

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3788104号
(P3788104)

(45) 発行日 平成18年6月21日(2006.6.21)

(24) 登録日 平成18年4月7日(2006.4.7)

(51) Int. Cl. F I
C 3 O B 29/38 (2006.01) C 3 O B 29/38 D
C 3 O B 25/04 (2006.01) C 3 O B 25/04
H O 1 L 33/00 (2006.01) H O 1 L 33/00
H O 1 L 21/20 (2006.01) H O 1 L 21/20

請求項の数 3 (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平11-144151 (22) 出願日 平成11年5月25日(1999.5.25) (65) 公開番号 特開2000-44400(P2000-44400A) (43) 公開日 平成12年2月15日(2000.2.15) 審査請求日 平成15年9月3日(2003.9.3) (31) 優先権主張番号 特願平10-147716 (32) 優先日 平成10年5月28日(1998.5.28) (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 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 100079887 弁理士 川瀬 茂樹 (72) 発明者 元木 健作 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 岡久 拓司 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 松本 直樹 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</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】窒化ガリウム単結晶基板及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

n型の電子伝導を示すドーパントとして $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の濃度の酸素を添加してあり、n型キャリア濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ でありn型ドーパントとしての酸素の活性化率が100%であることを特徴とする窒化ガリウム単結晶基板。

【請求項2】

GaAs(111)基板の上に、マスクを付け、[11-2]方向に一辺を持つ正三角形の頂点に位置する窓をマスクに設け、キャリアガスとしてH₂を用いGa金属とHClによりGaClを作りアンモニアによってGaNを生成するHVPE法又はキャリアガスとしてH₂を用いGa有機金属とHClによってGaClを作りアンモニアによってGaNを生成するMOC法によってGaNパツファ層を成長させ、さらに酸素又は水を含むHCl、NH₃ガス、H₂ガスを原料およびキャリアガスとして用いHVPE法またはMOC法によってマスク厚みを越えてGaNエピタキシャル層を厚く生成し、GaAs基板とマスクを除去して、酸素濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、n型キャリア濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ でありn型ドーパントとしての酸素の活性化率が100%であるn型GaNの自立膜とすることを特徴とする窒化ガリウム単結晶基板の製造方法。

【請求項3】

GaAs(111)基板の上に、マスクを付け、[11-2]方向または[1-10]

方向に平行な複数の窓を設けて[11-2]方向または[1-10]方向に平行なストライプ状のマスクとし、キャリアガスとしてH₂を用いGa金属とHClによりGaClを作りアンモニアによってGaNを生成するHVPE法又はキャリアガスとしてH₂を用いGa有機金属とHClによってGaClを作りアンモニアによってGaNを生成するMOC法によってGaNバッファ層を成長させ、さらに酸素又は水を含むHCl、NH₃ガス、H₂ガスを原料及びキャリアガスとして用いHVPE法またはMOC法によってマスク厚みを越えてGaNエピタキシャル層を厚く生成し、GaAs基板とマスクを除去して、酸素濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、n型キャリア濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ でありn型ドーパントとしての酸素の活性化率が100%であるn型GaNの自立膜とすることを特徴とする窒化ガリウム単結晶基板の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、3-5族窒化物系化合物半導体を用いた発光ダイオードや半導体レザなどの発光デバイス用あるいは高出力電界効果トランジスタ等の電子デバイス用のGaN単結晶基板、およびその製造方法に関する。特にn型GaN基板の製造方法に関する。半導体の伝導型を問題にするので、ここでは伝導型を与える不純物をドーパントという。それ以外の不純物は単に不純物といい、区別することにする。

【0002】

20

3-5化合物半導体で基板結晶が容易に得られるのは、GaAs、InP、GaPなどである。これらはブリッジマン法やチョコラルスキー法で大型の単結晶を成長させることができる。単結晶インゴットを切断して基板とする。ところがGaNはいまだ大型の単結晶を製造する技術がない。したがって実用的なサイズを有するGaN基板結晶は製造できない。

【0003】

GaNはバンドギャップが広いので青色発光素子材料として利用されている。GaN基板が存在しないから他の物質を基板としている。適当な基板の上にGaNやその他の窒化物混晶の薄膜を積層して青色発光素子とすることができる。他物質の基板の上にGaNを成長させるのであるからヘテロエピタキシャルになる。格子定数も違うし格子構造も違うのでGaN薄膜には欠陥が大量に発生する。しかし欠陥密度の高さにも拘らずGaNの発光ダイオードは青く光る。発光ダイオードとしての寿命も長い。このような高密度の欠陥にもかかわらず効率よく発光するというのはGaNに独特のものである。GaAsやInPのレザでは欠陥を減らすということが至上命令であったのに比べて全く違う。

30

【0004】

ここで窒化物系半導体という表現は、GaNだけでなくAlNや、InN、GaNとAlNとInNの混晶の薄膜を積層した発光素子を意味する。広く窒素を含む一般の半導体という意味ではない。GaNが主体であるがAlNも一部に含むからGaNとってしまうと不正確である。それで窒化物系半導体というが主体はあくまでGaNである。

【0005】

40

【従来の技術】

従来、窒化物系半導体を用いた発光素子は基板としてサファイヤを用いていた。サファイヤ基板の上にGaN薄膜をMOCVD法によってエピタキシャル成長させて素子を作製している。原料はGa有機金属とアンモニアでありこれらを直接に反応させる。n型のエピタキシャル膜とするためには、シランガスSiH₄を原料に添加している。Siがn型ドーパントとなっている。

【0006】

GaN薄膜を載せるのであるから、GaN基板がもっとも良いはずである。が、GaNの基板がないからやむを得ない。サファイヤ基板のGaN系青色発光ダイオードやレザが製作されている。サファイヤは非常に安定な基板材料である。化学的にも安定し高温にも

50

良く耐える。GaNとの格子定数の違いは大きいがかかわらず実用レベルの特性を有したGaNエピタキシャル成長膜を比較的容易に得ることができる。サファイヤは比較的安価である。入手しやすい材料である。このようなわけでGaN発光素子の基板はサファイヤが独占的に用いられる。研究室段階ではサファイヤ以外のものの可能性が検討されるが製品化されているGaN発光素子の基板は例外なくサファイヤである。

