクロペンタジエニル鉄、化学式： $(C_5H_5)_2Fe$ ）および  $MeCp_2Fe$ （ビスメチルシクロペンタジエニル鉄、化学式： $(CH_3C_5H_4)_2Fe$ ）の少なくともいずれかが用いられることが好ましい。

10

【0071】

フェロセンといった有機金属鉄と HCl を反応させるために、実質的に  $H_2$  ガスからなるキャリアガスを用いても Fe ドロップレットが生じにくく、また、窒素ガスに比べて反応炉内の対流が小さくなるので、表面モフォロジーといった成膜の均一性が向上される。また、 $H_2$  ガスは、窒素ガスに比べて高純度なものが得られる。

【0072】

また、トリメチルガリウムといったガリウムソースのガスの分圧 ( $P_{Ga}$ ) とフェロセンといった有機金属鉄の分圧 ( $P_{Fe}$ ) との比 ( $P_{Fe}/P_{Ga}$ ) は 0.01 以上であることが好ましい。この範囲の分圧では、多量の鉄添加による比抵抗の低下、結晶性の劣化が無い。

20

【0073】

このように成長されたバルク GaN 厚膜を用いて、第1の実施の形態において説明したように、一又は複数の半絶縁性の窒化ガリウム基板を作製することができる。また、この半絶縁性の窒化ガリウム基板上に設けられた一又は複数の III 族窒化物膜 ( $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$  膜 ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ )) を備えるエピタキシャル基板が提供される。

【0074】

以上説明したように、本実施の形態によれば、鉄が添加されており半絶縁性の GaN 基板のための窒化ガリウムを形成する方法、窒化ガリウム基板およびエピタキシャル基板が提供される。

30

【0075】

（第3の実施の形態）

図3は、ハイドライド VPE 法を用いて、鉄が添加されており窒化ガリウム基板のための窒化ガリウムバルクを形成するための装置を概略的に示す図面である。

【0076】

まず、ハイドライド VPE 装置 31 のサセプタ上に、(0001) 面を有するサファイア基板といった基板 1 を配置する。次いで、フェロセンといった鉄化合物のソース 33 からの鉄化合物ガス  $G_{Fe}$  と塩化水素ソース 35 からの塩化水素ガス  $G_{HCl}$  を混合器 36 において反応させて、塩化鉄 ( $FeCl_2$ ) といった鉄含有の反応物のガス  $G_{FeCl_2}$  を生成する。混合器 36 には、ヒータ 40 (温度コントローラを含む) が取り付けられている。

40

【0077】

反応管 41 内には III 族原料の金属ガリウムがソースポートといった容器 42 内に収納されており、この容器 42 には、塩化水素ソース 35 から塩化水素ガス  $G_{HCl}$  を供給する。容器 42 には、ヒータ 44 によって加熱されている。塩化水素ガス  $G_{HCl}$  が金属ガリウム上に通過するときに、下記の化学反応

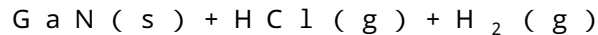
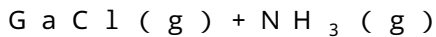


に従って塩化ガリウム ( $GaCl$ ) が生じる。ヒータ 44 を用いて、ソースボードの温度は、例えば摂氏 800 度以上の温度に保持されている。

【0078】

50

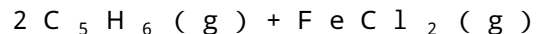
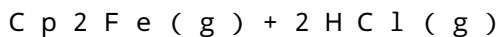
反応物  $G_{FeComp}$  および塩化ガリウム  $G_{GaCl}$  に加えて、窒素ソース 37 からの窒素元素を含む第 1 の物質のガス  $G_N$  を反応管 41 に供給する。アンモニアガスが反応管 41 に導入されると、アンモニアは下記の化学反応



