

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3661871号

(P3661871)

(45) 発行日 平成17年6月22日(2005.6.22)

(24) 登録日 平成17年4月1日(2005.4.1)

(51) Int.Cl.⁷

F I

H O 1 L 33/00

H O 1 L 33/00

C

C 2 3 C 16/34

C 2 3 C 16/34

H O 1 L 21/205

H O 1 L 21/205

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2003-330311 (P2003-330311)
 (22) 出願日 平成15年9月22日(2003.9.22)
 (62) 分割の表示 特願2001-238119 (P2001-238119)
 の分割
 原出願日 平成2年2月28日(1990.2.28)
 (65) 公開番号 特開2004-96122 (P2004-96122A)
 (43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)
 審査請求日 平成15年9月24日(2003.9.24)

(73) 特許権者 000241463
 豊田合成株式会社
 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1
 番地
 (73) 特許権者 000003609
 株式会社豊田中央研究所
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1
 番地の 1
 (74) 代理人 100087723
 弁理士 藤谷 修
 (73) 特許権者 504139662
 国立大学法人名古屋大学
 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム化合物半導体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒化ガリウム化合物半導体(GaN)の製造方法であって、基板上に前記窒化ガリウム化合物半導体(GaN)の成長温度よりも低温でバッファ層を形成し、バッファ層の形成された基板を用いて、有機金属化合物気相成長法によりシリコンを添加しない場合に高抵抗率となる状態で、シリコンを含むガスを他の原料ガスと同時に流すことにより気相成長させる過程において、前記シリコンを含むガスと前記他の原料ガスとの混合比率を制御することによりシリコンをドナーとして添加して導電率の制御されたN型の窒化ガリウム化合物半導体(GaN)の気相成長膜を得ることを特徴とする窒化ガリウム化合物半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子濃度や導電率の制御されたN型の窒化ガリウム化合物半導体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

【特許文献1】特開昭62-119196号公報

【特許文献2】特開昭63-188977号公報

【0003】

従来、青色の発光ダイオードに、GaN系の化合物半導体が用いられている。そのGaN系

の化合物半導体は直接遷移であることから発光効率が高いこと、光の3原色の1つである青色を発光色とすること等から注目されている。

【0004】

このようなGaN系の化合物半導体を用いた発光ダイオードは、サファイア基板上に直接又は窒化アルミニウムから成るバッファ層を介在させて、N型のGaN系の化合物半導体から成るN層を成長させ、そのN層の上にP型不純物を添加してI型のGaN系の化合物半導体から成るI層を成長させた構造をとっている（特開昭62-119196号公報、特開昭63-188977号公報）。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

上記構造の発光ダイオードを製造する場合に、I層とN層との接合が用いられる。そして、GaN系の化合物半導体を製造する場合には、通常、意図的に不純物をドーピングしなくても、そのGaN系の化合物半導体はN導電型となり、逆に、シリコン等の半導体と異なり、I (Insulator)型の半導体を得るには、亜鉛をドーピングしていた。又、N型のGaNを得る場合には、その導電率の制御が困難であった。

【0006】

しかしながら、本発明者は、上記のGaN発光ダイオードを製造する過程において、有機金属化合物気相成長法によるGaN半導体の気相成長技術を確認するに至り、高純度のGaN気相成長膜を得ることができた。この結果、従来、不純物のドーピングをしない場合には、低抵抗率のN型GaNが得られたが、本発明者等の気相成長技術の確立により、不純物のドーピングなしに高抵抗率のGaNが得られた。

20

【0007】

一方、今後、上記のGaN発光ダイオードの特性を向上させるためには、意図的に導電率の制御できるN型のGaN系化合物半導体の気相成長膜を得ることが必要となってきた。

したがって、本発明の目的は、抵抗率（1 / 導電率）や電子濃度の制御可能なN型のGaN系の化合物半導体の製造技術を確認することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

請求項1に記載の発明は、窒化ガリウム化合物半導体(GaN)の製造方法であって、基板上に前記窒化ガリウム化合物半導体(GaN)の成長温度よりも低温でバッファ層を形成し、バッファ層の形成された基板を用いて、有機金属化合物気相成長法によりシリコンを添加しない場合に高抵抗率となる状態で、シリコンを含むガスを他の原料ガスと同時に流すことにより気相成長させる過程において、前記シリコンを含むガスと前記他の原料ガスとの混合比率を制御することによりシリコンをドナーとして添加して導電率の制御されたN型の窒化ガリウム化合物半導体(GaN)の気相成長膜を得ることを特徴とする窒化ガリウム化合物半導体の製造方法である。