【0007】

しかしサファイヤ基板にも欠点がある。最大の欠点は劈開面がないということである。もう一つの難点は非常に硬いということである。半導体レザを作製する場合、共振器のミラーとして劈開面を使うのが良い。GaAsレザやInPレザでは自然の劈開面が共振器に利用される。劈開面は容易にしかも綺麗に切断され鏡面となる。劈開面であるから反射率が高い。サファイヤは劈開面がないから強制的に刃物で適当な面を切断する。切断が難しく手間が掛かる。さらに切断面は凹凸があるので研磨して反射率を高めている。これを共振器ミラーとする。研磨による面であるからなお劈開面程でない。反射率は低く閾値電流が高く損失も多くなる。半導体レザの場合の欠点はこのようである。

10

【0008】

発光ダイオードを作る場合は面発光のため共振器が不要である。しかしサファイヤは劈開面がないためダイシングが難しくコスト高になる。発光ダイオードの場合でも切断の困難は問題である。自然の劈開面があれば余程楽にウエハからチップに分離できる。劈開面の欠如がサファイヤ基板の最大の問題である。

【0009】

そこで劈開面のあるSiCを基板として用いる事が研究されている。SiCは格子定数もGaNに近似し硬くて耐熱性もありその上にGaNが成長する。劈開面があるから自然劈開することもできる。しかしこれはなお研究室段階にとどまっている。SiCは極めて高価な材料である。大量に製造できず供給に難がある。SiCを基板とするとコスト高になる。SiC基板のGaN発光素子を量産することはできない。既に流布しているサファイヤ基板GaN素子に打ち勝つ可能性は低い。

20

【0010】

サファイヤ基板を用いると、GaNとサファイヤの格子定数が違うので、エピタキシャル層中に多数の転位が生ずるという問題がある。現に現在市販されているGaNデバイスのGaNエピタキシャル層には 10^9 cm^{-2} 程度の高密度の転位が含まれる。GaAs基板の場合例えば引き上げ法で作った基板には 10^4 cm^{-2} 程度の転位がありエピタキシャル層ではもっと転位密度が小さい。それでも欠陥密度が高すぎるとして無転位化が図られた。GaNは 10^9 cm^{-2} もの驚くべき高密度の欠陥密度があっても発光ダイオードとして機能する。不思議な材料だといえる。しかしGaNレザの場合はそのような高密度の欠陥が寿命を強く制限しているのではないかと考えられている。レザの場合駆動電流密度が高くて発熱も著しいからである。

30

【0011】

GaN青色発光素子において、GaNエピタキシャル層での欠陥密度は 10^9 cm^{-2} にも達するのは一つには基板がサファイヤだからである。基板がサファイヤで薄膜がGaNであるというヘテロエピタキシャル成長をおこなっている。結晶構造も違うし、格子定数も違う。このような高密度の欠陥は発光ダイオードの場合はあまり差し支えない。寿命も十分に長いからである。しかしレザダイオードの場合は、電流が大きいので発熱も激しく欠陥での発熱の不均一によって欠陥が拡大する可能性がある。サファイヤ上に後述のELO (Epitaxial Lateral Overgrowth) により低欠陥のGaN層を形成し、その上にレザ素子構造を作る事により、レザ寿命が延びることが確認されている。

40

【0012】

サファイヤ基板を使いつつ、より欠陥の少ないGaNをつくる、これが一つの方向である。そのような指針にそって、最近、サファイヤ基板上にストライプ状態を有するマスクを付け、その上からGaNを成長させるという試みがなされた。これをエピタキシャルラテラルオーバーグロース (ELO) という。

50

電子情報通信学会論文誌 C - I I , v o l . J 8 1 - C - I I , p 5 8 ~ 6 4

【 0 0 1 3 】

これによると従来のものよりも欠陥密度が低減したと言う。単結晶サファイヤ基板のある結晶軸方向に平行な幾つもの長窓を（ストライプ窓）を有するマスクを介して G a N を成長させる。その方向を y とすると、窓の長辺は $x = k$ 、 $x = (k +)$ （k は整数、は x 方向の周期、は窓幅）によって簡単に示す事ができる。すなわちストライプの方向がサファイヤの [1 1 - 2] 又は [1 - 1 0] 方向である。成長抑制作用のある材料を使うのでマスクの上には G a N は成長しない。すると初めは長い窓に現れた下地のサファイヤ面に孤立した核が生ずる。その核から G a N が成長する。その方位は下地のサファイヤの結晶方位によって決まる。マスクの平行窓を埋め尽くすように成長するとさらにその上方に結晶成長は持続する。マスクより上に出た結晶から成長面が横方向に伸びマスクの上にも結晶成長が起こる。

10

【 0 0 1 4 】

成長がさらに持続すると窓の長手方向と直角な方向に進展した隣接窓からの G a N 結晶がやがて境を接するようになる。方位は下地のサファイヤで決まるから同一である。つまり G a N は単結晶なのである。隣接窓同士の結晶がそれまで相合しなかったのであるから内部応力が小さくそれまでの成長において欠陥は余り発生していない。隣接結晶が合体したところで応力歪みが生ずるが割合としてはわずかである。さらに厚く G a N 結晶を積んで行く事によって欠陥も減少する。

【 0 0 1 5 】

ストライプマスクによって作った G a N / サファイヤ結晶は、欠陥密度が低下したというものの、サファイヤは化学的、熱的に安定な物質であり、サファイヤのみを除去する方法がない。サファイヤを研磨除去する方法も考えられるが後述の反りのため研磨困難である。結局サファイヤをくっつけたまま使用するしかない。すると従来の青色発光素子と同じように劈開できないという問題がある。基板のサファイヤと G a N 薄膜の熱膨張率が違うから基板が反る、という問題もある。基板が反るとリソグラフィによってパターンを正確に描出できない。レジストに書いたパターンが歪む。デバイスの製造工程に適さない、という難点もある。このような問題はサファイヤに付けたままの複合基板では解決できない。