により塩化ガリウムと反応して、鉄が添加された窒化ガリウム 43 を基板 1 上に堆積する。

#### 【0079】

鉄原料は、温度を一定に保つ恒温装置付き容器内に収納されたフェロセンといった有機金属鉄をキャリアガス（例えば、水素ガス、或いは水素ガスと不活性ガスとの混合ガス）を用いて反応管 41 へ輸送される。輸送の途中に設けられた混合器 36 内において、フェロセンは、下記の化学反応



により塩化水素と反応して、塩化鉄を生成する。塩化鉄を用いて、鉄ドーパントを基板 1 の直上に輸送できる。

#### 【0080】

この方法によれば、原料ガス  $G_{Fe}$ 、 $G_{Ga}$ 、 $G_N$  を反応管 41 に供給するに先立って、鉄化合物ガス  $G_{Fe}$  および塩化水素ガス  $G_{HCl}$  から、鉄を含む反応物  $G_{FeComp}$  を生成するので、反応管 41 内において鉄のドロップレットの発生が小さく鉄を成長領域 43 に供給することができる。金属鉄を用いること無く鉄化合物を用いるので、鉄ドーピングに伴って鉄以外の不純物が窒化ガリウム領域に添加されることを防ぐことができる。上記の成長装置 31 は、III 族原料として金属ガリウムを用いると共に、V 族原料として水素化物であるアンモニア ( $NH_3$ ) を用いたハイドライド VPE 装置である。

#### 【0081】

一実施例では、(0001) 面を有するサファイア基板の上に、鉄が添加された窒化ガリウム厚膜 43 を成長する。まず、サファイア基板上に摂氏 500 度といった低温で、約 50 ナノメートルの  $GaN$  バッファ層 43a を成長する。摂氏 1000 度に昇温した後に、約 1 時間、バルク  $GaN$  厚膜 43b を成長する。一実施例では  $GaN$  バッファ層 43a :

塩化水素分圧  $P_{HCl} = 81.16 Pa (8 \times 10^{-4} atm)$

アンモニア分圧  $P_{NH_3} = 16200 Pa (0.16 atm)$

バルク  $GaN$  厚膜 43b :

塩化水素分圧  $P_{HCl} = 304 Pa (3 \times 10^{-3} atm)$

アンモニア分圧  $P_{NH_3} = 15200 Pa (0.15 atm)$

である。フェロセンといった鉄原料は、パラメータ  $P_{Cp_2Fe} / P_{GaCl}$  によって規定される。

#### 【0082】

これまでに実施の形態と同様に、サファイア基板に替えて、 $GaAs$  基板、 $GaP$  基板、 $InP$  基板、 $SiC$  基板等を用いても良く、これらの基板を使用するための成長条件は、 $GaN$  バッファ層、バルク  $GaN$  層の成長温度として、それぞれ、摂氏 550 度および摂氏 920 度を用いる点を除いて、上記のサファイア基板上とほぼ同じである。

#### 【0083】

また、バルク窒化ガリウム厚膜の成膜のために好適な成膜温度は、摂氏 920 度以上が好ましい。また、好適な成膜温度は、摂氏 1100 度以下が好ましい。この範囲であると、結晶欠陥の少ない良質の  $GaN$  成長層が得られる。

#### 【0084】

塩化水素の分圧  $P_{HCl}$  の好適な範囲は、 $50.7 Pa (5 \times 10^{-4} atm)$  以上である。また、分圧  $P_{HCl}$  の好適な範囲は、 $5070 Pa (5 \times 10^{-2} atm)$  以下である。

#### 【0085】

10

20

30

40

50

アンモニアの分圧  $P_{NH_3}$  の好適な範囲は、 $1010 \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-2} \text{ atm}$ ) 以上である。分圧  $P_{NH_3}$  の好適な範囲は、 $50700$  ( $5 \times 10^{-1} \text{ atm}$ ) 以下である。

【0086】

フェロセンといった有機金属鉄と塩化水素との反応は、摂氏300度以上であることが好ましく、この範囲の温度では、温度が低すぎると反応速度が小さくなり、塩化鉄の生成が不十分となり反応管内に鉄のドロップレットが生じる。

