

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3764792号
(P3764792)

(45) 発行日 平成18年4月12日(2006.4.12)

(24) 登録日 平成18年1月27日(2006.1.27)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 21/306 (2006.01)	H O 1 L 21/306 B
H O 1 L 33/00 (2006.01)	H O 1 L 33/00 C

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平9-35920	(73) 特許権者	000005049
(22) 出願日	平成9年2月20日(1997.2.20)		シャープ株式会社
(65) 公開番号	特開平10-233385		大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(43) 公開日	平成10年9月2日(1998.9.2)	(74) 代理人	100064746
審査請求日	平成16年2月17日(2004.2.17)		弁理士 深見 久郎
前置審査		(74) 代理人	100085132
			弁理士 森田 俊雄
		(74) 代理人	100083703
			弁理士 仲村 義平
		(74) 代理人	100096781
			弁理士 堀井 豊
		(74) 代理人	100098316
			弁理士 野田 久登
		(74) 代理人	100109162
			弁理士 酒井 将行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体のエッチング方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒化物半導体の結晶成長を行う基板の一部に、その上に結晶成長を行うことで成長膜の結晶欠陥密度が増加するような材料を付着させ、結晶成長を行った後、エッチング液を用いて前記成長膜をエッチングすることを特徴とする窒化物半導体のエッチング方法。

【請求項2】

窒化物半導体表面の一部に、イオン注入を行うことにより、窒化物半導体結晶の所定の部分のC軸に平行な欠陥以外の欠陥密度を $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 以上とし、その後、エッチング液を用いて前記窒化物半導体結晶をエッチングする窒化物半導体のエッチング方法であって、前記窒化物半導体結晶の一部のC軸に平行な欠陥以外の欠陥密度を $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 以上とした後に前記窒化物半導体結晶上に新たに窒化物半導体を再成長し、その後、エッチング液を用いて前記窒化物半導体結晶および再成長膜をエッチングすることを特徴とする窒化物半導体のエッチング方法。

【請求項3】

窒化物半導体結晶の一部の結晶欠陥密度を増加させ、その後、前記窒化物半導体結晶上に新たに窒化物半導体を再成長し、エッチング液を用いて前記窒化物半導体結晶および再成長膜をエッチングすることを特徴とする窒化物半導体のエッチング方法。

【請求項4】

窒化物半導体表面の一部に、イオン注入を行うことにより、窒化物半導体結晶の一部の結晶欠陥密度を増加させ、その後、前記窒化物半導体結晶上に新たに窒化物半導体を再成

10

20

長し、エッチング液を用いて前記窒化物半導体結晶および再成長膜をエッチングすること
を特徴とする窒化物半導体のエッチング方法。

【請求項 5】

前記エッチング液として、水酸化カリウム水溶液 (KOH) を使用することを特徴とす
る請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の窒化物半導体のエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は窒化物半導体のエッチング方法に関する。

【0002】

10

【従来の技術】

窒化物半導体は 2 eV 以上の広いバンドギャップを有し、橙色から紫外領域まで幅の広い
短波長発光素子材料として用いられていると共に、100 を超える高温で安定した動作
を行う高温動作の半導体として着目されている。窒化物半導体は単膜では使用すること
は稀で、例えばレーザなどを作製する場合、種類の異なる窒化物半導体膜を複数枚積層し
て成長し、エッチングや電極を形成するという処理を施す必要がある。エッチングを行う
方法としては、紫外線を照射しながら、水酸化カリウム水溶液でエッチングする方法 (例
えば、第 56 回応用物理学術講演会予稿集 27p-ZE-16 等) や、反応性ガスを使用
してエッチングする方法 (例えば、応用物理学会結晶工学分科会第 103 回研究会テキス
ト p9~14 等) 等が一般的な方法として行われてきた。このうち、反応性ガスを使用す
る方法は、微妙な条件の差によりエッチングした端面が崩れたり、垂直にエッチングされ
ないという現象が生じるものの、再現性良くエッチングが可能なため、端面の形状に影響
されないようなデバイス (たとえば、発光ダイオード等) には使用されている。

