

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第4416044号  
(P4416044)

(45) 発行日 平成22年2月17日(2010.2.17)

(24) 登録日 平成21年12月4日(2009.12.4)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 L 21/205 (2006.01) HO 1 L 21/205  
 HO 1 S 5/343 (2006.01) HO 1 S 5/343 6 1 0  
 HO 1 L 33/06 (2010.01) HO 1 L 33/00 1 1 2

請求項の数 20 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-260825 (P2008-260825)	(73) 特許権者	000002130
(22) 出願日	平成20年10月7日(2008.10.7)		住友電気工業株式会社
審査請求日	平成21年10月13日(2009.10.13)		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
早期審査対象出願		(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	上野 昌紀
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 p型窒化ガリウム系半導体を作製する方法、窒化物系半導体素子を作製する方法、及びエピタキシャルウエハを作製する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

p型窒化ガリウム系半導体を作製する方法であって、  
 p型ドーパントを含む窒化ガリウム系半導体領域を形成する工程と、  
 前記窒化ガリウム系半導体領域の形成の後に、モノメチルアミン及びモノエチルアミンの少なくともいずれかを含む雰囲気中で前記窒化ガリウム系半導体領域の成長温度から基板温度を下げる工程と  
 を備える、ことを特徴とする方法。

【請求項2】

前記基板温度を下げる前記工程では、水素ガスを供給しない、ことを特徴とする請求項1に記載された方法。

【請求項3】

前記基板温度を下げる前記工程では、NH<sub>3</sub>を供給しない、ことを特徴とする、請求項1または請求項2に記載された方法。

【請求項4】

前記基板温度を下げる前記工程では、総流量に対するモノメチルアミン及びモノエチルアミンのモル供給量の比率は3%以下である、ことを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記基板温度を下げる前記工程では、総流量に対するモノメチルアミン及びモノエチル

10

20

アミンのモル供給量の比率は0.00001%以上である、ことを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

モノメチルアミン及びモノエチルアミンのモル供給分圧は3キロパスカル以下であることを特徴とする、請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

モノメチルアミン及びモノエチルアミンのモル供給分圧は0.01パスカル以上である、ことを特徴とする請求項1～請求項6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

モノメチルアミン及びモノエチルアミンにおける水分含有量は50ppm以下である、ことを特徴とする請求項1～請求項7のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項9】

前記p型ドーパントはマグネシウム及び亜鉛の少なくともいずれかを含む、ことを特徴とする請求項1～請求項8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

前記窒化ガリウム系半導体領域の成長は有機金属気相成長法で行われる、ことを特徴とする請求項1～請求項9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

前記基板温度を下げる前記工程では、前記雰囲気はさらに窒素を含む、ことを特徴とする請求項1～請求項10のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項12】

前記窒化ガリウム系半導体領域は、GaN、AlGaN、InGaN、及びInAlGaNの少なくともいずれかを含む、ことを特徴とする請求項1～請求項11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

窒化物系半導体素子を作製する方法であって、  
p型ドーパントを含む窒化ガリウム系半導体領域を基板上に成長炉で形成する工程と、  
窒化ガリウム系半導体領域の形成の後に、モノメチルアミン及びモノエチルアミンの少なくともいずれかを含むガスを前記成長炉に供給しながら前記成長炉において基板温度を下げる工程と  
を備える、ことを特徴とする方法。

30

【請求項14】

前記窒化ガリウム系半導体領域は、窒素源としてアンモニアを用いると共に、III族原料として有機金属原料を用いて形成され、

前記窒化物系半導体素子の窒化ガリウム系半導体表面が前記雰囲気にさらされている、ことを特徴とする請求項13に記載された方法。

【請求項15】

前記基板温度を下げる前記工程の後に、モノメチルアミン及びモノエチルアミンのいずれも供給することなく、窒素を前記成長炉に供給しながら前記成長炉の温度を下げる工程と、

40

前記成長炉の温度を下げる前記工程の後に、前記成長炉から基板を取り出す工程とを更に備える、ことを特徴とする請求項13または請求項14に記載の方法。

【請求項16】

前記成長炉の温度を下げる前記工程は、前記基板温度が摂氏500度に到達した後に行われる、ことを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項17】

前記窒化ガリウム系半導体領域の成長に先だって、窒化ガリウム系半導体からなる活性層を成長する工程を更に備え、

前記活性層は、前記窒化ガリウム系半導体領域とn型窒化ガリウム系半導体領域との間に設けられており、

50

前記活性層は、前記窒化ガリウム系半導体領域及び前記 n 型窒化ガリウム系半導体領域からの電荷の注入に応答して光を発生し、

前記活性層は井戸層を含み、

前記井戸層の成長温度は、摂氏 700 度～摂氏 750 度である、ことを特徴とする請求項 16 に記載された方法。

【請求項 18】

前記窒化ガリウム系半導体領域の表面は前記ガスの雰囲気さらされており、

当該方法は、前記窒化ガリウム系半導体領域の前記表面に接触する電極を形成する工程を更に備える、ことを特徴とする請求項 13～請求項 17 のいずれか一項に記載された方法。

10

【請求項 19】

窒化物系半導体素子のためのエピタキシャルウエハを作製する方法であって、

一または複数の窒化ガリウム系半導体層を含む半導体領域を基板上に成長炉で形成する工程と、

窒化ガリウム系半導体領域の形成の後に、モノメチルアミン及びモノエチルアミンの少なくともいずれかを含むガスを前記成長炉に供給しながら基板温度を下げる工程とを備え、

前記半導体領域は、p 型ドーパントを含む窒化ガリウム系半導体領域を含む、ことを特徴とする方法。

【請求項 20】

前記窒化物系半導体素子は半導体光素子を含み、

前記半導体領域は当該半導体光素子の活性層を含む、ことを特徴とする請求項 19 に記載された方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、p 型窒化ガリウム系半導体を作製する方法、窒化物系半導体素子を作製する方法、及びエピタキシャルウエハを作製する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、活性化アニールにより p 型窒化ガリウム系化合物半導体を製造する方法が記載されている。窒素雰囲気中で、p 型不純物をドーピングした窒化ガリウム系化合物半導体のアニールを行う。

【0003】

特許文献 2 には、低抵抗な p 型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法が記載されている。この方法では、p 型窒化ガリウム半導体を成長した後に、まずアンモニア及び水素からなる雰囲気中で摂氏 700 度まで降温し、次いで有機窒素及び窒素からなる雰囲気中で摂氏 700 度から降温する。有機窒素としては、ターシャルブチルアミン、アジ化エチル、ジメチルヒドラジンが用いられる。