20

【 0 0 1 6 】

G a N 素子の基板はなんと言っても G a N が最も良い。G a N 単結晶の上に G a N エピタキシャル成長させると欠陥密度はより低減するであろう。G a N は劈開面があるから劈開によってチップを切断できる。ダイシングが容易になる。しかも劈開面で切るから鏡面が得られてレ - ザとしての性能を高めることができよう。機械的相性からしても物性的な相性からしても G a N 基板はサファイヤ基板に勝るであろう。

30

【 0 0 1 7 】

しかしチヨコラルスキー法によってもブリッジマン法によっても G a N 結晶を製造できない。これらは液相と固相の平衡状態を維持しつつ結晶成長させるので大型結晶ができる。これら大型単結晶を製造するに適した方法が使えないので G a N 基板が製造できない。超高压を掛けると平衡状態を維持しつつ成長させることができるといわれている。超高压で高温にしなければならぬから容器が限られ極小さい結晶しかできない。G a N は平衡状態から大型結晶ができない材料なのである。しかしそれにも拘らず本発明者は、やはり G a N 基板を作るべきだと考える。

40

【 0 0 1 8 】

本発明者は、このような信念から、G a A s 基板上に E L O により G a N を成長した後に G a A s 基板をエッチング除去するという新しい G a N 基板の作製法を編みだした。適当な方位の G a A s 基板にマスク材料を付け、リソグラフィによってストライプ状、あるいはドット状に窓を設ける。ストライプ状の窓を設けた場合は、反りが発生しやすいという欠点があるものの成長速度は速いという長所がある。千鳥ドット状の窓を開けたものは反りが小さいという長所がある。したがって、本発明の窒化ガリウム単結晶基板は上記いず

50

れの方法を用いても得る事ができる。ここではドット状窓を千鳥に設ける場合について説明する。ある方位に1辺を有する正三角形群の頂点の位置に窓を開ける。窓自体の形状は任意である。正三角形の1辺の大きさdも任意であって数 μm 程度であってよい。ある方位yに1辺を有する正三角形によって面を埋め尽くし、その正三角形の頂点に窓を開けることが重要である。

【0019】

繰り返す正三角形パターンの三角形頂点に分布する点状の窓群である。そのような窓を通してGaAs面にGaNを気相成長させる。気相成長法は薄膜をエピタキシャル成長させる技術である。この技術を利用する事によりGaN大型基板を容易に得る事ができる。

【0020】

ラテラル成長法は本発明者による特願平9-298300号、特願平10-9008号に説明してある。GaAs(111)A面またはB面にマスクを付け[11-2]方向に1辺を持つ正三角形群を想定しその正三角形頂点に窓を設ける。図1はマスクの窓の配置を示している。(111)A面というのは、Ga原子が面上に並んでいる面である。結晶方位のマイナス量については数字の上に-を付す事によって表すが特許明細書ではそのような表現ができないから、数字の前に-をつける。GaAs(111)A面に直交する2軸は[11-2]と[1-10]である。そこで $y = [11-2]$ 、 $x = [1-10]$ というふうに(111)面上に座標をとる。三角形の1辺をdとすると、窓は

【0021】

$$\text{第1群} \quad x = 3^{1/2} k d, \quad y = h d \quad (1)$$

$$\text{第2群} \quad x = 3^{1/2} (k + 0.5) d, \quad y = (h + 0.5) d \quad (2)$$

【0022】

ここにk、hは整数である。一つの窓は6つの最近接窓を持つ。その方向の単位ベクトルは、 $(\pm 3^{1/2}/2, \pm 1/2)$ 、 $(0, \pm 1)$ である。

【0023】

これら正三角形の頂点に窓を開けてGaAs面からGaNを成長させると、窓で孤立した核発生をして、c軸を上として、GaAs[1-10]方向とGaN[1-210]方向とを平行にして成長する。GaAsの結晶方位と同じ向きの結晶が成長する。マスクには成長しない。窓の厚みだけ成長すると窓の上に回り込み横向きにGaNが結晶成長する。ある窓の廻りには6つの最近接窓がある。最近接窓に向かって等速で結晶成長するので正六角形状に結晶が広がって行く。図2はその途中の状態をしめす。窓からGaNが正六角形で成長してゆく。つまり結晶の最先端の面は、最近接原子間に引いた線分の垂直二等分線に平行になる。全ての窓から正六角形状に結晶が肥大してくるから、同時に全周において結晶が接触する。図3にこれをしめす。ほぼ同時接触ということが重要である。その後は上向きに厚みを増やすように結晶は成長する。

【0024】

反対に言えば正六角形の繰り返しによって基板面を覆った場合正六角形の中心に当たる位置を窓とする。GaAs(111)A面においてGaNが核発生して六角形に広がる時その1辺はy軸に直角である。残りの辺はy軸に対して 30° をなす。(111)A面で正六角形成長するがその1辺が[11-2]に直角だということである。残りの辺は[2-1-1]、[-12-1]である。この方位は全てGaAs結晶の方位である。

【0025】

その上にエピタキシャル成長したGaNの方位は、これとは違う。GaAsは閃亜鉛鉱型(zinc blende)立方晶系である。GaNは六方晶系であるから4つのパラメータ(klmn)によって方位を表現する。このうちk、l、mは一平面でのパラメータであり独立でない。これは互いに 120° をなす主軸(a、b、dとする)を面が切るときその軸を切断した値の逆数がk、l、mである。k+l+m=0という規則がある。nはc軸を切る値の逆数である。c軸はこれらの面(a、b、d面)に垂直であり、c軸廻りに6回対称性がある。GaAsの[111]軸とGaNのc軸を平行にするような結晶成長が行われる。GaAs(111)面は3回対称性があるから、その上に6回対称性の方位にGa

10

20

30

40

50

Nを載せている。GaAs(111)面にGaNのc軸が直交する。GaAs(111)面に、GaN(0001)面が平行である。GaAsの[11-2]方向(y軸)に、GaN[10-10]が平行である。GaAsの[-110]方向(x軸)にGaNの[1-210]が平行である。

【0026】

このようなELOを用いたGaN基板の製造プロセスを本発明者が開発し、かなり厚いGaN単結晶をGaAs基板上に成長させる事に成功した。さらにGaAs基板をエッチング除去し、GaNの自立膜を得た。