30

【発明の効果】

【0009】

請求項1に記載の発明は、基板上に窒化ガリウム化合物半導体(GaN)の成長温度よりも低温でバッファ層を形成し、そのバッファ層の形成された基板を用いて、有機金属化合物気相成長法によりシリコンを添加しない場合に高抵抗率となる状態で、シリコンを含むガスを他の原料ガスと同時に流すことにより気相成長させる過程において、シリコンを含むガスと他の原料ガスとの混合比率を制御することによりシリコンをドナーとして添加して導電率の制御されたN型の窒化ガリウム化合物半導体(GaN)の気相成長膜を得るようにしている。

40

これにより、導電率が制御され、導電率が正確に所望の値である窒化ガリウム半導体を得ることができる。この結果、導電率（1 / 抵抗率）の制御可能な状態で形成された高キャリア濃度層と低キャリア濃度層とを得ることができるため、本発明を発光素子の製造方法に用いれば、発光強度の向上した発光素子を得ることができる。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

本発明の製造方法を用いて、図1に示す構造の発光ダイオード10を製造した。

【0011】

図1において、発光ダイオード10はサファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1に500ÅのAlNのバッファ層2が形成されている。そのバッファ層2の上には、順に、膜厚約2.2μmのGaNから成る高キャリア濃度N⁺層3と膜厚約1.5μmのGaNから成る低キャリア濃度N層4が形成されている。更に、低キャリア濃度N層4の上に膜厚約0.2μmのGaNから成るI層5が形成されている。そして、I層5に接続するアルミニウムで形成された電極7と高キャリア濃度N⁺層3に接続するアルミニウムで形成された電極8とが形成されている。

10

【0012】

次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。

上記発光ダイオード10は、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)による気相成長により製造された。用いられたガスは、NH₃とキャリアガスH₂とトリメチルガリウム(Ga(CH₃)₃)(以下「TMG」と記す)とトリメチルアルミニウム(Al(CH₃)₃)(以下「TMA」と記す)とシラン(SiH₄)とジエチル亜鉛(以下「DEZ」と記す)である。

【0013】

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、H₂を流速2l/分で反応室に流しながら温度1200℃でサファイア基板1を10分間気相エッチングした。次に、温度を400℃まで低下させて、H₂を流速20l/分、NH₃を流速10l/分、15℃に保持したTMAをバブリングさせたH₂を50cc/分で供給してAlNのバッファ層2が約500Åの厚さに形成された。

20

【0014】

次に、TMAの供給を停止して、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、H₂を20l/分、他の原料ガスとしてのNH₃を10l/分及び、-15℃に保持したTMGをバブリングさせたH₂を100cc/分で流し、シリコンを含むガスとしてH₂で0.86ppmまで希釈したシラン(SiH₄)を200ml/分で30分流して、膜厚約2.2μm、キャリア濃度1.5×10¹⁸/cm³のGa

30

【0015】

続いて、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、H₂を20l/分、NH₃を10l/分、-15℃に保持したTMGをバブリングさせたH₂を100cc/分で20分間流して、膜厚約1.5μm、キャリア濃度1×10¹⁵/cm³以下のGaNから成る低キャリア濃度N層4を形成した。

【0016】

次に、サファイア基板1を900℃にして、H₂を20l/分、NH₃を10l/分、TMGを1.7×10⁻⁴モル/分、DEZを1.5×10⁻⁴モル/分の割合で供給して、膜厚0.2μmのGaNから成るI層5を形成した。このようにして、図2に示すような多層構造が得られた。

40

【0017】

次に、図3に示すように、I層5の上に、スパッタリングによりSiO₂層11を2000Åの厚さに形成した。次に、そのSiO₂層11上にフォトレジスト12を塗布して、フォトリソグラフにより、そのフォトレジスト12を高キャリア濃度N⁺層3に対する電極形成部位のフォトレジストを除去したパターンに形成した。次に、図4に示すように、フォトレジスト12によって覆われていないSiO₂層11をフッ酸系エッチング液で除去した。次に、図5に示すように、フォトレジスト12及びSiO₂層11によって覆われていない部位のI層5とその下の低キャリア濃度N層4と高キャリア濃度N⁺層3の上面一部を、真空度0.04Torr、高周波電力0.44W/cm²、CCl₂F₂ガスを10ml/分で供給しドライエッチングした後、Arでドライエッチングした。次に、図6に示すように、I層5上に残っているSiO₂層1