【0004】

特許文献 3 には、窒化物化合物半導体の製造方法が記載されている。この方法では、アクセプタを含む p 型窒化ガリウム系半導体層を含む積層構造を成長した後に、積層構造の冷却を、解離により水素を放出しない窒素原料の雰囲気中で行っている。窒素原料が、トリメチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミン、フェニルメチルアミントリメチルヒドラジンといった、アミン系化合物、ヒドラジン系化合物またはアジド系化合物である。

【0005】

特許文献 4 には、p 型窒化ガリウム半導体の製造方法が記載されている。p 型窒化ガリウム半導体の冷却時に、摂氏 400 度以上の温度で、水素物ガスを含む雰囲気から、水素または窒素の雰囲気に切り換えている。水素化物ガスとしてはアンモニアを用いる。

30

40

50

【特許文献1】特開平05-183189号公報  
 【特許文献2】特開平09-199758号公報  
 【特許文献3】特開2003-178987号公報  
 【特許文献4】特開平08-115880号公報  
 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1では活性化アニールを行う一方で、特許文献2～4では、それぞれ、成膜後の冷却を所望の雰囲気中に行っている。

【0007】

特許文献2及び4では、窒化ガリウム半導体から窒素が分解されることを防ぐために、アンモニアを含む雰囲気中で、窒化ガリウム半導体からなる領域の冷却を開始する。しかしながら、アンモニア雰囲気では、アンモニアの分解により活性水素が生成されるので、半導体中から水素の分離を妨げる。

【0008】

特許文献3では、積層構造の冷却を、解離により水素を放出しない窒素原料の雰囲気中に行っており、この点で、特許文献3は特許文献2及び4と異なる。特許文献3で用いられる窒素原料は、トリメチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミン、フェニルメチルアミン、トリメチルヒドラジンといった、アミン系化合物、ヒドラジン系化合物またはアジド系化合物である。しかしながら、上記の有機化合物を用いるとき、

【0009】

本発明は、このような事情を鑑みて為されたものであり、活性化アニールを行うことなく、p型ドーパントを含む窒化ガリウム系半導体を提供可能な、p型窒化ガリウム系半導体を作製する方法、窒化物系半導体素子を作製する方法、及びエピタキシャルウエハを作製する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一側面は、p型窒化ガリウム系半導体を作製する方法である。この方法は、(a) p型ドーパントを含む窒化ガリウム系半導体領域を形成する工程と、(b) 窒化ガリウム系半導体領域の形成の後に、モノメチルアミン及びモノエチルアミンの少なくともいずれかを含む雰囲気中で前記窒化ガリウム系半導体領域の成長温度から基板温度を下げる工程とを備える。

【0011】

本発明に係る別の側面は、窒化物系半導体素子を作製する方法である。この方法は、(a) p型ドーパントを含む窒化ガリウム系半導体領域を基板上に成長炉で形成する工程と、(b) 窒化ガリウム系半導体領域の後に、前記成長炉から前記基板を取り出すために、モノメチルアミン及びモノエチルアミンの少なくともいずれかを含むガスを前記成長炉に供給しながら基板温度を下げる工程とを備える。

【0012】

本発明に係る更なる別の側面は、窒化物系半導体素子のためのエピタキシャルウエハを作製する方法である。この方法は、(a) 一または複数の窒化ガリウム系半導体層を含む半導体領域を基板上に成長炉で形成する工程と、(b) 窒化ガリウム系半導体領域の後に、前記成長炉から前記基板を取り出すために、モノメチルアミン及びモノエチルアミンの少なくともいずれかを含むガスを前記成長炉に供給しながら基板温度を下げる工程とを備え、前記半導体領域は、p型ドーパントを含む窒化ガリウム系半導体領域を含む。

【0013】

これらの方法によれば、p型ドーパントを含む窒化ガリウム系半導体の形成の後に基板温度を下げた後に、窒化ガリウム系半導体領域がp導電性を示すので、窒化ガリウム系半

10

20

30

40

50

導体領域の活性化アニールを行う必要がない。

【0014】

モノメチルアミン及びモノエチルアミンは分解して、活性な $\text{NH}_2$ を生成する。一方、 $\text{NH}_3$ は、これらのアミン物質に比べて安定であり、これ故に、降温時には $\text{NH}_3$ は分解しにくい。例えば、摂氏500度における反応解離定数に基づくと、モノメチルアミンから $\text{NH}_2$ の生成速度は、 $\text{NH}_3$ から $\text{NH}_2$ の生成速度に比べて百万倍以上である。故に、モノメチルアミン及びモノエチルアミンの雰囲気は、 $\text{NH}_3$ の雰囲気よりも、窒化物系半導体の分解を効率的に抑制できる。

【0015】

また、モノメチルアミン及びモノエチルアミンは分解して、メチル基またはエチル基を生成する。これに対して、 $\text{NH}_3$ の分解により、 $\text{NH}_2$ だけでなく、活性な水素(H)を生成する。しかし、モノメチルアミン及びモノエチルアミンの分解では、メチル基及びエチル基が生成され、水素が生成されないので、窒化ガリウム系半導体の表面は、モノメチルアミン及びモノエチルアミンの使用により活性な水素にさらされない。

10

【0016】

$\text{NH}_3$ の分解と同様に、雰囲気中の $\text{NH}_2$ からも水素が生成されると推測される。ところが、 $\text{NH}_3$ の雰囲気中には、より水素が多く存在する。このため、半導体中の水素が抜けにくく、冷却後にも、水素に結合されたMgの濃度が高いと考えられる。

【0017】

窒化物系半導体を成長後に、成長炉から取り出せる温度まで基板温度を下げる際には、水素とp型ドーパントとの結合を切断して、p型ドーパントを活性化させることができる。

20

【0018】

本発明に係る方法では、前記基板温度を下げる前記工程において水素ガスを供給しない。この方法によれば、モノメチルアミン及びモノエチルアミンと共に水素を高温で同時に供給するとき、窒化物系半導体の分解速度が高まることがある。また、水素ガスの供給は、p型ドーパントを含む窒化ガリウム系半導体領域から水素が抜けることを妨げる。

【0019】

本発明に係る方法では、前記基板温度を下げる前記工程において $\text{NH}_3$ を供給しない。この方法によれば、 $\text{NH}_3$ を含む雰囲気を用いた冷却では、p型ドーパントを含む窒化ガリウム系半導体領域の活性化が低下する。

30

【0020】

本発明に係る方法では、前記基板温度を下げる前記工程においては、総流量に対するモノメチルアミン及びモノエチルアミンのモル供給量の比率は3%以下であることができる。この方法によれば、モノメチルアミン及びモノエチルアミンは、高い分解効率を示すので、これらのアミン物質を $\text{NH}_3$ に比べて大量に供給する必要はない。

