

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3899652号
(P3899652)

(45) 発行日 平成19年3月28日(2007.3.28)

(24) 登録日 平成19年1月12日(2007.1.12)

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

請求項の数 3 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平10-78333</p> <p>(22) 出願日 平成10年3月11日(1998.3.11)</p> <p>(65) 公開番号 特開平10-316498</p> <p>(43) 公開日 平成10年12月2日(1998.12.2)</p> <p>審査請求日 平成15年9月3日(2003.9.3)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願平9-82319</p> <p>(32) 優先日 平成9年3月14日(1997.3.14)</p> <p>(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</p> <p>(74) 代理人 100092277 弁理士 越場 隆</p> <p>(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</p> <p>(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</p> <p>(72) 発明者 秋田 勝史 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】 エピタキシャルウエハ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

GaAs(111)A面基板と、前記基板上に形成された厚さ60nm以上200nm以下の第1のGa_{0.9}N層と、第1のGa_{0.9}N層上に形成された厚さ0.1μm以上5μm以下の第2のGa_{0.9}N層とを備えており、第2のGa_{0.9}N層のn型キャリア濃度が1×10¹⁷cm⁻³以上、1×10¹⁸cm⁻³以下であり、且つ第2のGa_{0.9}N層が六方晶であることを特徴とするエピタキシャルウエハ。

【請求項2】

GaAs(111)A面基板と、前記基板上に形成された厚さ100nmの第1のGa_{0.9}N層と、第1のGa_{0.9}N層上に形成された厚さ3μmの第2のGa_{0.9}N層とを備えており、第2のGa_{0.9}N層のn型キャリア濃度が1×10¹⁷cm⁻³であり、且つ第2のGa_{0.9}N層が六方晶であることを特徴とする
10
エピタキシャルウエハ。

【請求項3】

GaAs(111)A面基板と、前記基板上に形成された厚さ90nmの第1のGa_{0.9}N層と、第1のGa_{0.9}N層上に形成された厚さ4μmの第2のGa_{0.9}N層とを備えており、第2のGa_{0.9}N層のn型キャリア濃度が1×10¹⁸cm⁻³であり、且つ第2のGa_{0.9}N層が六方晶であることを特徴とする
10
エピタキシャルウエハ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、III-V族化合物半導体のエピタキシャルウエハおよびその製造方法に関する
20

る。より詳細には、GaN系化合物半導体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

図6に、現在市販されているサファイア基板を用いたGaN系の青色および緑色の半導体発光素子(LED)の断面図を示す。図6のLEDは、サファイア基板1と、基板1上に形成されたGaNバッファ層2と、GaNバッファ層2上に形成された六方晶のGaNエピタキシャル層3とで構成されたエピタキシャルウェハ上に、第1のクラッド層4、発光層5、第2のクラッド層6およびGaNエピタキシャル層7が順に積層されGaNエピタキシャル層3および7上にオーミック電極8および9がそれぞれ配置されている。図6のLEDにおいては、GaNバッファ層2は、サファイア基板1とGaNエピタキシャル層3との格子定数の差による歪を緩和するために設けられている。

10

【0003】

図6のLEDは、絶縁性のサファイアを基板1に用いているので、電極を形成して素子を作製する際に、2種の電極を基板の同一面側に形成する必要がある。このため、フォトリソグラフィによるパターニングが2回以上必要である。また、反応性イオンエッチングによる窒化物のエッチングを行う必要もあるので生産工程が複雑になる。さらに、サファイアは硬度が高いため、素子分離の際に取り扱いにくいという問題もあった。

【0004】

そこで、このような欠点を有するサファイアに代えて、導電性のGaAsを基板として使用するという試みがなされている。たとえばJournal of Crystal Growth 164 (1996) 149-153 (以下文献1)では、GaAs(100)面上に立方晶のGaNを成長させている。しかしながら、一般にGaAs(100)面上に成長させた立方晶GaNは、文献1に示されている透過型電子顕微鏡写真にあるように、積層欠陥が非常に多く、品質が悪いものとなる。これは立方晶GaNは六方晶GaNに比べ、不安定であることが原因と考えられている。