【0087】

本実施の形態においても、有機金属鉄として、 $Cp_2Fe$  (ビスシクロペンタジエニル鉄、化学式： $(C_5H_5)_2Fe$ ) および  $MeCp_2Fe$  (ビスメチルシクロペンタジエニル鉄、化学式： $(CH_3C_5H_4)_2Fe$ ) の少なくともいずれかが用いられることが好ましい。

10

【0088】

フェロセンといった有機金属鉄と  $HCl$  を反応させるために、実質的に  $H_2$  ガスからなるキャリアガスを用いても  $Fe$  ドロップレットが生じにくく、また、窒素ガスに比べて反応炉内の対流が小さくなるので、表面モフォロジーといった成膜の均一性が向上される。また、 $H_2$  ガスは、窒素ガスに比べて高純度なものが得られる。

【0089】

また、塩化ガリウムといったガリウムソースのガスの分圧 ( $P_{Ga}$ ) とフェロセンといった有機金属鉄の分圧 ( $P_{Fe}$ ) との比 ( $P_{Fe}/P_{Ga}$ ) は  $0.01$  以上であることが好ましい。この範囲の分圧であれば、 $GaN$  成長層内への鉄取り込みが減少すること無く高抵抗の成長層が得られる。

20

【0090】

このように成長されたバルク  $GaN$  厚膜を用いて、第1の実施の形態において説明したように、一又は複数の半絶縁性の窒化ガリウム基板を作製することができる。また、この半絶縁性の窒化ガリウム基板上に設けられた一又は複数のIII族窒化物膜 ( $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$  膜 ( $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ )) を備えるエピタキシャル基板が提供される。

【0091】

以上説明したように、本実施の形態によれば、鉄が添加されており半絶縁性の  $GaN$  基板のための窒化ガリウムを形成する方法、窒化ガリウム基板およびエピタキシャル基板が

30

【0092】

図4は、第2の実施の形態に従って成長された窒化ガリウム厚膜の  $n$  型キャリアの濃度を示すグラフである。図5は、第2の実施の形態に従って成長された窒化ガリウム厚膜の比抵抗を示すグラフである。横軸は、フェロセンとトリメチルガリウムとの分圧比 ( $P_{Cp_2Fe}/P_{TMG}$ ) を示す。図4に示されるように、鉄ドーパントの量が増加するにつれて、 $n$  型キャリア濃度が低下する。比抵抗も供給分圧比が上昇するにつれて増加する。 $P_{Cp_2Fe}/P_{TMG} = 0.68$  において、比抵抗  $3 \times 10^9 \cdot \text{cm}$  である。電子デバイスに用いられる基板の比抵抗が  $1 \times 10^7 \cdot \text{cm}$  以上であることが求められるので、 $P_{Cp_2Fe}/P_{TMG} = 0.5$  以上が好ましい。フェロセンを用いて鉄ドーピングを行わないアンドープ  $GaN$  膜のキャリア濃度は、 $1.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であり、その比抵抗は  $2.7 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$  である。窒化ガリウム膜の成長速度は、毎時12マイクロメートル程度である。鉄ドーピングの有無により、成長速度の変化は観測されない。

40

【0093】

図6は、窒化ガリウム膜の鉄濃度を示す図面である。鉄濃度は、SIMS分析を用いて決定される。フェロセンを加えること無く成長された窒化ガリウム膜の鉄濃度は、検出限界以下である。 $P_{Cp_2Fe}/P_{TMG} = 2.3 \times 10^{-2}$  の条件において、鉄濃度は  $9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  であり、 $P_{Cp_2Fe}/P_{TMG} = 3.4 \times 10^{-1}$  の条件において、鉄濃度は  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  である。

【0094】

50

サファイア基板に替えてGaAs基板を用いて実験を行うと、 $P_{Cp_2Fe} / P_{TMG} = 2.3 \times 10^{-2}$ 、鉄濃度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、基板の種類に依る鉄濃度の差が実質的にないと考えられる。