【0021】

本発明に係る方法では、総流量に対するモノメチルアミン及びモノエチルアミンのモル供給量の比率は0.00001%以上であることができる。この方法によれば、0.00001%以上のモル供給量の比率でモノメチルアミン及びモノエチルアミンを供給することによって、窒化物系半導体の分解を抑制できると共に、p型ドーパントの活性化が可能になる。

40

【0022】

本発明に係る方法では、モノメチルアミン及びモノエチルアミンのモル供給分圧は3キロパスカル以下であることができる。また、本発明に係る方法では、モノメチルアミンまたはモノエチルアミンのモル供給分圧は0.01パスカル以上であることができる。

【0023】

本発明に係る方法では、モノメチルアミン及びモノエチルアミンにおける水分含有は50ppm以下であることができる。この方法によれば、50ppm以下の水分量であれば、含有水分の分解で酸素が生ずるけれども、この酸素による活性化への影響がほとんどな

50

い。

【0024】

本発明に係る方法では、前記p型ドーパントはマグネシウム及び亜鉛の少なくともいずれかを含むことができる。また、本発明に係る方法では、前記窒化ガリウム系半導体領域は有機金属気相成長法で行われることができる。さらに、本発明に係る方法では、前記基板温度を下げる前記工程では、前記雰囲気はさらに窒素を含むことができる。

【0025】

本発明に係る方法は、前記基板温度を下げる前記工程の後に、モノメチルアミン及びモノエチルアミンのいずれも供給することなく、窒素を前記成長炉に供給しながら前記成長炉の温度を下げる工程と、前記成長炉の温度を下げる前記工程の後に、前記成長炉から基板を取り出す工程とを更に備えることができる。また、前記成長炉の温度を下げる前記工程は、前記基板温度が摂氏500度に到達した後に行われることができる。この方法によれば、摂氏500度以下の基板温度では、雰囲気は、活性化の影響及び窒化ガリウム系半導体の表面荒れに対する影響を与えない。

10

【0026】

本発明に係る方法は、前記窒化ガリウム系半導体領域の成長に先だって、窒化ガリウム系半導体からなる活性層を成長する工程を更に備えることができる。前記活性層は、前記窒化ガリウム系半導体領域とn型窒化ガリウム系半導体領域との間に設けられており、前記活性層は、前記窒化ガリウム系半導体領域及び前記n型窒化ガリウム系半導体領域からの電荷の注入にตอบสนองして光を発生する。

20

【0027】

この方法によれば、発光素子に良好なp型窒化ガリウム系半導体領域を提供できる。

【0028】

本発明に係る方法では、前記活性層は井戸層を含み、前記井戸層の成長温度は、摂氏700度～摂氏750度である。この方法によれば、長波長の光を生成可能な活性層の発光素子を提供できる。この活性層の成長温度は活性化アニールのアニール温度に比べて低いとき、活性化アニールが適用できない可能性がある。しかしながら、本願に係る方法によれば、良好なp型窒化ガリウム系半導体領域を提供できる。

【0029】

本発明に係る更なる別の側面では、前記窒化物系半導体素子は半導体光素子を含むことができる。前記半導体領域は、電荷の注入にตอบสนองして光を発生する活性層を含む。この方法によれば、良好なp型窒化ガリウム系半導体領域を半導体光素子に提供できる。

30

【0030】

本発明に係る方法では、前記窒化ガリウム系半導体領域は、前記ガスの雰囲気さらされている。当該方法は、前記窒化ガリウム系半導体領域に接触する電極を形成する工程を更に備えることができる。この方法によれば、良好な表面モフォロジを有する窒化ガリウム系半導体領域上に電極を形成できる。

【0031】

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。

40

【発明の効果】

【0032】

以上説明したように、本発明によれば、p型窒化ガリウム系半導体を作製する方法、窒化物系半導体素子を作製する方法、及びエピタキシャルウエハを作製する方法が提供される。これらの方法は、活性化アニールを行うことなく、p型ドーパントを含む窒化ガリウム系半導体を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

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、本発明のp型窒

50

化ガリウム系半導体を作製する方法、窒化物系半導体素子を作製する方法、及びエピタキシャルウエハを作製する方法に係る実施の形態を説明する。可能な場合には、同一の部分には同一の符号を付する。

【0034】

図1は、本実施の形態に係るp型窒化ガリウム系半導体を作製する方法、窒化物系半導体素子を作製する方法、及びエピタキシャルウエハを作製する方法における主要な工程を示す図面である。図2は、主要な工程における生産物を模式的に示す図面である。

【0035】

工程S101では、窒化ガリウム系半導体からなる表面を有する基板11を準備する。この基板11は、支持体13と、支持体上に成長された窒化ガリウム系半導体層15とを含む。基板11は、以下のように作製される。まず、図2(a)に示されるように、支持体13を準備する。支持体13としては、サファイア基板、GaN基板等が用いられる。工程S102において、有機金属気相成長法を適用可能な成長炉10のサセプタ上に支持体13を置く。

10

【0036】

必要な場合には支持体13の熱処理を行った後に、一又は複数の窒化ガリウム系半導体領域を成長する。例えば、図2(b)に示されるように、工程S103において、有機金属原料及びアンモニアを成長炉10に供給して、窒化ガリウム系半導体層15を支持体13上に成長する。本実施例では、トリメチルガリウム、アンモニア及びシランを含む原料ガスG1を成長炉10に供給して、n型GaN層を成長する。

20

【0037】

一又は複数の窒化ガリウム系半導体領域を支持体13上に成長した後に、工程S104において、p型ドーパントを含む窒化ガリウム系半導体領域17を成長炉10で形成する。例えば、図2(c)に示されるように、有機金属原料及びアンモニアを成長炉10に供給して、窒化ガリウム系半導体層15上に窒化ガリウム系半導体層17を成長する。この窒化ガリウム系半導体にはp型ドーパントが添加されており、p型ドーパントは例えばマグネシウム(Mg)、亜鉛(Zn)等であることができる。この窒化ガリウム系半導体にはp型ドーパントが添加されているけれども、活性化アニール無しには、電気的には高抵抗を示す。窒化ガリウム系半導体のp型ドーパントの大部分は水素と結合しており、p型ドーパント原子は活性化されていない。この現象は、例えば有機金属気相成長法で窒化ガリウム系半導体を成長するとき生じる。本実施例では、トリメチルガリウム(TMg)、アンモニア(NH<sub>3</sub>)及びシクロペンタ・ジエニルマグネシウム(Cp<sub>2</sub>Mg)を含む原料ガスG2を成長炉10に供給して、p型GaN層を成長する。p型GaN層は、単一のp型ドーパント(例えばマグネシウム)だけでなく、他のp型ドーパント(例えば亜鉛)を含むことができる。