20

【0005】

一方、GaAs(111)面上に、より安定な六方晶GaNを成長させるという試みもなされている。たとえばJournal of Electronic Materials vol.24 No.4 (1995) 213-218 (以下文献2)ではMOVPE法によるGaAs(111) A面上、GaAs(111) B面上へのGaNの成長が報告されている。しかしながら、青色LEDの作製に十分な特性を持つGaNの成長には至っていない。これは、前述のサファイア基板上の半導体発光素子のエピタキシャル層がMOVPE法によって1000以上の成長温度で成長されたものであるのに対し、文献2のGaNエピタキシャル層の成長温度は最高でも800と低いことが原因として挙げられる。文献2のGaNエピタキシャル層の成長温度が低いのは、GaAs基板を加熱すると、約600で蒸気圧の高い砒素が抜けるためである。

30

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上述のように、従来GaAs(111)基板上へ六方晶GaN膜をエピタキシャル成長させる場合、GaAs基板の熱による損傷を避けるため、基板温度を850程度までしか上げられなかった。その結果、従来の有機金属クロライド気相エピタキシャル法で得られる六方晶GaNエピタキシャル膜は、ノンドープのGaNのキャリア濃度が $1 \times 10^{19} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ と高く、青色LEDの作製に十分な電気特性ではなかった。

40

【0007】

そこで本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、GaAs半導体基板上に形成された、青色LEDの作製に十分な電気特性を持つGaNエピタキシャルウェハ及びその製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明に従うと、立方晶半導体(111)基板と、前記基板上に形成された厚さが60nm以上の第1のGaN層と、第1のGaN層上に形成された厚さ0.1 μm 以上の第2のGaN層とを備えることを特徴とするエピタキシャルウェハが提供される。本発明のエピタキシャルウェハ

50

においては、第1のGaN層の厚さが、200 nm以下であることが好ましく、第2のGaN層の厚さが、5 μm以下であることが好ましい。

【0009】

また、本発明のエピタキシャルウェハでは、立方晶半導体(111)基板が、GaAs(111)基板であることが好ましい。GaAs(111)基板が、GaAs(111) A面基板である場合には、砒素が抜けにくい点が有利であり、GaAs(111)基板が、GaAs(111) B面基板である場合には、表面を研磨仕上げし易い点が好ましい。

【0010】

一方、本発明においては、Gaを含む有機金属およびHClを含む第1の原料ガスと、NH₃を含む第2の原料ガスを外部から加熱された反応管内に供給し、反応管内に設置された基板上に第1の温度でバッファ層を気相成長させる工程と、バッファ層を形成した基板の温度を前記第1の温度から上昇させてバッファ層の結晶性を向上させる工程と、前記第1および第2の原料ガスを前記第1の温度よりも高い第2の温度に加熱された反応管内に供給し、前記バッファ層上にGaN層を成長させる工程とを備えることを特徴とするエピタキシャルウェハの製造方法が提供される。前記第1の温度は、400 以上600 以下であることが好ましく、前記第2の温度は 850 以上1000 以下であることが好ましい。

10

【0011】

また、バッファ層を形成した基板の温度を第1の温度から上昇させてバッファ層の結晶性を向上させる工程において、NH₃を前記基板上に供給しながら基板の温度を上昇させることも好ましい。一方、前記GaN層の成長速度が4 μm/時以上10 μm/時以下であることが好ましい。

20

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明のエピタキシャルウェハは立方晶半導体(111)基板上に形成された、厚さが60nm以上の第1のGaN層を備える。この第1のGaN層は、400 ~ 600 の低温で形成されたアモルファスのものが、その後昇温することにより結晶性となったものである。従って、積層欠陥が多く、また、塩素、水素、酸素などの不純物濃度が高くなっている。また、この第1のGaN層は、その後の高温の成膜工程において半導体基板を保護することを主な目的とする。そのために、半導体基板を傷めない400 ~ 600 の低温で成長させなければならない、60nm以上の厚さであることが必要である。一方、この第1のGaN層は、低温で成長させるので成長速度が遅い。従って、200 nm以上の厚さに形成することは製造効率の点から不利であり、また、それ以上の厚さに形成しても半導体基板保護の機能はさして向上しない。

30

【0013】

一方、本発明のエピタキシャルウェハは、第1のGaN層上に形成された厚さ 0.1 μm以上の第2のGaN層とを備える。この第2のGaN層は、いわゆるエピタキシャル層であり、厚さが5 μm以下であることが好ましい。第2のGaN層の厚さが5 μmを超えると、応力によりGaN膜にクラックが生じる。