【0027】

図4はGaNのエピタキシャル成長の過程を示す。図4(1)はGaAs基板にマスクを付け窓を開けた状態である。図4(2)はマスクの窓の部分に低温でGaNバッファ層を成長させた状態を示す。図4(3)はさらにGaNを堆積させ、厚みを増やしたものを表す。低温で成長させたバッファ層は微結晶のGaNであるが、高温でGaNを成長させる過程で積層欠陥の多い結晶となるのでバッファ層を明示していない。時間をかけてエピタキシャル成長し厚い結晶を作製する。その後、GaAsをエッチング除去する。マスクの部分は研磨によって除く。そうするとGaNの自立結晶ができる。十分な厚みがあるからGaN基板となる。これまで大型GaN単結晶が存在しないから基板にできなかったのであるが、この発明によってGaN基板の可能性が現実性を帯びてきたのである。しかし、自立膜が得られたといっても未だ厚み、強度、大きさ、反り等の克服すべき問題がある。

【0028】

【発明が解決しようとする課題】

ここで取り上げるのは伝導型である。従来GaN薄膜はMOCVD法でつくられた。GaNエピタキシャル層をn型にするためSiをドーピングしていた。Siを含む気体化合物でもっとも入手しやすいものはシランガス(SiH_4)である。しかしシランガスは爆発しやすい危険なガスである。できれば使用したくない。より安全でしかも活性化率が高いn型ドーパントが望まれる。

【0029】

通常GaNエピタキシャル成長層は、ノンドープでn型の伝導型を示す。ここでラテラル成長法によって作製したGaNもノンドープであってもn型の電子伝導型を示す。

【0030】

ノンドープであるのにどうしてn型なのか？ノンドープGaNの伝導型を決めるものはいったいなにか？一歩進んでキャリア濃度を増減するにはどうすればよいのか？これが本発明の課題である。n型伝導の原因はなにか？さまざまな可能性がある。空格子なのか？水素が混入したからか？炭素原子のせいなのか？そのほかの元素が不純物として混入しているからか？

【0031】

半導体は意図的に不純物を加えない場合必ず真性半導体($n=p$)になるかというところではない。ノンドープであっても何れかの伝導型になるものが多い。ノンドープSiはn型になる。GaAsは意図的に不純物を入れないとn型を呈する。GaNはノンドープであるとn型半導体である。どうしてドーパントを入れないのにn型になるか？これが未だに不明である。ノンドープであるのにn型になるGaNの伝導機構を明かにし伝導制御する方法を提供することが本発明の第1の目的である。さらにn型キャリア濃度を制御したGaN単結晶を提供することが本発明の第2の目的である。

【0032】

【課題を解決するための手段】

n型をGaN結晶に与えているのは酸素である。酸素をドーピングしなくてもガス中に不純物として酸素が含まれる。この酸素がGaN結晶の中で電子を供出するn型ドーパントとして機能することを本発明者は突き止めた。

【0033】

例えばHVPE法(ハライド気相成長法)でGaNをエピタキシャル成長させる場合、原

10

20

30

40

50

料はGa金属、塩化水素HCl、アンモニアNH₃である。酸素は原料中に含まれないはずである。それにも拘らず、GaNエピタキシャル層はn型である。原料ガスに不純物として含まれる酸素がGaNをn型にするのである。

【0034】

GaN結晶に於いて酸素がn型ドーパントであり、意図的に酸素を付加しなくてもn型の伝導性を示す。という事はGaNの伝導型を自在に与えるには原料ガスなどに含まれる酸素不純物を厳密に制御しなければならない、ということである。原料ガスには思いのほか大量の酸素が不純物として含まれているのである。酸素が別段GaNに於いて何の役割もないのであれば酸素の混入は差し支えない事である。ところが本発明者の実験によれば酸素がGaNのn型ドーパントとして機能しているという事があきらかになった。

10

【0035】

そこでn型GaN基板としてはドーパントとして酸素を採用する。これが本発明の骨子である。酸素は後に述べるようにn型ドーパントとして殆ど100%の活性化率を示す。これは酸素がn型ドーパントとして優れていると言う事である。

浅いドナー準位を形成するのであろう。

【0036】

しかも広い範囲で酸素は高い活性化率を示す。 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で酸素はn型ドーパントであり、活性化率が高い。これによって得られるn型基板のキャリア濃度は、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ となる。

【0037】

原料ガスとして有機金属を使用した場合、具体的にはMOCVDや、有機金属気相成長法などがあるが、この場合、メチル基の分解により炭素が結晶中に取り込まれ、炭素不純物として存在する事が知られている。発明者らの研究によれば、炭素は電気特性においてキャリアの発生に対しては不安定で、成長条件によってはn型キャリアが発生しドナーとなることがわかっている。また、発明者らの研究によれば炭素濃度が高く $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上になると、フォトルミネッセンス強度が低下する事も明らかになっている。これらの状況において、酸素キャリアを有効に機能させるためには、炭素濃度を $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下、好ましくは 10^{17} cm^{-3} 以下に制御するのが望ましい。GaAs基板上に成長させる場合、この制御が可能である事がわかった。

20

【0038】

【発明の実施の形態】

GaNのエピタキシャル成長方法としては、4つの方法が知られている。

1. HVP E (Halide Vapor Phase Epitaxy) 塩化物気相成長法
2. MOC (Metalorganic Chloride Vapor Phase Epitaxy) 有機金属塩化物気相成長法
3. MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Phase Deposition) 有機金属CVD法
4. 昇華法

【0039】

塩化物気相成長法は、Ga金属を原料とする。Ga + HCl → GaClという反応で一旦GaClを作り、アンモニアNH₃とGaClの反応によって、GaNを生成する。GaClを作るので塩化物というのである。MOCはGaの有機金属Ga(CH₃)₃を原料とする。Ga(CH₃)₃ + HCl → GaClという反応で一旦GaClを作る。アンモニアNH₃とGaClの反応によってGaNを合成する。これによってGaAs基板上に900以上の高温で、高品質のGaNをエピタキシャル成長させているのは本出願人だけである。