30

【0038】

窒化ガリウム系半導体領域15、17の形成の後に、工程S105では、図2(d)に示されるように、モノメチルアミン及びモノエチルアミンの少なくともいずれかを含む雰囲気19を成長炉10に形成する。この雰囲気19は、必要な場合には窒素を含むことができる。また、工程S105では、雰囲気19が提供された後に、窒化ガリウム系半導体領域17の成長温度から基板温度を下げる。

40

【0039】

この方法によれば、p型ドーパントを含む窒化ガリウム系半導体領域17の形成の後に基板温度を下げるとき、窒化ガリウム系半導体領域17内のp型ドーパントが活性化されて、窒化ガリウム系半導体領域17aはp導電性を示す。このため、窒化ガリウム系半導体領域17中のp型ドーパントの活性化のために、別の活性化アニールを行う必要がない。成膜を完了して、基板温度を室温近傍まで低下させたとき、p型窒化ガリウム系半導体17a及びエピタキシャルウエハEの作製は完了している。

【0040】

降温中に成長炉10にモノメチルアミン及びモノエチルアミンが供給される。モノメチ

50

ルアミン及びモノエチルアミンは分解して、活性な $\text{NH}_2$ を生成する。一方、 $\text{NH}_3$ は、これらのアミン物質に比べて安定であり、これ故に、降温時には $\text{NH}_3$ は分解しにくい。例えば、摂氏500度における反応解離定数に基づくとき、 $\text{NH}_3$ から $\text{NH}_2$ の生成速度に比べて、モノメチルアミンから $\text{NH}_2$ の生成速度は百万倍以上である。故に、モノメチルアミン及びモノエチルアミンの雰囲気は、 $\text{NH}_3$ の雰囲気よりも、窒化物系半導体の分解を効率的に抑制できる。

【0041】

また、モノメチルアミン及びモノエチルアミンは分解して、メチル基またはエチル基を生成する。これに対して、 $\text{NH}_3$ の分解により、 $\text{NH}_2$ だけでなく、活性な水素(H)を生成する。しかし、モノメチルアミン及びモノエチルアミンの分解では、メチル基及びエチル基が生成され、水素が生成されない。故に、モノメチルアミン及びモノエチルアミンの使用によれば、窒化物系半導体の表面は活性な水素の影響を受けない。

10

【0042】

雰囲気中の $\text{NH}_2$ からは $\text{NH}_3$ の分解と同様に、水素が生成されると推測される。ところが、 $\text{NH}_3$ の雰囲気中には、より水素が多く存在する。このため、半導体中の水素が抜けにくく、冷却後にも、水素に結合されたMgの濃度が高いと考えられる。

【0043】

窒化物系半導体を成長後に、成長炉10から取り出せる温度までエピタキシャルウエハを冷却する際には、水素とp型ドーパントとの結合を切断して、p型ドーパントを活性化させることができる。

20

【0044】

この方法では、基板温度を下げる工程において水素ガスを供給しない。モノメチルアミン及びモノエチルアミンと共に水素を高温で同時に供給するとき、窒化物系半導体の分解速度が高まることがある。また、水素ガスの供給は、p型ドーパントを含む窒化ガリウム系半導体領域17から水素が抜けることを妨げる。

【0045】

また、基板温度を下げる工程において $\text{NH}_3$ を供給しない。 $\text{NH}_3$ を含む雰囲気中でエピタキシャルウエハを冷却するとき、p型ドーパントを含む窒化ガリウム系半導体領域の活性化が低下する。

【0046】

例えば、基板温度を下げる工程においては、総流量に対するモノメチルアミン、モノエチルアミンのモル供給量の比率は3%以下であることができる。モノメチルアミン、モノエチルアミンは高い分解効率を示すので、これらのアミン物質を $\text{NH}_3$ に比べて大量に供給する必要はない。一方、 $\text{NH}_3$ の供給量は、例えば12%程度である。また、総流量に対するモノメチルアミン及びモノエチルアミンのモル供給量の比率で0.00001%以上であることができる。0.00001%以上のモル供給量の比率は、モノメチルアミン、モノエチルアミンを供給することによって、窒化物系半導体の分解を抑制できると共に、p型ドーパントの活性化及び表面荒れの低減が可能になる。

30

【0047】

例えば、モノメチルアミン、モノエチルアミンのモル供給分圧は3キロパスカル以下であることができる。また、モノメチルアミン、モノエチルアミンのモル供給分圧は0.01パスカル以上であることができる。

40

【0048】

モノメチルアミン、モノエチルアミンにおける水分含有は50ppm以下であることができる。この水分量であれば、含有水分の分解で酸素が生ずるけれども、この酸素による活性化への影響がほとんどない。含有水分は酸素を生成するので、適切な管理が必要である、

【0049】

必要な場合には、成長炉10から基板11を取り出す前に、窒化ガリウム系半導体表面からの窒素分解が十分に小さくなる温度に基板温度が下がった後に、モノメチルアミン及

50

びモノエチルアミンのいずれも供給することなく、窒素を成長炉10に供給しながら成長炉10の温度を下げる工程を行うことができる。摂氏500度は、窒化ガリウム系半導体表面からの分解が十分に小さくなる温度の目安として考えられる。摂氏500度以下の基板温度では、雰囲気は、活性化の影響及び窒化ガリウム系半導体の表面荒れに対する影響を大きく与えない。これらによって、p型窒化ガリウム系半導体領域を有するエピタキシャルウエハが完成される。

#### 【0050】

このエピタキシャルウエハは、半導体光素子のための活性層を含むことができる。活性層は、p型窒化ガリウム系半導体領域とn型窒化ガリウム系半導体領域との間に設けられており、また窒化ガリウム系半導体からなる。一実施例では、活性層を成長する工程は、窒化ガリウム系半導体領域の成長に先だって行われることができる。活性層は、p型窒化ガリウム系半導体領域及びn型窒化ガリウム系半導体領域からの電荷の注入にตอบสนองして光を発生する。本実施の形態に係る方法によれば、発光素子に良好なp型窒化ガリウム系半導体領域を提供できる。