【0014】

本発明の方法では、Gaを含む有機金属およびHClを含む第1の原料ガスと、NH₃を含む第2の原料ガスを外部から加熱された反応管内に供給し、反応管内に設置された基板上に低い第1の温度でバッファ層を気相成長させる。このバッファ層は、前述のように半導体基板の保護のために形成するもので、半導体基板を傷めない400 ~ 600 の低温で形成する。また、このバッファ層は、成膜直後はアモルファスであるが、その後の昇温工程により結晶性のものとなる。しかしながら、後にこのバッファ層上に形成されるエピタキシャル層と比較すると、積層欠陥が非常に多いことで区別が可能である。従って、本発明の方法に従えば、従来使用が難しかったGaAs基板も使用可能である。尚、バッファ層の昇温工程では、NH₃を基板上に供給する事が好ましい。これによりGaNバッファ層が昇温中に蒸発、昇華することを防ぐことができる。

40

【0015】

50

このバッファ層で保護された半導体基板上に、今度はGaNのエピタキシャル成長に適した高温でGaN層を形成する。この成長温度は、850以上1000以下が好ましい。GaN層は、最終的に作製する素子に必要な厚さだけ成長させるが、0.1 μm未満では薄すぎ、5 μmを越えるとクラックの発生の危険がある。

【0016】

また、上記のGaN層の成長速度は、4 μm/時以上10 μm/時以下であることが好ましい。成長速度が4 μm/時未満であると基板が熱による損傷を受けGaNエピタキシャル膜が剥離することがある。また成長速度が10 μm/時を超えるとGaNエピタキシャル膜の結晶性が悪化し、青色LEDの作製に十分な電気特性を持つGaNを得ることができない。

【0017】

さらに、本発明では、HClを含む第1の原料ガスと、NH₃を含む第2の原料ガスを外部から加熱された反応管内に供給し、前記反応管内部に配置された容器内に収納された金属Gaと第1の原料ガスに含まれたHClとを反応させてGaClを生成させ、前記反応管内に設置された基板上に第1の温度でバッファ層を気相成長させる工程と、バッファ層を形成した前記基板の温度を前記第1の温度から上昇させてバッファ層の結晶性を向上させる工程と、前記第1および第2の原料ガスを前記第1の温度よりも高い第2の温度に加熱された反応管内に供給し、前記バッファ層上にGaN層を成長させる工程とを備えることを特徴とするエピタキシャルウェハの製造方法が提供される。本発明のこの方法は、いわゆるハイドライド気相エピタキシ(Hydride Vapor Phase Epitaxy; HVPE)と呼ばれる方法である。本発明のこの方法においては、金属Gaは例えば石英ボートに収容し、常に800以上

【0018】

【実施例】

実施例1

図4は、本発明の方法で本発明のエピタキシャルウェハを製造するのに使用可能な気相成長装置の概略構成を示す図である。図4の装置は、第1のガス導入口51、第2のガス導入口52および排気口53を有する石英の反応チャンバ54と、この反応チャンバ54の外部からチャンパー内全体を加熱するための抵抗加熱ヒーター55とを備える。また、反応チャンバ54内には、基板ホルダ56が設けられ、基板57がその上に搭載される。

【0019】

上記の装置を用いて、以下のように本発明の方法で本発明のエピタキシャルウェハを作製した。まず、反応チャンバ54内の基板ホルダ56にGaAs(111) A面基板57を搭載した。次に、抵抗加熱ヒーター55により外部からチャンバ54内全体を加熱して、基板57を450に保持した状態で、第1のガス導入口51からTMGを分圧 6.4×10^{-4} atmで、塩化水素を分圧 6.4×10^{-4} atmで導入し、第2のガス導入口52からはV族原料としてアンモニアガス(NH₃)を0.11 atmで導入した。キャリアガスとしては水素ガスを用いた。このような条件で、30分間成膜を行い、厚さ100nmのGaNバッファ層を形成した。

【0020】

次に、このようにGaNバッファ層が形成された基板57の温度を、NH₃の分圧0.11 atmという雰囲気、抵抗加熱ヒーター55により900まで昇温した後、TMG、HCl、NH₃の分圧をそれぞれ 2.4×10^{-3} atm、 2.4×10^{-3} atm、0.11 atmという条件で、30分間成膜を行った。

