

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4673514号
(P4673514)

(45) 発行日 平成23年4月20日 (2011.4.20)

(24) 登録日 平成23年1月28日 (2011.1.28)

(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 21/205	(2006.01)	H O 1 L	21/205
H O 1 L 33/32	(2010.01)	H O 1 L	33/00 1 8 6

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2001-237976 (P2001-237976)	(73) 特許権者	502362758
(22) 出願日	平成13年8月6日 (2001.8.6)		J X 日 鋳 日 石 金 属 株 式 有 限 公 司
(65) 公開番号	特開2003-48800 (P2003-48800A)		東 京 都 千 代 田 区 大 手 町 二 丁 目 6 番 3 号
(43) 公開日	平成15年2月21日 (2003.2.21)	(74) 代理人	100090033
審査請求日	平成20年7月31日 (2008.7.31)		弁 理 士 荒 船 博 司
		(72) 発明者	甲 斐 荘 敬 司
			埼 玉 県 戸 田 市 新 曾 南 3 丁 目 1 7 番 3 5 号
			株 式 会 社 日 鋳 マ テ リ ア ル ズ 戸 田 工 場 内
		(72) 発明者	佐 々 木 伸 一
			埼 玉 県 戸 田 市 新 曾 南 3 丁 目 1 7 番 3 5 号
			株 式 会 社 日 鋳 マ テ リ ア ル ズ 戸 田 工 場 内
		審査官	若 土 雅 之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 GaN系化合物半導体結晶の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1 または 2 種類以上の希土類元素を含む希土類 1 3 (3 B) 族ペロブスカイト結晶を基板としてその表面に GaN 系化合物半導体結晶を成長させる方法において、

Ga 原料を加熱して蒸発した Ga 原子を N₂ ガスで基板上に導入することによって、前記希土類 1 3 (3 B) 族ペロブスカイト結晶基板上に Ga 原子を吸着させる工程と、

続いて、吸着させた Ga 原子を窒化して GaN 薄膜を形成する工程と、

さらに続いて、前記 GaN 薄膜上に GaN 系化合物半導体結晶を成長させる工程と、を少なくとも有することを特徴とする GaN 系化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項2】

前記希土類 1 3 (3 B) 族ペロブスカイト結晶基板上に Ga 原子を吸着させる工程において、前記 Ga 原料の温度を前記基板の温度より 0 . 5 から 5 の範囲で低くすることを特徴とする請求項 1 に記載の GaN 系化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項3】

前記 Ga 原子を 1 分子層から数分子層の厚さで基板に吸着させ、前記 GaN 薄膜を 1 分子層から数分子層の厚さで形成することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の GaN 系化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項4】

基板として用いられる前記希土類 1 3 (3 B) 族ペロブスカイト結晶を構成する 1 3 (3 B) 族元素は、Al, Ga, In の中の少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項

1 から請求項 3 のいずれかに記載の GaN 系化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項 5】

前記希土類 13 (3B) 族ペロブスカイト結晶は、NdGaO₃ 結晶であることを特徴とする請求項 4 に記載の GaN 系化合物半導体結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光デバイス、電子デバイスなどの半導体デバイスの製造に用いられる GaN 系化合物半導体結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

GaN、InGaN、AlGaN、InGaAlN 等の GaN 系化合物半導体 ($In_x Ga_y Al_{1-x-y} N$ 但し $0 < x, y; x + y < 1$) は、発光デバイスやパワーデバイスなどの半導体電子デバイスの材料として期待され、またその他種々の分野で応用可能な材料として注目されている。

【0003】

従来、GaN 系化合物半導体のバルク結晶を成長させるのは困難であったため、上記電子デバイスには、例えばサファイア等の異種結晶上へのヘテロエピタキシーによって GaN 等の薄膜単結晶を形成した基板が用いられていた。