40

【0040】

MOCVD法はGaの有機金属Ga(CH₃)₃を原料とする。NH₃と直接に反応させて、Ga(CH₃)₃ + NH₃ → GaNという反応を起こさせる。GaNのエピタキシャル成長は現在殆どこの方法によって行われている。

【0041】

50

本発明は1、2の方法には適する。しかし最も普通に行われている3のMOCVD法には不適であることが分かった。この方法は有機金属Gaを原料に使う。しかも一旦GaClを作るという工程がない。そのために、有機金属の構成元素である炭素がGaNエピタキシャル層に混入する。言い換えると、炭素濃度を 10^{18} cm^{-3} 以下に保ち且つ高品質のGaNを得ようとするとき、MOCVD法では成長速度が遅すぎて、経済的にHVPE法、MOC法に対抗できない。炭素もn型或いはp型の不純物として作用するらしい。炭素が含まれると電子数(n型キャリア)と酸素数の間に正比例関係が成り立たない場合がある。酸素がn型ドーパントとして機能し、電子と酸素数が比例するのは炭素がほとんど存在しない(10^{18} cm^{-3} 以下)場合である。炭素がGaN中で酸素といかなる関係にあるのかは未だははっきりしない。しかし炭素がきわめて少ないことが酸素によるn型キャリア制御の条件になる。

10

【0042】

それゆえ、本発明は、GaClを経由してGaNを生成するHVPE法かMOC法が適する。いずれも炭素がGaNにまったく含まれないか極ごく僅かしか含まれず、酸素ドーパントとキャリアの数が比例する。意図的に酸素ドーパ量によりn型キャリアを制御するには、原料中の酸素の量を正確に規定できることが必要である。原料は精製して酸素、水を除く。酸素、水が検出限界以下になるまで精製してから原料に所望のキャリア数になるよう酸素を含ませる。

【0043】

酸素をドーパするために、酸素ガス、水などを利用できる。酸素ガス、水を原料ガスのいずれに含ませても良いはずであるが、おのずと原料ガスにも適不適がある。MOCもHVPEもHClガスを用いる。実際には水素+HClとして用いる。アンモニアNH₃も気体である。この3種類の気体原料のうちHClに酸素、水を含ませるのが最も有効である。酸素、水は、HClに含まれるとGa金属、Ga有機金属と反応してGa₂Oを形成し、ためにGaN結晶中に有効に取り込まれる、と考えられる。

20

【0044】

また、他に酸素をドーパするのに有効な方法として、NH₃ガス中に酸素及び水を含ませることも効果があることを確認した。NH₃ガスは、NH₃+水素ガスとして、水素ガスで希釈して用いる。このガス中に、酸素、あるいは水を気体として加える。この方法の実施にあたっては、酸素、水を含んだ水素ガスを、アンモニアガスと混合することが容易であり効果がある。

30

【0045】

本発明によって、GaN結晶に関し、高精度に電気伝導性の制御を行う事が可能になる。酸素濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲でって、n型キャリア濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲のGaN結晶を作る事ができる。酸素濃度、キャリア濃度は好ましくは $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。より好ましくは $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。キャリア濃度が高いと抵抗率が下がり良好である。一方、酸素濃度が高すぎると結晶性が低下する。

【0046】

GaNは従来サファイヤ基板の上にMOCVD法によってつくられていた。その場合n型ドーパントはSiであり、シランガス(SiH₄)がドーピングガスとして使われる。しかしシランガスは危険なガスである。本発明はそのような危険なガスを使う事なくn型GaN結晶をつくる事ができる。ただしガラス容器からSiがGaN単結晶中に混入する。あるいは原料ガス中不純物としてGaN結晶中に混入する。この量は制御困難である。GaN中のSi含有量を低減することが重要である。 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが必要である。

40

【0047】

【実施例】

[実施例1: GaN/GaAs: HVPE法、3種類のHClガス]

GaAs(111)A面基板の上に、SiO₂絶縁膜を一様に形成した。フォトリソグラフ

50

イによって点状の窓を規則的に多数設けたマスクを形成した(図1)。点状の窓一つは2 μ m角である。GaAs基板の<11-2>方向に4 μ mピッチ(=d)で1列に並べる。その列から3.5 μ m(=3^{1/2}d/2)離れた位置に半ピッチずらせて、同じピッチで別の点状窓を1列に並べる。以下同様の繰り返しの点状窓を配置したマスクを作製する。つまり点状窓の中心を結ぶと<11-2>方向に一辺をもつ一辺4 μ mの正三角形の群になる。

【0048】

その後、HVPE法により、約490の低温において、マスク/GaAsの上にGaNからなるバッファ層を80nm形成した。さらに昇温し920~1050の高温において、GaNエピタキシャル層を約200 μ mの厚みに形成した。

10

【0049】

つまり成長条件は

(GaNバッファ層)	490	80nm
(GaNエピタキシャル層)	920 ~ 1050	200 μ m

である。

【0050】

この成長の初期においてマスクの窓(2 μ m角)の中のGaAs表面上に孤立したGaN結晶の核ができる。核から次第にGaN結晶がマスク上を表面方向に広がって行くが核と方位は一致するので下地のGaAsと所定の方位関係となる(図2)。結晶の対称性にしたがって六角形状に広がって行く。結晶の方位は窓内の結晶方位に一致するはずである。やがて隣接した窓から孤立して成長したGaN結晶が接触するようになる(図3)。正三角形の配列の窓から六角形状に等速度に広がって来たものが接触するので接触面は蜂の巣のような六角形の繰り返しになる。こうしてさらに厚膜化してゆく。

20

【0051】

この実施例でHVPE(HALIDE VAPOR PHASE EPITAXY)法というのは、常圧の反応炉内部にGaメタルを入れたポートを収容し、Gaポートを800以上に加熱しておき、HClガスを流して、GaClを合成し、基板付近に流されているNH₃と反応させ、基板上にGaNを成長させるものである。キャリアガスは全て水素である。