【0021】

その結果、バッファ層上に、厚さ3 μmの鏡面状のGaNエピタキシャル層が形成された。成長速度は6 μm/時であった。得られたエピタキシャルウェハの断面図を図1に示す。図1のエピタキシャルウェハは、GaAs(111) A面基板11上に不純物濃度が高い第1のGaN層12と、その上に積層された第2のGaN層13を備える。X線回折測定の結果、六方晶GaNのピークが観測され、第2のGaN層13は六方晶GaNで構成されていることが確認された。電気特性をHall測定により求めたところn型キャリア濃度 1×10^{17} (cm⁻³)、電子移動度

10

20

30

40

50

500(cm^2/V_s)であった。

【0022】

図2に、得られたエピタキシャルウェハの断面の透過型電子顕微鏡写真を示す。図2の下から1/4ほどの横線が多い部分がバッファ層だった部分であり、この横線は積層欠陥を示す。すなわち、バッファ層であった部分は、エピタキシャルウェハ完成後も積層欠陥が多く、容易に区別が可能である。また、図3に得られたエピタキシャルウェハの二次イオン質量分析(SIMS)の結果を示す。図3からわかるよう、本発明のエピタキシャルウェハのバッファ層であった部分は水素、酸素、塩素等の不純物濃度が高くなっている。これは、バッファ層を低温で成長させたためである。不純物濃度は、塩素が $5 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 、水素が $4 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 、酸素が $1.5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ に達することもある。上記の実施例では、GaAs(111) A面基板を使用した。GaAs(111) B面基板を使用して同様な条件でエピタキシャルウェハを作製した場合でも、やや膜剥がれが発生しやすい傾向があるもののほぼ同等の特性のGaN層が得られた。

10

【0023】

実施例2

図5に、本発明の方法で本発明のエピタキシャルウェハを製造するのに使用可能なハイドライド気相エピタキシ装置の概略構成を示す。図5の装置は、第1のガス導入口51、第2のガス導入口52および排気口53を有する石英の反応チャンバ54と、この反応チャンバ54の外部からチャンパー内全体を加熱するための抵抗加熱ヒーター55とを備える。反応チャンバ54内の上部には、金属Ga59を収納した石英ポート58が、第1のガス導入口51から導入された原料ガスが石英ポート58内に吹き込まれるよう配置されている。さらに反応チャンバ54内には、基板ホルダ56が設けられ、基板57がその上に搭載される。

20

【0024】

本実施例では、上記の装置を用いて、以下のように本発明の方法で本発明のエピタキシャルウェハを作製した。まず、石英ポート58内に金属Ga59を収納し、反応チャンバ54内の基板ホルダ56にGaAs(111) A面基板57を搭載した。次に、抵抗加熱ヒーター55により外部からチャンバ54内全体を加熱して、金属Ga59を800以上、基板57を500に保持した状態で、第1のガス導入口51から塩化水素ガス(HCl)を分圧 $6.4 \times 10^{-4}\text{atm}$ で、第2のガス導入口52からはV族原料としてアンモニアガス(NH_3)を0.11atmで導入した。キャリアガスとしては水素ガスを用いた。HClガスは石英ポート58内に吹き込まれ、金属Ga59と反応してGaClを生成し、GaClはチャンバ54の下流に運ばれた。このような条件で成膜を行い、GaNバッファ層を形成した。GaNバッファ層が厚さ90nmになったところでHClガスの供給を止めてバッファ層の成長を停止した。

30

【0025】

次に、このようにGaNバッファ層が形成された基板57の温度を、 NH_3 を流したままで、抵抗加熱ヒーター55により980まで昇温した後、再度HClガスの供給を開始し、GaNバッファ層上にGaNエピタキシャル層を成長させた。HCl、 NH_3 の分圧はそれぞれ $2.4 \times 10^{-3}\text{atm}$ 、0.11atmという条件で、成膜を行った。基板温度は1030程度でも成膜は可能であるが、GaAs基板が NH_3 ガスと反応して激しく損傷するので、1000以下が好ましい。

40

【0026】

GaN層が約4 μm に成長したら、HClの供給を止め、 NH_3 を流したままで冷却する。こうして、バッファ層上に、厚さ4 μm の鏡面状のGaNEピタキシャル層が形成された。SIMS分析によると実施例1のものとは異なり炭素不純物は検出限界以下であった。電気特性をHall測定により求めたところn型キャリア濃度 $1 \times 10^{18}(\text{cm}^{-3})$ 、電子移動度250(cm^2/V_s)、X線半値幅は約5.2分であった。