【0004】

ところが、サファイア結晶と GaN 系化合物半導体結晶とは格子不整合性が大きいので、サファイア結晶上に成長させた GaN 系化合物半導体結晶の転位密度が大きくなり結晶欠陥が発生してしまうという問題があった。さらに、サファイアは熱伝導率が小さく放熱しにくいので、サファイア結晶上に GaN 系化合物半導体結晶を成長させた基板を消費電力の大きい電子デバイス等に用いると高温になりやすいという問題があった。

【0005】

また、ハイドライド気相成長法 (以下、HVPE と略する) を利用した ELO (Epitaxial lateral overgrowth) 法等による GaN 系化合物半導体結晶の成長が試みられてきた。ここで ELO 法とは、例えばサファイア基板上にマスクとなる絶縁膜を形成し、該絶縁膜の一部に開口部を設けて絶縁膜をマスクとし、露出しているサファイア基板面をエピタキシャル成長の種として結晶性の高い GaN 系化合物半導体結晶を成長させる方法である。

【0006】

この方法によれば、マスクに設けられた開口部内側のサファイア基板表面から GaN 系化合物半導体結晶の成長が始まりマスク上に成長層が広がっていくので、結晶中の転位密度を小さく抑えることができ、結晶欠陥の少ない GaN 系化合物半導体結晶を得ることができる。

【0007】

しかし、ELO 法により得られた GaN 系化合物半導体結晶は熱歪みが大きいため、ELO 法による GaN 結晶の成長後にポリッシングを行ってサファイア基板を離間させて GaN 系化合物半導体結晶ウェハを単体で得ようとするとき残留歪みでウェハがたわんでしまうという問題があった。

【0008】

そこで本発明者等は、異種結晶基板の材料の一つとして希土類 13 (3B) 族ペロブスカイト結晶を用い、且つその {011} 面または {101} 面を成長面として GaN 系化合物半導体をヘテロエピタキシーによって成長させる方法を提案した (WO95/27815 号)。なお、ここでいう {011} 面または {101} 面とは、それぞれ (011) 面、(101) 面と等価な面の組を表す。

【0009】

前記先願の成長技術によれば、例えば希土類 13 (3B) 族ペロブスカイトの一つである NdGaO₃ を基板として、その {011} 面または {101} 面に GaN を成長させる

10

20

30

40

50

場合、格子不整合は1．2％程度であり格子不整合性をサファイアやその代替品として用いられるSiCを基板とした場合よりも極めて小さくなる。よって、結晶中の転位密度が低くなるので結晶欠陥の少ないGaN系化合物半導体結晶を成長させることができた。

【0010】

また、前記先願技術をさらに改良して、NdGaO₃基板上に低温(400～750)で第1のGaN層を形成し、その後不活性ガス(N₂ガス)雰囲気中で所定の温度まで昇温させて熱処理を施し、前記第1のGaN層上に高温(800～1200)で第2のGaN層を成長させるようにした発明が提案されている(特開2000-4045号公報)。この技術により、NdGaO₃基板がGaN系化合物半導体の成長温度(800～1200)でNH₃等と反応して還元するのを防止できるので、NdGaO₃基板が還元すること起因して成長したGaN結晶が劣化するのを回避できる。

10

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記先願技術(特開2000-4045号公報)では、GaN薄膜を比較的成長速度が速いハイドライドVPE法により形成しているため、GaN薄膜の厚さを制御するのは困難であり、膜厚のばらつきが大きくなる。また、GaN薄膜は、NdGaO₃基板が還元しないようにGaN系化合物半導体結晶の成長温度(800～1200)よりもかなり低温(400～750)で形成されるため結晶品質が悪い。

【0012】

このため、前述した方法によりNdGaO₃基板がGaN結晶の成長温度で還元してしまうのを防止することはできるが、GaN薄膜がその上に成長させたGaN系化合物半導体結晶に悪影響を与え、その結晶品質を低下させている可能性がある。