#### 【0051】

##### (実施例1)

本実施例では、サファイア基板を準備する。有機金属気相成長炉を100kPaの圧力に保った。水素(H<sub>2</sub>)及び窒素(N<sub>2</sub>)を成長炉に供給しながら、サファイア基板の表面を摂氏1000度で熱処理した。このクリーニング時間は、例えば約10分であった。クリーニングの後に、サファイア基板上に低温バッファ層を成長した。このバッファ層はGaNである。成長のために、摂氏470度の基板温度で、水素、窒素、アンモニア及びTMGを成長炉に供給した。GaN層の厚みは25ナノメートルであった。

#### 【0052】

低温バッファ層を成長した後に、基板温度を摂氏1150度に昇温する。昇温が完了した後に、バッファ層上にn型GaN層を成長した。このGaNの成長のために、水素、窒素、アンモニア、TMG及びモノメチルシランを成長炉に供給した。SiドープGaN層の厚みは3マイクロメートルであった。

#### 【0053】

n型GaN層を成長した後に、基板温度を摂氏1000度に降温する。降温が完了した後に、n型GaN層上にp型GaN層を成長した。このGaNの成長のために、水素、窒素、アンモニア、TMG及びCp<sub>2</sub>Mgを成長炉に供給した。MgドープGaN層の厚みは50ナノメートルであった。

#### 【0054】

p型GaN層を成長した後に、成長炉の雰囲気をモノメチルアミン及び窒素に変更した。この変更の後に、基板温度を摂氏1000度から降温した。基板温度が摂氏500度になるまで、モノメチルアミン及び窒素の供給を続けた。モノメチルアミンの流量は、例えば1~10sccmの範囲にいくつかの流量を用いて行った。基板温度が摂氏500度に低下した後に、成長炉の雰囲気を窒素に変更した。基板温度が室温程度に下がった後に、エピタキシャルウエハAを成長炉から取り出した。

#### 【0055】

サファイア基板上への窒化ガリウム系半導体層の成長を上記同様に行った後に、成長炉の雰囲気をアンモニア、水素及び窒素に変更した。この変更の後に、基板温度を摂氏1000度から降温した。基板温度が摂氏500度になるまで、アンモニア及び窒素の供給を続けた。基板温度が摂氏500度に低下した後に、成長炉の雰囲気を窒素及び水素に変更した。基板温度が室温程度に下がった後に、エピタキシャルウエハCを成長炉から取り出した。

#### 【0056】

エピタキシャルウエハA、CのエレクトロケミカルCV測定を行った。図3(a)を参照すると、エピタキシャルウエハAの表面から0.06マイクロメートルの位置にpn接合が形成されている。アクセプタ濃度は $1.8 \times 10^{18} \sim 2.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった

10

20

30

40

50

。図3(b)を参照すると、エピタキシャルウエハCの表面から0.06マイクロメートルの位置よりも浅い窒化ガリウム領域は高抵抗を有することが示されている。

【0057】

エピタキシャルウエハA、Cの二次イオン質量分析(SIMS)を行った。図4は、エピタキシャルウエハAのMg、Si、Hのプロファイルを示す。Mg濃度、Si濃度、H濃度が $P_{Mg}$ 、 $P_{Si}$ 、 $P_H$ として示されている。エピタキシャルウエハAの表面領域におけるH濃度の平均値は、 $2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。表面領域におけるMg濃度の平均値は、 $6.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。一方、図5は、エピタキシャルウエハCのMg、Si、Hのプロファイルを示す。Mg濃度、Si濃度、H濃度が $C_{Mg}$ 、 $C_{Si}$ 、 $C_H$ として示されている。エピタキシャルウエハCの表面領域におけるH濃度の平均値は、 $4.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。表面領域におけるMg濃度の平均値は $6.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。

10

【0058】

モノメチルアミン雰囲気における降温は、p型ドーパントを含む窒化ガリウム領域の水素濃度を低下させる。これ故に、図3(a)に示されるように、エピタキシャルウエハAにはp型領域が形成され、pn接合が完成している。

【0059】

エピタキシャルウエハA、Cの表面の原子間力顕微鏡で観察を行った。図6(a)を参照すると、ステップフロー状のモフォロジが、エピタキシャルウエハAの表面において観察された。図6(b)を参照すると、スパイラル状ラフネスを示すモフォロジが、エピタキシャルウエハCの表面において観察された。モノメチルアミン雰囲気における降温は、p型ドーパントを含む窒化ガリウム領域の表面に良好なモフォロジを提供する。このモフォロジは、金属とp型窒化ガリウム領域との接合に良好な電氣的接触特性を与えるために好適である。モノメチルアミンを用いた冷却工程を含む実施例を説明したが、モノエチルアミンを用いた冷却でも同様な結果が得られる。また、モノメチルアミン及びモノエチルアミンの混合ガスを用いた冷却でも同様な結果が得られる。

20

【0060】

(実施例2)

図7及び図8を参照しながら、半導体レーザを作製する方法を説明する。図8に示されるように、GaNウエハ31を準備した。工程S201でGaNウエハ31を成長炉に配置した後に、アンモニア及び水素の雰囲気中で熱処理を行った。熱処理温度は摂氏1100度であり、熱処理時間は約10分であった。

30

【0061】

熱処理の後に、工程S202では、n型窒化ガリウム系半導体領域を形成する。n型窒化ガリウム系半導体領域は例えば以下のように形成される。

【0062】

まず、TMG、TMA、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SiH}_4$ を成長炉に供給して、クラッド層のためのSiドープAlGaN層33をGaNウエハ31上に摂氏1150度で成長した。n型AlGaN層33の厚さは2300nmであった。n型AlGaN層33のAl組成は0.04であった。次いで、TMG、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SiH}_4$ を成長炉に供給して、n型AlGaN層33上にn型GaN層35を摂氏1150度で成長した。n型GaN層35の厚さは50nmであった。

40

【0063】

次いで、工程S203では、発光層をn型窒化ガリウム系半導体領域上に形成する。発光層は例えば以下のように形成される。

【0064】

まず、TMG、TMI、 $\text{NH}_3$ を成長炉に供給して、光ガイド層のためのアンドープInGaN層37をn型GaN層35上に摂氏840度で成長した。アンドープInGaN層37の厚さは50nmであった。アンドープInGaN層37のIn組成は0.02であった。

50

## 【0065】

次いで、光ガイド層37上に活性層39を成長した。TMG、NH<sub>3</sub>を成長炉に供給して、障壁層のためのアンドープGaN層39aをアンドープInGaN層37上に摂氏870度で成長した。GaN層39aの厚さは15nmであった。次いで、成長炉の温度を摂氏870度から摂氏745度に変更した。この後に、TMG、TMI、NH<sub>3</sub>を成長炉に供給して、アンドープInGaN層39bをGaN層39a上に摂氏745度で成長した。InGaN層39bの厚さは3nmであった。アンドープInGaN層39bのIn組成は0.2であった。