【0027】

比較例1

バッファ層の厚さの違いによるGaNEピタキシャル層成長の差異を比べるため、GaAs(111) A面基板1の上に30nmのバッファ層を成膜した後に、GaNEピタキシャル層を成膜した

50

。なお、バッファ層の厚さ以外のバッファ層、エピタキシャル層の成長条件は実施例 1 と同条件とした。その結果、GaAs基板上的GaN膜は完全に剥離した。

【0028】

比較例 2

成長速度の違いによるGaNエピタキシャル層成長の差異を比べるため、GaNエピタキシャル層を成長速度 $3 \mu\text{m}/\text{h}$ で成膜した。成長速度はTMGの投入量により変更するため、本比較例では、原料TMG、HCl、 NH_3 の分圧はそれぞれ $4.8 \times 10^{-4} \text{atm}$ 、 $4.8 \times 10^{-4} \text{atm}$ 、 0.11atm である。なお、エピタキシャル層成長時の原料分圧以外のバッファ層、エピタキシャル層の成長条件は実施例 1 と同条件とした。その結果、GaAs基板上的GaN膜は完全に剥離した。

10

【0029】

比較例 3

成長温度の違いによるGaNエピタキシャル層成長の差異を比べるため、GaNエピタキシャル層を成長温度 800°C で成膜した。なお、エピタキシャル層の成長温度以外のバッファ層、エピタキシャル層の成長条件は実施例 1 と同条件とした。その結果、バッファ層12上に、厚さ $3 \mu\text{m}$ の鏡面状のGaNエピタキシャル層13が形成された。X線回折測定の結果、六方晶GaNのピークが観測され、GaNエピタキシャル層13は六方晶GaNで構成されていることが確認された。電気特性をHall測定により求めたところ n 型キャリア濃度 $1 \times 10^{19} (\text{cm}^{-3})$ 、電子移動度 $100 (\text{cm}^2/\text{Vs})$ であった。

20

【0030】

【発明の効果】

以上説明したように、この発明によれば、立方晶半導体(111)基板の上に青色LEDの作製に十分な高品質のGaNエピタキシャルウェハを製造することが可能になる。GaAs(111)等の基板を使用することにより、従来よりも素子分離が容易で、電気的コンタクトも容易に形成できる青色LEDが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の化合物半導体エピタキシャルウェハの一例の断面構造を示す断面図である。

【図2】 本発明の化合物半導体エピタキシャルウェハの断面の電子顕微鏡写真である。

【図3】 本発明の化合物半導体エピタキシャルウェハの二次イオン質量分析結果を示すグラフである。

30

【図4】 本発明の方法で、本発明のエピタキシャルウェハを作製するのに使用可能な気相成長装置の概略構成を示す図である。

【図5】 本発明の方法で、本発明のエピタキシャルウェハを作製するのに使用可能なハイドライド気相エピタキシャル装置の概略構成を示す図である。

【図6】 従来の青色発光素子の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

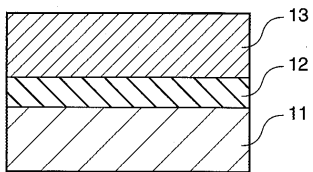
- 1 サファイア基板
- 2 GaN バッファ層
- 3 GaNエピタキシャル層
- 4 クラッド層
- 5 発光層
- 6 クラッド層
- 7 コンタクト層
- 8 オーミック電極
- 9 オーミック電極
- 11 GaAs基板
- 12 第1のGaN層
- 13 GaNエピタキシャル層
- 51 第1のガス導入口

40

50

- 52 第2のガス導入口
- 53 排気口
- 54 反応チャンバ
- 55 抵抗加熱ヒータ
- 56 サセプタ
- 57 基板
- 58 石英ボート
- 59 金属Ga