【0095】

以上説明したように、フェロセンといった有機金属鉄を用いて安定的に鉄ドーブが可能になり、高抵抗の窒化ガリウム基板のためのバルク窒化ガリウムが形成される。この半絶縁性窒化ガリウム基板を用いて、高速高耐圧電子デバイスを作製できる。

【0096】

好適な実施の形態において本発明の原理を図示し説明してきたが、本発明は、そのような原理から逸脱することなく配置および詳細において変更され得ることは、当業者によって認識される。本発明は、本実施の形態に開示された特定の構成に限定されるものではない。したがって、特許請求の範囲およびその精神の範囲から来る全ての修正および変更権利を請求する。

【符号の説明】

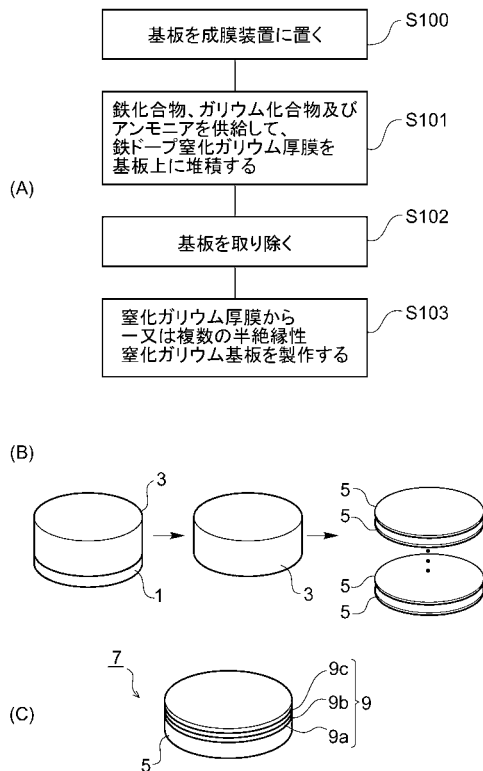
【0097】

1...基板、3...窒化ガリウム厚膜、5...窒化ガリウム基板、7...エピタキシャル基板、9、9a、9b、9c...III族窒化物膜、11...有機金属塩化水素気相装置、13...鉄化合物ソース、16...混合器、17...窒素ソース、20...ヒータ、21...反応管、23...窒化ガリウム厚膜、23a...GaNバッファ層、23b...バルクGaN厚膜、31...ハイドライドVPE装置、33...鉄化合物ソース、35...塩化水素ソース、36...混合器、37...窒素ソース、40...ヒータ、41...反応管、44...ヒータ、43...窒化ガリウム厚膜、43a...GaNバッファ層、43b...バルクGaN厚膜