50

1をフッ酸で除去した。

【0018】

次に、図7に示すように、試料の上全面にAl層13を蒸着により形成した。そして、そのAl層13の上にフォトレジスト14を塗布して、フォトリソグラフにより、そのフォトレジスト14が高キャリア濃度 N^+ 層3及びI層5に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。次に、図7に示すようにそのフォトレジスト14をマスクとして下層のAl層13の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングし、フォトレジスト14をアセトンで除去し、高キャリア濃度 N^+ 層3の電極8、I層5の電極7を形成した。

【0019】

このようにして、図1に示す構造のMIS(Metal-Insulator-Semiconductor)構造の窒化ガリウム系発光素子を製造することができる。上記の製造過程において、高キャリア濃度 N^+ 層3を気相成長させるとき、 H_2 を20 l/分、他の原料ガスとしての NH_3 を10 l/分及び、-15℃に保持したTMGをバブリングさせた H_2 を100cc/分で流し、シリコンを含むガスとして H_2 で0.86ppmまで希釈したシラン(SiH_4)を10cc/分～300cc/分の範囲で制御することにより、高キャリア濃度 N^+ 層3の抵抗率(=1/導電率)は、図8に示すように、 $3 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ から $8 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ まで変化させることができる。同様に、上記のシラン(SiH_4)を10cc/分～300cc/分の範囲で制御すれば、高キャリア濃度 N^+ 層3のキャリア濃度(電子濃度)は、図8に示すように、 $6 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ から $3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ まで変化させることができる。

【0020】

なお、上記方法では、シラン(SiH_4)を制御したが他の原料ガスの流量を制御しても良く、また、両者の混合比率を制御して抵抗率を変化させても良い。また、本実施例ではSiドーパント材料としてシランを使用した。Siを含む有機化合物例えばテトラエチルシラン($Si(C_2H_5)_4$)などを H_2 でバブリングしたガスを用いても良い。このようにして、高キャリア濃度 N^+ 層3と低キャリア濃度N層4とを抵抗率の制御可能状態で形成することができた。

【0021】

この結果、上記の方法で製造された発光ダイオード10の発光強度は、0.2mcdであり、従来のI層とN層とから成る発光ダイオードの発光強度の4倍に向上した。又、発光面を観察した所、発光点の数が増加していることも観察された。

【産業上の利用可能性】

【0022】

本発明は、電子濃度や導電率の制御されたN型の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法に用いられる。特に、電子濃度や導電率の制御されたN型の窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子の製造方法に有効である。また、本発明は、青色発光の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の発光効率の改善に有効である。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の具体的な一実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図2】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図