【0052】

図5に概略の装置構成を示す。縦長の反応炉1の廻りには円筒状のヒータ2が設けられる。反応炉1の上方には原料ガス入口管3、4が差し込まれている。短い方の原料ガス入口管3の直下にGa溜5がある。ここにはGa6が溶融状態で収容される。反応炉1の下方には、サセプタ7がシャフト8によって昇降回転自在に支持される。サセプタ7の上にGaAs基板9が載置してある。反応炉1の下方には排気口10があり真空排気装置によって真空に引かれている。原料ガス入口3から、HCl+H₂ガスが導入される。これが溶融状態のGa6と反応する。原料ガス入口4から、アンモニアNH₃+H₂ガスが導入される。

30

【0053】

反応式は、2Ga+2HCl→2GaCl+H₂である。金属Gaを原料とする。金属であって気体にはならないから塩化水素によって一旦Gaの塩化物GaClを作る。これは高温では蒸気になり水素によって運ぶことができる。塩化物のGa原料を使うからハライドVPEというのである。Ga-GaClとなり、有機金属を使わない。エピタキシャル法の違いはGaを与える形態の違いにある。窒素の原料としては気体であるアンモニアNH₃を用いる。その他の方法でもアンモニアを使う点は同じである。

40

【0054】

ここでHClガスはつぎの3種類のものを使用した。

- (a) 不純物として水を約2000ppm含んだHClガス
- (b) 不純物として水を約150ppm含んだHClガス
- (c) 精製を繰り返した高純度のHClガス

【0055】

50

先述のようにHClガスは不純物として通常酸素、水を含んでおり酸素、水を除くためには何度も精製を繰り返さなければならない。

【0056】

GaAsウエハを反応炉から取り出すと、鏡面状にGaN膜が連続膜を形成してしていた。これはGaN/GaAs構造であるから、王水に入れて、GaAs基板を溶解除去した。残ったのはGaN膜である。これは厚さが約200 μ mあるので自立膜である。GaN自立膜が得られたのである。単結晶であり、結晶成長等のGaN基板とすることができる。

【0057】

HClについて(a)~(c)の条件で複数枚のGaN基板を作製し、酸素濃度Oとキャリア濃度nを測定した。酸素濃度はSIMS (Secondary Ion-Mass Spectrography)によって測定した。これは不活性ガスのイオンを出力に当てて二次イオンを発生させ質量別に発生量を調べて表面に存在する元素の比率を求めるものである。キャリア濃度はHall測定によっている。

10

【0058】

精製したHClガスにも酸素、水は含まれている。またキャリアガスの水素にも酸素、水が幾分含まれる。窒素源であるアンモニアにも酸素、水がわずかに含まれる。そういう訳で(c)のHClを用いたGaNでも、やはり僅かな酸素が含まれる。

【0059】

[実施例2: GaN/GaAs: HVPE法、水添加HClガス]

20

実施例1と同じ方法によってGaAs基板の上にGaN結晶を作製した。つまりマスクを使ってHVPE法によりGaNバッファ層とGaNエピタキシャル層を生成するという点は同じである。HClガスが少し違う。HClガスはキャリアとしての水素ガスとともにGaに供給するのであるが、キャリアガスに水を含ませる。水をガスに添加する事によって意図的に酸素をGaClに含ませることができる。

【0060】

(d) 繰り返し精製した高純度HClガス

(e) 超純水を入れたバブラを水素ガスによってバブリングした湿潤水素

【0061】

これら2種類のガスを適当な比率で混合したガス(d+e)を、HClガスとして利用する。HClに対する水の比率を3000ppm以下の範囲で変えた。つまり、 $H_2O/HCl = 0 \sim 3000$ ppmの範囲で連続的に変化させた。初めの $2Ga + 2HCl \rightarrow 2GaCl + H_2$ の反応において水があるから、酸素がGaClの一部に混入する。酸素をドーパントとして利用するため、水を用いても良いという事が分かった。

30

【0062】

[実施例3: GaN/GaAs: HVPE法、酸素添加HClガス]

実施例1と同じ方法によってGaAs基板の上にGaN結晶を作製した。正三角形分布窓を有するマスクを使ってHVPE法によりGaNバッファ層とGaNエピタキシャル層を生成するという点は同じである。塩化水素(HCl)ガスが少し違う。HClガスに意図的に酸素ガスを混合する。HClガスに水を含ませる事によって酸素を意図的にGaCl

40

【0063】

(f) 繰り返し精製した高純度HClガス

(g) 高純度酸素ガス

【0064】

これら2種類のガスを適当な比率で混合したガス(f+g)を、HClガスとして利用する。HClに対する酸素の比率を3000ppm以下の範囲で変えた。つまり、 $O_2/HCl = 0 \sim 3000$ ppmの範囲で連続的に変化させた。初めの $2Ga + 2HCl \rightarrow 2GaCl + H_2$ の反応において酸素があるから、酸素がGaClの一部に混入する。

【0065】

50

[実施例 4 : GaN / GaAs : HVPE 法、水添加 NH₃ ガス]

実施例 1 と同じ方法によって GaAs 基板の上に GaN 結晶を作製した。つまり、マスクを使って HVPE 法により GaN バッファ層と GaN エピタキシャル層を生成するという点では同じである。NH₃ ガスが違う。NH₃ ガスは、キャリアガスとして水素ガスを使用する。この水素ガスに水を添加することによって、意図的に酸素を NH₃ ガスに含ませることができる。

【 0066 】

(h) 繰り返し精製した高純度 NH₃ ガス

(i) 超純水を入れたパブラを水素ガスによってバブリングした湿潤水素

【 0067 】

これら 2 種類のガスを適当な比率で混合したガス (h + i) をアンモニアガスとして使用する。また、必ずしもすべての水素キャリアガスはパブラを通す必要はなく、その一部についてパブラを通せばよい。パブラの温度を変化させ、アンモニアガス中に含まれる水の量を変化させた。その結果、アンモニアガス中の水の量を 5 ppm から、50 ppm まで変化させた。NH₃ ガスはこれまでの HCl ガスに比べ大量に使用するため、アンモニアガス中に含ませる水の量は少なくできる。少なくとも比較的効率的に、GaN 中に取り込まれることがわかった。

【 0068 】

[実施例 5 : GaN / GaAs : HVPE 法、酸素添加 NH₃ ガス]