20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、端面の形状や垂直性が十分制御でき、かつ再現性の良いエッチング方法は
確立していなかった。水溶液中でエッチングを行った場合、窒化物半導体の状態でエッチ
ング速度が変わったり、時には全くエッチングされなかったりという現象が生じる。さら
に、同じ成分の窒化物半導体においても、エッチング後の表面の形状が大きく異なる場合
があることが知られている。以上の様に、再現性良くかつ制御性良く窒化物半導体をエッ
チングすることは困難なことであった。本発明は上記のような問題点を解決するためにな
されたもので、再現性良くかつ制御性の良い水溶液中のエッチングの方法を提供すること
を目的とする。

30

【0004】

【課題を解決するために手段】

上述したように、水溶液中でエッチングを行った場合に生じるエッチングの不確定さの原
因を探索していった結果、ウェットエッチングの速度やエッチング後の表面の状態は、結
晶内の欠陥密度に大きく依存していることがわかってきた。

【0005】

また、特に、窒化物半導体の C 軸に平行な線欠陥以外の欠陥密度に大きく依存しているこ
とがわかった。すなわち、窒化物半導体のエピタキシャル成長膜は、基板との界面を除い
て、C 軸に平行な線欠陥密度は、 $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 程度と大変多いことが知られてお
り、人為的に欠陥密度を制御することは困難である。しかしながら、それ以外の欠陥密度
は我々の調査では極めて少なく ($1 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ 以下)、十分に人為的に制御できる範
囲であることがわかった。従って、C 軸に平行な線欠陥以外の欠陥をエピタキシャル成長
膜中に人為的に発生させ、エッチング液を用いて、ウェットエッチングを行うことにより
、所定のエッチングが可能となる。

40

【0006】

本発明に係る窒化物半導体のエッチング方法は、人為的に窒化物半導体に結晶欠陥を増加
させる工程と、ウェットエッチングによりエッチングを行う工程と、を含むことを特徴と

50

している。そのことにより、上記の目的が達成される。

【0007】

また、本発明では、人為的に結晶欠陥を増加させる手段として、エッチングを行う窒化物半導体成長前の、基板あるいは下層の窒化物半導体の、全体あるいはその一部分に、その上に成長した窒化物半導体の結晶欠陥が増加するような処理を施すことを特徴としている。具体的には、基板あるいは下層の窒化物半導体上に、異種の物質を蒸着させる方法や、異種の物質を塗布する方法、あるいは表面を荒らす方法など、が挙げられる。そのことにより、上記の目的が達成される。

【0008】

また、本発明では、人為的に結晶欠陥を増加させる手段として、成長を行った窒化物半導体の、全体あるいはその一部分に、直接結晶欠陥が増加するような処理を施すことを特徴としている。具体的にはイオン注入法等が挙げられる。そのことにより、上記の目的が達成される。

10

【0009】

以下本発明の作用について説明する。

【0010】

窒化物半導体のエピタキシャル成長膜に、C軸に平行な線欠陥以外の欠陥密度を、人為的に増加させることにより、欠陥の増加させた部分だけが、再現性良くウエットエッチングができる効果を利用するものである。

【0011】

20

【発明の実施の形態】

本発明は窒化物半導体のエピタキシャル成長膜に、人為的に結晶欠陥を発生させることにより、ウエットエッチングが行える特性を利用したものである。

【0012】

(実施例1)