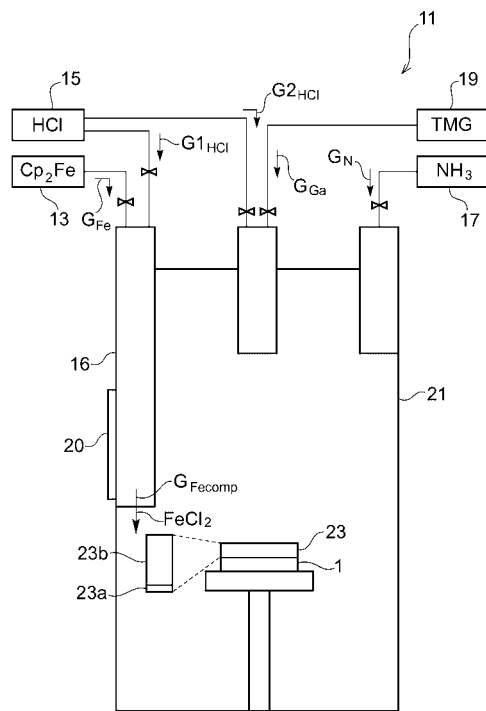
10

20

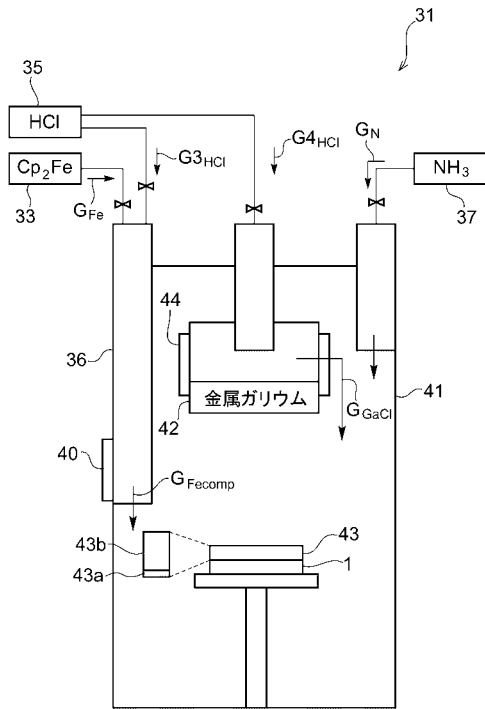
【図1】



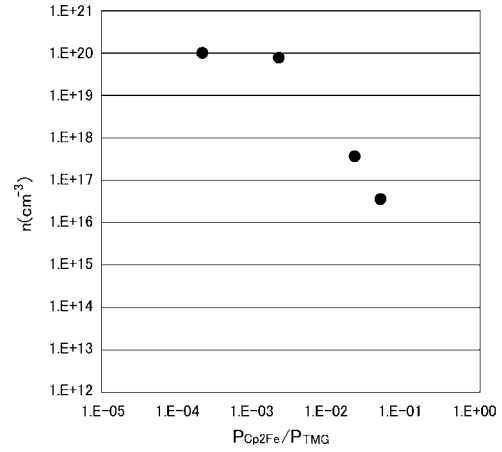
【図2】



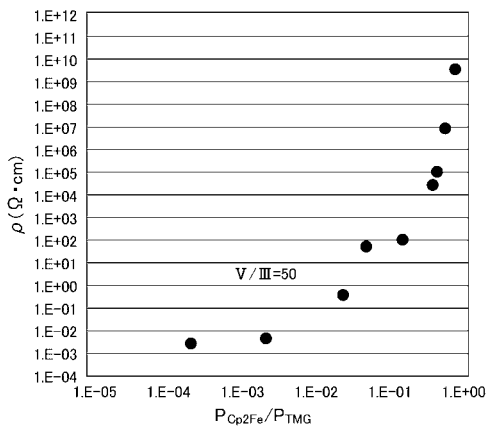
【 図 3 】



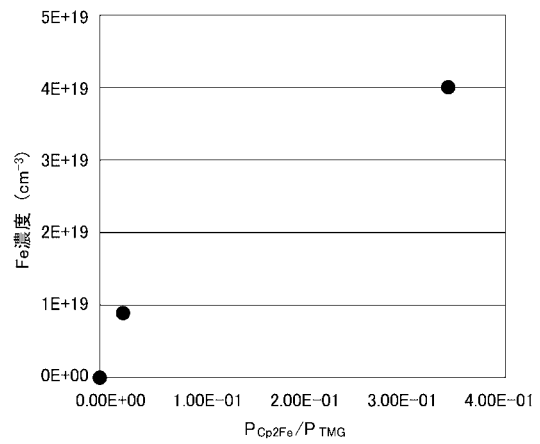
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



## フロントページの続き

(72)発明者 熊谷 義直

東京都府中市幸町2 - 40 - 1 府中第4住宅3 - 204

(72)発明者 三浦 祥紀

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 竹本 菊郎

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 佐藤 史隆

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 4G077 AA02 AA03 AB01 BE15 DB05 EA02 EA06 EB01 EC03 EC10

ED06 EF03 EG22 GA01 HA12

4K030 AA11 AA13 AA20 BA38 BA55 BB02 CA05 CA17 FA10 LA14

5F045 AA01 AB14 AC08 AC12 AC13 AC19 AD09 AD14 AF02 AF04

AF09 BB16 DA53 DA59 DA66 DP03 EC01 EE02 EE15