## 【0066】

井戸層39bを成長した後に、成長炉の温度を摂氏745度から摂氏870度に変更した。この後に、TMG、NH<sub>3</sub>を成長炉に供給して、アンドープGaN層39aをInGaN層39b上に摂氏870度で成長した。GaN層39aの厚さは15nmであった。

10

## 【0067】

同様にして、InGaN井戸層及びGaN障壁層の成長を繰り返して、活性層39を形成した。例えば緑色の発光を発生するInGaN井戸層の成長温度は、例えば摂氏700度から750度の範囲である。

## 【0068】

TMG、TMI、NH<sub>3</sub>を成長炉に供給して、光ガイド層のためのアンドープInGaN層41を活性層39上に摂氏840度で成長した。アンドープInGaN層41の厚さは50nmであった。アンドープInGaN層41のIn組成は0.02であった。続けて、TMG、NH<sub>3</sub>を成長炉に供給して、アンドープGaN層43を光ガイド層41上に成長した。アンドープGaN層43の厚さは50nmであった。これらの工程によって、発光層の形成が完了した。

20

## 【0069】

次いで、工程S204では、発光層上にp型窒化ガリウム系半導体領域を成長した。p型窒化ガリウム系半導体領域は例えば以下のように形成される。TMG、TMA、NH<sub>3</sub>、Cp<sub>2</sub>Mgを成長炉に供給して、MgドープAlGaN層45をGaN層43上に摂氏1100度で成長した。AlGaN層45の厚さは20nmであった。AlGaN層45のAl組成は0.18であった。

## 【0070】

30

TMG、TMA、NH<sub>3</sub>、Cp<sub>2</sub>Mgを成長炉に供給して、MgドープAlGaN層47をMgドープAlGaN層45上に摂氏1100度で成長した。AlGaN層47の厚さは400nmであった。AlGaN層47のAl組成は、例えば0.06であった。また、TMG、NH<sub>3</sub>、Cp<sub>2</sub>Mgを成長炉に供給して、MgドープGaN層49をAlGaN層47上に摂氏1100度で成長した。GaN層49の厚さは50nmであった。

## 【0071】

上記のレーザ構造を成長した後に、工程S205では、NH<sub>3</sub>の供給を停止した。この後に、或いは、NH<sub>3</sub>の供給を停止に先立って、速やかにモノメチルアミン(例えば1sccm)及び窒素ガスの供給を開始した。これらのガスを流しながら、摂氏500度にサセプタ温度を低下させた。この降温の後に、工程S206では、モノメチルアミンの供給を停止して、成長炉に窒素ガスを流しながらサセプタ温度を室温近傍の温度まで冷却した。これらの工程によってエピタキシャルウエハBが作製された。工程S207では、エピタキシャルウエハBを成長炉から取り出した。

40

## 【0072】

比較のために、NH<sub>3</sub>の供給を停止した。この後に、速やかに窒素ガスを流しながら、サセプタ温度及び基板温度を室温まで低下させた。このとき、モノメチルアミンを成長炉に供給していない。これらの工程によってエピタキシャルウエハDが作製された。

## 【0073】

いずれのエピタキシャルウエハB、Dにも活性化アニールは行わずに、電極を形成した。このエピタキシャルウエハ上にアノード51a及びカソード51bを形成して、図8に

50

示される半導体レーザダイオードが得られた。工程S208では、以下のように電極を作製した。アノード電極51aは、10マイクロメートル幅のストライプ窓を有する絶縁膜53を介してp型GaN層49に電氣的に接続される。アノード電極51aはNi/Auからなり、カソード51bはTi/Al/Auからなる。a面において劈開して共振器を作製した。

【0074】

エピタキシャルウエハCから、600マイクロメートル長のレーザバーを作製した。通電したとき、発振波長は460nmであった。また、エピタキシャルウエハDから、600マイクロメートル長のレーザバーを作製した。通電したとき、レーザ発振しなかった。

【0075】

エピタキシャルウエハDの表面を原子間力顕微鏡で観測したとき、半導体層表面に、図6(b)と同様な多数のスパイラル状凹凸と微少ピットが観測された。これは、窒素中の降温により、GaNの分解が生じていること、GaNの転位を起点としたピットが発生していることを示している。これを介してMgドーパントが拡散して、レーザ構造の特性が悪化したと考えられる。

【0076】

本実施例では、モノメチルアミンを用いた冷却を利用した活性化を説明したが、モノエチルアミンを用いた冷却を利用しても活性化が達成され、モノメチルアミン及びモノエチルアミンを用いた冷却を利用しても活性化が達成された。また、本実施例では、半導体レーザ構造について説明したが、発光ダイオード構造といった半導体光素子のための積層構造でも同様の活性化の効果を得られる。さらに、本実施例では、半導体光素子のための活性化を説明したけれども、この活性化は、p型ドーパントを含む窒化ガリウム系半導体において、p型ドーパントと水素との結合を切断することを必要とする窒化ガリウム系半導体デバイス(例えば、pn接合ダイオード、電界効果トランジスタ等)に適用される。この方法によれば、良好なp型窒化ガリウム系半導体領域を半導体光素子に提供できる。また、この方法によれば、良好な表面モフォロジを有する窒化ガリウム系半導体領域上に電極を形成できる。

【0077】

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。また、本実施の形態では、半導体レーザといった半導体光素子について例示的に説明しているけれども、半導体素子は、半導体光素子以外の電子デバイスであることもできる。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。

【図面の簡単な説明】

【0078】

【図1】図1は、本実施の形態に係るp型窒化ガリウム系半導体を作製する方法、窒化物系半導体素子を作製する方法、及びエピタキシャルウエハを作製する方法における主要な工程を示す図面である。