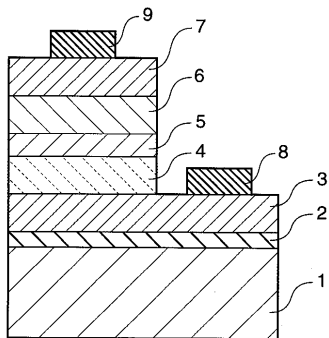
【図1】



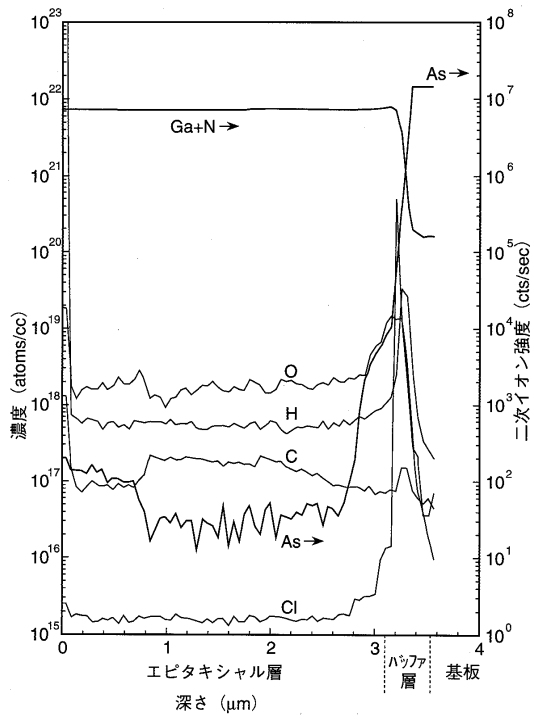
【図2】



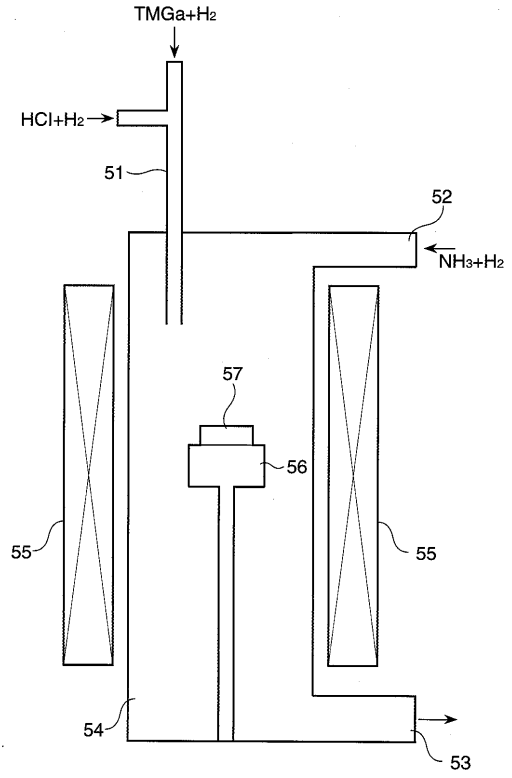
【図6】



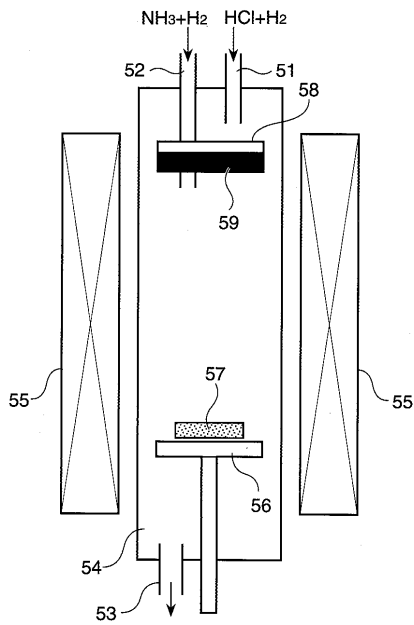
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 嶋津 充
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 竹本 菊郎
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 関 壽
東京都八王子市南陽台3丁目2番12号
- (72)発明者 瀨織 明伯
東京都府中市幸町2丁目4番13号

審査官 鮎沢 輝万

- (56)参考文献 特開平08-116090(JP,A)
特開平08-181070(JP,A)
特開平08-181077(JP,A)
特開平08-188498(JP,A)
特開平08-264901(JP,A)
特開平08-264886(JP,A)
特開平08-264835(JP,A)
特開平08-264836(JP,A)
H.TSUCHIYA et al., Comparison of hydride vapor phase epitaxy of GaN layers on cubic GaN/(100)GaAs and Hexagonal GaN/(111)GaAs substrates, Jpn.J.Appl.Phys., 1994年, Vol.33, pp.6448-6453
C.H.HONG et al., Epitaxial growth of cubic GaN on (111) GaAs by metalorganic chemical vapor deposition, Journal of electronic materials, 1995年, Vol.24, No.4, pp.213-218
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C30B 1/00-35/00
H01L 21/20
H01L 33/00
Science Direct