【図3】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図

【図4】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図

【図5】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図

【図6】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図

【図7】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図

【図8】シランガスの流量と気相成長されたN層の電気的特性との関係を示した測定図。

【符号の説明】

【0024】

10...発光ダイオード

1...サファイア基板

10

20

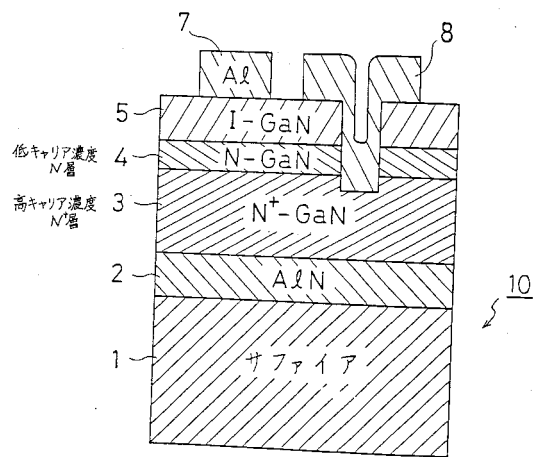
30

40

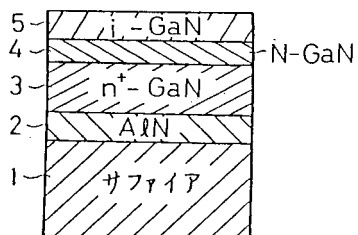
50

- 2 ... バッファ層
 3 ... 高キャリア濃度 N^+ 層
 4 ... 低キャリア濃度 N 層
 5 ... I 層
 7, 8 ... 電極

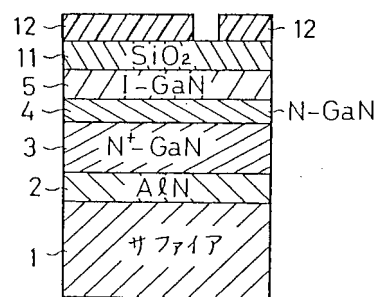
【図 1】



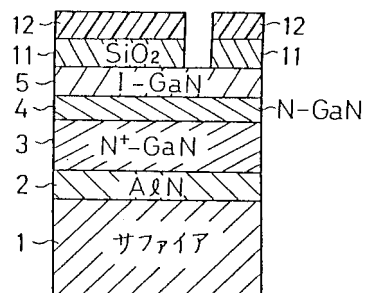
【図 2】



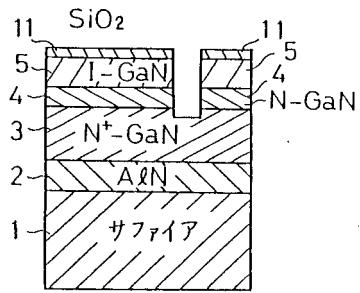
【図 3】



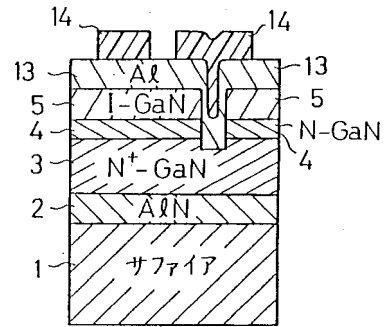
【図 4】



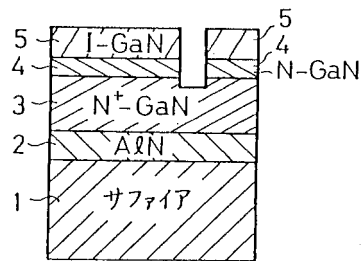
【図5】



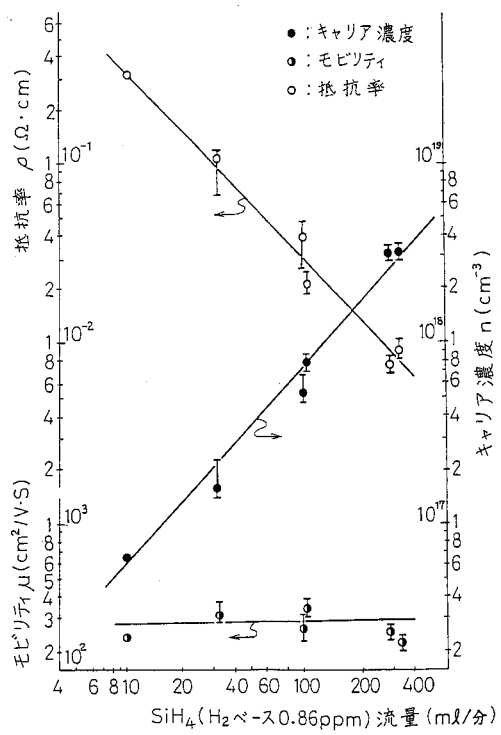
【図7】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(73)特許権者 503360115

独立行政法人科学技術振興機構
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(74)上記1名の代理人 100087723

弁理士 藤谷 修

(72)発明者 佐々 道成

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 真部 勝英

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 馬淵 彰

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 加藤 久喜

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 橋本 雅文

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72)発明者 赤崎 勇

愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内

審査官 柏崎 康司

(56)参考文献 特開平03-252175(JP,A)

特開昭59-228776(JP,A)

Journal of Crystal Growth, 1986年, 77, 424-429

J.J.Tietjen, et al, Vapor Phase Growth Technique and System for Several III-V Compound Semiconductors, 1969年 3月, 1-9

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01L 33/00