有機金属気相成長法(MOCVD法)により成長した、窒化物半導体膜であるGaN膜をエッチングした例を図面第1を参照しながら、以下に示す。

【0013】

GaN膜は、常圧(760 Torr)のMOCVD法により作製した。GaN膜の成長温度は1000、原料としては、トリメチルガリウム(TM G)、アンモニア(NH₃)を用い、NH₃:TM G=5000:1の条件で1時間成長を行った。基板としてサファイアC面基板(11)を用いた。成長に使用するサファイア基板には、あらかじめストライプ状で厚さが100オングストローム程度のAl₂O₃膜(12)を電子ビーム蒸着及びリフトオフにより形成しておいた。サファイア上に蒸着したAl₂O₃膜は基板のサファイア(Al₂O₃)に比べ結晶の品質が劣るために、蒸着膜上に成長したGaN膜(13)はC軸に平行な((00・1)方向)線欠陥(14)以外の線欠陥や面欠陥が発生する(15の領域)。本条件でのGaNの成長速度は、2μm/hであった。サファイア基板上に直接成長した部分のGaN膜にはC軸方向に延びた線欠陥のみが存在し、その密度は約5・0×10⁹cm⁻²であった。また、Al₂O₃蒸着膜上のGaN膜はC軸方向の欠陥に加えて、(10・0)方向や(11・0)方向に延びた線欠陥や面欠陥が多数見受けられた。本成長膜を80、10mol/LのKOH水溶液で約3時間エッチングを行った結果、サファイア基板上に直接成長した部分は、全くエッチングされなかったが、Al₂O₃蒸着膜上に成長した部分はほとんどがエッチングされた。本実施例ではサファイア基板にAl₂O₃を蒸着した例を示したが、蒸着する膜は特にAl₂O₃膜に限る必要はない。しかし、Al₂O₃膜の場合、基板であるサファイアとは同じ成分であるため、成長膜への不純物拡散の影響は考慮する必要がないという利点がある。他の物質として、AlN、SiO₂等を使用して見たが、同様の傾向を示した。

30

40

【0014】

(実施例2)

サファイア基板上にエピタキシャル成長したGaN膜にイオン注入法でGaイオンを注入

50

して、その後ウエットエッチングを行った例を第2図を参照しながら以下に示す。実施例1と同様の方法でサファイア基板(21)上に直接成長したGa₂N膜(22)に、幅50μm、厚み1μmのストライプ状のSiO₂膜のマスク(23)を電子ビーム蒸着法及び、リフトオフ法により形成し、その後、イオン注入法でGa⁺イオンの注入を行った(25の領域)。イオン注入条件は加速電圧100kV、注入量が 1×10^{15} 個/cm²であった。本試料のSiO₂膜のマスクを除去した後、80、10mol/LのKOH水溶液で約3時間エッチングを行った結果、マスクの無かった部分は、約300nmの深さまでエッチングされたが(27の領域)、マスクのついている部分は全くエッチングされなかった。Ga⁺イオンが打ち込まれた部分のGa₂N膜は、黄色く変色しており、これはGa⁺イオンの打ち込みによる欠陥(26)の増加に起因していることがわかった。注入するイオンはGaに限る必要はなく、N、Al、In、Mg、Be、Ca等、窒化物半導体に直接悪影響を及ぼすイオン以外は何でもよい。

10

【0015】

(実施例3)

再成長を行ったGa₂N膜をエッチングした例を以下に示す。

【0016】

実施例1と同様の条件でサファイア基板(31)上にGa₂N膜(32)を成長し、実施例2と同様の条件でイオン注入を行った(36の領域)Ga₂N膜において、SiO₂マスク(33)を除去した後、弱酸、あるいは有機溶剤で十分洗浄を行った後、再度、本Ga₂N膜上に実施例1と同様の条件でGa₂N膜を1時間再成長を行った(37)。再成長を行ったGa₂N膜を、80、10mol/LのKOH水溶液で約3時間エッチングを行った結果、SiO₂のマスクのあった部分の再成長膜はエッチングされなかったが、SiO₂マスクの無かった部分の再成長したGa₂N膜はエッチングされた(38の領域)。これは、イオン注入を行ったことにより生じたGa₂N膜中の欠陥(36)が、再成長した膜の中に貫通してくるために、エッチングが容易となった効果によるものである。

20

【0017】

(実施例4)