【図2】図2は、主要な工程における生産物を模式的に示す図面である。

【図3】図3は、エピタキシャルウエハA、CのエレクトロケミカルCV測定を示す図面である。

【図4】図4は、エピタキシャルウエハAのMg、Si、Hのプロファイルを示す図面である。

【図5】図5は、エピタキシャルウエハCのMg、Si、Hのプロファイルを示す図面である。

【図6】図6は、エピタキシャルウエハA、Cの表面の原子間力顕微鏡像を示す図面である。

【図7】図7は、本実施の形態に係る窒化物系半導体素子を作製する方法及びエピタキシ

10

20

30

40

50

シャルウエ八を作製する方法における主要な工程を示す図面である。

【図 8】図 8 は、本実施の形態に係る窒化物系半導体素子及びエピタキシャルウエ八の積層構造を示す図面である。

【符号の説明】

【 0 0 7 9 】

1 0 ... 成長炉、 1 1 ... 基板、 1 3 ... 支持体、 1 5 ... 窒化ガリウム系半導体層、 1 7 ... p 型ドーパントが添加された窒化ガリウム系半導体層、 1 7 a ... p 型窒化ガリウム系半導体、 E ... エピタキシャルウエ八、 A、 C ... エピタキシャルウエ八、 3 1 ... GaN ウエ八、 3 3 ... Si ドープ Al Ga N 層、 3 5 ... n 型 Ga N 層、 3 7 ... アンダーブ In Ga N 層、 3 9 ... 活性層、 3 9 a ... Ga N 層、 3 9 b ... In Ga N 層、 4 1 ... アンダーブ In Ga N 層、 4 3 ... アンダーブ Ga N 層、 4 5 ... Mg ドープ Al Ga N 層、 4 7 ... Mg ドープ Al Ga N 層、 4 9 ... Mg ドープ Ga N 層、 B、 D ... エピタキシャルウエ八、 5 1 a ... アノード、 5 1 b ... カソード

10

【要約】

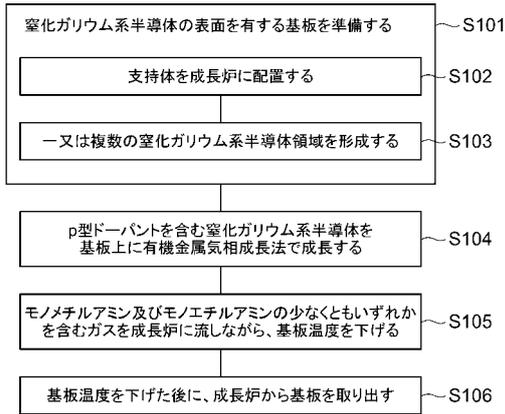
【課題】活性化アニールを行うことなく、p 型ドーパントを含む窒化ガリウム系半導体を提供可能な、p 型窒化ガリウム系半導体を作製する方法を提供する。

【解決手段】支持体 1 3 上に、p 型ドーパントを含む Ga N 系半導体領域 1 7 を成長炉 1 0 で形成する。有機金属原料及びアンモニアを成長炉 1 0 に供給して、Ga N 系半導体層 1 5 上に Ga N 系半導体層 1 7 を成長する。この Ga N 系半導体には p 型ドーパントが添加されており、p 型ドーパントとしては例えばマグネシウムである。Ga N 系半導体領域 1 5、1 7 の形成の後に、モノメチルアミン及びモノエチルアミンの少なくともいずれかを含む雰囲気 1 9 を成長炉 1 0 に形成する。雰囲気 1 9 が提供された後に、Ga N 系半導体領域 1 7 の成長温度から基板温度を下げる。成膜を完了して、基板温度を室温近傍まで低下させたとき、p 型 Ga N 系半導体 1 7 a 及びエピタキシャルウエ八 E の作製は完了している。