20

【0013】

本発明は、希土類13(3B)族ペロブスカイトを基板として用いたGaN系化合物半導体結晶の製造方法において、基板とGaN系化合物半導体結晶との間に形成するGaN薄膜の質を改良することによりGaN系化合物半導体結晶の結晶品質を向上させる技術を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するために、1または2種類以上の希土類元素を含む希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶を基板としてその表面(一主面)にGaN系化合物半導体結晶を成長させる方法において、Ga原料を加熱して蒸発したGa原子をN₂ガスで基板上に導入することによって、前記希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶基板上にGa原子を吸着させる工程と、続いて、吸着させたGa原子を窒化してGaN薄膜を形成する工程と、さらに続いて、前記GaN薄膜上にGaN系化合物半導体結晶を成長させる工程と、を少なくとも有するようにしたものである。

30

【0015】

これにより、均一な厚さでGaN薄膜を形成することができるので、GaN薄膜がその上に成長されるGaN系化合物半導体結晶の品質に悪影響を与えることはなくなり結晶品質が向上する。また、GaN薄膜の形成により、GaN系化合物半導体結晶の成長温度で基板が還元してしまうのを防止できる。

40

【0016】

望ましくは、前記希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶基板上にGa原子を吸着させる工程において、前記Ga原料の温度を前記基板の温度より0.5から5の範囲で低くするのがよい。これにより、効率よく前記基板上にGa原子を吸着できるとともに、GaN原子の吸着層の厚さを比較的簡単に制御することができる。

【0017】

また、前記Ga原子を1分子層から数分子層の厚さで基板に吸着することにより、吸着したGa原子をすべて窒化することが可能となり、基板上には1分子層から数分子層の厚さでGaN薄膜が形成される。したがって、前記GaN薄膜は結晶成長温度よりも低い温度

50

で形成されるが、GaN薄膜の結晶品質が著しく低下することはない。このように、GaN薄膜の結晶品質を良くすることにより、その上に成長されるGaN系化合物半導体結晶の結晶品質を向上させることができる。

【0018】

また、前記13(3B)族元素としてAl, Ga, Inの少なくとも1種類を含んでいる希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶、例えばNdGaO₃結晶を基板として用いる場合に適用できる。

【0019】

以下に、本発明を完成するに至った過程について説明する。

当初、本発明者等は前記先願(特開2000-4045号公報)で提案したGaN系化合物半導体結晶の成長方法に従ってGaN系化合物半導体結晶を成長させていたが、その中には結晶品質が悪くなっているものがあることに気付いた。そこで、結晶品質が低下する原因を解明するために先願の結晶成長方法について検討を重ねた。

10

【0020】

上記先願の結晶成長方法においては、基板に鏡面研磨および洗浄処理を施した後に、基板をハイドライドVPE装置内の所定の部位に配置し、N₂ガスを導入しながら基板温度を600℃まで昇温し、GaメタルとHClガスから生成されたGaClと、NH₃ガスをN₂キャリアガスを用いてNdGaO₃基板上に供給することにより約100nmのGaN薄膜を形成する。続いて、不活性ガスとしてN₂ガスの雰囲気中で基板温度を1000℃まで昇温したあと、前記GaN薄膜の上にGaN系化合物半導体結晶を成長させるようにしていた。

20

【0021】

しかし、上記先願の方法を適用した場合、ハイドライドVPE法は比較的成長速度が速いのでGaN薄膜の厚さを均一に制御することは困難であり、形成したGaN薄膜の膜厚にはばらつきが生じることが分かった。また、GaN薄膜はNdGaO₃基板が還元しないようにGaN系化合物半導体結晶の成長温度(1000℃)よりもかなり低温(620℃)で形成されるために、結晶品質が悪くなっていることが予想できた。

【0022】

このことから、本発明者等は、上記先願の方法に従って形成されたGaN薄膜は、NdGaO₃基板が結晶成長温度で還元してしまうのを防止することはできる反面、その上に成長させたGaN系化合物半導体結晶の結晶品質を低下させている可能性があると考えた。

30

【0023】

そして、より厚くGaN薄膜を成長させたときに、GaN系化合物半導体結晶の品質が低下したことから、結晶品質が悪く不均一なGaN薄膜はその上に成長されるGaN系化合物半導体結晶の結晶品質に影響を与えることが判明した。これより、基板上に形成するGaN薄膜の膜厚を均一にすることにより、その上に成長されるGaN系化合物半導体結晶の結晶品質をさらに向上させることができると確信した。