InGa₂N、AlGa₂Nについての効果を調べるための実験を行った結果について第4及び第5図を参照しながら以下に示す。InGa₂N膜は、基板としてはC面のサファイア基板を使用し、その上にTMG、及びアンモニアを用いて約2μmのGa₂N膜を成長した後、その上にInGa₂N膜の成長を行った。原料として、トリメチルインジウム(TMI)、トリメチルガリウム(TM_G)、アンモニアを使用して、750で成長した。InGa₂Nの成長速度は約0.5μm/hで、成長時間は1時間である。Inの組成比はTMIの投入量を変化させて、制御を行った。また、AlGa₂N膜は、基板としてはC面のサファイア基板を使用し、その上にTMG、及びアンモニアを用いて約2μmのGa₂N膜を成長した後、その上にAlGa₂N膜の成長を行った。原料として、トリメチルガリウム(TM_G)、トリメチルアルミニウム(TMA)、アンモニアを使用して、1000で成長した。InGa₂Nの成長速度は約2μm/hで、成長時間は30分である。Alの組成比はTMAの投入量を変化させて、制御を行った。人為的に結晶欠陥を増加させる方法としては、InGa₂Nまたは、AlGa₂Nを成長するGa₂N成長膜(43)に、実施例1と同様の方法で、サファイア基板(41、51)にストライプ状Al₂O₃膜(42)を形成して、Ga₂N膜に欠陥を発生させ、上層のInGa₂N膜またはAlGa₂N膜(44)に欠陥(45)を貫通させる方法や、実施例2同様に、イオン注入法により、InGa₂N膜または、AlGa₂N膜(53)に直接欠陥を発生させる方法(57)、あるいは実施例3同様に、InGa₂N膜または、AlGa₂N膜にイオン注入を行って、欠陥を発生させた後、更にその上にInGa₂Nまたは、AlGa₂Nを再成長させる方法で試料を作製し、ウエットエッチングを施行したが、いずれも欠陥を発生させた部分(46、57の領域)のみエッチングされたが(47、58)、他の部分は全くエッチングされなかった。

30

40

【0018】

(実施例5)

50

エッチング液としては、KOH水溶液以外に、NaOH、などのアルカリ水溶液等をエッチング液としてとして使用した場合に於ても、エッチングの速度は違うものの、人為的に欠陥を発生させた部分はエッチングされる。しかしながら、欠陥の有無に対して最も顕著に反応するのは、KOHを使用した場合であり、C軸に平行な線欠陥以外の転移密度が、 $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 程度の欠陥密度で容易にエッチングの制御が可能であった。また、エッチング液に浸すだけでも十分な効果を示したが、紫外線の照射により、エッチング速度を上げることができた。また、水溶液の温度にも敏感で、温度を高くするとエッチング速度が上がる傾向にあった。

【0019】

【発明の効果】

10

本発明に係る窒化物半導体のエッチング方法は、人為的に窒化物半導体に結晶欠陥を発生させ、その後、ウエットエッチング法によりエッチングを行うことにより、人為的に結晶欠陥を発生させた部分でのみエッチングが可能となるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態1によるエッチングの手法を示す図であり、人為的に欠陥を生じさせながら成長し、その後エッチングを行う一例を示した図である。

【図2】本発明の実施形態2によるエッチングの手法を示す図であり、成長膜中にイオン注入法により、欠陥を生じさせてからエッチングを行う一例を示した図である。

【図3】本発明の実施形態3によるエッチング手法を示す図であり、再成長膜のエッチングを行った一例を示した図である。

20

【図4】本発明の実施形態4によるエッチング手法を示す図であり、人為的に欠陥を生じさせながら成長したInGaN膜及びAlGaNのエッチングを行った一例を示した図である。

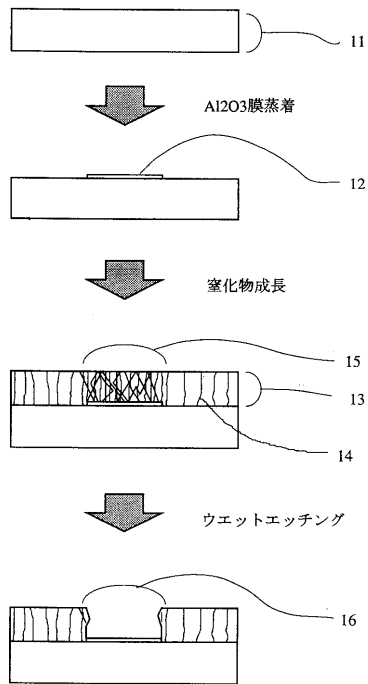
【図5】本発明の実施形態4によるエッチング手法を示す図であり、イオン注入法によりInGaN膜及びAlGaN膜のエッチングを行った一例を示した図である。

