

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4201969号
(P4201969)

(45) 発行日 平成20年12月24日 (2008.12.24)

(24) 登録日 平成20年10月17日 (2008.10.17)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 L 21/205 (2006.01)	H O 1 L 21/205
C 2 3 C 16/34 (2006.01)	C 2 3 C 16/34
H O 1 L 33/00 (2006.01)	H O 1 L 33/00 C

請求項の数 3 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2000-317688 (P2000-317688)	(73) 特許権者	000004064
(22) 出願日	平成12年10月18日 (2000.10.18)		日本碍子株式会社
(65) 公開番号	特開2002-124477 (P2002-124477A)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(43) 公開日	平成14年4月26日 (2002.4.26)	(74) 代理人	100147485
審査請求日	平成18年8月25日 (2006.8.25)		弁理士 杉村 憲司
		(74) 代理人	100098914
			弁理士 岡島 伸行
		(74) 代理人	100072051
			弁理士 杉村 興作
		(72) 発明者	柴田 智彦
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	中村 幸則
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 III族窒化物膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

MO CVD法により、少なくともA1を含有するIII族窒化物膜を製造する方法であって、A1供給原料として、ジメチルアルミニウムハイドライドと、NABC (N:窒素、A、B、C:アルキル基) なる分子式で示される有機物であるジメチルエチルアミンとを含む有機原料を用いると共に、

前記III族窒化物膜は、 $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $x \geq 0.5$) なる組成を有することを特徴とする、III族窒化物膜の製造方法。

【請求項2】

前記有機原料は、前記ジメチルアルミニウムハイドライドと前記ジメチルエチルアミンとの配位化合物であることを特徴とする、請求項1に記載のIII族窒化物膜の製造方法。

【請求項3】

前記III族窒化物膜は、 AlN なる組成を有することを特徴とする、請求項1又は2に記載のIII族窒化物膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、III族窒化物膜の製造方法に関し、詳しくは、発光ダイオード素子又は高速ICチップなどを構成する半導体膜として好適に用いることのできる、A1を含むIII族窒化物膜の製造方法に関する。

10

20

【0002】

【従来の技術】

Alを含むIII族窒化物膜は、発光ダイオード素子などを構成する半導体膜として用いられており、近年においては、携帯電話などに用いられる高速ICチップなどを構成する半導体膜としても注目を浴びている。

【0003】

従来、上記のようなIII族窒化物膜は、Al供給原料としてトリメチルアルミニウム(TMA)又はトリエチルアルミニウム(TEA)などを用い、窒素供給原料としてアンモニアなどを用いて、MOCVD法により製造される。

【0004】

この場合において、前記III族窒化物膜を形成すべき基板は、所定の反応管内に設けられたサセプタ上に設置させるとともに、このサセプタ内に埋め込まれたヒータによって1000℃以上にまで加熱される。そして、前記反応管内に前記Al供給原料及び前記窒素供給原料、並びに必要に応じてその他の元素の供給原料を導入し、キャリアガスとともに前記基板上に供給する。

【0005】

すると、前記基板上で熱化学反応が生じて、前記各原料は構成元素に分解されるとともに、これら構成元素同士が互いに反応し、目的とするIII族窒化物膜が前記基板上に堆積されて製造されるものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、Al供給原料として上記TMAなどを用いるとともに、窒素供給原料としてアンモニアを用い、MOCVD法によりAlを含有するIII族窒化物膜を製造しようとすると、得られたIII族窒化物膜中に分子量の大きい中間生成物が比較的多量に形成されてしまう場合があった。そして、このような中間生成物は、目的とするIII族窒化物膜中のAl含有量を増大させる目的で、比較的多量のAl供給原料を導入した場合に特に顕著に発生した。

【0007】

このため、従来、特にAlを比較的多く含む場合において、良好な膜質のIII族窒化物膜を製造することは困難であった。

【0008】

本発明は、特にAlを比較的多く含む場合において、良好な膜質のIII族窒化物膜を製造することが可能な新規な方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成すべく、本発明は、MOCVD法により、少なくともAlを含有するIII族窒化物膜を製造する方法であって、Al供給原料として、ジメチルアルミニウムハイドライドと、NABC(N:窒素、A、B、C:アルキル基)なる分子式で示される有機物であるジメチルエチルアミンとを含む有機原料を用いると共に、前記III族窒化物膜は、 $Al_xGa_yIn_zN(x+y+z=1, x \geq 0.5)$ なる組成を有することを特徴とする、III族窒化物膜の製造方法に関する。

【0010】

本発明者らは、TMA又はTEAなどとアンモニアとを用い、MOCVD法によりIII族窒化物膜を形成する際に、目的とするIII族窒化物膜中に分子量の大きい中間生成物が形成される原因について鋭意検討を行った。

【0011】

その結果、上記TMAやTEAはアンモニアとに対して高い反応性を有し、これらは室温においても互いに配位結合を形成して、所定の化合物を形成することが判明した。したがって、III族窒化物膜中に形成される中間生成物は、これらの供給原料が反応管内の気相中で互いに反応することにより形成されるものであると推察するに至った。

【0012】

そして、本発明者らは、MOCVD法によりAlを含有したIII族窒化物膜を形成するに際しては、比較的低い温度領域において互いに反応しない、安定なAl供給原料又は窒素供給原料が必要であることを想到するに至った。そこで、本発明者らは、このような新規なAl供給原料又は窒素供給原料を見出すべく鋭意検討を行った。