【0024】

上記知見に基づいて、本発明者等は希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶基板上にGaN薄膜を均一に形成する方法について鋭意研究した結果、本発明を完成させるに至った。

40

【0025】

具体的には、希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶基板上にGa原子を吸着させる工程と、吸着させたGa原子をNH₃等で窒化する工程を行うことにより、GaN薄膜を均一な厚さで形成することができた。なお、前記2つの工程を行った後の試料についてオージェ分析した結果、Gaのピークの他にNのピークが観察されたことからGaNが基板上に形成されていることを確認している。

【0026】

上述したように、本発明は、NdGaO₃基板にGaN化合物半導体結晶を成長させる実験により見出されたものであるが、GaN化合物半導体結晶以外にも、InGaN、Al

50

GaN等のGaN系化合物半導体結晶を成長させた場合も同様の効果が得られると考えられる。また、希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶基板としては、NdGaO₃以外にNdAlO₃、NdInO₃等を用いることができる。

【0027】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施の形態を、NdGaO₃結晶を基板としてGaN化合物半導体結晶を成長させる場合について説明する。本実施形態では、NdGaO₃のインゴットをスライスして結晶成長用の基板とした。このとき、NdGaO₃基板の大きさは50mm径で、厚さは0.5mmとした。

【0028】

(実施例)

本発明を適用してNdGaO₃基板上にGaN薄膜を形成して、その上にGaN化合物半導体結晶を成長させる方法について説明する。

まず、鏡面研磨したNdGaO₃基板をアセトン中で5分間超音波洗浄を行い、続けてメタノールで5分間超音波洗浄を行った。その後、N₂ガスでブローして液滴を吹き飛ばしてから自然乾燥させた。次に、洗浄したNdGaO₃基板を硫酸系エッチャント(燐酸：硫酸=1：3、80℃)で5分間エッチングした。

【0029】

次に、NdGaO₃基板をハイドライドVPE装置内の所定の部位に配置した後、N₂ガスを導入しながら基板温度を724℃まで昇温した。その後、基板から1.2m離れた位置でGa原料を722℃まで加熱して、N₂ガスを2000sccmで導入しながら蒸発したGa原子を基板上に供給し、基板表面にGa原子を吸着させた。

【0030】

本実施例では、この状態で15分間保持して基板上にGa原子を供給した。ここで、Gaの722℃における蒸発速度をもとに1原子層分のGa原子が供給される時間を算出すると150秒となるので、本実施形態では6原子層分のGa原子を供給したことになる。これより、基板に吸着したGa原子の膜厚は数原子層に相当する厚さになると考えられる。

【0031】

次に、NH₃ガスを1000sccmで30分間基板上に供給して、基板に吸着したGa原子を窒化してGaN薄膜を形成した。本実施例では、基板に吸着させるGa原子の厚さを数原子層と非常に薄くしているため、吸着したGa原子をすべて窒化することが可能で、高品質のGaN薄膜を均一な膜厚で形成することができる。

【0032】

次に、基板温度を1000℃に昇温し、GaメタルとHClガスから生成されたGaClと、NH₃ガスをN₂キャリアガスを用いてNdGaO₃基板上に供給した。このとき、GaCl分圧が5.0×10⁻³atm、NH₃分圧が3.0×10⁻¹atmとなるようにそれぞれのガス導入量を制御しながら約40μm/hの成長速度で300分間GaN化合物半導体結晶を成長させた。

【0033】

その後、冷却速度5.3℃/minで90分間冷却して膜厚が約200μmのGaN化合物半導体結晶を得た。

得られたGaN化合物半導体結晶は、X線ロックアップカーブの半値幅(FWHM)が100秒であり優れた結晶品質を有していることが確認された。

【0034】

(比較例)