実施例 1 と同じ方法によって GaAs 基板の上に GaN 結晶を作製した。つまり、マスクを使って HVPE 法により GaN バッファ層と GaN エピタキシャル層を生成するという点では同じである。NH₃ ガスが違う。NH₃ ガス中に微量酸素を混入させた NH₃ ガスを使用した。アンモニアガス中の酸素の量が 10 ppm のもの、100 ppm のものを使用した。NH₃ ガスは、これまでの HCl ガスに比べ大量に使用するため、アンモニアガス中の酸素の量は少なくできる。

【 0069 】

図 6 に実施例 1 ~ 実施例 5 についての 38 の試料についての酸素濃度 / キャリア濃度の測定結果を示す。ここでキャリアというのは電子である。横軸が酸素濃度 $O (\text{cm}^{-3})$ である。縦軸がキャリア濃度 $n (\text{cm}^{-3})$ である。斜め対角線は $O = n$ の直線である。この直線の少し上に測定点群が並ぶ。 $O = n$ 直線の上にも 2 つの点がある。下には 4 点がある。 $O = n$ 直線の上には 32 の点がある。測定点が大体 $O = n$ 直線に平行に並ぶということは、つまり酸素が n 型ドーパントであるということの意味する。さらに大体に $O = n$ であるから、酸素ドーパントは殆ど全部が電子を放出し活性率が 100% であることを意味する。それだけでなく、 $O < n$ の測定点の方が多いので酸素活性率は見かけ上 100% を越える。

【 0070 】

なぜに 100% を越えるのは理由は分からない。SIMS 分析位置と Hall 測定位置の差に起因する分布による差などが考え得る。しかし図 6 の測定結果からキャリア濃度 n が酸素濃度 O に比例するとは言える。つまり酸素濃度によってキャリア濃度を制御できるという事である。 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の広い範囲においてキャリア濃度を制御することができるのである。

【 0071 】

半導体研究においてキャリア濃度は頻りに測定される対象であるが酸素濃度はそうでない。だからキャリアを供出するドーパントがなにであるかはっきりしないのであるが、酸素濃度を測定してみたことがいくつもある。酸素の比率が一定である a ~ c のいずれかの HCl ガスを使っても、GaN 基板の内部に取り込まれる酸素量は一様でない。原料の HCl 中酸素量以外にも、結晶中に混入する酸素を決めるパラメータが存在する。GaN の成長温度 T 、成長速度 v が、酸素濃度に強い影響を持つ。さらに同じ条件で成長させたとしても、面内で酸素濃度はばらつく。しかしながら、酸素濃度を上げるためには水や酸素の投入量を増加させ、酸素濃度を下げるためには水や酸素の投入量を減少させれば

10

20

30

40

50

よいことは明らかである。

【 0 0 7 2 】

以上の結果は、HVP E法（ハライド気相成長法）によるものである。それ以外にも有機金属塩化物気相成長法（MOC法：MetalOrganic Chloride）によってGaAs基板上にGa N結晶を成長させ自立膜としたものであっても同様の相関が見られた。これはGa(CH₃)₃にHClガスを当てて、GaClを一旦生成し、これにアンモニアNH₃を作用させて、Ga Nをつくるものである。炭素はGaClを作る段階で排除され、Ga N結晶には取り込まれる量は極めて少ない。

【 0 0 7 3 】

【 発明の効果 】

本発明は、酸素がGa Nにおいてn型のドーパントとして働き活性化率が100%近いということを始め明らかにしている。Ga N結晶に取り込まれる酸素量を制御することによって、任意のキャリア濃度のn型Ga N基板を作製することができる。Siをドーパントとしないから危険なシランガスを使う必要がない。安全性が高い。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 GaAs(111)A面を基板としてその上に付けるマスクの窓の配置を示すマスク一部平面図。

【 図 2 】 マスクの上からGa Nエピタキシャル成長させるとマスク厚みを越えて成長したときGa Nが正六角形状にマスクの上にも広がることを示すマスク平面図。

【 図 3 】 マスク厚みを越えた成長した正六角形のGa N結晶が隣接する窓から成長した正六角形のGa Nと接触して隙間なくマスクを埋め尽くすことを示す平面図。

【 図 4 】 Ga Nのエピタキシャル成長の過程をあらわした図。(1)はGaAs基板にマスクをつけた図。(2)はマスクの窓の部分にGa Nパツファ層を成長させた図。(3)はさらにGa Nを堆積させた図。(4)はエッチングを除去した図。

【 図 5 】 HVP E法（ハライド気相成長法）の装置概略構成図。

【 図 6 】 Ga N結晶中の酸素濃度(c m⁻³)とキャリア濃度(c m⁻³)の関係を表すグラフ。

【 符号の説明 】

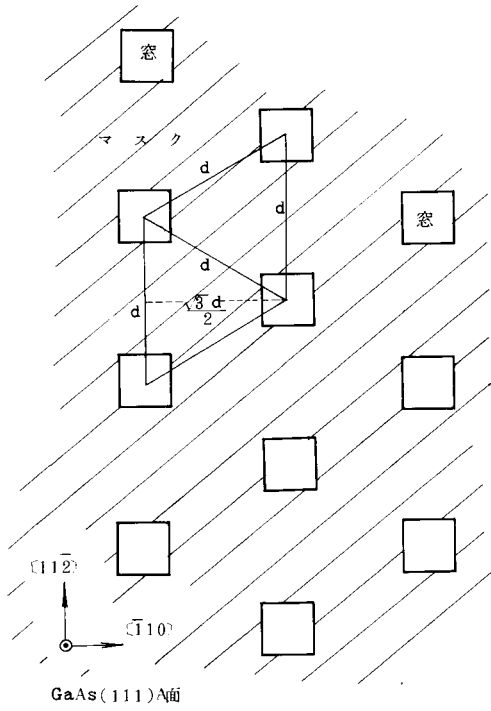
- 1 反応炉
- 2 ヒータ
- 3 原料ガス入口管
- 4 原料ガス入口管
- 5 Ga溜
- 6 Ga
- 7 サセプタ
- 8 シャフト
- 9 GaAs基板
- 10 排気口