【符号の説明】

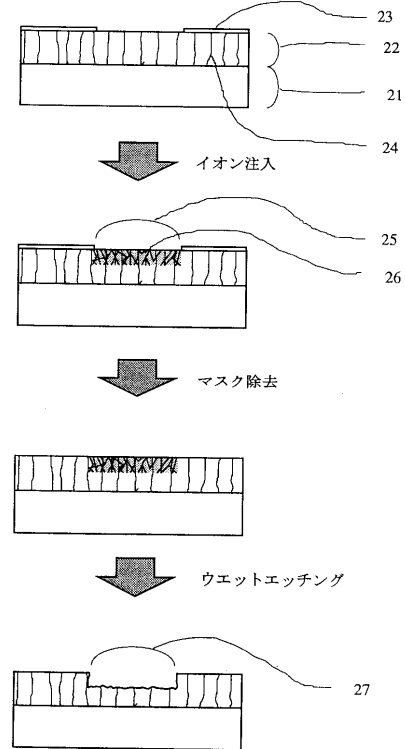
- 11 基板
- 12 Al_2O_3 膜
- 13 GaN成長膜
- 14 C軸方向に延びた結晶欠陥
- 15 Al_2O_3 膜の影響で欠陥の多く発生した部分
- 16 ウエットエッチングにより除去された部分

30

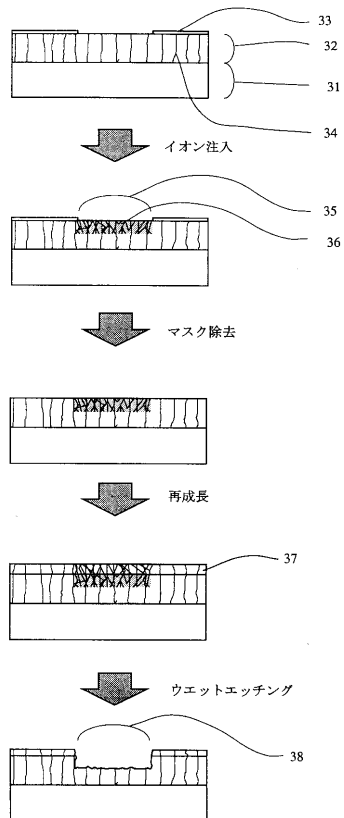
【図 1】



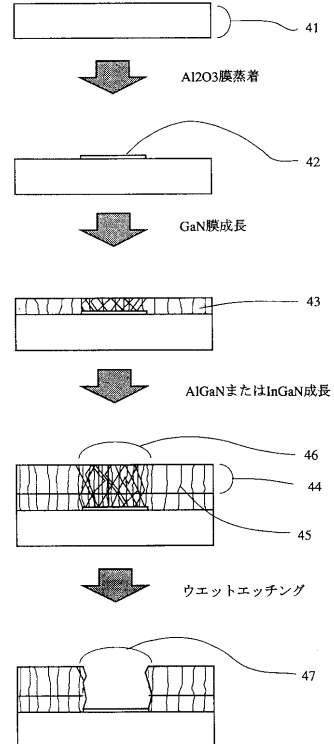
【図 2】



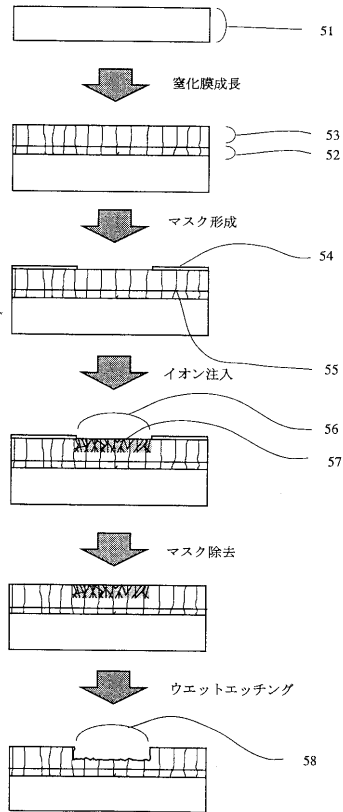
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 湯浅 貴之
大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 上田 吉裕
大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 猪口 和彦
大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

審査官 酒井 英夫

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 2 6 6 1 9 1 (J P , A)
特開昭 5 5 - 1 4 5 3 4 4 (J P , A)
特開昭 5 9 - 2 1 3 1 3 5 (J P , A)
特開昭 5 2 - 1 2 8 0 6 6 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 1 3 3 5 8 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H01L 21/306, 21/308