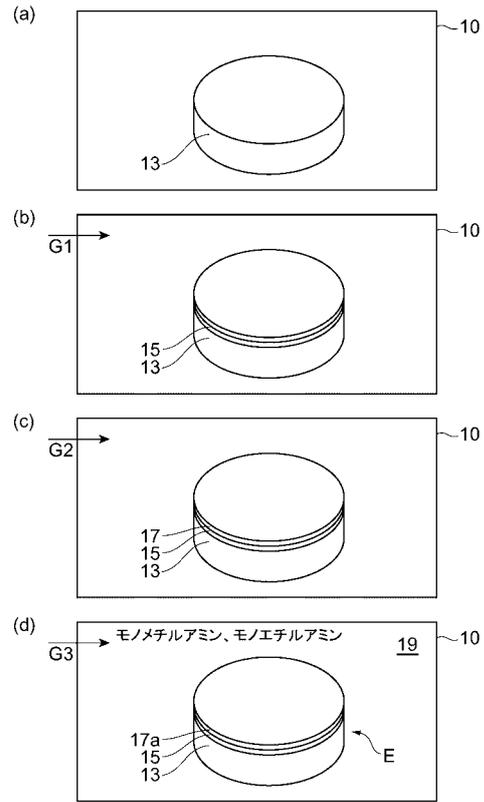
20

【選択図】図 2

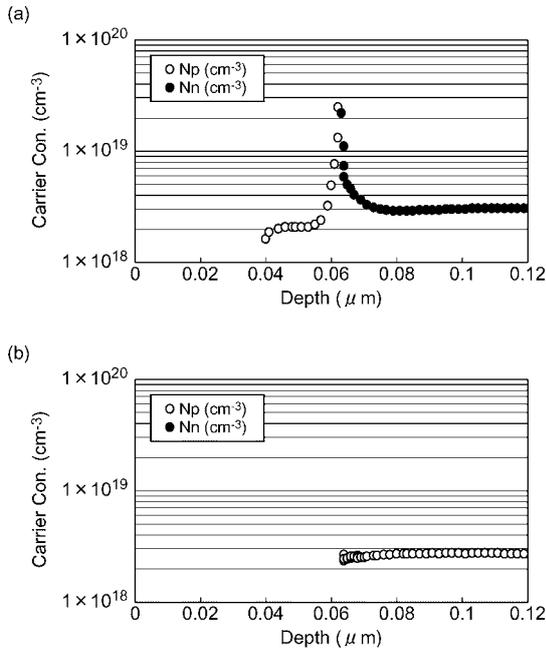
【図1】



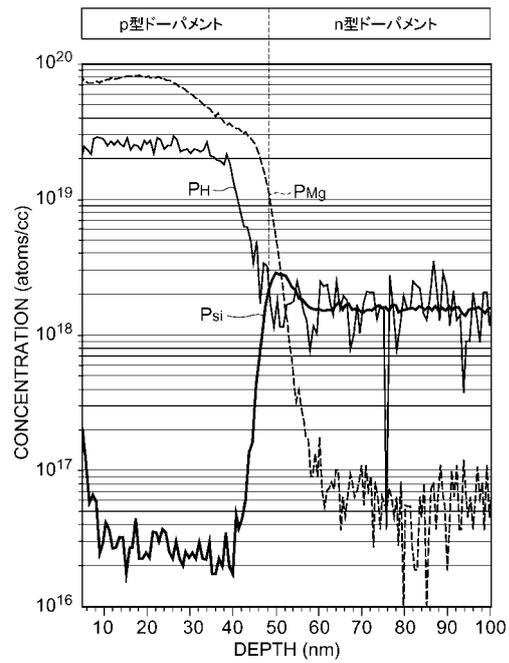
【図2】



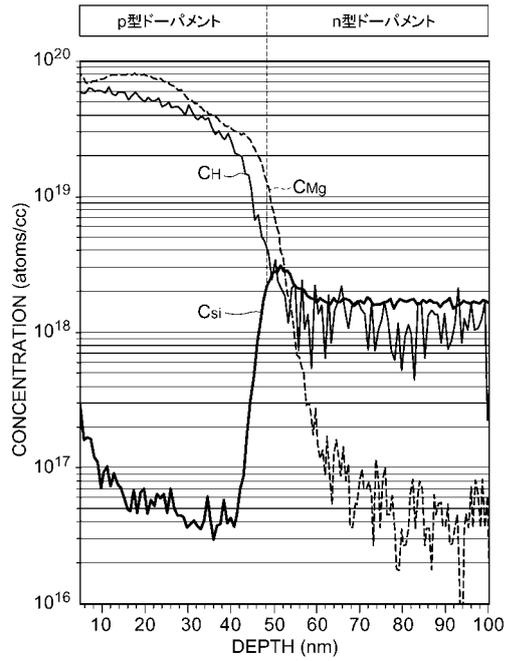
【図3】



【図4】



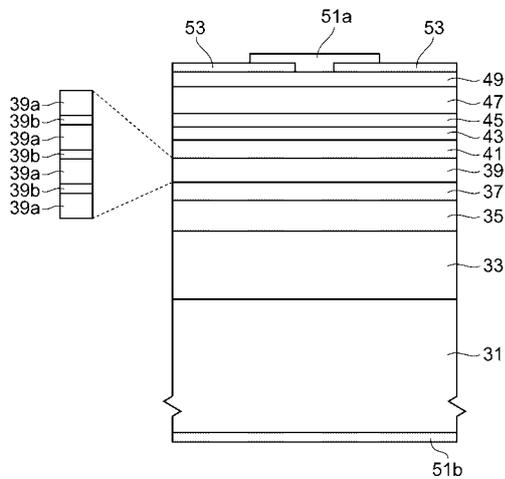
【 図 5 】



【 図 7 】

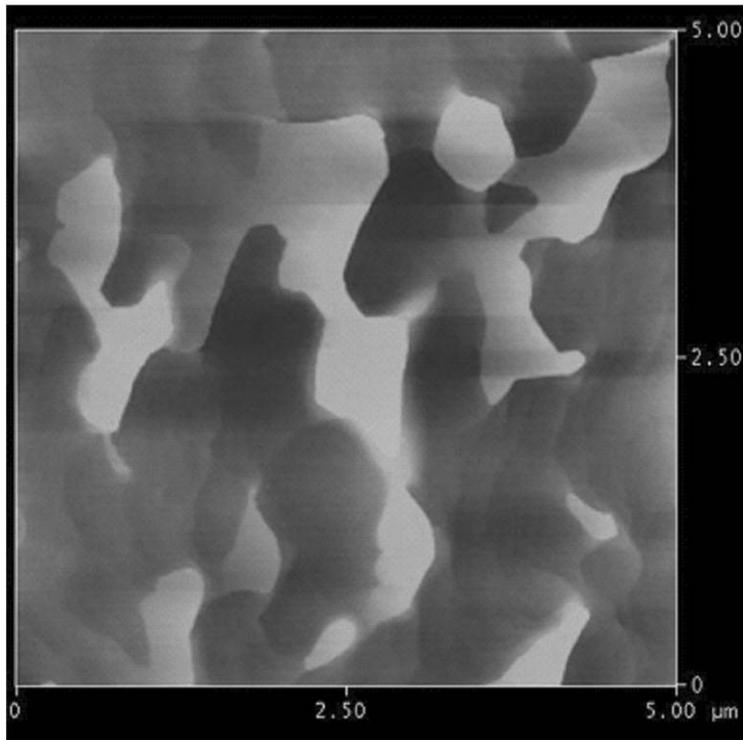


【 図 8 】

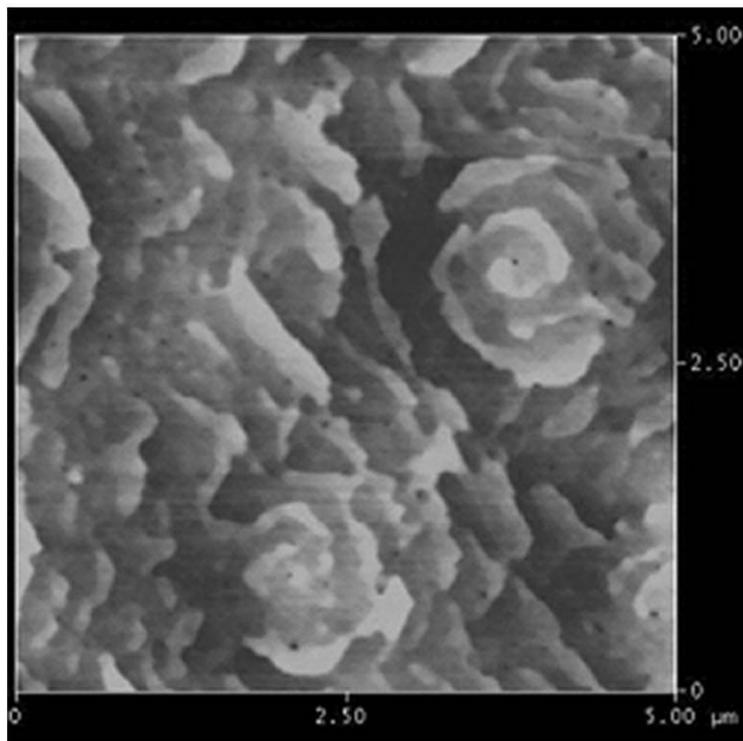


【 図 6 】

(a)



(b)



---

フロントページの続き

- (72)発明者 善積 祐介  
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 中村 孝夫  
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 大塚 徹

- (56)参考文献 特開平8 - 115880 (JP, A)  
特開平9 - 199758 (JP, A)  
特開平10 - 4211 (JP, A)  
特開2001 - 119065 (JP, A)  
特開2001 - 156003 (JP, A)  
特開2003 - 178987 (JP, A)  
EITING C J, GRUDOWSKI P A, DUPUIS R D (Univ. Texas at Austin, TX, USA), Growth of low resistivity p-type GaN by metal organic chemical vapor deposition., Electron Lett, 米国, 1997年11月6日, Vol.33 No.23, Page. 1987-1989

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |        |
|------|--------|
| H01L | 21/205 |
| H01L | 33/00  |
| H01S | 5/343  |