次に、比較例として、NdGaO₃基板上に従来の方法でGaN薄膜を形成して、その上にGaN化合物半導体結晶を成長させる方法について説明する。

比較例は、上記実施例とGaN薄膜の形成方法が異なるだけで、NdGaO₃基板の前処理およびGaN化合物半導体結晶の成長条件等は実施例と同様に行った。

【0035】

10

20

30

40

50

まず、鏡面研磨したNdGaO₃基板をアセトン中で5分間超音波洗浄を行い、続けてメタノールで5分間超音波洗浄を行った。その後、N₂ガスでブローして液滴を吹き飛ばしてから自然乾燥させた。次に、洗浄したNdGaO₃基板を硫酸系エッチャント（燐酸：硫酸 = 1：3、80）で5分間エッチングした。

【0036】

次に、このNdGaO₃基板をハイドライドVPE装置内の所定の部位に配置した後、N₂ガスを導入しながら基板温度を620まで昇温し、GaメタルとHClガスから生成されたGaClと、NH₃ガスをN₂キャリアガスを用いてNdGaO₃基板上に供給し、約100nmのGaN薄膜を形成した。

【0037】

次に、基板温度を1000に昇温し、GaメタルとHClガスから生成されたGaClと、NH₃ガスをN₂キャリアガスを用いてNdGaO₃基板上に供給した。このとき、GaCl分圧が 5.0×10^{-3} atm、NH₃分圧が 3.0×10^{-1} atmとなるようにそれぞれのガス導入量を制御しながら約40μm/hの成長速度で300分間GaN化合物半導体結晶を成長させた。

【0038】

その後、冷却速度5.3/minで90分間冷却して膜厚が約200μmのGaN化合物半導体結晶を得た。

【0039】

この基板を用いてGaN化合物半導体結晶を成長させたところ、得られたGaN化合物半導体結晶は、X線ロックアップカーブの半値幅（FWHM）が300秒であり、上記実施例のGaN化合物半導体結晶に比較すると結晶品質が劣っていた。

【0040】

以上、本発明者によってなされた発明を実施形態に基づき具体的に説明したが、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。例えば、NdGaO₃基板にGaN原子を吸着させる際の基板およびGa原料の温度は上記実施例で適用した温度に制限されず、Ga温度が基板温度よりも0.5から5低くなるようにすれば、基板上にGa原子を吸着させることができる。

【0041】

また、本実施例では、GaN薄膜の形成工程においてGa原子やNH₃を基板上に供給するためのキャリアガスとしてN₂を用いたが、N₂の代わりにH₂を用いることもできる。ただし、窒化物系化合物を成長させるので、N₂をキャリアガスとするのが望ましい。

【0042】

また、Ga化合物半導体結晶の成長条件としては、GaCl分圧が $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ atm、NH₃分圧が $1.0 \times 10^{-1} \sim 4.0 \times 10^{-1}$ atm、成長速度が30～100μm/h、成長温度が930～1050、冷却速度が4～10/minであることが望ましい。

【0043】

【発明の効果】

本発明によれば、1または2種類以上の希土類元素を含む希土類13（3B）族ペロブスカイト結晶を基板としてその表面（一主面）にGaN系化合物半導体結晶を成長させる方法において、前記希土類13（3B）族ペロブスカイト結晶基板上にGa原子を吸着させる工程と、吸着させたGa原子を窒化してGaN薄膜を形成する工程と、を行うことにより高品質のGaN単結晶薄膜を均一な膜厚で形成するようにしたので、GaN薄膜がその上に成長されるGaN系化合物半導体結晶の品質に悪影響を与える可能性は低くなり、結晶品質を向上させることができるという効果を奏する。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-004045(JP,A)
特開平09-071496(JP,A)
特開平08-208385(JP,A)
特開平08-186329(JP,A)
特開平08-186078(JP,A)
特開平10-335248(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00-35/00
C23C 14/00-14/58
C23C 16/00-16/56
H01L 21/20
H01L 21/205
H01L 21/31-21/32
H01L 21/365
H01L 21/47
H01L 21/475
H01L 33/00