10

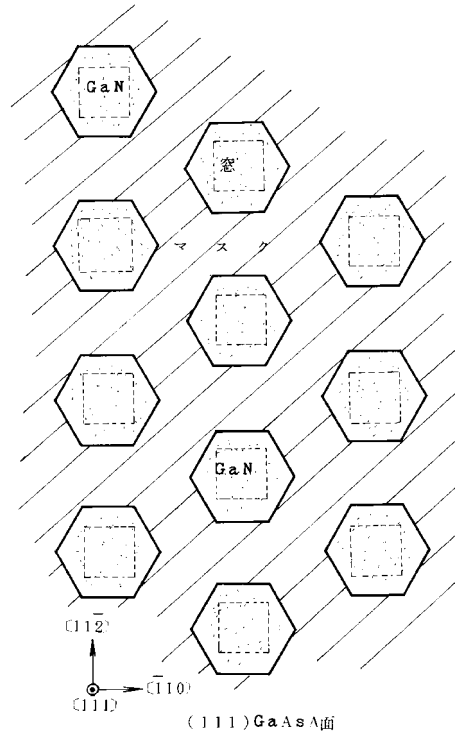
20

30

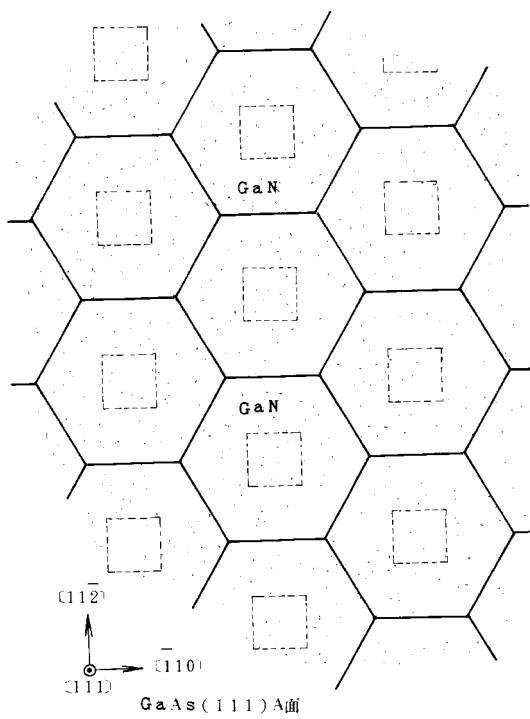
【図1】



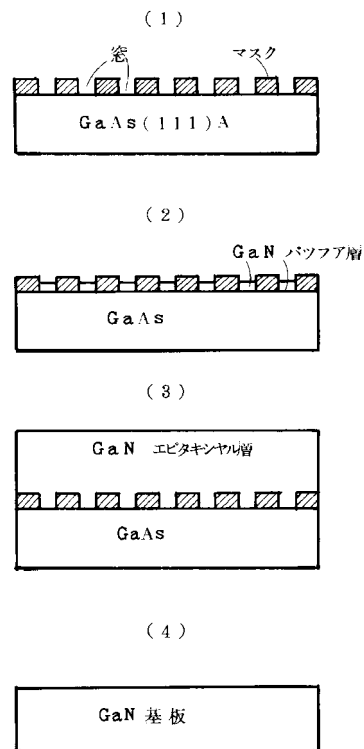
【図2】



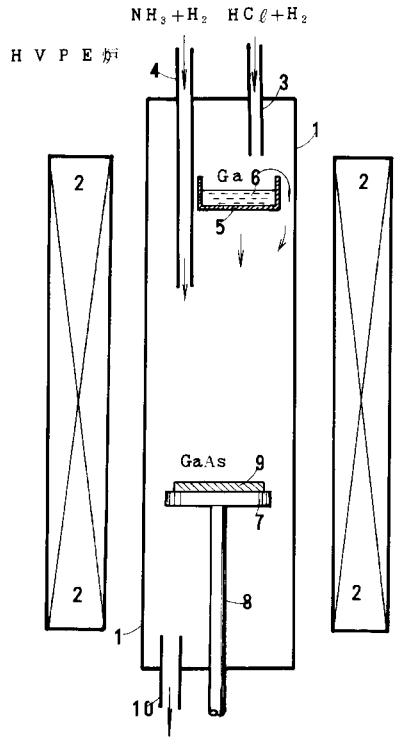
【図3】



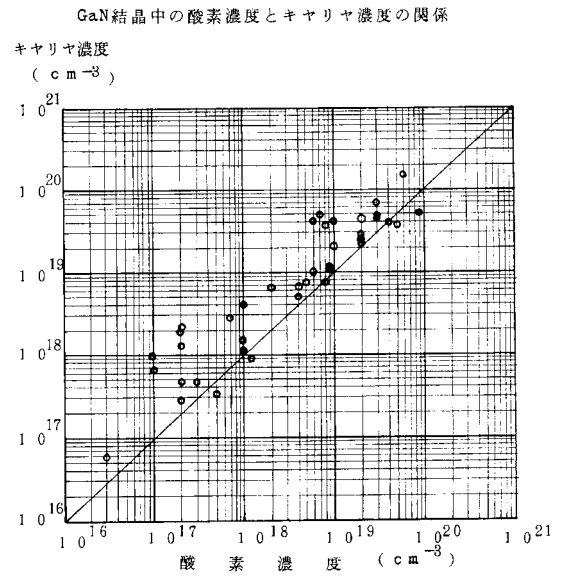
【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 松島 政人

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

審査官 宮澤 尚之

(56)参考文献 国際公開第99/23693(WO,A1)

特開平10-173288(JP,A)

特開平10-114600(JP,A)

特開平09-115862(JP,A)

R.NIEBUHR et al, J.ELECTRON.MATER., 1997年, vol.26, p.1127-1130

B-C.CHUNG, J.APPL.PHYS., 1992年, vol.72, p.651-659

T.DETCHPROHM et al, J.CRYST.GROWTH, 1994年, vol.137, p.170-174

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00-35/00

C23C 16/00-16/56

H01L 21/20-21/205

H01L 33/00

JSTPlus(JOIS)