【0013】

その結果、ジメチルアルミニウムハイドライド（以下、略して「DMAH」という場合がある）と、NABC（N：窒素、A、B、C：アルキル基）なる分子式で示される有機物（以下、略して「NABC」という場合がある）を含む有機原料は、低温領域においてアンモニアとの反応性が低く、かつ高温領域においては効率良く熱分解されて前記アンモニアを構成する窒素と化学反応を起こすことを見出した。

10

【0014】

したがって、MOCVD法によってAlを含有するIII族窒化物膜を形成する際、Al供給原料として上記の有機原料を用いることにより、中間生成物を形成することなく、結果、良質なIII族窒化物膜を製造できることを見出した。本発明は上述したような膨大な研究の結果としてなされたものである。

【0015】

なお、上記NABCを構成するアルキル基A、B、及びCは、それぞれ異なるアルキル基であってもよいし、2つ以上が同じアルキル基から構成されてもよい。

20

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を、発明の実施の形態に基づいて詳細に説明する。

本発明のIII族窒化物膜の製造方法においては、上述したように、Al供給原料をDMAHとNABCとを含む有機原料から構成することが必要である。前記有機原料中におけるDMAH及びNABCの含有形態は、特に限定されない。DMAH及びNABCがそれぞれ単独の原料として、所定の割合で混合されたものであってもよい。

【0017】

しかしながら、上記有機原料は、DMAHに対しNABCが配位結合してなる化合物として構成されていることが好ましい。これによって、低温領域でのアンモニアとの反応性がさらに抑制され、Alを比較的多量に含有したIII族窒化物膜を形成する場合においても、膜中における中間生成物の生成を十分に抑制することができる。

30

【0018】

上述したように、NABCを構成するA、B、及びCは、互いに異なるアルキル基であってもよいし、2つ以上が同じアルキル基から構成されていてもよい。具体的には、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、メチルジメチルアミン及びトリエチルアミンなどを例示することができる。

【0019】

しかしながら、DMAHとの配位結合安定性が高く、低温領域でのアンモニアとの反応性がさらに抑制されることから、前記NABCとしてジメチルエチルアミン（以下、略して「DMEA」という場合がある）を用いることが好ましい。

40

【0020】

Al供給原料として本発明のDMAHとNABCとを含む有機原料を用いた場合においても、MOCVD法によってAlを含有するIII族窒化物膜を製造する条件は、従来のTMA又はTEAを用いた場合と同様である。

【0021】

本発明の製造方法により製造すべきIII族窒化物膜は、少なくともAlを含有していることが必要であり、上述したように、発光ダイオード素子の半導体膜などとして使用する場合においては、 $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $x>0$) なる組成を有することが好ましい。またこのような組成を中心として、B、Si、及びMgなどの添加元素を含有することもできる。

50

【0022】

そして、本発明の製造方法は、上述したように、Alを比較的多く含有したIII族窒化物膜の製造に対して好適に用いることができ、具体的には、 $Al_xGa_yIn_zN(x+y+z=1, x>0)$ なる組成のIII族窒化物膜の製造に対して好ましく用いることができ、さらにAlを多量に含有したAlNなる組成のIII族窒化物膜の製造に対して好ましく用いることができる。

【0023】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

(実施例)

基板としてC面サファイア基板を用い、これを石英製の反応管内に設置されたサセプタ上に載置した後、吸引固定した。次いで、前記サセプタ内のヒータにより、前記基板を1150℃まで加熱した。

【0024】

Al供給原料としてDMAHとDMEAとが1対1に配位してなるジメチルアルミニウムハイドライドジメチルエチルアミンアダクト（以下、略して「DMAH：DMEA」という場合がある）を用い、窒素供給原料としてアンモニアガス（NH₃）を用いた。DMAH：DMEAは室温で液体であるため、これを所定の容器中に入れて、バブリングすることにより気化させ、気体状のDMAH：DMEAを得た。

【0025】

NH₃（V族供給原料）／DMAH：DMEA（III族供給原料）＝450の流量比でキャリアガスとともに前記反応管内に導入し、前記基板上に供給するとともに、反応管内の圧力が10 Torrとなるようにした。なお、NH₃及びDMAH：DMEAの実際の流量は、成膜速度に応じて上記流量比を満たすように適宜に選択することができる。

【0026】

このような条件において前記基板上に厚さ1 μmの膜を形成したところ、表面にほとんどピットを有しない膜を形成することができた。すなわち、前記膜中の不純物の影響を受けていないことから、前記膜中には中間生成物がほとんど形成されていないことが判明した。

【0027】

(比較例)

Al供給原料としてTMAを用いた以外は、実施例と同様の条件で膜の形成を行った。C面サファイア基板上に、上記実施例と同様にして厚さ1 μmの膜を形成したところ、表面にピットが平均 1×10^6 (1 / cm³)の割合で存在することが判明した。すなわち、前記膜中にはAl原料としてTMAを用いたことに起因する中間生成物が存在することが推定された。

【0028】

すなわち、従来のTMAに代えて、本発明にしたがったDMAH：DMEAをAl供給原料として用いた場合は、中間生成物を含有しない良質のAlN膜の得られることが分かる。

【0029】

以上、具体例を挙げながら、発明の実施の形態に基づいて詳細に説明したが、本発明は上記発明の実施に形態に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない範囲であらゆる変更や変形が可能である。

【0030】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のIII族窒化物膜の製造方法によれば、特にAlを多く含むII族窒化物膜の製造する際に、中間生成物を含有しない良質なIII族窒化物膜を提供することができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 田中 光浩
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

審査官 大塚 徹

(56)参考文献 特開平11-319545 (JP, A)
特開平09-012581 (JP, A)
特開平11-163334 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/205
C23C 16/34
H01L 33/00